Dans ce chapitre, notre objectif est de présenter pour chaque site le nombre de sols étudiés et les usages qui s'y rapportent, ainsi que les méthodes employées tant sur le terrain qu'au laboratoire pour caractériser ces sols.

## I. Les sols étudiés pour chaque site

Au sein de chaque site, nous avons sélectionné plusieurs sols afin de caractériser la matière organique (tableau 3.1).

Ainsi, pour la zone de Las Cardas, nous avons étudié 3 profils de sol localisés dans le secteur mis en réserve depuis 1973, 4 autres profils de sol localisés dans le secteur en pâturage que l'on a qualifié d'extensif et encore 3 autres profils de sol dans le secteur en pâturage que l'on a qualifié de moins intensif.

Pour le site de Talhuén, l'étude s'est portée sur 8 profils de sol dans un secteur mise en réserve et 2 profils de sol dans un secteur de culture d'artichauts, que nous avons classé d'usage intensif.

Pour Flor del Norte, nous avons étudié 2 profils de sol dans un secteur mis en réserve depuis 1990. 4 autres profils de sols ont été analysés dans un secteur avec des noyers et de la luzerne, dit sous usage intensif.

Dans la zone de Camarico, l'étude a été menée sur 19 profils de sol d'un secteur agricole où sont cultivés des vignobles. Ce secteur est ainsi qualifié d'usage intensif.

Pour El Palqui, l'étude s'est portée sur 20 profils de sol localisés dans un unique secteur, voué également à une forte activité viticole, ce qui permet de le qualifié d'intensif.

A San Pedro de Pichasca, 4 profils de sol ont été étudiés dans un secteur mis en réserve depuis 1981, 2 autres dans un secteur pâturé qualifié d'intensif et enfin 2 profils au niveau d'un vignoble et donc dans un secteur qualifié d'intensif.

La zone de Las Ramadas, a été le lieu d'étude de 2 profils de sol dans un secteur mis en réserve, 2 profils dans un secteur avec des noyers de 8 mois, dit extensif, et enfin 4 profils de sols au niveau de noyers âgés de 10 ans qualifié d'intensif. Comme il a été signalé dans le Chapitre II, l'échantillonnage a été organisé sur la base d'une stratification de la région au moyen de la superposition de différentes couches d'information à savoir :

- Carte géomorphologique (Paskoff, 1993)
- Carte géologique (Cassard, 1999 ; Billa et al., 2004)
- Carte des sols (Luzio, 1986)
- Carte de températures (González et al., 2001)
- Carte des précipitations (González et al., 2001)
- Usage

Site	Surface	Usage			Nombre de profils
	(ha)	sans	extensif	intensif	
Las Cardas	15	3	4	3	10
Talhuén	21	8	-	2	10
Flor del Norte	15	2	-	4	6
Camarico	42	-	-	19	19
El Palqui	45	-	-	20	20
Pichasca	21	4	2	2	8
Las Ramadas	18	2	2	4	8

**Tableau 3.1.** Distribution du nombre de profils par site échantillonné et mode d'usage.

Dans chaque fosse pédologique les échantillons ont été prélevés selon la variable à étudier :

Carbone organique total (COT) : dans le but d'établir la distribution de COT tout au long du profil, des échantillons de 50 gr tamisés à 2 mm ont été prélevés tous les 5 cm pour les 10 premiers cm, ensuite sur des intervalles de 10 cm jusqu'à 1 m de profondeur

Densité apparente : 6 répétitions d'échantillonnage de mottes ont été faites pour chaque horizon.

CEC et granulométrie : la détermination de la CEC et la granulométrie a été faite par horizon.

# II. Description des profils de sols

La description de chaque profil de sol a été faite à partir de fosses pédologiques d'environ 1 m de profondeur s'appuyant sur le manuel de reconnaissance des sols de Schlatter *et al.* (2003) et Baize et Jabiol (1995), et décrit ensuite au moyen d'une Charte Munsell (Color Munsell, 2000).

Les paramètres de description choisis ont été les suivants :

- Dates et antécédents climatiques
- Situation géomorphologique et topographique
- Géologie
- Occupation du sol. Végétation naturelle.
- L'état de l'humidité
- Les couleurs
- La texture
- Les éléments grossiers
- La structure des horizons
- La porosité
- Les propriétés mécaniques (test de plasticité, test d'adhésivité, test de friabilité)
- L'effervescence à HCl

Ont ainsi été identifiés les principaux horizons des profils de sols étudiés.

## III. Densité apparente

La plupart des profils étudiés présentant une teneur élevée en éléments grossiers, la détermination de la densité apparente n'a pas été chose aisée à réaliser. Nous avons choisi de réaliser des mesures de densité apparente sur des mottes de dimensions centimétriques en tenant compte de la proportion volumique d'éléments grossiers pour passer de la densité apparente mesurée sur les mottes à une valeur estimée à l'échelle de l'horizon.

Les mesures de densité apparente sur mottes issues de chaque horizon ont été réalisées à l'aide de la méthode au pétrole (Monnier *et al.*, 1973 ; Assouline *et al.*, 2000). La densité apparente  $(D_a^m)$  est donnée par la relation :

$$D_a^m = \frac{m_s \times \rho_k}{m_k \times \rho_w}$$

Avec  $m_k$ , masse de kerdane en g (éther de pétrole) déplacée par l'échantillon,  $m_s$ , masse de l'échantillon en g séché à 105°C,  $\rho_k$ , masse volumique du kerdane (0,754 g·cm<sup>-3</sup>) et  $\rho_w$ , masse volumique de l'eau (1 g·cm<sup>-3</sup>). Les valeurs moyennes ont été obtenues à partir de six mottes (répétitions), par horizon.

### IV. Teneur en éléments grossiers

La proportion volumique d'éléments grossiers (> 2mm) a été déterminée pour chaque horizon sur le terrain à l'aide d'une charte Munsell.

#### V. Granulométrie

Des échantillons ont été prélevés dans chaque horizon. Après tamisage à 2 mm, la fraction fine a fait l'objet d'une analyse granulométrique en 5 fractions selon la méthode dite à la pipette de Robinson après prétraitement des échantillons avec du peroxyde et sodium hexaphosphate (Halitim *et al.*, 1984, Baize, 2000). Ces analyses ont été réalisées au laboratoire d'analyse des sols de l'INRA à Arras.

## VI. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour la détermination de la composition granulométrique. La méthode employée est la méthode à la cobaltihexamine (Ciesielski et Sterckeman, 1997). La détermination de la concentration en ions cobaltihexamine  $(Co(NH_3)_6)^{3+}$  restée en solution après échange avec l'échantillon permet de calculer la quantité fixée sur ce dernier, et d'en déduire la valeur de sa CEC.

### VII. La pyrolyse Rock-Eval

Cette méthode de caractérisation de la matière organique a été développée par les pétroliers afin de déterminer le potentiel d'une roche mère. Par la suite, cette méthode de pyrolyse Rock-Eval à permis d'évaluer l'état d'oxydation des charbons (Copard *et al.*, 2002) et de distinguer la présence de matières organiques anciennes ou remaniées, dans des humus actuels (Di-Giovanni *et al.*, 1998). Plus récemment, Disnar *et al.*, (2003) et Sebag *et al.*, (2005) l'ont employée pour différents types de sols développés sous climat tempéré.

Pour les sols étudiés, des échantillons ont été prélevés de 0 à 5 cm et de 5 à 10 cm de profondeur, puis tous les 10 cm. Ces échantillons ont ensuite été tamisés à 2 mm préalablement à l'analyse Rock-Eval.

#### VII.1. Principe

La pyrolyse Rock-Eval consiste en un traitement thermique de l'échantillon permettant d'extraire par thermo-vaporisation les hydrocarbures (HC) libres présents dans la roche et par craquage thermique les hydrocarbures potentiellement présents dans le kérogène. Les produits obtenus sont enregistrés à la sortie du four par des détecteurs et peuvent ainsi être quantifiés. L'opération conduit à la production de plusieurs pics qui correspondent respectivement aux hydrocarbures libres (S<sub>1</sub>), aux hydrocarbures libérés par craquage (S<sub>2</sub>), au CO<sub>2</sub> et au CO produits conjointement lors du craquage, ainsi qu'au CO et au  $CO_2$  produit lors du cycle d'oxydation (S<sub>4</sub>). Les détecteurs utilisés sont l'ionisation de flamme « FID » (Flame Ionization Detector) pour les hydrocarbures, et la conductivité thermique ou les cellules infrarouges pour le  $CO_2$  et le CO.

#### VII.2. Méthode

L'ensemble des échantillons de l'étude a subi le même mode opératoire et cycle d'analyse (cycle RecentSM) qui peut se décrire comme suit d'après le schéma du circuit (Figure 3.1)

#### VII.2.a. Première phase

Une aliquote de l'échantillon est broyée puis pesée (environ 100 mg) dans une nacelle perméable au gaz, puis introduite dans le four qui est maintenu à une température constante de 200 °C pendant une durée standard de quelques minutes, sous balayage inerte ( $N_2$ ). Les hydrocarbures libres sont expulsés pendant cette phase isothermique.

#### VII.2.b. Deuxième phase

Toujours sous atmosphère inerte, la température du four est élevée progressivement et selon un gradient de 30 °C/min, jusqu'à atteindre les 650 °C. Dans cette gamme de température, le kérogène subit la phase de craquage thermique et libère les hydrocarbures potentiels et du CO et du  $CO_2$ .

#### VII.2.c. Troisième phase

L'échantillon est transféré dans le four à oxydation, où il est oxydé en présence d'oxygène. Le résidu organique de la pyrolyse est alors entièrement transformé en CO et CO<sub>2</sub>.

Là encore, l'échantillon est soumis à une température constante pendant une durée déterminée (400 °C – 3 min), puis une augmentation graduelle (30 °C/min), jusqu'à la température de 700 °C.



**Figure 3.1.** Vue d'ensemble du Rock-Eval 6 Turbo (a) et schéma de son circuit d'analyse (b) (d'après Behar *et al.*, 2001).

### VII.3. Définition des paramètres

Les paramètres du Rock-Eval sont basés sur l'intégration, entre des bornes de température définies, des quantités de composés hydrocarbonés, CO et CO<sub>2</sub> produites lors du craquage de la matière organique (Espitalié *et al.* 1977, 1985a, 1985b, Lafargue *et al.*, 1998).

#### VII.3.a. Les paramètres initiaux

## a) $\underline{C S_1 et S_2}$

 $S_1$  et  $S_2$  correspondent à la quantité de composés hydrocarbonés produits pendant la pyrolyse. Ils sont exprimés en mg HC·g<sup>-1</sup> échantillon.

 $S_1$  correspond aux hydrocarbures initialement libres dans les échantillons et est utilisé le plus souvent pour l'analyse des roches mères pétrolières. En revanche  $S_2$  correspond aux hydrocarbures libérés par craquage de la MO.

## b) <u>S<sub>3</sub>CO</u>

Le S<sub>3</sub>CO est la quantité de CO produite par la matière organique lors de la pyrolyse. Selon Lafargue *et al*,. (1998) la borne supérieure d'intégration du S<sub>3</sub>CO est fixée à 500°C pour éviter la réaction de Boudouard (C+CO<sub>2</sub>=2CO) qui intervient au-delà de cette température. Dans la dernière version du fichier de calcul utilisé par le logiciel Rock6 (rocksix.prb), la borne supérieure de mesure du CO organique produit en pyrolyse (S<sub>3</sub>CO) correspond à la température de production minimale enregistrée entre 450 et 600°C. La méthode d'analyse que nous avons utilisée s'appelle RECENTSM. Le S<sub>3</sub>CO est exprimé en mg CO·g<sup>-1</sup> d'échantillon.

## c) <u>S<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></u>

Le S<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> est la quantité de CO<sub>2</sub> produite entre 200 et 400°C pendant le cycle de pyrolyse. La limite supérieure à 400°C permet d'éviter l'intégration, dans le calcul du S<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> provenant de carbonates fragiles, se décomposant précocement durant la montée de température (e.g. sidérite). Le S<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> est exprimé en mg CO<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup> échantillon.

### d) $\underline{S_4CO\ et\ S_4CO_2}$

 $S_4CO$  et  $S_4CO_2$  correspondent aux quantités de CO et de  $CO_2$  libérées et mesurées pendant le cycle d'oxydation, jusqu'à 650°C.

#### VII.3.b. Les paramètres usuels

Comme nous l'avons vu précédemment la quantification des produits émis correspond à des pics. Par intégration des surfaces correspondantes, des paramètres secondaires plus usuels peuvent être définis (Espitalié *et al.*, 1985<sub>b</sub>, 1986).

### a) <u>*TpS*</u><sub>2</sub>(*Tmax*)

La température maximale de pyrolyse ou  $(TpS_2)$  correspond à la température de formation maximale d'hydrocarbures au cours de la pyrolyse, elle est mesurée au sommet du pic  $S_2$ .

 $T_{max}$  est l'équivalent du TpS<sub>2</sub> obtenu sur les analyseurs Rock-Eval plus anciens de type II ou III. Le Rock-Eval 6 le recalcule comme suit :  $T_{max} = TpS_2 - (30 \text{ à } 40 \text{ °C}).$ 

Cette valeur fournit une mesure de la maturité thermique de la matière organique. Plus  $TpS_2$  ou  $T_{max}$  sont élevées, plus la maturité thermique est avancée, étant donné que les fractions les plus facilement pyrolysables sont absentes des échantillons les plus matures (Barker, 1974; Espitalié *et al.*, 1977).

Lors d'une étude de la matière organique récente, l'augmentation des valeurs de ce paramètre correspond au craquage successif de composants organiques présentant des stabilités différentes (Disnar, 1982; Disnar et Trichet, 1984).

La déconvolution du pic  $S_2$  permet de mettre en évidence ces différents craquages et donc les types de composants organiques.

Le premier pic, peu fréquent, entre 300 et 320°C correspond aux constituants biologiques thermo-labiles. Le second pic entre 360 et 370°C est souvent observé dans les litières ( $O_L$  et  $O_F$ ) et caractérise la cellulose et/ou la lignine, ou d'autres polymères comme les polypeptides. La pyrolyse de ces composants biologiques s'achève vers 400°C alors que celle des composants humiques atteint les 420°C (440-470°C pour les horizons A et B).

## b) <u>Carbone Organique Total « COT »</u>

C'est la teneur en carbone organique du sédiment ou du sol analysé.

Le COT est calculé à partir de la somme du carbone organique résiduel et du carbone organique pyrolysé. Le carbone organique pyrolysé est calculé à partir des composés hydrocarbonés des pics  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$ . Il est exprimé en % en poids d'échantillon sec.

## c) Indice d'Hydrogène « IH »

L'IH correspond à la valeur du pic  $S_2$  normalisé par rapport au COT. C'est le poids d'hydrocarbures en milligrammes produit par pyrolyse par gramme de COT.

Il se corrèle au rapport atomique H/C de la MO.

#### d) Indice d'Oxygène « IO »

L'IO représente la valeur du pic  $S_3$ . C'est le poids de  $CO_2$  en milligrammes produit par la pyrolyse d'un gramme de COT.

Il se corrèle avec le rapport atomique O/C du kérogène.

A partir de ces paramètres et de la construction de diagramme de type IH/IO, comparable au diagramme de Van Krevelen (H/C et O/C), il a été classiquement admis dans les roches-mères d'hydrocarbures trois types de matières organiques (I, II et III) selon leur nature. L'origine de la matière organique de type I est lacustre, celle dite de type II est marine et celle dite de type III est continentale. Cette information fournie à titre d'information ne présente guère d'intérêt pour des sols.

#### VII.3.c. Le paramètre R400

Ce paramètre est défini comme la proportion de MO la plus labile pyrolysée avant  $400^{\circ}$ C, soit la part du pic S<sub>2</sub> de pyrolyse intégré entre 200 et 400°C. De ce fait le R400 est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1.

Comme nous avons pu le voir précédemment, les composés organiques ont des températures de craquage différentes selon leur nature.

En effet, de faibles températures de craquage (320 à 390°C) trouvées dans les niveaux supérieurs de sols ( $O_L$ ,  $O_F$  et quelques  $O_H$ ) étudiés par Disnar *et al.*, (2003) sont typiques du craquage thermique de constituants, tels les polysaccharides et la lignine. Au contraire, des températures comprises entre 420 et 470°C observées dans les horizons A et B sont caractéristiques de substances humiques immatures.