Le Karst et les matières organiques du sol

I.1 Le karst, un aquifère atypique

I.1.1 *Définition*

Le mot karst vient de la traduction du mot slovène « Kras » qui désigne une région du Nord-Est de l'Adriatique comprise entre le golf de Trieste, la vallée de la Vipava, la vallée de la Rasa et le secteur de Recka. Cette région, composée d'un plateau calcaire, présente une morphologie particulière de vallées sèches, dépressions fermées et de manifestations spectaculaires telles que des grottes, gouffres et rivières souterraines (Figure I-1). Terme tout d'abord géomorphologique, le karst répond parfaitement à la définition classique d'un aquifère. En effet, il est constitué d'une zone d'infiltration et d'une zone noyée. Cependant, contrairement aux aquifères poreux ou fissurés classiques, l'aquifère karstique est soumis à une évolution morphologique, transformant le paysage de surface et souterrain, par des phénomènes de dissolution de l'encaissant.

Figure I-1 : Photographies de dolines (a), d'un aven (b), d'une rivière souterraine (c) et d'une grotte (d)

I.1.2 *La place du karst dans le monde et en France*

Les eaux souterraines karstiques constituent la ressource principale pour l'alimentation en eau potable de la population mondiale [Goldscheider (2002)]. Les roches carbonatées karstifiées couvrent de 7 à 12 % de la surface des continents (Figure I-2). Environ 25 % de la population est alimentée entièrement ou en partie par les eaux souterraines karstiques [Ford & Williams (1989) ; Drew & Hotlz (1999)].

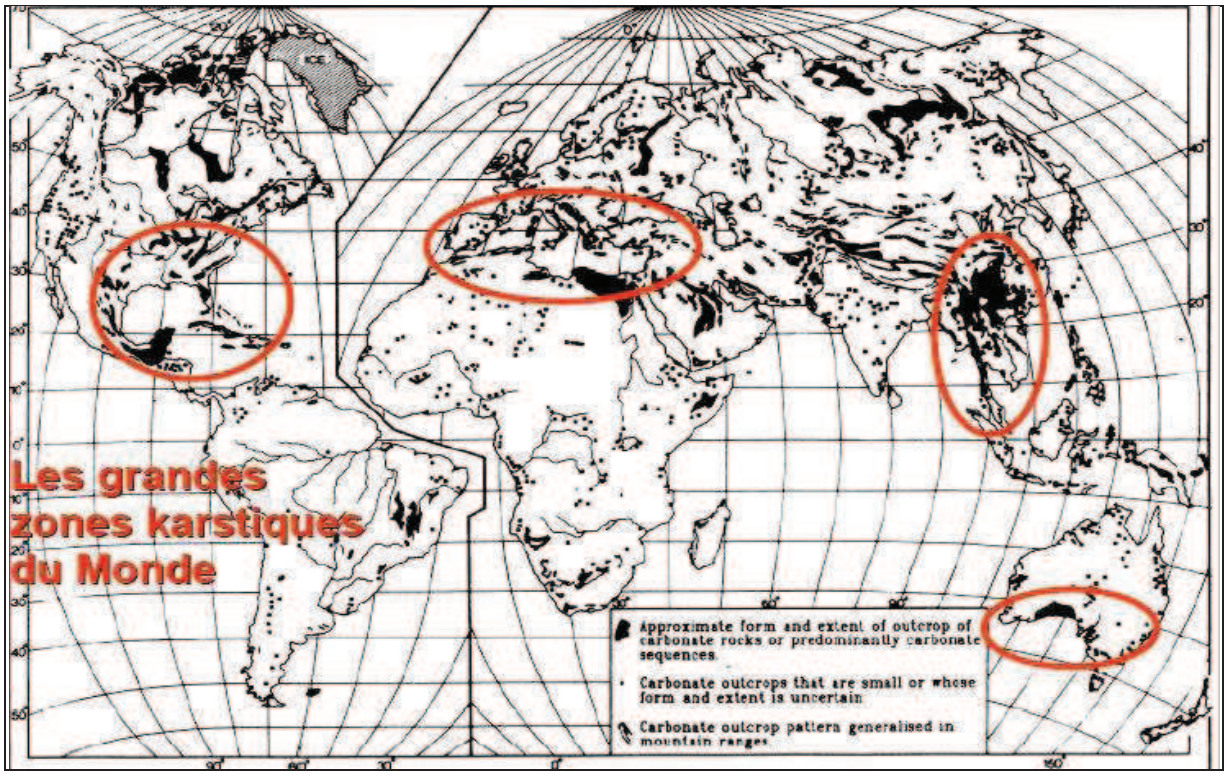


Figure I-2 : Répartition des formations karstiques dans le monde

En France, le karst représente 35 % du territoire (soit 180 000 km²). Ce type d'aquifère fournit plus de 55 % de l'eau souterraine destinée à l'eau potable (AEP). En effet, de grandes villes sont alimentées soit en partie par un aquifère karstique (c'est le cas de Paris et Rouen), soit en totalité (par exemple Montpellier, Besançon et Poitiers). De plus, le modelé karstique regroupe des sites d'exception tels que les gorges du Tarn, celles du Verdon ou encore de L'Ardèche, les Chaos de Montpellier-le-Vieux, le gouffre de Padirac, etc. ; mais aussi les principaux gisements de plomb, aluminium, zinc et baryum (surtout pour les paléokarsts). Enfin, le karst donne naissance aux plus importantes sources en terme de débits : la source du Loiret (10 m^3/s) et la Fontaine de Vaucluse (23m^3/s).

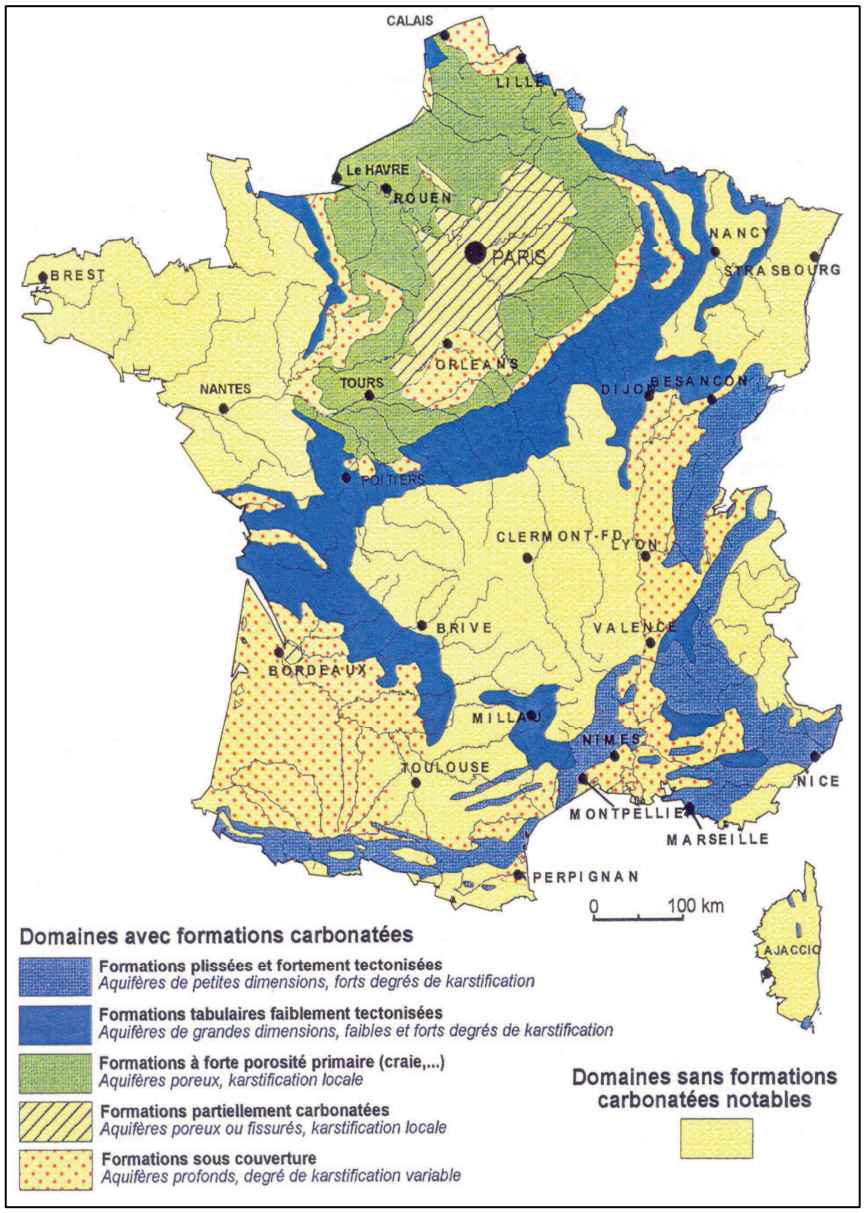


Figure I-3 : Répartition des domaines karstiques en France

I.1.3 *Propriétés structurales des roches carbonatées*

Les eaux souterraines proviennent de l'infiltration des précipitations et des eaux de surface (rivières, lacs, etc.). Leur circulation et leur stockage sont conditionnés par l'agencement géologique de l'aquifère. Ses caractères lithostratigraphiques déterminent sa géométrie, sa structure ainsi que ses propriétés hydrauliques et géochimiques.

L'aquifère remplit trois types de fonctions [Bakalowicz (1995)] :

- ***Fonction capacitive ou réservoir***, par l'intermédiaire de la porosité matricielle ou de fracture selon l'aquifère, qui caractérise à la fois le stockage et la libération de l'eau souterraine ;

- ***Fonction transmissive***, par l'intermédiaire de la perméabilité, qui caractérise l'écoulement de l'eau souterraine de la zone d'infiltration jusqu'à l'exutoire ;
- ***Fonction d'échanges***, qui caractérise les processus physico-chimiques d'interaction entre l'eau souterraine et la roche réservoir.

La porosité et la perméabilité du réservoir, organisant la circulation des eaux souterraines, déterminent la morphologie et l'interconnexion des vides. Toutefois dans les aquifères karstiques, ces deux paramètres peuvent évoluer de par les propriétés physico-chimiques des roches carbonatées constituant le karst.

En effet, les propriétés physico-chimiques des roches carbonatées se caractérisent par :

- Une très faible solubilité à la pression partielle de CO_2 (pCO_2) atmosphérique, voisine de 15 mg/L pour le carbonate de calcium,
- Un comportement cassant (roches compétentes) caractérisant leur tendance à se fracturer plutôt qu'à se déformer de manière plastique comme les argiles (sous des conditions de températures et de pressions assez faibles),
- Deux types de porosité :
  - ◊ *Une porosité primaire* qui d'après Burger (1983) est assez faible (de l'ordre de 1 % dans les micrites à 15 % dans les faciès bréchiques). La perméabilité qui lui est associée est de l'ordre de 10^{-14} m.s^{-1} [Kiraly (1975) ; Simeoni (1976) ; Burger (1983)].
  - ◊ *Une porosité secondaire*, représentée par les fractures (fissures, diaclases, failles, etc.) ne caractérise que 2 % du massif. La perméabilité qui en résulte varie de 10^{-6} à 10^{-8} m.s^{-1} [Mangin (1998)].

Cependant, les propriétés physico-chimiques des roches carbonatées ne sont pas suffisantes pour la mise en place de vides de grande taille. Ceux-ci sont dus aux processus d'érosion physico-chimique (karstification) que subissent ces formations. Ils peuvent atteindre près de 15 % du volume du massif en question. La perméabilité tertiaire qui lui est associée varie de 10^{-1} à 10^{-6} m.s^{-1} [Kiraly (1975)] conférant aux roches carbonatées de fortes potentialités en tant que réservoir.

I.1.4 *La karstification*

I.1.4.1 Description thermodynamique du phénomène

La karstification correspond à « l'ensemble des processus de genèse et d'évolution des formes superficielles et souterraines d'une région karstique » [Gèze (1973)]. Elle est principalement liée à la dissolution des carbonates et à une érosion mécanique. De plus, c'est un processus qui dépend essentiellement de deux paramètres : le potentiel de karstification (lié aux conditions climatiques

régissant principalement les précipitations et la végétation donc le signal d'entrée de la pCO_2 dans le système, à la géométrie du réservoir et à l'existence d'un gradient hydraulique) et la structure interne du massif (lithologie, fracturation et porosité).

Le système karstique provient donc d'une structuration spatiale et temporelle d'un ensemble de vides creusés au détriment de discontinuités dans une masse rocheuse grâce à une dissipation d'énergie [Quinif (1998)]. Cette dernière résulte de la transformation de 3 types d'énergie primaire au niveau du système : l'énergie chimique, l'énergie potentielle et l'énergie mécanique.

- ***La transformation de l'énergie chimique*** est la dissolution de l'encaissant avec production de solutés (Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, etc.) et de matières solides (argiles, grains de dolomie, etc.). L'intensité de cette transformation dépend du potentiel chimique à l'entrée du système (concentration de CO_2 et d'autres acides).
- ***La transformation de l'énergie potentielle*** comprend l'évacuation des produits de l'attaque chimique (solutés et matières solides) ainsi qu'une production de chaleur par la viscosité du liquide. Deux paramètres interviennent : la différence d'altitude entre l'entrée et la sortie du système (c'est-à-dire la charge hydraulique par rapport au niveau de base) et le débit d'eau qui transite dans le système.
- ***L'énergie mécanique*** est la cause de la fracturation du massif, de la détente mécanique de certaines familles de fractures et la surrection du massif qui accroît l'énergie potentielle.

I.1.4.2 Principe général

Le phénomène clef de la karstification est donc la dissolution de la roche rendu possible, d'une part, par une concentration suffisante de CO_2 dissous dans l'eau au contact du calcaire. Ce dernier peut avoir différentes origines : il provient principalement de la respiration racinaire et de la dégradation de la matière organique par le biotope du sol, mais peut, dans certains cas, venir d'une circulation d'air dans le sous-sol ou d'un dégazage profond et/ou volcanique. D'autre part, la cinétique de la dissolution dépend de facteurs physiques, tels que la fracturation originelle de la roche (qui permet un transport plus rapide en profondeur d'une pCO_2 importante), la lithologie du calcaire (plus la roche sera riche en dolomite, plus la mise en solution sera longue [Drever (1988)]) et la structure interne de ce dernier (certaines craies peuvent posséder une forte perméabilité interstitielle, augmentant la surface de contact).

Une fois chargée en CO_2, les eaux dites « agressives vis-à-vis du calcaire » vont être capables de dissoudre les roches carbonatées suivant une réaction triphasique, chacune de ces phases étant le siège d'une chaîne d'équilibre (Figure I-4), dont l'équation générale, représentant l'équation-bilan du système calco-carbonique [Roques (1962)], est :

$$CO_2 + H_2O + Alc_tCO_3 \Leftrightarrow 2HCO_3^- + Alc_t^{2+}$$, où Alc_t est un cation bivalent (Ca^{2+} ou Mg^{2+}).

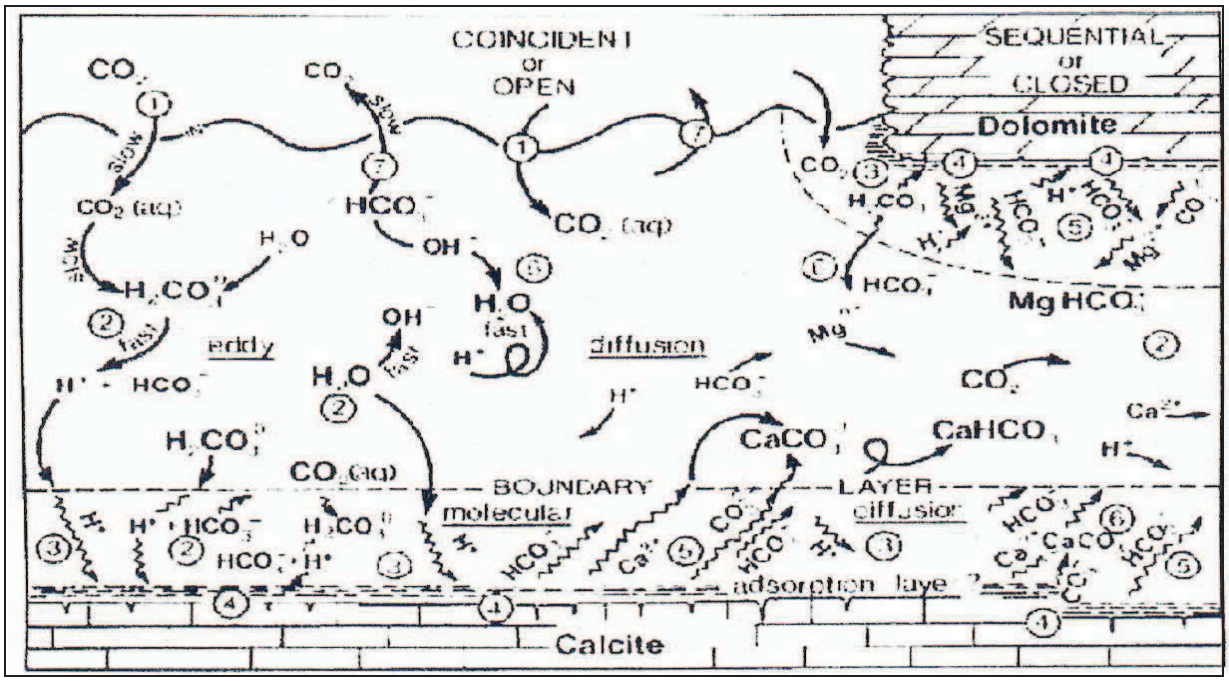


Figure I-4 : Espèces et réactions impliquées dans la dissolution de la calcite et de la dolomite [Ford & Williams (1989)]

De façon classique, la dissolution d'un solide dans un fluide se décompose en cinq étapes :

- le transport des réactifs vers la surface du solide
- l'adsorption des réactifs au niveau de la surface du solide
- les chaînes de réactions chimiques
- la désorption des produits de réaction
- le transport des produits de réaction loin de la surface du solide.

Ainsi, la circulation de l'eau au sein de l'aquifère, par l'intermédiaire d'un gradient, est définie comme une condition nécessaire et suffisante, déterminant l'existence ou non d'une karstification. Cette compétition entre la vitesse de dissolution et la dynamique des écoulements soulignent une autre particularité de la karstification : le phénomène d'auto-organisation des vides, permettant une hiérarchisation de ces derniers et l'élaboration de tout un réseau de drainage souterrain [Bakalowicz (1976)].

I.1.5 *Structure et fonctionnement d'un système karstique*

Il existe une grande variabilité des systèmes karstiques, en raison de leurs diverses structures et fonctionnements. Ainsi, la configuration des aquifères karstiques dépend principalement de la nature de l'impluvium et de l'état de karstification du massif [Marsaud (1996)]. L'organisation de ce type de systèmes se définit en trois grandes parties représentées par la zone d'alimentation, la zone d'infiltration et la zone saturée. La Figure I-5 ci-après schématise l'organisation générale d'un karst.

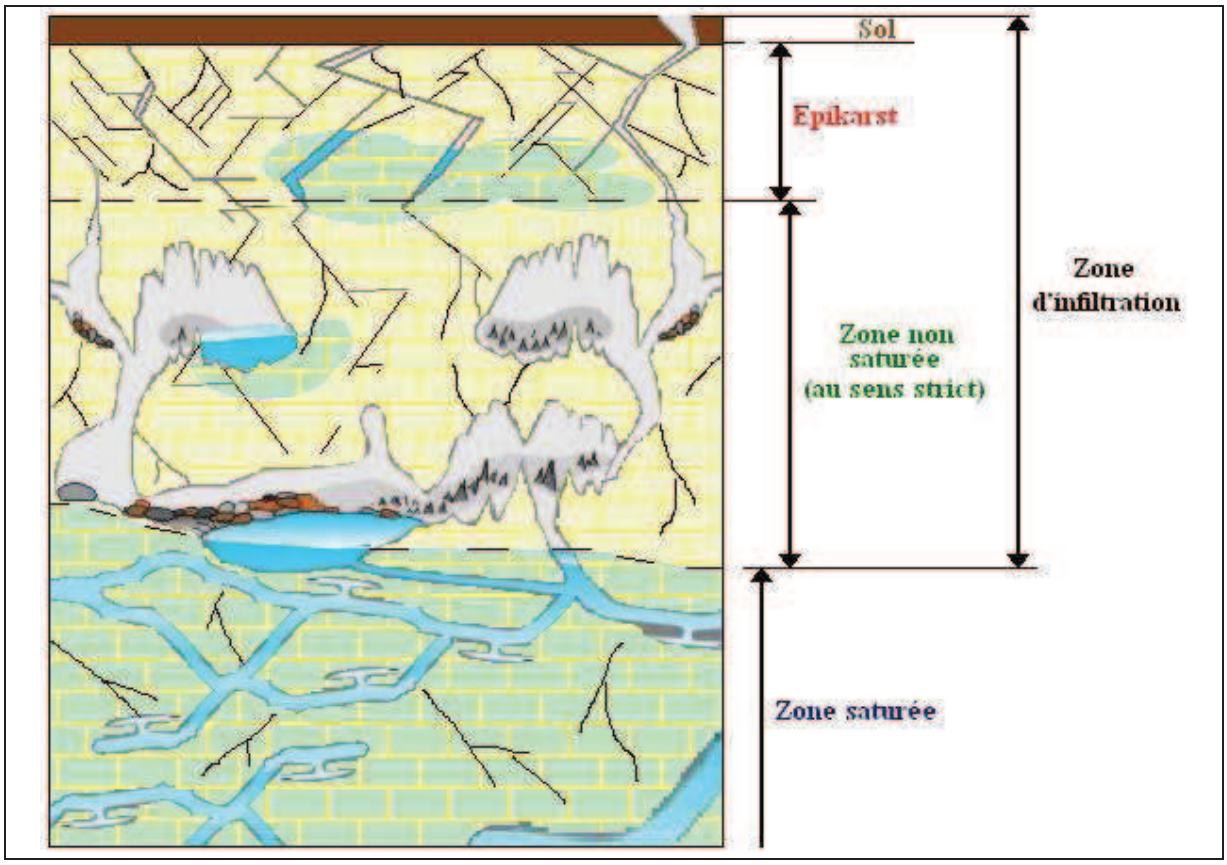


Figure I-5 : Schéma général d'un karst

- **La zone d'alimentation (impluvium):**

Selon la nature de l'impluvium, on distingue deux grands types de karst, à savoir d'une part les karsts unaires pour lesquels l'ensemble de l'impluvium est constitué de terrains karstiques (Figure I-6a) et d'autre part les karsts binaires pour lesquels l'impluvium comprend des terrains non karstiques et imperméables qui sont le siège d'un ruissellement (Figure I-6b) ou bien de grandes structures endomorphiques telles que les poljés. Dans ce cas, les eaux de surface s'infiltrent au contact des calcaires par l'intermédiaire de pertes. L'infiltration de l'eau dans le cas d'un karst unaire est diffuse à l'échelle du massif et peut être lente ou rapide [Bakalowicz (1995)] contrairement au karst binaire dont l'impluvium non karstique entraîne la concentration des eaux d'infiltration, accélérant et augmentant le développement de la structure drainante.

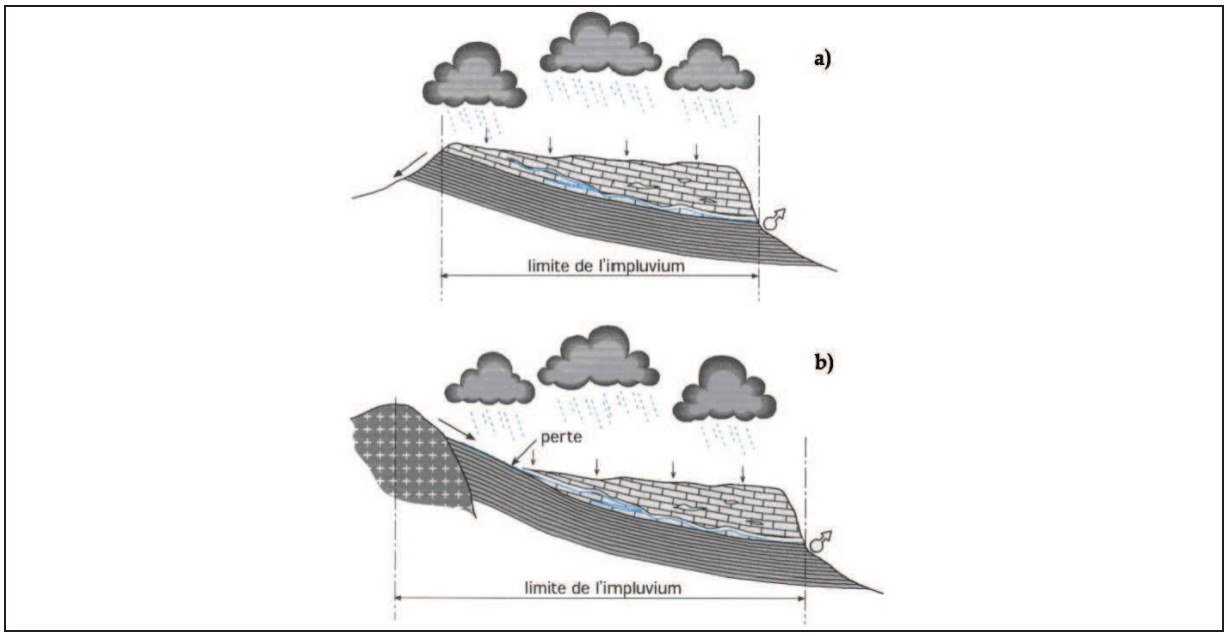


Figure I-6 : Représentation d'un système karstique unaire (a) et binaire (b) [Marsaud (1996)]

- **La zone d'infiltration :**

De nombreux modèles de zone d'infiltration d'un système karstique existent dans la littérature [Gunn (1983) ; Williams (1983) ; Kiraly *et al.* (1995) ; Klimchouk (1995) ; Trček (2007) ; Garry *et al.* (2008)]. Tous reprennent la même organisation pour décrire les écoulements :

◊ *Le sol* est considéré comme un milieu où les lois de circulation de l'eau relèvent de l'hydrodynamique des milieux poreux. Cette dernière est décrite par plusieurs équations, qui reposent sur des hypothèses simplificatrices, mais néanmoins suffisantes pour décrire avec une bonne approximation la circulation de l'eau :

1. l'équation de Hagen-Poiseuille qui relie la vitesse d'un fluide aux dimensions des pores où se produisent les écoulements,
2. l'équation de Darcy qui relie le flux de liquide qui traverse un milieu poreux saturé en eau au gradient de pression hydrostatique appliqué au milieu,
3. l'équation de Darcy-Buckingham qui est la généralisation de la précédente aux milieux non saturé en eau,
4. l'équation de Richards qui donne une description générale du transport de l'eau dans les milieux poreux non saturés en eau.

Cependant, il ne faut pas oublier l'aspect anisotropique des sols. Ainsi, quand l'espace poral est constitué de pores dont la taille est inférieure à 100 µm, l'écoulement de l'eau est laminaire et les lois de Darcy et de Darcy-Buckingham s'appliquent. En présence de macropores, d'autres descriptions doivent être utilisées [Chen & Wagenet (1992)]. D'autre part, la présence de strates, ayant chacune des propriétés hydrauliques différentes, complique la description de l'infiltration [Baver *et al.* (1972)].

De façon simplifiée, l'eau apportée sur le sol peut s'accumuler à la surface, ruisseler ou s'infiltrer. Elle peut ensuite, soit s'écouler vers les eaux souterraines ou les eaux de surface, soit passer dans l'atmosphère par évaporation et évapotranspiration (Figure I-7). Bien que souvent peu épais, cet horizon joue un rôle crucial dans le transfert des solutés (adsorption-désorption), l'enrichissement en CO_2 dissous et la composition minérale (dans une moindre mesure) et surtout organique de l'eau dans le système (cf. I.3).

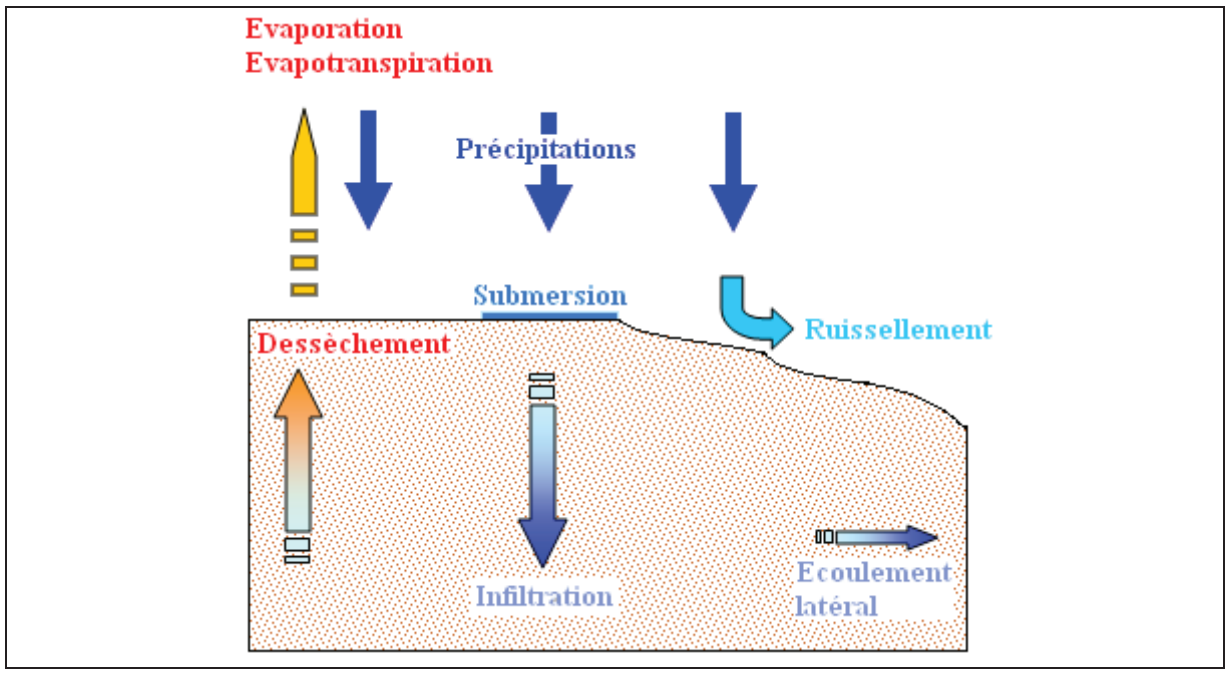


Figure I-7 : Les transferts de l'eau dans le sol

◊ *L'épikarst* correspond à la zone superficielle très perméable du massif karstique (5 à 20 m maximum). Cette zone est caractérisée par une pression lithostatique négligeable facilitant ainsi l'ouverture de diaclases qui par la suite s'élargissent du fait d'une dissolution très intense au niveau des racines entraînant un contraste de perméabilité entre cette zone et la Zone Non Saturée au sens strict. De ce fait, cette zone, caractérisant l'interface sol-calcaire, peut constituer une zone de réserves importantes des eaux d'infiltration et joue ainsi le rôle d'un aquifère plus ou moins temporaire : le réservoir épikarstique.

Du fait de la proximité du sol, l'épikarst subit les influences des processus biogéochimiques [Bakalowicz (1995) ; Blavoux & Mudry (1986)]. Cet aquifère va donc jouer un rôle très important sur le chimisme de l'eau par l'intermédiaire de trois mécanismes :

1. Mise en solution du CO_2 présent dans la pédosphère
2. Evapotranspiration entraînant une reconcentration des éléments plus ou moins importante (notamment en ions chlorure et sodium) selon les temps de séjour
3. Mise en solution des matières organiques solubles du sol

L'une des particularités du réservoir épikarstique est de jouer un rôle tampon puisqu'il participe au stockage des premières pluies, après une saison sèche. La répartition des vitesses de transit et d'infiltration de l'eau dans cette zone va conditionner l'organisation des écoulements dans le massif.

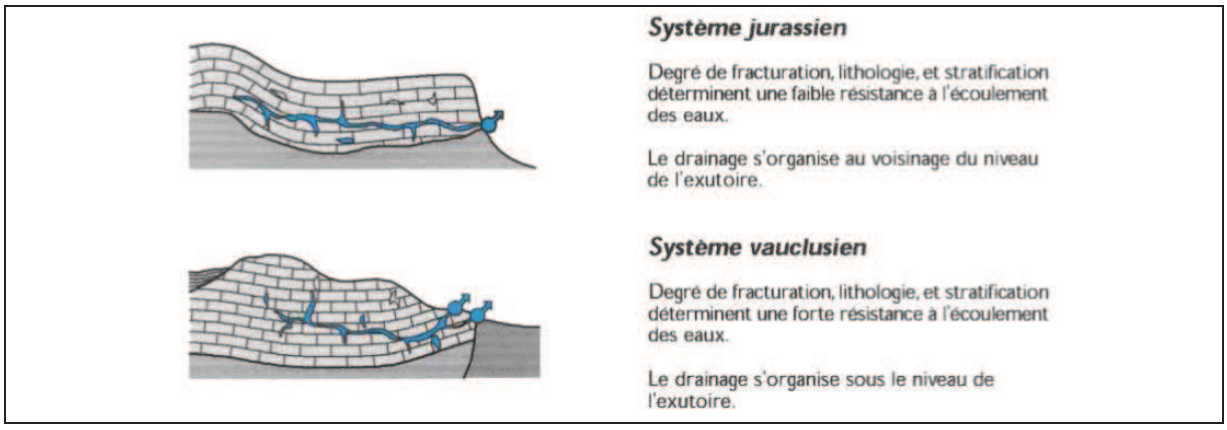
◊ *La Zone Non Saturée* sous-jacente au réservoir épikarstique et caractérisant la zone d'infiltration proprement dite, se distingue par une bimodalité des infiltrations :

1. Infiltration lente et diffuse qui s'effectue dans des vides de petite taille avec de fortes pertes de charge. Des études isotopiques ont été menées afin d'estimer des vitesses de circulation d'eau dans ces conditions, et Bakalowicz (1982) montre dans un cas précis une distance parcourue de 10 mètres en plusieurs mois. Toutefois, ces vitesses peuvent être plus rapides comme plus lentes chaque système étant unique.
2. Infiltration rapide qui s'effectue dans les grandes discontinuités verticales ou sub-verticales ouvertes. Cet écoulement est assimilable à un ruissellement souterrain vertical permettant ainsi aux eaux de garder leur pouvoir de dissolution car elles transitent jusqu'à la Zone Noyée rapidement.

Cette zone peut atteindre une épaisseur considérable et jouer un rôle important dans la dynamique et le soutien à l'étiage de certains karsts [Puig (1987) ; Lastennet (1994) ; Emblanch *et al.* (2003) ; Batiot (2002) ; Garry (2007)].

- **La Zone Noyée :**

Le karst noyé constitue la principale réserve en eau de l'aquifère karstique et assure la fonction de stockage de l'eau. Il est constitué d'un réseau de drains ou axes de drainages (composant l'ossature du système) organisés et interdépendants qui assure la fonction transmissive de l'aquifère, autour duquel s'organisent des réserves où l'écoulement est lent et assure la fonction capacitive. Ces drains peuvent se développer soit dans la partie supérieure du karst noyé (karst jurassien) soit dans sa partie inférieure, sous le niveau de l'exutoire (karst vauclusien).



Organisation du drainage en système vauclusien et jurassien [Marsaud (1996)]

I.1.6 *Vulnérabilité de la ressource*

La circulation des eaux souterraines peut être très rapide entre la zone de recharge et l'exutoire. En cas d'une utilisation de la ressource pour l'Approvisionnement en Eau Potable (AEP), la plupart des expériences de traçages artificiels depuis une perte d'un cours d'eau ou une cavité indiquent des temps moyens de séjour inférieurs aux 40 jours de référence de la réglementation pour l'établissement des périmètres de protection [Collectif (2006)]. La forte perméabilité en grand des terrains karstiques se traduit souvent par des pertes partielles ou totales des cours d'eau qui les traversent, ce qui rend les aquifères karstiques extrêmement vulnérables à une pollution chronique ou accidentelle en surface. En cas d'exploitation AEP, cette forte vulnérabilité justifie l'installation de système d'alerte de pollution en amont des zones de pertes de rivière, à l'image du captage AEP de la ville d'Orléans entre les pertes de la Loire et les résurgences du Loiret où un dispositif permettant l'arrêt des pompages a été mis en place. Le réseau d'adduction doit, dans ce cas, avoir assez d'autonomie pour subvenir aux besoins AEP tant que le critère de qualité définit pour l'eau de rivière n'est pas atteint. D'autres solutions peuvent être envisagées, comme les dispositifs réversibles de limitation des pertes du Doubs (Franche Comté) qui devraient permettre de réduire l'effet de "court-circuit" résultant des circulations karstiques entre le cours d'eau et la source de la Loue [Bakalowicz (1999)].

La vulnérabilité vis-à-vis d'une pollution accidentelle peut cependant être relativisée compte tenu de l'élimination rapide du polluant dès qu'il atteint le réseau de conduits, ou bien de sa forte dilution/dispersion si la pollution se produit loin du réseau [Collectif (2006)]. Il est néanmoins indispensable pour ce genre de système d'utiliser, voire même de créer, des méthodes de traçage simples, nous permettant d'approcher de courts temps de résidence, lorsque le traçage artificiel est inefficace ou interdit.

I.2 Le sol et ses constituants organiques

I.2.1 *La place du sol dans le cycle global du carbone organique*

Le cycle du carbone organique est illustré par la Figure I-8. Dans ce cycle, le carbone organique du sol représente le plus grand réservoir en interaction avec l'atmosphère et est estimé entre 1500 et 2000 Gt pour les horizons compris entre 0 et 1 m de profondeur et 2500 gigatonnes (Gt) à 2 m de profondeur [Robert (2002)]. Comparativement, la végétation (600 Gt) et l'atmosphère (760 Gt) emmagasinent considérablement moins que les sols. Les flux entre le carbone organique des sols et l'atmosphère sont importants et peuvent être positifs (séquestration) ou négatifs (émission de CO_2). Les principaux facteurs jouant sur l'évolution de la matière organique, et donc sur sa concentration, concernent la végétation (apport de résidus, composition des plantes), puis les facteurs climatiques (température/conditions d'humidité) et les propriétés des sols (texture, teneur en argile, minéralogie, acidité).

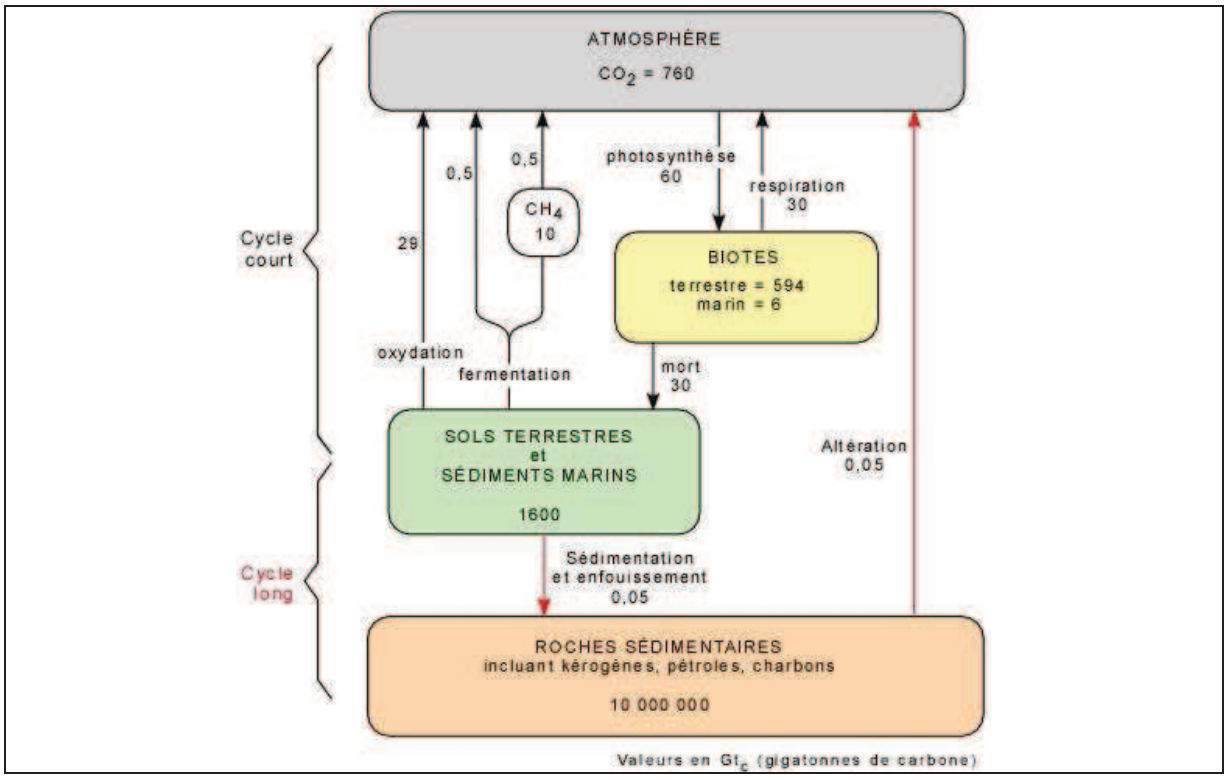


Figure I-8 : Le cycle du carbone organique [Kump *et al.* (1999)]

Ainsi, il existe une grande variabilité de concentration en carbone organique selon le type de sol et la profondeur [Batjes (1996)]. Les valeurs vont de 2 kg/m² pour les Xerosols ou les Arenosols à plus de 10 kg/m² pour les Podzols, les Andosols ou les Rendzines (Tableau I-1).

Unité de sols		Teneur moyenne en C: kg/m^2		
FAO-UNESCO	WRB	0 – 30 cm	0 – 100 cm	0 – 200 cm
Podzols	Podzols	13,6	24,2	59,1
Rendzinas	Leptosols	13,3	-	-
Lithosols		3,6	-	-
Chernozems	Chernozems	6,0	12,5	19,6
Nitosols	Nitosols	4,1	8,4	11,3
Xerosols	Calcisols/Cambisols	2,0	4,8	8,7
Yermosols	Calcisols/Gypsisols	1,3	3,0	6,6
Ferralsols	Ferralsols	5,7	10,7	16,9
Vertisols	Vertisols	4,5	11,1	19,1
Andosols	Andosols	11,4	25,4	31,0

Tableau I-1 : Teneur moyenne en carbone organique pour quelques types de sol [Batjes (1996)]

Le stock de carbone organique présent dans les sols naturels présente un équilibre dynamique entre les apports de débris végétaux et la perte due à leur décomposition (minéralisation). Dans les conditions normales d'aérobie des sols, la majorité du carbone apporté est labile et seulement une petite fraction de ce qui entre dans le sol (55 Gt/an) s'accumule dans la fraction stable (0.4 Gt/an) [Balesdent *et al.* (2000)].

I.2.2 *Le sol, un milieu triphasique*

Les sols sont des milieux poreux. Ils sont constitués de trois phases, solide, liquide et gazeuse, dont les proportions varient en fonction, notamment, de l'état hydrique des sols et des contraintes mécaniques qu'ils subissent.

- ***La phase solide*** est constituée par des minéraux et des matières organiques en proportions variables. La phase solide est le principal réservoir de carbone organique. Ces matières organiques proviennent principalement des résidus végétaux qui subissent diverses transformations physiques et chimiques, leur abondance dépendant du climat, de la végétation et des modalités de leur utilisation.
- ***La phase liquide*** est une solution dont la composition est complexe et très variable. Elle contient de très nombreuses substances dissoutes organiques et inorganiques, ionisées et non ionisées, dont la concentration et la nature dépendent de plusieurs phénomènes. Certains entraînent une augmentation des concentrations et sont appelés des phénomènes sources, tels que la dissolution et la désorption ; d'autres, au contraire, entraînent une diminution des concentrations et sont appelés phénomènes puits, tels que la précipitation et l'adsorption.
- ***La phase gazeuse*** possède une composition souvent voisine de celle de l'air mais elle peut être très variable dans l'espace et le temps. Elle dépend principalement de deux facteurs, la proximité de l'atmosphère (c'est-à-dire la profondeur dans le sol) et l'activité biologique [Sposito (1989)]. Ainsi, la quantité de CO_2 dans l'atmosphère du sol peut varier de 3 à 30 mL/L_{sol}, et même atteindre près de 100

mL/L_{sol} en profondeur, au voisinage des racines et en milieu saturé en eau (type tourbière). L'air du sol contient également des substances telles que NO, N_2O, NH_3, CH_4, H_2S et parfois des composés organiques volatils, dont les concentrations dépendent beaucoup de facteurs environnementaux et anthropiques.

Ces trois phases sont en interaction permanente par des échanges de matière et d'énergie dus à plusieurs phénomènes physiques, chimiques et biologiques.

I.2.3 *Nature des constituants organiques moléculaires ou supramoléculaires du sol*

I.2.3.1 **Définitions**

Il existe plusieurs catégories de constituants organiques [Oades (1988) ; MacCarthy *et al.* (1990) ; Stevenson (1994) ; Baldock & Nelson (2000)] ; elles sont indiquées dans la Figure I-9. Leur distinction repose, tout d'abord, sur le caractère vivant ou non des constituants.

- ***Les constituants vivants*** sont :
  - ◊ *Les tissus végétaux*, principalement les tissus vivants des plantes mais certains auteurs incluent également dans cette catégorie les tissus des végétaux morts restant debout à la surface du sol (arbres morts encore dressés).
  - ◊ *Les animaux du sol* comprenant la microfaune, la mésofaune et la macrofaune.
  - ◊ *La biomasse microbienne* qui correspond, quant à elle, à la microflore vivante du sol, c'est-à-dire les bactéries, les champignons, les actinomycètes et les algues.
- ***Les constituants non vivants*** :

Ils se répartissent en deux catégories d'importance très inégale selon leur stabilité dans les sols. L'une, dont la masse est la plus grande, comprend des constituants susceptibles de subir des transformations et d'être dégradés plus ou moins rapidement. Dans l'autre, dont la masse est très souvent négligeable dans les sols, on trouve des constituants inertes (charbon de bois, graphite) qui n'évoluent pas.

Une deuxième distinction est faite pour la première catégorie. Elle repose sur l'existence, d'une part, de structures cellulaires reconnaissables et d'autre part, de molécules individualisées :

◊ *Les matières organiques particulaires* se présentent sous forme de particules plus ou moins grandes et sont des fragments de tissus dans lesquels des structures cellulaires sont reconnaissables.

◊ *Les matières organiques moléculaires* se composent de molécules de tailles très diverses plus ou moins associées entre elles et produites par les transformations chimiques des constituants tissulaires. On distingue dans cette sous-catégorie les substances non humiques (ensemble de molécules de petite taille et appartenant à des familles chimiques identifiées, provenant soit de la dégradation de constituants cellulaires, soit de synthèses microbiennes) et les substances humiques (macromolécules acides à structures complexes).

Nous allons donc, par la suite, nous intéresser à la fraction moléculaire des constituants organiques morts, afin d'en préciser la composition chimique générale.

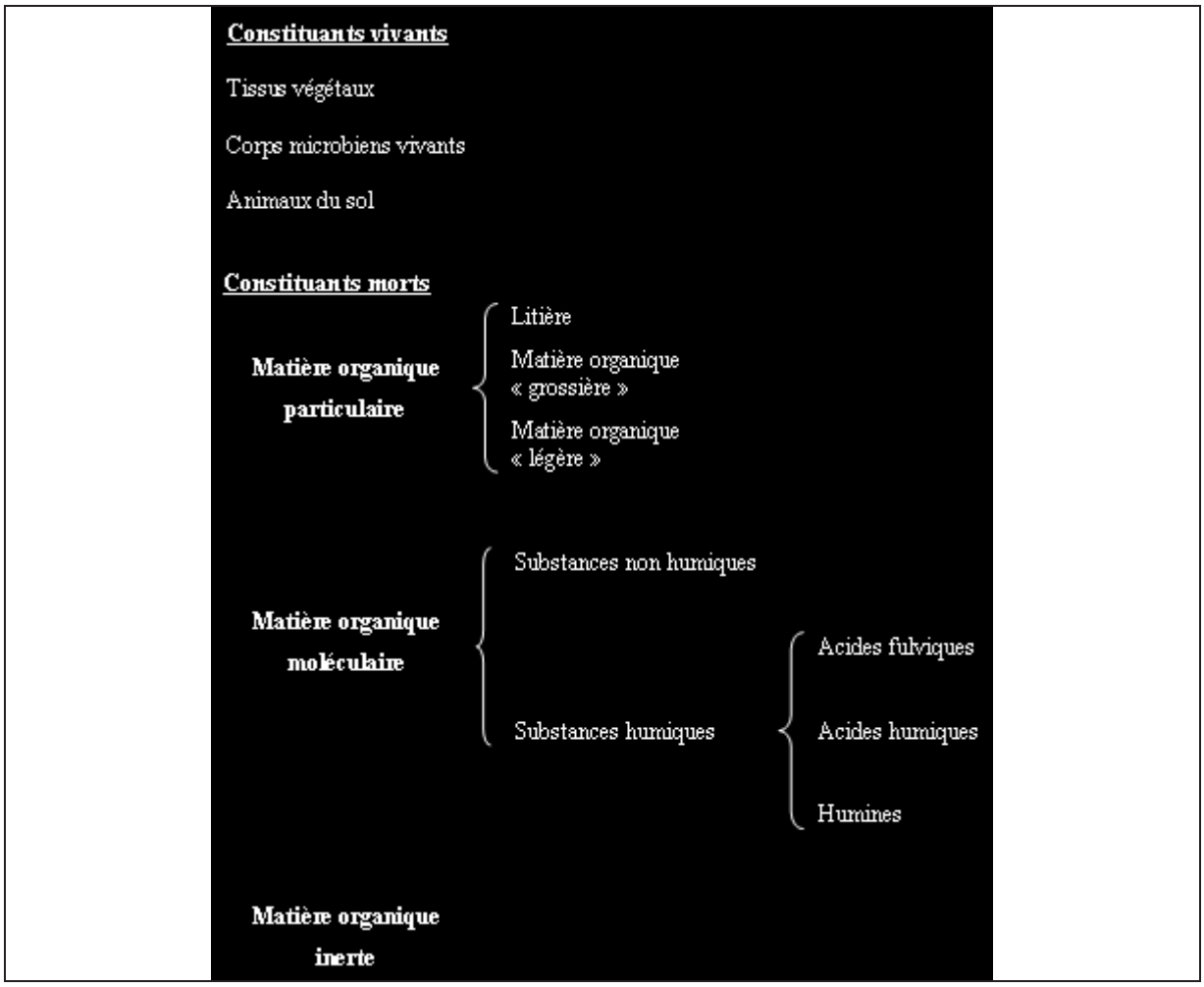


Figure I-9 : Les constituants organiques des sols [Calvet (2003)]

I.2.3.2 Les substances non humiques

Les sols contiennent une grande variété de composés organiques qui existent à l'état libre pour une petite partie et pour la plus grande partie, à l'état soit associé aux colloïdes humiques et minéraux, soit comme constituants des substances humiques. Il en existe trois groupes : les composés azotés, les hydrates de carbone et les lipides.

I.2.3.2.1 *Les composés azotés*

Ce sont les acides aminés, les sucres aminés, les acides nucléiques et un certain nombre de pigments et leur dégradation. Les deux premiers groupes sont quantitativement les plus importants.

- **Acides aminés**

Ce sont des molécules qui possèdent au moins une fonction carboxylique et une fonction aminée. Leurs principales formules sont données dans la Figure I-10. Les acides aminés les plus abondants dans le sol sont ceux des parois cellulaires des micro-organismes, notamment la glycine,

l'alanine, l'acide aspartique et l'acide glutamique. Les substances humiques contiennent les mêmes acides aminés. Plusieurs facteurs ont une influence sur leur quantité et leur distribution dans les sols : les réactions de synthèse et de dégradation, les organismes vivants, l'adsorption et des réactions chimiques avec les quinones et les sucres.

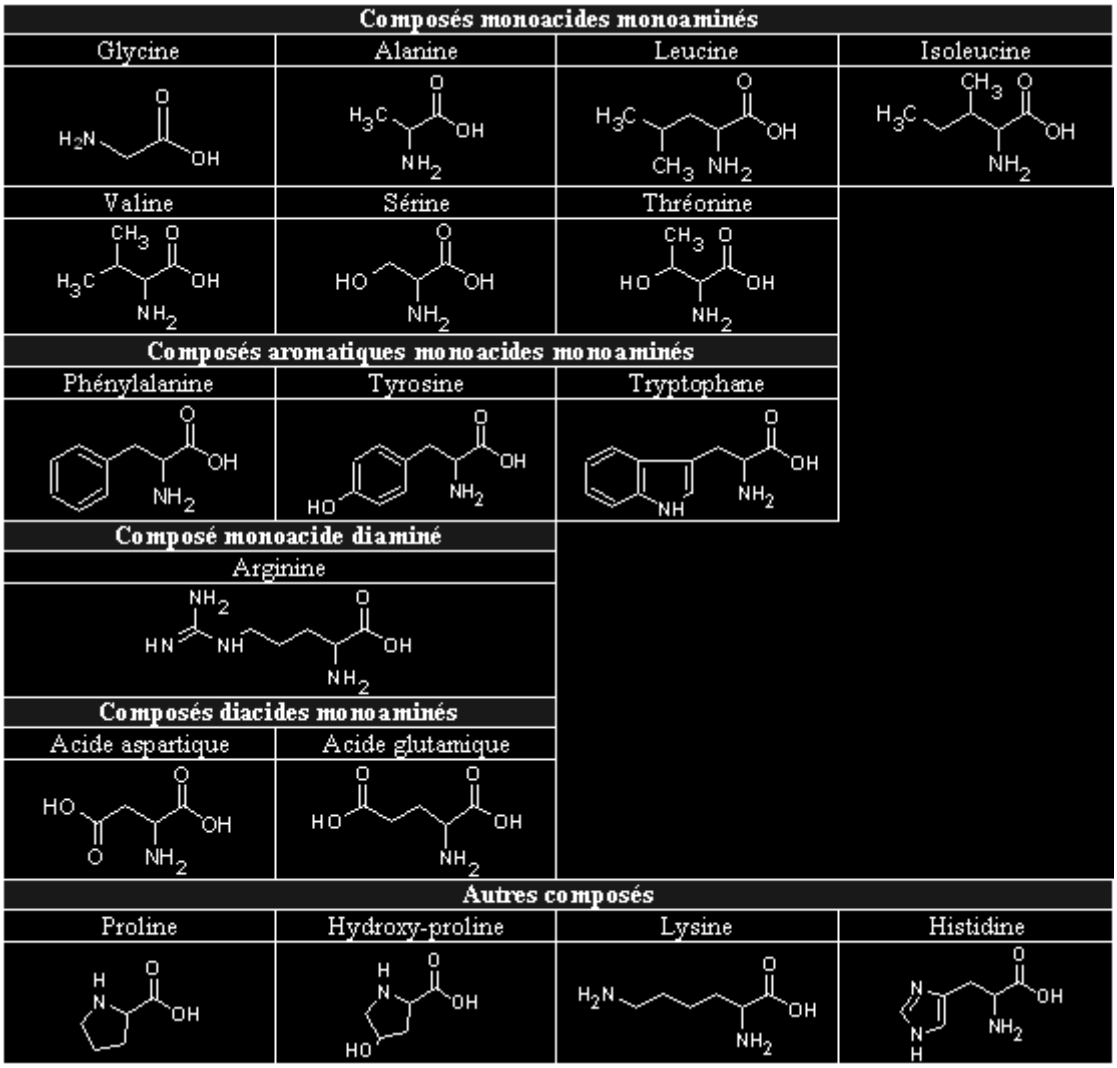


Figure I-10 : Formule chimique des principaux acides aminés [Calvet (2003)]

- **Les sucres aminés :**

Ce sont des mucopolysaccharides que l'on trouve dans le sol, combinés, entre autre, avec des mucopeptides et des mucoprotéines. Certains sont des polysaccharides insolubles en milieu alcalin et sont désignés par le mot « chitines ». 5 à 10 % de l'azote des couches de surface du sol est sous forme de sucres aminés [Stevenson (1994)]. Leur structure est de type noyau pyrane où un radical hydroxyle est remplacé par une fonction amine. Les deux composés les plus abondants sont la D-glucosamine et la D-galactosamine (Figure I-11).

Figure I-11 : Structure des sucres aminés les plus abondants [Calvet (2003)]

I.2.3.2.2 *Les hydrates de carbone*

Les hydrates de carbone sont des composés très répandus dans le monde vivant où ils sont des constituants fondamentaux des structures cellulaires et où ils jouent un rôle important dans leur métabolisme. Ils représentent 5 à 25 % de la matière organique du sol et proviennent des résidus des végétaux et des synthèses microbiennes qui sont leur principale source [Stevenson (1994)]. Ils tirent leur nom de leur formule chimique générale $C_n(H_2O)_m$ et se répartissent en plusieurs catégories : les monosaccharides (hexoses, pentoses), les disaccharides (sucrose, cellobiose), les oligosaccharides (cellotriose) et les polysaccharides (cellulose, hemicellulose). Les formules les plus simples sont présentées dans la Figure I-12. Les polysaccharides sont des polymères d'hydrates de carbone simples, par exemple la cellulose est un polymère du glucose. On peux ainsi imaginer le nombre d'assemblages possibles (plus de 200 ont été identifiés [Greenland & Oades (1975)]).

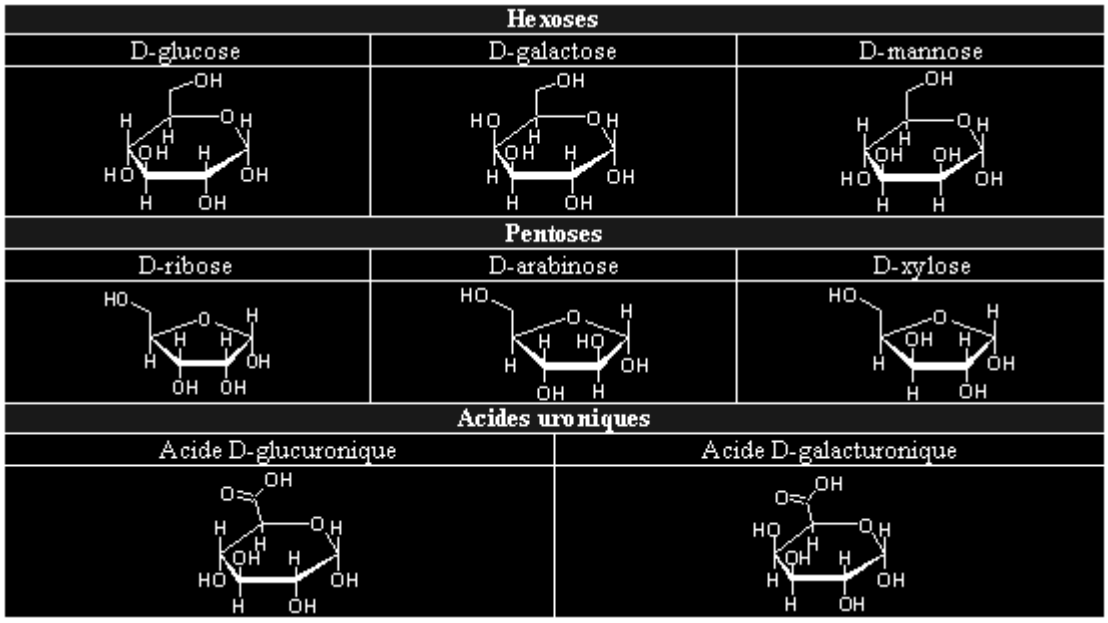


Figure I-12 : Principaux hydrates de carbone simples [Calvet (2003)]

I.2.3.2.3 *Les lipides*

Comparés aux composés azotés et aux hydrates de carbone, ils ne représentent pas une famille chimique particulière mais sont constitués par un ensemble de composés organiques dont le caractère commun est d'être soluble dans différents solvants organiques. Leur nature chimique est variée, simples composés comme les acides gras ou molécules complexes comme les stérols, les terpènes ou encore des substances telles que les corps gras, les cires et les résines. On les trouve dans tous les sols,

où ils représentent 2 à 6 % de la matière organique, provenant des résidus de plantes et des micro-organismes. Les principaux constituants des lipides sont :

- ***Les cires*** : il s'agit d'esters d'acides gras et d'alcools à longue chaîne. Ces composés sont saturés et comportent un nombre d'atomes de carbone de 12 à 34, les nombres pairs étant les plus fréquents.
- ***Les acides organiques*** : acides gras jusqu'à 32 atomes de carbone (Figure I-13). Ils sont souvent associés aux acides fulvico-humiques, auxquels ils seraient liés chimiquement [Schnitzer & Neyroud (1975)].
- ***Les hydrocarbures*** : les composés aliphatiques peuvent être d'origine microbienne ou provenir des végétaux. Les composés polycycliques aromatiques ont une origine anthropique.[2]
- ***Autres composés*** : la fraction lipidique des sols contient divers autres composés, glycérides, stéroïdes, terpénoïdes, caroténoïdes, porphyrines, alcools aliphatiques, cétones, esters, etc..

Acide triacosanoïque $CH_3(CH_2)_{21}COOH$	**Acide pentacosanoïque** $CH_3(CH_2)_{23}COOH$
Acide lignocérique $CH_3(CH_2)_{22}COOH$	**Acide cérotique** $CH_3(CH_2)_{24}COOH$
Acide α-hydroxystéarique $CH_3(CH_2)_{15}CHOHCOOH$	**Acide dihydroxystéarique** $CH_3(CH_2)_7CHOH\text{-}CHOH(CH_2)_7COOH$

Figure I-13 : Exemples d'acides gras identifiés dans les sols [Stevenson (1994)]

I.2.3.3 Les substances humiques

I.2.3.3.1 *Définitions*

Les substances humiques sont probablement les constituants du sol les moins bien connus malgré le très grand nombre de travaux qui leur ont été et sont consacrés [Schnitzer & Khan (1975) ; Flaig *et al.* (1975) ; Stevenson (1994) ; Schnitzer (2000) ; Hayes & Clapp (2001)]. Il existe un continuum de composition entre les trois pôles des substances humiques (acides fulviques, acides humiques et humines) qui ne sont en fait distingués que par un mode d'extraction [Hatcher *et al.* (1981)]. Notamment, la différence entre les acides fulviques et humiques reste très difficile à déterminer : les premiers étant réputés plus mobiles, plus faibles en poids moléculaire et moins « polymérisés » que les seconds.

De leur côté, les humines sont des constituants encore peu connus mais importants puisqu'ils représentent souvent plus de 50 % des matières organiques du sol [Kononova (1966) ; Stevenson (1982)]. Il n'y a pas encore de consensus sur leur nature chimique et diverses conceptions ont été avancées [Rice (2001)] ; selon différents auteurs, les humines seraient :

◊ des acides humiques liés aux minéraux

◊ des polymères ligno-protéiniques de masse moléculaire élevée

◊ de la mélanine et des résidus fongiques à des stades variés de dégradation

◊ constitués par des polysaccharides complexes.

I.2.3.3.2 *Composition et structures*

La composition des substances humiques est donnée par les teneurs en éléments chimiques et en groupes fonctionnels. La Figure I-14 donne les groupes fonctionnels les plus importants. Leur abondance n'est connue que de manière approximative car il n'existe pas de méthodes d'extraction, de fractionnement et de purification standardisées.

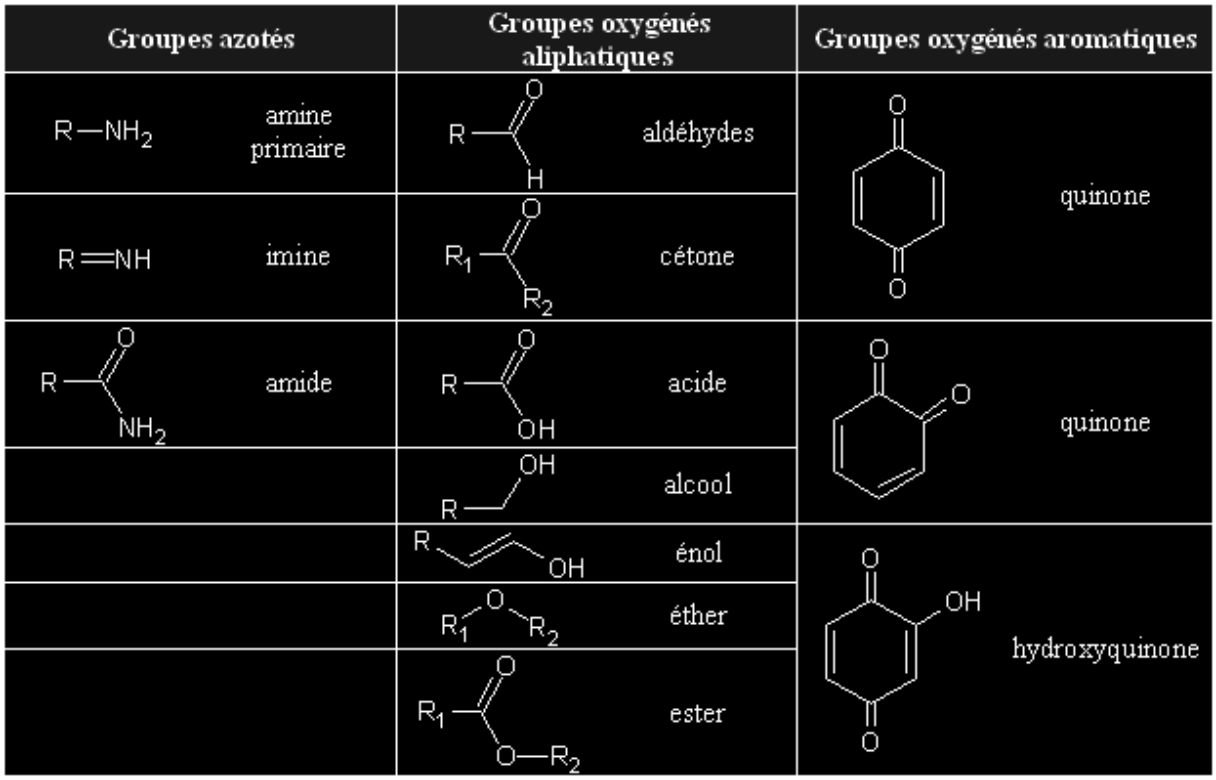


Figure I-14 : Principaux groupes fonctionnels des substances humiques [Calvet (2003)]

Il existe deux approches pour traiter le problème de la structure des substances humiques. La première consiste à élaborer des structures moléculaires destinées à décrire les propriétés des substances humiques. De nombreux modèles de structure ont été proposés [Kononova (1966) ; Stevenson (1994) ; Leenheer (1989) ; Schulten & Schnitzer (1997)]. Ces modèles, qui diffèrent par la distribution des groupes fonctionnels et leur arrangement, permettent de rendre compte de quelques propriétés. Cependant, il n'existe pas d'argument permettant de dire que ces modèles représentent correctement les substances humiques [Burdon (2001)]. On peut tout de même améliorer la perception que l'on a de ces composés en adoptant ce que MacCarthy (2001) appelle « principes des substances humiques ». On en tire donc quatre caractéristiques fondamentales qui doivent être pris en compte pour la conception que l'on peut se faire des substances humiques : il est vraisemblablement impossible de trouver deux molécules de substance humique exactement identiques [Dubach & Mehra (1963)] ; il n'existe pas de régularité dans la structure moléculaire des substances humiques [Stevenson (1982)] ; les substances humiques sont probablement formées de manière chaotique [Swaby & Ladd (1962)] et le caractère très hétérogène des substances humiques lié à l'existence de

réseaux moléculaires complexes enchevêtrés avec de nombreuses liaisons covalentes variées explique leur résistance à la biodégradation.

La seconde approche, plus globale, a récemment été exposée et discutée par Piccolo (2001) et semble aujourd'hui la plus satisfaisante au regard de la communauté scientifique. Les substances humiques seraient des associations de polymères polydispersés, c'est-à-dire de tailles variées, formées par l'association de molécules relativement petites faisant intervenir des liaisons de Van der Waals, des liaisons $\pi - \pi$, $CH - \pi$ et des liaisons hydrogène.