

# Variations périodiques dans le degré de condensation des acides humiques

## Mise en évidence par spectrofluorimétrie Corrélation avec la stabilité structurale des sols

G. BACHELIER

*Pédologue O.R.S.T.O.M., 70, route d'Aulnay, 93140 Bondy*

### RÉSUMÉ

*L'étude spectrographique de la fluorescence des substances humiques, et plus particulièrement des acides humiques à petites molécules, permet d'en estimer le degré de condensation qui s'avère être un des facteurs de la stabilité structurale des sols.*

*De nombreuses variations périodiques se manifestent au sein des écosystèmes pédologiques et, après en avoir constatées dans les processus d'humification d'une sciure à température et humidité constantes, nous en avons aussi observées dans le degré de condensation des acides humiques, tant sur le terrain qu'en laboratoire.*

*Les acides humiques à petites molécules, conjointement à d'autres substances organiques, influenceraient le degré d'agrégation des sols et ses variations saisonnières.*

MOTS-CLÉS : Acides humiques — Fluorescence — Structure — Variations périodiques.

### SUMMARY

PERIODICAL VARIATIONS IN THE CONDENSATION DEGREE OF HUMIC ACIDS AS DISPLAYED BY SPECTROFLUORIMETRY.  
CORRELLATION WITH SOIL STRUCTURAL STABILITY

*The spectrographic analysis of fluorescence in humic matter and particularly in small molecule humic acids allows to evaluate the condensation degree which proves to be one of the factors of soil structural stability.*

*Numerous periodical variations are observed within soil ecosystems. One could note such variations in the processes of humification of a sawdust under conditions of constant temperature and humidity as well as in the condensation degree of humic acids both in the field and under experimental conditions.*

*Small molecule humic acids along with other organic matter would exert an influence on the degree of soil aggregation and its seasonal variations.*

KEY WORDS : Humic acids — Fluorescence — Structure — Periodical variations.

Les régions terrestres diffèrent les unes des autres selon leur rapport à l'univers, et particulièrement au soleil ; or, de la nature de ces régions résultent non seulement les plantes et les animaux, mais aussi les hommes... C'est donc le mouvement de translation de l'univers qui est maître de toute chose.

PLOTIN

(Philosophe grec, III<sup>e</sup> s. apr. J.-C.)

## ESTIMATION DU DEGRÉ DE CONDENSATION DES ACIDES HUMIQUES PAR SPECTROFLUORIMÉTRIE

Dans une précédente publication intitulée « Étude spectrographique de la fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers sols » (BACHELIER, 1980), nous avons montré qu'il nous paraissait possible par cette technique de juger du degré de condensation des substances humiques ; cette technique s'avérant plus particulièrement intéressante avec les acides humiques fluorescents (AH<sup>fl</sup>) obtenus par chromatographie des acides humiques totaux sur gel séphadex G25 fin.

Sur le plan pratique, et pour se limiter à ces seuls acides humiques fluorescents, nous recommandons d'en étudier la fluorescence d'abord dans la bande d'émission 509-515 nm (1), puis dans les bandes d'excitation 350 et 385 nm, quitte éventuellement à en poursuivre ensuite l'étude dans d'autres longueurs d'onde.

Concernant la fluorescence des acides humiques AH<sup>fl</sup> dans la bande d'émission 509-515 nm, on obtient des spectres de fluorescence du modèle de ceux de la figure 1 ; spectres dont les sommets

ou les pics caractéristiques ont été affectés, pour commodité, d'une lettre ou d'un chiffre de référence.

Il résultait de notre étude que les éléments constitutifs des acides fulviques ou humiques fluorescents étaient de plus en plus polymérisés et condensés en passant du sommet A au sommet B puis aux sommets 1, 2, 3 et 4. Ce qui revient à dire que, pour une même longueur d'onde d'émission, les éléments fulviques ou humiques les plus simples sont excités par les plus courtes longueurs d'onde et les éléments les plus complexes par les plus grandes longueurs d'onde.

Nous voyons ainsi sur la figure 1 un spectre de fluorescence modèle (M) qu'encadrent, à gauche, un spectre de fluorescence d'acides humiques fortement condensés (A) et, à droite, un spectre d'acides humiques faiblement condensés (B).

Cette comparaison nous montre la signification que l'on accorde au rapport entre la valeur de fluorescence du sommet 4 et la valeur de fluorescence du sommet A. Plus ce rapport 4/A est élevé, plus les substances humiques sont condensées, plus ce rapport 4/A est faible, plus ces mêmes substances sont peu condensées (2).

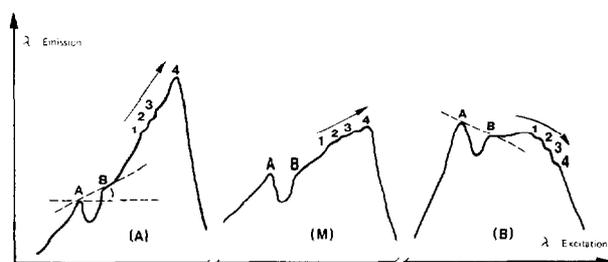


FIG. 1. — Spectres de fluorescence des acides humiques (AH<sup>fl</sup>) dans la bande d'émission 509-515 nm

## DEGRÉ DE CONDENSATION DES ACIDES HUMIQUES ET STABILITÉ STRUCTURALE DES SOLS

Dans une seconde publication (BACHELIER, 1981), nous avons, en utilisant cette technique de spectrofluorimétrie, estimé le degré de condensation des acides humiques de 21 sols de Haute-Volta correspondant à des profils pédologiques de nature très variée (lithosols, sols ferrugineux, sols bruns subarides, vertisols, ...) et dont les indices d'instabilité

(1) A l'enregistrement, on corrige progressivement la dérive de la bande d'émission de 515 à 509 nm, au fur et à mesure du déroulement régulier des longueurs d'excitation.

(2) La pente de la droite AB, la disposition relative des points 1, 2, 3 et 4 et la comparaison de l'amplitude des sommets A, A', B et B' peuvent aussi éventuellement apporter des compléments d'information sur le degré de condensation des substances humiques. Les sommets A' et B', comme le montre la figure 2, sont définis par les enregistrements de la fluorescence dans les bandes d'excitation 350 et 385 nm. Pour plus de détails, il est nécessaire de se reporter à notre publication originale.

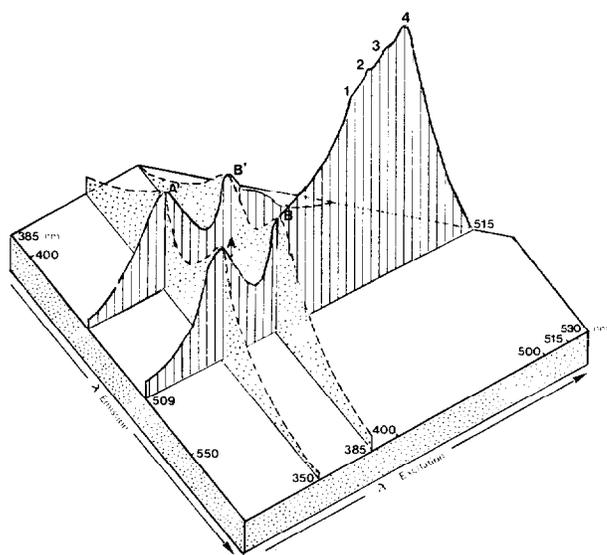


FIG. 2. — Courbes fondamentales de l'analyse spectrofluorimétrique des substances humiques

structurale  $I_s$  s'échelonnaient régulièrement de 0,1 à 5,8.

La figure 3 montre la corrélation trouvée entre la stabilité structurale des sols étudiés et le degré de condensation de leurs acides humiques fluorescents exprimé par le rapport 4/A.

Les trois échantillons qui, sur cette figure, sont nettement en dehors du groupement de points, sont :

— l'échantillon n° 311, de nature beaucoup plus organique que tous les autres échantillons (13 fois plus en moyenne) ;

— l'échantillon n° 381, le plus riche en acides humiques fortement condensés (rapport 4/A le plus élevé) ;

— l'échantillon n° 611, particulièrement riche en éléments fins et le plus argileux de tous les échantillons.

La stabilité structurale des sols est liée à de nombreux facteurs, tels la texture ou le taux de matières organiques, mais elle dépend aussi du degré de condensation des acides humiques. Ce serait les acides humiques les moins condensés (c'est-à-dire ceux à petites molécules) qui favoriseraient le plus la stabilité structurale des sols. Nous avons déjà constaté antérieurement que la stabilité structurale des sols était influencée par les polysaccharides, les acides uroniques et les divers mucos (BACHELIER, 1966, 1968).

Les substances agrégatives renferment de nombreux groupements hydroxyles OH (fonctions alcool, phénol ou acide) susceptibles d'établir des liaisons ester ou de s'unir à l'H des particules argileuses. Les acides humiques à grosses molécules ou fortement condensés sont des colloïdes de structure moléculaire plus sphérique et à liaisons carbonyle beaucoup plus stables. Toutefois, en pénétrant les agrégats comme une teinture et en s'y condensant, ces acides humiques grossiers peuvent secondairement maintenir et même renforcer la stabilité structurale des sols, notamment en présence de  $CaCO_3$  libre dont l'action floculante est bien connue.

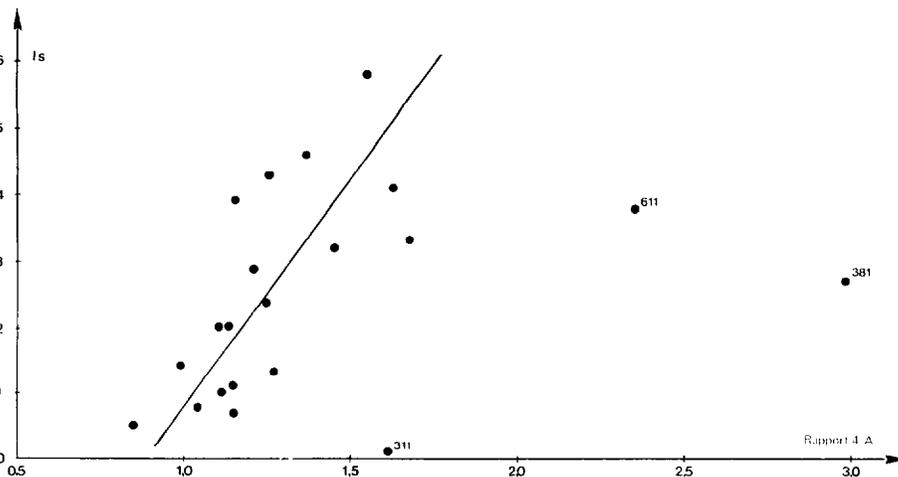


FIG. 3. — Indice d'instabilité structurale  $I_s$  et degré de condensation des acides humiques fluorescents exprimé par le rapport 4/A

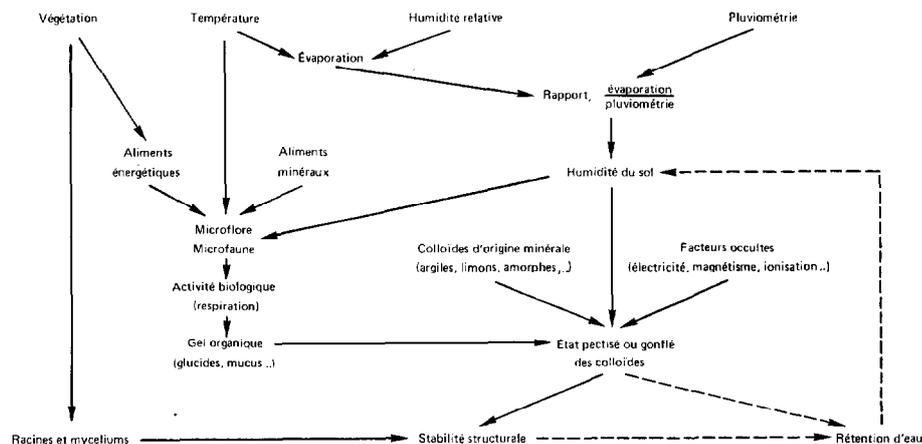


FIG. 4. — Déterminisme des variations saisonnières de la stabilité structurale d'un sol

## VARIATIONS PÉRIODIQUES DANS LES ÉCOSYSTÈMES PÉDOLOGIQUES

Dans tous les écosystèmes, et notamment les écosystèmes pédologiques, il est des caractéristiques constantes et des caractéristiques variables et, parmi celles-ci, il en est qui présentent des variations de périodicité bien régulières et d'autres qui offrent des variations cycliques moins nettes ou plus aléatoires ; soit qu'elles dépendent de facteurs manifestant eux-mêmes des variations irrégulières, soit qu'elles s'avèrent particulièrement sensibles au jeu des interactions qui se déterminent en permanence au sein des écosystèmes.

Ainsi, dans un sol brun calcaire dont nous avons jadis étudié la dynamique (BACHELIER, 1964).

— n'offraient que de très faibles variations : le carbone total, l'azote total et les matières humiques ;

— présentaient des variations cycliques instables : les divers éléments de la faune ;

— manifestaient des variations cycliques bien régulières : l'humidité du sol, la stabilité structurale, les substances réductrices solubles à l'eau chaude et le potentiel d'activité biologique (mesuré à la fois par l'absorption d'oxygène et le dégagement de gaz carbonique).

A titre d'exemple, le schéma de la figure 4 rappelle ici certaines des relations qui nous apparaissent alors déterminer les variations saisonnières de la stabilité structurale de ce sol. Nous pensons utile de rajouter aujourd'hui dans ce schéma la nature des colloïdes d'origine minérale et les facteurs dits « occultes », susceptibles d'influencer l'état moléculaire des diverses substances colloïdales, qu'elles soient d'origine minérale ou organique.

On a malheureusement tendance à sous-estimer le rôle de la vie dans la genèse et la fertilité des sols et, à plus forte raison, à en ignorer les rythmes.

Or, comme nous l'écrivions en 1977 :

« Tous les processus biologiques présentent des rythmes saisonniers liés aux variations climatiques et des rythmes physiologiques plus ou moins complexes et autorégulés. Mais, il est aussi des rythmes qui se manifestent en dehors des trois grands facteurs climatiques classiques que sont la température, l'humidité et la lumière, et qui s'avèrent influencés par des facteurs plus subtils comme le potentiel électrique, l'ionisation de l'air, le champ magnétique terrestre, les variations de la pression atmosphérique ou les diverses radiations.

» Les influences lunaires ont été de tout temps mises en corrélation avec les phénomènes les plus variés, depuis nombre d'activités agricoles jusqu'aux cycles de certains vers marins.

» Plus importante encore est l'activité solaire qui, au moment des taches, détermine une ionisation accrue de l'atmosphère, de fortes déviations magnétiques et des perturbations électriques ; celles-ci non seulement influencent les transmissions radio, mais peuvent aussi avoir une action sur toute une série de faits biologiques.

» Les escargots, par exemple, sont sensibles au magnétisme et à ses variations. Les anneaux des arbres à grande longévité, comme les séquoias ou les chênes russes, sont peu marqués pour les périodes pauvres en taches solaires. Les maladies infectieuses présentent des variations saisonnières bien connues et, d'une manière générale, les variations électriques de l'atmosphère agissent tant sur les diverses activités microbiennes que sur l'état structural des colloïdes ; c'est-à-dire sur des facteurs qui sont

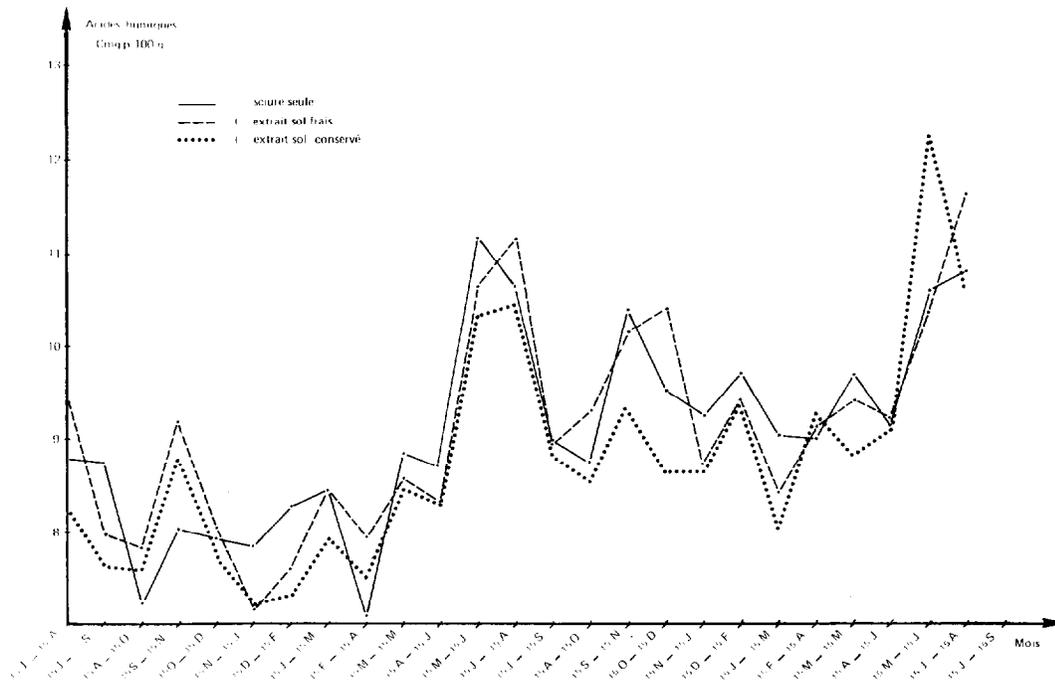


FIG. 5. — Humification d'une sciure de résineux au cours de l'année après enrichissement ou non par des extraits de sol

ensuite susceptibles d'influencer d'autres phénomènes comme les processus d'humification ou l'état naturel des acides humiques.»

VARIATIONS PÉRIODIQUES DANS LES PROCESSUS D'HUMIFICATION D'UNE SCIURE A TEMPÉRATURE ET HUMIDITÉ CONSTANTES

Dans une publication antérieure (BACHELIER, 1977), nous avons communiqué les résultats d'une étude de 3 ans concernant les variations constatées dans l'humification d'une sciure de résineux au cours de l'année.

Des échantillons de cette sciure, préalablement conservée pendant 5 ans au laboratoire, avaient été placés chaque mois dans une quinzaine de petits cristallisoirs munis de couvercles et avaient été humidifiés, soit avec de l'eau distillée, soit avec un extrait aqueux de l'horizon supérieur d'un sol brun calcaire prélevé le jour même.

Ces divers échantillons avaient été ensuite conservés à l'obscurité pendant 2 mois dans une étuve maintenue à 25 °C avec contrôle régulier de leur humidité. Passés ces 2 mois, nous en dosions le degré d'humification.

Les résultats de ce travail, partiellement rappelés ici avec la figure 5, nous avaient montré l'existence d'au moins deux rythmes d'humification, à savoir :

- l'existence d'un rythme annuel présentant un maximum d'humification entre le 15 mai et le 15 août et un minimum d'humification en automne-hiver ;
- l'existence d'un rythme trimestriel de plus faible amplitude.

Peut-être même s'est-il manifesté un troisième rythme pluriannuel de grande amplitude, étant donné que les humifications de la sciure sont devenues de plus en plus importantes chaque année, encore que le vieillissement de l'échantillon de sciure, vieux cependant de 5 ans, en fut peut-être la cause.

Ces rythmes se sont avérés indépendants tout à la fois de la température, de l'humidité, de la lumière, de la pédomicroflore saisonnière, des variations de la pression atmosphérique et des variations chimiques des sols au cours de l'année.

Il se pourrait que les facteurs qui les ont déterminés soient d'origine électrique et, pour les éventuels rythmes pluri-annuels, sous la dépendance de l'activité solaire ; tous facteurs qui, comme nous l'avons suggéré, sont susceptibles d'influencer à la fois l'activité de la microflore humifiante et l'état structural des colloïdes humiques.

## VARIATIONS PÉRIODIQUES DANS LE DEGRÉ DE CONDENSATION DES ACIDES HUMIQUES SUR LE TERRAIN ET EN LABORATOIRE

Le rappel que nous venons de faire de certains de nos anciens travaux était un préalable nécessaire à l'exposé des résultats de notre dernière expérimentation.

Celle-ci concerne la recherche de variations périodiques susceptibles d'exister non plus, comme précédemment, dans le degré d'humification d'une substance organique mais, cette fois, dans le degré de condensation d'acides humiques déjà préexistants au sein d'un échantillon de sol homogénéisé. Cet échantillon de sol a été conservé simultanément sur le terrain en conditions naturelles et en laboratoire dans des conditions d'obscurité, de température et d'humidité constantes.

### Protocole expérimental

L'horizon 5-15 cm d'un sol brun calcaire de la région parisienne (terrain O.R.S.T.O.M. de Bondy) a été tamisé à 2 mm après séchage puis, après homogénéisation, disposé dans des cylindres de plastique d'environ 1.500 cm<sup>3</sup>, fermés à leurs extrémités par une étamine de nylon.

Deux de ces cylindres ont été enfouis sur le terrain et deux autres, après humidification, ont été placés dans de grands récipients fermés par une plaque de verre et renfermant un petit cristalliseur d'eau pour le maintien d'une atmosphère humide; ces deux derniers récipients ont été ensuite conservés en étuve à 30 °C.

Pendant 2 ans et 4 mois, 15 g de terre ont été régulièrement prélevés chaque mois dans chacun des cylindres. Les substances humiques en ont été extraites par le pyrophosphate de sodium M/10. Les acides humiques ont été séparés des acides fulviques par précipitation à l'acide sulfurique au demi et redissolution à la soude N/10. Une fraction aliquote de chacune des solutions d'acides humiques fut alors chromatographiée sur colonne de gel séphadex G25 fin pour isolement dans l'anneau supérieur des seuls acides humiques fluorescents.

Ces acides humiques fluorescents ainsi isolés furent ensuite soumis à la spectrofluorimétrie en vue de l'établissement du rapport 4/A, tel qu'il a été établi dans notre travail de 1980 et rappelé plus haut dans le premier paragraphe de cette publication.

Les acides fulviques et les acides humiques ont été aussi régulièrement dosés chaque mois et la stabilité structurale des divers prélèvements simultanément mesurée.

### Résultats

Les principaux résultats de cette expérience qui a duré 28 mois (de février 1981 à mai 1983) sont regroupés ci-après en 3 graphiques qui montrent respectivement :

— figure 6, les variations mensuelles du rapport 4/A dans la spectrographie U.V. de la fraction fluorescente des acides humiques des divers prélèvements mensuels ;

— figure 7, les variations mensuelles du taux d'agrégation moyen et du taux d'agrégation après prétraitement au benzène de ces mêmes prélèvements ;

— figure 8, les variations mensuelles de leurs teneurs en acides fulviques.

De l'observation de ces graphiques, résultent plusieurs constatations :

Le rapport 4/A calculé à partir de la spectrofluorimétrie des acides humiques varie au cours de l'année, ce qui, d'après nos travaux, traduit une variation symétrique du degré de condensation de ces acides.

Plus le rapport 4/A est élevé, plus les acides humiques sont condensés et moins il y a d'acides humiques à petites molécules. Les acides humiques à grosses molécules dominent en hiver et au printemps, les acides humiques à petites molécules en été et en automne.

Or, il a été constaté dans une précédente étude (cf. le 2<sup>e</sup> paragraphe de cette publication) que la stabilité des sols était, entre autres facteurs, favorisée par les acides humiques à petites molécules. Ce fait se vérifie à nouveau ici où les taux d'agrégation de notre échantillon de sol (taux d'agrégation moyen et taux d'agrégation après prétraitement au benzène) s'avèrent les plus élevés au moment où les acides humiques sont les moins condensés; compte tenu toutefois d'un décalage de 3 mois à la fin de l'été 1981, période pendant laquelle d'autres facteurs ont pu jouer.

Il est aussi à constater que, comme dans le cas de notre expérimentation concernant les variations périodiques d'humification d'une sciure (cf. le 4<sup>e</sup> paragraphe de cette publication), là encore, ce ne semble pas être la température, l'humidité et la lumière qui soient les principaux facteurs des variations périodiques observées, puisqu'il a été trouvé les mêmes variations pour les échantillons de terrain et les échantillons conservés en étuve à 30 °C, à l'abri de la lumière et à l'humidité constante.

Enfin, sur 28 mois la teneur en acides humiques de nos échantillons ne semble pas avoir variée, compte tenu de la précision possible des dosages

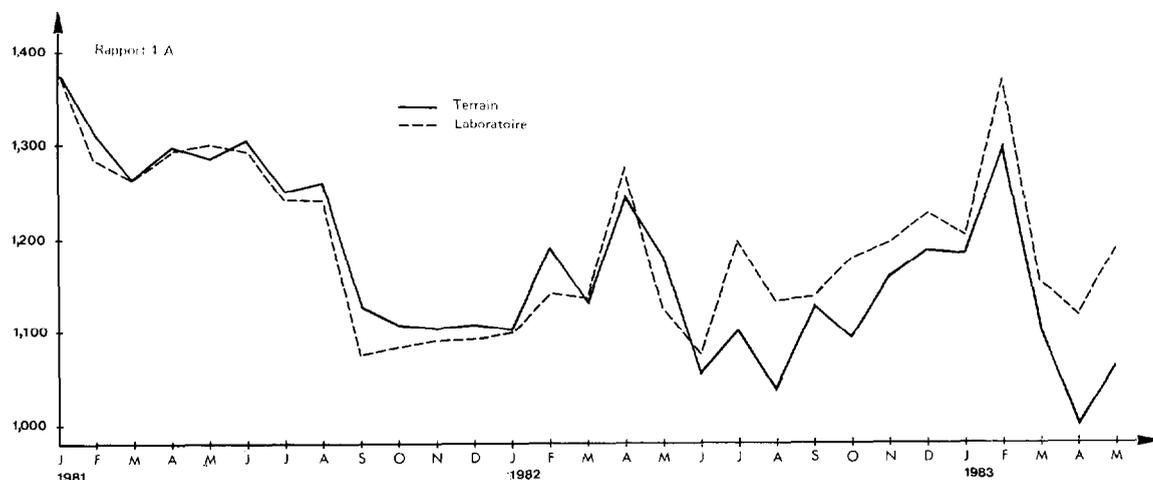


FIG. 6. — Variations du rapport 4/A dans la spectrofluorescence des acides humiques d'un même échantillon de terre sur le terrain et en laboratoire

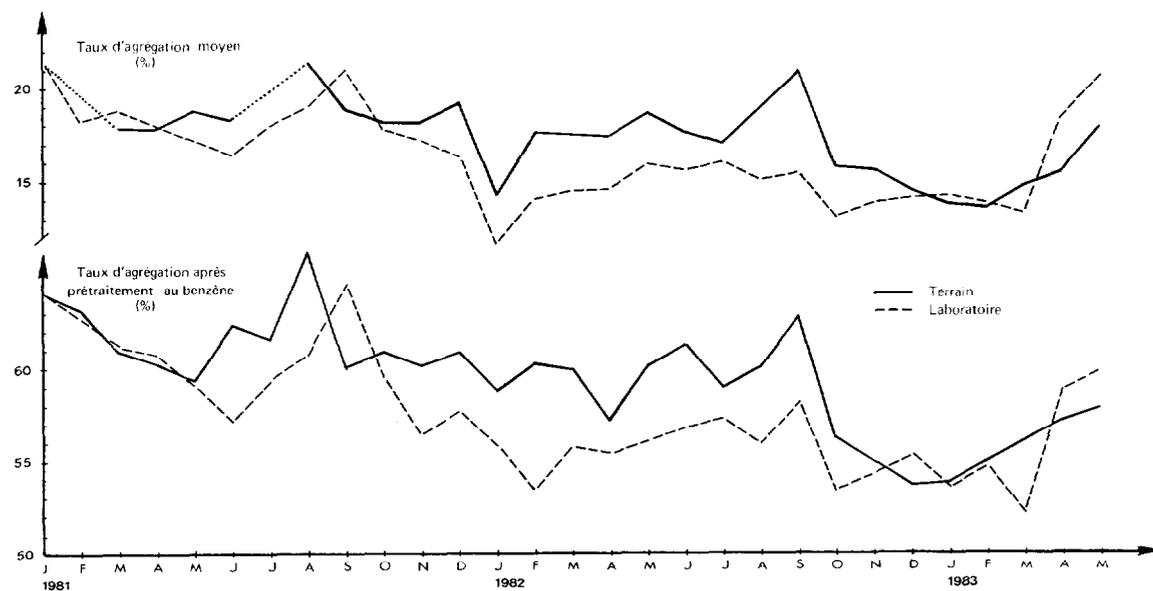


FIG. 7. — Variations du taux d'agrégation d'un même échantillon de terre sur le terrain et en laboratoire.

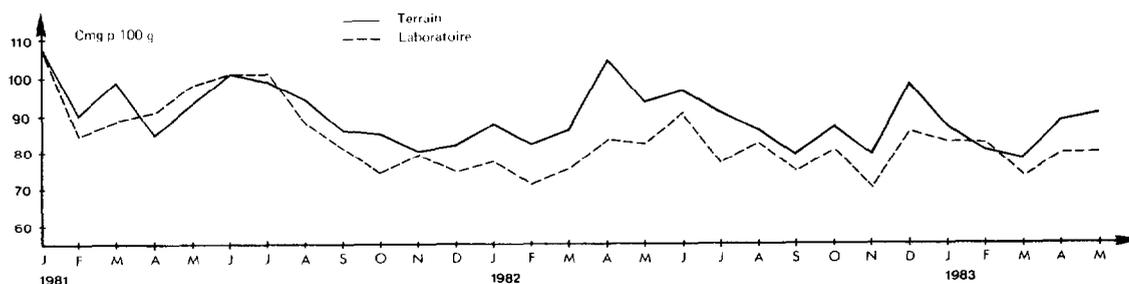


FIG. 8. — Variations des teneurs en acides fulviques d'un même échantillon de terre sur le terrain et en laboratoire.

et du fait qu'il demeure difficile d'isoler et de purifier les acides humiques sans en perdre. Il est par contre plus facile de mettre en évidence les teneurs en acides fulviques et donc d'en définir les possibles variations. Dans la présente expérience, les acides fulviques se sont avérés un peu plus abondants au printemps et en été (sans doute par suite d'une activité biologique plus forte), et un peu moins abondants en automne et en hiver. Il n'en est pas toujours ainsi et, dans d'autres travaux, nous avons pu constater une diminution des acides fulviques en été par suite d'une condensation de ces acides, liée à une dessiccation du milieu.

Outre le fait que les acides fulviques correspondent à des molécules chimiques de nature très variée et s'avèrent être de composition différente selon les écosystèmes pédologiques, il semble que les acides fulviques seraient ici moins en liaison avec la stabilité structurale de nos divers prélèvements que ne le seraient les acides humiques à petites molécules. On peut penser que ce serait les substances humiques situées à la limite des acides fulviques et des acides humiques qui, dans cette expérience et sans nul doute dans de nombreux autres cas, s'avèreraient les plus aptes à favoriser le degré d'agrégation des horizons organiques des sols. Nous en avons vu plus haut la raison en rappelant que d'autres substances organiques comme les polysaccharides, les acides uroniques ou les mucus avaient aussi un pouvoir stabilisateur de la structure (cf. le 2<sup>e</sup> paragraphe de cette publication).

## CONCLUSIONS

Pour la connaissance de la dynamique des écosystèmes pédologiques, il nous apparaît nécessaire de définir la nature et l'importance des variations de leurs différents composants chimiques, physiques et biologiques, et de rechercher le jeu des interrelations qui les déterminent.

Après avoir précédemment montré qu'il existe des variations saisonnières dans les processus d'humification des matières végétales qui se déterminent en dehors de la température et de l'humidité, nous pensons maintenant qu'il existe de même des variations saisonnières dans l'état structural des acides humiques à petites molécules qui, là encore, peuvent être déterminées par d'autres facteurs que la température, l'humidité ou la lumière.

Peut-être s'agit-il de facteurs de nature électrique, magnétique ou autre, commandés par exemple par l'activité solaire. La collaboration d'un géophysicien spécialisé dans l'étude de ces facteurs « occultes » serait certainement très utile pour ce genre d'étude.

Ces diverses expériences suggèrent aussi que, plus que les acides fulviques (chimiquement mal définis) et que les acides humiques à grosses molécules, ce serait les acides humiques à petites molécules qui seraient susceptibles d'influencer le degré d'agrégation des sols et ses variations saisonnières. Ceci, conjointement à d'autres substances organiques comme les polysaccharides, les acides uroniques ou les mucus dont nous avons déjà eu l'occasion de constater l'action stabilisante.

*Manuscrit reçu au Service des Éditions de l'O.R.S.T.O.M.  
le 1<sup>er</sup> février 1984*

## BIBLIOGRAPHIE

- BACHELIER (G.), 1964. — Observations sur la dynamique d'un sol de type brun calcaire. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, vol. II, n° 1 : 13-27.
- BACHELIER (G.), 1966. — Les sucres dans le sol et leur dosage global. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, vol. IV, n° 1 : 9-22.
- BACHELIER (G.), 1968. — Contribution à l'étude de la minéralisation du carbone des sols. *Mém. O.R.S.T.O.M.*, n° 30, 145 p.
- BACHELIER (G.), 1977. — Mise en évidence de rythmes dans les processus d'humification à température et humidité constantes. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, vol. XV, n° 3 : 337-340.
- BACHELIER (G.), 1980. — Étude spectrographique de la fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers sols. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, vol. XVIII, n° 2 : 129-145.
- BACHELIER (G.), 1981. — Degré de condensation des acides humiques et stabilité structurale des sols. *Rapport ronéotypé*, 8 p., tirage limité.