

Contribution à l'étude de la matière organique humifiée de sols hydromorphes de Madagascar et de ses formes de liaison avec le fer

T. DUPUIS* et A.C. RATSIMBAZAFY**

* ERA n° 220 du CNRS « Pédologie des Pays Atlantiques », Faculté des Sciences, Laboratoire de Pédologie, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex

** Centre National de la Recherche Appliquée au Développement Rural, Département de Recherches Agronomiques, BP 1444 Tananarive, République Démocratique Malgache

RÉSUMÉ

On a étudié la nature de la matière organique formée dans des sols à gley « réversible » et « irréversible » maintenus en milieu constamment hydromorphe. On a déterminé la répartition des formes du fer et comparé les rapports Fe/C dans les extraits organiques.

Par spectrographie IR et ATD sous O₂, on a cherché à préciser la structure des acides humiques contenus dans ces extraits. Ils se montrent formés de résidus protéiques fixés sur un noyau aromatique dérivé de la lignine.

On a aussi déterminé la nature des résidus carbonés qui subsistent après l'extraction des fractions solubilisables et des débris végétaux non transformés. Dans cette « humine », des résidus protéiques sont fixés sur des noyaux aromatiques dérivés de lignine qui a subi une « carbonisation » plus ou moins grande.

1. INTRODUCTION

Le but de ce travail est de caractériser les stades d'évolution de la matière organique dans des sols à gley de Madagascar maintenus constamment en conditions hydromorphes. Ceux-ci ont déjà fait

ABSTRACT

The nature of organic matter from « reversible » and « irreversible » gley formed in hydromorphic soils has been studied.

The repartition of iron forms and the ratio Fe/C in organic extracts have been compared. IR spectra and DTA under O₂ studies show that humic acids in the different extracts are composed of protein residues fixed on aromatic nucleus issued from lignin.

After extraction of soluble organic matter and dissolution of plant residues, the nature of insoluble carbon fraction has been studied. The « humins » are formed from lignin more or less « carbonized » and protein residues firmly bound to the aromatic fraction.

l'objet de publications antérieures de l'un d'entre nous (Ratsimbazafy, 1971, 1973).

On a comparé des sols des Hauts plateaux d'Antanibe et de la plaine de l'Izafo, sur la côte Est de l'Ile. Tous ces sols sont formés en milieu hydromorphe à engorgement permanent. Les échantillons

ont été prélevés pendant la saison la moins pluvieuse sur la côte Est, avant la fin de la saison des pluies sur le plateau central. Sur la côte Est, la végétation est à peu près la même partout.

Ces prélèvements correspondent à 3 types de sols. Certains deviennent jaunes ou rouges en séchant (gleys réversibles). D'autres restent gris ; ce sont des tourbes ou des sols tourbeux (gleys irréversibles) (Ratzimbazafy, 1971). Enfin, on a comparé les diverses formes de la matière organique de ces gleys avec celles d'un sol ferrallitique jaune hydromorphe en profondeur.

Parallèlement, on a étudié la répartition des formes du fer dans ces sols et les rapports entre le fer et les divers états de la matière organique.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Matériel étudié

Les six échantillons sélectionnés correspondent à trois sols à gley réversible, deux sols à gley irréversible et un sol ferrallitique. La série AHR, compre-

nant un sol à gley réversible et un sol à gley irréversible, a été prélevée dans la plaine de l'Izafo ; les échantillons de la série ZAR proviennent de la plaine d'Antanetibe.

- AHR 61 : sol hydromorphe à gley réversible, dans une cuvette de décantation, sous 80 cm d'eau. L'engorgement est de 8 à 9 mois.
- AHR 91 : sol tourbeux à gley irréversible à faiblement réversible, tendant au jaune au cours du séchage. L'engorgement est permanent.
- ZAR 1101 : sol à gley réversible. L'engorgement est permanent.
- ZAR 731 : sol hydromorphe à gley à dominance jaune.
- ZAR 331 : sol tourbeux sur alluvions récentes, gley irréversible à faiblement réversible, tendant au jaune au cours du séchage. L'engorgement est permanent.
- ASR 21 : horizon humifère d'un sol ferrallitique jaune, hydromorphe en profondeur, sur alluvions-colluvions anciennes.

Sur le tableau I, on a porté les teneurs en fer et en carbone total des échantillons ainsi que la perte d'eau des argiles par calcination à 520 °C ; celle-ci est mesurée sur les courbes thermodérides des terres totales.

TABLEAU I

	Gleys réversibles			Gleys irréversibles		Sol ferrallitique
	AHR 61	ZAR 1101	ZAR 731	AHR 91	ZAR 331	ASR 21
Perte au feu totale ..	20,0	22,0	25,1	16,6	80,3	21,5
Perte au feu liée aux argiles (Perte à 520 °C)	8,9	5,1	4,8	6,4	0	9,1
Fe ₂ O ₃ total	11,8	8,9	6,9	8,8	7,1	15,5
C total	2,5	5,6	6,4	4,4	39,7	3,5

Valeurs en g pour 100 g de terre.

2.2. Méthodes de séparation et d'étude de la fraction organique

2.2.1. SÉPARATION DES FRACTIONS

Nous avons effectué le fractionnement de la matière organique selon la technique de Dabin (1971),

suivie des opérations préconisées par Perraud *et al.* (1971). Au total, cela comporte les opérations suivantes :

a) Séparation de matière organique légère par flottation dans l'acide phosphorique et extraction d'une certaine quantité d'acides fulviques (f).

b) Reprise du résidu par le pyrophosphate de sodium, puis par la soude, qui extraient en deux temps l'essentiel de la *matière organique directement extractible*. On en sépare les acides fulviques (F_1 et F_2) et les acides humiques (H_1 et H_2).

La matière organique restant liée à la terre est réputée constituée d'« *humine* ».

c) Un traitement du culot C_1 par HCl N, suivi d'extractions à la soude 0,1 N puis un nouveau traitement par le mélange HCl N HF N, suivi d'extractions à la soude 0,1 N permet de libérer l'« *humine solubilisable* ».

L'acidification des deux solutions alcalines contenant l'humine solubilisable provoque la floculation de substances très généralement assimilées aux *acides humiques*. Ce sont les fractions H_3 pour le premier traitement et H_4 pour le second.

d) Il subsiste des débris végétaux éliminés par traitement au bromure d'acétyle et dans le culot (C_2), l'« *humine non solubilisable brute* » (Dupuis et Cheverry, 1973).

L'hydrolyse par HCl 6 N des diverses fractions (acides humiques et humine insolubilisable brute) laisse subsister des résidus H'_1 , H'_2 , H'_3 , H'_4 et C'_2 .

En pratique, dans les liqueurs d'extraction, on sépare les acides humiques par l'action de HCl à pH 1,5. Après centrifugation, on les purifie par dialyse en tube de cellophane contre des acides HCl et HF dilués, puis contre de l'eau distillée. Une partie est alors soumise à une hydrolyse par HCl 6 N sous reflux pendant 16 heures.

2.2.2. MÉTHODES D'ÉTUDE DES FRACTIONS ORGANIQUES

a. *Electrophorèse des acides humiques*

Les acides humiques redispersés dans la soude subissent l'électrophorèse sur papier imprégné d'un tampon à pH 7,4 à base de phosphate monopotassique et de soude. On les compare à l'aide du rapport $Q = \text{AH immobiles}/\text{AH mobiles}$ (Ratsimbazafy, 1973).

b. *Spectrographie d'absorption infrarouge*

On a enregistré le spectre d'absorption infrarouge des acides humiques entre 4 000 et 600 cm^{-1} sous forme de pastille dans le bromure de potassium. La dilution est de 1 mg d'acide contre 300 mg de KBr.

Pour les humines insolubilisables, on utilise des dilutions de 2 à 3 mg pour 300 mg de KBr. On place alors dans le faisceau de référence la quantité équivalente de résidu obtenu après la destruction de la matière organique. On compare avec les spectres de l'humine insolubilisable débarrassée de la matière minérale par traitement au bain de sable à 100 °C par le mélange HCl HF suivi de lavages par HCl dilué. Dans ce cas, la dilution est de 1 mg d'humine enrichie en matière organique pour 300 mg de KBr.

c. *Méthodes thermiques ; TG-TGD-ATD sous oxygène*

On a enregistré les courbes de thermogravimétrie (TG-TGD) couplées avec l'analyse thermique différentielle sous courant d'oxygène à l'aide d'une thermobalance SETARAM. Pour les acides humiques et leurs résidus d'hydrolyse, les poudres sont diluées dans l'alumine dans le rapport 1 à 10.

On a examiné également les courbes ATD des culots d'humine non solubilisable. Il n'est pas nécessaire de diluer dans l'alumine en général.

Pour l'interprétation des spectres infrarouges et des courbes ATD, on a également soumis à l'étude des prélèvements de lignine, de cellulose et de protéines animales et végétales.

2.3. Détermination des formes du fer dans le sol

La répartition des formes du fer a été évaluée selon la méthode de Mac Keague *et al.* (1971). On a porté au tableau II les teneurs en fer total, en fer « amorphe » et en fer « organique ». D'autre part, on a dosé le fer solubilisé avec la matière organique dans les extraits successifs selon la méthode exposée plus haut, en particulier, le fer mis en solution par l'acide phosphorique utilisé pour séparer la matière organique légère (tabl. II et III).

3. RÉSULTATS

Sur la figure 1, nous avons indiqué la répartition du carbone dans les diverses fractions organiques. On voit que le taux de carbone extractible directement ou non varie assez peu. Il en est de même du taux de carbone de l'humine non solubilisable. Seule la tourbe ZAR 331, avec une teneur en carbone des débris végétaux non transformés de 30 %, se montre beaucoup plus pauvre en humine solubilisable.

TABLEAU II

Formes du fer

	AHR 61	ZAR 1101	ZAR 731	AHR 91	ZAR 331	ASR 21
Fer total	8,30	6,30	4,80	6,10	5,00	10,90
Fer extrait oxalate ..	0,75	2,15	1,01	0,32	1,16	1,79
Fer extrait pyro.	0,10	0,24	0,25	0,21	1,14	0,20
Fer « amorphe »	0,65	1,91	0,76	0,11	0,02	1,59
Fer extrait H ₃ PO ₄ ..	0,87	2,50	1,24	0,37	1,21	1,94

Résultats exprimés en g/100 g de terre.

TABLEAU III

Teneur en fer dans les extraits organiques

Agent d'extraction	AHR 61	ZAR 1101	ZAR 731	AHR 91	ZAR 331	ASR 21
H ₃ PO ₄ (Fe ext./C terre)	0,40	0 40	0 20	0,08	0,03	0,60
Pyrophosphate*	258	230	238	80	162	852
NaOH*	—	9	11	12	5	—
NaOH (après HCl)*	tr.	25	17	13	12	tr.
NaOH (après HCl-HF)*	50	72	7	18	11	189

* Résultats exprimés en meq/Fe/100 g M.O.

3.1 Etude des humines solubilisables

Le taux de carbone de la matière organique extractible directement ou non représente de 53 à 70 % du carbone total, dont 5 à 20 % pour l'humine solubilisable. Dans les gleys, ces deux formes d'humine sont représentées à peu près également.

Les dosages de fer dans les extraits successifs montrent que l'acide phosphorique entraîne toujours une quantité de fer légèrement plus grande que celle, libérée par l'oxalate d'ammonium, qui correspond à la somme fer « amorphe » + fer « organique » (tabl. II).

Après les traitements par H₃PO₄, on trouve très peu de fer dans les extraits totaux au pyrophosphate de sodium à pH 10 (tabl. III). Cependant, ce fer reste lié très fortement à la matière organique au cours de la dialyse et il ne sera éliminé complètement des acides humiques que pendant l'hydrolyse à chaud par HCl 6 N.

Lors du traitement de l'humine par HCl, on observe une élimination de fer. Cependant, le premier extrait à la soude d'humine solubilisable ne contient pratiquement pas de fer. Au contraire, après la destruction des argiles par HCl-HF, du fer libéré est extrait avec la matière organique.

La matière organique non directement extractible mais dispersable après l'action de HCl ne peut pas être liée au fer « amorphe » ou « organique » qui a été complètement éliminé lors du traitement préliminaire par H₃PO₄. On peut supposer que cette matière organique est protégée par des oxydes de fer cristallisés et qu'elle se trouve libérée quand ceux-ci sont détruits en milieu acide.

Le sol ferrallitique ASR 21, qui contient la plus forte proportion de matière organique extractible après le traitement par HCl (14 % du carbone total) est aussi l'échantillon le plus riche en fer total.

Après la destruction du réseau argileux par HCl-HF, la matière organique qui était protégée par

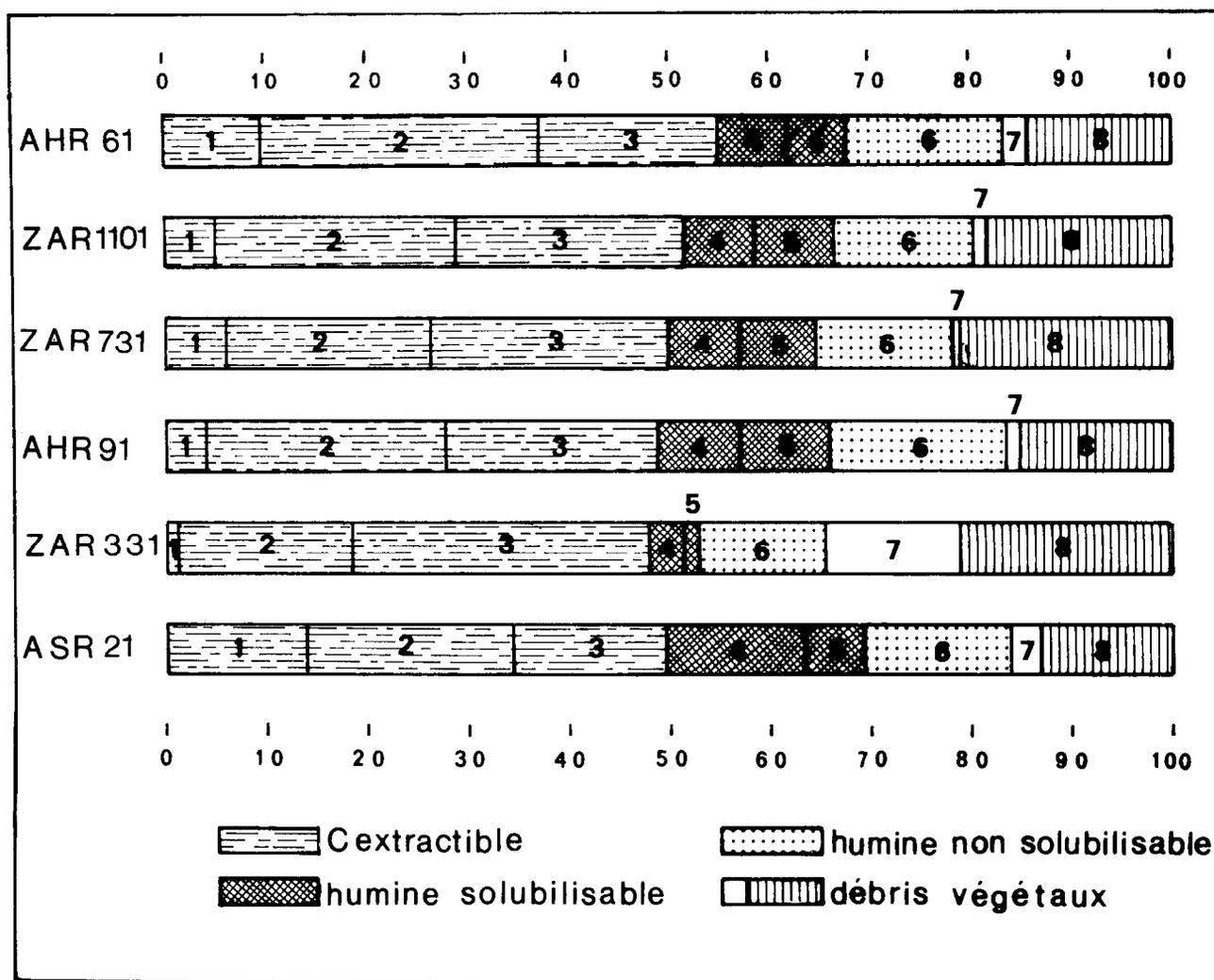


FIG. 1. — Répartition du carbone dans les fractions.

1 - C extractible par H_3PO_4 ; 2 - C extractible par $Na_4P_2O_7$; 3 - C extractible par $NaOH$; 4 - C extractible par $NaOH$ après HCl ; 5 - C extractible par $NaOH$ après $HCl-HF$; 6 - C Humine non solubilisable brute ; 7 - C surnageant H_3PO_4 ; 8 - C soluble bromure d'acétyle ;

les argiles devient dispersable dans la soude (1). En même temps, une certaine quantité de fer passe en solution sous forme de complexes avec la matière organique.

(1) Cette forme d'humine est comparable à l'humine solubilisable « liée aux argiles » de Perraud *et al.* (1971) alors que la forme d'humine « liée au fer » peut différer notablement de l'humine solubilisable après HCl étudiée ici.

Dans la tourbe ZAR 331, qui est très pauvre en argile, la fraction d'humine solubilisable libérée après le traitement $HCl-HF$ est très faible (1,5 % du carbone total).

Dans les autres échantillons de gleys, la teneur en argile est variable mais toujours élevée et le taux de matière organique extraite après la destruction de ces argiles est partout du même ordre, soit 6 à 9 % du carbone total.

TABLEAU IV

Mobilité des acides humiques

	AHR 61	ZAR 1101	AHR 91	ZAR 331	ASR 21
AH (pyro.)	2,2	1,7	2,7	0,8	2,1
AH (pyro., hydrolyse HCl 6 N) ..	2,2	2,3	2,3	0,8	1,1
AH (HCl, NaOH, hydrolyse HCl 6 N)	—	2,3	2,5	1,8	—
AH (HCl-HF, NaOH, hydrolyse HCl 6 N)	2,9	2,6	4,3	—	—

Valeur du rapport $Q = \text{AH immobiles/AH mobiles}$.

L'impossibilité d'éliminer complètement des extraits totaux d'humines solubilisables les éléments minéraux, tels que le fer et les argiles, par simple dialyse nous a conduits à étudier seulement les fractions humiques.

Nous les avons comparées avec les acides humiques de la fraction directement extractible au pyrophosphate à pH 10. Cette limitation à l'étude de la fraction humique se justifie dans le cas des gleys, où le rapport AH/AF est de 5 pour les gleys irréversibles et de 2 à 5 pour les gleys réversibles. Seul le sol ferrallitique contient une matière organique plus riche en acides fulviques : le rapport AH/AF est de 1/4.

3.1.1. ELECTROPHORÈSE DES ACIDES HUMIQUES

L'examen des électrophorogrammes montre que tous les acides humiques étudiés sont très peu mobiles.

Pour les acides humiques extraits au pyrophosphate, le rapport $Q = \text{AH immobiles/AH mobiles}$ reste de l'ordre de 2, excepté pour la tourbe ZAR 331 où il s'abaisse à 0,8. Le rapport est peu modifié pour les acides humiques qui ont subi l'hydrolyse par HCl 6 N (tabl. IV).

Pour les acides humiques des humines solubilisables après HCl, le rapport Q diffère peu des précédents. Par contre, il s'élève pour les acides humiques des humines solubilisables après destruction du réseau argileux.

Nous verrons plus loin que tous ces acides humiques dérivent assez directement de la lignine. Leur mobilité très faible les rapproche des produits inso-

lubilisés par HCl à partir d'une dispersion de lignine dans la soude (« acides humiques de lignine »). Ces substances sont peu chargées. Le rapport Q est de l'ordre de 3.

3.1.2. SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

a. *Les spectres IR des acides humiques* des deux séries d'humines solubilisables (fractions solubles dans la soude après les traitements HCl (H₃) et après les traitements HCl-HF (H₄) sont assez semblables entre eux (fig. 2). A côté des bandes d'absorption habituelles des acides humiques à 3 400, 2 930, 1 710, 1 600 et 1 220 cm⁻¹, ils montrent des bandes, parfois intenses, que l'on peut attribuer à la présence de *résidus protéiques* (bandes amides à 1 650 et 1 550 cm⁻¹) et de *polysaccharides* (bande C-O à 1 040 cm⁻¹). On note, à 1 505 cm⁻¹, une bande moyenne ou assez forte due à une vibration C=C du noyau aromatique qui peut indiquer la présence d'une structure proche de la *lignine*. De plus, on relève les bandes de vibration CH des groupements CH₂ et CH₃, parfois très intenses, à 2 960, 2 930, 2 860 et 1 445 cm⁻¹. Les bandes à 2 930 et 2 860 cm⁻¹ sont plus fortes pour les acides humiques H₄ des échantillons ZAR 1101 et AHR 91.

Si l'on effectue la dissolution par le bromure d'acétyle des débris végétaux non transformés *avant* la libération des humines solubilisables, on observe quelques modifications sur les spectres des acides humiques ainsi obtenus : les bandes dues aux protéines restent aussi intenses, mais la bande des sucres est très affaiblie. Les bandes CH à 2 930 et 2 860 cm⁻¹, imputables en particulier à la présence de longues chaînes aliphatiques en rapport avec des

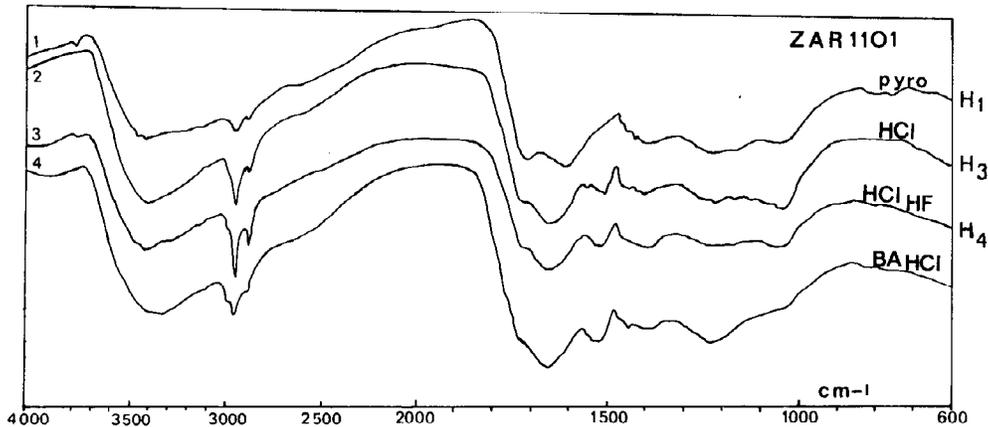


FIG. 2. — Spectres d'absorption infrarouge des acides humiques (ZAR 1101).
1 - AH (H₁) ; 2 - AH (H₃) ; 3 - AH (H₄) ; 4 - AH après bromure d'acétyle, HCl.

résidus ligneux ont un peu diminué, alors que la bande de $1\,505\text{ cm}^{-1}$ reste inchangée.

Dans l'ensemble, ces spectres sont proches de ceux des acides humiques des vases lacustres (Stevenson et Goh, 1971 ; Otsuki et Hanya, 1967 ; Dupuis et Cheverry, 1973). Les bandes dues aux fractions protéiques et à la lignine sont très intenses pour les acides humiques du sol ferrallitique et des gleys réversibles et un peu moins intenses pour ceux des

gleys irréversibles. Dans ces derniers, la bande à $1\,710\text{ cm}^{-1}$ des acides carboxyliques est plus marquée. L'examen des spectres donne des conclusions en accord avec les pertes de poids au cours de l'hydrolyse des acides humiques : ces pertes approchent de 50 % pour ASR 21, ZAR 1101 et AHR 61, mais sont nettement plus faibles pour les deux autres échantillons (tabl. V). Elles correspondent essentiellement à la libération de sucres et d'acides aminés.

TABLEAU V

Perte à l'hydrolyse par HCl 6 N des AH (en p. cent)

	AHR 61	ZAR 1101	AHR 91	ZAR 331	ASR 21
AH pyro.	37,4	37,7	33,5	23,4	54,6
AH NaOH (après HCl)	—	51,0	39,5	46,8	—
AH NaOH (après HCl-HF)	49,2	51,5	39,5	—	49,2

Les acides humiques des extraits au pyrophosphate à pH 10 (H₁) sont beaucoup moins riches en résidus protéiques que les acides des humines. Ils montrent d'ailleurs une perte à l'hydrolyse nettement plus faible (23 à 37 %), excepté pour le sol ferrallitique, où elle dépasse 50 %.

Dans les sols à gley réversible, le spectre des acides humiques montre une absorption assez intense vers

$3\,400$, $1\,710$, $1\,600$ et $1\,220\text{ cm}^{-1}$. Les bandes des CH aliphatiques à $2\,930\text{ cm}^{-1}$ sont faibles et la bande C=C à $1\,505\text{ cm}^{-1}$ est absente. Les spectres indiquent encore une absorption à $1\,650$ et $1\,550\text{ cm}^{-1}$, indice des résidus protéiques. La présence de bandes de la liaison Si-O dues à l'argiles dispersée en même temps gêne l'observation de la bande des polysaccharides à $1\,040\text{ cm}^{-1}$.

Dans les sols à *gley irréversible*, on relève sur les spectres des acides humiques les bandes habituelles. La bande des polysaccharides est bien marquée alors que celle des résidus protéiques à $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ n'est plus visible. Les bandes CH à $2\ 930$ et $2\ 860\text{ cm}^{-1}$ sont très faibles ainsi que la bande $\text{C}=\text{C}$ à $1\ 505\text{ cm}^{-1}$.

En résumé, les acides humiques provenant des humines solubilisables se caractérisent par leur richesse en protéines et polysaccharides pour les gleys réversibles et le sol ferrallitique. Ceux des gleys irréversibles sont moins riches en protéines, mais contiennent également beaucoup de polysaccharide. Tous montrent la présence de résidus pouvant provenir de la lignine.

b. L'action de l'hydrolyse par $\text{HCl}\ 6\ \text{N}$ fait disparaître des spectres infrarouges des acides humiques les bandes des liaisons peptides, des sucres et, partiellement, celles de la lignine. On observe alors les bandes habituelles des acides humiques (fig. 3) (Type

I de Stevenson et Goh, 1971), avec quelques altérations dues à l'hydrolyse. Les bandes de $1\ 650$, $1\ 535$ et $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ ont disparu. Celle de $1\ 505\text{ cm}^{-1}$ est affaiblie ou a totalement disparu selon l'échantillon. La bande de valence OH à $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ est en général très affaiblie ; il subsiste de façon constante une bande moyenne, maximale à $3\ 160\text{ cm}^{-1}$, qui correspond probablement aux vibrations de valence de groupements OH très liés de polymères phénoliques ou de quinones chélatées (Colthup, 1964). On relève d'ailleurs, à $1\ 680\text{ cm}^{-1}$, un épaulement attribuable à la vibration $\text{C}=\text{O}$ des quinones (Bellamy, 1968).

Les spectres des acides humiques provenant des humines solubilisables après HCl montrent encore des bandes de vibration de CH aliphatiques assez fortes à $2\ 930$, $2\ 860$ et $1\ 450\text{ cm}^{-1}$. La bande de $1\ 505\text{ cm}^{-1}$ a diminué d'intensité, excepté pour la tourbe ZAR 331 et le sol ferrallitique. Pour ces deux résidus d'hydrolyse, le spectre devient celui de la lignine oxydée obtenue à partir des sciures de bois par le procédé Klason.

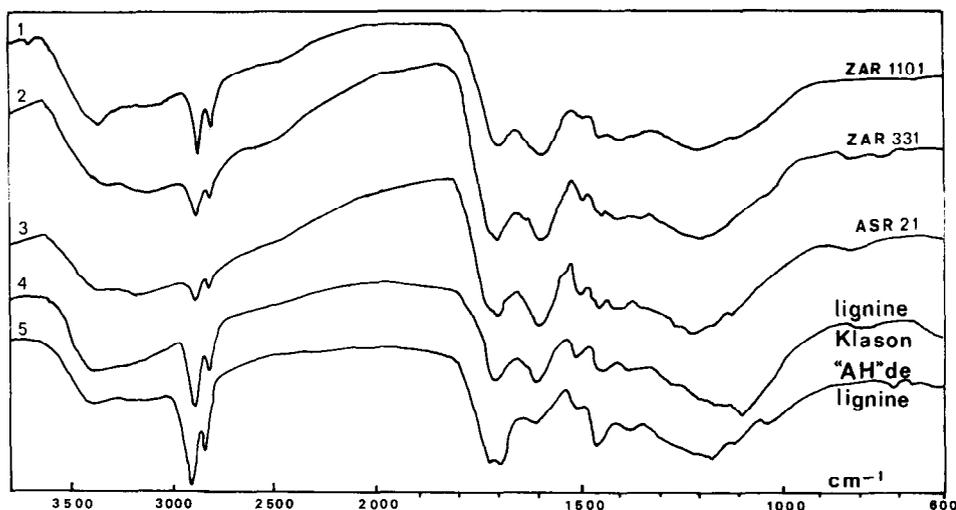


FIG. 3. — Spectres d'absorption infrarouge des acides humiques après hydrolyse.

1 - ZAR 1101 (H^3)
2 - ZAR 331 (H^3)
3 - ASR 21 (H^3)

4 - Lignine Klason
5 - Fraction insoluble HCl de l'extrait par NaOH de la lignine Klason

Pour les gleys ZAR 1101 et AHR 91, les bandes de vibration CH sont plus fortes et la bande $\text{C}=\text{C}$ à $1\ 505\text{ cm}^{-1}$ est peu marquée. Le spectre est compa-

rable à celui des « acides humiques » que l'on isole de la lignine par un traitement acide après une extraction par la soude.

Les spectres des acides humiques provenant des humines solubilisables après HCl-HF montrent, en général, des bandes de vibration CH aliphatiques plus fortes que les précédents. La bande C=C de 1 505 cm^{-1} devient très faible ou même disparaît.

L'examen des spectres des acides humiques après hydrolyse est complété par la comparaison des rap-

ports des densités optiques des bandes de 2 920 cm^{-1} et 1 505 cm^{-1} (D.O. CH aliphatiques/D.O. C=C aromatiques (tabl. VI). Le rapport D.O. 2 920 cm^{-1} /D.O. 1 505 cm^{-1} est toujours faible pour les AH des extraits au pyrophosphate H'_1 . Il augmente pour les acides H'_3 et encore plus pour les acides H'_4 , en particulier pour les deux gleys ZAR 1101 et AHR 91.

TABLEAU VI

Rapport D.O. 2 920 cm^{-1} /D.O. 1 505 cm^{-1} des AH après hydrolyse

	AHR 61	ZAR 1101	AHR 91	ZAR 331	ASR 21
AH pyro.	1,31	1,24	1,18	1,18	1,42
AH NaOH (après HCl)	—	1,42	1,29	1,26	1,20
AH NaOH (après HCl - HF)	1,41	2,27	1,93	1,68	1,77

Les acides les plus riches en fonctions CH aliphatiques proviennent des sols qui contiennent la plus forte proportion de débris végétaux non transformés. Cependant, quand on a éliminé ces débris végétaux par dissolution dans le bromure d'acétyle avant l'extraction des humines solubilisables, on obtient encore des acides humiques riches en fractions protéiques, en sucres et en produits proches de la lignine. Leur spectre est presque identique à ceux que nous avons décrits ci-dessus.

Au total, dans les humines solubilisables, les acides humiques montrent le même spectre infrarouge que les « lignoprotéines » isolées à partir de compost de paille par Goulden et Jenkinson (1959). Ces complexes sont détruits au cours de l'hydrolyse acide par suite du départ des résidus protéiques qui étaient fixés sur la lignine.

La transformation de la lignine qui subsiste dans le résidu d'hydrolyse est d'autant plus poussée que les protéines étaient plus abondantes. Selon la teneur initiale en protéines, on constate l'affaiblissement et même la disparition de la bande C=C à 1 505 cm^{-1} de la lignine. Cette diminution s'accompagne dans la lignine de la disparition des phénols et des groupements méthoxyles et correspond, en même temps, à une plus grande polymérisation des noyaux benzéniques. Les spectres des résidus se montrent beaucoup plus proches de ceux des acides humiques extraits au pyrophosphate.

De manière générale, les humines solubilisables des gleys irréversibles sont moins sensibles à l'hydrolyse que celles des gleys réversibles. Pour le sol ferrallitique, les acides humiques extraits après l'action de HCl ne sont pas détruits alors que les AH protégés par les argiles sont complètement altérés.

En résumé, après l'hydrolyse acide, les acides humiques correspondant aux humines solubilisables se montrent dépourvus de fractions peptidiques et de polysaccharides. Leur spectre est celui de la lignine plus ou moins altérée. Sa transformation est d'autant plus grande que la teneur initiale en protéines est élevée.

On trouve aussi que dans les sols les plus riches en débris végétaux non transformés, sequestrés par les argiles, il se produit une attaque partielle par la soude qui conduit à des substances aromatiques à longues chaînes aliphatiques semblables à la lignine extraite par la soude.

c. Conclusion de l'étude par infrarouge

D'après l'examen des spectres infrarouges avant et après hydrolyse, les acides humiques provenant des extraits au pyrophosphate de sodium sont formés de molécules très aromatiques. Ils contiennent un peu de protéines et de sucres dans les gleys réversibles et le sol ferrallitique.

Dans les acides humiques des gleys irréversibles, il s'agit encore de molécules très aromatiques, mais

si elles contiennent encore des sucres, elles ne contiennent pas de protéines.

Ces répartitions sont plus accentuées pour les acides humiques des *humines solubilisables protégées par du fer*. Ceux des *gleys réversibles* sont très riches en protéines ; ils contiennent une fraction plus ou moins transformée issue de la lignine.

Les acides humiques provenant du *sol ferrallitique* sont très riches en protéines, en polysaccharides et en lignine. Ceux qui correspondent aux *gleys irréversibles* sont moins pourvus en protéines, mais sont encore riches en sucres. Selon le type de sols, ils contiennent des résidus provenant de la lignine plus ou moins abondants.

Pour les acides humiques des *humines solubilisables protégées par les argiles*, on observe la même répartition des protéines et des sucres.

En résumé, dans les *humines solubilisables après HCl*, les acides humiques sont formés de *lignoprotéines* qui se détruisent au cours de l'hydrolyse acide sans grande altération de la lignine (sol ferrallitique) ou avec une faible altération de la lignine (gleys irréversibles). Quand les protéines sont très abondantes (gleys réversibles), la fraction de lignine qui subsiste après hydrolyse est plus altérée.

Dans les *humines solubilisables après HCl-HF*, il s'agit encore de complexes lignoprotéiques. Il s'y ajoute, après la libération des débris végétaux sequestrés par les argiles, une fraction très aliphatique provenant d'une solubilisation partielle de ces débris végétaux par la soude utilisée pour l'extraction de l'humine. Cette fraction est importante dans les sols les plus riches en débris végétaux.

3.1.3. MÉTHODES THERMIQUES TG-TGD-ATD SOUS OXYGÈNE APPLIQUÉES À L'ÉTUDE DES ACIDES HUMIQUES H₁, H₃ ET H₄

Nous rappellerons tout d'abord le comportement thermique d'un acide humique entièrement déminéralisé. Dans les conditions opératoires utilisées, la courbe ATD montre, après l'effet endothermique dû à la perte d'eau, deux accidents exothermiques maximaux vers 300 et 440 °C. Le premier est en général faible ou moyen et le second beaucoup plus intense. Les pertes de poids qui se produisent pendant ces deux effets exothermiques caractérisent le départ des fractions volatiles vers 300 °C (chaînes aliphatiques, OH des phénols) et l'oxydation d'un résidu « fixe » très aromatique à 440 °C.

La présence d'éléments minéraux liés aux acides humiques modifie l'allure des courbes ATD et, en particulier, la position des pics d'oxydation dans la zone 400-600 °C (Dupuis *et al.*, 1970).

Les courbes ATD de la lignine, des polysaccharides ou des protéines montrent un effet exothermique très intense à 300 °C pouvant être suivi d'un pic exothermique moyen entre 400 et 500 °C.

a. Courbes ATD des acides humiques

Avant l'hydrolyse par HCl 6 N, les acides humiques des trois séries H₁, H₃, H₄ contiennent encore une fraction minérale importante, en particulier de l'argile et du fer qui se réduit lors des purifications par dialyse acide. La présence du complexe ferreux formé modifie l'allure de la courbe ATD des acides humiques par l'apparition d'un pic supplémentaire à 380 °C. Seuls les acides humiques provenant de la tourbe ZAR 331, totalement exempts de résidus minéraux, présentent des courbes ATD d'acides déminéralisés.

Après l'hydrolyse par HCl 6 N, qui a éliminé les sucres et les protéines, les acides humiques ne contiennent plus de fer. Les courbes ATD des acides humiques extraits au pyrophosphate présentent l'allure classique avec un pic faible ou moyen vers 330 °C et un pic très intense culminant généralement à une température supérieure à 440 °C (fig. 4). Seul l'acide humique provenant de la tourbe présente une courbe ATD avec un pic maximum à 440 °C. Pour les acides humiques des gleys et du sol ferrallitique, les pics du résidu « fixe » culminent à 463 et 485 °C. On relève ces températures élevées sur les courbes ATD d'acides humiques d'horizons de surface qui sont issus plus ou moins directement de la lignine.

Les courbes ATD d'acides humiques provenant des humines solubilisables traduisent l'importance d'une fraction aliphatique importante par des pics forts ou très forts culminant à 310 °C qui subsistent, au moins en partie, sur les courbes ATD des mêmes acides après leur hydrolyse. Il ne s'agit pas uniquement de lignine solubilisée par la soude et entraînée avec les acides humiques. En effet, si l'on élimine les débris végétaux par le bromure d'acétyle avant l'extraction des humines solubilisables, les courbes ATD des acides humiques provenant des humines présentent encore des pics assez intenses culminant à 300 °C. Ces pics correspondent à la fraction lignine des complexes lignoprotéiques observés par spectroscopie infrarouge.

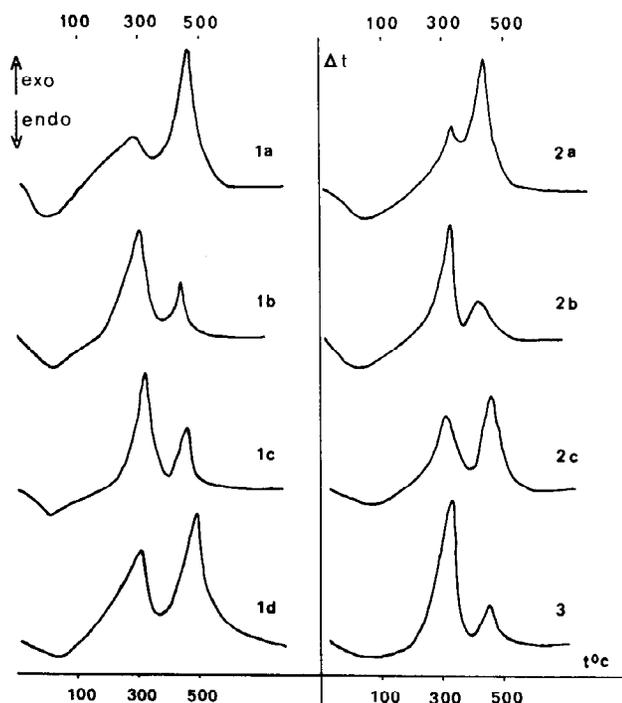


FIG. 4. — Courbes ATD sous oxygène des acides humiques après hydrolyse

- 1 - ZAR 1101
 a - H₁ pyro.
 b - H₃ NaOH après HCl
 c - NaOH après bromure d'acétyle, HCl
 d - H₄ NaOH après HCl—HF
- 2 - ZAR 331
 a - H₁ pyro.
 b - H₃ NaOH après HCl
 c - H₄ NaOH après HCl—HF
- 3 - Lignine Klason

b. Courbes TG-TGD des résidus d'hydrolyse des acides humiques

Elles permettent de distinguer les acides humiques par comparaison du rapport entre la perte de poids vers 300 °C (A) et la perte de poids vers 440 °C (B).

Les acides humiques des extraits au pyrophosphate se classent en deux types (tableau VII) :

— ceux des gleys réversibles montrent une proportion plus forte de résidu fixe aromatique, en particulier ZAR 1101. A cette série appartient aussi le sol ferrallitique ;

— ceux des gleys irréversibles se montrent beaucoup moins aromatiques. Ceci peut être l'indice d'une matière organique moins évoluée, plus proche de la lignine.

Dans une lignine Klason provenant de sciure de bois, la perte vers 300 °C varie de 98 % à 43 % selon le degré d'oxydation pendant la préparation. Dans la tourbe ZAR 331, encore très proche d'une lignine, elle atteint 38,7 %.

Avec les acides humiques des humines solubilisables, la présence de lignine ou de composés issus de la lignine avec de longues chaînes aliphatiques amène une augmentation de la perte de poids vers 300 °C (43 % du poids total).

On voit donc que les acides humiques les plus riches en résidu aromatique sont ceux qui ont fixé les plus de protéines avant hydrolyse. Ceux des gleys irréversibles, en particulier ceux de la tourbe ZAR 331, sont très proches de la lignine. Ils avaient fixé beaucoup moins de protéines et sont moins altérés par l'action de l'hydrolyse.

3.2. Etude de l'humine non solubilisable

Nous avons examiné la nature des résidus carbonés qui subsistent après les extractions successives et la dissolution des débris végétaux non transformés dans le bromure d'acétyle. Ces résidus forment l'humine non solubilisable brute.

Nous avons comparé les spectres infrarouges de la matière organique de cette humine avant et après hydrolyse par HCl 6 N avec ceux d'autres résidus d'humines étudiés d'autre part (Dupuis et Cheverry, 1973 ; Dupuis, Jambu et Righi, 1975).

TABEAU VII

Répartition des pertes de poids pendant les deux pics d'oxydation (A) à 300 °C, (B) à 440 °C des AH après hydrolyse HCl 6 N

	AHR 61		ZAR 1101		AHR 91		ZAR 331		ASR 21	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
AH pyro.	31,2	68,8	27,1	72,9	36,9	63,0	38,7	61,2	31,8	68,2
AH NaOH (après HCl)	—	—	43,6	56,4	38,9	61,1	42,9	57,1	34,6	65,4
AH NaOH (après HCl—HF) ..	35,8	64,2	37,8	62,2	35,9	64,1	32,4	67,6	—	—

Nous avons également examiné les courbes ATD sous oxygène de ces humines afin d'évaluer le degré de transformation de la lignine qui en constitue une part importante après l'hydrolyse.

3.2.1. SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Après hydrolyse, les spectres IR des résidus se montrent semblables à ceux de la lignine Klason

plus ou moins « carbonisés ». Il s'agit de lignine qui a perdu une partie de ses groupements fonctionnels. On observe une diminution des bandes CH à 2930 cm^{-1} - 2860 cm^{-1} et de la bande C=C aromatique à 1505 cm^{-1} . Par ailleurs, on relève les bandes des CH aromatiques à 870 , 825 et 730 cm^{-1} qui indiquent des systèmes aromatiques peu substitués. Ces bandes figurent sur les spectres des charbons (fig. 5).

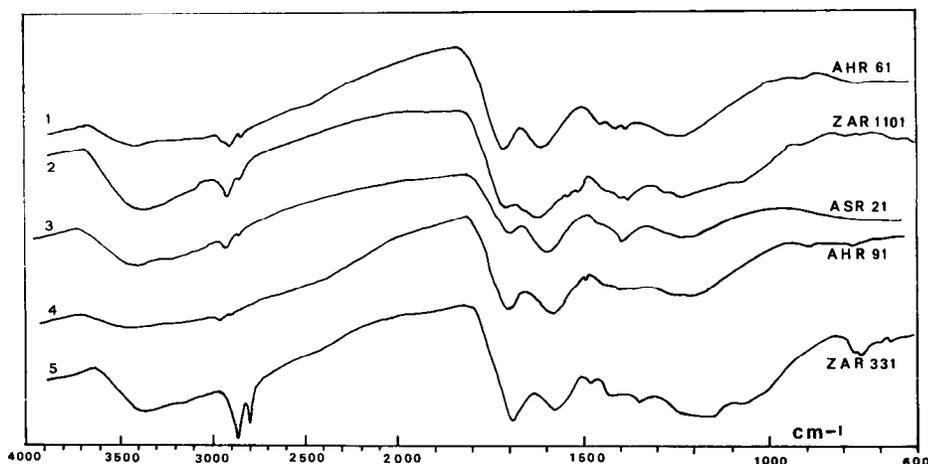


FIG. 5. — Spectres d'absorption infrarouge des humines insolubles après HCl 6 N.

1 - AHR 61	4 - AHR 91
2 - ZAR 1101	5 - ZAR 331
3 - ASR 21	

Pour AHR 91, il s'agit de lignine très carbonisée : les bandes CH sont à peine marquées. Pour ASR 21 et les gleys réversibles ZAR 1101 et AHR 61, il reste encore des bandes CH faibles ; la bande à 1505 cm^{-1} a disparu. Enfin, pour la tourbe ZAR 331, le spectre est celui d'une lignine Klason très peu transformée.

Avant l'hydrolyse, les spectres IR indiquent la même répartition des protéines que dans les acides humiques venant des humines solubilisables.

Dans les *gleys réversibles* (et le *sol ferrallitique*), les résidus protéiques sont très abondants et fermement fixés. Il faut parfois deux hydrolyses successives pour les éliminer. Les bandes des liaisons peptidiques sont pratiquement seules visibles sur les spectres (ZAR 1101, AHR 61, ASR 21).

Dans les *gleys irréversibles*, les résidus protéiques sont beaucoup plus rares. On distingue encore les bandes amides à 1650 et 1540 cm^{-1} , mais celles-ci sont très faibles par rapport aux autres bandes qui appartiennent pratiquement toutes au spectre de la lignine.

3.2.2. ATD SOUS OXYGÈNE

L'examen des courbes ATD des résidus d'hydrolyse complète bien les observations de la spectrographie infrarouge.

D'après les études antérieures (Dupuis *et al.*, 1970 ; Dupuis *et al.*, 1975), la courbe ATD de la lignine fortement « carbonisée » qui constitue certaines formes d'humine montre un pic moyen, faible

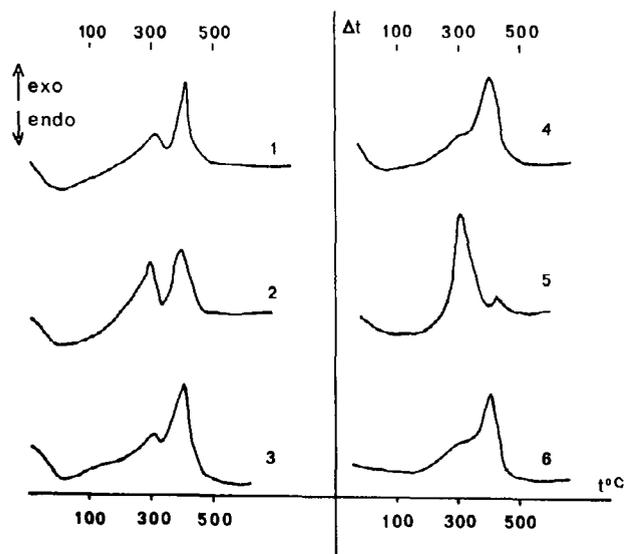


FIG. 6. — Courbes ATD sous oxygène des humines insolubilisables après hydrolyse HCl 6 N.

- | | |
|--------------|--|
| 1 - AHR 61 | 4 - AHR 91 |
| 2 - ZAR 1101 | 5 - ZAR 331 |
| 3 - ASR 21 | 6 - Lignine « carbonisée » sous azote à 350 °C |

ou nul à 300 °C (indice du départ des derniers groupements volatils (CH_2 , CH_3 , OH) suivi d'un pic intense d'oxydation vers 400 °C.

Pour l'humine des *gleys réversibles* et du *sol ferrallitique*, le pic de 300 °C est moyen ou assez fort. Il est suivi d'un pic plus intense culminant à 390 °C.

Pour les *gleys irréversibles*, on doit distinguer deux cas : l'humine du gley AHR 91 est une lignine qui a subi une forte « carbonisation ». Sa courbe ATD indique un pic très faible à 300 °C et un pic très intense à 380 °C. L'humine de la tourbe ZAR 331 montre une courbe ATD identique à celle d'une lignine peu transformée avec un pic très intense à 290 °C (départ des groupements phénol et métho-

xyles et des chaînes aliphatiques), suivi du pic d'oxydation du résidu « fixe » qui culmine à 380 °C.

En conclusion, si l'on confronte les données de la spectrographie IR et celles de l'ATD sous oxygène, on distingue plusieurs formes d'humines selon leur richesse en résidus protéiques et le degré de transformation de la lignine qui constitue la partie insoluble après l'hydrolyse.

a. Les humines des *gleys réversibles* et du *sol ferrallitique* sont formées de lignine plus ou moins « carbonisée » qui garde très fermement fixées les protéines.

b. Dans les *deux gleys irréversibles*, l'état de la lignine est très différent, mais, dans les deux cas, il y a beaucoup moins de protéines fixées que dans les *gleys réversibles*. Cette lignine est très peu transformée dans la tourbe. Elle est très « carbonisée » dans l'autre échantillon étudié.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans les *gleys*, les *acides humiques* provenant des *humines solubilisables* comme les *humines insolubilisables brutes* sont très riches en résidus protéiques, en particulier les *gleys réversibles*.

Ces *acides humiques* sont des « complexes ligno-protéiques » dans lesquels les résidus protéiques sont fixés sur un noyau aromatique dérivé de la lignine. Ils sont dispersables dans la soude.

Dans l'*humine insolubilisable*, les protéines sont solidement fixées sur des résidus de lignine qui ont subi une « carbonisation » plus ou moins poussée, ce qui les rend insolubles dans les réactifs alcalins.

Manuscrit reçu au Service des Publications le 6 juin 1977.

BIBLIOGRAPHIE

- BELLAMY (L.J.), 1968. — Advances in infrared group frequencies. Methuen and Co, Ltd, p. 161.
- COLTHUP (N.B.), DALY (L.H.), WIBERLEY (S.E.), 1964. — Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Academic Press, New-York-London, p. 190.
- DABIN (B.), 1971. — Etude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol. *Sci. du Sol*, 1971, 1 : 47-64.
- DUPUIS (T.), CHEVERRY (C.), 1973. — Etude de l'humine de vases lacustres et de sols de polders de bordure du lac Tchad. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, vol. XI, n° 3-4 : 215-225.
- DUPUIS (T.), JAMBU (P.), DUPUIS (J.), 1970. — Etude par analyse thermique différentielle des substances organiques extraites de sols hydromorphes calciques. *Ann. Agron.*, 21, (1) : 75-94.
- DUPUIS (T.), JAMBU (P.), RIGHI (D.), 1975. — Structure and origin of humins in podzols from the « Landes du Médoc » (France). *C.R. 6^e Congrès Int. « Humus et Planta »*, Prague.
- GOULDEN (J.D.S.), JENKINSON (D.S.) 1959. — Studies on the organic material extracted from soils and composts. II - The infrared spectra of ligno-proteins isolated from compost. *Journ. of Soil Sci.* 10 (2) : 264-270.
- MAC KEAGUE (J.A.), BRYDON (J.E.), MILES (N.M.), 1971. — Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Proc. Amer. Proc.*, 35 : 33-38.
- OTSUKI (A.), HANYA (T.), 1967. — Some precursors of humic acid in recent lake sediment suggested by infrared spectra. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31 : 1505-1515.
- PERRAUD (A.), NGUYEN KHA, JACQUIN (F.), 1971. — Essai de caractérisation des formes de l'humine dans plusieurs types de sols. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272 D : 1594-1597.
- RATSIMBAZAFY (C.A.), 1971. — Interaction potassium-fer dans certains sols de Madagascar. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. IX, n° 2 : 111.
- RATSIMBAZAFY (C.A.), 1973. — Protocole de fractionnement et d'études de la matière organique des sols hydromorphes de Madagascar. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XI, n° 3-4.
- STEVENSON (F.J.), GOH (K.M.), 1971. — Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 35 : 471-483.