

SUR L'EMPLOI DU PYROPHOSPHATE DE Na POUR ISOLER DU SOL LES SUBSTANCES HUMIQUES LIBRES
ET LEURS COMPOSES ORGANO-MINÉRAUX.

par L.N. ALEXANDROVA

Pédologie (Moscou), 1960, 2, 90-97 - (en russe)

On peut déterminer actuellement les trois formes de substances humiques : les acides humiques, leurs sels avec des cations de bases fortes, et les complexes aluminoferro humiques. On peut trouver toutes ces formes dans le sol en partie à l'état libre, (1) en partie agrégées avec les colloïdes, dans les fractions granulométriques plus grosses

Par les méthodes d'analyse des fractions de l'humus selon le schéma de Tiurin et ses variantes (2,3,4,5), on ne détermine pas les formes de substances humiques liées aux particules minérales du sol, mais tous les agrégats de ces trois formes. Le traitement du sol par une solution de NaOH 0,1 N sépare les matières humiques libres les moins agrégées, et un traitement antérieur, par SO_4H_2 0,1 N et 0,5 N permet d'extraire les formes plus hydratées et plus liées. Cette méthode ne permet pas d'isoler les composés aluminohumiques et ferrohumiques, puisque les solutions faibles d'acides minéraux extraient partiellement l'Al et le Fe des matières minérales du sol des formes hydratées et des sesquioxydes. Un exposé détaillé de cette question pour ce qui concerne les formes minérales du fer, a été donné par Tsouroupa (6).

Les solutions faibles de NaOH détruisent partiellement les composés aluminoferro humiques, dont les éléments métalliques passent sous la forme d'hydrates ; le fer reste dans le résidu, et l'Al, en partie transformé en aluminate (ceci dépend de la concentration en NaOH) passe dans la solution. D'autre part, la NaOH 0,1 N dissout partiellement les formes minérales de l'Al représentées sous forme d'hydroxydes d'Al et de certains autres composés minéraux.

- Tableau 1 - Action des solutions de SO_4H_2 et NaOH 0,1 N ; action des solutions de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ 0,1 M sur des préparations.

Préparation		préparation dissoute en % de quantité initiale								
		SO_4H_2 0,1 N			NaOH 0,1 N			$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ 0,1 M		
		C	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Acide humique	1	3	-	-	100	-	-	100	-	-
	2	1	-	-	100	-	-	100	-	-
	3	0	-	-	95	-	-	100	-	-
Humate de Ca	1	1	-	-	100	-	-	100	-	-
	2	0	-	-	100	-	-	100	-	-
	3	0	-	-	86	-	-	99	-	-
Humate d'Al	1	0	-	54	100	-	100	100	-	100
	2	0	-	38	100	-	100	100	-	100
	3	0	-	27	100	-	100	98	-	82
Humate de Fe	1	0	62	-	100	69	-	100	100	-
	2	0	36	-	100	57	-	100	100	-
	3	0	15	-	100	40	-	91	94	-
Fe (OH) ³	1	-	19	-	-	0	-	-	0	-
	2	-	5	-	-	0	-	-	0	-
	3	-	3	-	-	0	-	-	0	-
Al (OH) ³	1	-	-	22	-	-	72	-	-	0
	2	-	-	18	-	-	65	-	-	0
	3	-	-	2	-	-	0	-	-	0

- Remarque du tableau 1 - 1 = gel frais - 2 = gel séché à 30° - 3 = gel séché à 100°
proportion de Fe dans l'humate de fer = 12 %, d'Al dans
l'humate d'Al = 7 %

L'extraction des matières humiques libres des dérivés Al et Fe qui ne sont pas liées solidement aux particules minérales du sol, est possible avec $P_2O_7Na_4$. Bremner le premier (7) a proposé ce réactif, et a effectué une étude expérimentale importante sur les conditions d'emploi de cette méthode d'extraction des substances humiques. Actuellement, le pyrophosphate de Na est très employé dans les travaux allemands et japonais (8, 9, 10) afin de déterminer des caractéristiques comparables des matières humiques de différents sols. La possibilité d'extraire les composés alumino-ferro humiques selon ces méthodes n'a pas été expliquée jusqu'à présent.

L'étude détaillée de l'action du pyrophosphate de Na sur le sol présentée ici, a permis de mettre au point une méthode d'extraction des matières humiques libres et des dérivés organo-minéraux. En perfectionnant cette méthode, nous avons essayé de tirer au clair le mécanisme d'action du pyro sur le sol et de le comparer avec l'action de SO_4H_2 et NaOH 0,1 N habituellement employées pour l'analyse des fractions.

Nous avons testé une série de types de sols, de roches-mères, et de préparations. Pour ces dernières, nous avons employé l'humate de Ca, les composés alumino-ferro humiques préparés avec l'acide humique de chernozem, et des gels de sesquioxydes à différents degrés d'hydratation, obtenus à partir des sulfates de Fe et d'Al par la méthode habituelle, par précipitation par Am OH et lavage.

Dans le tableau 1 est exprimé le résultat de l'action des solutions SO_4H_2 et NaOH 0,1 N, ainsi que de la solution de pyrophosphate de Na 0,1 M sur une série de préparations, et dans le tableau 2 sur des roches-mères. Dans tous les cas, la substance était traitée par l'un ou l'autre réactif, pendant 12 heures à la t° de la pièce. Ces chiffres expriment que NaOH 0,1 N dissout complètement les humates de Ca et les parties organiques des composés alumino-ferro humiques et détruit ces derniers, en transformant en hydrate une partie considérable du fer. Non moins significative est la destruction de l'hydroxyde d'Al et des roches-mères ; le résultat en est qu'une partie très importante de l'Al passe en solution. La solution de SO_4H_2 0,1 N normalement employée pour la décalcification détruit fortement les composés alumino-ferro humiques, libérant de l'Al et du Fe ; une quantité considérable de ces éléments passe ainsi en solution dans SO_4H_2 0,1 N provenant de ces formes non silicatées et des roches-mères.

Le résultat de l'action du pyrophosphate de Na est indiqué dans un autre tableau. Il est obtenu par simple dissolution à l'eau ($P_2O_7Na_4 \cdot 10H_2O$ = poids moléculaire : 446 gr. et $P_2O_7Na_4$: 266 gr.). Avec des corps purs on obtient une réaction légèrement alcaline : pH = 8, - 8,5. Cette solution aqueuse de $P_2O_7Na_4$ dissout complètement toutes les préparations humiques : acides humiques, humate de Ca, composés alumino-ferro humiques, en même temps que la partie organique de ces derniers passe complètement en solution, ainsi que Al et Fe.

.../...

- Tableau 2 - Action des solutions de SO_4H_2 et NaOH 0,1 N, et de $\text{P}_2\text{O}_7 \text{Na}_4$ 0,1 M sur les roches mères.

Roches-mères	Profondeur	Quantité dissoute en mg pour 100 gr. de substance								
		H_2OSO_4 0,1 N			NaOH 0,1 N			$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M		
		C	Fe_2O_3	Al_2O_3	C	Fe_2O_3	Al_2O_3	C	Al_2O_3	Fe_2O_3
argile de mo- raine sans carbonate	180	-	92	215	-	-	22	-	-	-
arène argileuse fluviale	160	11	76	171	"	"	80	9	"	8
argile cambrien- ne	260	-	12	32	"	"	19	-	"	-
argile sablon- neuse décarbo- natée	180	40	320	975	21	"	164	27	"	17
argile sablon- neuse carbonatée	220	37	272	189	21	"	152	19	"	14
loess	190	39	237	224	20	"	32	21	"	9
croûte de cou- leur rouge	260	-	42	114	-	"	600	-	"	8

L'électrodialyse des solutions a montré que ces derniers (Al et Fe) restent dans la partie anionique de la molécule des matières humiques. Ce n'est que dans les préparations aluminoferrohumiques très deshydratées qu'une partie, d'ailleurs peu importante (2-9 %) ne passe pas en solution. En même temps, le pyro n'extrait pas les formes libres des sesquioxydes, et pratiquement n'extrait pas Al ni Fe des roches-mères. Cependant, si ces dernières contiennent une certaine quantité de matières humiques, une partie, mais faible, d'Al passe en solution et peut être comptée comme composé aluminohumique (1). L'étude de l'action réciproque de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ et des sels de Ca solubles à l'eau et des carbonates, a montré que peut alors apparaître du $\text{P}_2\text{O}_7 \text{Ca}_2$ insoluble, qui se dissout partiellement dans l'excès de pyrophosphate en formant un complexe : $(\text{P}_2\text{O}_7 \text{Ca}_2)\text{Na}$.

Le Ca reste dans la partie anionique de la molécule et passe sous forme ionique seulement après hydrolyse acide. Cette particularité du pyrophosphate de Ca permet d'entreprendre l'extraction des matières humiques sur les sols très calcaires (sierozems), sans la destruction préalable du calcaire. Avec les sels solubles d'Al et de Fe, le pyrophosphate de Na donne naissance à des pyrophosphates solubles seulement dans un excès de réactif en formant des sels complexes. Les sels d'Al et de Fe ne sont pas présents normalement dans le sol et ne peuvent ainsi intervenir dans cette étude des aluminoferrohumiques.

Dans cette recherche du mécanisme de l'action de $\text{P}_2\text{O}_7 \text{Na}_4$ sur les matières humiques du sol, nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution, du temps d'extraction, de la température et du rapport Sol/solution sur l'extraction des matières humiques. Certains résultats en sont exposés dans la figure 1.

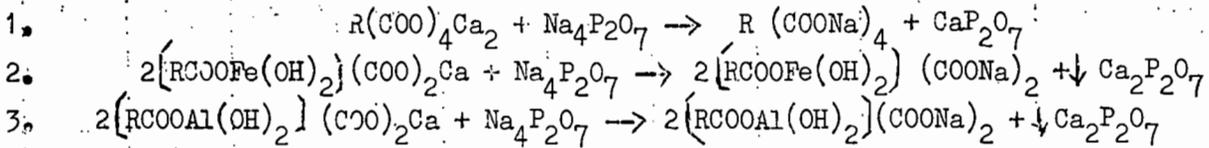
L'extraction des matières humiques du sol par $\text{P}_2\text{O}_7 \text{Na}_4$ se fait assez rapidement (en l'espace de 2 à 3 heures), un temps plus long d'extraction n'accroît pas la

.../...

(1) $\text{P}_2\text{O}_7 \text{Na}_4$ causant une peptisation de la fraction limoneuse et colloïdale, il est recommandé d'utiliser des coagulants (SO_4K_2 , $\text{SO}_4 \text{Na}_2$).

quantité de matières humiques extraites. La température n'a pas d'effet non plus - la quantité de matières humiques extraites est la même à la température d'une pièce, ou par chauffage au bain-marie à 100°. Le rapport sol/solution n'a pas non plus d'influence sauf dans le cas du rapport 1/5 : la quantité de matières humiques extraites baisse alors considérablement. La concentration de la solution (0,075 M) n'influence pas l'extraction des substances humiques, mais à des concentrations très inférieures, la quantité de substances humiques extraites par le pyro de Na diminue. Parallèlement, l'action de NaOH 0,1 N est comparée. Dans ce cas, tous les facteurs énumérés plus haut ont une influence considérable sur l'extraction des matières humiques. Toutes les courbes témoignent d'une hydrolyse des matières humiques. Nous avons obtenu des données analogues pour une autre série de types de sols.

D'après ces résultats, on peut supposer que le mécanisme de l'action du pyro phosphate sur les matières humiques et leurs dérivés, revient à une réaction irréversible d'échange entre cations, dont le résultat est la formation de sels humiques et alumino-ferro-humiques solubles à l'eau, selon le schéma suivant :



Grâce à la formation de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$ insoluble, la réaction évolue pratiquement dans une seule direction, avec une assez grande rapidité. Les substances alumino-ferro-humiques libérées, se décomposent facilement lors de l'hydrolyse à ClH et passent sous la forme de chlorures alors que l'excès de pyrophosphate est transformé en orthophosphate. Dans le tableau 3 sont exposés certains résultats sur les quantités d'Al et de Fe qui passent dans la solution de pyrophosphate.

La solution de NaOH 0,1 N, comme on l'a remarqué, l'extrait pratiquement pas de fer, et la quantité d'Al ne passant pas dans la solution est peu significative, ce qui est apparemment causé par la durée de l'action de la solution d'alcali sur le sol.

- Tableau 3 - Quantités de C, Fe_2O_3 , Al_2O_3 extraites du sol par $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ 0,1 M

Sols	Profondeur en cm	en mg. p.100 de sol*			Sols	Profondeur en cm	en mg. p.100 de sol		
		C	Al_2O_3	Fe_2O_3			C	Al_2O_3	Fe_2O_3
Chernozem	0-10	1153	232	120	Sol Podzolique	5-9	666	159	169
	20-30	954	261	101		9-22	112	50	69
	40-50	769	262	88		41-61	48	45	86
	78-88	319	102	61		110-120	14	-	13

Il est beaucoup plus difficile de savoir quelles fractions de la matière humique du sol peuvent être extraites par $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ 0,1 M. Dans le tableau 4 sont exposées certaines données comparatives sur la quantité de matières humiques et la composition des groupes extraits du sol avec le pyrophosphate et par la méthode habituellement employée d'analyse fractionnée de Tiurin.

D'après les données citées, le traitement direct au pyrophosphate extrait de tous les sols environ 70 % des matières humiques, susceptibles d'être isolées par la méthode classique (dans les sierozems, environ 60 %). Un traitement complémentaire du sol avec SO_4H_2 0,1 N n'amène aucune extraction humique supplémentaire significative. Dans l'extraction au pyrophosphate passe 1,5 à 5 % de ces dernières (2). On peut supposer

(2) Il faut remarquer qu'un traitement préalable du sol par SO_4H_2 0,1 N n'augmentant pas de façon significative l'extraction des matières humiques, amène une augmentation rapide du Fe et de l'Al qui passent lors de l'extraction au pyrophosphate, par suite de la destruction de la partie minérale du sol par SO_4H_2 . Ainsi il est impossible d'appliquer le $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ pour l'extraction des composés alumino-ferro-humiques après le traitement du sol à l'acide.

- Tableau 4 - Quantité et constitution des matières humiques dans différents sols (C exprimé en % du sol brut).

SOLS	Profondeur en cm	C %	Réactif d'extraction	directement			après traitement par SO ₄ H ₂ 0,1N				total					
				Total	acides humiques	acides fulviques	ac. humiques ac. fulviques	H ₂ SO ₄ 0,1N	Total	acides humiques	acides fulviques	ac. humiques ac. fulviques	total			
Chernozem	0-10	4,04	Na ₄ P ₂ O ₇	28,5	21,9	6,6	3,3	1,6	4,8	2,3	2,5	6,9	34,9	24,2	10,7	2,3
			NaOH	19,9	7,3	12,6	0,6	2,0	20,4	15,8	4,6	3,5	42,3	19,2	1,2	
Sol Podzolique	2-9	2,70	Na ₄ P ₂ O ₇	24,7	10,1	14,6	0,7	4,0	2,1	0,6	1,5	0,4	30,8	10,7	20,1	0,5
			NaOH	28,2	8,6	19,6	0,4	3,2	4,1	2,3	1,8	1,3	35,5	10,9	24,6	0,4
Krasnozem	0-10	3,56	Na ₄ P ₂ O ₇	24,9	8,4	16,5	0,5	4,4	1,5	0,4	1,1	0,4	30,8	8,8	19,1	0,5
			NaOH	24,5	7,5	17,0	0,4	5,1	4,3	1,7	2,6	0,7	33,9	9,2	24,7	0,4
Sierozem	0-10	0,76	Na ₄ P ₂ O ₇	15,3	8,7	6,6	1,3	pas dét.	4,9	1,7	3,2	0,5	20,2	10,4	9,8	1,0
			NaOH	15,6	5,5	10,1	0,5	"(*)	11,5	4,8	6,7	1,0	27,1	10,3	16,8	0,7

(*) décalcification effectuée par HCl 0,5 N puis par SO₄H₂ 0,1 N.

que cette quantité de carbone apparait comme le résultat de l'hydrolyse acide d'une série de résidus organiques partiellement humifiés. Il est très important de remarquer que cette extraction moindre de matières humiques porte surtout sur le groupe des acides fulviques. Ce fait est très net dans le cas du chernozem pour lequel une extraction alcaline directe extrait le double d'acides fulviques. La quantité d'acides humiques extraite directement avec le pyrophosphate et à la suite d'un traitement par SO₄H₂ et NaOH 0,1 N est pratiquement identique pour tous les sols (chernozem = 21,9 et 23,1 ; sol podzolique : 10,1 et 10,9 ; krasnozem : 8,4 et 9,2 ; sierozem : 8,7 et 10,3).

Une telle extraction élevée d'acides fulviques à la suite d'un traitement successif alcali et acide poursuivi pendant plusieurs jours, peut-être expliquée par diverses raisons: En particulier, au moment du traitement alcalin, une hydrolyse partielle des acides humiques eux-mêmes a lieu. Des expériences entreprises spécialement dans ce but ont confirmé cette hypothèse.

Dans le tableau 5 sont indiquées les quantités d'acides humiques et fulviques des matières humiques extraites par P₂O₇Na₄, avant et après traitement par NaOH jusqu'au pH = 10-12.

De plus, une longue hydrolyse successive acide et alcaline libère une certaine quantité de matière organique des résidus partiellement décomposés qui se trouvent dans le sol. Il est bien connu que les solutions 0,1 N de SO₄Na₂ et NaOH extraient une quantité considérable de carbone même des résidus végétaux frais et non décomposés. Finalement, le traitement acide augmente la quantité totale d'acides fulviques par rapport à ceux qui se trouvent liés solidement aux oxydes de fer.

.../...

- Tableau 5 - Influence de NaOH sur la composition des matières humiques.

SOLS	C. en mg. pour 100 cc. de solution			
	avant traitement par NaOH		après traitement par NaOH	
	acides humiques	acides fulviques	acides humiques	acides fulviques
Chernozem	50,3	20,1	45,1	25,0
Sol Podzolique	18,2	25,1	10,9	32,2

Par conséquent, on peut supposer que l'extraction directe au pyrophosphate extrait du sol des matières humiques plus "propres" et comme libres qui épro-
bent superficiellement les différentes frac-
tions granulométriques. La partie des matières humiques qui est soli-
dement agrégée à la

surface des minéraux n'est pas extraite, ni par le $B_2O_7Na_4$, ni par NaOH 0,1 N, même après un traitement préalable du sol par SO_4H_2 0,1 N. Seul un traitement variable avec des solutions plus fortes amène la libération progressive d'une partie de ces matières. Le traitement au pyrophosphate de Na d'une série de types de sols, dont les matières humiques ont été précédemment extraites par NaOH puis SO_4H_2 0,1 N, a montré que le pyrophosphate n'extrait pratiquement pas de matières humiques solidement liées à la partie minérale du sol. Ainsi, après l'extraction des matières humiques du sol avec SO_4H_2 0,1 N et NaOH 0,1 N, le traitement par $P_2O_7Na_4$ a amené dans la solution, les quantités suivantes de C en % de la teneur initiale : chernozem (0-10 cm) : 1,7 ; sol podzolique (2-9 cm) : 0,9 ; krasnozem (0-10 cm) : 0,7, et sierczem (0-10 cm) : 0,5 %. Il faut remarquer cependant que par extraction au pyrophosphate, on obtient un rapport acides humiques/acides fulviques plus caractéristique pour chaque type de sol. Ce rapport est au maximum pour un chernozem dans lequel sont réalisées les conditions les plus propices pour la synthèse des acides humiques, et moins élevé dans les krasnozems où le processus de décomposition hydrolytique des résidus organiques est le plus intense.

La densité optique des acides humiques du chernozem et du sol podzolique extraits au pyrophosphate et par un traitement successif par SO_4H_2 et NaOH 0,1 N est pratiquement identique dans les conditions de maintien strict du pH des solutions. Par le traitement direct par NaOH, les acides humiques séparés ont une densité optique moindre. Les acides fulviques du sol podzolique, extraits au pyrophosphate, se caractérisent par une densité optique plus élevée (fig. 2).

Evidemment, les traitements successifs acide-alcali décomposent plus profondément tout le système instable des matières humiques du sol podzolique. Il convient d'indiquer que le pH de la solution dans laquelle on détermine la densité optique a une action très marquée sur sa valeur, surtout pour les acides fulviques extraits par n'importe laquelle des méthodes. Plus le pH est élevé, plus la densité optique est grande (Fig. 3) ; par conséquent, au moment de la mesure de la densité optique, il faut indiquer le pH de la solution auquel on effectue la mesure.

En conclusion, il est nécessaire de s'arrêter un peu sur la méthode de détermination de Al et Fe dans les composés aluminos- et ferro-humiques extraits au pyrophosphate de Na. Nos recherches ont montré qu'une partie des sesquioxides se séparent au moment de la précipitation des acides humiques, mais une certaine proportion d'entre eux reste dans le précipité de ces derniers. De plus, l'excès de pyrophosphate empêche leur mesure. Les meilleurs résultats sont obtenus par une hydrolyse de 30 à 40 minutes dans une solution d'HCl à 0,5 %. Au cours de l'hydrolyse, Al et Fe se séparent et sont transformés en chlorures ; l'excès de pyrophosphate passe sous la forme d'orthophosphate. De la solution acide d'orthophosphate ils sont précipités quantitativement par AmOH. L'analyse du précipité a montré qu'ils s'y trouvent sous la forme d'orthophosphates ($AlPO_4$ et $FePO_4$). En même temps, dans certains cas, Ca libéré du sel complexe au moment de l'hydrolyse acide, précipite dans le résidu sous forme de $(PO_4)^2 Ca_3$. Al et Fe sont déterminés quantitativement par colorimétrie. Pour le Fer, de bons résultats sont obtenus avec les méthodes au sulfocyanure d'Am et à l'acide salicylique. Al est mesuré avec précision, avec l'oxyquinoléine, mais cette méthode est très compliquée du point de vue technique. On peut utiliser les méthodes colorimétriques pour Al, mais il ne faut opérer que dans la partie de l'échelle pour laquelle

la proportionnalité des teintes est observée. On peut calculer les quantités d'Al de différentes manières, mais dans ce cas-ci, il est nécessaire d'introduire une correction pour le Ca.

- Marche de l'analyse :

Un poids de sol de 5 à 20 gr. est placé dans un erlenmeyer, et mélangé à 200-500 cc d'une solution fraîchement préparée de $P_2O_7Na_4$ 0,1 M à la température de la pièce⁽³⁾ (plus le sol est riche en humus, plus le rapport sol/solution doit être petit). Pour la floculation des colloïdes organo-minéraux, on ajoute quelques cristaux de SO_4K_2 . L'extraction des matières humiques est terminée après 2 ou 3 heures (on peut laisser toute une nuit). On centrifuge la solution ainsi réalisée, ou on filtre sur filtre sec, et on enlève les colloïdes par filtration sur filtre à membrane, ou sur ampoule bactériologique. Dans le filtrat ainsi obtenu, on détermine la teneur totale en carbone, et la quantité d'acides humiques selon la méthode Tiurin. Pour déterminer ces derniers, on prélève 20 à 50 cc. du filtrat, et on précipite les acides humiques avec une solution de SO_4H_2 à 20 % (réaction d'après le méthylorange, à la goutte sur papier filtre). On filtre le précipité, on lave à l'eau chaude à 0,5 % de SO_4H_2 jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, et on dissout avec une solution 0,05 M de CO_3NaH dans une fiole jaugée de 50-100 cc.⁽⁴⁾ On détermine le carbone dans les différentes fractions par la méthode Tiurin. D'après les différences en % de carbone des acides fulviques (pour vérification il est recommandé de déterminer le carbone des acides fulviques dans le filtrat de SO_4H_2 , après précipitation des acides humiques), on calcule la quantité d'acides humiques et d'acides fulviques en mg pour 100 gr. de sol en utilisant les coefficients correspondants, dépendant du type de sol : soit 1,7 ou 1,85 pour les acides humiques et 2,0-2,2 pour les acides fulviques (*)

Pour déterminer les quantités d'Al ou de Fe, on prélève 50 à 75 cc. de solution, on ajoute 7-10 cc. d'HCl concentré (pur, sans trace de Fe), de manière à obtenir une concentration en acide de 5 %, et on fait bouillir 1 heure sous réfrigérant. Si la solution est incolore au moment de l'addition d'HCl, si des flocons d'acides humiques ne tombent pas, il est nécessaire de mettre quelques tubes capillaires de ver dans le matras, afin d'éviter la surchauffe de la solution au moment de l'hydrolyse. Au cours de l'hydrolyse acide, Al et Fe passent sous forme de chlorures, et l'excès de pyrophosphate est transformé en orthophosphate. Pour éliminer l'excès d'orthophosphate et les matières humiques, on filtre et on lave avec une solution chaude à 1 % d'HCl jusqu'à réaction négative avec Fe^{++} . Dans la solution chlorhydrique obtenue, on précipite Al et Fe - d'abord avec une solution à 25 %, puis à 10 % d' $AmOH$ - sous forme de flocons jaune-clair ou blancs généralement salis par de la matière organique⁽⁵⁾. On chauffe la solution avec le précipité jusqu'à ébullition ; on fait bouillir jusqu'à élimination des vapeurs d' $AmOH$, on filtre sur filtre sans cendre, on lave 2 ou 3 fois avec une solution chaude de NO_3Na , puis on calcine dans un creuset de porcelaine, pour éliminer la matière organique. Après refroidissement du précipité dans le creuset, on dissout par 1-2 cc d'HCl concentré en chauffant (sur une plaque chauffante), on dilue à l'eau, et on filtre dans une fiole jaugée de 50 cc. On lave le filtre à l'eau chaude acidifiée par HCl, jusqu'à réaction négative avec le Fe^{++} . On détermine la quantité de Fe et d'Al par une méthode colorimétrique, et on calcule la quantité sous forme d' Al_2O_3 et Fe_2O_3 en mg. pour 100 gr. On peut calculer la quantité d'Al par différence. Dans ce cas-là, dans une solution chlorhydrique contenant Al et Fe, on ajoute 3-5 cc. d'une solution N/1 de PO_4Na_3 , et on précipite R_2O_3 avec $AmOH$. On filtre le précipité sur filtre sans cendre, on lave à l'eau chaude à 0,2 % NO_3Na jusqu'à réaction négative du Cl, on calcine jusqu'à poids constant, et on pèse. Puis on dissout le précipité par HCl concentré, comme indiqué précédemment. On utilise une partie du filtrat pour déterminer le Fe, et dans 30-40 cc. on détermine le Ca. Pour cela, on reprécipite avec

.../...

(3) Si la solution de pyrophosphate est conservée longtemps, elle se transforme, en partie en orthophosphate. La solution doit être légèrement rose avec la phénolphtaléine.

(4) Au cours du lavage à l'eau, le précipité d'acides humiques se peptise rapidement.

(5) Lorsqu'on étudie les types de sols dont la composition élémentaire des matières humiques n'est pas connue, on établit expérimentalement les coefficients, ou bien on utilise des coefficients moyens : 1,78 pour les acides humiques, et 2,1 pour les acides fulviques.

(5) Au moment de la précipitation de P_2O_3 , il est commode d'utiliser le rouge de méthyle.

une solution d'AmOH les sesquioxydes, on les chauffe jusqu'à ébullition, et on introduit dans la solution quelques cristaux d'acide oxalique avec lequel on forme des sels solubles complexes de Fe et Al jusqu'à une réaction nettement acide au rouge de méthyle.

Dans le cas de précipitation de C_2O_4Ca , on fait bouillir la solution 2 ou 3 minutes et on détermine la quantité de Ca par la méthode volumétrique.

Ayant calculé la quantité de $(PO_4)_2Ca_3$ et PO_4Fe dans le précipité, on détermine la quantité de PO_4Al par différence, et on le transforme en $Al_2O_3^{(*)}$. L'indice du degré de saturation en Al et en Fe des matières humiques est exprimé sous forme du rapport en poids (acides humiques + acides fulviques)/ R_2O_3 . Une méthode a été mise au point pour des sols minéraux,

- BIBLIOGRAPHIE -

1. ALEXANDROVA (L.N.) & NADE (M.) - Sur la nature des colloïdes organo-minéraux et leurs méthodes d'étude.- Pédologie 1958, n° 10.
2. KONONOVA (M.M.), PANKOVA (N.A.) & BIELCHIKOVA (N.P.) - Modifications de la teneur et de la composition de la matière organique lorsque les sols sont soumis à la culture. Pédologie, 1949, n° 1.
3. PONOMAREVA (V.V.) - Sur les méthodes d'investigation et de composition de l'humus suivant le schéma de Tiurin.- Pédologie, 1957, n° 8.
4. TIURIN (I.V.) - Données pour l'étude de la composition de l'humus des sols d'U.R.S.S. Problèmes des pédologues soviétiques - 1940, n° 11.
5. TIURIN (I.V.) - Méthode d'analyse pour l'étude comparée de la composition de l'humus - (ou décomposition du sol) -.- Travaux de l'Institut Pédologique de Dogoutchaïev Académie des Sciences de l'U.R.S.S., tome 38, 1951.
6. TSOUROUPA (I.G.) - Influence du degré d'oxydation des composés du fer sur leur solubilité.- Travaux de l'Institut Pédologique de Dogoutchaïev, tome 53, 1958.
7. BREMNER (J.V.M.) & LEES (H.) - Etudes sur la matière organique du sol. IIème Partie - L'extraction de la matière organique du sol par des réactifs neutres.- Journ. Agric. Sci., 1949, 39, 3.
8. KOSAKA (J.) & JZEKI (I.) - Etudes sur l'association de l'acide humique dans les sols. Soil and Plant Food, 1956, 2, n° 1.
9. OKUDA (A.) & HORIS (S.) - Quelques aspects sur la nature de l'acide humique.- Soil and Plant Food, 1956, n° 1.
10. SPRINGER (U.) & KLEE (J.) - Sur la caractérisation et la différence entre les composés humiques de forêts, par extraction à la soude et au pyrophosphate de Na, et sur leur fractionnement.- Zeits.Pflanz. Düng Bodenkunde, 1958, vol. 80, n° 2.

Institut d'Agriculture de LENINGRAD. - 14.8.1959.

Traduction

Mme BRZOWSKA & Melle THOMANN

(*) Les coefficients de transformation sont :
Ca dans $(PO_4)_2Ca_3$: 2,58 - Fe_2O_3 dans PO_4Fe : 1,81 - PO_4Al dans Al_2O_3 : 0,418

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER
24, rue Bayard
PARIS 8^e

Année 1960
Tome X - Fascicule 2
-:-

REDACTION : I.D.E.R.T. - BONDY
80, route d'Aulnay - BONDY - (Seine)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE DE PÉDOLOGIE

N.B. - Le Bulletin bibliographique de Pédologie ne comporte que deux fascicules pour l'Année 1960 : n° 1 et 2.