

La collection historique d'échantillons de sols de l'essai patrimonial des '42 parcelles' (INRAE, Versailles) : une machine à remonter le temps...

F. van Oort^(1*), R. Paradelo⁽²⁾, F. Monna⁽³⁾, C. Chenu⁽⁴⁾, D. Baize⁽⁵⁾, A. Guérin⁽⁶⁾, S. Breuil⁽¹⁾, G. Delarue⁽¹⁾, A. Trouvé⁽¹⁾, J.-C. Thoisy⁽¹⁾ et N. Proix⁽⁶⁾

- 1) Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR 1402 ECOSYS, 78026, Versailles Cedex, France.
- 2) CRETUS Institute, Departamento de Edafología e Química Agrícola, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Espagne.
- 3) Université de Bourgogne-Franche Comté, UMR 6298, ARTEHIS, CNRS-Culture-uB, 21000 Dijon, France.
- 4) Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR 1402 ECOSYS, 78850 Thiverval-Grignon, France.
- 5) INRAE, UR 0272 Science du Sol, 45075 Orléans Cedex 2, France.
- 6) INRAE, US 0010 Laboratoire d'Analyses des Sols, 62000 Arras, France.

* : Auteur correspondant : folkert.van-oort@inrae.fr

RÉSUMÉ

A la suite de travaux précédents sur les états pédogéochimiques, les bilans géochimiques et les impacts de la fertilisation dans les horizons profonds du NEOLUVISOL de loess du dispositif des 42 parcelles d'INRAE (van Oort *et al.*, 2016, 2017, 2020), nous examinons ici des aspects chronologiques d'évolutions intervenues en surface des sols depuis 1928. Pour cela, des séries d'une quinzaine d'échantillons de la collection historique ont été analysées pour une dizaine de traitements représentatifs : engrais à effet acidifiant (sulfate et phosphate d'ammonium), engrais à effet dispersant (nitrate de sodium, sylvinite, chlorure de potassium), superphosphate, amendements à effet alcalinisant (scories de déphosphoration, carbonate de calcium), fumier de cheval, ainsi que deux parcelles témoins, sans apport. Nous abordons l'évolution temporelle i) des paramètres édaphiques : teneur en carbone organique et en argile, pH, CEC et garniture cationique ; ii) des teneurs totales en éléments majeurs et en trace ; iii), de la composition minéralogique de fractions argileuses et limoneuses, notamment dans le cas des traitements acidifiants. Les résultats, nombreux et souvent originaux, permettent d'apprécier l'ampleur des évolutions durant les 9 décennies d'expérimentation. Par rapport aux résultats antérieurs sur les impacts en profondeur, ces données contribuent à retracer des parties complémentaires d'une même histoire d'évolution, contrainte par les différents traitements de fertilisation. Vu

Comment citer cet article :

van Oort F., Paradelo R., Monna F., Chenu C., Baize D., Guérin A., Breuil S., Delarue G., Trouvé A., Thoisy J.-C. et Proix N., 2020 - La collection historique d'échantillons de sols de l'essai patrimonial des '42 parcelles' (INRAE, Versailles) : une machine à remonter le temps, *Etude et Gestion des Sols*, 27, 321-350

Comment télécharger cet article :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/volume-27/>

Comment consulter/télécharger tous les articles de la revue EGS :

<https://www.afes.fr/publications/revue-etude-et-gestion-des-sols/>

sous un angle pédologique, le dispositif des 42 parcelles œuvre comme un « pédotron » en conditions réelles, mettant en évidence une accélération des processus d'évolution du sol limoneux selon différentes voies de la pédogenèse, en fonction de la nature des matières fertilisantes apportées.

Mots-clés

Expérimentation de longue durée, fertilisation, collection historique d'échantillons, jachère nue, NÉOLUVISOL de loess, pédologie, géochimie, minéralogie, dissolution minérale.

SUMMARY

THE SOIL-SAMPLE ARCHIVE OF INRAE'S '42-PLOTS' HERITAGE SITE: a time machine for unravelling soil processes in a bare loess Luvisol under continuous fertilization since 1928

Following three previous papers (van Oort et al., 2016, 2017, 2020) dealing with current soil characteristics and geochemical budgets in surface horizons, as well as the impacts of fertilization in subsurface horizons in soils of INRAE's long term bare fallow experiment (the 42-plots trial), we now present some chronological aspects of soil evolution at the soil's surface since 1928. For that, we analyzed several series of about 15 samples from the historical sample archive for 10 representative treatments: fertilizers with acidifying effects (ammonium sulphate, ammonium phosphate), fertilizers with dispersive effects (sodium nitrate, sylvinit, and potassium chloride), superphosphate, amendments with alkaline effects (basic slag, calcium carbonate), horse manure, as well as two reference plots, without inputs. We examined temporal evolutions of: i) edaphic parameters such as organic carbon and clay contents, pH, CEC and exchangeable cations; ii) total concentrations of major and trace elements; iii) the mineralogical composition of clay and fine silt fractions with a focus on the acidifying ammonium treatments. This work produced original findings on the magnitudes of pedo-geochemical changes that occurred during the 90 years of the experiment. Regarding previous results on soil-depth impacts, our findings contribute at recounting complementary parts of a same history of soil development constraint by different fertilization practices. From a pedological point of view, the 42-plots experiment acts as a "pedotron" under real climatic conditions, showing an acceleration of soil processes of the silt Luvisol following different pedological pathways as a function of the applied fertilizer or amendment.

Key-words

Historical soil-sample archive, long-term experiment, fertilization, bare-fallow, loess Luvisol, pedology, geochemistry, mineralogy, mineral dissolution.

RESUMEN

EL ARCHIVO HISTÓRICO DE MUESTRAS DE SUELOS DEL ENSAYO DE LAS 42 PARCELAS (INRAE, VERSALLES): una máquina para viajar en el tiempo

Tras los trabajos precedentes (van Oort et al., 2016, 2017, 2020) sobre los procesos edáficos, balances geoquímicos e impactos de la fertilización en los horizontes profundos de los suelos del ensayo histórico de las 42 parcelas del INRAE-Versalles, se presentan aquí los aspectos cronológicos de la evolución de los horizontes superficiales desde 1928. Para este estudio, se han analizado muestras de suelos de la colección histórica correspondientes a 15 fechas de muestreo para 10 tratamientos representativos: fertilizantes acidificantes (sulfato y fosfato de amonio), fertilizantes dispersantes (nitrato sódico, silvinita y cloruro potásico), superfosfato, enmiendas encalantes (escorias de desfosforación y carbonato cálcico), estiércol de caballo y dos parcelas control (sin aportes). Se ha estudiado la evolución temporal de i) parámetros edáficos: contenido en carbono orgánico y arcilla, pH, CIC y cationes de cambio; ii) concentraciones totales de elementos mayoritarios y elementos traza, iii) composición mineralógica de las fracciones arcilla y limo, en particular en los tratamientos acidificantes. Los resultados, numerosos y originales, permiten apreciar la amplitud de la evolución a lo largo de las nueve décadas del experimento. Con respecto a los resultados obtenidos sobre los impactos en profundidad, estos datos contribuyen a mostrar aspectos complementarios de una misma historia de evolución, determinada por los distintos tratamientos fertilizantes. Desde un punto de vista edafológico, el ensayo de las 42 parcelas actúa como un "pedotrón" en condiciones reales, poniendo en evidencia la aceleración de los procesos de evolución del Neoluvisol.

Palabras clave

Experimentos de larga duración, fertilización, colección histórica de muestras, barbecho desnudo, neoluvisol sobre loess, edafología, geoquímica, mineralogía, disolución mineral

INTRODUCTION

Depuis le milieu du 19^e siècle, un grand nombre d'expérimentations agronomiques en plein champ ont été initiées dans le monde, dans le but de tester les effets bénéfiques de la fertilisation chimique sur la productivité et la composition des cultures végétales (Boulaïne, 1995). Mais dans ces temps, très peu de travaux étaient consacrés aux impacts éventuels des engrais sur le sol, qui était le plus souvent considéré comme simple substrat physique pour l'implantation des cultures et de réservoir hydrique. À partir de ce constat, Albert Demolon, inspecteur général des stations et laboratoires de recherches au Ministère de l'Agriculture, décida de créer en 1928 une expérimentation originale, et visionnaire pour l'époque. L'objectif principal était d'étudier, sur le long terme, les effets d'apports prolongés de matières fertilisantes sur la composition et les propriétés d'un sol de limon (Burgevin et Hénin, 1939). Le sol étudié est un Néoluvisol de loëss, fertile mais fragile, qui occupe aujourd'hui de vastes surfaces en grandes cultures céréalières, dans le nord-est de la France et en Europe de l'Ouest. Situé dans le parc du Château de Versailles, sur les terrains d'INRAE, l'essai teste les effets de 16 traitements d'engrais N, P, K, d'amendements alcalins et organiques, en deux réplicats, et inclut 10 parcelles témoins, sans apport. De par sa longévité en sol nu, le dispositif des 42 parcelles est aujourd'hui unique au monde.

La collection historique des 42 parcelles est aujourd'hui constituée d'environ 3000 échantillons prélevés dans l'horizon de surface à l'aide d'une tarière, entre 0 et 25 cm de profondeur. Les échantillons sont archivés sous forme de terre séchée à l'air, broyée et tamisée à 2 mm, et conditionnée dans des bocaux en verre. L'espacement de prélèvements a varié au cours de l'expérimentation, passant de cinq fois par an entre 1928 et 1942 (recherche d'effets saisonniers), à deux fois par an entre 1943 et 1950 (printemps - automne), et une fois par an jusqu'en 1968. Depuis 1970, un seul prélèvement est réalisé tous les 2 à 4 ans. Cette collection d'échantillons confère une valeur patrimoniale inestimable à l'essai des 42 parcelles et offre des opportunités exceptionnelles pour une grande variété de recherches environnementales, permettant de prendre en compte un recul de temps rare, sur près d'un siècle. Ainsi, les échantillons de la collection, notamment ceux des parcelles témoins, ont permis de raconter l'histoire de certains micropolluants issus de retombées atmosphériques, en région périurbaine, comme le plomb (Semlali *et al.*, 2004) ou le césium-137 (Monna *et al.*, 2009), ou encore la dynamique de la décomposition des matières organiques dans des sols de limon en jachère nue (*i.e.* Barré *et al.*, 2010, 2016) et les impacts sur la stabilité de la structure (Paradelo *et al.*, 2013, 2016).

Dans le cadre d'un projet de valorisation du dispositif des 42 parcelles, à l'approche du 100^e anniversaire de l'implantation de la Recherche Agronomique à Versailles en 1921, plusieurs articles récents dans la revue *Etude et Gestion des Sols* ont permis d'exposer plusieurs aspects des impacts d'apports pro-

longés de matières fertilisantes sur les sols : *i*) l'état actuel des paramètres édaphiques dans l'horizon de surface de l'ensemble des parcelles et leurs évolutions depuis le début de l'essai (van Oort *et al.*, 2016), *ii*) des bilans géochimiques de la période 1929-2014, établis en surface des 42 parcelles pour une vingtaine d'éléments majeurs et en trace (van Oort *et al.*, 2017), *iii*) les impacts à l'échelle du solum, entre horizon de bêchage et le matériau parental, le loëss carbonaté, évalués pour une dizaine de traitements de fertilisation (van Oort *et al.*, 2020). Ce projet retrace, du point de vue du pédologue, près d'un siècle d'évolutions pédogéochimiques dans les sols, dont les faits les plus marquants sont :

- (1) Quantification, dans l'horizon de surface, des apports d'éléments majeurs et traces par les engrais et amendements et de leurs pertes dans les conditions physicochimiques induites par les traitements ;
- (2) Quantification de la perte de carbone organique et d'azote et une évolution progressive des matières organiques en fractions persistantes à long terme ;
- (3) Quantification de l'apport de contaminants métalliques par retombées atmosphériques, dans les parcelles 'témoins', totalisant près de 200 kg.ha⁻¹ de [Pb, Zn, Cr, Co, Cd, Mo] en 85 ans ;
- (4) Mise en évidence des principaux processus d'évolution des sols générés ou amplifiés par les traitements, ou en cas de leur absence : l'acidification et le lessivage d'argile ;
- (5) Acidification par les engrais ammoniacaux, entraînant une forte décalcification (1,2 à 1,6 kg.m⁻² de Ca exporté de l'horizon de surface), l'aluminisation du complexe d'échange cationique (CEC), l'altération de phases minérales primaires et la lixiviation d'éléments majeurs (Ca, Mg) et traces (Cd, Mn, Ni, Co) ;
- (6) Amplification du processus de lessivage d'argile sous apport d'engrais sodiques et/ou potassiques (10-15 kg.m⁻² d'argile exporté de l'horizon de surface) avec des transferts d'éléments majeurs (Al, Fe, Mg) et traces (Ni, Ti, Sc) ;
- (7) Evaluation des impacts de la fertilisation dans les horizons profonds : l'acidification peut s'étendre jusque dans le matériau parental, tout comme les changements de la garniture cationique ; dans certains traitements, les apports d'éléments traces (Cd, Mo) par la fertilisation se trouvent en profondeur et échappent ainsi aux bilans géochimiques établis dans l'horizon de surface.

Dans le présent travail, l'exploration analytique d'échantillons de la collection historique des 42 parcelles est entreprise pour une sélection d'une dizaine de traitements de fertilisation. L'objectif ici est d'examiner les principales évolutions pédogéochimiques, quasi-centenaires, développées sous les contraintes d'apports prolongés d'engrais et amendements : *i*) l'évolution des principaux paramètres édaphiques afin de préciser la chronologie et les vitesses de la mise en place de processus pédologiques durant les 85 ans d'expérimentation, et *ii*) l'évolution des teneurs

en éléments majeurs et traces, permettant de démêler leurs apports historiques, soit avec les engrais et amendements, soit par retombées atmosphériques, mais aussi leurs pertes en profondeur sous la contrainte de processus résultant de la fertilisation, et *iii*), au vu de l'importance de l'acidification dans les sols sous fertilisation ammoniacale continue, une attention particulière est portée à la composition minéralogique des fractions granulométriques les plus exposées à l'altération, l'argile et les limons fins. Ainsi, pour une dizaine de traitements, représentatifs des grands types d'évolution (acidification, lessivage, chaulage, parcelles témoins), 16 séries de prélèvements ont été sélectionnées entre 1929 et 2014 et les principaux paramètres pédogéochimiques déterminés. Compte tenu du grand nombre de résultats, nous nous limiterons ici à une présentation des tendances temporelles de l'évolution des principaux paramètres édaphiques et géochimiques, dont nous évoquerons brièvement l'essor, confirmé ou probable, des processus et mécanismes en jeu. **Aux équipes de recherche, souhaitant développer davantage l'étude de certains aspects temporels pédogéochimiques, des échantillons de la collection historique d'échantillons peuvent être fournis, sous certaines conditions (quantité, disponibilité).**

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Plan expérimental et Cahier des charges

Le dispositif comprend 42 parcelles de 2 x 2,5 m, disposées dans deux blocs (*figure 1*). Les parcelles fertilisées reçoivent des doses invariables d'engrais et d'amendements en automne, sauf la fertilisation azotée qui est appliquée au printemps. Le bêchage manuel des sols sur 25 cm s'effectue deux fois par an sur l'ensemble des parcelles. Le sol est maintenu en jachère nue, et les mauvaises herbes sont enlevées. La collecte d'échantillons est effectuée à l'aide d'une tarière et correspond à une prise moyenne de 5 prélèvements. La sélection de 10 traitements étudiée dans ce travail est la même que celle retenue pour le volet « impacts en profondeur » et dont les critères de choix ont été précisés précédemment (van Oort et al., 2020) : 6 modalités d'engrais, dont 2 engrais ammoniacaux à effet acidifiant, 3 engrais potassiques et/ou sodiques, favorisant le lessivage d'argile, et 1 engrais phosphaté ; 2 modalités d'amendements à effet alcalinisant (scories de déphosphoration, carbonate de calcium) et un amendement organique : du fumier de cheval. Pour le traitement 'témoin', 2 parcelles sont intégrées dans cette étude, une dans chaque bloc (*figure 1*), qui renseignent sur l'évolution des paramètres sous le seul effet des conditions climatiques. Au total, nous examinons donc ici 10 traitements, mais 11 parcelles.

Sélection d'échantillons historiques

Pour 10 traitements étudiés, des prélèvements de seize années entre 1929 et 2017 ont été sélectionnés, offrant un espacement moyen d'environ 5 ans, mais celui-ci est plus serré en début de l'expérimentation (3 ans) qu'aujourd'hui (6 à 10 ans). Ce choix est motivé par les vitesses des changements physicochimiques attendues, le rythme des campagnes de prélèvements, et la disponibilité des échantillons au sein de la collection. Au total, une quinzaine d'années de prélèvement ont été sélectionnées pour ce travail. Pour des raisons logistiques, tous les échantillons, près de 200, n'ont pas pu bénéficier de l'ensemble des analyses physicochimiques et minéralogiques.

Analyses

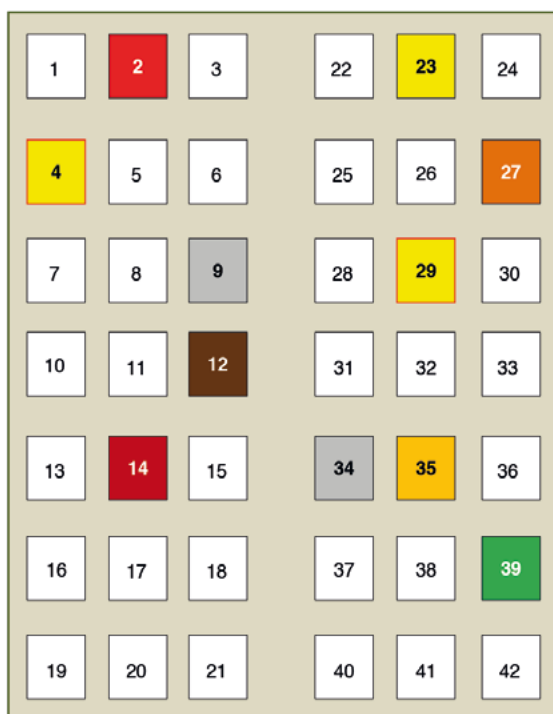
Les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Analyses de Sols (LAS) d'INRAE selon les normes en vigueur (Afnor, 2004) : carbone organique (NF ISO 10694) ; granulométrie 5 fractions sans décarbonatation (NF X 31-107) ; pH eau (ISO 10390) ; CEC et cations échangeables à la cobalthexammine (ISO 23470) ; concentrations totales en éléments majeurs et en trace dosées par spectrométrie ICP-OES ou ICP-MS (ISO 22036 et ISO 17294-2, respectivement), après attaque triacide HF-HClO₄-HNO₃ des échantillons (NF X 31-147). La composition minéralogique de fractions granulométriques a été déterminée en diffraction des rayons-X (DRX) à l'aide d'un Siemens D-5000 Kristalloflex (Co K α , 30 mA, 40 kV), sur des échantillons préparés sous forme de poudres ou de dépôts orientés, soumis à des tests de saturation cationique, de chauffage ou de gonflement, selon les informations cristallographiques recherchées (Robert et Tessier, 1974).

Lecture des graphiques

Comme dans les travaux précédents, pour commodité de lecture, les différents traitements de fertilisation dans les graphiques sont identifiés par un code de couleur, précisé dans la *figure 1*. De même, afin d'alléger la lecture des nombreux résultats produits par l'analyse de 16 années et de 11 parcelles, nous les présentons en deux groupes : le premier comprend les deux traitements 'acides' (sulfate et phosphate d'ammonium), et les deux traitements 'alcalins' (scories de déphosphoration et calcaire broyé) ; le second groupe comprend les trois traitements 'monovalents' (nitrate de sodium, sylvinites et chlorure de potassium), l'engrais superphosphate et le fumier. Dans chaque groupe est présentée la courbe des valeurs moyennes des deux parcelles 'témoins' (P9 et P34) assortie de barres d'erreur maximale/minimale.

Figure 1 - Plan d'expérience de l'essai des "42 parcelles", parcelles sélectionnées dans ce travail, avec leur code couleur, et doses équivalentes d'apport d'engrais et d'amendements, par hectare et par an.

Figure 1 - Experimental design of the 42 plots trial; groups of selected plots with specific colour codes, and equivalent annual fertilizer-input rates per hectare. White plots were not considered in this work.



Appellation	Code couleur	Fertilisation	n° parcelle
Témoin		sans	9, 34
Acide		(NH ₄) ₂ SO ₄ ,	2
		(NH ₄) ₂ HPO ₄ ,	14
Monovalent (K, Na)		KCl,	23
		NaNO ₃ , (Na+K)Cl	4, 29
Superphosphate		phosphate	27
Scories (alcalin)		phosphate	35
Alcalin		CaCO ₃	39
Fumier		organique	12

Fertilisation	Apport équivalent
Azotée	150 kg N.ha ⁻¹ .an ⁻¹
Potassique	250 kg K ₂ O.ha ⁻¹ .an ⁻¹
Phosphatée	200 kg P ₂ O ₅ .ha ⁻¹ .an ⁻¹
Chaulage	1000 kg CaO.ha ⁻¹ .an ⁻¹
Fumier	100 t.ha ⁻¹ .an ⁻¹

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Paramètres Edaphiques

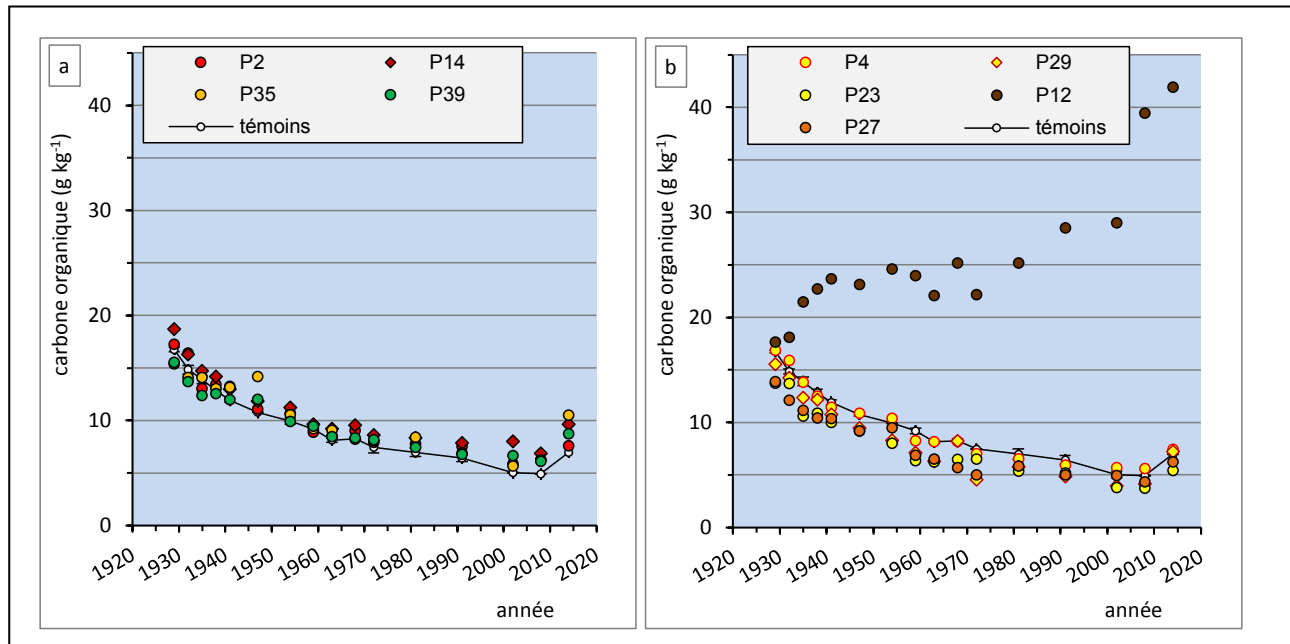
Carbone organique

La dynamique des matières organiques du sol dans les 42 parcelles a été exhaustivement étudiée par l'équipe de C. Chenu et collègues (Barré *et al.*, 2010, 2016, 2018 ; Lefèvre *et al.*, 2014 ; Menichetti *et al.*, 2015 ; Paradelo *et al.*, 2016 ; Lutfalla *et al.*, 2017 ; Cécillon *et al.*, 2018). Pour l'ensemble des parcelles étudiées (sauf les parcelles 'fumier'), on observe une diminution rapide de la teneur en carbone organique initiale en une décennie, de 14-18 g.kg⁻¹ en 1929 à 10-12 g.kg⁻¹ au début des années 1940 (*figure 2*). Cette diminution se poursuit ensuite de manière plus progressive pour atteindre en 2008 une valeur proche de 5-6 g.kg⁻¹. Il ne resterait aujourd'hui qu'un compartiment de carbone organique persistant avec un temps de résidence long,

pluri-centenaire, intimement associé à la phase minérale fine. Au cours de la minéralisation des matières organiques, des éléments minéraux constitutifs comme Ca, K, Mg, Mn et Fe (van Breemen et Buurman, 2013), pouvant représenter plusieurs pourcents de la matière sèche, sont libérés, et, soit retenus sur le complexe d'échange, soit exportés vers la profondeur, selon les conditions physicochimiques induites par les traitements de fertilisation. Fait intéressant, on constate que les valeurs de teneurs en carbone organique des traitements 'acides' et alcalins' se situent globalement au-dessus de la courbe des parcelles témoins (*figure 2a*), alors que dans le cas des traitements 'monovalents' et l'engrais superphosphate, elles se situent majoritairement en-dessous des valeurs des parcelles témoins (*figure 2b*), en accord avec les résultats obtenus par Paradelo *et al.* (2016) pour les parcelles témoins, CaCO₃ et KCl. Ces divergences se manifestent progressivement au cours du temps. Elles illustrent clairement l'influence qu'exerce une ambiance physicochimique marquée sur les mécanismes complexes de stabilisation des matières organiques dans les sols

Figure 2 - Evolution de la teneur en carbone organique depuis 1929 dans l'horizon de surface dans les 42 parcelles : (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 2 - Organic Carbon content changes since 1929 in the surface horizon of the 42 plots experiment: (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.



(Kögel-Knabner et Kleber, 2011) : un rôle stabilisateur de Ca²⁺ dans les milieux alcalins (Rowley *et al.*, 2018) et d'Al³⁺ dans les milieux fortement acides par la formation de complexes avec les matières organiques (Takahashi et Dahlgren, 2016) ; un rôle dispersant de Na⁺ et de K⁺, favorisant la désagrégation de la structure, l'accessibilité des matières organiques aux microorganismes et leur décomposition. Dans le cas de l'engrais superphosphate, l'affinité de l'anion (PO₄)³⁻ pour les cations bivalents par rapport aux monovalents aurait un effet similaire à celui noté dans les traitements 'monovalents'. Enfin, sous apport de fumier, la teneur en carbone organique augmente rapidement pour se stabiliser autour de 25 g.kg⁻¹ durant une quarantaine d'années (*figure 2b*). La forte augmentation depuis les années 1990 est attribuée au changement de nature du fumier de cheval, d'origine commerciale aujourd'hui.

Granulométrie

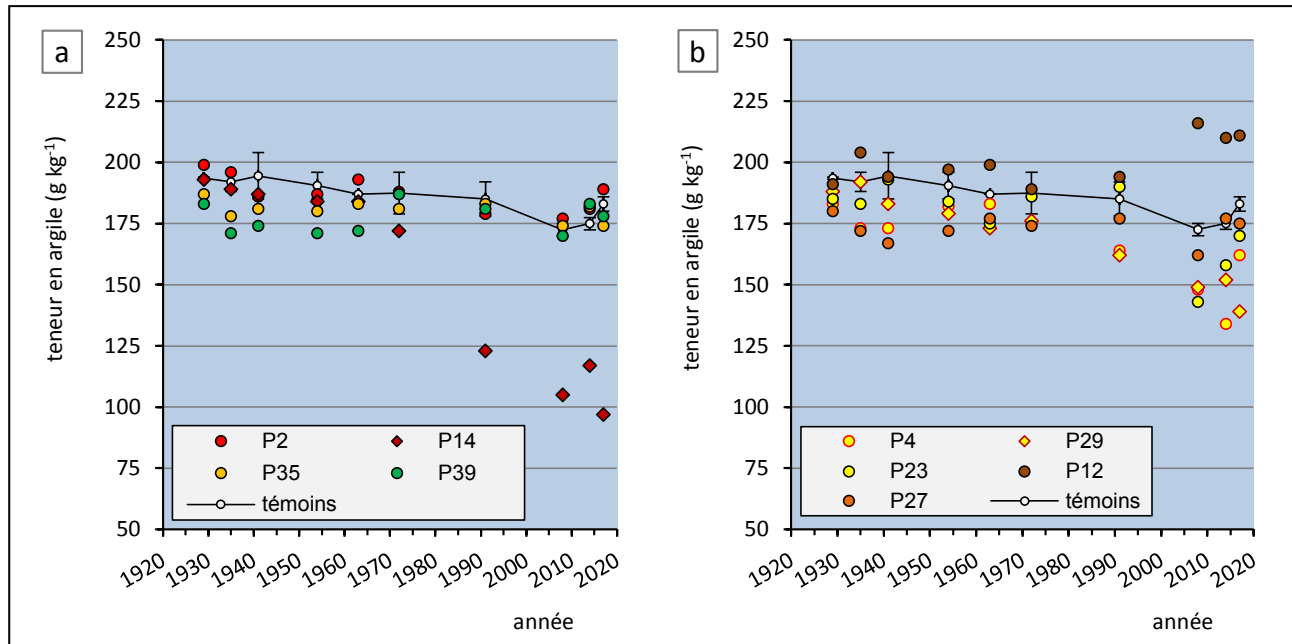
Dans les conditions climatiques tempérées du nord-ouest de l'Europe, la durée d'évolution du processus pédogénétique de lessivage d'argile dans les Luvisols est estimée de l'ordre de la dizaine de milliers d'années (Jamagne, 2011). Cependant, sous la pression des activités anthropiques, plusieurs facteurs

physiques (labours, absence périodique de couverture végétale, irrigation) ou physicochimiques (changement des quantités et de nature des matières organiques, fertilisations et amendements, provoquant des changements importants de la garniture cationique) affectent la stabilité structurale des sols et peuvent accélérer le processus de lessivage à un pas de temps court, de l'ordre centenaire (Cornu *et al.*, 2012, 2014, 2020 ; Montagne *et al.*, 2013 ; Sauzet *et al.*, 2016). Dans ce travail, nous avons déterminé pour les 10 différents traitements de fertilisation, les teneurs en argile (< 2 μm) d'une dizaine d'échantillons de la collection historique (*figure 3*).

Durant les premiers cinquante ans de l'expérimentation, la variation des teneurs en argile dans les horizons de surface reste relativement restreinte et se situe majoritairement entre 170 et 200 g.kg⁻¹ (*figure 3*), en dépit des divergences de conditions physicochimiques induites progressivement par les traitements. Mais depuis les années 1990, la dispersion des teneurs augmente sensiblement avec notamment une baisse pour les trois traitements 'monovalents' et une légère augmentation dans les sols sous apport de fumier. Dans le cas des traitements 'monovalents', un effet dispersant sur les minéraux argileux est dû à la présence notable des cations Na⁺ et/ou K⁺ sur le complexe d'échange et crée des conditions favorables à l'éluviation d'argile en profondeur.

Figure 3 - Teneurs en argile dans l'horizon de surface sous différents traitements de fertilisation dans le dispositif des 42 parcelles, déterminées pour les années 1929, 1935, 1941, 1954, 1963, 1972, 1991, 2008, 2014 et 2017. (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 3 - Clay contents in surface horizons under different fertilization treatments in the 42 plots experiment; analyses were made for the years 1929, 1935, 1941, 1954, 1963, 1972, 1991, 2008, 2014, and 2017. (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.

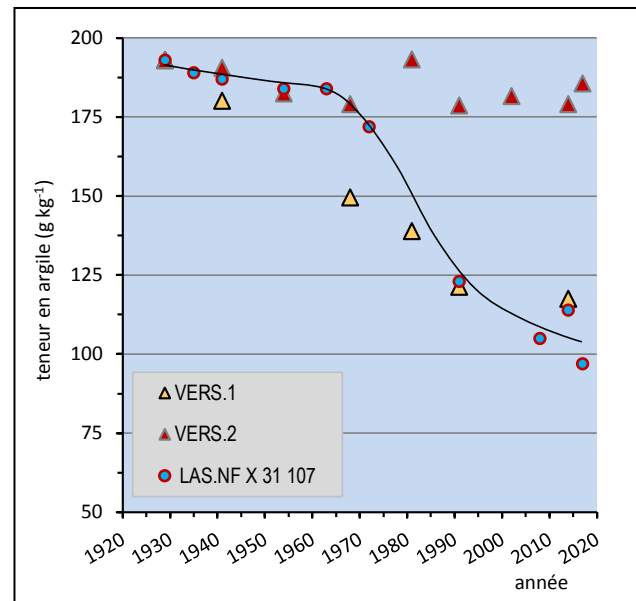


Cependant, pour le traitement phosphate di-ammonium, la teneur en argile diminue fortement, pour atteindre en 2017 des valeurs inférieures à 100 g kg^{-1} (figure 4). Ce constat avait déjà été mentionné par Pernes-Debuyser *et al.* (2003) et attribué à un double processus de destruction et de translocation d'argile dans les conditions acides induites par ce traitement, sans pour autant modifier la composition minéralogique de la fraction argileuse. Cependant, si l'acidification seule était en cause pour la forte baisse de la teneur en argile, une telle baisse devrait également s'observer pour le traitement sulfate d'ammonium, ce qui n'est pas le cas (figure 3). Nous avons alors émis une hypothèse de forte agrégation des particules d'argile par des phosphates d'aluminium (van Oort *et al.*, 2016) qui se forment dans les sols acides sous apport d'engrais phosphatés (Sposito, 1989). Dans ce cas, la procédure de dispersion du sol employée dans la norme NF X 31-107 ne détruirait pas les liens argiles-phosphates d'alumine et sous-estimerait par conséquent la teneur en particules argileuses ($< 2 \mu\text{m}$). Ce problème, bien connu dans les sols fortement micro-agrégés, peut être résolu par une dispersion du sol aux résines sodiques (Bartoli *et al.*, 1991) ou après un prétraitement dispersif à l'oxalate d'ammonium (Tamm, 1922). L'effet d'agrégation de l'argile dans le traitement phosphate di-

ammonium est illustré dans la figure 4. Nous y avons présenté des résultats d'extractions jusqu'à épuisement de la fraction $< 2 \mu\text{m}$, réalisées au laboratoire d'INRAE à Versailles suivant deux intensités de dispersion, et comparés avec les teneurs en argile déterminées au LAS suivant la norme NF X 31 107. Afin de disposer de différentes fractions granulométriques pour l'étude de leur composition minéralogique en diffraction des rayons-X (DRX), des extractions à épuisement de la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) ont été réalisées sur des séries chronologiques d'échantillons de divers traitements, 'acides', 'alcalins' et 'monovalents', selon le protocole de dispersion à l'eau avec agitation sur la « roue de vélo » pendant 16 heures en présence de billes de verre (Balesdent *et al.*, 1998). L'ajout de NaOH a amélioré la dispersion et permis de remonter le pH sans pour autant dépasser pH 8. En général, les résultats de ces fractionnements (VERS. 1) se sont avérés cohérents avec ceux des analyses granulométriques du LAS. Ainsi, pour les échantillons du traitement phosphate di-ammonium, l'évolution de la teneur en argile de VERS. 1 montre également un décroissement notable au cours des années 1970 pour atteindre des valeurs aujourd'hui très proches de celles de LAS. NF X 31 107 (figure 4). Dans un deuxième temps, les culots solides de l'expérience VERS. 1 ont été

Figure 4 - Chronologie d'évolution des teneurs en argile dans les échantillons historiques de l'horizon de surface du sol sous apport de phosphate di-ammonium. VERS. 1 : dispersion à l'eau, agitation 16 h et addition de 5 mL NaOH (2N), extraction de la fraction < 2 µm jusqu'à épuisement ; VERS. 2 : reprise du culot de VERS. 1, extractions additionnelles après rajouts répétés de NaOH (2N) jusqu'à l'absence de dispersion supplémentaire ; LAS. NF X 31 107 : déterminations de teneurs en argile par le Laboratoire d'Analyses des Sols d'INRAE selon la norme NF X 31 107.

Figure 4 - Chronology of changing clay contents measured on samples from the historical collection for the di-ammonium phosphate plot. VERS. 1: dispersion in water, shaking overnight for 16 h and addition of 5 mL NaOH (2N), and cumulative extraction of the < 2 µm fraction until a clear supernatant was obtained; VERS. 2: additional dispersion of the residual sample of VERS 1 by repetitive adding of NaOH until no supplementary dispersion was observed; LAS. NF X 31 107: analyses of clay contents performed by INRAE's Soil Analyses Laboratory (LAS) following NF X 31 107.

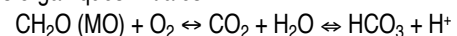


repris, et soumis à de nouveaux cycles de dispersion/sédimentation avec des rajouts de NaOH jusqu'à ce que ces derniers n'entraînent plus de dispersion visible au sein du surnageant. Les résultats de la série VERS. 2 correspondent au cumul des contenus en argile obtenus par les deux procédés de dispersion (figure 4). Les résultats montrent que la teneur en argile dans le sol acide sous traitement de phosphate ne varie guère au cours du temps. Ceci signifie que les déterminations selon VERS. 1 ou LAS NF X 31 107 souffrent de dispersion insuffisante, masquant environ 50 % du contenu en argile dans les échantillons récents. Ce constat peut être attribué à un effet croissant d'agrégation par des phosphates d'aluminium, de type « variscite » ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dont l'existence dans les sols acides a été suggérée, dès les années 1970 (van Riemsdijk et Lyklema, 1980), mais dont la détection se révèle très difficile. En effet, malgré un « acharnement certain », les travaux en DRX n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de phosphates aluminiques dans les fractions fines. Cette difficulté de détection est probablement liée à des défauts de cristallisation et des substitutions multiples d'Al par Fe ou Mn, fréquents dans les conditions complexes d'un horizon de surface en milieu tempéré.

pH

Les mesures du pH_{eau} ont été réalisées au laboratoire d'INRAE de Versailles, en choisissant vingt échantillons pour chaque traitement, répartis quasi-régulièrement entre 1929 et 2017, afin de mesurer l'évolution temporelle du pH (figure 5). Elles soulignent l'amplitude des évolutions temporelles du pH, déjà mentionnée lors de travaux précédents (Veneau *et al.*, 1996 ; Pernes-Debuyser et Tessier, 2002 ; van Oort *et al.*, 2016), avec un écart maxi-

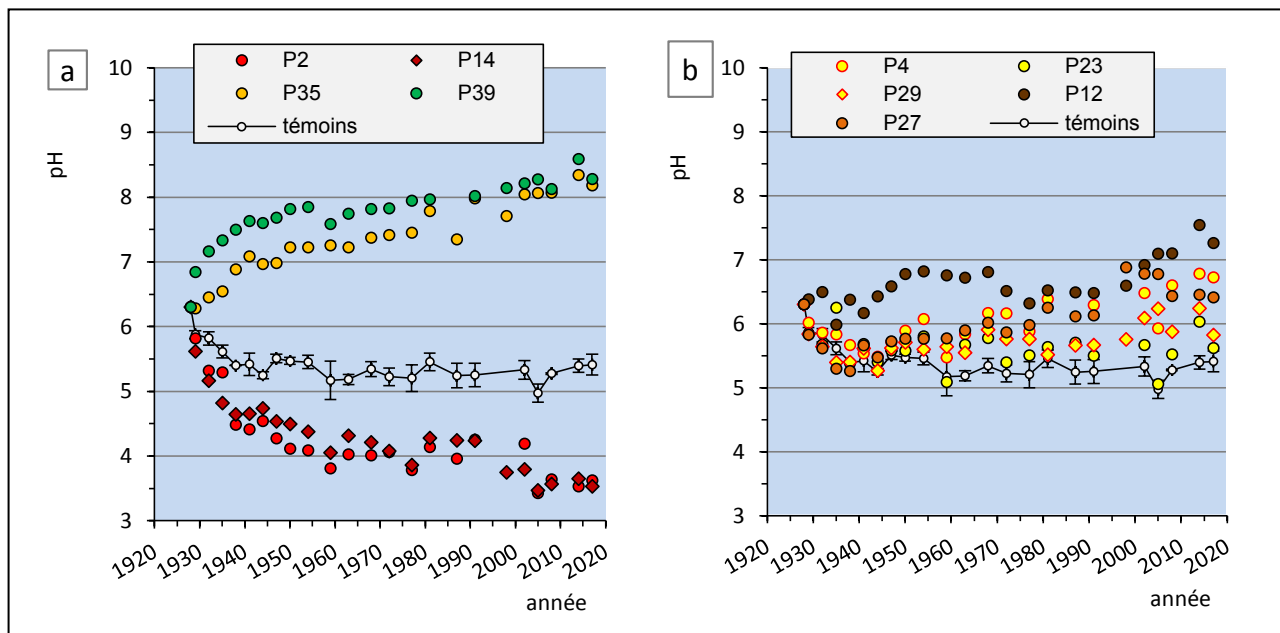
mal aujourd'hui de près de 5 unités de pH (3,5-8,5). Cependant, les résultats révèlent des tendances et vitesses d'évolution des valeurs de pH très différentes selon la nature des traitements. Les changements les plus contrastés du pH témoignent de processus d'acidification ou d'alcalinisation nette du milieu, définis par respectivement une diminution ou une augmentation de la capacité à neutraliser les flux d'intrant de protons (van Breemen *et al.*, 1983). Ces changements impliquent une évolution dans la composition de constituants qui agissent dans les sols comme des acides ou bases faibles, notamment les carbonates, les matières organiques et certains minéraux aluminosilicatés primaires et secondaires (van Breemen et Buurman, 2013). D'autres traitements, dits « à réaction neutre » (Pernes-Debuyser et Tessier, 2002), n'auraient que peu d'impacts sur le pH entre 1928 et aujourd'hui. Dans les traitements 'témoins', 'monovalents', et 'superphosphate', le pH baisse rapidement de 6,3 à 5,3 au cours de la première décennie, résultat de la décomposition d'une partie des matières organiques initiales :



Dans les parcelles 'témoins', après la baisse initiale du pH, celui-ci se stabilise autour de pH 5 (4,8 -5,3) depuis le début des années 1940 (figure 5). Dans le cas des traitements 'monovalents', après l'acidification initiale due à la minéralisation des matières organiques, le pH a tendance à augmenter, avec un effet plus marqué pour les fertilisations à base de Na (NaNO_3 , sylvinite). Pour l'engrais potassique (KCl), le pH reste quasi inchangé depuis les années 1950, et les valeurs sont proches de celles des parcelles 'témoins'. Par ailleurs, l'apport de superphosphate n'entraîne qu'une augmentation modérée du pH, comparable à la parcelle 'nitrate de sodium'.

Figure 5 - Evolution du pHeau du sol au cours de la période 1929 - 2017 dans l'horizon de surface : (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 5 - Changes in pH water in the surface horizons of the 42 plots experiment between 1929 and 2017: (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.



Sous apport d'engrais ammoniacaux, la baisse du pH est à la fois plus forte et rapide que dans les parcelles 'témoins', passant en dix ans seulement de 6,3 à environ 4,5, une valeur conforme aux mesures réalisées au cours de la période 1929-1939 (Burgevin et Hénin, 1939). Cette forte baisse du pH est le résultat de la production de protons par le processus de nitrification ou oxydation de l'ammonium dont l'effet se conjugue à l'acidité produite par la décomposition aérobie des matières organiques. Après une période de stabilisation du pH autour de 4, entre 1960 et les années 1990, le pH baisse à nouveau au début des années 2000, pour atteindre une valeur d'environ 3,5 (figure 5a). Quant aux traitements 'alcalins', les valeurs de pH augmentent rapidement depuis le début, plus vite pour l'amendement à base de CaCO_3 que pour les scories, pour atteindre aujourd'hui des valeurs proches de 8,5. Dans ces deux traitements, la présence de 2 à 2,5 % de CaCO_3 est notée en 2014. Pour le fumier, l'évolution du pH est irrégulière, sans doute liée à la composition variable du fumier de cheval de ferme. Sa nette augmentation depuis la fin des années 1990 coïncide avec l'apport de fumier de cheval d'origine commerciale.

CEC

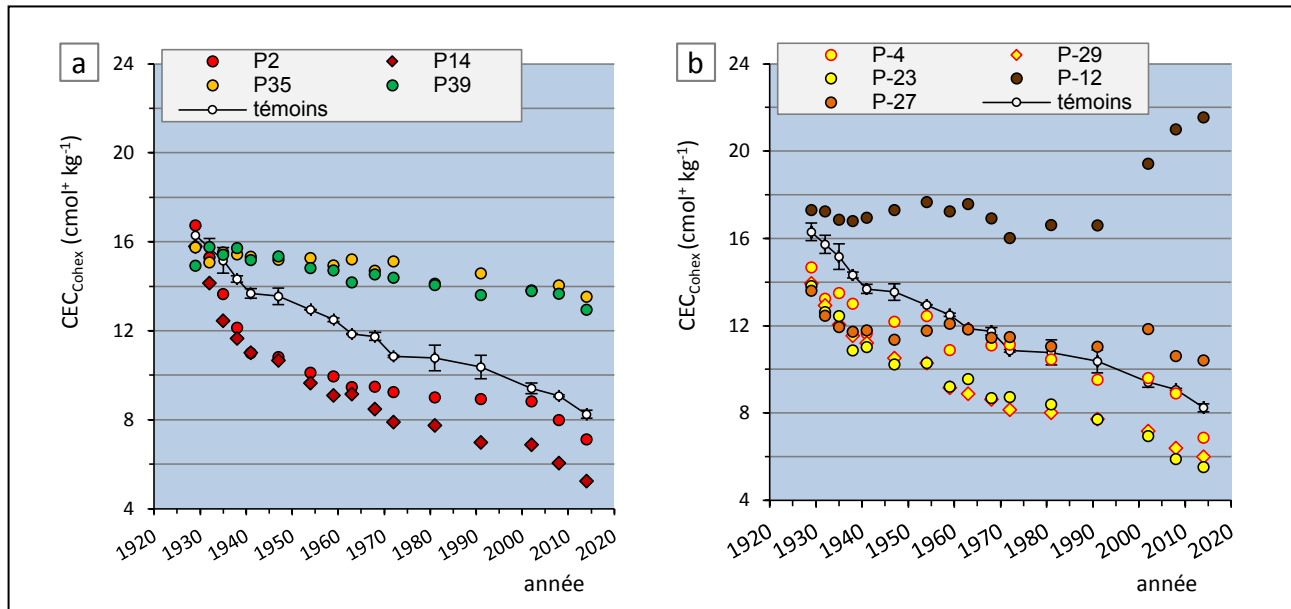
La capacité d'échange cationique des sols a été déterminée par la méthode au cobalthexammine $\text{CEC}_{\text{CoHex}}$, dans des conditions

de pH proches de l'ambiance physicochimique de l'échantillon de sol du terrain (Orsini et Rémy, 1976 ; Ciesielski et Sterckeman, 1997). Les valeurs de $\text{CEC}_{\text{CoHex}}$ peuvent considérablement différer de celles mesurées à l'aide d'acétate d'ammonium, la méthode Metson, appliquée dans des conditions standard, à pH 7 (Afnor, 2004). Dans les 42 parcelles, les écarts de valeurs entre deux méthodes ont été largement étudiés et modélisés (Pernes-Debuyser, 2003). Ces travaux montrent qu'en 1999 les valeurs de $\text{CEC}_{\text{CoHex}}$, entre les traitements 'acides' et 'alcalins' variaient du simple au double ($6,9\text{-}13,6 \text{ cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$), alors que les écarts mesurés par la méthode Metson ne dépassaient pas 15 % (Pernes-Debuyser et Tessier, 2002). Par ailleurs, la modélisation des charges de surface en fonction du pH révèle une valeur minimale de la $\text{CEC}_{\text{CoHex}}$ de $8 \text{ cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$, qui correspondrait à la charge permanente intrinsèque des minéraux argileux (Charlet et Schlegel, 1999), indépendante des conditions physicochimiques du sol. Les travaux de Pernes-Debuyser et Tessier (2002) concluent sur l'intérêt de la méthode à la cobalthexammine permettant de décrire plus explicitement les changements dans les propriétés physicochimiques intervenus dans les sols sous l'effet des pratiques de fertilisation, dans un état proche de celui du sol *in situ*, ce qui est notre but dans le présent travail. Sous apport d'engrais ammoniacaux (figure 6a), et dans une moindre mesure, de superphosphate (figure 6b), la diminution

Figure 6 - Evolution de la capacité d'échange cationique (méthode cobaltihexammine), entre 1929 et 2014 dans les différents traitements.

(a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ;
(b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 6 - Cation exchange capacity data determined by the cobaltihexammine method between 1929 and 2014 for different treatments: (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.



de la CEC_{Cohex} est particulièrement rapide, passant d'environ 16,5 à 10-11 $cmol^+.kg^{-1}$ au cours des premières deux décennies de l'essai. Dans les traitements 'acides', la diminution est plus modérée ensuite pour atteindre aujourd'hui des valeurs entre 5 et 7 $cmol^+.kg^{-1}$. Ces faibles valeurs de CEC_{Cohex} sont également observées pour les traitements 'monovalents', notamment potassiques. Un examen plus détaillé des valeurs pour ces traitements montre qu'elles ont tendance à se stabiliser entre 1950 et 2000, notamment pour les traitements $(NH_4)_2SO_4$ et le superphosphate, avant de diminuer de nouveau depuis le début des années 2000, alors que dans le traitement phosphate di-ammonium, la diminution est plus graduelle. Dans les parcelles 'témoins', la baisse de la CEC_{Cohex} est moins rapide en début de l'essai, mais elle se poursuit progressivement pour approcher aujourd'hui une valeur de 7,5-8 $cmol^+.kg^{-1}$. Pour les traitements 'alcalins' (scories, $CaCO_3$), l'évolution de la CEC_{Cohex} reste modérée, passant de 16,5 à environ 13 $cmol^+.kg^{-1}$ en 85 ans (figure 6a). Sous amendement de fumier, les valeurs de la CEC_{Cohex} marquent un palier à environ 17,5 $cmol^+.kg^{-1}$ pendant plus de trois décennies, puis s'abaissent légèrement entre les années 1960 et 1990, avant d'augmenter brutalement et d'atteindre aujourd'hui une valeur de près de 22 $cmol^+.kg^{-1}$ (figure 6b). Dans ce traitement,

les évolutions de la CEC_{Cohex} semblent étroitement liées à l'origine et la nature du fumier apporté.

À l'exception des traitements 'alcalins', la baisse initiale de la CEC_{Cohex} s'explique en grande partie par la décomposition de la matière organique et la perte résultante des charges négatives associées. Mais les évolutions de la capacité d'échange sont modulées selon la nature des traitements : dans les parcelles témoins et les traitements 'nitrate de sodium' et 'superphosphate', la baisse de la CEC semble modérée en lien avec une moindre désaturation en Ca (figure 7a) et un pH qui se stabilise entre 5,5 et 6 (figure 3). Pour les traitements 'alcalins', le $pH > 8$ explique la déprotonation de sites -OH, entraînant la création de charges variables négatives (Julien et Turpin, 1999).

En 2014, les valeurs les plus faibles de la CEC_{Cohex} des sols (5-7 $cmol^+.kg^{-1}$) sont observées pour les traitements 'monovalents' et 'acides'. Elles sont inférieures à la valeur de 8 $cmol^+.kg^{-1}$, attribuée aux charges permanentes intrinsèques du cortège des minéraux argileux (Pernes-Debuysier et Tessier, 2002). Pour les traitements 'monovalents', la baisse de la CEC_{Cohex} s'explique d'abord par le processus de lessivage (figure 3), la perte d'argile engendrant automatiquement une diminution de la capacité d'échange des sols. Dans le cas des traitements potassiques,

l'effet d'illitisation des argiles smectitiques (Pernes-Debuyser *et al.*, 2003) semble amplifier la baisse de la CEC_{Cohex} . Dans les conditions acides des sols sous apport d'engrais ammoniacaux, les faibles valeurs de CEC supposent un processus d'acidolyse, impliquant la dissolution de certaines espèces argileuses par la présence de protons, en accord avec la forte aluminisation du milieu (Eeckman et Laudelout, 1961 ; Espiau et Pédro, 1983).

Garniture cationique

Compte tenu des fortes variations au cours du temps de la CEC entre les traitements, la composition cationique est discutée ici en termes de proportions de chaque cation par rapport à la somme des cations (Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al) échangeables (figures 7, 8).

Sous apport d'engrais ammoniacal, la perte en Ca échangeable est particulièrement importante et rapide (figure 7a). En seulement 20 ans, le $Ca_{\text{éch}}$ diminue à moins de 50 % du total échangeable pour le traitement sulfate d'ammonium, alors qu'il faut 10 à 15 années de plus pour atteindre le même niveau pour le phosphate di-ammonium. Dans les parcelles témoins, la baisse du $Ca_{\text{éch}}$ est plus lente : d'environ 90 % en 1929 à environ 60 % en 2014. En revanche, dans les traitements 'alcalins', le $Ca_{\text{éch}}$ représente aujourd'hui près de 98 %. Parmi les traitements 'monovalents' (figure 7b), le $Ca_{\text{éch}}$ diminue fortement sous apport de KCl, à moins de 50 % aujourd'hui, illustrant la plus grande sélectivité d'échange de K par rapport à Na (Bolt et Bruggenwert, 1978).

Les proportions de $Mg_{\text{éch}}$ diminuent rapidement dans les traitements à effet alcalinisant, illustrant la compétitivité entre Ca et Mg (figure 7c) pour le complexe d'échange. Sous apport de $(NH_4)_2SO_4$, le $Mg_{\text{éch}}$, après une légère augmentation en début de l'essai, diminue ensuite par lixiviation dans les conditions acides pour atteindre aujourd'hui moins de 2 %. Sous apport de $(NH_4)_2HPO_4$, le $Mg_{\text{éch}}$ double dans un premier temps au cours des deux premières décennies (1930-1950), pour marquer un palier autour d'environ 17-18 % entre 1950 et 1970, avant de diminuer et de ne représenter aujourd'hui que 2 à 3 % de la garniture cationique (lixiviation en conditions acides). Cette évolution « en cloche » est soulignée dans la figure 7c par une courbe de tendance polynomiale d'ordre 3 ($R^2 = 0,94$). Ces résultats indiquent qu'en présence de phosphates, l'acidification du milieu conduit dans un premier temps à une accumulation relative de Mg^{2+} par rapport à Ca^{2+} , dans des conditions de pH entre environ 5,5 et 4,5 (figure 5a) et de proportions d' $Al_{\text{éch}}$ inférieures à 15 à 20 % (figure 8e). Ensuite, après plusieurs décennies de conditions acides (pH \approx 4), la capacité neutralisant du sol semble s'amenuiser (van Breemen *et al.*, 1983), et un processus d'acidolyse se développer (Eeckman et Laudelout, 1961) à l'origine de l'altération des minéraux phyllosilicatés et de la libération des éléments constitutifs (Fe, Al, Mg). Dans ces conditions acides, la compétition de rétention des cations sur le complexe d'échange évolue en faveur du cation trivalent Al^{3+} par rapport aux cations bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Pour les cations K (échelle logarithmique !) et Na, leurs proportions ne varient que peu au cours du temps, sauf dans les sols sous apports d'engrais potassiques ou sodiques, où elles augmentent d'un facteur 10 environ, atteignant 10 à 12 % de $K_{\text{éch}}$ pour le KCl et la sylvinité, respectivement (figure 7e,f), et 7 à 11 % de $Na_{\text{éch}}$ pour les traitements sylvinité et $NaNO_3$, respectivement (figure 7g,h).

Les proportions de $Fe_{\text{éch}}$ sont, dans l'ensemble, faibles (échelle logarithmique !), variant d'environ 0,04 à 1-2 % (figure 8a,b). Cependant, sous apport de certains traitements, des évolutions notables se manifestent au cours du temps. Ainsi, dans les sols acides sous apport d'engrais ammoniacaux, la proportion de $Fe_{\text{éch}}$ augmente fortement, d'un facteur d'environ 30 et atteint 1 à 2 % dans les années 1990, avant de diminuer à environ 0,5 % aujourd'hui. Ces données suggèrent une accélération rapide du processus d'acidolyse dans les conditions acides (Brahya *et al.*, 2000), libérant du Fe par altération minérale. Cette évolution du fer, proche de celle notée pour le magnésium (figure 7c), semble indiquer une dynamique couplée correspondant à la destruction des couches octaédriques des minéraux argileux, notamment des espèces ferromagnésiennes. Cependant, après environ 70 ans, les conditions physicochimiques de pH aujourd'hui proche de 3,5 (figure 5a) ne sont plus favorables à la présence du fer sous la forme échangeable par la mobilité accrue de Fe^{3+} (Segalen, 1964). Dans les parcelles 'témoins' et sous apports d'engrais sodiques et potassiques, les proportions de $Fe_{\text{éch}}$ augmentent faiblement mais progressivement, d'un facteur d'environ 3, logiquement en lien avec les conditions temporaires d'engorgement et d'anaérobiose.

Les proportions de $Mn_{\text{éch}}$ en 1929 sont plus importantes que pour $Fe_{\text{éch}}$, entre 1 et 2 % (figure 8c,d). Dans les traitements 'acides', elles augmentent jusqu'à environ 5% dans les années 1950-1960, pour diminuer lentement sous l'effet de l'acidification des sols, puis très brutalement quand le pH approche 3,5 en début des années 2000 pour devenir quasiment zéro aujourd'hui (figure 8c). Dans les traitements 'alcalins', la diminution de $Mn_{\text{éch}}$ est très rapide sous apport de $CaCO_3$ par précipitation en conditions alcalines, et atteint une valeur proche de zéro après 15 ans seulement, quand le pH dépasse 7,5 (figure 5a) ; dans le traitement 'scories', apportant des quantités importantes de manganèse (van Oort *et al.*, 2017), la diminution $Mn_{\text{éch}}$ est plus lente, et approche zéro après environ 70 ans, quand le pH dépasse la valeur de 8 (figure 5a). Dans les traitements 'monovalents', la proportion de $Mn_{\text{éch}}$ augmente lentement d'environ 1 % en 1929 jusqu'à environ 3 % entre 1980 et 2010 (figure 8d), évoquant les changements périodiques de conditions d'oxydation/réduction liées au tassement des sols, particulièrement marqué sous apport d'engrais 'monovalents'. Les résultats de 2014 semblent indiquer une soudaine tendance à la diminution de $Mn_{\text{éch}}$, tendance à confirmer !

Enfin, les proportions d' $Al_{\text{éch}}$ augmentent fortement et rapidement dans les traitements 'acides' (figure 8e), avec des symé-

Figure 7 - Evolution depuis 1929 de la composition cationique du complexe d'échange, exprimée comme la proportion d'un cation par rapport à la somme de l'ensemble des cations échangeables [Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn et Al]. Ca : (a,b), Mg : (c,d), K : (e,f), Na : (g,h). (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34. Courbe de tendance polynomiale d'ordre 3 pour Mg_{éch} dans P14.

Figure 7 - Changes during 85 years of the cation exchange capacity composition, expressed as the proportion of one element among all exchangeable cations [Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al]. Ca : (a,b), Mg : (c,d), K : (e,f), Na : (g,h). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34. Polynomial trend curve of order 3 for Mg in P14.

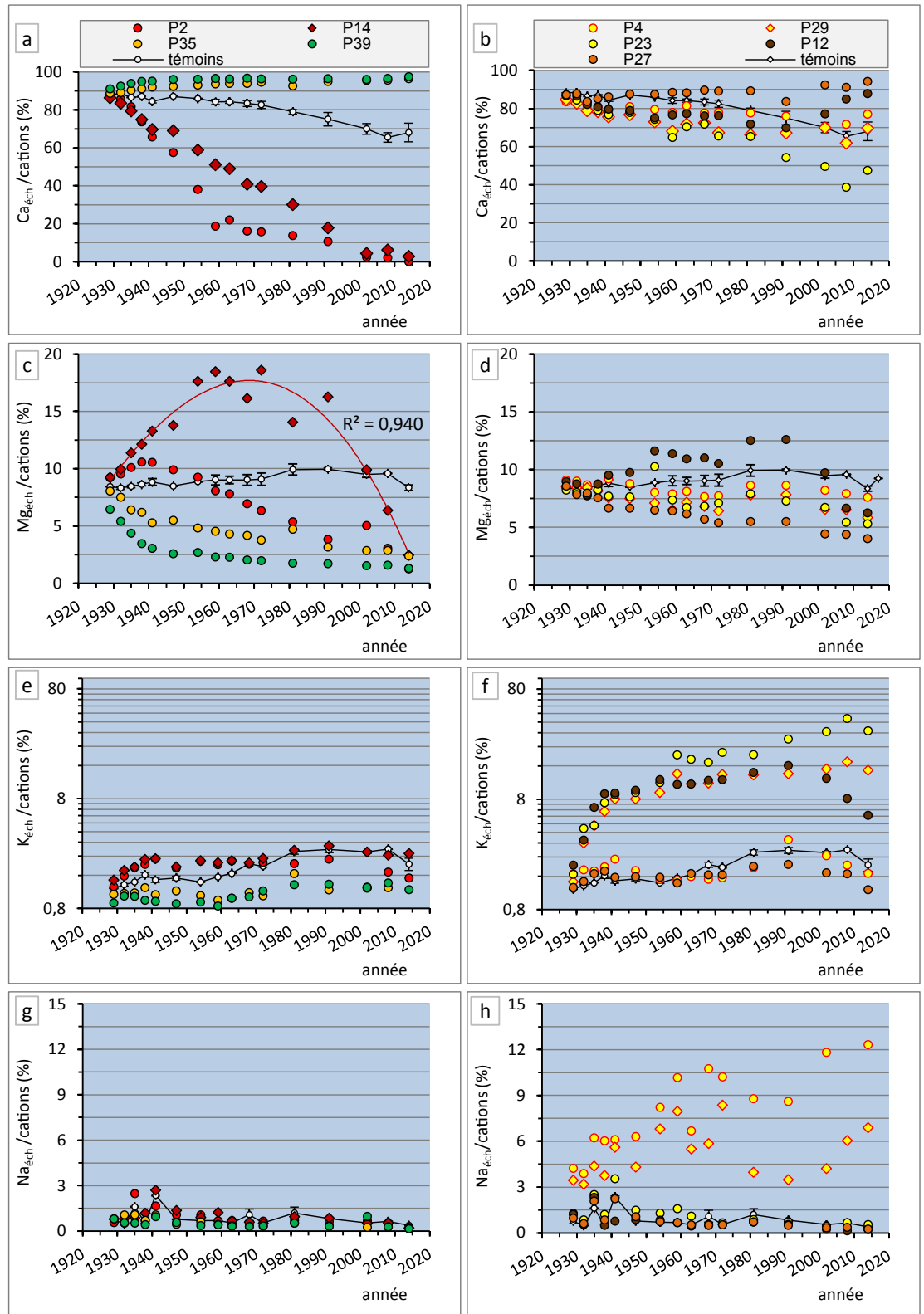
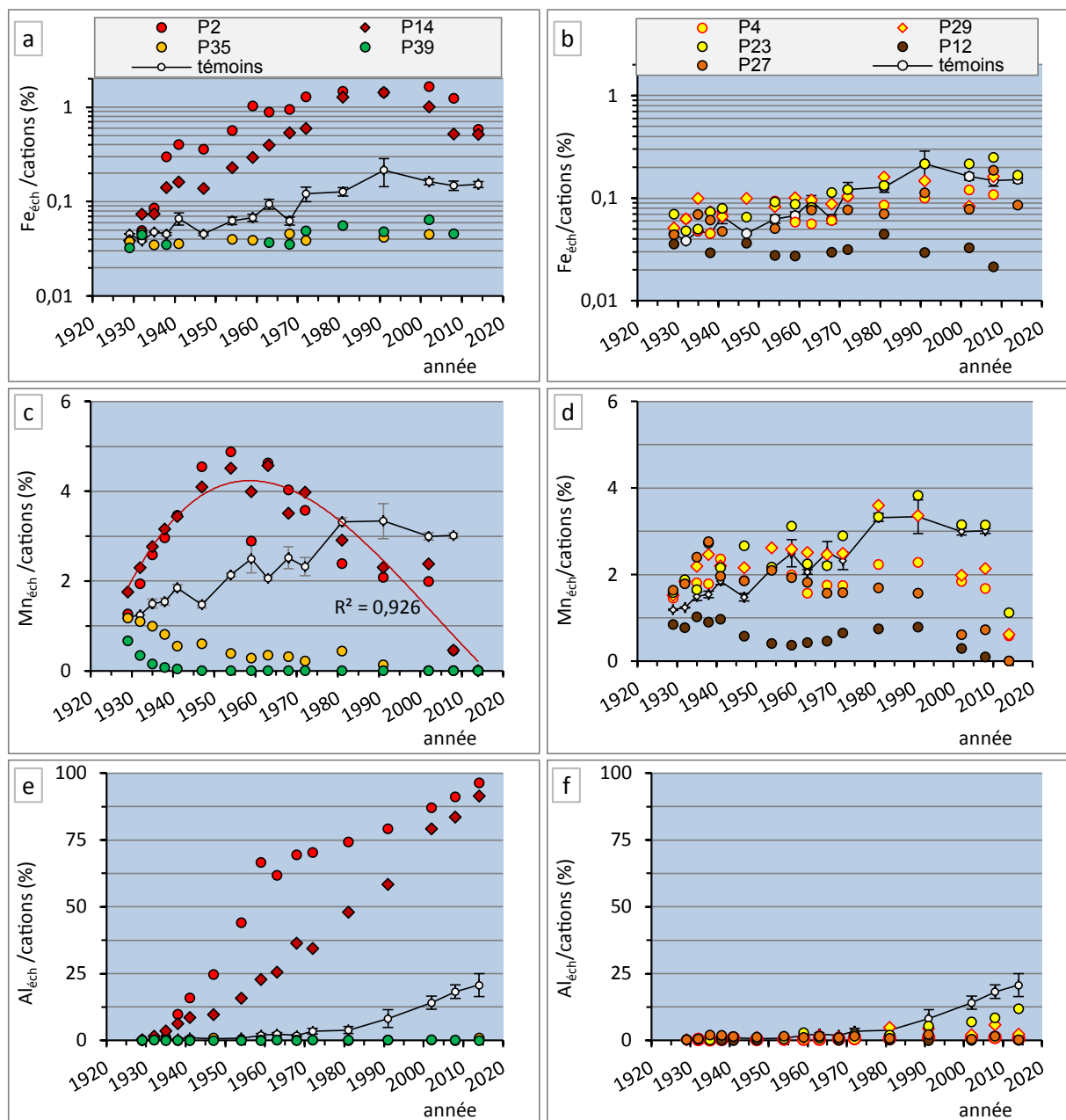


Figure 8 - Evolution depuis 1929 de la composition cationique du complexe d'échange, exprimée comme la proportion d'un cation par rapport à la somme de l'ensemble des cations échangeables [Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn et Al]. Fe : (a,b), Mn : (c,d), Al : (e,f).

(a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ;

(b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34. Courbe de tendance polynomiale d'ordre 3 pour Mn_{ech} dans P14.

Figure 8 - Changes during 85 years of the cation exchange capacity composition, expressed as the proportion of one element among all exchangeable cations [Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al]. Fe: (a,b), Mn: (c,d), Al: (e,f). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34. Polynomial trend curve of order 3 for Mn in P14.



tries de tendances d'évolution inversées par rapport à celle de $Ca_{\text{éché}}$ (figure 7a). L'augmentation d' $Al_{\text{éché}}$ est bien plus rapide dans le cas du sulfate d'ammonium que pour le phosphate di-ammonium : après 30 ans d'expérimentation, les proportions sont de plus de 60 % pour $(NH_4)_2SO_4$, contre « seulement » 20 % pour $(NH_4)_2HPO_4$. Toutefois, la saturation aluminique approche aujourd'hui de 100 % dans les deux traitements ammoniacaux. Ces évolutions traduisent une forte altération minérale dans les conditions acides, mais l'intensité et la vitesse semblent modérées jusqu'au début des années 2000 par l'anion phosphate. Dans les parcelles témoins, et dans le traitement KCl, les proportions d' $Al_{\text{éché}}$ augmentent significativement seulement depuis les années 1990-2000 (figure 8e,f) et représentent aujourd'hui entre environ 15 et 25 % des cations échangeables. Ces données indiquent que même à des valeurs de pH de 5 à 5,5, un processus d'altération de minéraux aluminosilicatés semble être amorcé depuis une vingtaine d'années...

COMPOSITIONS GEOCHIMIQUES

Éléments majeurs

La chronologie d'évolution des teneurs totales en éléments majeurs est en grande partie conditionnée par la nature des engrais et amendements apportés, aussi bien pour les éléments ciblés (Ca, K, P) qu'accompagnateurs (Na, Fe). Pour Ca, les teneurs augmentent rapidement sous apport de $CaCO_3$ (figure 9a) et sont aujourd'hui multipliées par 3 ($\approx 1,5 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$). Sous apport de scories de déphosphoration et de fumier, les teneurs en Ca évoluent lentement jusque dans les années 1990-2000, avant d'augmenter brutalement, probablement en lien avec un renouvellement des produits. Dans les traitements 'monovalents' et 'acides', les teneurs en Ca baissent rapidement par rapport aux parcelles témoins dans un ordre 'acides' < 'monovalents' ; dans ce dernier cas, un ordre 'traitement K' < 'traitements Na' s'observe depuis la fin des années 1990 (figure 9a,b). Pour K et Na, les évolutions de concentrations restent relativement limitées si on les compare à l'ensemble des traitements (figure 9e,g). Logiquement, un enrichissement de K s'observe pour les traitements potassiques (KCl, sylvinite) et pour l'amendement de fumier (figure 9f). Les teneurs en Na augmentent pour les traitements $NaNO_3$ et sylvinite, alors qu'elles baissent nettement sous apport de fumier (figure 9h).

Des enrichissements notables en phosphore s'observent sous apport continu d'apports phosphatés (figure 10a,b), mais également sous amendement de fumier. La différence notable des concentrations en P_2O_5 en 2014, entre le traitement $(NH_4)_2HPO_4$ ($\approx 0,8 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) et les autres traitements phosphatés (0,25 et 0,4 $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pour le superphosphate et les scories, respectivement) s'explique d'abord par l'élément cible de cet engrais, l'azote, à la dose de $150 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, engendrant un surdosage en phosphore de l'ordre de 60 % (van Oort et al.,

2017). De plus, les bilans géochimiques indiquent un transfert moindre du phosphore vers les horizons profonds dans le traitement $(NH_4)_2HPO_4$, en comparaison avec les autres traitements phosphatés (van Oort et al., 2020), logiquement en lien avec l'omniprésence d'Al et de Fe dans les conditions très acides qui favorisent la formation de phosphates d'Al ou de Fe, peu mobiles (Bolt et Bruggenwert, 1978 ; Sposito, 1989). Enfin, les charges anioniques sont favorables à des interactions entre le phosphate et des oxydes de fer et/ou de manganèse.

Les éléments majeurs Mg et Al ne sont pas apportés par les matières fertilisantes. Les évolutions de leurs concentrations dans les horizons de surface sont donc *a priori* liées aux changements des conditions physicochimiques. La concentration en Mg montre une diminution depuis les années 1960, à la fois dans les traitements 'acides' (lixiviation) et 'monovalents' (lessivage d'argile), dans un ordre 'monovalents' < 'acides' (figure 9c,d). Pour Al, les concentrations diminuent dans les traitements 'monovalents' depuis les années 1960 (figure 10e,f), en accord avec un processus de lessivage d'argiles aluminosilicatées.

Enfin, les scories de déphosphoration apportent une quantité notable de fer (figure 10c), en particulier depuis les 3 à 4 dernières décennies, signalant un changement de composition du produit commercialisé. Dans les traitements 'monovalents', les teneurs en Fe ont notablement diminué depuis une cinquantaine d'années (figure 10d), comme déjà noté pour le Mg (figure 9d) et l'Al (figure 10f). Ces constats illustrent l'accélération du processus de lessivage de particules fines d'aluminosilicates ferromagnésiennes, favorisée par 85 ans de fertilisation sodique et/ou potassique. En termes de stocks, les pertes en argile dans les 25 premiers cm des sols représentent aujourd'hui environ $15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ en cas d'apport de $NaNO_3$ ou de sylvinite, et environ $7,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ en cas d'apport de KCl (van Oort et al., 2018).

Chronologie d'évolution des éléments traces

Cadmium

La présentation des résultats de l'exemple de Cd est davantage détaillée ici, car ce cas illustre clairement la multitude de processus qui agissent sur la concentration en un élément au cours du temps. Dans les traitements acidifiants, non porteurs de Cd, comme le sulfate d'ammonium, une perte notable en Cd s'observe depuis 1950, quand le pH est proche de 4 (figure 5a) et aujourd'hui, où la concentration en Cd est proche de la limite de détection (figure 11a). Dans les traitements 'témoins' et 'monovalents', les concentrations en Cd sont comparables (figure 11b). Elles augmentent légèrement au cours du temps, sous l'effet des retombées atmosphériques de Cd dont le stock apporté est estimé à environ $12,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (van Oort et al., 2017).

L'apport de Cd par l'engrais superphosphate est assez régulier au cours des 85 ans (figure 11b), passant d'environ 0,10 à $0,35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ entre 1929 et 2014. L'apport de Cd par le fumier

Figure 9 - Evolution depuis 1929 des concentrations en éléments majeurs : Ca : (a,b), Mg : (c,d), K : (e,f), Na : (g,h). (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 9 - Changes during 85 years of total concentrations of major elements: Ca: (a,b), Mg: (c,d), K: (e,f), Na: (g,h). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.

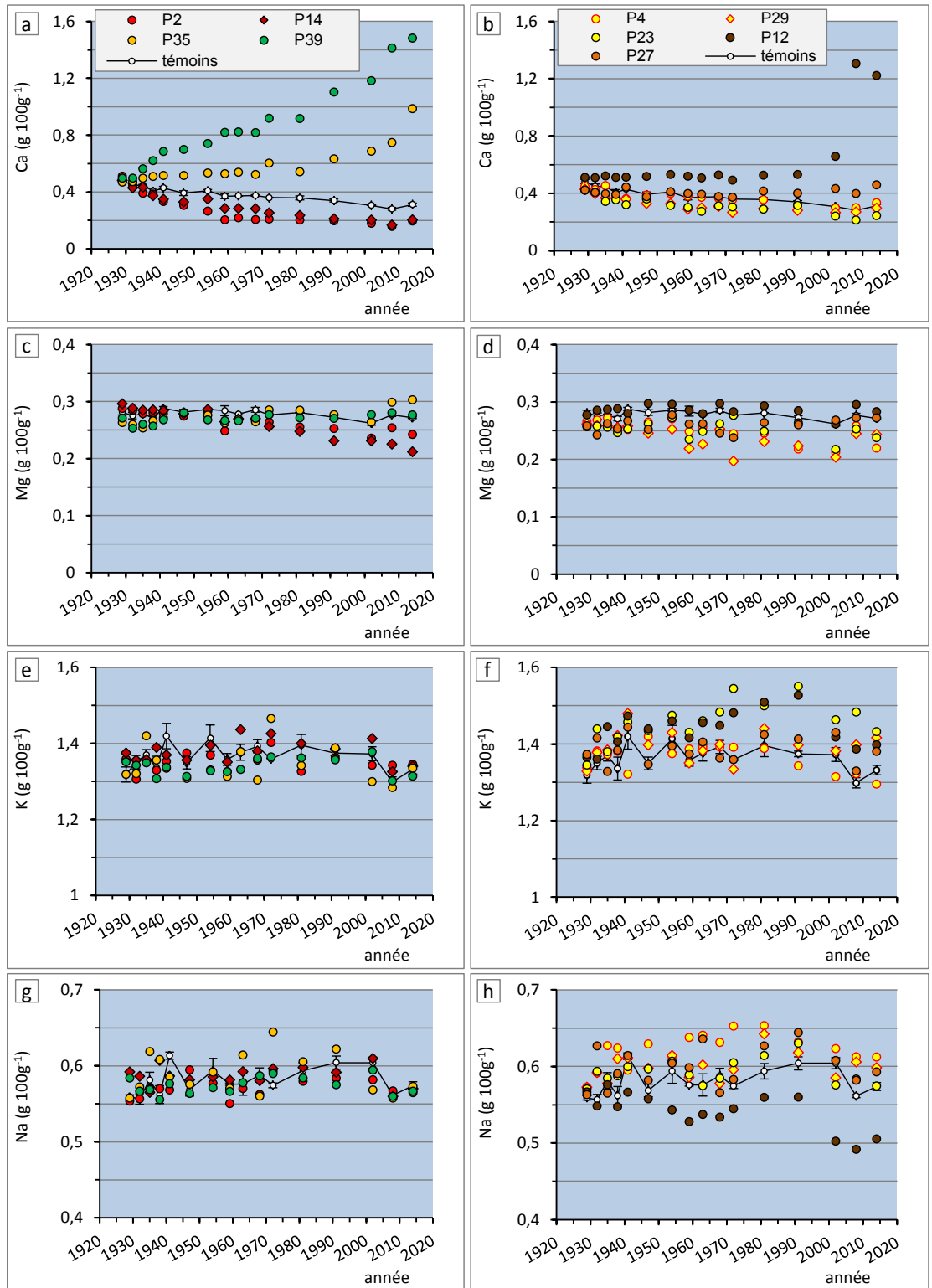
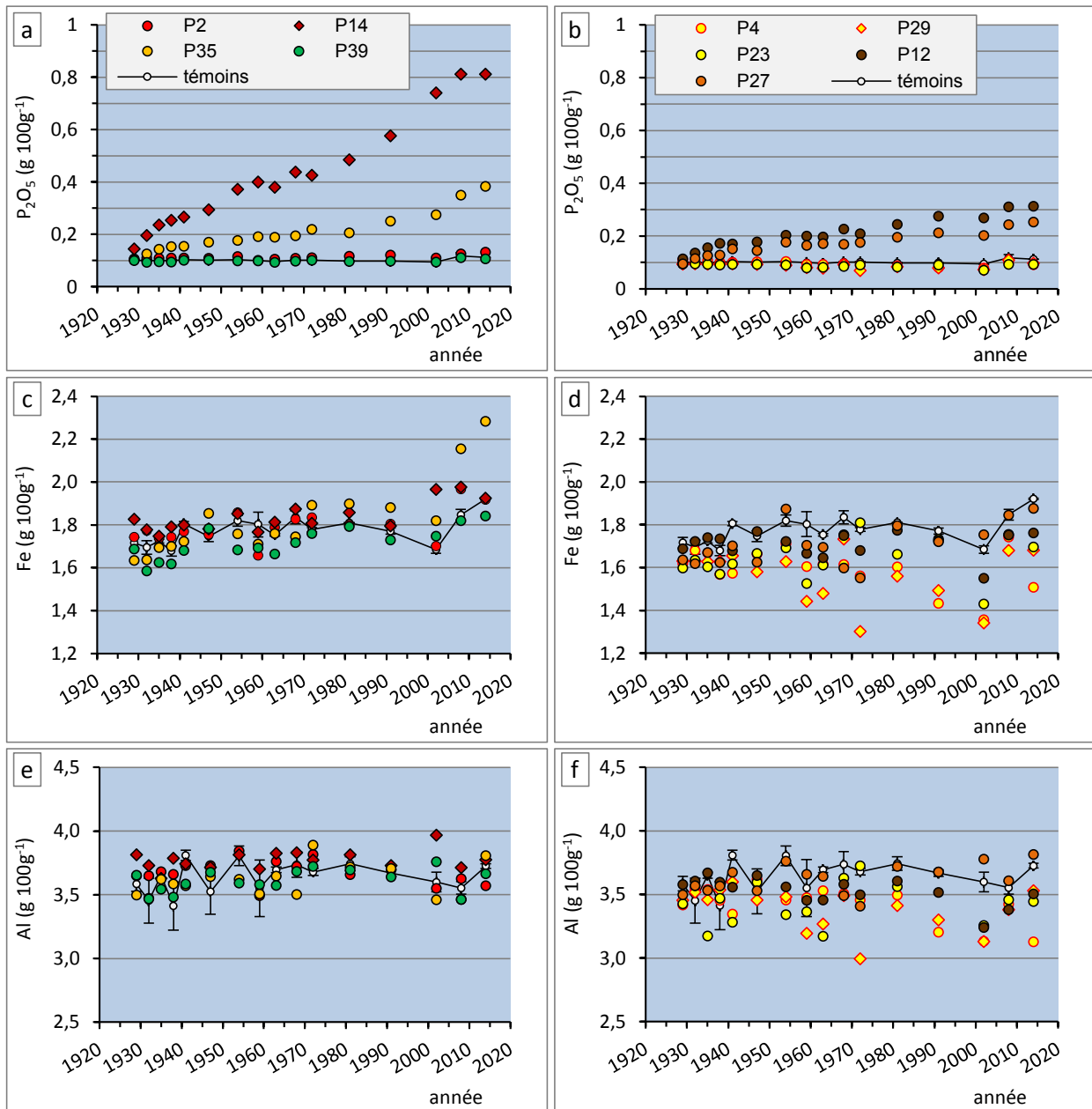


Figure 10 - Evolution depuis 1929 des concentrations en éléments majeurs : P_2O_5 : (a,b), Fe : (c,d), Al : (e,f). (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 10 - Changes during 85 years of total concentrations of major elements: P_2O_5 : (a,b), Fe: (c,d), Al: (e,f). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.



reste plus modéré jusque dans les années 1970-1980, avant d'augmenter rapidement ; sa concentration est aujourd'hui proche de celle du traitement superphosphate. L'amendement de scories de déphosphoration conduit à une augmentation modérée et lente de la teneur en Cd, proche de la tendance observée pour le traitement de chaulage par CaCO_3 (figure 11a). Dans le traitement phosphate di-ammonium, après une première phase où la concentration en Cd reste constante, celle-ci augmente brutalement entre 1950 et 1970, en passant de $\approx 0,1$ à $\approx 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (figure 11a). Depuis, elle diminue progressivement et est d'environ $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ aujourd'hui, très proche des concentrations en Cd mesurées dans les traitements 'témoins' et 'monovalents'. L'allure « en cloche » de l'évolution du cadmium dans le traitement $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ au cours des 85 ans illustre parfaitement l'hypothèse émise précédemment (van Oort *et al.*, 2017) : l'existence de deux processus antagonistes : une première phase d'enrichissement en Cd par son apport, en tant qu'impureté dans les engrais phosphatés, à laquelle succède progressivement une phase de perte par lixiviation de Cd dans les conditions acides induites par les engrais ammoniacaux, fournisseurs de protons. Comme dans le cas du traitement sulfate d'ammonium, l'effet de lixiviation de Cd devient notable quand le pH dans le sol approche une valeur de 4. Rappelons que sous apport de phosphate di-ammonium, pH 4 est atteint au cours des années 1970, après plus de quarante années de fertilisation, mais vingt ans plus tôt (dès 1950) sous apport de sulfate d'ammonium (figure 5a) ! **Ces résultats soulignent la complexité et les risques d'une interprétation hâtive d'une simple teneur totale, déterminée sur un échantillon collecté en surface, sans connaissance préalable du contexte, ni de l'histoire du sol...**

Manganèse et Cobalt

Sous amendement de scories, la concentration en Mn augmente entre 1929 et 1940, puis se stabilise autour $\approx 450 \text{ mg.kg}^{-1}$, avant de connaître une nouvelle augmentation à plus de 900 mg.kg^{-1} de nos jours (figure 11c). Ces évolutions sont sans doute liées aux changements de composition des produits commercialisés. Dans les traitements ammoniacaux acidifiants, les concentrations diminuent de moitié entre 1960 et 2014, d'environ 300 à 150 mg.kg^{-1} , supposant la lixiviation du Mn en conditions acides. Dans l'ensemble des autres traitements, les allures d'évolution de concentrations sont semblables, avec une légère augmentation depuis les années 2000 (figure 11c,d). L'évolution du Co montre également une diminution dans les traitements ammoniacaux depuis les années 1960, comme observé pour Mn, attribuée à sa lixiviation en profondeur dans les conditions acides (van Oort *et al.*, 2020). Pour tous les autres traitements, les évolutions des concentrations en Co sont comparables, avec une tendance à augmenter légèrement depuis les années 2000 (figure 11e,f).

Molybdène

La variabilité des teneurs en Mo au cours du temps pour chaque traitement est relativement importante (figure 11g,h). L'augmentation des teneurs par l'amendement de fumier est évidente, depuis les années 1940. Une légère tendance à l'augmentation s'observe aussi pour le traitement 'scories', déjà signalé comme apport de molybdène notamment depuis les années 1990-2000 (van Oort *et al.*, 2020). Cependant, les teneurs actuelles ne diffèrent que peu par rapport à celles mesurées sous apport de phosphate di-ammonium (figure 11g). Dans les conditions alcalines du traitement CaCO_3 , les teneurs en Mo diminuent depuis le milieu des années 1950, mais elles semblent également plus faibles sous apport d'engrais potassiques. Si les profils de concentration de Mo montrent en effet une accumulation notable en profondeur sous amendement de CaCO_3 , il n'en est rien pour les engrais potassiques (van Oort *et al.*, 2020). Rappelons que nous comparons ici des concentrations, et non des stocks.

Chrome et Nickel

Les évolutions des teneurs en Cr et en Ni (figure 12a-d) sont marquées par deux séries divergentes de résultats par rapport aux allures générales, observées pour les années 1981 et 1991 dans l'ensemble des traitements. Elles correspondent à un conditionnement des échantillons historiques en bocaux de verre avec des couvercles métalliques chromés dont l'état d'oxydation a provoqué une contamination en Cr et en Ni (vérifié sur des fragments de couvercles rouillés). Depuis 2012, le conditionnement des bocaux de la collection a été vérifié et les couvercles métalliques ont été remplacés. Néanmoins, en faisant abstraction de ces deux années, on peut distinguer une nette augmentation de la teneur en Cr par les apports de scories, quasiment depuis le début de l'essai (figure 12a). De même, les teneurs en Ni sont inférieures à celles déterminées dans les parcelles 'témoins', à la fois dans les traitements 'acides' (figure 12c) et 'monovalents' (figure 12d), depuis les années 1960. Ces observations confortent l'hypothèse d'un double processus de transfert du nickel, par lixiviation en conditions acides et par lessivage d'argile, émis lors de l'établissement des bilans géochimiques dans les horizons de surface (van Oort *et al.*, 2017).

Scandium et Thallium

Au cours de 85 ans, peu de divergence est notée pour les teneurs en Sc et Tl entre les traitements 'acides', 'alcalins' ou 'témoins' (figure 12e,g). Cependant, les concentrations les plus faibles de ces deux éléments sont généralement observées sous traitements 'monovalents', notamment sous apports d'engrais sodiques (figure 12f,h). Ces tendances de diminution des concentrations en Sc et Tl dans l'horizon de surface sont concordantes avec leur transfert en profondeur via le processus de lessivage d'argile.

Figure 11 - Evolution depuis 1929 des concentrations en éléments en trace : Cd : (a,b), Mn : (c,d), Co : (e,f), Mo : (g,h). (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 11 - Changes during 85 years of total concentrations of trace elements: Cd: (a,b), Mn: (c,d), Co: (e,f), Mo: (g,h). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.

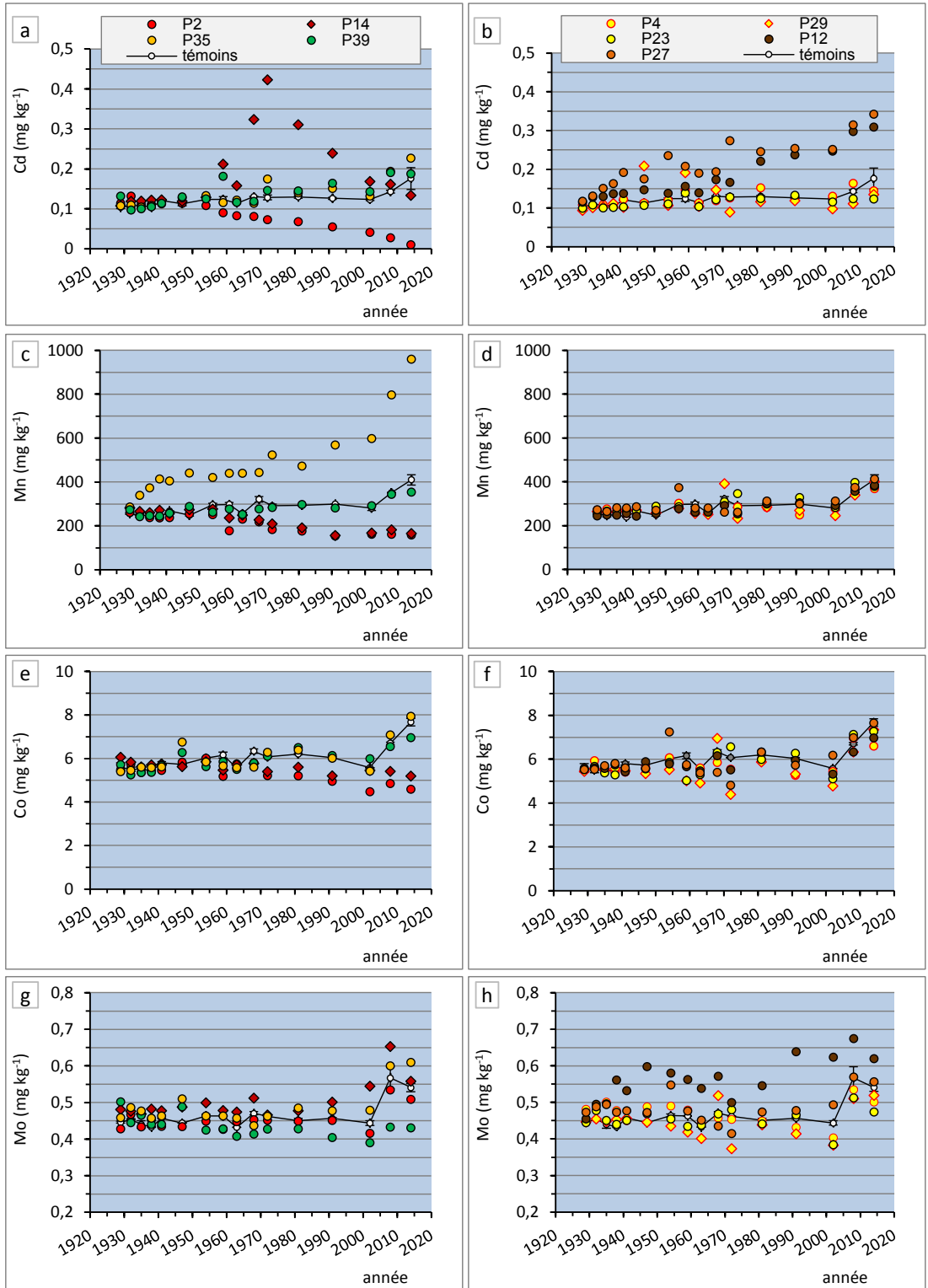
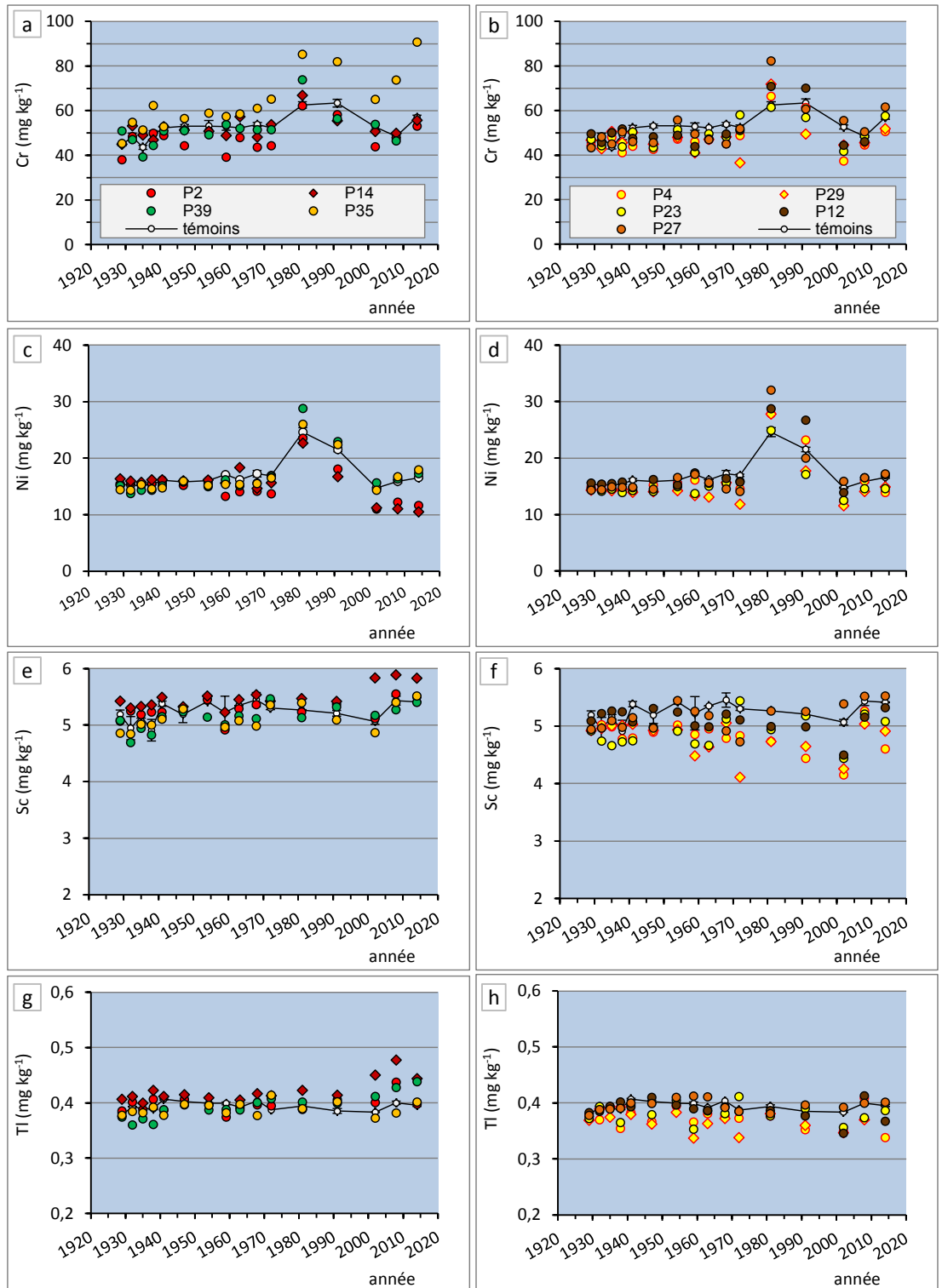


Figure 12 - Evolution depuis 1929 des concentrations en éléments traces : Cr : (a,b), Ni : (c,d), Sc : (e,f), Tl : (g,h). (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 12 - Changes during 85 years of total concentrations of trace elements: Cr: (a,b), Ni: (c,d), Sc: (e,f), Tl: (g,h). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.



Zinc

Durant les 85 ans, les concentrations en Zn ne montrent que peu de différences entre les traitements 'acides', 'alcalins' et 'témoins' (figure 13a). On observe une tendance à sa lixiviation dans le traitement sulfate d'ammoniaque depuis environ deux décennies, en accord avec une légère augmentation de la concentration en Zn entre 30 et 50 cm de profondeur (van Oort et al., 2020). En revanche, un enrichissement en Zn par le fumier est clairement visible (figure 13b), toujours au-dessus des valeurs des parcelles témoins. Cette augmentation s'accélère depuis les années 1980. Les teneurs en Zn les plus faibles sont observées sous apport d'engrais sodiques et potassiques et suggèrent une possible migration de zinc associée au lessivage d'argile. Ce constat est en accord avec les bilans géochimiques de Zn dans les traitements sylvinite et KCl, qui sont inférieurs à l'intervalle de confiance à 95% des bilans de Zn dans les parcelles 'témoins' (van Oort et al., 2017). Ceci indique une perte de Zn supérieure aux apports issus des retombées atmosphériques.

Plomb

Les teneurs en plomb montrent une très grande dispersion pour l'ensemble des traitements (figure 13c,d), déjà soulignée lors des calculs de bilans géochimiques (van Oort et al., 2017). Cependant, les valeurs les plus faibles sont généralement observées sous apport de superphosphate et de fumier (figure 13d), ce qui laisse supposer un transfert du Pb en profondeur par voie colloïdale (Citeau et al., 2003), associé aux nanoparticules de phosphates ou de composés organiques.

Cuivre

À première vue, les teneurs en cuivre semblent fluctuer très peu au cours du temps, et ne divergent que faiblement entre les différents traitements (figure 13e,f). Toutefois, un examen plus approfondi montre que les teneurs en Cu sont souvent plus faibles pour les parcelles du bloc droit (numéros 22-42) que pour celles du bloc gauche (numéros 1-21). Ce constat est attribué à une contamination locale, résultant des traitements annuels des serres par un produit d'occultation à base de cuivre jusqu'en 2016, clairement illustrée dans van Oort et al. (2017).

MINÉRALOGIE

Sélection de traitements

Nous présentons ici une courte sélection de résultats, des analyses plus exhaustives étant encore en cours. Les impacts les plus prévisibles concernent les phases solides minérales fines dans les conditions acides sous apports d'engrais ammoniacaux. L'apport massif de protons par la nitrification de l'ammonium entraîne une solubilisation rapide de phases solides finement divisées, comme les phyllosilicates, instables sous forme protonée

(Bolt et Bruggenwert, 1978) : l'ion H^+ pénètre rapidement au sein de la couche octaédrique et remplace Al (ou Mg) des octaèdres qui migre ensuite à la surface des feuillets. Ce processus très rapide, de l'ordre de quelques heures seulement, est amplifié en cas de faibles quantités de matières organiques et peut conduire à la disparition d'une partie des minéraux argileux comme les smectites (Eeckman et Laudelout, 1961 ; Espiau et Pédro, 1983 ; van Breemen et Buurman, 2013). Dans les sols des 42 parcelles, les fortes proportions d' $Al_{éch}$ observées sous engrais ammoniacaux, plus de 95 % (figure 8a), attestent d'une altération minérale intense.

Initialement, les parcelles 'témoins' étaient destinées à servir de contrôles par rapport aux changements dans la composition et les propriétés des sols induits par les traitements de fertilisation (Burgevin et Hénin, 1939). Il aurait donc été logique de comparer les compositions minéralogiques des parcelles fertilisées avec celle des parcelles 'témoins'. Cependant, sous l'effet de la minéralisation des matières organiques et de l'acidité atmosphérique, les conditions physicochimiques des sols 'témoins' ont également notablement évolué en 85 ans (van Oort et al., 2016, 2017, 2020) : aujourd'hui, le pH varie entre 5 et 5,5, et la proportion d' $Al_{éch}$ entre 15 et 25 % (figures 5a,b ; figure 8e,f). L'altération minérale y est donc probable, mais de moindre intensité par rapport aux traitements ammoniacaux. En revanche, sous apport d'amendements 'alcalins', le pH a augmenté rapidement à 7,5-8,5 (figure 5a) et dans ces conditions, l'altération minérale est limitée. Dès lors, les fractions argileuses $< 2 \mu m$ et les limons fins de quatre traitements ont été examinées : deux traitements 'acides' (P2 et P14, sulfate et phosphate d'ammonium, respectivement), un 'témoin' (P9) et un 'alcalin' (P39, $CaCO_3$). Les analyses en DRX se focalisent sur le domaine des phyllosilicates et les tests classiques de leur identification (tableau 1).

Les fractions argileuses

La composition minéralogique des fractions argileuses consiste en un mélange de minéraux phyllosilicatés : vermiculite-smectite ($d(001)$: 1,45-1,55 nm), chlorite (1,41 nm), illite-mica (1,0 nm), kaolinite (0,715 nm), ainsi que de quartz (raie à 0,426 nm) (figure 14). Après traitement avec de l'éthylène glycol, le pic de 1,4 nm se déplace vers les petits angles, entre 1,5 et 1,7 nm, traduisant le gonflement des argiles expansibles (tableau 1). La saturation en K provoque une fermeture rapide, mais incomplète des argiles gonflantes, indiquant une nature de type smectite-vermiculite. Au chauffage, la fermeture est progressive, vers 1,35 nm à 110°C, vers 1,2 nm à 250°C et finalement à 1,0 nm à 550°C. A 550°C, la raie $d(002)$ de la kaolinite à 0,357 nm a disparu, traduisant la destruction du minéral. Toutefois, les compositions et comportements des argiles ne diffèrent que très peu entre les différents traitements, malgré les conditions physicochimiques fortement et durablement contrastées (figure 14a-d). En observant les allures des diagrammes au cours du temps (figure 15a,b), les raies de diffraction des argiles 2:1 (1,4 nm) dans

Figure 13 - Evolution depuis 1929 des concentrations en éléments traces : Zn : (a,b), Pb : (c,d), Cu : (e,f). (a) P2 : sulfate d'ammonium, P14 : phosphate di-ammonium, P35 : scories de déphosphoration, P39 : carbonate de calcium ; (b) P4 : nitrate de sodium, P23 : chlorure de potassium, P29 : sylvinite, P12 : fumier, P27 : superphosphate ; témoins : valeurs moyennes et max/min de P9 et P34.

Figure 13 - Changes during 85 years of total concentrations of trace elements: Zn : (a,b), Pb : (c,d), Cu : (e,f). (a) P2: ammonium sulphate, P14: di-ammonium phosphate, P35: basic slag, P39: calcium carbonate; (b) P4: sodium nitrate, P23: potassium chloride, P29: sylvinite, P12: manure, P27: superphosphate; témoins: means and max/min values of reference plots P9 and P34.

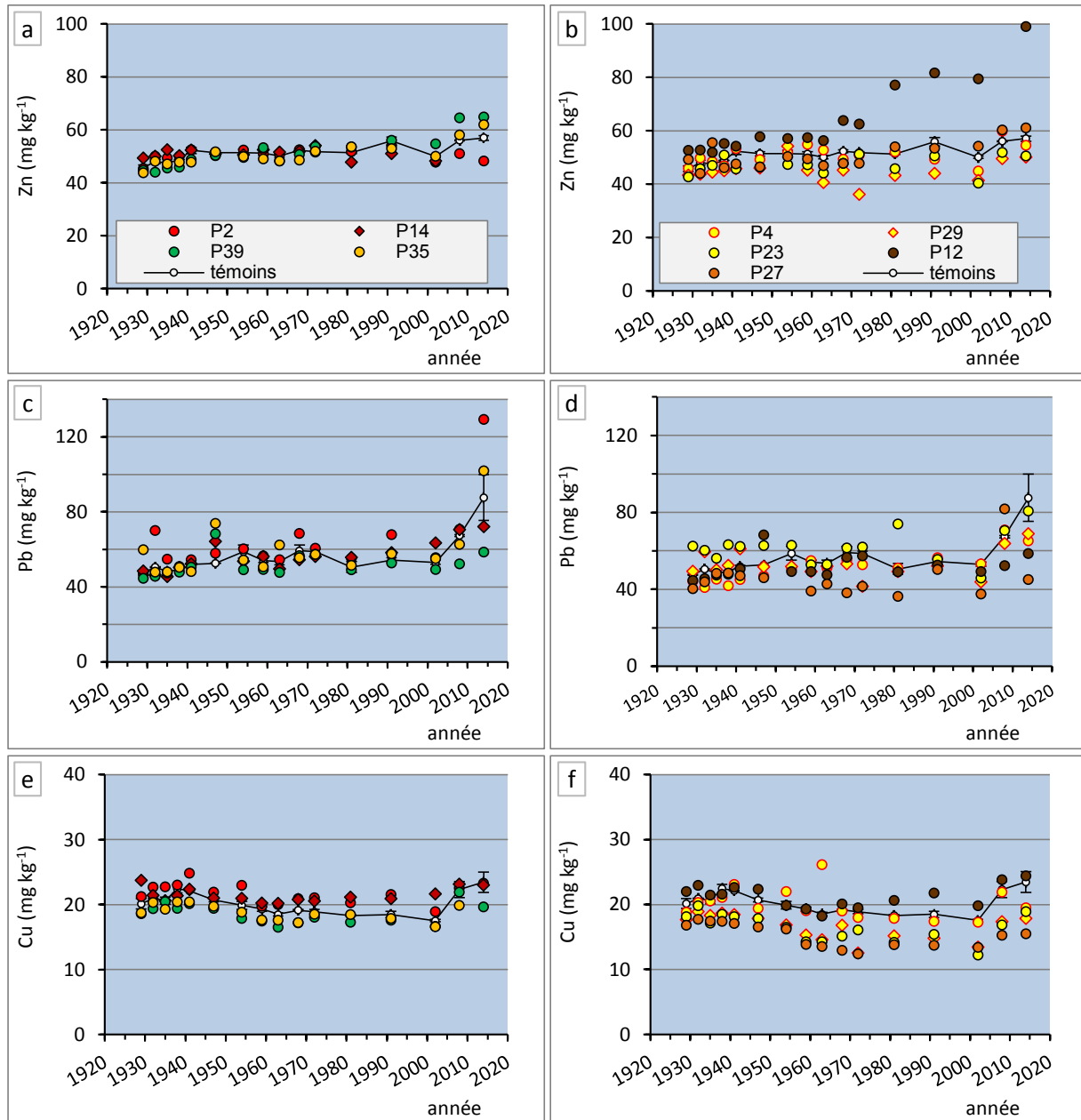


Tableau 1 - Schéma simplifié de la détermination par DRX des principaux minéraux argileux (espèces simples) dans un sol de loëss, à l'aide de tests de comportement. Te : tétraèdre, Oc : octaèdre, d : épaisseur basale du feuillet (nanomètres) en fonction de différents types de préparations des argiles : saturation cationique, gonflement ou chauffage. D'après Robert (1975) et Thiry et al. (2013).

Table 1 - Simplified scheme of detection by X-ray diffraction of main clay minerals in a loess Luvisol. Te: tetrahedron; Oc: octahedron; d(001); basal thickness of clay sheets (nanometres) under different clay treatments (cation saturation, swelling by ethylene-glycol (EG), heating). Compiled after Robert (1975) and Thiry et al. (2013).

nom	symbole	structure	d(001) feuillets élémentaires (nm)					
			Ca(N)	Ca(N)+EG	K(N)	K(N)+EG	110°C	550°C
kaolinite	K	Te-Oc	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	-
illite (mica)	I (M)	Te-Oc-Te	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
vermiculite	V	Te-Oc-Te	1,4	1,4	1,0	1,0	1,0	1,0
smectite	S	Te-Oc-Te	1,4	≥ 1,7	1,0	1,7	1,0	1,0
'Intergrade'	V(S)-Al	Te-Oc-Te	1,4	1,4	1,4	1,4	1,2 - 1,4	1,0 - 1,2
chlorite	Ch	Te-Oc-Te-Oc	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

les sols sous engrais ammoniacaux s'élargissent notablement en se déplaçant vers les petits angles, notamment pour le traitement phosphate di-ammonium : l'effet principal de l'acidification sur les argiles consisterait donc en une réduction de la taille des particules. Toutefois, on n'observe pas de disparition de phases minéralogiques et les teneurs en argile dans les traitements 'acides', analysées après une dispersion appropriée (figure 4), sont parmi les plus élevées l'ensemble des traitements (van Oort et al., 2016, 2017). À cause de leur petite taille et grande réactivité de surface, les argiles sont communément considérées comme des indicateurs privilégiés de processus d'évolutions pédogénétiques (van Breemen et Buurman, 2013 ; Pédro, 2018). Dans le cas des sols limoneux de loëss, la fraction argileuse n'est peut-être pas le meilleur indicateur de l'impact des conditions acides engendrées par la fertilisation ammoniacale.

Les limons fins

Mis à part les particules les plus fines de minéraux secondaires dans les fractions argileuses des sols, certains minéraux primaires des fractions limoneuses peuvent être également sujets à l'altération dans les conditions acides, comme déjà démontré dans un Luvisol dégradé issu de loëss (Hardy et al., 1999).

À la suite de fractionnements granulométriques classiques d'argiles, de limons et de sables, la fraction de limons fins (2-20 µm) a été reprise et séparée en trois sous-fractions : 2-5, 5-10 et 10-20 µm par sédimentations répétées en allonge, jusqu'à épuisement. Des dépôts orientés des sous-fractions ont été préparés afin de privilégier l'orientation des phyllosilicates selon le plan d(001), et les amphiboles selon leur plan de clivage principal d(110) (Oberti et al., 2018), cf. tableau 1. Des analyses en DRX de la fraction 2-5 µm sont présentées dans la figure 16 pour les quatre traitements. Dans le traitement CaCO₃ (P39), le diagramme de DRX montre des pics de diffraction distincts de la chlorite (d(001) à 1,41 nm, d(002) à 0,707 nm, d(003) à 0,470 nm),

du mica (muscovite/biotite) (d(001) à 1,0 nm, (d(002) à 0,5 nm), de la hornblende à 0,842 nm, et de feldspaths à 0,637 nm. Dans le témoin (P9), les mêmes pics sont bien visibles, mais diminuent d'intensité dans le traitement sulfate d'ammonium (P2). Enfin, dans le traitement phosphate di-ammonium (P14), les pics de diffraction de la chlorite (notamment d(001) et d(003)) et de la hornblende ont pratiquement disparu (figure 16). Si un faible signal à 0,7 nm reste visible, celui-ci peut traduire la présence de la kaolinite (d(001) à 0,71 nm). Les pics à 1,0 et 0,5 nm persistent dans tous les traitements, indiquant la présence de la muscovite. Cependant, la baisse de leurs intensités dans les traitements 'acides' laisse supposer que les minéraux micacés comportent également de la biotite. L'analyse des deux autres fractions 5-10 et 10-20 µm révèle des évolutions similaires (van Oort, 2018). Les sols de loëss en France comportent, outre la présence prédominante de quartz, des quantités appréciables de phyllosilicates (chlorite, muscovite, biotite), de feldspaths, calcosodiques et potassiques, ainsi que de quantités mineures d'amphiboles, comme la hornblende magnésienne (Jamagne, 1973). En 1938, Goldich proposa un classement de groupes de minéraux selon leur résistance à l'altération (figure 17), montrant que les minéraux ferromagnésiens et feldspaths calciques sont les plus altérables. Dans ce diagramme, la stabilité des chlorites ferromagnésiennes se situerait entre la hornblende et la biotite (Jackson et Sherman, 1953). Ce diagramme, quelque peu « théorique » par rapport aux temps courants de la pédogenèse, prend toute sa signification en considérant les travaux de Lasaga (1984) sur les durées de dissolution d'un millimètre cube de minéraux en conditions contrôlées (tableau 2). Ces résultats signifient que la durée d'expérimentation des 42 parcelles est compatible avec celle de l'altération des minéraux les moins résistants. Dans le cas des sols des 42 parcelles, fortement appauvris en matières organiques, les compositions minéralogiques des fractions limoneuses des traitements ammoniacaux témoignent d'une

Figure 14 - Composition minéralogique des fractions argileuses (< 2 μm) d'horizons de surface de sols (échantillon de 2014); a) P39: carbonate de calcium; b) P9: témoin; c) P2: sulfate d'ammonium; d) P14: phosphate di-ammonium. Diagrammes sur pâtes orientées après traitements CaCl_2 (N), KCl (N), ou Ethylène Glycol (Ca-EG) et des tests de chauffage à 110, 200, 250 et 550 °C.

Figure 14 - Mineralogical composition of clay fractions (< 2 μm) from surface horizons (samples from 2014). a) calcium carbonate (P39); b) reference (P9); c) ammonium sulphate (P2); d) di-ammonium phosphate (P14). Analyses were performed on oriented clay pastes after cation saturation with a CaCl_2 (N) or KCl (N), Ethylene-Glycol solvation, or heating to 110, 200, 250, and 550 °C.

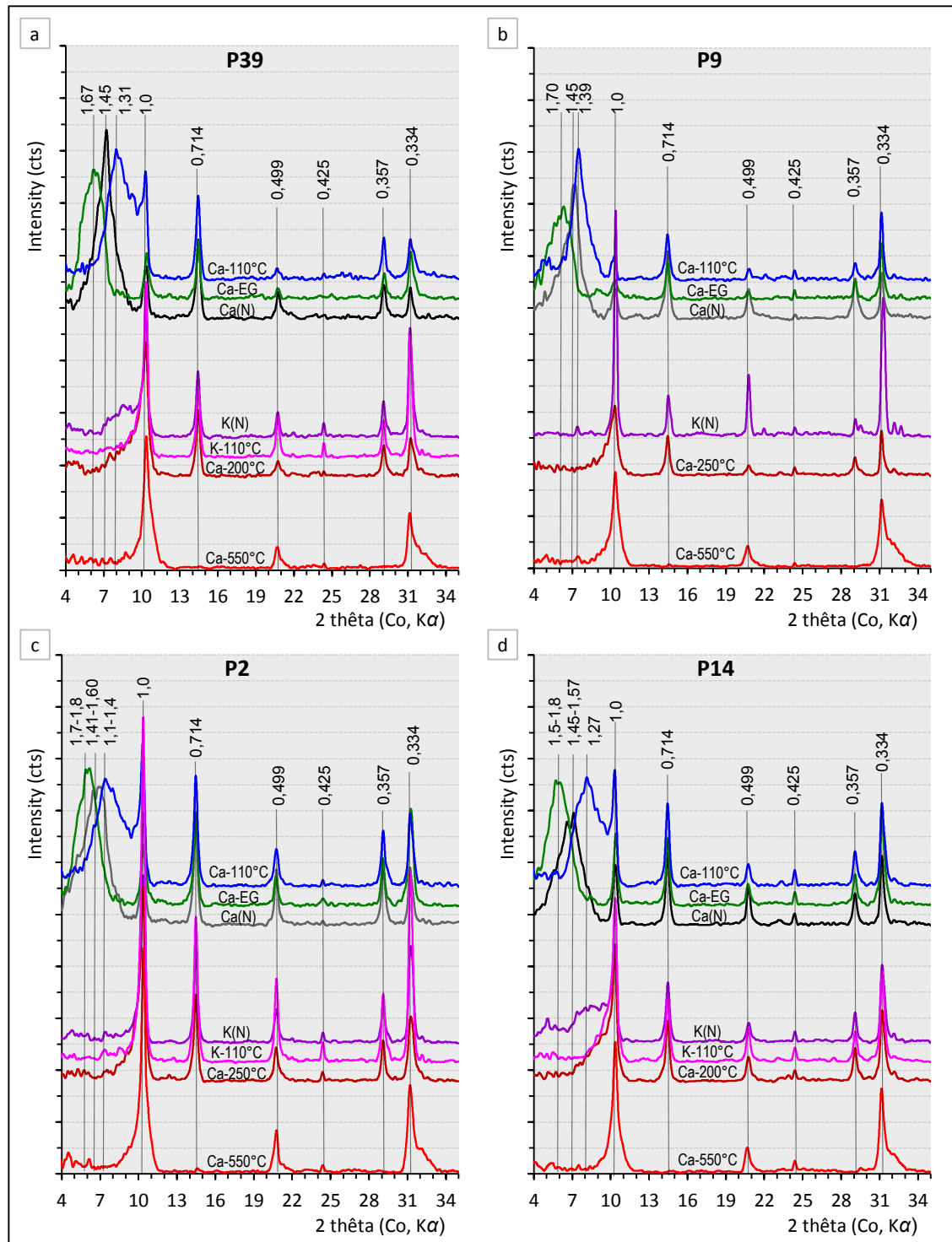
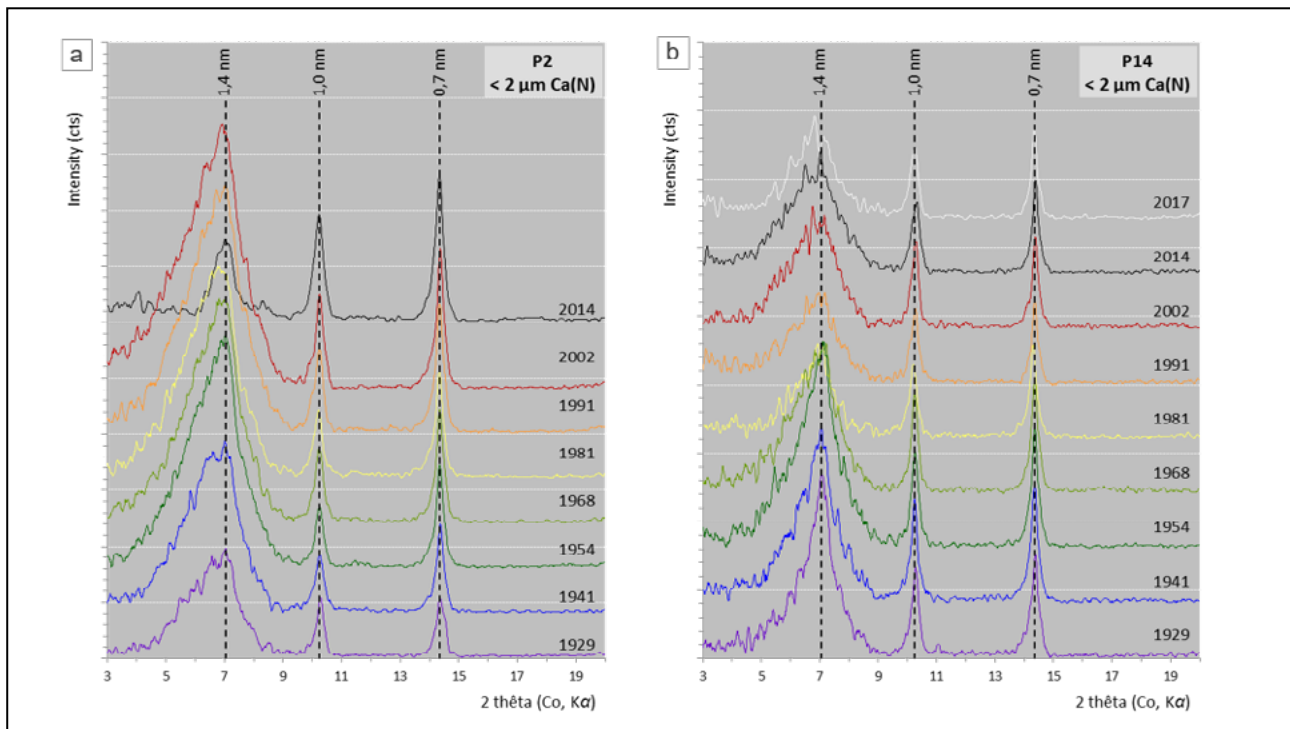


Figure 15 - Diagrammes de diffraction-X des fractions argileuses extraites d'échantillons de la collection historique, pour les traitements sulfate (a) et phosphate (b) d'ammonium. Saturation Ca(N), après extractions au dithionite-citrate-bicarbonate des formes libres de Fe et d'Al (Mehra et Jackson, 1960) ; pâtes orientées sur lames de verre, séchées à l'air.

Figure 15 - X-ray diffraction patterns of clays fractions extracted from historical soil samples from the sulphate (a) and phosphate (b) ammonium plots. Ca(N) saturation, after removal of free iron and aluminium oxyhydroxydes using a dithionite-citrate-bicarbonate (Mehra and Jackson, 1960), oriented air-dried clay paste samples.



dissolution partielle des minéraux primaires, ferromagnésiens (phyllosilicates et amphiboles) et feldspaths calciques. Ces résultats, en parfait accord avec les données des volets pédogéochimiques, supposent une diminution importante de la capacité neutralisante d'acidité des sols et signalent l'enclenchement d'un processus d'acidolyse. La déstabilisation des réseaux cristallins entraîne la réduction de la taille des particules (microdivision) et alimenterait ainsi la fraction argileuse. Un tel processus permet d'expliquer l'absence de diminution des teneurs en argile dans les traitements 'acides' sous fertilisations ammoniacales (figure 3,4). Cependant, dans le cas de fertilisation avec du phosphate di-ammonium, l'anion phosphate exerce un fort pouvoir complexant sur les cations libérés au cours de la dissolution minérale, notamment Fe^{3+} et Al^{3+} . Dans ces conditions très acides, le phosphate semble jouer un rôle comparable à celui des acides organiques dans les Podzosols (Robert *et al.*, 1979, 1987, Righi et Chauvel, 1987). En profondeur, des accumulations importantes de phosphore, de manganèse et de fer ont été déterminées, mais aussi de Cd et de Pb, notamment entre 30 et 50 cm (van Oort *et al.*, 2020). Ainsi, on assiste dans ce traitement à une forme originale de l'acido-complexolyse, processus prédominant de la podzolisation (Pédro,

2018), où le vecteur de migration des complexes métalliques est l'anion phosphate. Ce processus conduit à une dissolution quasi-totale des minéraux ferromagnésiens altérables (phyllosilicates et amphiboles) en surface, où le pH est inférieur à 4 jusqu'à 40 cm de profondeur (van Oort *et al.*, 2020). Notons que dans les sols de loess, les minéraux ferromagnésiens et feldspaths constituent l'essentiel de la réserve naturelle en nutriments minéraux, éléments majeurs et oligoéléments.

La figure 18 présente l'évolution chronologique de la composition minéralogique des fractions de limons fins (2-5, 5-10 et 10-20 μm) du traitement phosphate di-ammonium (P14) pour 9 années entre 1929 et 2017. Pour chaque fraction, l'intensité des diagrammes est proportionnelle à une même intensité de la raie à 0,425 nm du quartz. Les diagrammes de DRX révèlent une diminution d'intensité des principales raies de diffraction $d(001)$, $d(002)$, $d(003)$ et $d(004)$ de la chlorite (à 1,41, 0,707, 0,470 et 0,352 nm) et ce, pour les trois fractions de limons fins. Par ailleurs, la raie d'amphibole à 0,842 nm a quasiment disparu en 2017. En revanche, les deux réflexions de micas, à 1,0 et 0,5 nm, montrent moins de changement d'intensité, attestant du caractère peu altérable de la muscovite, minéral non-ferromagnésien

Figure 16 - Diagrammes de diffraction des rayons-X sur dépôts orientés de la fraction 2-5 μm . Echantillons d'horizons de surface, prélevés en 2014. Ch : chlorite, M : muscovite/biotite, H : hornblende, F : feldspath.

— carbonate de calcium (P39) ; — témoin (P9) ; — sulfate d'ammonium (P2) ; — phosphate di-ammonium (P14).

Figure 16 - X-ray diffraction patterns performed on oriented deposits of 2-5- μm -fractions from surface horizon samples collected in 2014. Ch: chlorite, M: muscovite/biotite, H: hornblende, F: feldspar.

— calcium carbonate (P39); —reference (P9); — ammonium sulfate (P2); — di-ammonium phosphate (P14).

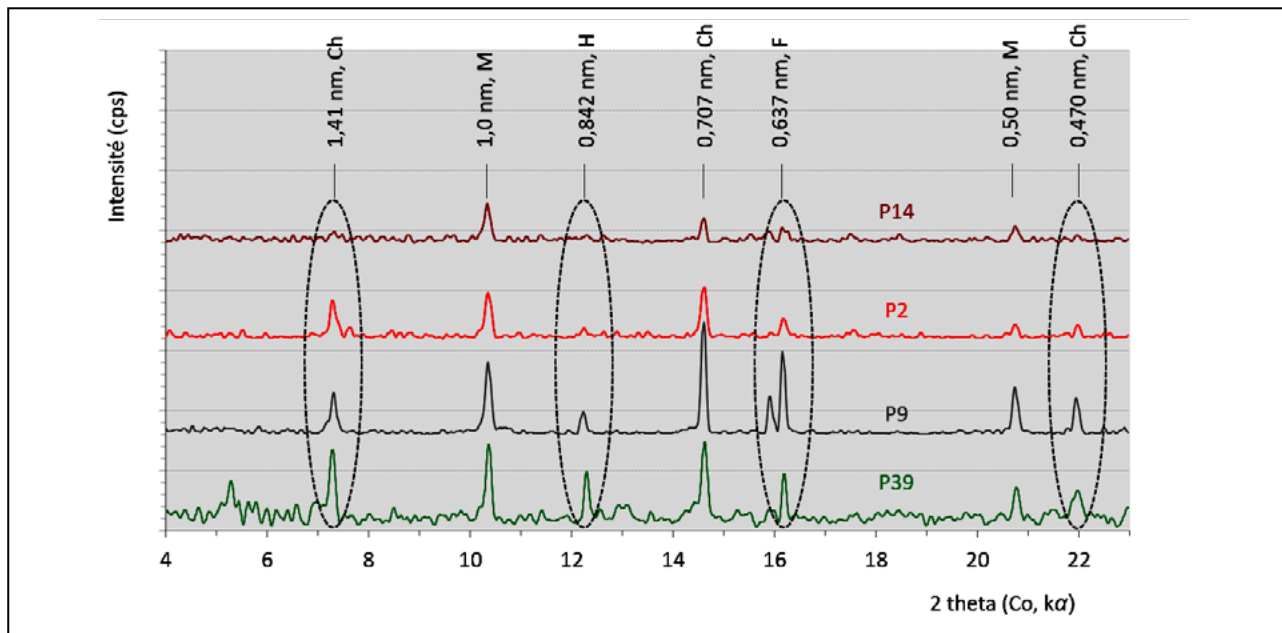


Figure 17 - Séquence de stabilité des minéraux ferromagnésiens (en rouge) et des feldspaths (en vert), d'après Goldich (1938).

Figure 17 - Weathering stability sequence for ferromagnesian minerals (in red) and for feldspars (in green), after Goldich (1938).

Labile	olivine.....	plagioclases Ca
	augite.....	plagioclases Ca-Na
	hornblende.....	plagioclases Na-Ca
	biotite.....	plagioclases Na
	feldspaths alcalins K	
	muscovite	
Résistant	quartz

Tableau 2 - Durée de vie moyenne d'un cristal de 1 mm de diamètre, 25°C, pH=5 (Lasaga, 1984).

Table 2 - Average time for dissolution of a 1-mm size crystal at 25°C and pH 5; (Lasaga, 1984).

Minéral	Durée (années)
Feldspath Ca (anorthite)	112
Feldspath Na (albite)	80 000
Feldspath K (microcline)	520 000
Mica (muscovite)	2 700 000
Quartz	34 000 000

(figure 17). Si un processus de dissolution minérale a logiquement débuté dès lors que le pH s'approche de 4, ce qui se produit dans le cas du traitement phosphate di-ammonium dans les années 1960-1970 (figure 5a), des effets appréciables ne sont visibles dans les diagrammes de DRX que depuis une ou deux décennies, *grosso modo* depuis les années 2000.

Dans les sols, le contrôle des équilibres géochimiques est exercé par différentes phases organiques et minérales des sols. En absence de carbonates et avec de très faibles quantités de matières organiques, l'acidification semble aujourd'hui principalement tamponnée par les aluminosilicates (Bolt and Bruggenwert, 1976 ; van Breemen and Burman, 2013). Le décalage de trois à

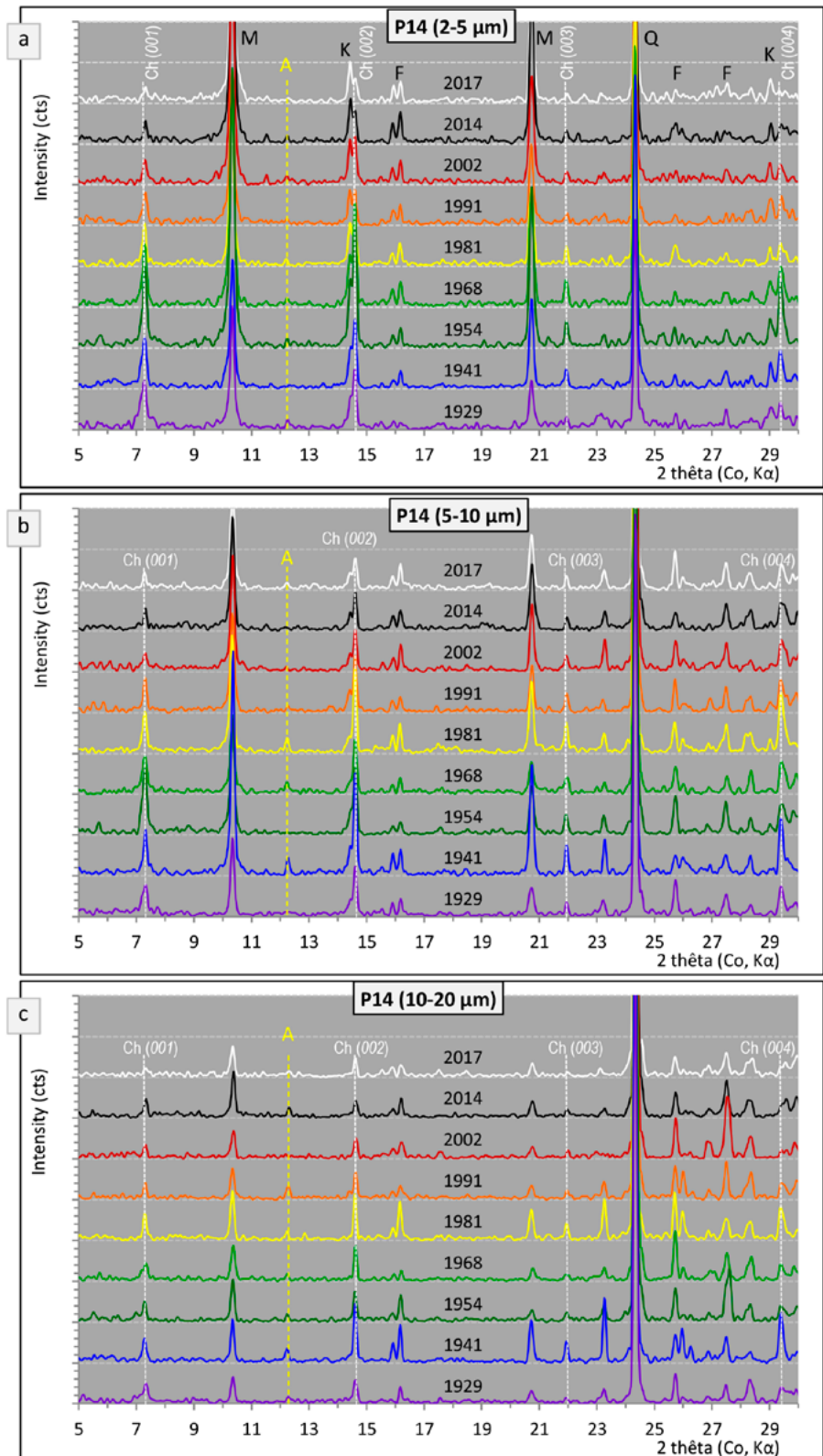
quatre décennies entre le moment où le pH atteint 4 et la détection d'impacts de dissolution minérale en DRX pourrait donc correspondre à l'épuisement du pouvoir neutralisant les flux de protons de certaines phases minéralogiques altérables, comme le pôle calcique des feldspaths calcosodiques, ou encore l'amphibole ferromagnésienne de type magnésiohornblende. Une telle hypothèse suppose que les impacts de la fertilisation ammoniacale sont entrés dans un nouveau cycle

Figure 18 - Chronologie d'évolution des principaux pics de diffraction des minéraux ferromagnésiens dans les fractions 2-5 μm (a), 5-10 μm (b), et 10-20 μm (c) du traitement phosphate di-ammonium (P14). Analyses sur dépôts orientés pour 9 années depuis 1929.

Ch : chlorite ($d(001)$, $d(002)$, $d(003)$ et $d(004)$) ; M : mica ; K : kaolinite ; A : amphibole (hornblende) ; F : feldspath ; Q : quartz.

Figure 18 - Chronology of diffraction peak intensities for ferromagnesian minerals in fine silt fractions 2-5 μm (a), 5-10 μm (b), and 10-20 μm (c) of the di-ammonium phosphate treatment (P14). Analyses made on oriented deposits for 9 years since 1929.

Ch: chlorite; M: mica; K: kaolinite; A: amphibole (hornblende); F: feldspar; Q: quartz.



d'altération. L'ensemble des résultats pédogéochimiques et minéralogiques a nourri des pistes de recherches novatrices, actuellement explorées.

LA FERTILISATION, MOTEUR D'ACCÉLÉRATION DE LA PÉDOGÉNÈSE ?

Les collections historiques d'échantillons d'essais agronomiques de longue durée offrent une opportunité unique pour apprécier les impacts des activités anthropiques sur l'environnement. Ainsi, la collection de l'essai des 42 parcelles permet d'étudier l'évolution de paramètres édaphiques, géochimiques et minéralogiques d'un Néoluvisol de loëss, sous l'impact d'apport d'engrais et d'amendements basiques ou organiques durant près d'un siècle, un temps de recul rarement pris en compte dans les études environnementales.

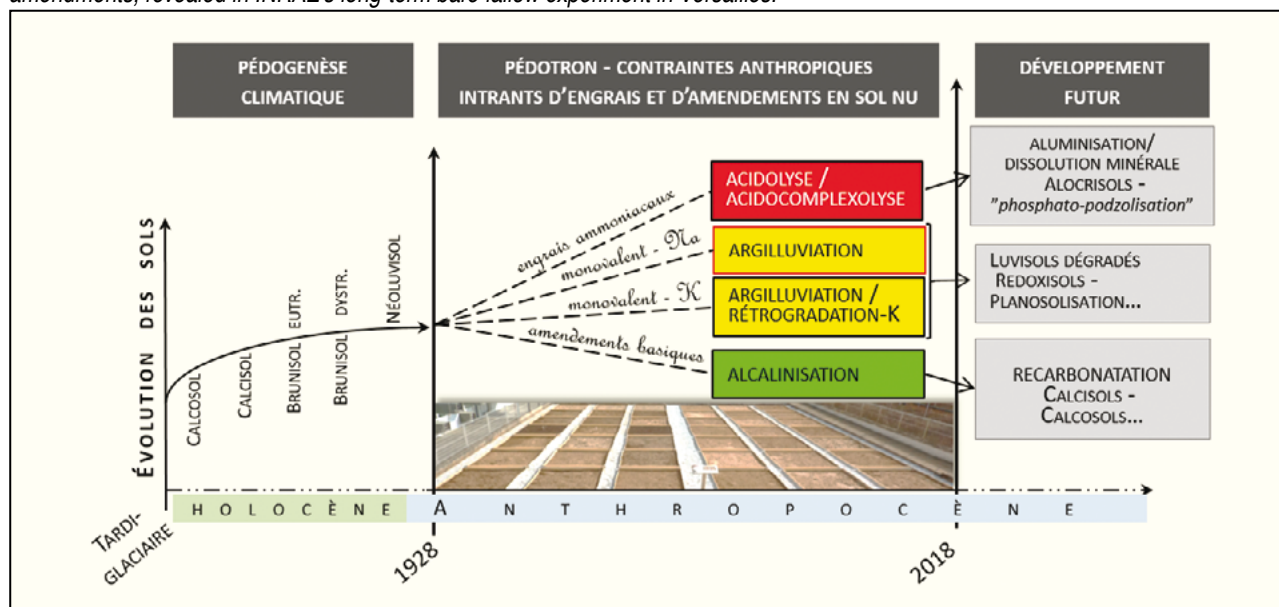
La perte progressive en matières organiques du sol, qui génère une acidification rapide et une forte diminution de la CEC, accentue les évolutions contraintes par la fertilisation. La perte d'activité biologique associée à l'absence d'une végétation et de restitutions de matières organiques fraîches, joue aussi certainement un rôle. En Europe de l'Ouest, les sols utilisés en agriculture intensive ont vu leurs stocks de carbone organique fortement baisser au cours de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle (Arrouays *et al.*, 2002) pour atteindre des concentrations d'environ 10-15 g.kg⁻¹ de C organique, des taux qui s'approchent progressivement de ceux déterminés aujourd'hui en surface des sols des 42 parcelles (5-10 g.kg⁻¹).

Le choix des concepteurs de l'expérimentation des 42 parcelles d'apporter toujours les mêmes traitements aux mêmes endroits, conjugué à la conduite des sols en jachère nue, a eu pour effet d'exacerber l'action des fertilisants par rapport aux sols d'agro-systèmes cultivés, conformément aux objectifs initiaux (Burgevin et Hénin, 1939). De ce fait, le dispositif des 42 parcelles revêt un intérêt unique de « lanceur d'alerte », eu égard des risques de dégradation qui menacent les sols agricoles sous culture intensive. Le rôle des matières organiques sur le pouvoir tampon étant estompé, les impacts de la fertilisation sur la composition et les propriétés des sols deviennent dès lors clairement perceptibles. Les impacts d'apports continus de fertilisants sont aujourd'hui à l'origine de voies divergentes d'évolution de la pédogenèse (figure 19) :

- dans les traitements 'acides' (fertilisation ammoniacale), un processus d'acidolyse conduit à la dissolution partielle de minéraux ressources qui constituent la réserve naturelle en nutriments minéraux, majeurs et oligoéléments. Les impacts se traduisent par la libération du fer et une forte aluminisation du milieu (figure 8), et une importante perte en cations, notamment bivalents (Ca, Mg), aussi bien en termes d'échangeable que de teneur totale (figures 7, 9). Cependant, sous apport prolongé de phosphate di-ammonium, un processus d'acidocomplexolyse semble se développer, dans lequel l'anion phosphate agirait comme un agent complexant fort de cations libérés lors de l'altération minérale (Al, Fe, Mg...) et conduisant à la dissolution complète de phyllosilicates et amphiboles. Le transfert sous forme colloïdale de complexes 'cations métalliques-phosphates'

Figure 19 - Esquisse d'étapes d'évolutions pédologiques, passées, actuelles, et futures d'un Néoluvisol de loëss sous l'effet d'apports continus d'engrais et d'amendements, révélé dans le dispositif des 42 parcelles d'INRAE à Versailles.

Figure 19 - Outline of past, current and future steps of soil development in a Cambic loess Luvisol under continues inputs of fertilizers and amendments, revealed in INRAE's long-term bare fallow experiment in Versailles.



est probable au vu du profil de concentration du phosphore et la présence de nombreux revêtements ferro-manganeux entre 30 et 60 cm de profondeur (van Oort *et al.*, 2020). Dans ces conditions, une voie originale d'évolution pédologique se dessine qui s'apparente à celle de la podzolisation, où l'anion phosphate remplace le rôle des acides organiques dissouts, que l'on pourrait désigner comme « phosphato-podzolisation ». Par ailleurs, dans des sols acides forestiers, en conditions naturelles et sur des matériaux comparables, les travaux de Brahy *et al.* (2000) font référence à une « podzolisation de surface », le milieu étant trop riche en Al pour permettre une migration des matières organiques dissoutes sur de grandes distances. Il est clair que l'évolution des sols en conditions acides et en présence de phosphate nécessite des recherches supplémentaires. Enfin, les résultats pédogéochimiques et minéralogiques concordent pour indiquer que les effets de l'acidification s'accroissent depuis le début des années 2000.

- **dans les traitements 'monovalents'**, les pertes considérables en argile dans les 25 premiers cm des sols (estimées en 2014 à environ 15 à 20 kg.m⁻², van Oort *et al.*, 2017) témoignent de l'amplification considérable du processus d'argilluviation depuis les années 1960, au moment où les teneurs en matières organiques ont fortement diminué (*figure 2*) et où les proportions de Na ou K au sein de la garniture cationique ont atteint environ 10 % (*figure 7*). Aujourd'hui, l'indice de différenciation dans les sols varie de 2,2 sous apport d'engrais sodique (P4) à 1,8 et 1,7 sous apport d'engrais potassique (P29 et P23, respectivement). En poursuivant les pratiques de fertilisation, ce processus conduirait à la formation de Luvisols-dégradés, pouvant prendre à terme un caractère planosolique.

- **dans les traitements 'alcalins'**, le complexe d'échange est saturé en calcium, et ce sur la quasi-totalité du solum (van Oort *et al.*, 2020). L'horizon de surface des sols amendés avec du CaO ou du CaCO₃ renferme aujourd'hui environ 2 % de carbonate (van Oort, 2018). Des études micromorphologiques ont montré la présence de ces carbonates sous la forme de précipitations dans des espaces inter-agrégat (van Oort *et al.*, 2016) qui augmentent la stabilité structurale de ces sols (Paradelo *et al.*, 2016). Ces résultats indiquent un processus de récarbonatation secondaire des sols.

Les 17 modalités de traitements, expérimentées depuis 90 ans dans les 42 parcelles, ont généré 17 différentes voies d'évolution de la composition et des propriétés des sols, dont l'ampleur n'a sans doute pas été imaginée en début de l'expérimentation dans les années 1920. Dans la continuité des trois précédents articles (van Oort *et al.*, 2016, 2017, 2020), le présent travail a permis de caractériser les processus d'évolution des sols dans les ambiances physicochimiques contrastées induites par les traitements, et d'en esquisser les chronologies. Il reste cependant encore de nombreuses relations 'cause/effet' à explorer. Pour cela, la poursuite de l'essai patrimonial des 42 parcelles d'INRAE à Versailles doit être garantie après le déménagement

de l'Unité EcoSys sur le campus de l'université Paris-Saclay en 2022, afin de continuer à offrir à la recherche française et internationale des opportunités pour mener des études environnementales sur le long-terme.

REMERCIEMENTS

Nous exprimons, ici encore, notre reconnaissance à tous les « anciens », qui ont assuré l'entretien du dispositif, les apports d'engrais et d'amendements, le bêchage, le désherbage, les prélèvements d'échantillons, et leurs préparation, conditionnement et archivage. Aujourd'hui à l'Unité EcoSys, ces activités sont principalement assurées par Sébastien Breuil (merci Seb pour ton implication). Le présent travail est le fruit des efforts constants de tous qui durent depuis plus de 9 décennies. Les travaux ont bénéficié d'aides du département Environnement et Agronomie d'INRAE (dotation exceptionnelle en 2013, Pari Scientifique 2016-2018), et de l'Ademe (Contrat Inra-Ademe n° 14-60-C0064). Remigio Paradelo remercie le Ministère Espagnol d'Economie et Compétitivité (MINECO) pour le soutien financier « *Ramón y Cajal* » (Contrat RYC-2016-19286). Un grand merci à Sophie Cornu et un lecteur anonyme, pour la qualité de leur relecture et les nombreux commentaires et propositions constructives qui ont permis d'améliorer le manuscrit. Enfin, nous adressons des remerciements particuliers Florence Héliers et à Nicole Cornec, pour leur remarquable travail de relecture finale et de mise en forme !

BIBLIOGRAPHIE

- Afnor, 2004 - Evaluation de la qualité des sols. 1. Méthodes d'analyse chimique. Afnor, Saint Denis La Plaine, France.
- Arrouays D., Balesdent J., Germon J.C., Jayet P.A., Soussana J.F., Stengel P., 2002 - Contribution à la lutte contre l'effet de serre, Stocker du carbone dans les sols agricoles de France ? Rapport d'expertise scientifique de l'INRA à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Editeurs scientifiques, 334 p.
- Balesdent J., Besnard E., Arrouays D., Chenu C., 1998 - The dynamics of carbon in particle size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. *Plant and Soil*, 201, 49-57.
- Barré P., Eglin T., Christensen B.T., Ciais P., Houot S., Kätterer T., van Oort F., Peylin P., Poulton P.R., Romanenkov V., Chenu C., 2010 - Quantifying and isolating stable carbon using long-term bare fallow experiments. *Biogeosciences*, 7, 3839-3850.
- Barré P., Plante A.F., Cécillon L., Lutfalla S., Baudin F., Bernard S., Christensen B.T., Fernandez J.M., Houot S., Kätterer T., Le Guillou C., Macdonald A., van Oort F., Chenu C., 2016 - The energetic and chemical signatures of persistent soil organic matter. *Biogeochemistry*, 130, 1-12.
- Barré P., Quénéa K., Vidal A., Cécillon L., Christensen B. T., Kätterer T., Macdonald A., Petit Plante A.F., van Oort F., Chenu, C., 2018 - Microbial and plant-derived compounds both contribute to persistent soil organic carbon in temperate soils. *Biogeochemistry*, 14 (1), 81-92.
- Bartoli F., Burtin G., Herbillon A.J., 1991 - Disaggregation and clay dispersion of Oxisols: Na resin, a recommended methodology. *Geoderma*, 49, 301-3017.

- Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M., 1978 - Soil Chemistry. Basic elements. Developments in Soil Science 5A. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 281 p.
- Boulaïne J., 1995 - Quatre siècles de fertilisation. Première partie. Étude et Gestion des Sols, 2, 201-211.
- Brahay V., Titeux H., Delvaux B., 2000 - Incipient podzolization and weathering caused by complexation in a forest Cambisol on loess as revealed by a soil solution study. European Journal of Soil Science, 51, 475-484.
- van Breemen N., Buurman P., 2013 - Soil Formation. Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- van Breemen N., Mulder J., Driscoll C.T., 1983 - Acidification and alkalization of soils. Plant and Soil, 75, (3) 283-308.
- Burgevin H., Hénin S., 1939 - Dix années d'expériences sur l'action des engrais sur la composition et les propriétés d'un sol de limon. Annales Agronomiques, 9, 771-799.
- Cécillon L., Baudin F., Chenu C., Christensen B.T., Houot S., Kätterer T., Lutfalla S., Macdonald A., van Oort F., Plante A.F., Savignac F., Soucémariadin L., Barré P., 2018 - A model based on Rock-Eval thermal analysis to quantify the size of the centennially persistent organic carbon pool in temperate soils. Biogeosciences, 15, 2835-2849.
- Charlet L., Schlegel M. L., 1999 - La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particule. C.R. de l'Académie d'Agriculture de France, 85, 7-24.
- Ciesielski H., Sterckeman T., 1997 - Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. Agronomie, 17, 1-7.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F., 2003 - Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. Colloids and Surfaces, 217, 11-19.
- Cornu S., Montagne D., Bogner C., Montanarella L., 2020 - Editorial: Soil Evolution and Sustainability. Frontiers in Environmental Science, 8, 23.
- Cornu S., Montagne D., Hubert F., Barré P., Caner L., 2012 - Evolution rapide des argiles des sols sous l'impact des activités humaines. C.R. Geosciences, 344, 747-757.
- Cornu S., Quénard L., Cousin I., Samouëlian A., 2014 - Experimental approach of leaching: Quantification and mechanisms. Geoderma, 231, 357-370.
- Eeckman J.P., Laudelout H., 1961 - Chemical Stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. Kolloid Zeitschrift, 178, 99-107.
- Espiau P., Pedro G., 1983 - Etude du phénomène de ferrolise par voie expérimentale. Production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux. Science du Sol, 3, 173-184.
- Goldich S.S., 1938 - A study in rock weathering. Journal of Geology, 46, 17-58.
- Hardy M., Jamagne M., Elsass F., Robert M., Chesneau D., 1999 - Mineralogical development of the silt fractions in a podzoluvisol on loess in the Paris Basin (France). European Journal of Soil Science, 50, 443-456.
- Jackson M.L., Sherman G.D., 1953 - Chemical weathering of mineral in soils. Advances in Agronomy, 5, 219-318.
- Jamagne M., 1973 - Contribution à l'étude pédogénétique des formations loessiques du Nord de la France. Thèse d'Etat, Faculté des Sciences Agronomiques de l'Etat, Gembloux (Belgique), 445 p.
- Jamagne M., 2011 - Grands paysages pédologiques de France. Éditions Quæ, Versailles, 535 p.
- Julien J-L., Turpin A., 1999 - Surfaces réactives et raisonnement de quelques propriétés chimiques des sols acides. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France, 85, 25-35.
- Kögel-Knabner I., Kleber M., 2011 - Mineralogical, Physicochemical, and Microbiological Controls on Soil Organic Matter Stabilization and Turnover. In: Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts, Second Edition; CRC Press. 830 p.
- Lasaga A.C., 1984 - Chemical kinetics of water-rock interactions. Journal of Geophysical Research, 89, 4009-4025.
- Lefèvre R., Barré P., Moyano F.E., Christensen B.T., Bardoux G., Eglin T., Girardin C., Houot S., Kätterer T., van Oort F., Chenu C., 2014 - Higher temperature sensitivity for stable than for labile soil organic carbon - Evidence from incubations of long-term bare fallow soils. Global Change Biology, 20, 633-640.
- Lutfalla S., Abiven S., Barré P., Wiedemeier D.B., Christensen B.T., Houot S., Kätterer T., Macdonald A., van Oort F., Chenu C., 2017 - Pyrogenic carbon lacks long-term persistence in temperate arable soils. Frontiers in Earth Science, 5 (96), 1-10.
- Menichetti L., Houot S., van Oort F., Kätterer T., Christensen B.T., Chenu C., Barré P., Vasilyeva N., Ekblad A., 2015 - Increase in soil stable carbon isotope ratio relates to loss of organic carbon: results from five long-term bare fallow experiments. Oecologia, 177, 811-821.
- Monna F., van Oort F., Hubert P., Dominik J., Bolte J., Loizeau J.L., Labanowski J., Lamri J., Petit C., Le Roux G., Château C., 2009 - Modelling of ¹³⁷Cs migration in soils using an 80-years soil archive. Role of fertilizers and agricultural amendments. Journal of Environmental Radioactivity, 100, 9-16.
- Montagne D., Cousin I., Cornu S., 2013 - Dégradation morphologique et agriculture : quantification des évolutions pédologiques à court terme sous contraintes anthropiques. Étude et Gestion des Sols, 20, 137-149.
- Oberti R., Boiocchi M., Hawthorne F.C., Marco C.E., (2018) - Magnesi-hornblende from Lüderitz, Namibia: mineral description and crystal chemistry. Mineralogical Magazine, 82(6), 1253-1259.
- van Oort F., 2018 - Cinétique Centenaire d'Évolution de Propriétés de Sols de Löss fertilisés et appauvris en matières organiques. Etat des lieux de 85 ans d'expérimentation d'impacts de fertilisation sur les sols de limon dans le dispositif des 42 parcelles à l'INRA de Versailles (1929-2014). 136p. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/rapport-cinetique-centenaire-evolution-proprietes-sols-loess-cicesol-2018.pdf>
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Baize D., Foy, E., Guérin, A., 2020 - En direct de l'essai patrimonial des 42 parcelles d'INRAE de Versailles : les impacts de fertilisations centenaires en profondeur du Néoluvisol de loess. Étude et Gestion des Sols, 27, 163-187.
- van Oort F., Paradelo R., Proix N., Breuil S., Delarue G., Trouvé A., Baize D., Monna F., Richard A., 2017 - Arsenic et Vieilles Parcelles. Etats et bilans géochimiques dans l'horizon de surface d'un Néoluvisol de loess nu, avec ou sans apports de matières fertilisantes depuis 1928. Étude et Gestion des Sols, 24, 99-126.
- van Oort F., Proix N., Paradelo R., Delarue G., Breuil S., Baize D., Richard A., 2016 - Dernières nouvelles de 42 vieilles parcelles - Indicateurs d'évolutions pédologiques infra-centenaires dans un sol limoneux nu, sous contrainte d'applications continues de matières fertilisantes. Étude et Gestion des Sols, 23, 143-162.
- Orsini L., Rémy J-C., 1976 - Utilisation du chlorure de cobalthexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. Science du Sol, 4, 269-275.
- Paradelo R., van Oort F., Barré P., Chenu C., 2016 - Soil organic matter stabilization at the pluri-decadal scale: Insight from bare fallow soils with contrasting physicochemical properties and macrostructures. Geoderma, 275, 48-54.
- Paradelo R., van Oort F., Chenu C., 2013 - Water dispersible clay in bare fallow soils after 80 years of continuous fertilizers addition. Geoderma, 200-201, 40-44.
- Pédro G., 2018 - Les couvertures superficielles des espaces continentaux de la terre ? Regards sur les inégalités territoriales naturelles de la planète. AFES, Orléans, 170 p.
- Pernes-Debuyser A., 2003 - Différenciation des propriétés du sol par des apports d'engrais et d'amendements. Cas de l'essai de longue durée des 42 parcelles (Versailles). Thèse de l'Université de Bourgogne, 150 p.
- Pernes-Debuyser A., Pernes M., Velde B., Tessier D., 2003 - Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France). Clays and Clay Minerals, 51, 577-584.

- Pernes-Debuysier A., Tessier D., 2002 - Influence de matières fertilisantes sur les propriétés des sols : cas des 42 parcelles de l'INRA à Versailles. *Étude et Gestion des Sols*, 9, 177-186.
- van Riemsdijk W.H., Lyklema J., 1980 - The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphate bonding in soils. *Colloids and Surfaces*, 1, 33-44.
- Righi D., Chauvel A., 1987 - Podzols et podzolisation. AFES-INRA, Grignon-Paris, 231 p.
- Robert M., 1975 - Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. *Annales Agronomiques*, 26 (4) 363-399.
- Robert M., Razzaghe M.H., Ranger J., 1987 - Rôle du facteur biochimique dans la podzolisation. In : Podzols et podzolisation (D. Righi et A. Chauvel, eds). 207-223. Afes-Inra, Paris.
- Robert M., Razzaghe M.H., Vicente M.A., Veneau G., 1979 - Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Science du sol*, 2-3, 153-174.
- Robert M., Tessier D., 1974 - Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annales Agronomiques*, 25, 859-992.
- Rowley M.C., Grand S., Verrecchia E.P., 2018 - Calcium-mediated stabilization of soil organic carbon. *Biogeochemistry*, 137, 27-49.
- Sauzet S., Cammas C., Barbillon P., Étienne M.P., Montagne D., 2016 - Illuviation intensity and land use change: Quantification via micromorphological analysis. *Geoderma*, 266, 46-57.
- Ségalen, P., 1964 - Le fer dans les sols. ORSTOM, Paris, 150 p.
- Semlali R., Dessogne J., Monna F., Bolte J., Azimi S., Denaix L., Loubet M., van Oort F., 2004 - Modeling lead input and output in soils by using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science et Technology*, 38, 1513-1521.
- Sposito G. 1989. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 317 p.
- Takahashi T., Dahlgren R.A., 2016 - Nature, properties and function of aluminum-humus complexes in volcanic soils. *Geoderma*, 263, 110-121.
- Tamm O., 1922 - Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkomplexe in Böden. *Meddelanden från Statens Skogstförsöksanstalt*, 19, 385-404.
- Thiry M., Carrillo N., Franke C., Martineau N., 2013 - Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00872214>.
- Veneau G., Rousseau-Djabri M.F., Robert, M., 1996 - Suivi de l'évolution des sols à long terme (1929-1992) : Le dispositif des 42 parcelles de Versailles. Inra, Rapport Interne, Unité de Science du sol, Versailles, 112 p.