

Étude de "l'humine" de vases lacustres et de sols des polders de bordure du lac Tchad

T. DUPUIS* et C. CHEVERRY**

* Laboratoire de Pédologie, Faculté des Sciences, 86022 Poitiers
et ERA n° 220 du CNRS.

** S.S.C. ORSTOM, Bondy (France)

RÉSUMÉ

Cette étude fournit quelques renseignements sur la nature de « l'humine non solubilisable brute » qui représente une forte proportion du carbone organique total des sols des polders en bordure du lac Tchad. Les données de spectrométrie infrarouge et d'analyse thermique différentielle sont convergentes : cette humine se forme à partir de la lignine et de résidus protéiques provenant notamment des roseaux du lac. La lignine s'oxyde et elle fixe des fractions protéiques sous une forme très résistante à l'hydrolyse acide.

ABSTRACT

This study provides some information concerning the nature of insoluble crude humin which represents a high percentage of total organic carbon of the polder soils along Lake Chad. The data from infrared spectrometry and differential thermic analysis are convergent: this humin is formed from lignin and from protein residues coming, for the most part, from lake reeds. The lignin oxidizes and fixes the protein fraction in a form which resists acid hydrolysis.

1. INTRODUCTION

La cuvette tchadienne est un vaste bassin endoréïque, dont le fond est occupé par le lac Tchad. La superficie de ce lac a fortement diminué ces dernières années par suite de la sécheresse régnant dans cette partie de l'Afrique. Le milieu lacustre est propice, dans sa partie nord-est (Archipel) à la sédimentation de matériaux de texture fine, assez riches en diatomées, ainsi qu'en matière organique (5 à 26 %). Ce dernier caractère rend les matériaux très fertiles pour la culture ; il a incité l'homme à isoler certains bras de

ce lac dans la région de Bol, et à les transformer en « polders ».

Une caractérisation plus détaillée de la matière organique accumulée en milieu subaquatique est apparue nécessaire pour aborder le problème de l'évolution de cette matière organique en cas d'exondation. Cette caractérisation a été tentée par des voies micromorphologiques (CHEVERRY, 1974, à paraître), chimiques, et physiques (spectrométrie infrarouge, analyse thermique différentielle). On insistera ici sur ces dernières méthodes, sur les conditions techniques de leur emploi, sur le mode d'utilisation des résultats, sur le type d'interprétation qu'elles autorisent.

Du point de vue des méthodes chimiques, la méthode

des extractions successives de DABIN (1971) a été utilisée pour séparer les acides fulviques et les acides humiques. Cette méthode met en jeu successivement l'eau, l'acide phosphorique, le pyrophosphate de sodium et enfin la soude à pH 12. Les résultats (CHEVERRY, 1974, à paraître) ont montré que les taux de carbone ainsi extrait des vases lacustres restaient faibles par rapport au carbone organique total : 5 à 10 % seulement. Le taux des matières organiques « libres », séparées en particulier par l'acide phosphorique, est lui-même faible.

C'est la nature du culot qui a résisté à ces diverses extractions chimiques que l'on se propose d'étudier.

2. MÉTHODES D'ÉTUDE. MATÉRIEL ÉTUDIÉ

2.1. Le principe de la méthode

Dans les culots qui subsistent après la dispersion des acides fulviques et des acides humiques on peut encore séparer différentes fractions organiques dénommées généralement *humines* (PERRAUD *et al.*, 1971). Un traitement par l'acide chlorhydrique permet de libérer des « acides humiques liés au fer » et un traitement par l'acide fluorhydrique permet d'extraire ultérieurement des « acides humiques liés aux argiles ». Ces deux fractions non extractibles directement par la soude correspondent à des formes d'*humine soluble* (PERRAUD *et al.*, 1971).

Dans le cas des échantillons étudiés ici, il subsiste encore en général après la dispersion dans la soude des acides humiques liés au fer et aux argiles, une quantité importante de carbone organique. Ce culot contient des débris végétaux qui n'avaient pas été libérés lors des extractions. On peut les éliminer par dissolution dans le bromure d'acétyle. La fraction organique restant alors est qualifiée d'« *humine non soluble* ».

2.2. Le mode opératoire

La séparation des différentes formes de matière organique dans ces sols est effectuée en plusieurs étapes. La matière organique extractible directement est d'abord épuisée selon la méthode de Dabin (1971). Dans les culots obtenus, on élimine toute trace de soude à l'aide d'un lavage par dialyse contre de l'eau distillée. On effectue ensuite la série de traitements suivants :

- A : un traitement à l'acide chlorhydrique 0,1 N
- A' : une extraction à la soude 0,1 N
- B : une extraction au bromure d'acétyle
- C : un traitement par un mélange HCl-HF dilués au 1/2, au bain de sable à 105°, répété jusqu'à poids constant, suivi d'un lavage avec l'acide chlorhydrique 0,1 N.
- C' : une extraction à la soude 0,1 N suivie d'un lavage à l'acide chlorhydrique 0,1 N.
- D : un traitement par l'acide chlorhydrique 6 N à l'ébullition.

Après ce dernier traitement, il reste l'*humine non soluble*. Nous désignerons par le terme d'« *humine non soluble brute* » celle qui subsiste après le traitement C - C'.

Afin d'étudier la structure de ces humines, nous avons enregistré leur *spectre d'absorption infrarouge* entre 4 000 et 600 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Beckman IR 8. Les échantillons sont étudiés sous forme de pastilles au bromure de potassium : la dilution est de 0,8 mg pour 300 mg de bromure de potassium pour les résidus riches en carbone. Pour les résidus contenant une forte proportion d'argile, on utilise des pastilles contenant de 2 à 10 mg de poudre dans 300 mg de bromure de potassium et l'on place dans le faisceau de référence des pastilles contenant le produit à étudier préalablement traité par l'eau oxygénée et l'acide chlorhydrique. La dilution est choisie de manière à compenser les bandes d'absorption dues aux argiles.

D'autre part, les résidus d'*humine* laissés après les traitements successifs décrits plus haut sont étudiés à l'aide de leurs *courbes d'ATD* sous atmosphère d'oxygène selon une méthode décrite d'autre part (DUPUIS *et al.*, 1972). Dans certains cas, on procède avant l'étude par ATD à un préchauffage du produit à étudier dans une atmosphère d'azote.

2.3. Le matériel étudié

Onze échantillons ayant déjà été traités par la méthode Dabin furent étudiés. Deux correspondent à des vases lacustres, et neuf à des sols de polders. Quatre d'entre eux seront présentés de manière plus détaillée. Ils correspondent à :

— une vase lacustre prélevée en face de la ville de Bol. C'est l'échantillon n° 3. Il contient 89 % de carbone total, avec un C/N de 15,3. Le taux d'extraction de la méthode Dabin est de 6,5 % seulement.

— une vase exondée depuis six mois, et partiellement consolidée. On peut la considérer comme un horizon, subsuperficiel (prélèvement effectué entre 3 et 11 cm de profondeur) d'un sol, après une première phase de pédogenèse alcaline (CHEVERRY, 1971). L'échantillon contient 127 ‰ de carbone total, avec un C/N de 14,7 et un taux d'extraction Dabin de 27 % ; ce taux beaucoup plus élevé que dans la vase lacustre proprement dite correspond surtout à des acides humiques extractibles à la soude. *C'est l'échantillon n° 4.*

— un horizon en surface d'un sol de polder âgé de 10 ans. Il s'agit donc d'une vase ayant subi déjà une histoire pédologique, marquée notamment par des phénomènes de dessèchement, de structuration, d'enrichissement en sels. Dans ce cas, l'horizon est riche en carbonates de sodium et de calcium. L'échantillon contient 63 ‰ de carbone total, avec un C/N de 10,9. Le taux d'extraction Dabin est de 20 % avec notamment un fort taux, 9 %, de matières humiques directement extractibles à l'eau. *C'est l'échantillon n° 6.*

— des *glébules noirs* arrondis, de 2 à 4 mm de diamètre, prélevés dans un sol de polder âgé de 50 ans ; ce sol est caractérisé par une forte accumulation superficielle de carbonate de sodium.

— des roseaux *Typha australis* récoltés sur les rives du lac et des débris de roseaux recueillis dans un sol de polder à nappe peu profonde. La lignine est séparée par la méthode de Klason (citée par PEARL, 1967). Elle a été ou non purifiée par un traitement chlorhydrique.

— des *acides humiques* extraits de la vase du lac. Après extraction à la soude et précipitation par l'acide chlorhydrique, on les a purifiés par des traitements à l'acide chlorhydrique.

2.4. L'importance relative de l'« humine non solubilisable »

Dans les sols de polders étudiés, l'humine « solubilisable » ne représente qu'une fraction négligeable de l'humine totale. Seul l'échantillon de vase lacustre que nous leur avons comparé contient une proportion importante d'humine « solubilisable » à la fois sous forme d'acides humiques « liés au fer » (traitements A - A') et d'acides humiques « liés aux argiles » (traitements C - C'). Cependant, nous n'avons envisagé dans tous les échantillons que le cas de l'humine non solubilisable. Le taux de carbone de cette humine est très élevé par rapport au carbone total dans le

cas des échantillons n° 4, 6 et des glébules (Tableau ci-dessous).

Echantillon		Fraction (‰) du carbone des culots après traitement au bromure d'acétyle par rapport au carbone initial de l'échantillon
Numéro	Origine	
4	Sol de 6 mois	48
6	Sol de 10 ans	70
Glébules		97,5

3. DONNÉES DE LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET LEUR INTERPRÉTATION

Les renseignements sur la nature et le mode de liaison des divers groupements organiques que fournissent les spectres infrarouges ont beaucoup contribué à l'étude de la structure des substances organiques susceptibles d'être rencontrées dans les sols. Rappelons brièvement que ces substances très variées peuvent être de nature non aromatique comme les *hydrates de carbone* (cellulose, hémicellulose, pectines) ou les *protéines* (hydrolysables par HCl 6 N en donnant des amino-acides). Elles comprennent aussi de nombreux composés aromatiques comme les *lignines*, riches en phénols (ainsi d'ailleurs qu'en groupements méthoxyles et en chaînes aliphatiques).

Durant l'humification, ces composés peuvent évoluer en donnant naissance à diverses substances humiques que l'on classe généralement en *acides humiques* et *fulviques* dispersables dans les solutions alcalines et en *humines* non directement solubilisables dans ces réactifs.

Pour notre part, nous allons comparer les spectres d'absorption infrarouges des humines avec ceux d'un certain nombre de substances organiques qui pourraient être à leur origine.

3.1. Spectres d'absorption

(a) Les spectres infrarouges des culots d'extraction *avant* leur traitement au bromure d'acétyle montrent en général la présence de deux bandes

d'absorption très intenses à 2 930 et 2 860 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements $-\text{CH}_2-$ et d'une bande faible à 2 970 cm^{-1} (vibration de valence des groupes terminaux $-\text{CH}_3$) (fig. 1 a, d). Au-dessous de 2 000 cm^{-1} on observe principalement une bande très forte à 1 630 et 1 660 cm^{-1} attribuable à la présence de résidus protéiques comme nous le verrons plus loin.

(b) Après la dissolution des débris végétaux, on observe sur le spectre infrarouge des résidus (fig. 1 b, e), un affaiblissement considérable des bandes de 2 930 et 2 860 cm^{-1} que l'on peut donc considérer comme vraisemblablement dues à la lignine. Cependant, on remarque qu'il subsiste une proportion plus grande des CH_3 par rapport aux CH_2 . La région du spectre comprise entre 2 000 et 700 cm^{-1} n'est pas modifiée par le traitement au bromure d'acétyle. On y relève la présence d'une bande très forte à 1 630 - 1 660 cm^{-1} et d'une bande plus faible à 1 550 cm^{-1} . Ces deux régions d'absorption correspondent à des vibrations caractéristiques de liaisons peptides $-\text{CO}-\text{NH}-$. (Tableau I).

(c) Après le traitement C, destiné à détruire les argiles et à éliminer la silice et les autres éléments minéraux qu'elles contiennent, on observe une modification profonde du spectre infrarouge des résidus d'humine. L'acide chlorhydrique utilisé a hydrolysé plus ou moins complètement les résidus protéiques. Dans certains échantillons, on observe seulement l'affaiblissement des bandes de 1 650 et 1 550 cm^{-1} . Après une succession de traitements C suivie d'une hydrolyse par HCl 6 N (traitement D), ces deux bandes disparaissent complètement dans tous les cas étudiés (fig. 1 c, f).

Le spectre du résidu ainsi obtenu à peu près exempt de matières minérales montre la succession des bandes indiquées au tableau II.

L'intensité des bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements CH_2 des chaînes aliphatiques (valence à 2 930 et 2 860 cm^{-1} et déformation à 1 460 cm^{-1}) est nettement plus forte que dans les spectres des produits non soumis à l'hydrolyse acide. On relève également des bandes faibles dues aux

TABLEAU I

Spectres IR entre 1 300 et 4 000 cm^{-1} après l'extraction de la lignine au bromure d'acétyle (nombres d'onde en cm^{-1})

Vase n° 3	3 300 aF	3 180 m	2 960 ff	2 930 f	2 860 f	1 710 ff	1 660 aF	1 630 F	1 555 f	1 510 f	1 460 f	1 380 f	
Polder n° 4	3 400 aF	3 180 f		2 930 ff	2 860 ff	1 715 f	1 660 F	1 625 TF	1 550 f	1 510 ff	1 450 f	1 370 f	
Polder n° 6	3 400 aF	3 220 f	2 970 f	2 930 f	2 860 f	1 705 f	1 650 F		1 540 m	1 505 f	1 460 f	1 370 ff	
Glébule	3 420 m	3 100 f		2 940 ff		1 715 f	1 650 F	1 620 TF	1 550 f	1 505 f			
Gangue	3 400 m		2 970 f	2 940 f	2 880 f	1 710 f	1 655 F	1 630 TF		1 515 f	1 450 f	1 370 f	
Roseaux	3 400 F		2 960 f	2 930 aF	2 850 af	1 710 f	1 655 F	1 630 TF	1 540 F		1 460 m	1 395 m	
Lignine roseaux Klason	3 370-3 F	200-3 f	080 f	2 970 m	2 940 F	2 860 F	1 715 f	1 655 F	1 620 f	1 545 f	1 510 f	1 450 aF	1 360 f
A.H. de vase 3	3 320 m		2 980 f	2 930 m	2 860 f	1 730 F	1 685 TF	1 620 F	1 600-1 f	550-1 f	510 aF	1 450 m	1 380 m

ff : très faible ;
f : faible ;
m : moyen ;
F : fort ;
TF : très fort.

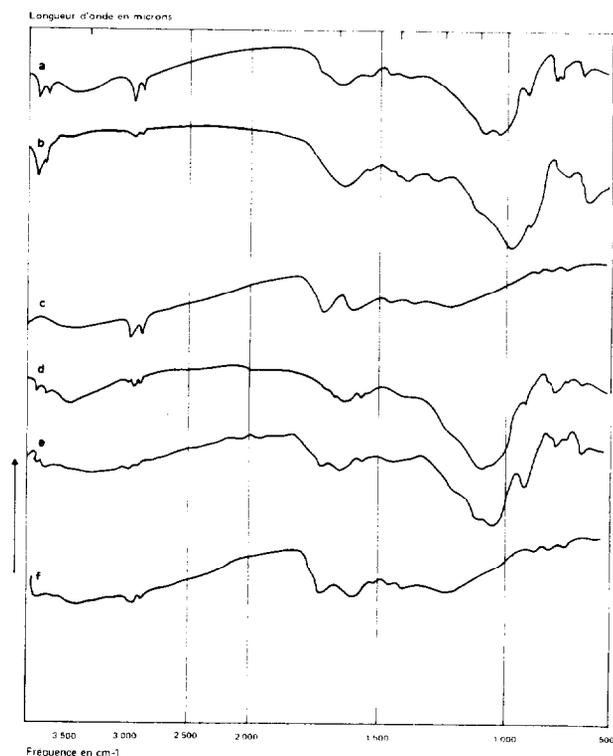


FIG. 1. — Spectres d'absorption infrarouge.

- a - Résidu d'extraction du n° 6.
- b - Résidu d'extraction du n° 6 traité au bromure d'acétyle.
- c - Résidu d'extraction du n° 6 traité au bromure d'acétyle, traité par HCl 6 N.
- d - Résidu d'extraction du n° 4.
- e - Résidu d'extraction du n° 4 traité au bromure d'acétyle.
- f - Résidu d'extraction du n° 4 traité au bromure d'acétyle, traité par HCl 6 N.

vibrations de valence ($2\,960\text{ cm}^{-1}$) et de déformation ($1\,380\text{ cm}^{-1}$) des groupements CH_3 .

Au-dessous de $1\,000\text{ cm}^{-1}$, les bandes dues à la présence d'argile ont disparu. On relève deux ou trois bandes assez faibles ou moyennes à 750 , 825 et 880 cm^{-1} qui, par référence au spectre des charbons chauffés (BROOKS *et al.*, 1958) et non chauffés (CANNON, 1953 ; VECERIKOVA *et al.*, 1965) sont attribuables à des vibrations de groupements CH sur des noyaux benzéniques peu substitués et à la condensation des noyaux. Ces bandes apparaissent également sur les spectres d'acides humiques (SCHNITZER *et al.*, 1964) et de lignine chauffés.

La bande située vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$ et attribuée à une vibration du groupe $\text{C}=\text{C}$ du noyau aromatique est très intense. Elle est accompagnée d'une bande faible à $1\,510\text{ cm}^{-1}$ due également à une vibration des groupements $\text{C}=\text{C}$ aromatiques.

Dans les régions des vibrations des groupements oxygénés, on relève à $1\,710\text{ cm}^{-1}$ une bande forte due à la vibration de valence du groupement $\text{C}=\text{O}$. On note aussi, à $1\,220\text{ cm}^{-1}$, une bande assez forte due à la vibration de valence de groupement $\text{C}-\text{O}$. Enfin, il apparaît une bande large et moyenne à $3\,180\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la présence de groupements OH très liés.

3.2. Interprétation

Ces données ont été rapprochées de données recueillies sur :

- des protéines,
- de la lignine extraite de roseaux,
- des acides humiques extraits de la vase du lac.

(a) Les spectres de protéines présentent des bandes assez fortes à $1\,660$, $1\,630$ et $1\,550\text{ cm}^{-1}$ accompagnées d'une bande moyenne à $1\,220\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux liaisons peptides. Seule la bande de $1\,220\text{ cm}^{-1}$ est difficilement observable dans les spectres des culots à cause de la présence des fortes bandes d'absorption dues aux argiles qui couvrent la région $1\,300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes attribuées aux liaisons peptides figurent également dans le spectre des roseaux (fig. 2a) qui constituent une partie importante de la végétation du lac Tchad. On les relève encore dans le spectre de la lignine extraite de ces roseaux par la méthode de Klason (fig. 2b).

Les spectres de l'acide humique extrait de la vase du lac et purifié par l'acide chlorhydrique à froid montrent également la présence de bandes à $1\,655$, $1\,540$ et $1\,230\text{ cm}^{-1}$ (fig. 2d).

(b) Après une hydrolyse de la lignine ou des acides humiques par l'acide chlorhydrique 6 N en vue d'éliminer les résidus peptidiques, on observe la disparition complète de ces bandes. La présence de fractions protéiques avait également été observée dans le spectre d'acides humiques extraits de vases lacustres (OTSUKI *et al.*, 1967).

Par ailleurs le spectre infrarouge de ces acides humiques est également assez proche de celui de la lignine. En particulier, il présente, entre $1\,500$ et

TABLEAU II
Spectres IR entre 700 et 4 000 cm^{-1} après l'hydrolyse acide
(nombres d'onde en cm^{-1})

Vase 3	3400 m	3180 f	2970 f	2930 aF	2860 aF	1710 F	1590 TF	1505 m	1455 aF	1380 f	1210 aF	870 f	825 f	750 f		
Polder 4	3400 m	3180 f		2930 aF	2860 aF	1710 F	1600 TF	1580 TF	1505 f	1450 ff	1380 f	1220 aF	870 f	825 f	750 f	
Polder 6	3400 m	3220 f	3120 f	2930 aF	2860 aF	1710 F	1600 TF	1505 m	1470 m	1450 aF	1430 m	1365 f	1230 aF	870 f	825 ff	760 f
Glébule	3420 m		3200 f	2940 ff	2880 ff	1700 m	1600 TF	1595 TF		1450 ff	1390 aF		890 m	825 ff	740 m	
Gangue	3400 f			2940 aF	2880 aF	1710 F	1605 TF	1585 TF		1460 m	1430 m		1200 large	870 ff		740 ff
Lignine Roseaux Klason	3400 m	3120 f	2960 f	2940 aF	2880 aF	1705 TF	1600 TF	1505 m	1460 m	1430 f	1370 f	1200 large				
Lignine chauffée à 350 °C						1710		1590 TF		1450 f				870 f	830 f	760 f
A.H. de vase 3 ..	3400 m	3250 f		2930	2860	1725 F	1710 m	1600 TF	1510 m	1450 f	1380 f	1230 f				

ff : très faible ;
f : faible ;
m : moyen ;
F : fort ;
TF : très fort.

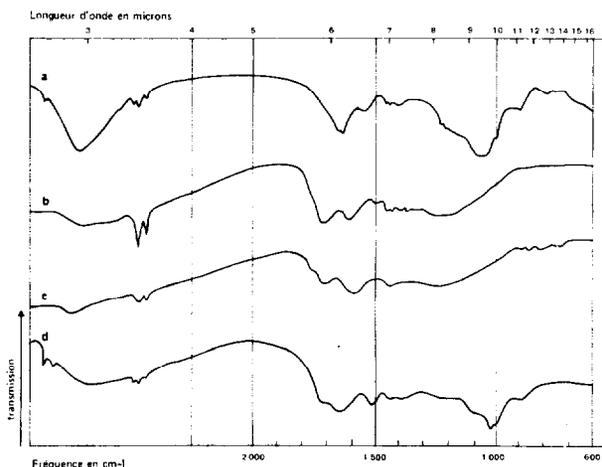


FIG. 2. — Spectres d'absorption infrarouge.

- a - Roseaux lavés par HCl dilué.
b - Lignine de roseaux Klason.
c - Lignine de roseaux Klason chauffée à 350° sous N_2 .
d - Acides humiques de la vase n° 3.

1 600 cm^{-1} , des bandes de vibration des groupements $\text{C} = \text{C}$ aromatiques aussi fortes que celles de la lignine. Les acides humiques de ces sols sont constitués essentiellement de produits de transformation des débris végétaux et des matières protéiques sous une forme extractible aux réactifs alcalins (FLAIG, 1963). Mais, contrairement à l'humine non solubilisable, ils sont riches en azote hétérocyclique.

A la lumière de ces rapprochements les interprétations suivantes sont proposées :

3.2.1. Les spectres infrarouges de l'humine « non solubilisable » entièrement débarrassée des résidus protéiques par hydrolyse acide, sont proches de celui de la lignine Klason venant des roseaux qui est une lignine partiellement oxydée.

Ils en diffèrent cependant par une diminution des chaînes aliphatiques (bandes CH_2 et CH_3 à 2 970-2 930, 2 860, 1 460 et 1 365 cm^{-1}) peu marquée pour les échantillons 3 et 6, très importante pour l'échantillon 4.

En fait, ces spectres sont identiques à ceux d'échantillons de lignine Klason exempte de résidus protéiques chauffés en atmosphère inerte jusqu'à 350 °C environ. Cette « carbonisation » partielle de la lignine provoque un départ d'une grande partie des chaînes latérales (bandes à 2 970, 2 930, 2 860, 1 460 et 1 365 cm^{-1}), des groupements OH (bandes vers 3 100-3 400 cm^{-1}) et des groupements O-CH₃ (bande à 1 430 cm^{-1}). En même temps que la disparition de la bande C = C à 1 510 cm^{-1} , on observe l'augmentation d'intensité de la seconde bande C = C qui est maximum à 1 590 cm^{-1} . Enfin, au-dessous de 1 000 cm^{-1} , apparaissent les trois bandes faibles à 875, 825 et 750 cm^{-1} signalées dans les charbons.

Dans les mêmes conditions de « carbonisation » ménagée, le résidu d'un acide humique fournit un spectre assez comparable. Cependant, à côté des bandes fortes à 1 600 et 1 715 cm^{-1} et faibles à 870, 825 et 750 cm^{-1} , on relève deux bandes moyennes très nettes à 1 840 et 1 780 cm^{-1} dues à l'apparition d'anhydrides d'acides.

Notons que la fraction d'humine non solubilisable débarrassée de protéines de l'échantillon 4 où la lignine a subi la plus grande « carbonisation » peut être rapprochée de l'humine non solubilisable qui provient d'horizons superficiels de podzols ou de tourbes acides sous le climat tempéré des pays atlantiques. Dans l'humine d'un podzol (1), on montre que cette fraction humifiée peut provenir de lignine déshydroxylée et déméthoxylée dans laquelle une partie des phénols est oxydée en quinones.

3.2.2. L'humine des polders de Bol contient toujours de l'azote, mais celui-ci existe surtout sous forme hydrolysable par HCl 6 N (cas de l'échantillon n° 4). Il ne s'y trouve pratiquement pas d'azote hétérocyclique comme on peut le vérifier après une fusion dans la potasse destinée à éliminer tout l'azote aminé.

L'examen des spectres IR des culots traités au bromure d'acétyle ne met pas en évidence d'autre différence de structure qu'une déshydroxylation plus ou moins grande de la lignine avec perte des chaînes aliphatiques.

En résumé, cette forme d'humine semble constituée par des composés lignoprotéiques très résistants aux agents chimiques. Des résidus protéiques paraissent solidement fixés sur un squelette aromatique provenant

de lignine plus ou moins « carbonisée » suivant la station, comme nous l'avons montré au paragraphe 1.

3.3. Cas particulier des glébules

Dans un polder de 50 ans, très salé, à accumulation de carbonate de sodium, on observe une répartition hétérogène de la matière organique dans les horizons superficiels.

— La masse du sol, ou *gangue*, est de couleur gris-clair. Par suite des conditions hyperalcalines de ce milieu (le pH est supérieur à 10 en saison des pluies), la matière organique héritée du sédiment a été en partie solubilisée, extraite et évacuée hors du profil. La couleur claire de l'horizon apparaît comme une marque de l'appauvrissement en matière organique, par rapport à la couleur gris très sombre des vases lacustres ou des sols de jeunes polders.

— Dans cette gangue, sont dispersés des *glébules*, de couleur gris noir, de forme arrondie, de limite avec la gangue plus ou moins tranchée.

La comparaison des analyses totales montre une teneur presque identique en carbone organique total. Cependant, la nature des composés organiques présents dans le glébule et dans la gangue est très différente. Les glébules contiennent une proportion infime de matière organique extractible (0,3 p. cent du carbone), alors que la gangue contient presque uniquement des substances humiques extractibles dans la soude. Le traitement au bromure d'acétyle montre que les débris végétaux non transformés ne représentent que 2,5 % du carbone total restant après l'extraction dans les glébules, mais 38 % dans la gangue. Cette fraction organique entre dans la catégorie de l'« *humine non solubilisable brute* » telle que nous l'avons définie plus haut. Nous avons étudié sa structure par infrarouge en suivant le procédé indiqué ci-dessus pour les vases et sols de polders.

Les spectres infrarouges obtenus pour les glébules et pour la gangue après les traitements successifs figurent au tableau 1.

(a) Avant le traitement au bromure d'acétyle, les spectres des glébules sont très semblables à celui des roseaux du lac. Cependant, ils en diffèrent par l'absence des bandes de vibration des groupes CH₂ et CH₃ (2 970, 2 930, 2 860, 1 450 et 1 365 cm^{-1}).

Comme les roseaux, leur spectre présente une bande intense à 1 630 cm^{-1} et une plus faible à 1 540 cm^{-1} . Ces deux bandes disparaissent après l'hydrolyse par

(1) Mémoire en cours de rédaction [DUPUIS T., JAMBU P., RIGHI D. Structure et origine de l'humine des podzols des Landes du Médoc (France)].

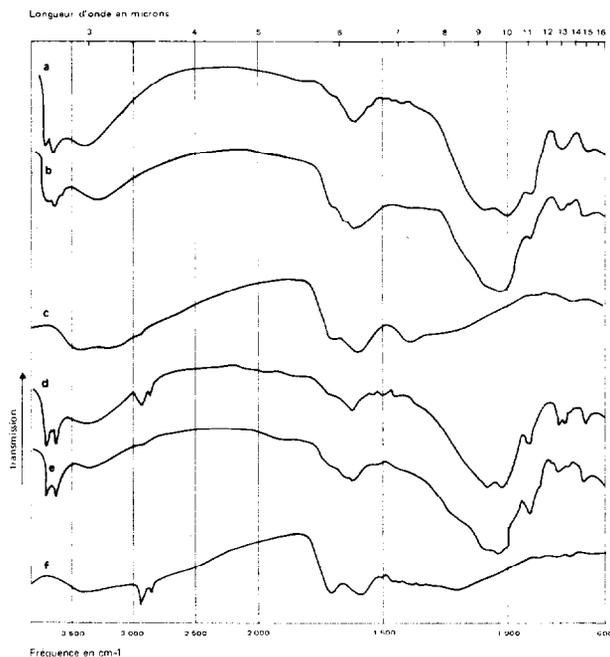


FIG. 3. — Spectres d'absorption infrarouge.

- a - glébulé traité par NaOH 0,1 N, HCl 0,1 N.
- b - glébulé traité par NaOH 0,1 N, HCl 0,1 N, bromure d'acétyle.
- c - glébulé traité par NaOH 0,1 N, HCl 0,1 N, bromure d'acétyle, HCl 6 N.
- d - gangue traitée par NaOH 0,1 N, HCl 0,1 N.
- e - gangue traitée par NaOH 0,1 N, HCl 0,1 N, bromure d'acétyle.
- f - gangue traitée par NaOH 0,1 N, HCl 0,1 N, bromure d'acétyle, HCl 6 N.

HCl 6 N (fig. 3a) ; elles sont attribuées à la présence de résidus protéiques fortement liés à la fraction lignine.

(b) Après le traitement au bromure d'acétyle, le spectre de l'humine non solubilisable du glébulé est pratiquement inchangé (fig. 3b). Sur le spectre provenant de la gangue, on observe seulement la disparition des bandes CH_2 et CH_3 après le départ de la lignine.

(c) Au cours des traitements acides destinés à éliminer les matières protéiques et les argiles, les bandes fortes de $1\,630\text{--}1\,650\text{ cm}^{-1}$ s'affaiblissent, puis disparaissent (fig. 3c). Les spectres obtenus accusent une différence sensible pour les glébulés et pour la gangue.

Le spectre du résidu venant de la gangue est semblable à celui de l'humine provenant de la vase 3 ou du sol du polder 6 (fig. 3 d, e, f), (Il faut remarquer que cette forme d'humine représente, dans ce cas, une fraction très faible de l'humine totale).

Le spectre du résidu d'humine « non solubilisable » du glébulé, après l'élimination des matières protéiques, indique toujours l'absence de bandes dues à des groupements CH_2 et CH_3 . On relève seulement une bande double très intense à $1\,595\text{--}1\,600\text{ cm}^{-1}$ et deux bandes assez fortes à $1\,700$ et $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Au-dessous de $1\,000\text{ cm}^{-1}$, on note deux bandes faibles à 890 et 740 cm^{-1} . L'ensemble du spectre est tout à fait comparable à celui de charbons chauffés entre 300 et 450° .

L'augmentation d'intensité de la bande de vibration des groupes $\text{C}=\text{C}$ aromatiques vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la présence de doubles liaisons conjuguées avec le noyau. BROOKS *et al.* (1958) montrent que dans les charbons bruns chauffés au-dessous de 600° , l'apparition de quinones renforce l'intensité de la bande vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$. Dans l'humine de podzol étudié d'autre part, l'apparition de quinones augmente l'intensité de la bande $\text{C}=\text{C}$ à $1\,580\text{ cm}^{-1}$. La bande de vibration $\text{C}=\text{O}$ se confond avec la bande $\text{C}=\text{C}$ à $1\,610\text{ cm}^{-1}$.

La teneur en quinones de l'humine des glébulés est très élevée. Elle atteint $880\text{ mé}/100\text{ g}$ de carbone de l'humine alors qu'elle est de l'ordre de $200\text{ mé}/100\text{ g}$ de C dans la lignine et de 200 à $400\text{ mé}/100\text{ g}$ de C dans un acide humique (RASHID, 1972 ; YEKATERININA *et al.*, 1969).

La matière organique du glébulé, presque entièrement constituée d'humine non solubilisable brute, semble le résultat d'une carbonisation assez poussée de la lignine au cours de laquelle les phénols sont oxydés en quinones. Cette lignine deshydroxylée et oxydée forme des liaisons très solides avec des résidus protéiques. De plus, elle contient, contrairement à l'humine du polder, une teneur élevée en azote hétérocyclique, soit $12,8\text{ g}$ de N pour 100 g de carbone.

La matière organique des glébulés apparaît donc très différente de celle de la gangue. Par ailleurs, il est intéressant de noter le rapprochement entre l'humine insolubilisable des glébulés (ou de l'échantillon n° 4) et celle d'horizons superficiels de podzols ou de tourbes acides des pays atlantiques sous climat tempéré. Les spectres sont proches.

3.4. Conclusion sur les données de spectrométrie infrarouge

L'étude par infrarouge de la fraction humifiée non extractible de sols de polders montre qu'elle est riche en résidus protéiques liés à un noyau de nature aromatique.

Ce noyau semble se former au cours de transformations de la lignine qui s'apparentent à un phénomène de « carbonisation » plus ou moins intense selon la station. Les spectres infrarouges indiquent sa similitude avec celui de la lignine Klason partiellement déshydroxylée et déméthoxylée sous l'effet d'un chauffage contrôlé.

4. DONNÉES DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE - INTERPRÉTATION

L'étude par ATD sous oxygène des matières organiques du sol s'est révélée un procédé commode et rapide pour distinguer certains types de structure. Dans le cas des acides fulviques et humiques en particulier elle a permis (DUPUIS *et al.*, 1972) de compléter les renseignements donnés par la spectroscopie infrarouge.

4.1. Courbes d'ATD (fig. 4, B, C, D)

(a) Les courbes d'ATD sous O_2 des culots restant après l'extraction par la méthode Dabin montrent qu'après un faible pic endothermique dû au départ de l'eau, il se produit une oxydation de la matière organique en deux ou trois étapes d'inégale importance. Un premier pic exothermique culminant vers 300° indique essentiellement le départ et l'oxydation de la fraction volatile de la lignine. Il est suivi d'un second pic moyen ou d'un épaulement vers 400° et parfois d'un troisième pic moyen entre 400 et 480° . Après l'extraction de l'humine « solubilisable » et de la lignine, les courbes d'ATD sous O_2 des résidus obtenus montrent que le premier pic exothermique a très fortement diminué. Le second pic subsiste sans déplacement ; la courbe d'ATD de l'humine « non solubilisable » montre que la plus grande partie du carbone s'oxyde vers 400° . Le troisième pic a disparu après l'extraction de l'humine « solubilisable ».

(b) Après le traitement au bromure d'acétyle, les courbes d'ATD de la fraction insoluble montrent que la matière organique restante s'oxyde soit à 380° ,

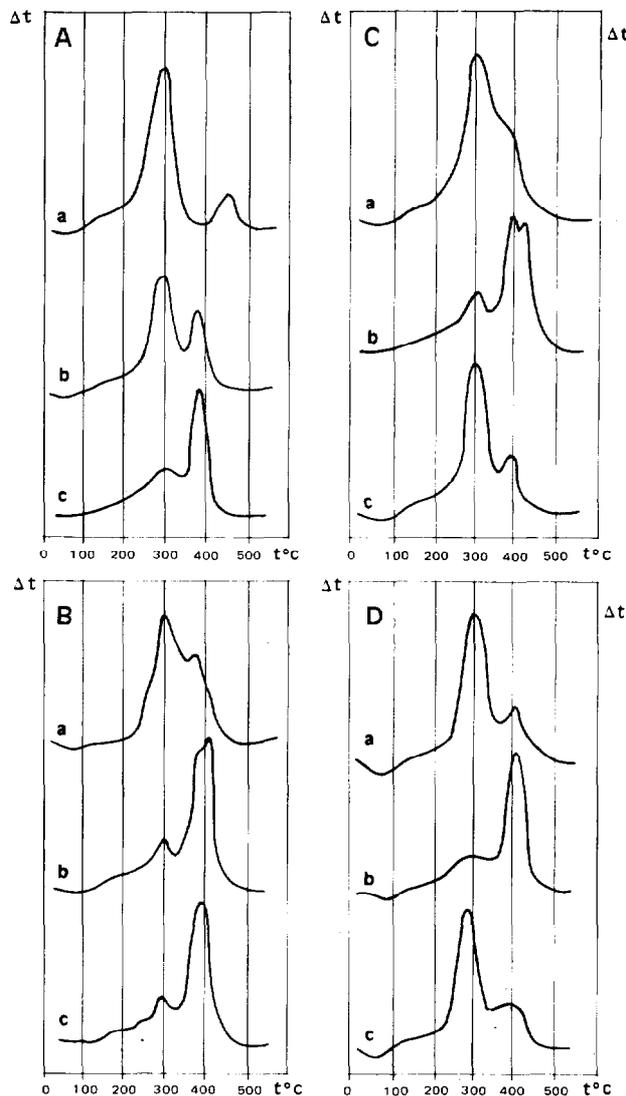


FIG. 4. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

- A a - Lignine roseaux Klason.
- b - Lignine roseaux Klason traitée HCl 6 N.
- c - Lignine roseaux Klason traitée HCl 6 N, chauffée à 350° sous N_2 .
- B a - Résidu d'extraction du n° 4.
- b - Résidu d'extraction du n° 4, traité au bromure d'acétyle.
- c - Résidu d'extraction du n° 4, traité au bromure d'acétyle, HCl 6 N.
- C a - Résidu d'extraction du n° 3
- b - Résidu d'extraction du n° 3, traité au bromure d'acétyle.
- c - Résidu d'extraction du n° 3, traité au bromure d'acétyle HCl 6 N.
- D a - Résidu d'extraction du n° 6
- b - Résidu d'extraction du n° 6, traité au bromure d'acétyle.
- c - Résidu d'extraction du n° 6, traité au bromure d'acétyle, HCl 6 N.

soit à 410°, soit aux deux températures. Dans tous les cas, le pic à 300° reste faible (Fig. 4 - Bb Cb Db).

(c) *Après les traitements acides*, qui libèrent les résidus protéiques, on distingue deux cas :

— *La courbe d'ATD sous O₂ relative à l'oxydation de la fraction organique est modifiée*. Elle se rapproche de celle des culots avant leur traitement au bromure d'acétyle. On relève un premier pic assez intense vers 300° et un second pic moins fort vers 380°. C'est le cas des échantillons n° 3 et 6 (Fig. 4, Cc et Dc).

— *La courbe d'ATD n'est pas modifiée*, elle comporte un pic très intense culminant à 380° qui suit un pic très faible vers 300°. C'est le cas de l'échantillon de glébules et de l'échantillon n° 4 (Fig. 4, Bc).

4.2. Interprétation des données

L'interprétation des données précédentes est facilitée en les rapprochant d'autres données obtenues :

a - sur des acides humiques, des lignines préparées selon le procédé Klason,

b - sur ces mêmes matériaux, et sur les culots eux-mêmes, après un préchauffage sous atmosphère inerte (azote).

(a) La courbe d'ATD d'un acide humique chauffé sous O₂ montre deux pics d'oxydation : le premier culmine vers 320° et correspond au départ et à l'oxydation de la fraction volatile tandis qu'il se forme des anhydrides d'acide ; il reste toujours d'assez faible importance. Le second est beaucoup plus intense ; il atteint son maximum à 440° et correspond à la combustion du « résidu fixe » constitué de carbone provenant des noyaux aromatiques.

La courbe d'ATD de lignines de diverses origines, préparées selon le procédé Klason, et partiellement oxydées en cours d'obtention, Fig. 4 Aa, présente un pic exothermique très important culminant vers 300° qui correspond à la perte et à l'oxydation de la fraction volatile (alcools, phénols, groupements méthoxyles). On relève un second pic vers 460° dont l'intensité varie avec l'état d'oxydation de la lignine.

Quand la lignine de roseaux préparée selon le procédé Klason a subi une hydrolyse par HCl 6 N afin d'éliminer les résidus protéiques, sa courbe d'ATD Fig. 4 Ab présente un pic intense culminant à 300° suivi d'un pic moins intense culminant à 390°. De

même on a montré que la lignine Klason de diverses origines (bruyère, hêtre), purifiée par HCl montre une courbe d'allure identique, le pic d'oxydation vers 400° pouvant atteindre la même intensité que le premier.

(b) Quand on effectue un préchauffage en atmosphère inerte jusqu'à 600° des diverses substances organiques étudiées, il se produit une distillation de la fraction volatile oxydable à 300°.

— *Pour les acides humiques*, la courbe d'ATD obtenue sous O₂, après ce préchauffage, montre qu'il subsiste un seul pic exothermique culminant à 440°, quand s'oxyde le « résidu fixe ».

— Dans les mêmes conditions, la lignine Klason oxydée montre un seul pic vers 460°, alors que la lignine Klason ayant subi un traitement par HCl ne présente plus qu'un seul pic maximum à 390°.

— *Pour les culots des terres* desquels on a extrait l'humine « solubilisable », les courbes d'ATD sous O₂ des « résidus fixes » obtenues après le préchauffage montrent que la fraction organique restante s'oxyde à 380° ou 410° selon la terre. Ce préchauffage en atmosphère inerte confirme le caractère aromatique de ce résidu qui n'est ni distillé, ni décomposé lors de ce traitement.

Pendant le chauffage en atmosphère non oxydante de la lignine purifiée par HCl, il se produit cette « carbonisation » déjà étudiée au chapitre 3 à l'aide des spectres infrarouges. Après un préchauffage à 600°, le résidu qui subsiste présente alors la même courbe d'ATD sous oxygène (un pic très faible à 300° suivi d'un pic intense à 390°) et le même spectre infrarouge que l'humine non solubilisable venant de l'échantillon n° 4 ou des glébulcs. Si la lignine est préchauffée seulement jusqu'à 350° en atmosphère inerte, la « carbonisation » n'est que partielle. Le résidu formé présente dans ce cas des caractéristiques plus proches de l'humine non solubilisable venant des échantillons n° 3 et 6 (Fig. 4, courbe Ac).

A la lumière de ces rapprochements, les interprétations suivantes sont proposées :

Cas des échantillons où la courbe d'ATD est modifiée après le traitement acide.

Tout ce passe comme si la lignine peu transformée, liée aux matières protéiques maintenant libérées, subissait le même processus de décomposition que la lignine seule. On peut penser que dans ce cas la lignine n'est pas modifiée de manière irréversible.

L'oxydation en quinones s'opérerait sous l'influence du milieu chimique. Le pic d'oxydation observé à 410° correspondrait alors à la destruction du résidu fixe d'un composé lignoprotéique dans lequel une partie de la lignine au moins s'est aussi déshydratée.

Cas des échantillons où la courbe d'ATD n'est pas modifiée.

Dans ce cas, la lignine a subi une « carbonisation » presque totale. Elle a perdu pratiquement toute la fraction volatile (chaînes latérales CH₂ et CH₃, OH phénoliques et alcooliques). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il peut subsister dans cette sorte d'humine des noyaux aromatiques portant des fonctions quinones et des noyaux hétérocycliques azotés. En ATD, le pic d'oxydation correspondant à un tel « charbon » de lignine culmine à 380°.

Cette forme d'humine est tout à fait semblable à celle que l'on a isolée d'autre part (1) dans les horizons superficiels de sols acides de Pays Atlantiques. Dans ces sols acides, l'humine provient d'une carbonisation de la lignine sous l'action des phénoloxydases. Ainsi, l'humine d'un podzol des Landes provient de lignine où les phénols et les chaînes aliphatiques ont pratiquement disparu alors que la teneur en quinones et en azote hétérocyclique a augmenté de manière importante.

(1) Cf. note 1, p. 221.

V. CONCLUSION

Cette étude fournit quelques renseignements sur la nature de « l'humine non solubilisable brute », qui représente une forte proportion du carbone total des sols de polders du Tchad.

Les données de spectrométrie infrarouge et d'analyse thermique différentielle sont convergentes. L'humine se forme à partir de la lignine et de résidus protéiques provenant notamment des roseaux du lac.

Cette lignine, en milieu humide, localement riche en carbonate de sodium, s'oxyde et perd une partie des fonctions hydroxyles et méthoxyles qu'elle contient ainsi que des chaînes aliphatiques. Cette transformation de la lignine avec perte des chaînes aliphatiques est plus ou moins grande, ce qui constitue l'une des différences de structure d'échantillon à échantillon.

La lignine fixe des fractions protéiques sous une forme très stable et très résistante à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique 6 N. Divers types d'échantillons sont observés, selon qu'ils s'orientent plus ou moins vers l'un des deux pôles suivants :

(a) Les débris végétaux sont peu transformés. L'humine, après élimination de la fraction protéique, laisse un produit très proche de la lignine.

(b) Les débris végétaux ont été fortement modifiés sous l'action de facteurs qui provoquent la « carbonisation » quasi-totale de la lignine. Cette forme d'humine, après l'élimination de la fraction protéique, est proche de celle qu'on peut isoler dans des horizons de surface de sols acides de Pays atlantiques.

BIBLIOGRAPHIE

- BROOKS (J.D.), DURIE (R.A.), STERNHELL (S.), 1958. — Chemistry of brown coals. III. Pyrolytic reactions. *Australian J. of applied Sci.*, 9, 303-320.
- CANNON (C.G.), 1953. — Infrared spectra of coals and coal products. *Nature*, 14, 171, p. 308.
- CHEVERRY (C.), 1971. — Les premières étapes de la poldérisation sur les bordures du lac Tchad. ORSTOM, Centre de Fort-Lamy, 38 p.
- CHEVERRY (C.), 1974. — (à paraître). Contribution pédologique à l'étude des polders du lac Tchad.
- DABIN (B.), 1971. — Etude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol. *Sci. du Sol*, 1971, 1, 47-64.
- DUPUIS (T.), JAMBU (P.), DUPUIS (J.), 1972. — Etude par analyse thermique différentielle des substances organiques extraites de sols hydromorphes calciques. *Ann. Agron.*, 21, 1, 75-94.
- FLAIG (W.), 1963. — The chemistry of humic substances. Report of the F.A.O./I.A.E.A. Technical Meeting, *Völknerode*, 103-107.
- OTSUKI (A.), HANYA (T.), 1967. — Some precursors of humic acid in recent lake sediment suggested by infrared spectra. *Géochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 1505-1515.
- PEARL (I.A.), 1967. — The chemistry of lignin. M. Dekker. New York, 339 p.
- PERRAUD (A.), NGUYEN KHA et JACQUIN (F.), 1971. — Essai de caractérisation des formes de l'humine dans plusieurs types de sols. *C.A. Acad. Sci.*, Paris, 272, D, 1594-1597.
- RASHID (M.A.), 1972. — Quinone content of humic compounds isolated from the marine environment. *Soil Sci.*, 113, n° 3, 181-188.
- SCHNITZER (M.), HOFFMAN (I.), 1964. — Pyrolysis of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Proceedings*, 28, 520-525.
- VECERIKOVA (V.), KESSLER (M.F.), 1965. — Zur Problematik der Quantitativen Interpretation der Ultrarotspektren von Kohle. *Freiberger Forschungshefte A* 388, 223-238.
- YEKATERININA (L.N.), KUKHARENKO (T.A.), 1969. — Conjugated and non conjugated forms of carbonyl groups in humic acids. *Soviet Soil Sci.*, 4, 497-501.