

## IV Le fonctionnement du système sol

### 41. Les propriétés chimiques (réactivité du sol)

#### 1. Rôle différencié des constituants

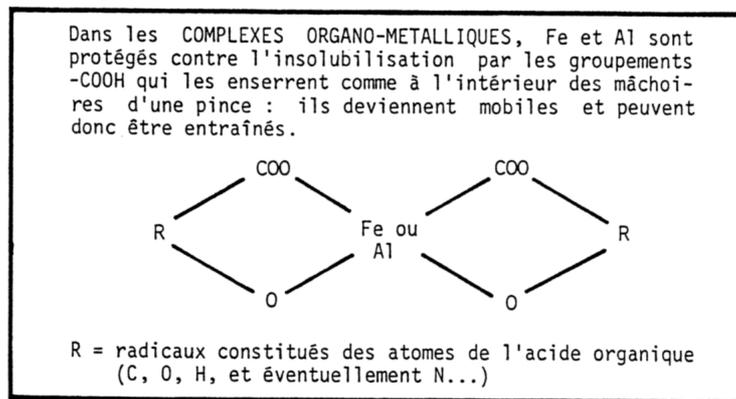
Nous avons vu que les propriétés des différents constituants du sol sont variables notamment au regard de la CEC quasiment nulle au niveau des particules limono-sableuses alors qu'elle est extrêmement importante au niveau de la matière organique.

Ce sont les assemblages qui assurent la stabilité du système sol :

**Les assemblages argileux** résultant de l'association des grains de la fraction granulométrique  $< 2\mu\text{m}$  de catégories chimiques et minéralogiques diverses (silice amorphe, quartz, carbonates, feldspaths, minéraux lourds...) et surtout des phases argileuses. Leurs propriétés physico-chimiques diffèrent en fonction de leur constitution minéralogique (les illites et micromicas laissent une microporosité importante du fait de leur agencement) ; leurs charges et les caractéristiques de leurs espaces interfoliaires sont déterminants à l'égard de l'architecture du sol. Enfin tous les oxydes, hydroxydes et macromolécules organiques assurent le lien avec tous ces éléments dont les surfaces spécifiques sont considérables.

**Les assemblages squelette-plasma argileux (fig. P1§2)**, c'est-à-dire la construction liant les grains de sable et les limons aux argiles et aux hydroxydes : ces assemblages ménagent une quantité de pores dont le rôle dans le fonctionnement du sol est essentiel. La macroporosité est occupée par les argiles si la teneur de cette dernière est suffisante. Les argiles étant dotées de propriétés gonflantes (effet de foisonnement des sols ou « swelling »), d'ailleurs très variables en fonction du type minéralogique, l'espace lacunaire peut être très réduit du fait de l'hydratation. L'occupation par la phase gazeuse devient alors minimale et c'est l'hydromorphie.

**Les assemblages argilo-humiques** : les liaisons entre les minéraux argileux et les composés organiques à grosses molécules constituant la matière organique sont fondamentales dans l'architecture du sol et assurent sa stabilité par la constitution d'un ciment stable au sein d'agrégats qui le structurent favorablement. Ce sont des colloïdes électronégatifs dont la liaison nécessite la présence sinon de « ponts » cationiques tels que celui de l'ion calcium par exemple, représentation que l'on trouve abondamment dans les ouvrages scolaires, du moins celle de cations flocculants tels que le  $\text{Ca}^{2+}$  déjà cité mais aussi  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})^n$ . Toutefois les acides humiques solubles (acides fulviques et leurs précurseurs) jouent un rôle opposé : en effet ils favorisent les processus d'entraînement soit par formation de complexes (ou chélates) organo-métalliques mobiles susceptibles d'entraîner les cations Al et Fe, (processus de chéluviation) mais aussi par le dépôt d'une pellicule hydrophile autour des particules d'argile ce qui favorise leur dispersion donc leur lessivage (Duchauffour, 1997).



## 2. Diversité des réactions chimiques aux différentes interfaces

### *L'interface solide-liquide : phénomènes d'adsorption et de désorption*

Les réactions d'adsorption et de désorption se réalisent au niveau de l'interface solide/liquide. Ces réactions sont la conséquence des propriétés des trois groupes de constituants fondamentaux du sol : argiles, hydroxydes, molécules organiques. Ces propriétés sont les suivantes :

- ce sont d'abord leurs propriétés colloïdales avec les processus de **floculation** (en présence d'agents flocculants, des cations principalement) et de **dispersion** (en présence d'ions OH<sup>-</sup>) ;
- ce sont ensuite leurs propriétés de charges (négatives sauf pour les hydroxydes et groupements hydroxylés amphotères) ; l'intensité de la charge négative des substances humiques est variable selon l'acidité du milieu ;
- ce sont enfin des propriétés d'échanges ioniques entre les assemblages organo-minéraux et la solution du sol (voir § précédents).

*L'interface liquide-gaz : dissolution du dioxyde de carbone dans la solution du sol (pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'air au contact de la solution du sol) dont dépendra la précipitation ou la dissolution des carbonates) ;*

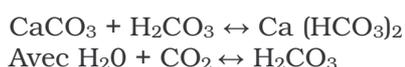
### *Réactions dans la phase liquide.*

Elles sont de trois types : acido-basiques, d'oxydo-réduction, de complexation

### **Les réactions de dissolution**

L'exemple le plus important est la dissolution du carbonate de calcium par les acides faibles présents dans le sol.

Parmi ces acides faibles l'acide carbonique instable solubilise les carbonates avec production d'hydrogénocarbonate. Cette solubilisation est effectivement fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> (cf. ci-dessus) toujours plus importante au niveau des racines du fait des mécanismes de la respiration, importante également au niveau de la matière organique du sol du fait de l'activité microbienne et des résultats de la décomposition aboutissant in fine à la production de CO<sub>2</sub>.



Il existe un grand nombre de réactions de dissolution dans les sols : (anion minéral)<sup>-</sup> + acide RCOO<sup>-</sup> · H<sup>+</sup> → H<sup>+</sup> (anion minéral)<sup>-</sup> + métal<sup>+</sup> RCOO<sup>-</sup>  
Exemple : attaque du phosphate tricalcique insoluble par les acides organiques produisant du phosphate monocalcique soluble :



- **Les réactions d'oxydo-réduction**, (oxydation du fer dans les sols riches en Mn), sols redoxiques

Il convient, à ce niveau de signaler l'importance du milieu vivant (biotransformations).

Certaines bactéries du sol peuvent mettre en œuvre des phénomènes de dissolution qui sont des réactions d'oxydo-réduction : celles-ci concernent plus spécifiquement des minéraux (Berthelin, 1998 in Stengel *et al. op. cit.*). C'est le cas des bactéries ferri-réductrices et des *Thiobacilli*. Les premières vivent en conditions aéro-anaérobies ou anaérobies strictes : le milieu doit être dépourvu d'oxygène, de manganèse et de nitrates pour que s'opère le processus de réduction (au cours de respiration ou de fermentation anaérobies). Les oxyhydroxydes de fer ferrique (goëthite et hématite), peu solubles, sont ainsi solubilisés selon la réaction :

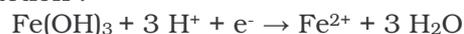
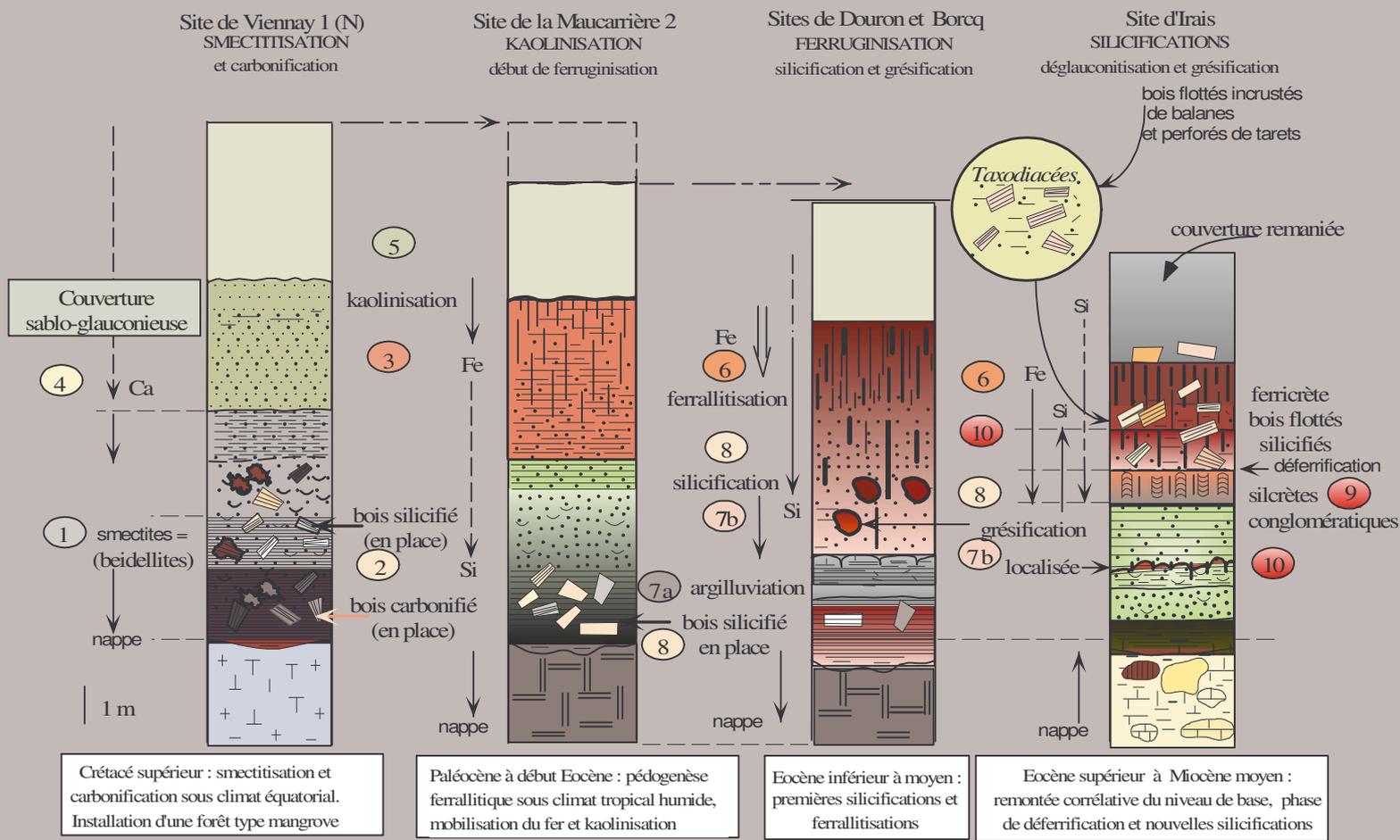


Figure 25. Cette figure illustre quelles sont les différentes phases de l'évolution des profils pédologiques au cours des temps géologiques, contrôlée par les facteurs climatiques et sous la dépendance étroite des facteurs biologiques. Les processus de néogénèse des minéraux, (minéraux argileux et hydroxydes), s'avèrent caractéristiques des conditions du milieu. Les phénomènes d'oxydoréduction d'une part et d'altération minérale d'autre part, constituent des marqueurs des conditions du milieu : des perspectives de reconstitutions paléoécologiques apparaissent. Elles intéressent le géologue, le géographe et le pédologue et améliorent la connaissance que nous pouvons avoir des conditions de vie du passé lointain.

**Figure 20. Evolution du profil d'altération paléogène par superposition de phases pédogénétiques différenciées**

L'exemple de la bordure septentrionale du massif ancien de Gâtine poitevine : sédiments crétaqués, apports tertiaires probables



Camuzard J.-P. 2001

Les secondes (*Thiobacilli*) bactéries acidophiles chimiolithotrophes, oxydent les composés réduits du soufre dont les sulfures (*thiooxydants*) et pour l'une d'elles, le fer ferreux.



Les sulfates formés sont solubles et l'acide sulfurique libéré peut contribuer à solubiliser les carbonates, les oxydes, les phosphates et même les silicates.

Ce phénomène a été décrit dans les sols de marais récemment pris à la mer (polders récents) du fait de l'importance des sulfures présents dans la vase d'origine (Camuzard, 2000) (photographie ci-contre)

Figure 26. Photographies, à deux échelles, d'un pède argileux dont le cortex est oxydé. Le cœur réduit, sulfureux, reste noirâtre et semblable au sédiment d'origine.



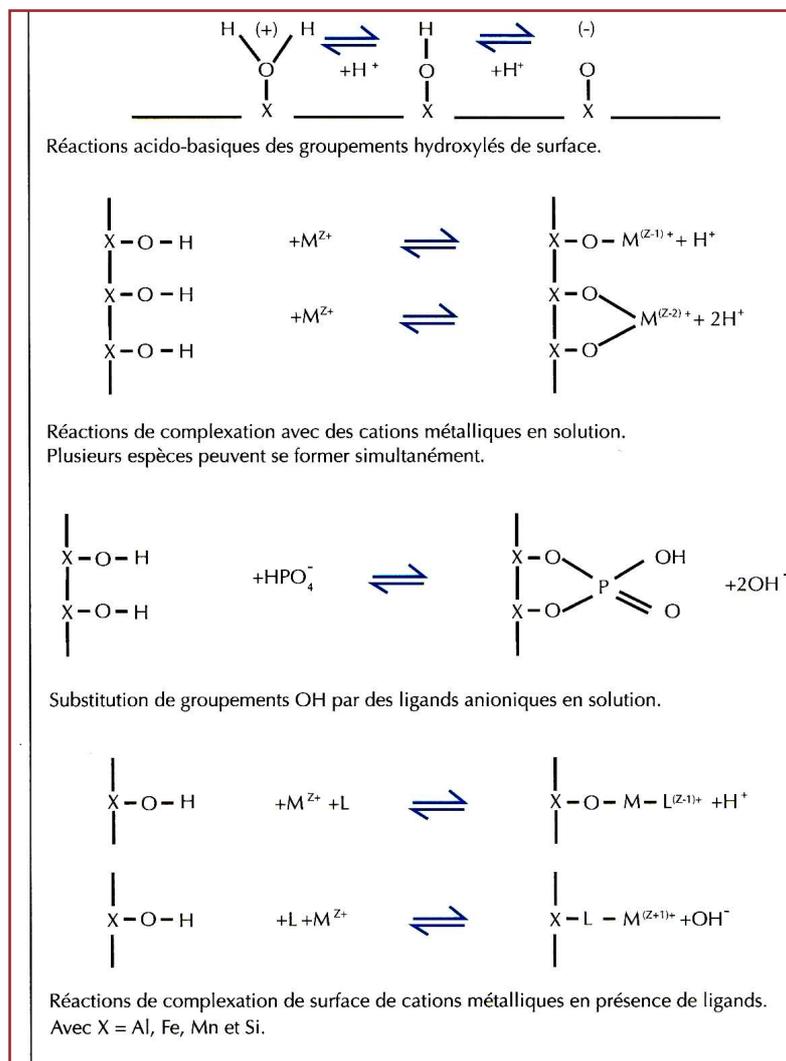
Photographie J.-P.C.



Les fentes de retrait des argiles constituent des lieux d'échanges physico-chimiques où s'opèrent les processus d'oxydation des sulfures : il se forme progressivement un nouveau sol, marqué d'un mode de structuration spécifique.

- **Réactions de complexation**, fondamentales dans la dynamique des métaux lourds (ETM)

Fig. 27 extraite de M. Tercé in P. Stengel et S.Gelin, coord.



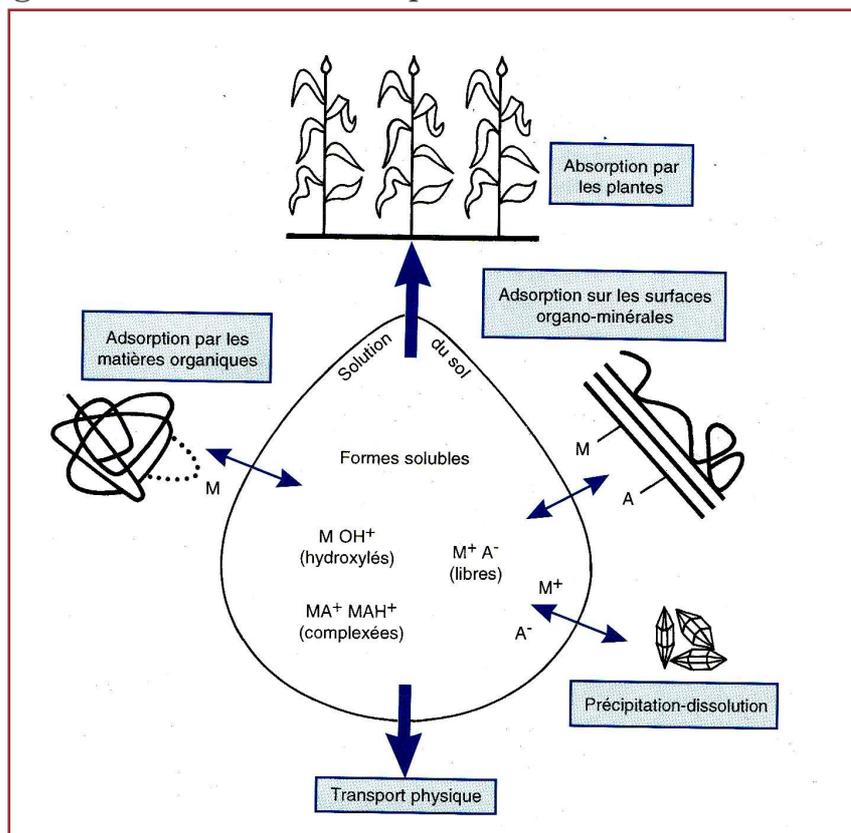
### 3. Dynamique des métaux lourds (Fig.28 M. Tercé)

Certains microorganismes et certaines conditions de milieu en particulier anaérobies favorisent la production de substances à fort pouvoir de complexation d'éléments minéraux (fer, aluminium, cuivre, zinc, plomb, uranium) (Berthelin in Stengel *et al.*, 1998).

Quelques composés comme les sidérophores de type acide trihydroxamique ou tridiorthophénolique possèdent vis-à-vis du fer ferrique un pouvoir de complexation plus spécifique.

Il faut donc insister particulièrement sur l'importance de la microflore et de la microfaune du sol : ceux-ci jouent également un rôle important dans la biodégradation des complexes organo-métalliques solubles constitués d'un ou plusieurs ligands ou anions complexants organiques et métaux associés : les microorganismes utilisent la partie organique du complexe comme source de carbone et d'énergie et libèrent le métal. Par ailleurs des bactéries et des champignons peuvent accumuler des métaux (jusqu'à 30% de leur masse en MS) par biosorption : processus d'adsorption ou de complexation par des cellules mortes et des constituants cellulaires biosorbants, avec fixation d'ions métalliques par divers groupements chimiques fonctionnels présents dans les parois.

Fig.28 Devenir des ETM et pesticides dans le sol



#### 4. pH et pouvoir tampon du sol

Le pouvoir tampon du sol est défini comme l'aptitude à neutraliser l'acidité.

L'acidité du sol est définie par la concentration en ions  $H^+$  : on oppose l'acidité actuelle, qui correspond à la concentration en ions  $H^+$  libres, existant dans la solution du sol, à l'acidité potentielle, qui exprime la somme des ions  $H^+$  échangeables.

Le pH est le cologarithme de la concentration en ions  $H^+$ . Le pH mesuré dans une solution de KCl est toujours inférieur (0,2 à 1) au pH eau (du fait de l'échange d'ions  $K^+$  contre  $H^+$ ).

Le pH permet de définir, d'une manière approximative, l'état du complexe adsorbant, notamment au niveau du taux de saturation  $S/T\%$  ( $S$ =somme des bases échangeables). Globalement le rapport  $S/T$  augmente corrélativement avec le pH.

Sol (argile)  $Na^+ + H_2O \leftrightarrow$  sol (argile)  $H + Na^+ + (OH)^-$  : le processus d'hydrolyse des argiles sodiques qui provoquent une alcalinisation du milieu dans les sols salsodiques (exemple des sols des anciens marais de la frange littorale atlantique)  $pH > 8$  pouvant atteindre 9 (cf. Marais poitevin).

Sol  $Ca^{2+} + 2 H_2O \leftrightarrow$  sol  $H_2 + Ca(OH)_2$  qui élève le pH en fonction de la pression partielle de  $CO_2$  (pH 6,5 à 7,5)

Sol  $H^+ \leftrightarrow$  Sol +  $H^+$  pH qui peut descendre exceptionnellement jusqu'à 3

Sol  $Al^{3+} + 3 H_2O \leftrightarrow$  Sol +  $3 H^+ + Al(OH)_3$  le  $pH = 4$  pour un sol saturé en  $Al^{3+}$ .

$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$

$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$

$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^+$

Inversement  $Al(OH)_3 + 3 H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3 H_2O$

Ces réactions sont importantes du fait de la phytotoxicité des ions  $Al^{3+}$

## 42. Les transferts (flux)

### 1. Le sol, milieu perméable, lieu de phénomènes d'entraînement : dissolution, lessivage, lixiviation, chéluviation

- **Solubilisation :**

ce processus se réalise aux dépens du minéral, il concerne l'altération biochimique des minéraux primaires dont les éléments constitutifs sont libérés à l'état soluble ou pseudosoluble ; ils sont alors véhiculés par les eaux de drainage et peuvent dans certaines conditions évoluer lentement vers des gels amorphes ou paracrystallins (allophanes).

- **Lixiviation :**

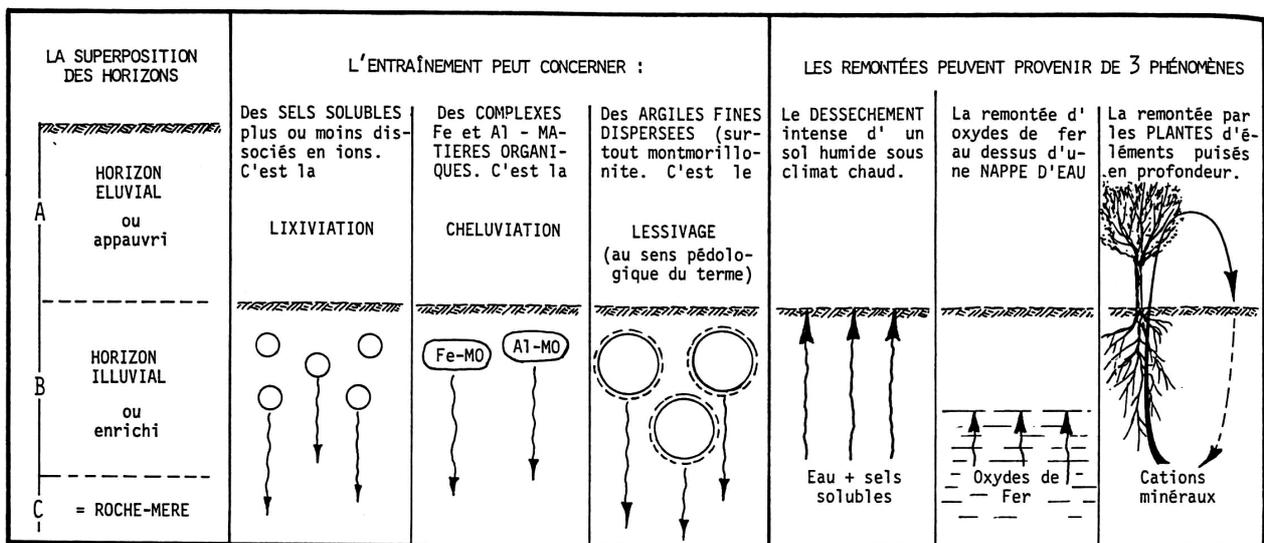
ce processus se réalise aux dépens du solum, il concerne les éléments solubles qui y sont contenus notamment les alcalins et alcalino-terreux ; la lixiviation provoque la désaturation du complexe adsorbant et aboutit à l'acidification du profil. Il en résulte la possibilité géochimique de nouvelles dissolutions du fait des changements de pH. Un phénomène de type réactions en boucles ou auto-entretenu peut alors conduire à la déstabilisation du profil et son évolution vers un autre état structural : c'est l'exemple du phénomène auto-entretenu de la podzolisation dans les sols des Landes de Gascogne (Camuzard, 2000 ; figure 29).

- **Chéluviation :**

ce processus d'altération et d'évolution géochimique met directement en cause la matière organique du sol : les minéraux du sol ou de l'altérite sont chimiquement transformés et décomposés sous l'action d'acides organiques, carboxyliques ou phénoliques plus ou moins chélatants (susceptibles de faire évoluer les minéraux vers l'état de complexe organo-minéral) principalement en zone climatique froide (température annuelle < à 5°C). Etant ainsi mis en possibilité de migration, ces minéraux subissent ensuite un lessivage. Dans ce cas l'aluminium est aussi éliminé par voie d'altération contrairement à ce qui se passe dans le cas de la soluviation où seule la fraction siliceuse des argiles est éliminée. La chéluviation aboutit à la podzolisation.

Fig. 29 extrait de l'ouvrage de Soltner, 1996

#### LES MIGRATIONS A L'INTÉRIEUR DU SOL - PRINCIPES GÉNÉRAUX



(D'après Lossaint cité par Ph. Duchaufour).

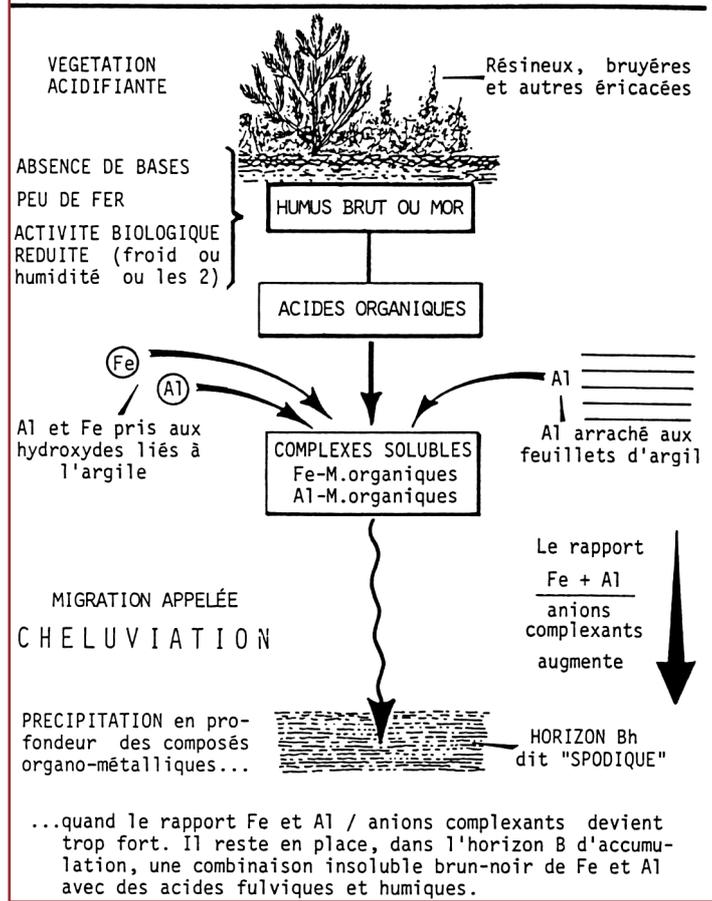


Figure 30  
Processus de chéluviation  
(in Soltner, 1996)

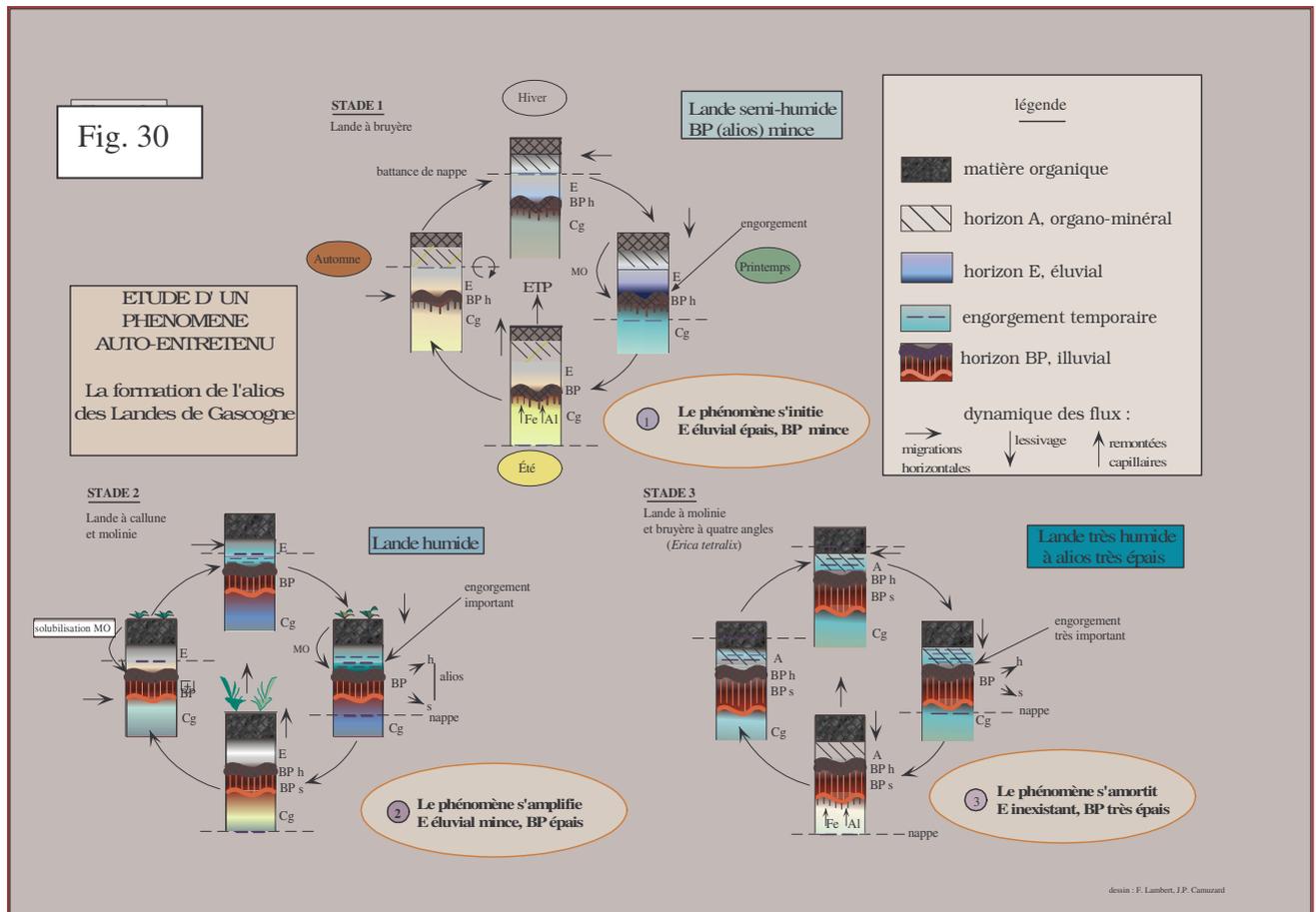


Figure 31. La formation de l'alios des Landes de Gascogne (Camuzard 2000)

## 2. Variété des phénomènes de transport et rôle régulateur du sol

### Erosion et épaisseur du sol

Pour que le sol se maintienne, en masse et en volume, il doit se renouveler selon un taux égal ou supérieur à celui de l'érosion.

Le sol se renouvelle à partir de sources différentes :

- les apports éoliens, fluviaux, organiques, minéraux, anthropiques ou naturels qui le nourrissent, l'enrichissent, contribuent à compenser les pertes par lessivage, lixiviation ou minéralisation ;
- la roche-mère (bed-rock) dont l'altération et la dégradation progressive contribuent à épaissir le sol malgré les pertes par fluage (solifluxion), ruissellement pluvial ou bioturbation.

Donc les sols s'approfondissent régulièrement au sein d'un profil d'altération plus ou moins développé en fonction de différents facteurs, essentiellement ceux de la pédogenèse. La production du sol à partir du bed-rock a récemment été modélisée (Heimsath *et al.*, 1997) en situation de versant dans les collines de Californie.

L'équation de départ est celle de Davis (1892) et Gilbert (1909) utilisée dans l'étude des modèles d'évolution des paysages :

$$\tilde{q}_s = -K \nabla_z \quad \text{équation (1)}$$

avec :  $\tilde{q}_s$  = flux sédimentaire

$\nabla_z$  = pente

-  $K$  = coefficient de diffusion exprimé en  $(l)^2 (t)^{-1}$

En considérant :  $\rho_r$  et  $\rho_s$  densités respectives de la roche-mère et du sol ;  
 $h$  épaisseur du sol ;  
 $e$  altitude de la limite entre le bed-rock et le sol ;  
 $z = h + e$  (altitude de la surface du sol) ;

en appliquant l'équation de continuité (conservation de la masse) on obtient :

$$\rho_s \frac{\partial h}{\partial t} = -\rho_r \frac{\partial e}{\partial t} - \nabla_z \cdot \rho_s \tilde{q}_s \quad \text{équation (2)}$$

mais si on considère l'état stable produit par la compensation de l'érosion par la production pédogénétique nous avons :

$\frac{\partial h}{\partial t} = 0$  donc la production du sol  $\frac{\partial e}{\partial t}$  sera égale à :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\frac{\rho_s}{\rho_r} K \nabla_z^2 \quad \text{équation (3)}$$

$\nabla_z^2$  étant l'expression de la courbure topographique

Il apparaît que :

- la courbure du versant varie inversement avec la production du sol
- dans la mesure où  $K$  peut approcher une valeur constante l'équation de production du sol est une fonction du type :

$$-\frac{\partial e}{\partial t} = f(h) \quad \text{définie uniquement par le champ des}$$

valeurs de la courbure et l'épaisseur du manteau pédologique.

Les auteurs ont vérifié expérimentalement la diminution exponentielle du taux de production du sol avec l'augmentation de l'épaisseur du manteau pédologique (résultats obtenus par mesures *in situ* des concentrations de <sup>10</sup>Be et <sup>26</sup>Al d'origine cosmogénique dans le bed-rock, échantillonnés sous des sols de profondeurs différentes).

### 3. Les principaux types de transferts : chaleur, eau, gaz, solutés

Les transferts dans le sol intéressent des mécanismes liés aux transferts de matière (eau, gaz, solutés), d'énergie (chaleur, travail), d'information (principalement liés aux processus biologiques) : ces transferts vont *in fine* toujours dans le même sens du fait du principe de l'homogénéisation des milieux (en température, en pression, en concentration), en tendant vers un état thermodynamiquement stable (l'équilibre des physiciens). Ce que l'on traduit parfois en affirmant que la nature est minimale.

Les flux (chaleur, eau, gaz, solutés) sont le produit d'un gradient de concentration par un coefficient de transfert (voir tableau ci-dessous). Ces coefficients de transfert sont fonction de la nature des sols et notamment de leur texture, de leur structure, et des caractéristiques de leur porosité (surfaces spécifiques), ces trois dimensions étant par ailleurs liées.

PRINCIPAUX FLUX DANS LES SOLS			
TYPE DE TRANSFERT	FLUX	COEFFICIENT DE TRANSFERT	GRADIENT « MOTEUR »
Chaleur	$q_c = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$	Conductivité thermique ( $\lambda$ )	Température $\frac{\partial T}{\partial z}$
Eau	$q_e = -K(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial z}$	Conductivité hydraulique ( $K(\theta)$ )	Potentiel de l'eau $\frac{\partial \Psi}{\partial z}$
Gaz	$q_g = -D_g \frac{\partial C_g}{\partial z}$	Coefficient de diffusion gazeuse $D_g$	Concentration en gaz $\frac{\partial C_g}{\partial z}$
Solutés	$q_s = -D_s \frac{\partial C_s}{\partial z}$	Coefficient de diffusion liquide $D_s$	Concentration soluté $\frac{\partial C_s}{\partial z}$

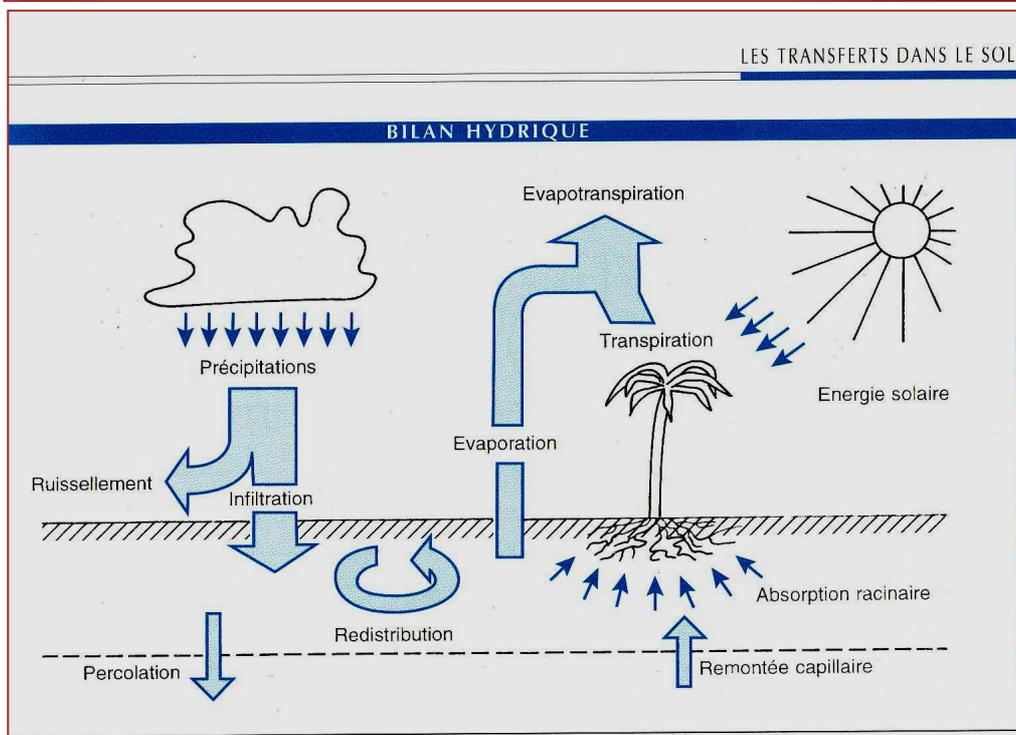


Figure 32. Bilan hydrique d'après Laurent Bruckler in *sol interface fragile* de P. Stengel et S. Gelin, coord. INRA éditions

Ces flux s'opèrent selon trois mécanismes principaux pour aboutir à l'homogénéisation :

- **la convection** : transport d'un élément particulier avec le mouvement de la masse dans son ensemble (cas de l'ion nitrate dissous dans l'eau entraînée avec la masse d'eau dans son ensemble qui s'écoule par gravité) ;
- **la diffusion** : processus ayant lieu même si la masse fluide est au repos, mais qui apparaît pour équilibrer les concentrations ;
- **la dispersion** : un apport localisé en un point d'un élément quelconque va finalement se répandre dans un espace plus grand.

**4. Les méthodes d'analyse** : bilans (hydrique, ionique) traceurs isotopiques (pour mémoire).

## 5. L'équilibre des flux et « l'équilibre du sol »

Les sols sont le lieu de flux qui, pour maintenir leur permanence, doivent s'équilibrer : en effet les flux de sortie du système doivent être compensés par les flux de sortie. Le plus simple est d'abord de définir ce que l'on entend par équilibre appliqué aux processus propres à l'évolution pédogénétique, au plan des réactions chimiques. Nous examinerons ensuite quelle est la condition d'équilibre. Il nous appartiendra enfin de situer le sol en tant qu'état représentatif d'un équilibre probable et de discuter de cette éventuelle possibilité. Nous évoquerons enfin les différentes formes "d'équilibres" possibles avec l'étude de l'état stationnaire et de sa signification physique.

### A. Les formes d'équilibres

(1) Equilibres, entre réactants et produits au cours d'une réaction chimique, appliqués aux processus pédologiques

- **équilibres de dissolution.**

Le processus de lixiviation (migration des ions dans le profil ou le solum) est conditionné par l'existence d'équilibres de dissolution :



La solution contient une quantité d'ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3^{--}$  qui correspond à la solubilité du carbonate de calcium.

Entre le composé  $\text{A}_p \text{B}_q$  (solide) et la solution saturée d'ions  $\text{AZ}^+$  et  $\text{BY}^-$  provenant de la dissociation il existe la relation d'équilibre (réaction) :

$\text{A}_p \text{B}_q \text{ (s)} = p \text{AZ}^+ \text{ (aq)} + q \text{BY}^- \text{ (aq)}$  caractérisée par sa constante d'équilibre qui s'écrit :

$$K = \frac{[\text{A}^{Z+}]^p [\text{B}^{Y-}]^q}{[\text{A}_p \text{B}_q]}$$

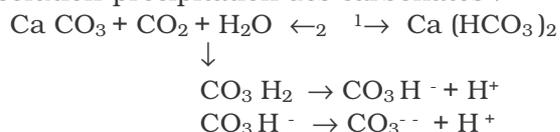
la concentration du solide étant constante du fait de sa relative faible solubilité dans l'eau :

le produit  $K [\text{A}_p \text{B}_q]$  a une valeur constante  $\Rightarrow$  c'est le produit de solubilité  $K_s$  du composé qui est donc défini par la relation :

$$K_s = [\text{AZ}^+]^p [\text{BY}^-]^q$$

- **réaction chimique réversible :**

le sol est le siège de réactions réversibles un des meilleurs exemples étant donné par l'équilibre dissolution-précipitation des carbonates :



Elle représente un équilibre qui peut être déplacé soit :

- dans le sens 1, **la dissolution** (par augmentation de la pression partielle en dioxyde de carbone, ou par augmentation de la concentration en ions H<sup>+</sup>, donc diminution du pH) ;

- dans le sens 2, **la précipitation** (par diminution de la pression partielle du CO<sub>2</sub>, du fait de l'augmentation de la température par exemple, ou par diminution de la concentration en ions H<sup>+</sup>, donc élévation du pH).

**Quelles sont les conditions de l'équilibre du système?** : L'équilibre est atteint lorsque ses propriétés ne varient pas avec le temps ce qui suppose l'égalité (l'équilibre) des variables d'état (pression, température, volume, quantité de substances constituant le système...) entre le système lui-même et son environnement.

• **réversibilité et équilibre :**

si le sol est le siège de réactions réversibles, la plupart des réactions restent irréversibles, donc non représentatives d'un état d'équilibre. Elles aboutissent à la création **d'états stationnaires**.

Le concept de réversibilité doit être associé à la notion d'équilibre. Le système est réversible lorsqu'au cours d'une transformation, il passe par une infinité d'états d'équilibre. Dans ces conditions on peut modifier son sens en jouant de façon infinitésimale sur l'une des variables d'état qui la contrôle. Une réaction chimique est en général irréversible, et les transformations naturelles se font spontanément dans un sens donné.

Le retour à l'état initial ne peut se faire sans apport d'énergie provenant de l'extérieur.

Exemple : la réaction de combustion  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Dans cet exemple le dioxyde de carbone ne peut produire du carbone que par le jeu de processus tels la photosynthèse, ce qui suppose l'apport d'énergie en provenance de l'extérieur du système.

(2) Critères de spontanéité et d'équilibre : condition de l'équilibre

Le deuxième principe de la thermodynamique fait intervenir à la fois le système et son environnement. La spontanéité de réalisation d'une réaction est fonction des seules propriétés du système. Il est possible d'obtenir un critère de spontanéité en tenant compte de la définition de l'entropie (deuxième principe de la thermodynamique) et du premier principe.

D'après le second principe :  $dS = \partial_e S + \partial_i S = \frac{\partial Q_{irrev}}{T} + \partial_i S$  avec  $\partial_i S > 0$

par conséquent,  $\partial Q_{irrev} - TdS < 0$  cette relation s'appelle l'inégalité de Clausius

La variation d'énergie du système étant exprimée par :

$$dU = \partial Q_{irrev} + \partial W + dE$$

avec  $\partial W$  = travail d'expansion reçu par le système

et  $\partial E$  = toute autre forme de travail reçu

L'inégalité de Clausius devient:

$$dU - \partial W - dE - TdS < 0 \text{ soit } TdS - dU + \partial W > -dE$$

Pour que l'évolution du système soit spontanée, il faut que l'inégalité ci-dessus soit satisfaite.

Le terme  $dE$  correspond à du travail potentiellement récupérable. C'est l'énergie fournie à l'extérieur du système = énergie utile

Le système est à l'équilibre si  $\rightarrow dU - \partial W - TdS - dE = 0$  c'est l'équation de Gibbs applicable aux systèmes non isolés.

Dans un sol en supposant des processus qui se réalisent à pression et température constantes, ce qui est notamment le cas lorsque les processus biologiques interviennent, l'inégalité

$$TdS - dU + \partial W > -dE \text{ devient } TdS - dU - pdV > -dE, \text{ car } \partial W = -pdV$$

$$\text{ou } -dE < -d(U+pV-TS)$$

soit en introduisant la fonction d'état G telle que  $G = H-TS$  avec  $H = U + pV - dE < -dG$  soit  $dE > dG$

G étant l'enthalpie libre, fonction continue de trois variables : la température T, la pression p, et la quantité n(B) de chaque espèce chimique B présente dans le système, cette dernière ayant valeur de potentiel. On démontre qu'une variation d'enthalpie libre dG négative permet une transformation spontanée du système à pression et température constantes. **Le critère d'équilibre est dG = 0**

## B. état d'équilibre et état stationnaire

R .Margaleff (1968) définit la stabilité comme une augmentation dans le temps de la valeur des nombres, cette stabilité étant la conséquence des interactions à l'intérieur du système. Mais la stabilité est également fonction de l'environnement ; ainsi on a pu définir la stabilité comme la faculté qu'a le système de rester semblable à lui-même en dépit des actions externes. On obtient dans ce cas un "steady state" sous conditions constantes, dans lequel un état futur du système peut être prévu de l'intérieur.

Examinons quelles en sont les conditions au plan des processus chimiques.

Si un système chimique est à l'équilibre son enthalpie molaire de réaction est nulle. S'il est dans un état stationnaire de non équilibre, cette grandeur thermodynamique a une valeur constante non nulle. La différence entre un état d'équilibre et un état stationnaire de non équilibre réside dans le fait que, pour maintenir l'équilibre il faut continuellement fournir de l'énergie au système.

Le sol est par définition un système ouvert où se déroulent des réactions conduisant le système d'un état stationnaire de non équilibre à un autre état stationnaire de non équilibre jusqu'à tendre vers une position de repos voisine de l'équilibre si les conditions de milieu le permettent : celle-ci signifie au plan des processus chimiques que l'on tend vers une homogénéisation des phases et des concentrations. Cela constitue l'état de plus grand désordre, donc que l'on se rapproche de l'entropie maximale du système (ce qui en fait n'est jamais totalement réalisé bien que l'on en soit parfois très proche).

Examinons dans le fil de notre réflexion axée sur l'évolution des réactions chimiques à l'intérieur du système ouvert "sol", quels sont les types de réactions possibles.

En fait les réactions chimiques qui se déroulent dans les sols sont de deux types :

- des réactions à taux d'avancement lent ( $\xi$ ) entrant dans le domaine :
  - des altérations (hydratations, hydrolyse, oxydo-réductions...);
  - des combinaisons minérales (minéral A +minéral B =minéral C).
- des réactions à taux d'avancement rapide, entrant dans le domaine:
  - des dissolutions ;
  - des réactions de catalyse ;
  - des complexes (matière minérale+matière organique).

Elles fournissent de bons exemples de systèmes ouverts de non équilibre auxquels il faudra fournir de l'énergie pour parvenir à l'équilibre. Le taux d'avancement particulièrement lent de certaines réactions n'autorise pas l'installation d'un équilibre d'autant que les variables d'état sont rarement constantes. Il se crée cependant au niveau du sol un état que l'on peut qualifier de métastable où la vitesse de régénération des réactants est égale à la vitesse de consommation des produits : ceci est particulièrement vrai au niveau de la matière organique.

Cependant le système sol peut se trouver perturbé par des influences totalement extérieures au système et qui procèdent de dynamiques concurrentes, exemples :

- apport soudain de matières d'origines éolienne, fluviale ou maritime (systèmes en accrétion) ;
- érosion rapide avec disparition de matière (érosion mécanique, chimique, déflation) ;
- modifications brutales des concentrations des substances qui interviennent dans les réactions par apports naturels (sols salés), ou anthropiques exemples : engrais, pesticides, amendements, apports organiques, polluants, travaux aratoires.

Il convient d'insister sur le rôle de l'homme dans ces processus en tant que facteur de pédogenèse et facteur d'évolution des sols : le potentiel de fertilité actuel de la plupart des sols cultivés est le fruit du travail séculaire de l'homme. Si certaines opérations culturales s'avèrent être contraires à la préservation des sols (irrigations mal conduites par exemple), elles restent globalement limitées dans l'espace et dans le temps. Toutefois les technologies modernes vont dans le sens de l'accélération des processus et menacent les équilibres. La fertilité des sols est une notion héritée d'une époque où le principal facteur de production

était le travail, le reste dépendant du potentiel *sui generis* du sol à produire. Depuis cette notion est devenue évolutive : elle intègre la globalité de la dimension agronomique en tant qu'outil permettant l'optimisation de ces potentiels naturels de fertilité (*i.e.* fertilité native). De fait, corrélativement au progrès technologique, l'évolution des rendements depuis le début du siècle est multipliée par le facteur quatre sur les mêmes sols.

#### 43. Les échanges avec le couvert végétal (Stengel *et al.*, 1998)

1. Les mécanismes de transfert du couvert végétal avec le sol s'exercent dans les deux sens : du couvert végétal vers le sol et son contraire du sol vers le végétal

##### A. du couvert vers le sol

Une partie des composés carbonés synthétisés au niveau des organes aériens des végétaux et des racines retournent vers le sol : ils servent de substrat aux bactéries de la rhizosphère qui vont à leur tour libérer dans le milieu soit des composés tels que les polysaccharides responsables de l'agrégation des particules, soit des exoenzymes susceptibles d'hydrolyser des composés organiques présents dans les sols.

La mesure du bilan de carbone dans les sols nécessite le recours aux marqueurs type C14 ou C13 du fait du rejet de CO2 dans l'atmosphère difficilement mesurable.

Il y a également rejet dans le sol de protons dont l'origine est double : d'une part la « pompe à protons » qui fonctionne pour permettre l'entrée de des cations dans la racine, d'autre part toute nutrition azotée à base de nitrates induit, au cours de la transformation des nitrates en ammonium au sein du couvert, la production de protons qui sont rejetés dans le sol hors des racines.

##### B. du sol vers le couvert

Ces échanges intéressent la croissance des plantes (exploitation racinaire) qui nécessite d'abord de l'eau puis des éléments minéraux.

En ce qui concerne l'eau il faut savoir que pour accroître d'un gramme sa matière sèche, une plante absorbe et transpire entre 300ml et 1 litre d'eau. Elle n'en conserve que 0,5%. Le transfert d'eau est donc massif.

Les éléments minéraux sont prélevés dans la solution du sol sous forme ionique, ou exceptionnellement sous forme de chélates : les quantités prélevées à un instant donné sont proportionnelles à la concentration des éléments dans la solution du sol.

Trois mécanismes concourent au transfert :

- le mass-flow ou entraînement en masse par l'eau de transpiration ;
- la diffusion ;
- la désorption depuis la phase solide vers la phase liquide.

En utilisant l'exemple du phosphore P. Stengel (*op. cit.*) montre quelles sont les voies différenciées de l'absorption racinaire : nous renvoyons le lecteur à cette référence (P. 46)

#### 2. La cinétique des transferts

Stengel (1998, *op. cit.*) montre qu'il est très difficile de superposer les cinétiques de libération des éléments nutritifs à partir du sol à celles des prélèvements par le couvert.

Chaque fois que l'objectif de la culture est l'obtention du rendement maximum, cette situation conduit presque inéluctablement à apporter à la plante plus d'engrais que strictement nécessaire pour satisfaire les besoins du couvert (Stengel, *op.cit.*). d'où le fractionnement des apports, d'où également les conséquences néfastes de l'agriculture intensive pour l'environnement.

Quel que soit l'élément considéré, toxique ou nutritif, et quelle que soit la plante il n'y a jamais de relation entre la quantité totale d'un élément dans un sol et la quantité qui peut en être prélevée par le couvert.

La fraction biodisponible est celle qui peut être transférée dans la solution du sol où elle pourra être captée par les racines.

Les mécanismes à prendre en compte pour expliquer la nutrition des couverts végétaux sont : l'échange et la désorption d'ions, la dissolution de constituants minéraux, la dégradation de composés organiques dans le cas de l'azote et du soufre (généralement appelé minéralisation).

## 44. Les biotransformations

### 1. Les voies de décomposition des matières organiques

Les composés initiaux sont :

- les composés végétaux : les celluloses, hémicelluloses, pectines, lignines, cutines, protéines, tanins ;
- les composés constituant la microflore : polysaccharides microbiens, chitine, lipides, lipoprotéines, protéines.

Les premiers stades de décomposition sont des dépolymérisations successives réalisées par des enzymes spécifiques (le plus souvent d'exoenzymes émises par la microflore). Cette décomposition aboutit aux monomères, sucres, acides aminés, bases azotées rapidement absorbées par les cellules bactériennes ou les hyphes des champignons. Les microorganismes libèrent également des métabolites au fort pouvoir complexant (acides lactiques, citrique et acétique).

Les réactions enzymatiques se déroulent en conditions aérobies (cas le plus fréquent) ou en conditions anaérobies:

- en conditions aérobies le terme final est la production de CO<sub>2</sub> (produit de la respiration microbienne du sol). On parle de respiration du sol ;

- en conditions anaérobies, c'est-à-dire en conditions d'hydromorphie ou au centre des agrégats, dans l'ordre des potentiels d'oxydo-réduction décroissants, peuvent se produire :

- la « respiration des nitrates » et la dénitrification
- la réduction du fer Fe<sup>3+</sup> et du manganèse Mn<sup>4+</sup>
- les fermentations (produisent des acides organiques)
- la réduction des sulfates
- la méthanogenèse qui n'a lieu qu'à potentiel redox négatif
- la réduction de protons en hydrogène moléculaire

Les principales biotransformations sont celles de dénitrification et de méthanogenèse : la méthanogenèse est un processus typique des cultures de riz inondées. Elle est le fait d'organismes strictement anaérobies tels que archéobactéries. Les méthylotrophes méthanogènes scindent l'acide acétique en méthane et CO<sub>2</sub>. A potentiel plus bas les chémolithotrophes assurent la réduction du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> par l'hydrogène.

### 2. Les différents types d'humus

**Mull** : structure grumeleuse du sol héritée de l'accumulation des turricules de vers de terre.

**Moder** : action des enchitréides et des insectes, plusieurs couches de M.O. : L (hyphes de champignons), F avec pelotes fécales, H couche de matières humiques colloïdales.

**Mor** : en conditions très acide et souvent sous résineux.

**Anmor** : sols immergés ou conditions très froides

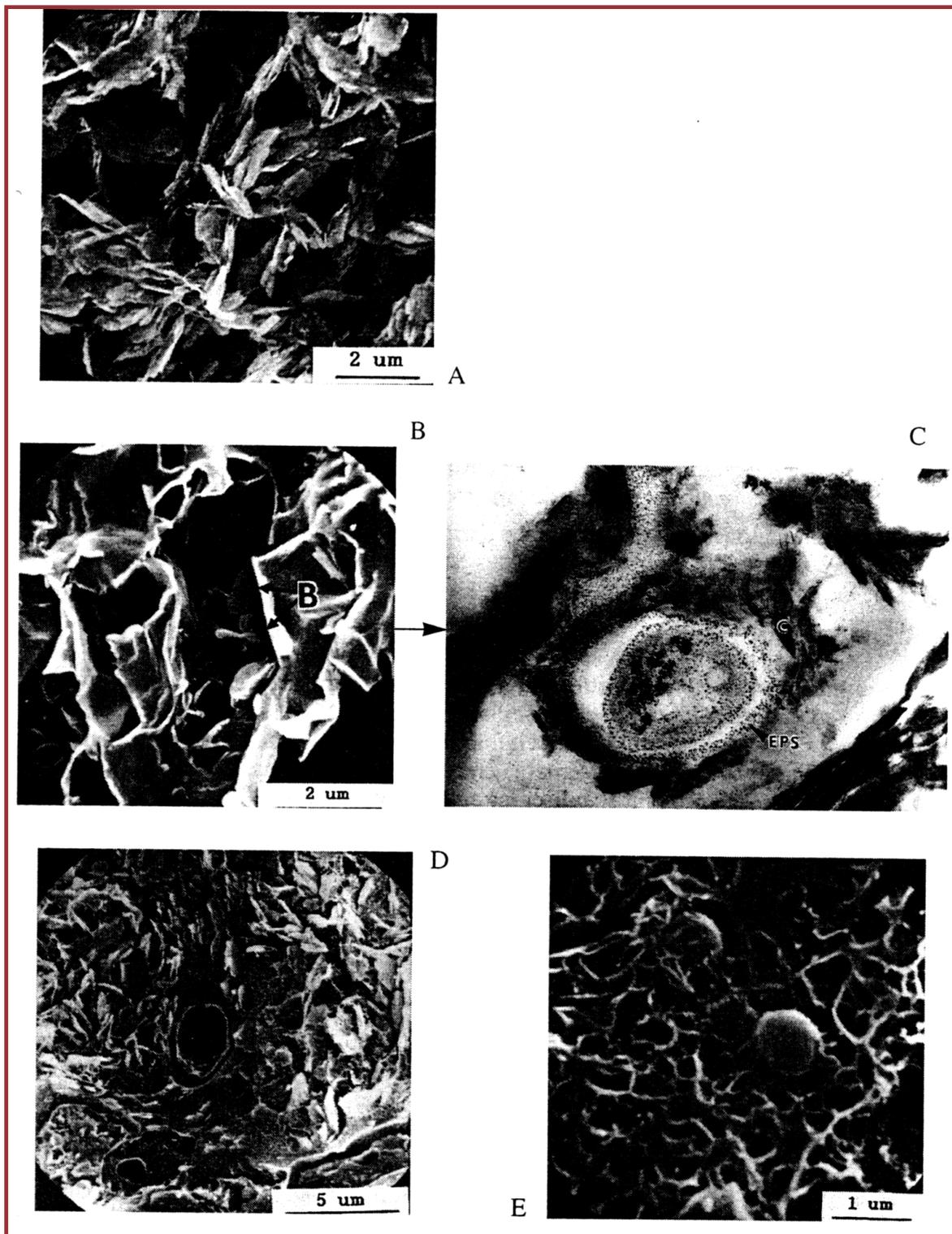
### 3. le cycle de l'azote (cf. SD)

- fixation symbiotique (importante) ou non symbiotique
- différentes entrées de l'azote
- biodégradation et minéralisation de l'N organique (processus de désamination conduisant à NH<sub>4</sub>)
- volatilisation
- lessivage et /ou lixiviation
- nitrification (aérobie) dénitrification ((anaérobie)

### 4. le cycle du carbone (cf. SD)

*Le sol fonctionne comme un réacteur. Le niveau de matière et d'énergie emmagasinées dans le sol est fonction de la quantité de flux qui le traverse. Pour une entrée donnée, le flux maximum est limité par la capacité totale du système (exemple la CEC) à stocker les éléments. Le flux minimum, pour une entrée donnée, est fonction de la sensibilité du système, c'est-à-dire sa capacité à réagir à une perturbation minimale.*

Fig. 33. (Ci-dessous). Les microorganismes du sol en tant qu'agents de l'agrégation, constituent la pièce maîtresse du fonctionnement de ce réacteur, comme en témoignent ces clichés pris au microscope électronique (extrait de Michel Robert, 1996).



– Illustration en microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) du rôle des êtres vivants dans l'agrégation : A. rôle de liant des fibres de polysaccharide entre les particules d'argile, la porosité des argiles, un micro-habitat pour les bactéries : B. en MEB, C. en MET, D. hyphe de champignon au sein des argiles (sécrétion de polysaccharides), e) bactéries entourées d'un gel de polysaccharides.

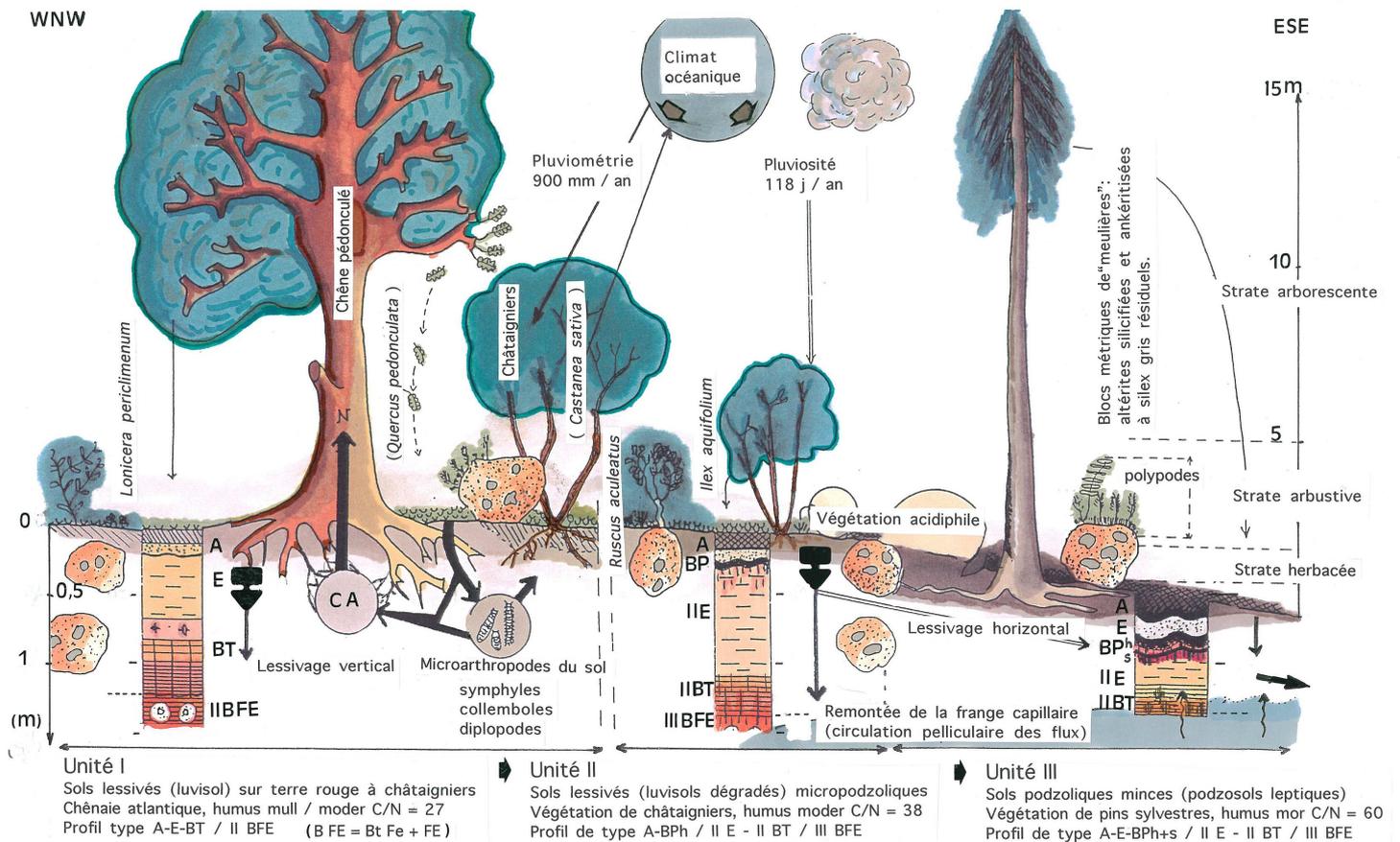


Fig.34

Bois de la Vergne : chronoséquence sur terre rouge à châtaigniers

J.-P. Camuzard, 2000

Figure 34. Cette chronoséquence de sols lessivés et podzoliques est démonstrative des relations existant entre sols et milieux : l'introduction du pin sylvestre induit à son aplomb, la formation d'un podzol, à partir d'un substrat certes lessivé mais qui ne laissait en rien présager d'une telle évolution pédogénétique. L'ensemble des facteurs biotiques concoure à cette évolution dont on perçoit les étapes progressant de l'unité I à l'Ouest vers l'unité III à l'Est.