



FIGURES DE DESSICCATION
DES
ACIDES HUMIQUES

G. BACHELIER

(rapport tiré à 25 exemplaires)

B3540 u1

- 1983 -

26 OCT. 1983

O. R. S. T. O. M. Fonds Documentaire

N° : 3540ex1

Cote : B

FIGURES DE DESSICCATION DES ACIDES HUMIQUES

Il existe énormément de travaux concernant la nature chimique des acides humiques mais peu qui traitent de leur aspect morphologique à fort grossissement.

La raison en est que, d'une part, quelle que soit la technique utilisée, on ne peut observer que des figures de dessiccation et que, d'autre part, il est pratiquement impossible de séparer totalement les acides humiques des substances argileuses et des hydroxydes métalliques auxquels ils sont liés. Aussi, est-ce souvent les colloïdes entraînés avec les acides humiques qui en déterminent les figures de dessiccation.

Nous avons successivement observé :

- sous loupe binoculaire, des solutions d'acides humiques prises en glace,
- au microscope électronique à transmission, des solutions d'acides humiques desséchées sur grilles appropriées,
- et au microscope électronique à balayage, des solutions d'acides humiques lyophilisées sur film d'aluminium doré.

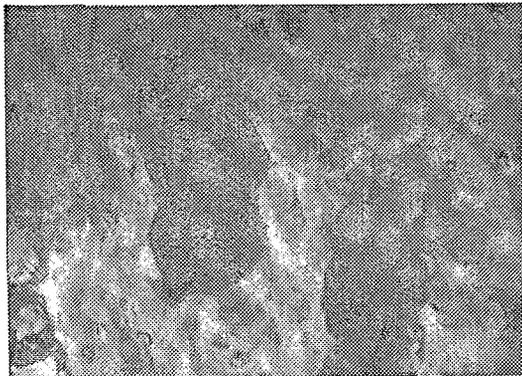
OBSERVATION SOUS LOUPE BINOCULAIRE DE SOLUTIONS D'ACIDES HUMIQUES PRISES EN GLACE.

Au sein des solutions d'acides humiques prises en glace, s'isolent et se regroupent plus ou moins rapidement les divers composés de la phase humique. Après un long gel d'une dizaine de mois, les acides humiques sortent d'ailleurs souvent d'eux-mêmes de la glace sous forme d'une fine poudre brune.

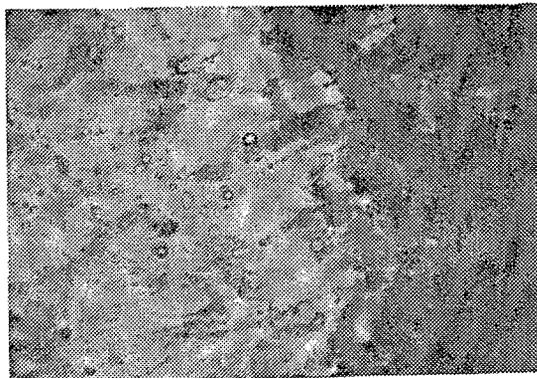
Peu de différences vraiment caractéristiques ont été constatées, à l'intérieur des blocs de glace, entre les différentes figures de concentration des acides humiques des divers sols étudiés. Il est cependant à noter (cf. planche I) :

- l'existence de taches brunes globuleuses de taille variée pour les acides humiques de l'horizon A₀ du podzol d'Ermenonville (Fr.) (fig. 1 et 2)
- la disposition en tissu à larges mailles rectangulaires pour les acides humiques de plusieurs sols ferrallitiques; disposition vraisemblablement due à la kaolinite demeurant liée aux acides humiques de ces sols (fig. 3), mais que l'on a aussi observée pour les acides humiques d'un mor gras de podzol ferrugineux sous litière de hêtres (fig. 4)
- et souvent, mais ce n'est pas une règle générale, la disposition en alignements de petits globules pour les acides humiques de divers sols calcaires (fig. 5) ou les acides humiques du ranker du sommet du Mont Aigoual (Fr.) (fig. 6).

1



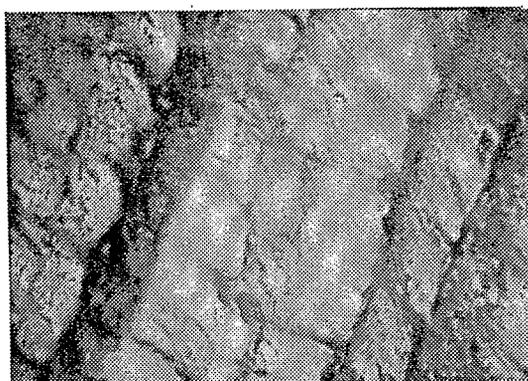
2



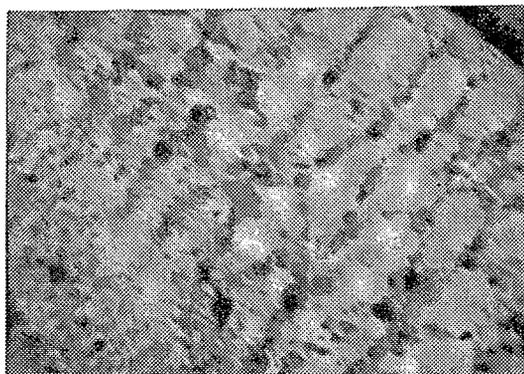
3



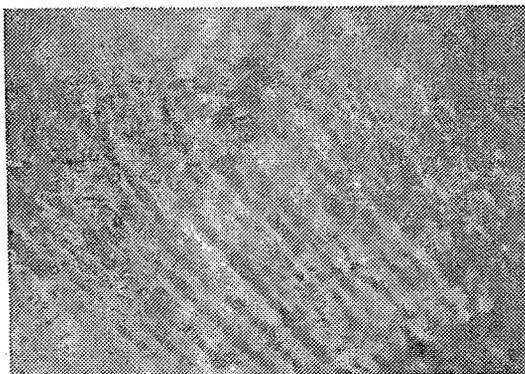
4



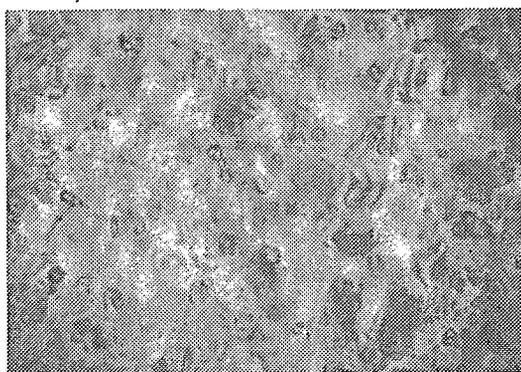
5



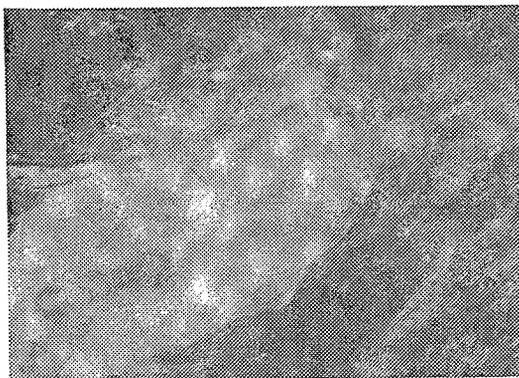
6



7



8



Acides humiques non fractionnés

- 1-Hor.Ao podzol d'Ermenonville
- 2-Hor.Ao podzol d'Ermenonville
- 3-Sol ferrallitique (0-10cm)
- 4-Mor gras de podzol ferrugineux
- 5-Sol brun calcaire de Brunoy
- 6-Ranker du Mont Aigoual

Fraction fine des acides humiques

- 7-Hor.Ao podzol d'Ermenonville
- 8-Sol ferrugineux podzolisé (0-10cm)
- 9-Ranker du Mont Aigoual

9



Nos diverses solutions d'acides humiques ont été d'autre part chromatographiées sur gel sephadex G 25 fin pour en isoler la fraction supérieure la moins condensée, la plus fine et de caractère fluorescent; fraction que nous pensons être l'un des facteurs de la stabilité structurale des sols (BACHELIER 1980, 1981).

Là encore, nos résultats d'observation de ces fractions humiques prises en glace se sont avérés assez décevants et nous n'avons retrouvé comme caractéristique que la présence des taches jaunes bien délimitées et d'aspect huileux dans le cas de l'horizon A₀ du podzol d'Ermenonville (fig. 7) et aussi dans le cas d'un sol ferrugineux podzolisé de Nouvelle-Calédonie (fig. 8).

Souvent s'observe à la surface de la glace un fin réseau réticulé à cellules plus ou moins hexagonales (fig. 9). Nous avons d'abord pensé que ce réseau était lié à la présence de substances glucidiques, car il s'observait bien notamment dans les blocs de glace correspondant aux sols à forte stabilité structurale, mais une étude plus poussée nous a montré que ce réseau était en fait d'origine physique et correspondait à des limites de cassure de la glace "en écailles" ou "en cellules". Ces limites de cassure tendent à s'agrandir au dégel pour donner naissance à de très fins canaux dans lesquels on peut voir circuler des microbulles d'air issues du dégazage de la glace.

OBSERVATION D'ACIDES HUMIQUES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (Microscope des Laboratoires communs des Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM confié à Monsieur Rambaud qui nous a toujours aimablement aidé et que nous tenons encore à remercier)

CHEM et SCHNITZER (1976) ont montré l'influence du pH sur l'aspect des acides fulviques et des acides humiques. D'après les photographies obtenues par ces auteurs au microscope électronique à bas pH (pH de 2 à 3), les acides fulviques apparaissent essentiellement comme des fibres allongées et disposées en paquets. Avec l'augmentation du pH (pH de 4 à 7), ces fibres tendent à former un filet plus serré à structure spongieuse. Au dessus de pH 7, une orientation des fibres apparaît. A pH 8, un voile se forme; il s'épaissit à pH 9 et il tend à se granuler à pH 10.

D'après ces deux auteurs, il en est de même pour les acides humiques avec toutefois apparition des stades de transition à des pH plus élevés : l'orientation des fibres ne se manifesterait ainsi qu'à pH 10.

Le pH de l'échantillon pourrait donc influencer l'aspect des acides humiques mais, dans d'autres conditions expérimentales, STEVENSON et SCHNITZER (1982) ont constaté que le pH des solutions (pH de 3,5, de 7 et de 10) avait peu d'effet sur les structures observées.

Pour nos propres essais, nous avons soigneusement lavé les acides humiques précipités à l'acide, puis nous les avons redissous par de l'ammoniaque N/10, ce qui fait qu'ils étaient donc à un pH basique.

Une microgoutte de chaque solution humique ainsi préparée a été diluée avant d'être disposée, pour séchage de plusieurs jours à l'air, sur une grille porte-échantillon. STEVENSON et SCHNITZER (1982) ont depuis conseillé de soumettre au séchage à froid la microgoutte de solution humique préalablement déposée sur une lamelle de mica fraîchement clivé.

L'expérience prouve qu'au microscope électronique, on ne peut observer le gel humique séché sur grille que pendant un très court laps de temps car, sous l'effet de la chaleur, ce gel se déshydrate rapidement : de grands trous se forment et, dans les ponts de la trame ainsi créée, se développent de multiples cavités (cf. planche II, fig. 10). On ne peut observer à loisir que la trame des acides humiques déshydratés et, là encore, la présence des impuretés a un grand rôle structural, notamment dans le cas des sols organiques, des sols calcaires et des sols argileux.

Dans le cas des acides humiques d'un anmor (fig. 11 et 12), on observe l'existence d'une liaison étroite entre ces acides et les argiles. Cette intercalation d'acides humiques très carbonés entre les micelles argileuses (fig. 12) explique peut-être la texture de "beurre", très caractéristique au toucher, de l'anmor.

Dans le cas des acides humiques d'un ranker d'altitude (fig. 13), on note un aspect finement granuleux des ponts.

Dans le cas des acides humiques d'un mor de podzol (fig. 14 et 15), on constate une nette différence entre l'aspect des acides humiques dispersés en milieu basique et l'aspect de ces mêmes acides floculés en milieu acide. Dans ce dernier cas, les mailles du "filet" sont beaucoup plus larges et une grande élasticité (et donc solidité) des ponts humiques s'observe à la dessiccation.

Dans le cas des acides humiques de sols calcaires : sol brun calcaire (fig. 16) et rendzine (fig. 17), on a un aspect massif et plus ou moins grossier des ponts lié vraisemblablement à la nature calcique des acides humiques.

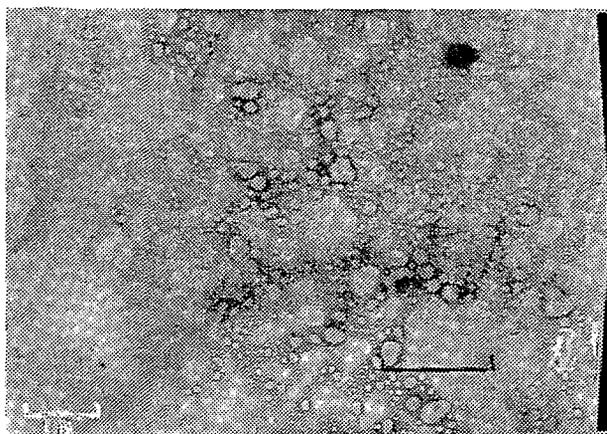
Dans le cas d'un sol brun ferrallitique sur basalte (andosol) (fig. 18), on observe une structure spongieuse à large maille avec de très nombreux amas humo-argileux à allophanes.

Par contre, dans les sols rouges ferrallitiques sur roches cristallophylliennes (fig. 19, 20 et 21), les acides humiques déshydratés ont un aspect punctiforme très caractéristique avec absence de liaisons. On sait d'ailleurs que dans ces sols, la stabilité structurale n'est pas liée aux acides humiques, mais plus généralement aux acides fulviques, aux hydroxydes de fer et parfois à la silice. Les acides humiques de ces sols rouges ferrallitiques, précipités en milieu acide, offrent un aspect globuleux grossier (fig. 21).

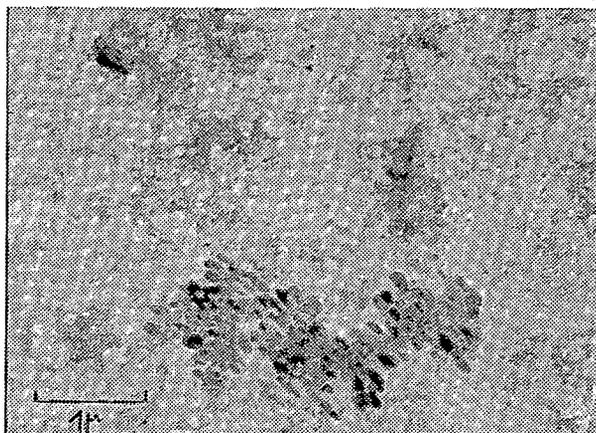
En conclusion, l'observation des acides humiques au microscope électronique à transmission demeure une technique où on ne fait qu'observer dans un plan des substances organiques généralement incomplètement purifiées et toujours fortement déshydratées.

L'observation des acides humiques et des complexes argilo-humiques au microscope électronique à transmission peut cependant fournir des résultats intéressants, pour autant que les observations soient assez nombreuses et faites sur des échantillons convenablement préparés.

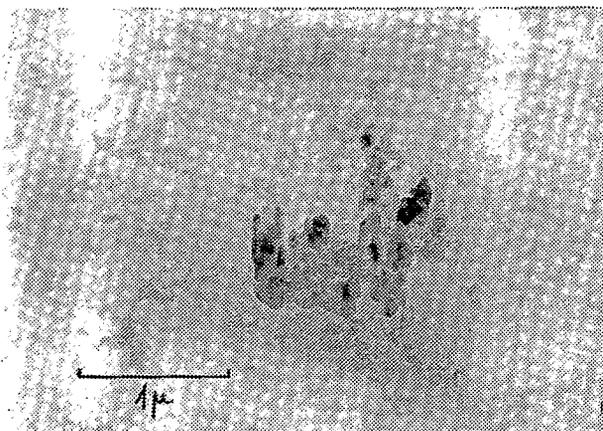
La possibilité d'utiliser un microscope électronique à balayage donne néanmoins, avec le relief, des possibilités d'observation supérieures à celles offertes par le microscope électronique à transmission, comme le montrent notamment les photographies publiées par CHEN, SENESI et SCHNITZER (1978).



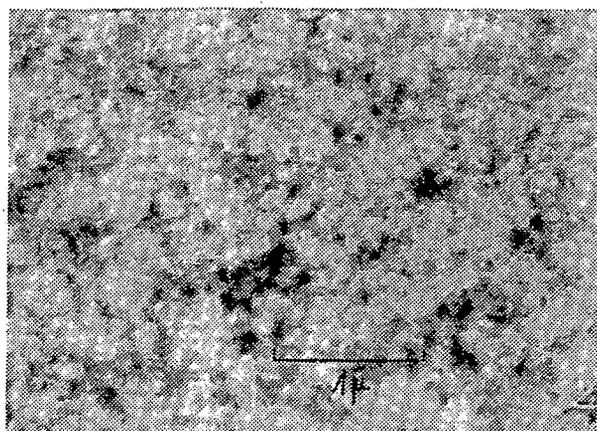
10- Gel humique en cours de déshydratation rapide sous l'effet de la chaleur du microscope.



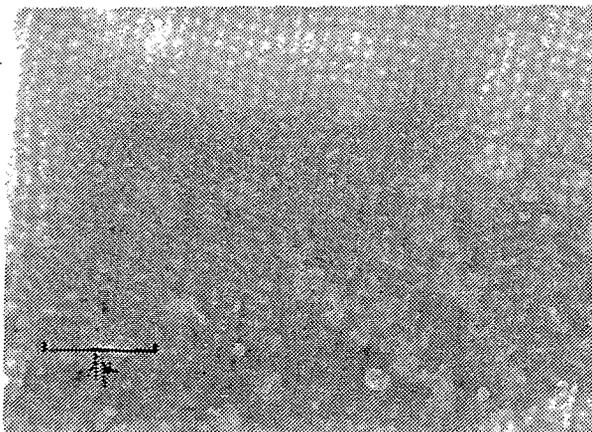
11- Anmor.



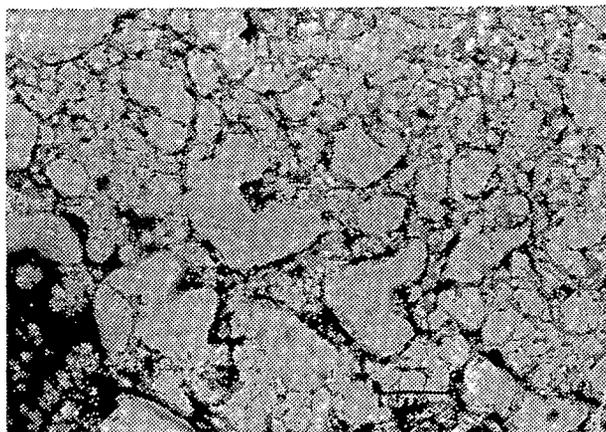
12- Anmor.
Liaison intime des matières organiques avec les argiles.



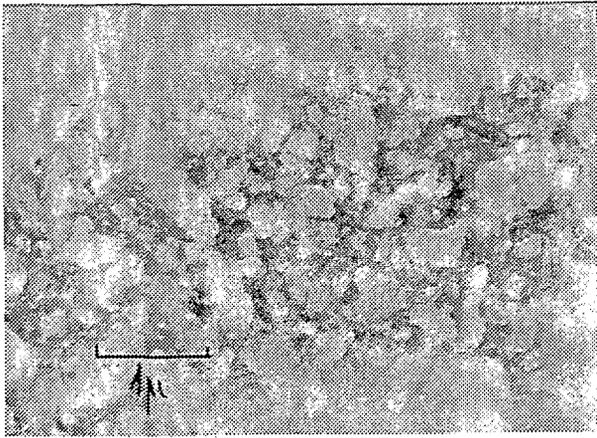
13- Ranker du Mont Aigoual.
Aspect granuleux des ponts.



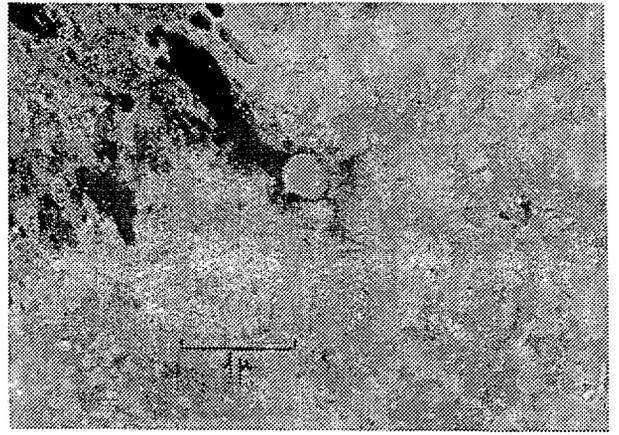
14- Mor de podzol,
dispersé en milieu basique.



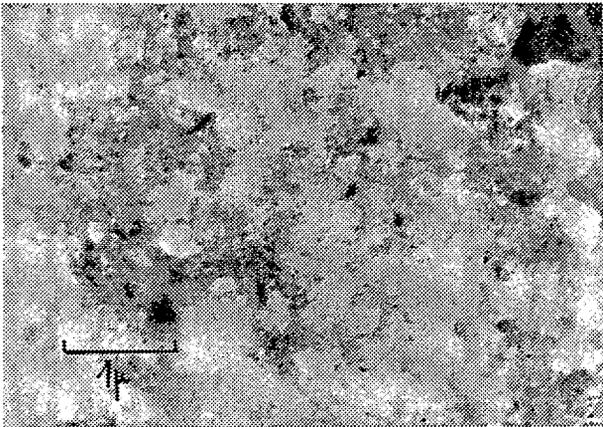
15- Mor de podzol,
flocculé en milieu acide.



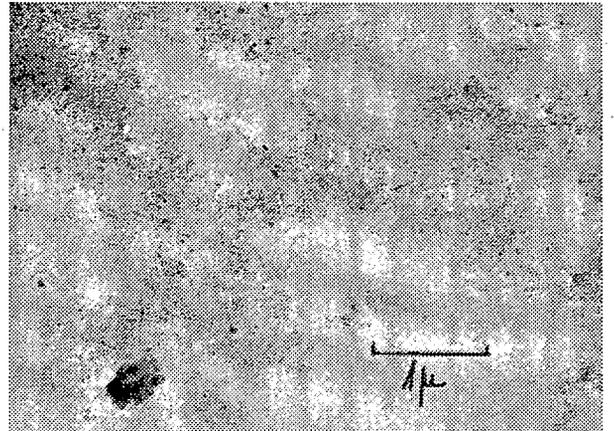
16- Sol brun calcaire.
Aspect épais des ponts.



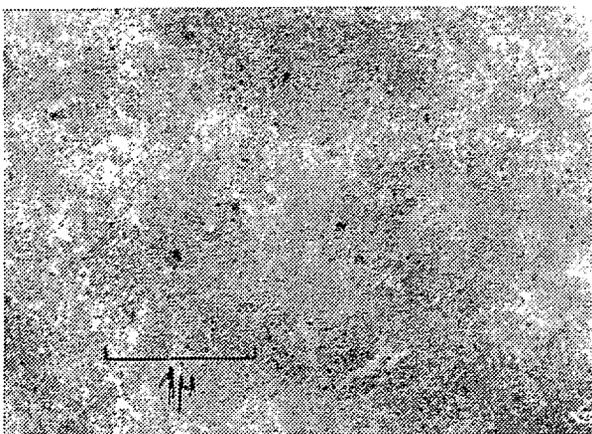
17- Rendzine.
Analogie avec le sol brun calcaire.



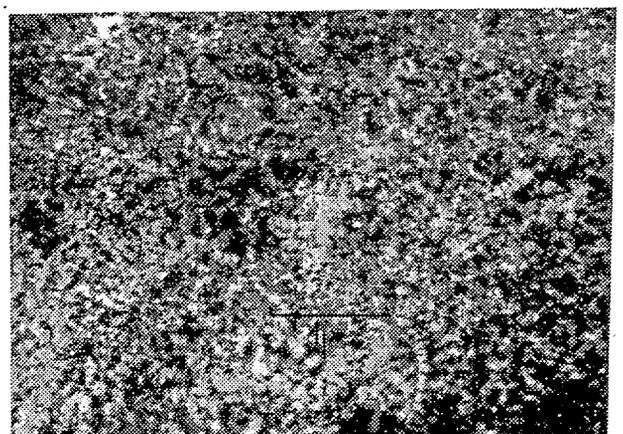
18- Sol brun ferrallitique sur basalte. Structure spongieuse à large maille avec amas humo-argileux de type amorphe.



19- Sol rouge ferrallitique sur arène granitique. Aspect punctiforme avec absence de liaisons.



20- Sol rouge ferrallitique sur roche cristallophyllienne dispersé en milieu basique : Aspect punctiforme avec absence de liaisons.



21- Sol rouge ferrallitique sur roche cristallophyllienne flocculé en milieu acide : Aspect globuleux grossier.

OBSERVATION D'ACIDES HUMIQUES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
(Microscope des Laboratoires de la Société OREAL avec lequel Monsieur RIERA a bien voulu photographier nos échantillons. Nous lui en sommes vivement reconnaissant).

Nos diverses solutions d'acides humiques ont été lyophilisées sur film d'aluminium doré et, après métallisation, étudiées et photographiées au microscope ci-dessus cité (Planches IV à X, grossissements 300 et 3000).

Pour les acides humiques du ranker (fig. 22 et 23), nous observons un aspect grossièrement caverneux qui est bien en rapport avec l'aspect granuleux précédemment mis en évidence au microscope électronique à transmission (fig. 13).

Concernant les acides humiques de l'horizon A₀ du podzol d'Ermenonville (fig. 24 et 25) et les acides humiques de l'horizon A₀ du mor gras de podzol ferrugineux (fig. 26 et 27), nous retrouvons la disposition en filet déjà citée pour ces échantillons mais avec, pour les acides humiques du mor gras de podzol ferrugineux, une compacité générale plus grande et un allongement orienté des cavités; ce qui est sans doute dû à une plus forte teneur en argile et en sesquioxydes de fer.

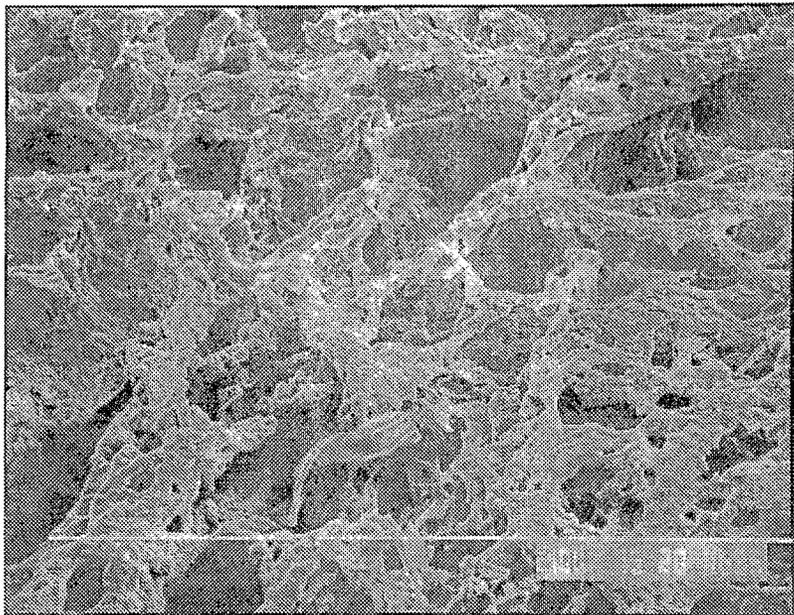
Dans le cas de la rendzine à horizons de Montainville (rendzine brunifiée de culture) (fig. 28 et 29), l'aspect tout à la fois massif, arrondi et granuleux des ponts évoque à fort grossissement les encroûtements et s'avère caractéristique des sols calcaires.

Cet aspect est déjà beaucoup moins net pour les acides humiques du sol brun calcaire sablo-argileux de Bondy (Fr.) (fig. 30 et 31) où l'action structurante du calcaire se combine à celle des argiles.

L'aspect des acides humiques du sol brun lessivé sur loehm de Grignon (Fr.) (fig. 32 et 33) s'éloigne encore plus de celui des acides humiques précédents par absence de calcaire et présence d'une fraction argilo-limoneuse importante.

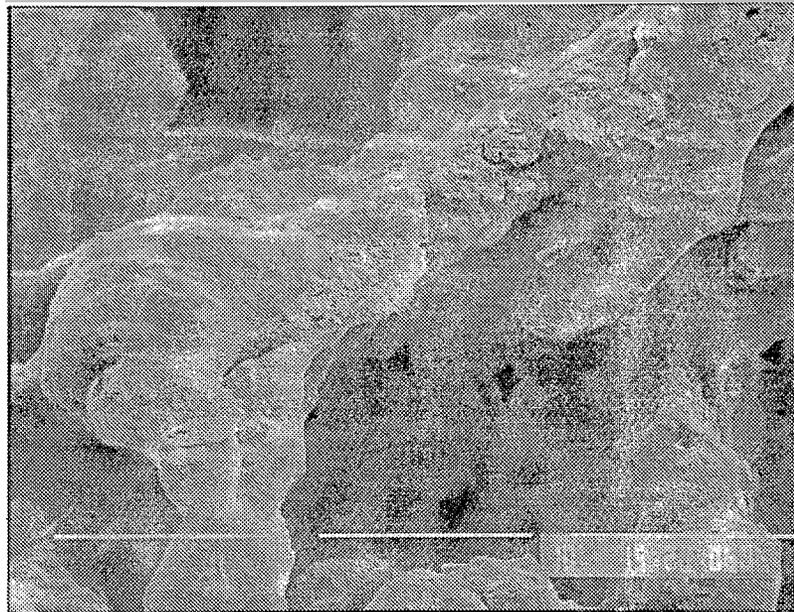
Par contre, les acides humiques du sol sablo-argileux sur arène granitique de l'Adamaoua (Cameroun) (fig. 34 et 35) offrent une structure de meulière finement caverneuse, car déterminée vraisemblablement par de la silice libre, très peu par l'argile et pas du tout par le calcaire.

Les acides humiques des sols rouges ferrallitiques sur roches cristallophylliennes, dont nous avons précédemment constaté à fort grossissement (x 20.000) l'aspect punctiforme avec absence de liaison, apparaissent ici à faible grossissement comme très compacts avec une porosité allongée et une structure essentiellement déterminée par la kaolinite (fig. 36 et 37). La structuration de ces ponts kaolino-humiques s'accroît avec la richesse chimique des acides humiques en cations adsorbés et en sesquioxydes libres de fer ou d'aluminium, comme on peut le constater en considérant successivement aux grossissements 300 et 3000 les acides humiques d'un sol rouge ferrallitique sur basalte ancien (fig. 38 et 39) et les acides humiques de sols bruns ferrallitiques sur basalte récent (fig. 40 à 43), encore que l'on passe là d'un sol argileux à deux sols argilo-limoneux.

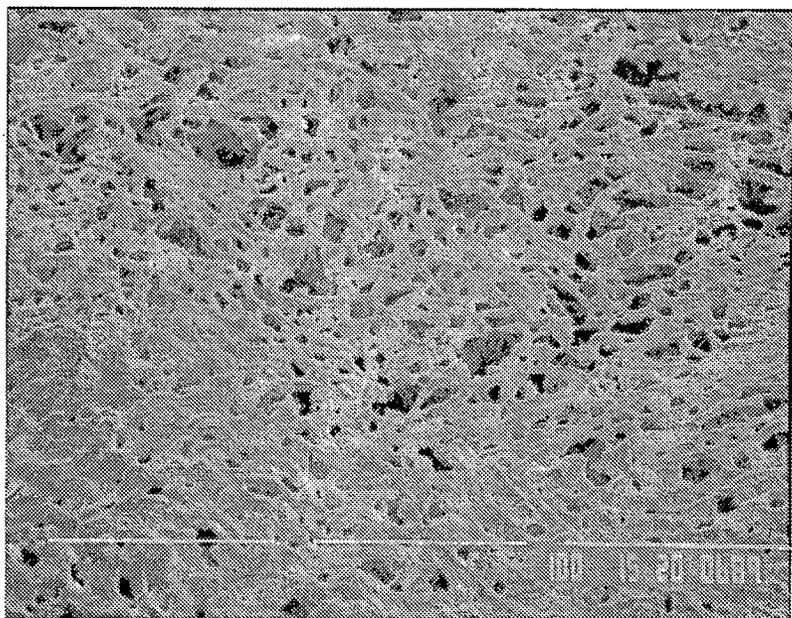


22

Ranker du Mont Aigoual (France) (0-20cm).

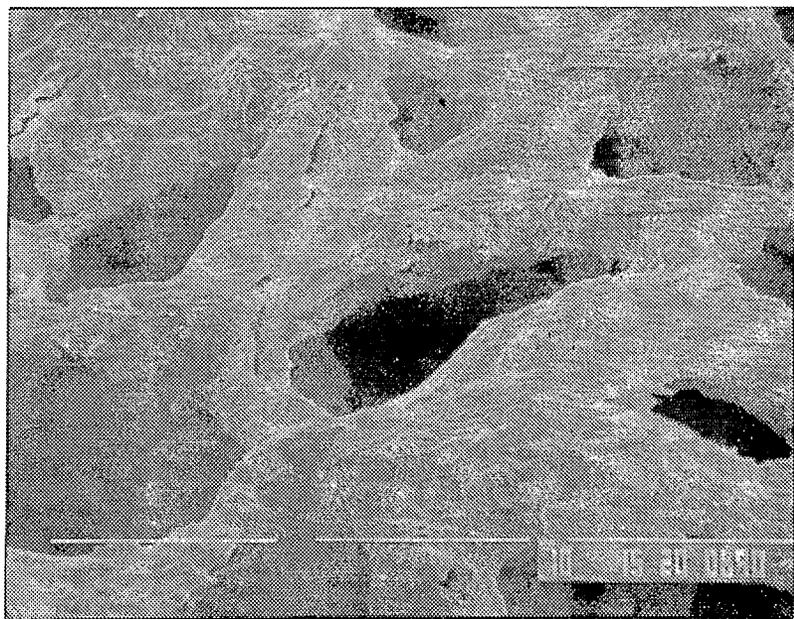


23

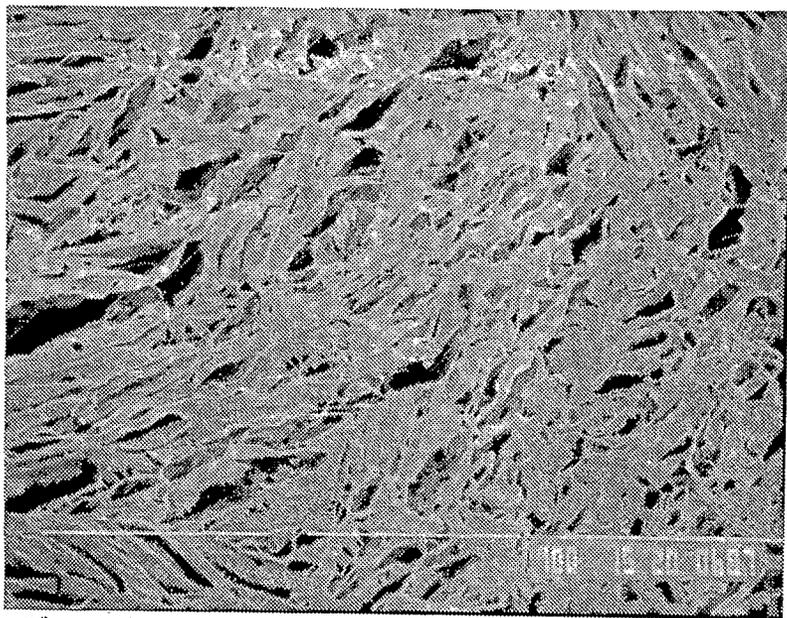


24

Horizon Ao du podzol d'Emmenonville (France) (4-6cm)

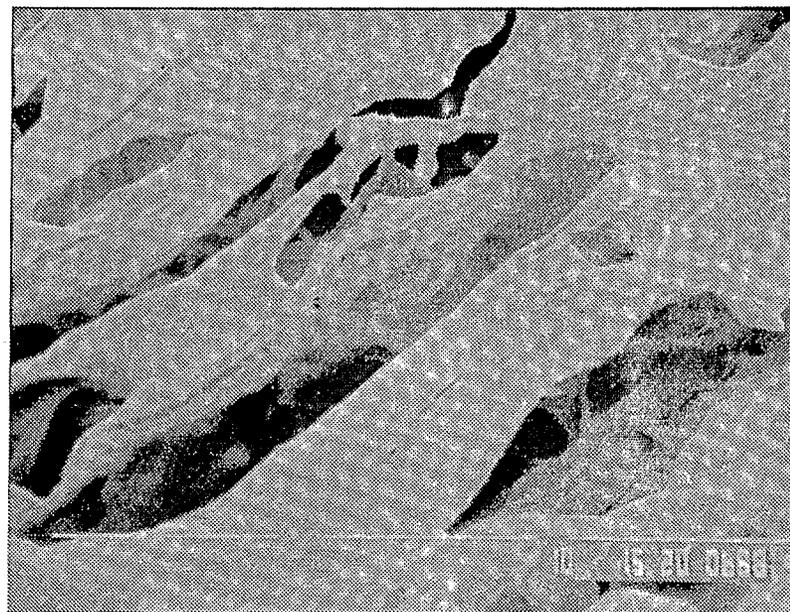


25

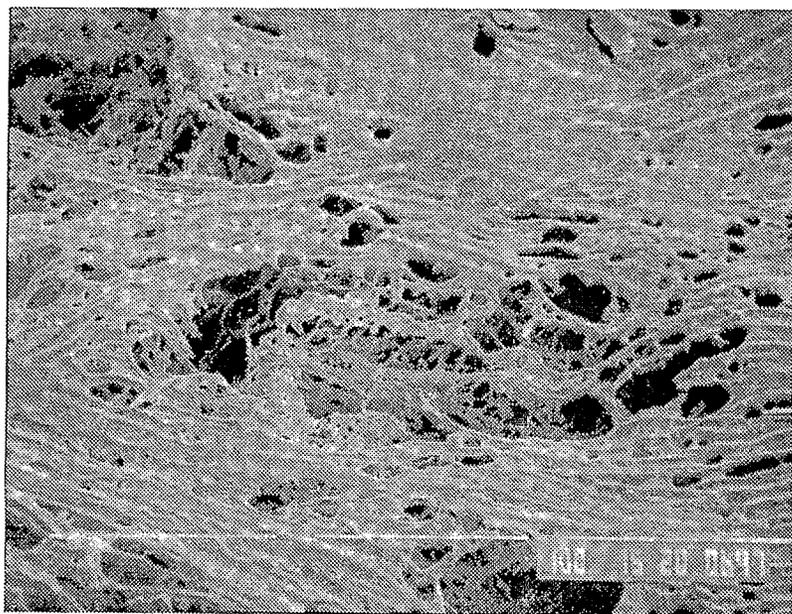


26

Horizon Ao d'un mor gras de podzol ferrugineux sous litière de hêtres (Vosges) (0-5cm)

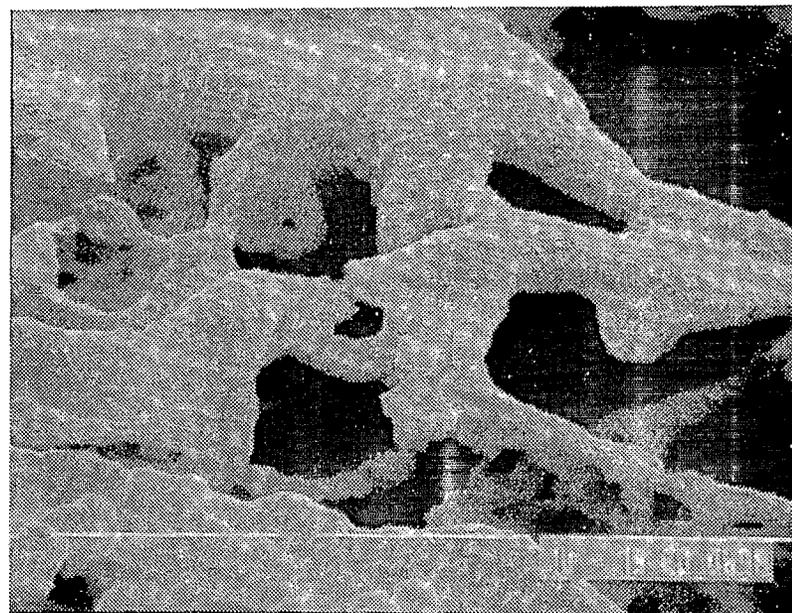


27

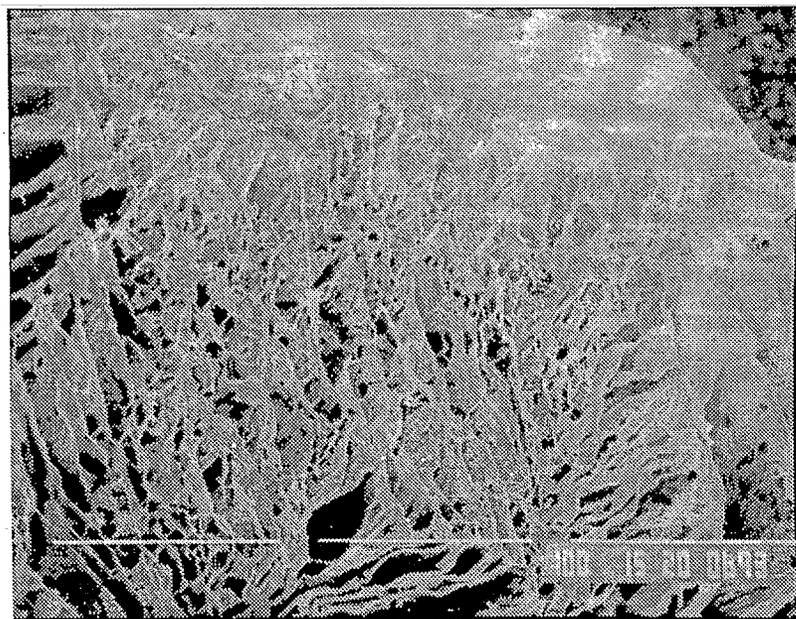


28

Rendzine à horizons de Montainville (France) (10-20cm)

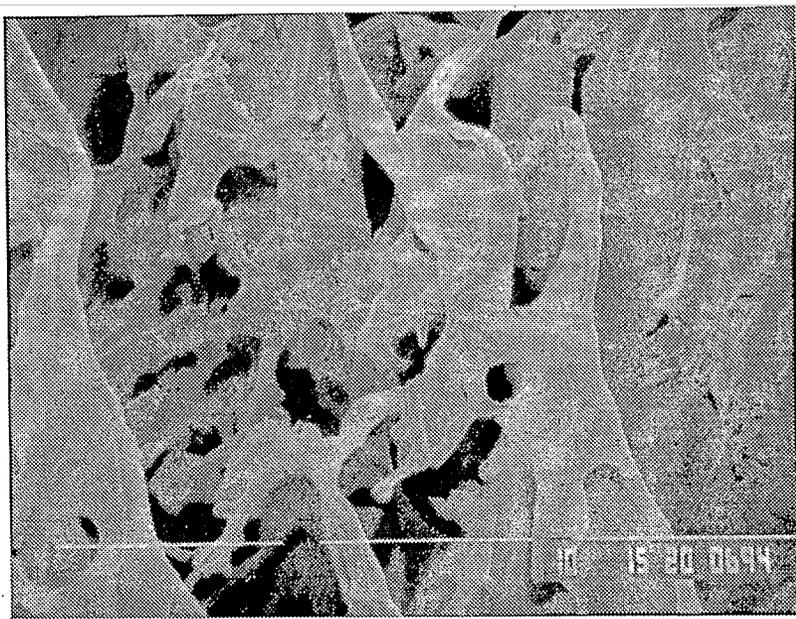


29

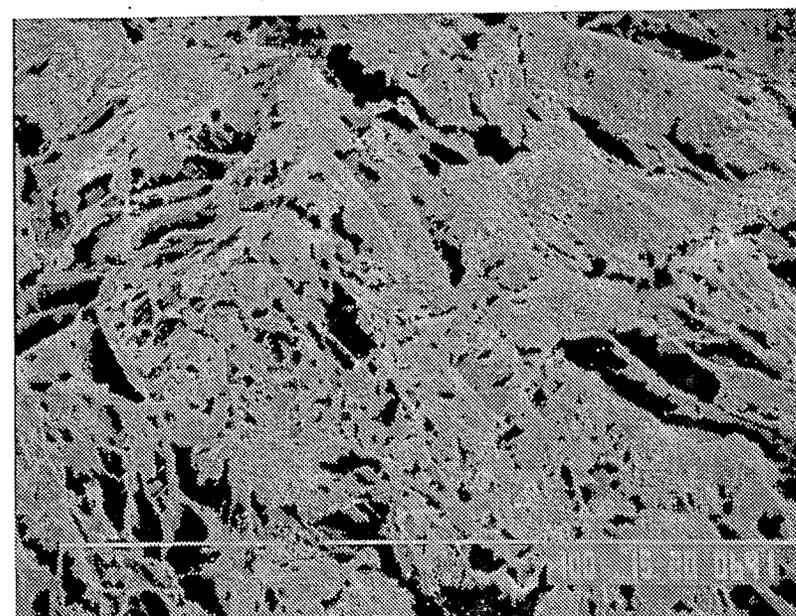


30

Sol brun calcaire sablo-argileux de Bondy (France) (2-15cm)

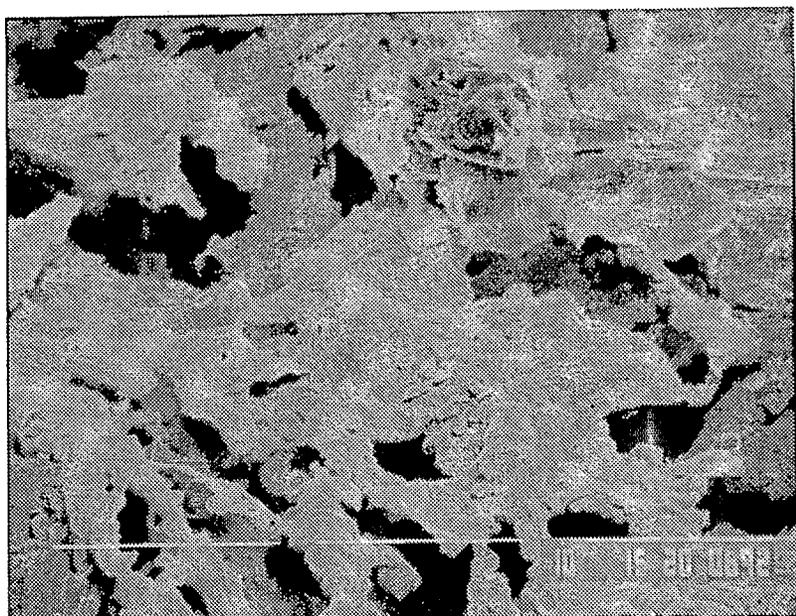


31

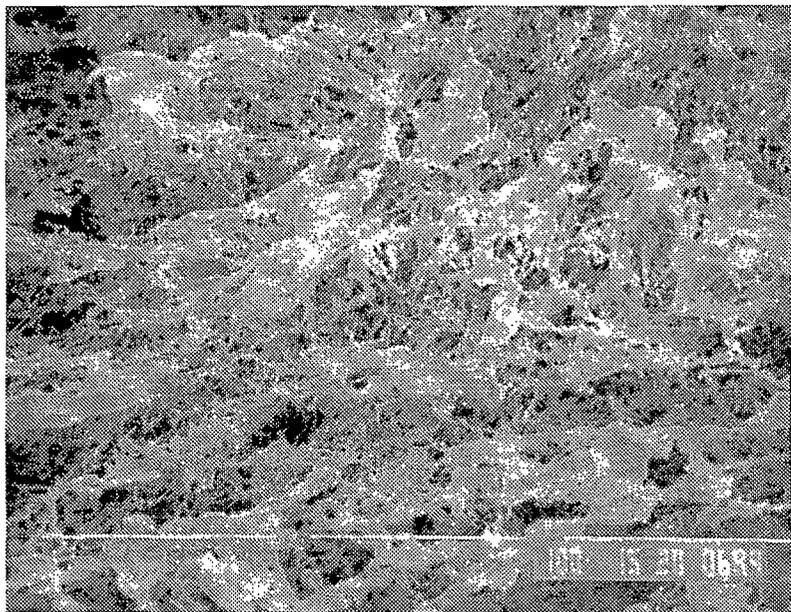


32

Sol brun lessivé sur loehm de Grignon (France) (0-10cm)

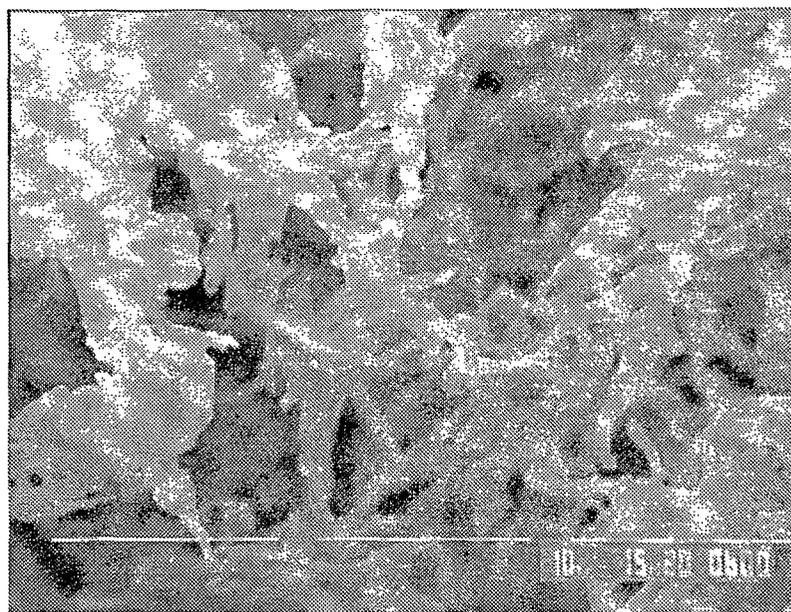


33

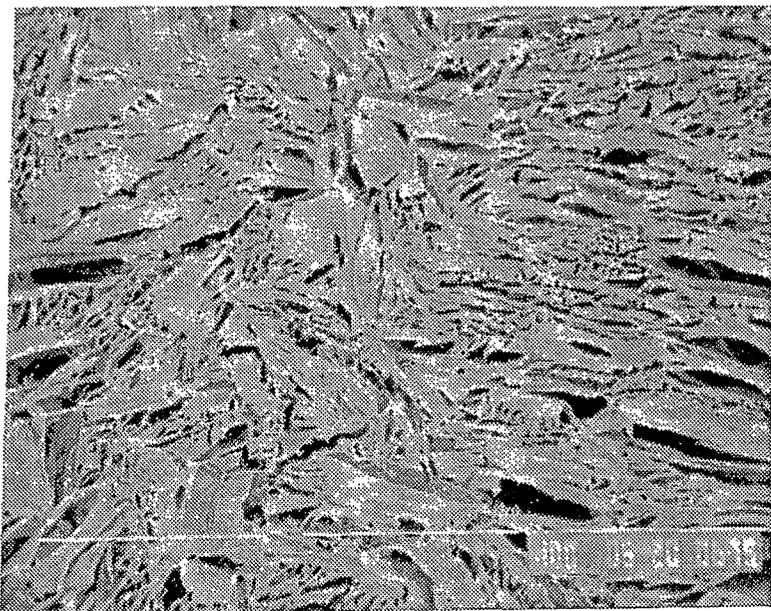


34

Sol sablo-argileux sur arène granitique de l'Adamaoua (Cameroun) (0-5cm)

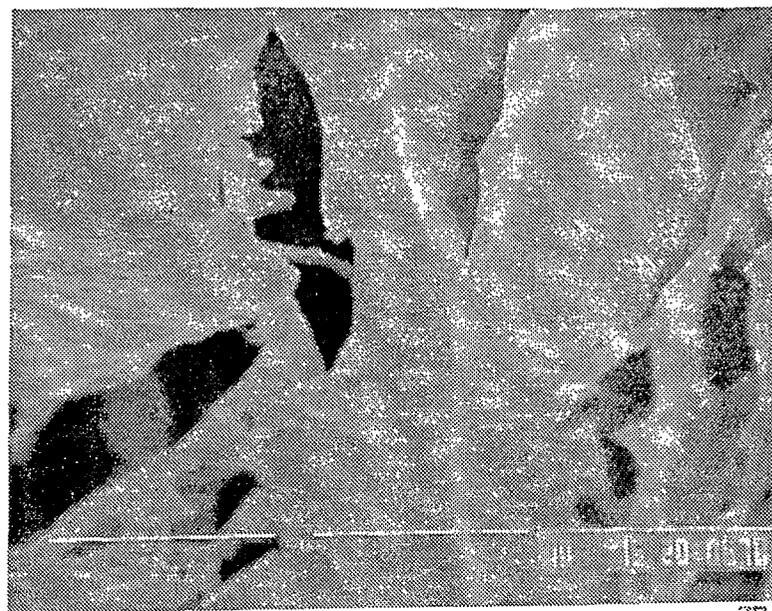


35

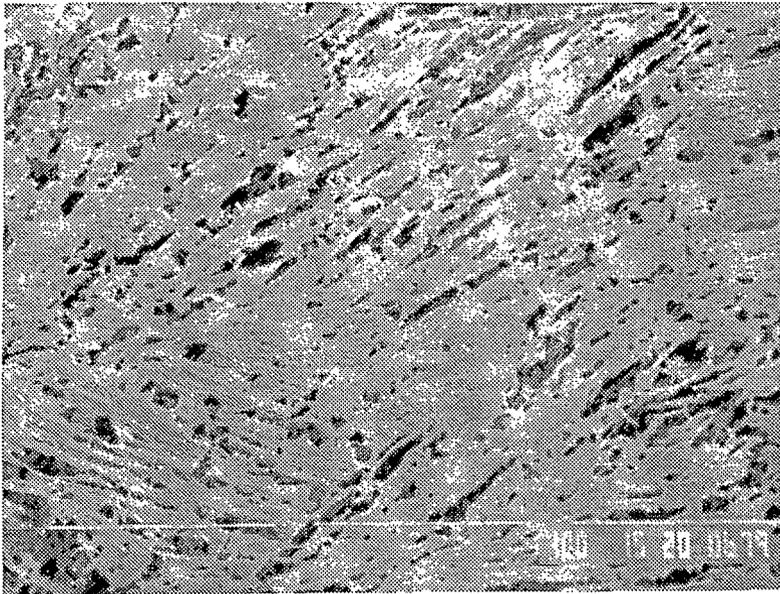


36

Sol rouge ferrallitique sur roche cristallophyllienne (Yaoundé, Cameroun) (0-10cm)

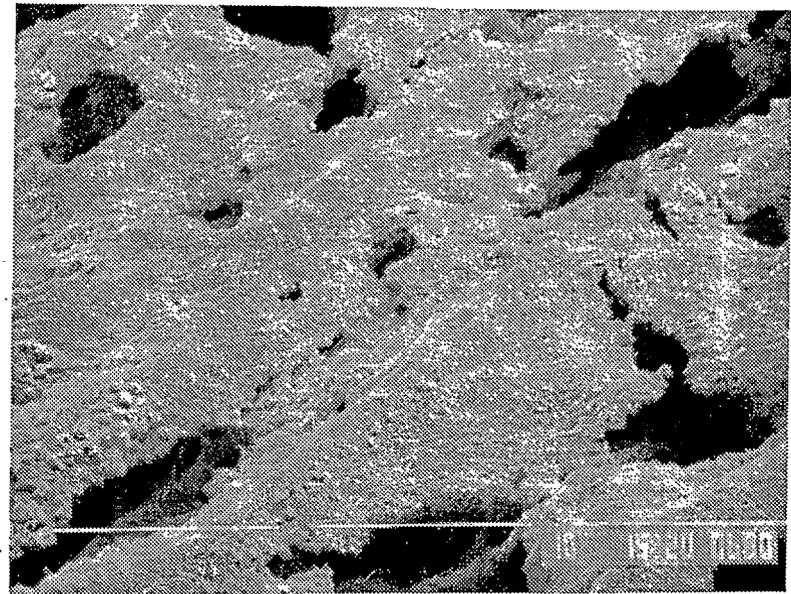


37

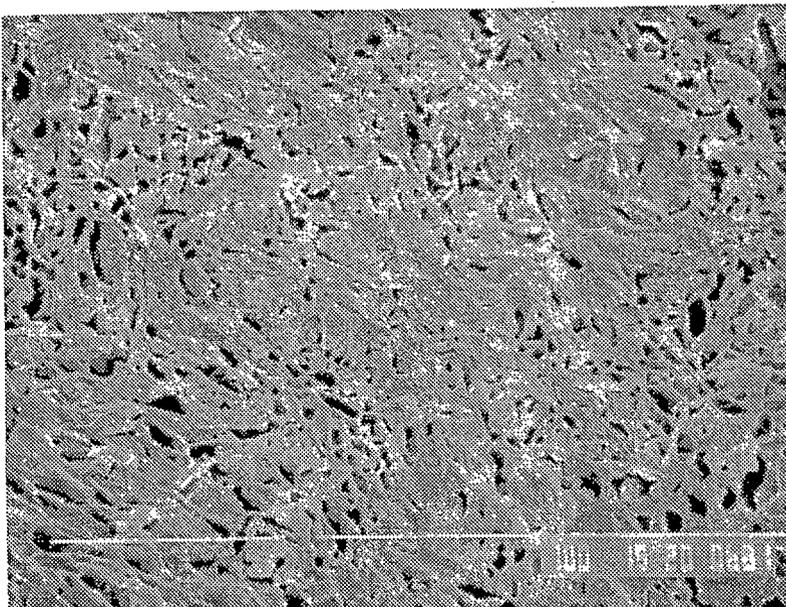


38

Sol rouge ferrallitique argileux sur basalte ancien près de Wakwa (Cameroun) (3-40cm)

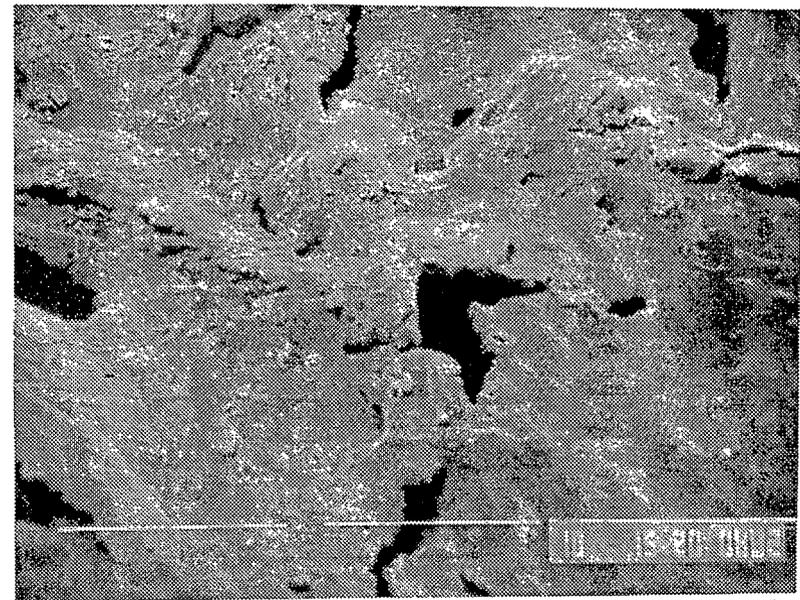


39

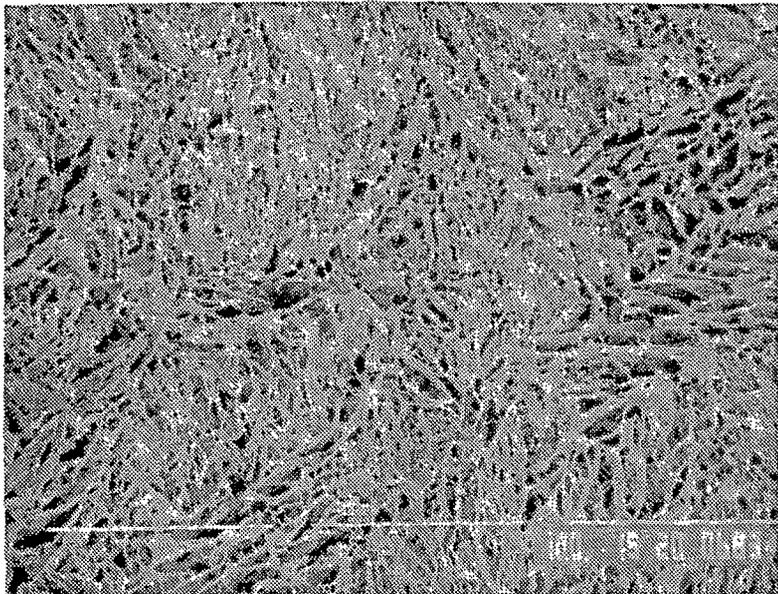


40

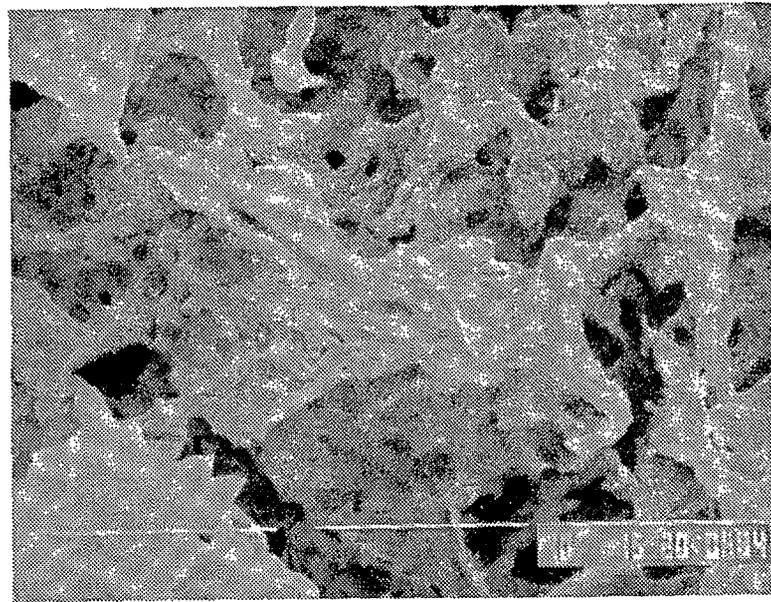
Sol brun ferrallitique argilo-limoneux sur basalte récent. Lac Sabéreion (Adamaoua, Cameroun) (3-10cm)



41



42



43

Sol brun ferrallitique argilo-limoneux sur basalte récent. Lac Tissong (Adamaoua, Cameroun) (3-10cm)

CONCLUSION

Ainsi, plus que l'aspect morphologique des acides humiques, dont la purification demeure d'autant plus délicate qu'elle est plus poussée, c'est en fait l'aspect morphologique des complexes argilo-humiques desséchés (de préférence par lyophilisation) que l'on observe sous microscope électronique à transmission ou à balayage et la structure de ces complexes argilo-humiques dépend non seulement des argiles entraînées avec les acides humiques et de leur nature, mais aussi des divers éléments chimiques fortement adsorbés qui n'ont pas "décrochés" : calcaire, silice colloïdale, divers cations et vraisemblablement sesquioxides amorphes de fer ou d'aluminium (notamment dans les andosols).

AUTEURS CITES

=====

- BACHELIER G. (1980). Etude spectrographique de la fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers sols. Cah.ORSTOM, sér.Pédol., 1980-1981, XVIII, 2, 129-145.
- BACHELIER G. (1981). Degré de condensation des acides humiques et stabilité structurale des sols. Rapport ronéotypé ORSTOM, 8 pages.
- CHEN Y. et SCHNITZER M. (1976). Scanning electron microscopy of a humic acid and of a fulvic acid and its metal and clay. Soil Sci.Soc.Am.J., 40, 5, 682-686.
- CHEN Y., SENESI N. et SCHNITZER M. (1978). Chemical and physical characteristics of humic and fulvic acids extracted from soils of the mediterranean region. Geoderma, 20, 2, 87-104.
- SENESI N., CHEN Y. et SCHNITZER M. (1977). Aggregation-dispersion phenomena in humic substances. in "Soil organic matter studies", Vol.II, 143-156. Proc.Symp.Braunschweig (6-10 sept.1976). Int.atomic energy agency, Vienna, 1977.
- STEVENSON I.L. et SCHNITZER M. (1982). Transmission electron microscopy of extracted fulvic and humic acids. Soil Science, 133, 3, 179-185.