

Altération expérimentale de gibbsite par des acides fulviques.

Conséquences pédologiques pour les sols du plateau de Millevaches.

D. RIGHI, T. DUPUIS et P. GIRAULT

Laboratoire de pédologie des U.E.R. Sciences
E.R.A. 220 du C.N.R.S. « Pédologie des Pays Atlantiques »
40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers cedex

INTRODUCTION.

La fraction minérale des sols du Plateau de Millevaches montre généralement une teneur en gibbsite relativement importante (jusqu'à 20 % de la fraction $< 2 \mu$). Ce minéral considéré comme apparaissant lors de l'arénisation de la roche-mère granitique serait présent dans le sol à l'état de relique particulièrement stable vis-à-vis des processus d'altération (DEJOU **et al.**, 1977 ; JACKSON, 1968).

Cependant, la teneur en gibbsite montre le plus souvent une décroissance des horizons C vers les horizons de surface des sols. Pour DEJOU **et al.** (1970), il s'agit d'une diminution relative, la gibbsite étant diluée dans les autres minéraux formés au cours de l'argilogenèse pédologique. Pour WILKE et SCHWERTMANN (1977), au contraire, la gibbsite est déstabilisée dans les conditions d'une pédogenèse podzolique. ROBERT et VENEAU (1978) ont montré également l'instabilité de la gibbsite en présence d'acides simples complexants.

Sur le Plateau de Millevaches, l'acidité des roches (leucogranites) et la rigueur du climat (forte pluviosité, températures fraîches) favorisent l'accumulation de matières organiques acides et complexantes. Le but de ce travail a été de contrôler le comportement de la gibbsite dans de telles conditions, en réalisant expérimentalement l'attaque de ce minéral par des acides fulviques extraits des sols étudiés.

MATERIEL ET METHODES.

Quatre sols représentant les types pédologiques principaux rencontrés sur le Plateau de Millevaches ont servi de matériel d'étude. Il s'agit d'un ranker podzolique (R.P.), d'un sol ocre podzolique humifère (O.P.H.), d'un sol brun ocreux humifère (S.B.H.) et d'un sol brun ocreux (S.B.O.). Ces sols forment une séquence dans laquelle les processus de différenciation du profil pédologique et de redistribution de l'aluminium extrait par le réactif citrate-bicarbonate-dithionite à pH 7,3 (DE CONINCK et HERBILLON, 1969) sont de moins en moins accentués. Nous avons vérifié que ce réactif ne solubilise pas la gibbsite. Les caractéristiques principales de ces sols sont données dans le tableau 1.

TABLEAU 1. — *Caractères principaux des sols étudiés*TABLE 1. — *Main analytical data of studied soils * p. cent of dry soil (105 °C)*

Profils	Horizons	Matière organique *	C/N	Al ₂ O ₃ extrait *	Fe ₂ O ₃ extrait *	Teneur en argiles (0-2 μ) *
Ranker podzolique (R.P.)	A ₁₁	28,2	14	0,3	0,3	21,5
	A ₁₂	14,7	16	0,7	0,5	15,9
	Bh	13,1	17	1,6	1,0	18,0
	B/C	1,1	19	0,7	0,5	5,5
Sol ocre podzolique humifère (O.P.H.)	A ₁	23,8	21	0,5	0,8	23,5
	A ₁ /A ₂	5,5	16	0,7	0,9	17,5
	Bh	6,5	19	2,1	1,0	6,0
	B/C	1,7	20	1,1	0,4	4,0
Sol brun ocreux humifère (B.O.H.)	A ₁	23,3	14	0,6	0,8	15,2
	A ₁ Bh	5,0	17	1,6	2,0	18,2
	(B)	3,1	17	1,3	0,8	14,2
	B/C	1,3	18	0,8	0,6	11,9
Sol brun ocreux (S.B.O.)	A ₁	12,5	15	1,4	1,3	11,6
	A ₁ Bh	7,0	14	1,8	1,2	9,6
	(B)	3,6	13	1,5	0,8	7,9
	B/C	1,6	15	0,9	0,7	7,3

* En p. cent de sol sec à 105 °C

La fraction < 2 μ des différents horizons a été extraite après destruction de la matière organique par H₂O₂ et dispersion à pH 9. La présence de gibbsite dans cette fraction est mise en évidence par diffraction de rayons X (Diffractomètre Philips, raie CoKα). Son taux est déterminé par thermogravimétrie et thermogravimétrie dérivée (Thermo-analyseur Setaram) à partir de la perte de poids entre 220 °C et 320 °C (DEJOU et al., 1977).

EXPERIENCE.

Nous avons réalisé « in vitro » une attaque de gibbsite par des solutions d'acides fulviques. La gibbsite provient d'un gisement naturel de Provence. Elle est pure, à l'exception de 0,127 % de fer. La roche est broyée et la poudre obtenue séparée en classes granulométriques 0,45-2 μ, 2-20 μ et 20-50 μ. La pureté minéralogique de la gibbsite a été vérifiée par IR et ATD.

Les acides fulviques (AF) sont extraits d'un des sols étudiés (S.B.H.) et purifiés par dialyse contre HCl-HF et H₂O ; on les disperse dans l'eau et on filtre les pseudosolutions sur filtre millipore 0,45 μ. Les pseudosolutions d'AF utilisées lors de l'attaque contiennent soit 30, soit 150 mg de carbone par litre. Leur pH est de 4.

L'attaque se fait dans des pots en polyéthylène sous agitation rotative permanente. Le temps d'attaque varie d'une journée à trois semaines. Parallèlement, une attaque témoin est réalisée avec une solution HCl à pH = 4,0. Après attaque, les solutions sont filtrées sur filtre millipore 0,01 μ et lyophilisées. Les poudres obtenues sont analysées par IR (Spectromètre Beckman IR 4240) et par ATD (microanalyseur thermique différentiel Setaram). Les résidus de l'attaque sont examinés au microscope électronique à balayage (appareil JEOL 100C).

RESULTATS.

1. TAUX DE GIBBSITE DANS LES SOLS ETUDIES.

Les teneurs en gibbsite de la fraction $< 2 \mu$ des différents horizons sont données dans le tableau 2.

TABLEAU 2. — Taux de gibbsite dans la fraction $< 2 \mu$ des différents sols (en p. cent)

TABLE 2. — Content of gibbsite in the $< 2 \mu$ fraction of the soils (in p. cent)

R.P.	A ₁₁ A ₁₂ Bh B/C	Pas de gibbsite non dosé 5,2 5,5
O.P.H.	A ₁ A ₁ /A ₂ Bh B/C	Pas de gibbsite non dosé 12,2 17,5
S.B.H.	A ₁ A ₁ Bh (B) B/C	Pas de gibbsite non dosé 8,5 5,9
S.B.O.	A ₁ A ₁ Bh (B) B/C	Pas de gibbsite non dosé 5,0 8,5

Dans les horizons C, ce taux varie de 5 à 17%. Il diminue des horizons C vers les horizons A où il n'y a plus de gibbsite détectable. Pour le profil S.B.O., on a déterminé le taux de gibbsite dans toutes les fractions granulométriques du sol (tableau 3). Le taux global de gibbsite dans la terre fine augmente de C à (B), ce qui pourrait être attribué à un fractionnement plus poussé des cailloux de la roche-mère. En même temps, la fraction de gibbsite contenue dans la fraction $< 2 \mu$ diminue de C (43%) vers (B) (32%). Sans doute que dès l'horizon (B), malgré l'introduction de gibbsite dans le système, il y a dissolution de cristallites fins de gibbsite.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a) Attaque de particules de gibbsite 0,45-2 μ par une pseudosolution d'AF à 30 mg de carbone par litre.

Le tableau 4 indique les quantités et les pourcentages d'aluminium passé en solution au cours de trois semaines d'attaque. L'attaque, assez rapide les deux premiers jours, se ralentit pour rester à peu près stationnaire au bout d'une semaine. Il faut souligner que pour un même pH l'attaque par les acides organiques complexants est nettement plus efficace que l'attaque chlorhydrique.

b) Attaque de grains de différentes tailles.

On a comparé l'efficacité d'une attaque de trois semaines par une solution d'AF à 150 mg de carbone par litre sur des grains de gibbsite de taille $< 2 \mu$, 2-20 μ et 20-50 μ (tableau 5). L'attaque est aussi efficace quelle que soit la taille des grains. Avec une

TABLEAU 3. — *Taux de gibbsite dans les différentes fractions granulométriques des horizons du profil S.B.O.*

(entre parenthèses : pourcentage de la gibbsite totale de la terre attribuable à la fraction granulométrique considérée)

TABLE 3. — *Content of gibbsite in the granulometric fractions of the horizons of S.B.O. profile*

(in brackets: ratio of total gibbsite of the soil for the fraction indicated)

Horizons Fractions	A ₁		(B)		C	
	En % de la fraction	En % de terre < 2 mm	En % de la fraction	En % de terre < 2 mm	En % de la fraction	En % de terre < 2 mm
0 - 2 μ	Pas de gibbsite		6,3	0,5 (32)	6,9	0,5 (43)
2 - 20 μ	Pas de gibbsite		1,0	0,3 (18)	0,6	0,2 (17)
20 - 50 μ	Pas de gibbsite		1,3	0,8 (50)	0,5	0,05
50 - 200 μ					0,8	0,1
200 - 2000 μ					0,8	0,3
Total				1,6		1,15

TABLEAU 4. — *Attaque de gibbsite (0,45 μ - 2 μ) par une pseudo-solution d'acides fulviques à 30 mg de carbone par litre*TABLE 4. — *Attack of gibbsite (0.45 μ - 2 μ) with a fulvic acids pseudo-solution with 30 mg C/l*

Durée de l'attaque	pH d'équilibre	Al en solution mg/l	Al en solution % Al initial	Carbone en solution mg/l	Attaque témoin HCl pH = 4,0	
					Al en sol. mg/l	Al en sol. % Al initial
1 jour	4,05	0,31	1,70	29,6		
2 jours	3,85	0,47	2,60	41,1		
4 jours	3,85	0,62	3,44	19,2		
7 jours	3,95	1,02	5,66	27,3		
2 semaines	4,40	0,94	5,22	30,6		
3 semaines	4,60	0,94	5,22	25,6	0,31	1,70

pseudosolution d'AF à 30 mg de carbone par litre, l'attaque est plus faible, mais également équivalente pour tous les grains (tableau 6). (Ce sont les résidus de cette attaque qui seront étudiés au M.E.B.).

On pouvait, a priori, s'attendre à ce que les particules fines fussent mieux solubilisées puisqu'elles présentent des surfaces plus grandes. Mais, en réalité, on peut admettre que la gibbsite testée est essentiellement polycristalline et que la surface spécifique de la gibbsite des fractions grossières est très voisine de celle < 2 μm qui a été obtenue par un simple broyage.

TABLEAU 5. — *Attaque de grains de gibbsite de différentes tailles par une pseudo-solution d'acides fulviques à 150 mg de carbone par litre. Durée de l'attaque : 3 semaines*

TABLE.5. — *Attack of gibbsite grains of different sizes by a F.A. pseudo-solution with 150 mg C/l. Attack during 3 weeks*

Taille des grains	Al en solution mg/l	Al en solution % Al initial	Carbone en solution mg/l	Attaque témoin HCl pH = 4	
				Al en solution mg/l	Al en solution % Al initial
2 μ	1,30	7,20	157,0	0	0
2 - 20 μ	0,74	4,11	154,0	0,18	1
20 - 50 μ	1,10	6,00	151,0	0,18	1

TABLEAU 6. — *Attaque de grains de gibbsite de différentes tailles par une pseudo-solution d'acides fulviques à 30 mg de carbone par litre. Durée de l'attaque : 3 semaines*

TABLE 6. — *Attack of gibbsite grains of different sizes by a F.A. pseudo-solution with 30 mg C/l. Attack during 3 weeks*

Taille des grains	Al en solution mg/l	Al en solution % Al initial	Carbone en solution mg/l
2 μ	1,0	2,0	30,0
2-20 μ	1,0	2,0	30,0
20-50 μ	1,0	2,0	30,0

c) Etude des produits en pseudosolution après attaque.

Après l'attaque de trois semaines sur la fraction 0,45-2 μ , la pseudosolution d'AF à 30 mg de C/litre contient 123 meq d'Al/100 g d'AF. Ces AF sont donc loin d'être saturés (environ 400 meq seraient nécessaires pour saturer l'acidité carboxylique). Cependant, le spectre IR des poudres obtenues par lyophilisation de la solution montre nettement les bandes des carboxylates (COO⁻) à côté de celle des fonctions COOH à 1.720 cm⁻¹.

L'ATD sous oxygène des mêmes poudres confirme la formation d'un complexe AF-aluminium pseudosoluble (pic exothermique à 410 °C) (DUPUIS et al., 1979).

d) Observation des résidus au microscope électronique à balayage.

L'observation des grains de gibbsite restant après l'attaque ne met pas en évidence de figures de dissolution ou de corrosion. On constate cependant la fixation d'une partie des acides fulviques sur la gibbsite sous forme de filaments reliant des particules entre elles (photo 1).

DISCUSSION.

La présence d'une quantité importante de gibbsite dans la fraction minérale des sols acides peut être déterminante pour la différenciation de ces sols. En effet, le développement morphologique des sols de la série podzolique est lié à l'intensité du mouvement des matières organiques complexantes (DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1965 ; DE CONINCK, 1980).



PHOTO 1. — *Fixation d'acides fulviques sur les grains de gibbsite*
Fixation of fulvic acids on gibbsite grains

La possibilité de migration de ces substances est commandée généralement par la richesse en fer des minéraux de la roche-mère (TOUTAIN, 1974). Si la teneur en cet élément est élevée, l'immobilisation des composés mobiles se produit dès les horizons de surface, limitant ainsi le développement d'un profil podzolique. L'aluminium peut jouer un rôle équivalent à celui du fer s'il est accessible à la complexation par la matière organique (DUCHAUFOUR, 1976).

Dans les sols étudiés, une partie non négligeable de l'aluminium (environ 3% exprimée en Al_2O_3) se trouve engagée sous forme de gibbsite. L'altérabilité de ce minéral va donc déterminer, au moins partiellement, l'évolution des sols : si la gibbsite est très stable dans les conditions de la pédogénèse, l'aluminium qu'elle contient n'interviendra pas dans l'immobilisation des produits organiques ; à l'inverse, une déstabilisation rapide de la gibbsite libérant l'aluminium participera à entraver la mobilité de l'humus.

Nos expériences ont montré « in vitro » l'instabilité de la gibbsite en présence d'acides fulviques. Les solutions d'acides fulviques utilisées ont des pH et des concentrations compatibles avec ceux des solutions circulant dans des sols du type de ceux que nous avons étudiés : 6 à 62 mg de C par litre dans les eaux de gravité d'un podzol vosgien (GUILLET *et al.*, 1979) ; 35 à 50 mg dans celles de sols ocre podzoliques des Ardennes (NYS *et al.*, 1979).

Les quantités d'aluminium extraites de la gibbsite par les acides fulviques sont équivalentes de celles obtenues par ROBERT et VENEAU (1978) avec des acides simples complexants. Dans le cas de la gibbsite, les AF n'auraient donc pas seulement le rôle d'agents de transport des produits d'altération que leur attribuent VICENTE et ROBERT (1981), mais seraient également des agents d'altération efficaces. Par contre, avec des AF à des concentrations semblables à celles que nous avons utilisées, VICENTE et ROBERT (1981) obtiennent une attaque très faible, voire nulle, sur des micas trioctaédriques. En conditions acides et complexantes dues à la présence d'acides fulviques, la gibbsite se montre donc au moins aussi altérable que les phyllosilicates ; ce minéral sera donc susceptible d'être déstabilisé rapidement au cours de la pédogénèse des sols du Millevaches. Ceci est d'ailleurs confirmé par la composition minéralogique de la fraction argileuse des horizons des sols. La gibbsite, présente en C et B, a totalement disparu, par dissolution des horizons A, y compris dans les classes granulométriques grossières.

L'attaque de la gibbsite par les acides fulviques permet de supposer la formation de complexes dans lesquels l'aluminium issu de la destabilisation de la gibbsite participerait pour une grande part à la saturation du pouvoir complexant des acides fulviques et, donc, à leur immobilisation dans le sol.

Ces complexes AF-aluminium sont particulièrement résistants à la biodégradation et s'accumulent dans les sols. Ceci pourrait expliquer en partie le caractère humifère généralisé des sols du Plateau de Millevaches par un processus rappelant celui de l'andosolisation.

CONCLUSION.

La présence de quantités notables de gibbsite dans les arènes granitiques du Plateau de Millevaches influence la différenciation morphologique des sols et les processus pédogénétiques qui les affectent. L'instabilité de la gibbsite en milieu organique complexant provoque une immobilisation rapide des acides fulviques, d'où une podzolisation morphologiquement peu exprimée et l'accumulation de produits organiques à temps moyen de résidence élevé, donnant aux sols un caractère humifère prononcé.

Bibliographie

- DE CONINCK F. (1980). — Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24, 101-128.
- DE CONINCK F. et HERBILLON A. (1969). — Evolution minéralogique et chimique des fractions argileuses dans des allisols et des spodosols de la Campine (Belgique). *Pédologie*, XIX, 2, 150-272.
- DEJOU J., GUYOT J. et ROBERT M. (1977). — Evolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées. I.N.R.A., 464 p.
- DEJOU J., GUYOT J., PEDRO G., CHAUMONT C. et ANTOINE H. (1970). — Etude sur le problème de l'origine de la gibbsite dans les arènes granitiques des pays tempérés. Répartition et évolution des minéraux secondaires dans un profil d'altération développé sur le granite de Marcoles (Cantal). *Science du Sol*, 2, 15-25.
- DUCHAUFOUR P. (1976). — Dynamics of organic matter in soils of temperate regions : its action on pedogenesis. *Geoderma*, 15, 1, 31-40.
- DUCHAUFOUR P. et SOUCHIER B. (1965). — Note sur un problème de classification. Podzolisation chimique et différenciation du profil. *Pédologie*, XV, 2, 143-158.
- DUPUIS T., JAMBU P. et DUPUIS J. (1970). — Etude par analyse thermique différentielle des substances organiques extraites de sols hydromorphes calciques. *Annales Agronomiques*, 21, 1, 75-94.
- DUPUIS T., JAMBU P. et RIGHI D. (1979). — Réaction des acides fulviques avec des hydroxydes métalliques. Cas des hydroxydes d'aluminium. *Pédologie*, 29 (2), 191-207.
- GUILLET B., ROUILLER J. et VEDY J.-C. (1981). — Dispersion et migration de minéraux argileux dans les podzols. Contribution des composés organiques associés, leur rôle sur les formes et l'état de l'aluminium. C.R. Colloque C.N.R.S. « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », sept. 1979, 49-56.
- JACKSON M.-L. (1968). — Weathering of primary and secondary minerals in soils. *Trans. Int. Congr. Soil Sci.* 9th, Adelaide, IV, 281-292.
- JAMBU P. et DUPUIS T. (1975). — Characterization of soil humic substances and their organo-metallic derivatives by thermal analysis. C.R. Congr. Intern. « Humus et Planta », Praha, 1, 69-72.
- NYS C., PATERNOSTER M. et VEDY J.-C. (1981). — Transfert et redistribution des éléments en solution par les eaux de gravité de deux écosystèmes feuillus et résineux sur schistes du Revinien. C.R. Colloque C.N.R.S. « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », sept. 1979, 30-40.
- ROBERT M. et VENEAU G. (1978). — Stabilité des minéraux phylliteux 2/1 en conditions acides. Rôle de la composition octaédrique. *Int. Clay Conf.*, Oxford, Mortland M.-M. et Farmer V.-C. edit., Elsevier, 383-394.
- TOUTAIN F. (1974). — Etude écologique de l'humification dans les hêtraies acidiphiles. Thèse Doct. ès-Sciences, Univ. Nancy I, 114 p.
- VICENTE M.-A. et ROBERT M. (1981). — Rôle des acides fulviques et humiques dans les premiers stades de l'altération des micas. C.R. Colloque C.N.R.S. « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », sept. 1979, 305-314.
- WILKE B.-M. et SCHWERTMANN U. (1977). — Gibbsite and halloysite decomposition in strongly acid podzolic soils developed from granitic saprolite of the Bayerischen Wald. *Geoderma*, 19, 51-61.

SUMMARY

EXPERIMENTAL DISSOLUTION OF GIBBSITE BY FULVIC ACIDS.

CONSEQUENCES FOR THE PEDOGENESIS OF SOILS OF THE
PLATEAU DE MILLEVACHES (FRANCE).

We have tested the dissolution of gibbsite by a pseudo-solution of fulvic acids (FA) extracted from podzolized soils of the Plateau de Millevaches (France). Attack of gibbsite is done in plastic bottles under permanent agitation during a time of 1 day to 3 weeks. F.A. pseudo-solutions used have 30 or 150 mg C/l and a pH = 4. In the same time, an attack is done with an HCl solution with a pH = 4. Results obtained show that dissolution of gibbsite is more effective in FA pseudo-solution than in the hydrochloric solution. After attack a pseudo-soluble FA aluminium complex is present in the FA pseudo-solution. Gibbsite is instable in an acide organic and complexing medium.

In soils of Plateau de Millevaches instability of gibbsite explains its removal from eluvial horizons and the formation of FA aluminium complexes which are resistant to biodegradation. These compounds accumulate in soils and give them their humiferous character.
