

Recherche sur la polycondensation des acides humiques et des humines dans des sols limoneux sous climat atlantique

P. JAMBU, J. MOUCAWI, T. DUPUIS, et J. DUPUIS

Faculté des Sciences, Laboratoire de Pédologie

E.R.A. 220 du C.N.R.S. :

« Pédologie, Pétrologie et Métallogénie de la Surface »

40, avenue du Recteur-Pineau

86022 Poitiers Cedex

SOMMAIRE

Nous avons suivi l'évolution des phénomènes d'humification le long d'une séquence de sols limoneux de la Plaine et du Bas-Bocage vendéens. Cette étude ne concerne que les substances humiques résultant de l'humification indirecte.

Nous avons d'abord précisé certaines propriétés des acides humiques et des humines pour les divers sols de la séquence en vue de déterminer par la suite les causes de l'insolubilisation (réversible ou non) des humines.

D'un sol à l'autre, le taux d'insolubilisation des substances humiques varie avec le pH et dans le même sens. Les propriétés et l'état d'évolution des composés humiques insolubilisés sont conditionnés par les facteurs du milieu.

La formation des humines d'insolubilisation n'apparaît pas forcément liée à une augmentation de la taille des molécules, mais plutôt à une diminution de leurs propriétés hydrophiles par perte de groupements fonctionnels : la décarboxylation progressive des substances humiques les rend de moins en moins extractibles par les solvants alcalins.

I. — INTRODUCTION.

L'humification des matières organiques dans le sol peut s'effectuer selon divers processus où DUCHAUFOR (1977) distingue trois voies principales :

- **Voie microbienne** conduisant à la néogenèse de polysaccharides ou autres substances carbonées ;
- **Voie directe** par transformation modérée de la lignine des débris végétaux (composés hérités) ;
- **Voie indirecte** au cours de laquelle les composés aromatiques d'origine végétale sont dégradés en monomères solubles. A ces substances s'ajoutent des produits phénoliques synthétisés à partir des glucides par certains champignons (MARTIN et HAIDER, 1971), des bactéries ou des actinomycètes. Tous ces composés subiront une polycondensation donnant des substances extractibles ou non.

Ce sont ces produits issus de la voie indirecte que nous nous proposons d'étudier dans les horizons de surface (A_1 ou A_p) de sols limoneux de la Plaine et du Bas-Bocage vendéens.

II. — MATÉRIEL ET MÉTHODES.

A. — SOLS.

Les sols étudiés s'inscrivent dans une séquence théorique d'évolution allant des sols calcaires aux sols calciques, puis aux sols lessivés et aux sols lessivés glossiques (MOUCAWI, 1981). Dans les premiers types, l'humus est un mull, mais on rencontre un moder dans le milieu le plus acide. Les principaux caractères analytiques de ces horizons humifères sont donnés dans le tableau 1. La texture devient de plus en plus légère à mesure que les sols lessivés s'acidifient : on passe des argiles limoneuses aux limons argileux, puis aux limons sableux. Illite et kaolinite constituent la majorité du stock argileux.

B. — METHODES D'ETUDE.

Dans les échantillons préalablement décalcifiés à pH 4,5, on a éliminé les débris végétaux et l'humine héritée par l'emploi simultané des ultrasons et d'une liqueur dense (VEDY, 1973). On a extrait les composés humiques de la fraction dense, d'abord par la méthode de DUCHAUFOR et JACQUIN (1966), puis par la méthode de PERRAUD *et al.* (1971) légèrement modifiée : les traitements au dithionite de sodium (difficile à éliminer par la suite) ont été remplacés par six attaques avec HCl N à 60 °C durant 30 minutes. Ces attaques effectuées à pH 1 entraînent la rupture des liaisons entre le fer et la matière organique.

A partir de chaque extrait, on sépare les acides fulviques des acides humiques par acidification à pH 1,5. Ces derniers sont ensuite déminéralisés par dialyse contre une solution d'acides dilués (HCl et HF). Enfin, une hydrolyse par HCl 6N permet d'éliminer les acides aminés et les sucres.

Le culot restant après les extractions est également soumis à l'hydrolyse acide. Il reste, à côté de la fraction organique (« humine d'insolubilisation » non extractible - DUCHAUFOR et JACQUIN, 1975), une fraction minérale importante que l'on élimine en grande partie par l'action des acides HCl et HF. La fraction organique restante contient encore des débris végétaux que l'on détruit par le bromure d'acétyle (JAMBU, 1971).

En suivant la nomenclature de DUCHAUFOR (1977), nous avons donc pour chaque sol les fractions humiques suivantes :

TABLEAU 1. — *Moyenne des résultats d'analyses pour les horizons humifères A₁ ou A_p*

Average of analytical results for the humiferous horizons A₁ or A_p

| Echantillons | pH eau | Argiles (%) | Taux de saturation S/T meq/100 g | Fe ₂ O ₃ libre (%) * | C org. total (%) | C/N |
|--|--------------|-------------|----------------------------------|--|------------------|------|
| Sols bruns calcaires et rendzines A _p | à 7,8 8,1 | 29,9 | 100 | 2,9 | 2,4 | 7,7 |
| Sols bruns calciques A _p | à 7,1 7,8 | 28,4 | 100 | 4,9 | 1,8 | 7,5 |
| Sols lessivés A _p | à 5,4 7,1 | 19,9 | 88,6 | 2,6 | 1,5 | 9,2 |
| Sols lessivés glossiques A ₁ | à 4,1 5,4 | 11,5 | 27,9 | 0,9 | 6,0 | 19,9 |

- Acides humiques extraits par le pyrophosphate de sodium 0,1 M ;
 - Acides humiques « liés au fer » extractibles après un traitement chlorhydrique ;
 - Acides humiques « liés aux argiles » extractibles après un traitement HCl-HF ;
 - Humine d'insolubilisation non extractible.
-] « Humine d'insolubilisation extractible après traitements ».

Nous avons voulu préciser les propriétés des acides humiques et des humines et rechercher les causes de la faible extractibilité des humines d'insolubilisation. Pour comparer ces différentes fractions entre elles, nous avons enregistré leurs spectres infrarouges en utilisant la technique des pastilles au KBr. A partir des spectres, nous avons établi des rapports entre les densités optiques à des fréquences caractéristiques de groupements structuraux. Pour les fractions solubilisables, nous avons également enregistré les courbes d'éluion sur gels Séphadex G50 et G75 en utilisant comme tampon une solution de borate de sodium 0,02 M amenée à pH 9,5. Enfin, nous avons déterminé le rapport Q 4/6 (JACQUIN, 1963) à partir de substances humiques déminéralisées. La valeur de ce rapport dépend de la taille des molécules humiques.

III. — RÉSULTATS.

A. — ETUDE QUANTITATIVE DES DIFFÉRENTES FRACTIONS (tableau 2).

L'importance de chaque type de fraction varie d'un sol à l'autre. Ainsi, lorsque le pH du sol décroît, le taux d'acides humiques directement extractibles par les solutions alcalines augmente aux dépens des humines d'insolubilisation. L'humine d'insolubilisation considérée dans son total varie régulièrement le long de la séquence, mais il n'en est pas tout à fait de même lorsqu'on considère séparément chacune de

TABLEAU 2. — *Dosage des différentes fractions de substances humiques (moyenne des résultats obtenus pour chaque type de sol)*

Quantitative analyses of the different fractions of humic substances (average of the results obtained for each soil type)

| Echantillons | Taux d'humification (1 - 3) | Acides humiques directement extractibles (2) | AH extract. après traitement (humine d'insol. extractible) (2) | Humine d'insolubilisation non extractible (2) | Humine d'insolubilisation totale (2) |
|----------------------------------|-----------------------------|--|--|---|--------------------------------------|
| Sols bruns calcaires & rendzines | 91,6 | 9,2 | 14,6 | 22,4 | 37,0 |
| Sols bruns calciques | 89,9 | 9,2 | 9,7 | 23,1 | 32,8 |
| Sols lessivés | 85,8 | 13,4 | 11,2 | 16,5 | 27,7 |
| Sols lessivés glossiques | 61,7 | 14,0 | 7,1 | 10,8 | 17,9 |

(1) en % du carbone organique total

(2) en % du carbone organique de la fraction humifiée

(3) obtenu par élimination densimétrique des débris végétaux

ses composantes (fractions extractible et non extractible). En effet, au niveau des sols calcaires, la partie extractible de cette humine est importante : le calcium insolubilise des acides humiques qui ne redeviennent extractibles en milieu alcalin qu'après désaturation du sol par des traitements acides (MOUCAWI, 1981). En outre, dans les sols bruns calcaïques, l'humine extractible est moins bien représentée alors que le taux d'humine complètement insoluble tend à augmenter : il semble qu'il y ait une insolubilisation un peu plus poussée. Celle-ci pourrait se faire sous l'influence du fer libre dont le taux est ici maximum.

B. — CARACTERISATION DES DIFFERENTES FRACTIONS.

Après avoir étudié la répartition des différentes fractions, nous allons préciser la nature et la structure de chacune d'elles.

1. Comparaison de différentes fractions isolées d'un même sol :

La comparaison porte sur le degré d'aromaticité, l'encombrement moléculaire et l'acidité carboxylique.

Tout d'abord, nous avons suivi les variations du rapport D.O. 2920/D.O. 1510 cm^{-1} (C-H aliphatiques/C = C aromatiques) établi à partir des spectres infrarouges (tableau 3). Ce rapport traduit l'importance des chaînes aliphatiques par rapport aux noyaux aromatiques. Pour un même sol, on obtient des valeurs sensiblement constantes d'un extrait à l'autre (tableau 3), à l'exception des acides humiques liés aux argiles. Dans ce cas, les valeurs plus élevées du rapport traduisent un caractère aliphatique plus marqué. KHAN (1971) avait déjà observé le caractère plus aliphatique des acides humiques liés aux argiles de chernozems et de solonetz. Dans le cas présent, ce caractère plus aliphatique est lié à la présence de substances résiduelles proches de la lignine, elle-même constituée de noyaux aromatiques portant de longues chaînes aliphatiques (MOUCAWI, 1981). Quant aux humines non solubilisables, elles présentent un taux d'aromaticité tout à fait semblable à celui des produits facilement extractibles, donc éloigné de celui de la lignine.

TABLEAU 3. — Variations du rapport D.O. 2920/D.O. 1510 cm^{-1}
(C-H aliphatiques/C = C aromatiques)
(Moyennes des résultats obtenus pour chaque type de sol)

Variations of the ratio O.D. 2920/O.D. 1510 cm^{-1}
(aliphatic C-H/aromatic C = C)
(Average of the results obtained for each soil type)

| Echantillons | AH directement extractibles | | AH extractibles après traitement | | Humines d'insolubilisation non extractibles |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------|------------------------------------|--|---|
| | Pyrophosphate | Soude | NaOH après HCl (AH liés au fer) | NaOH après HCl-HF (AH liés aux argiles) | |
| Sols bruns calcaires et rendzines | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,60 | 1,40 |
| Sols bruns calcaïques | 1,30 | 1,35 | 1,25 | 1,90 | 1,30 |
| Sols lessivés | 1,20 | 1,05 | 1,20 | 1,40 | 1,20 |
| Sols lessivés glossiques | 1,20 | 1,20 | 1,50 | 1,60 | 1,40 |

Par ailleurs, nous avons fractionné les substances humiques solubilisables en fonction de leur encombrement moléculaire par filtration sur des gels Séphadex (tableau 4). Dans tous les extraits, on constate une dispersion assez large des poids moléculaires. Pour un même sol, les divers lots d'acides humiques présentent, à quelques fluctuations près, la même répartition des tailles de molécules, à l'exception des acides humiques liés aux argiles. Dans ce dernier cas, le taux plus élevé de petites molécules peut être relié à la présence de substances résiduelles et coïncide avec ces fluctuations près, la même répartition des tailles de molécules, à l'exception des acides humiques liés aux argiles. Dans ce dernier cas, le taux plus élevé de petites molécules peut être relié à la présence de substances résiduelles et coïncide avec des produits globalement plus aliphatiques. Par ailleurs, les argiles semblent se lier préférentiellement aux substances humiques de petite taille (SAKUN, 1942).

Enfin, le rapport D.O. 1720/D.O. 1.510 cm^{-1} (C = O des acides/C = C aromatiques) établi à partir des spectres infrarouges permet de comparer les différentes fractions quant à leur acidité carboxylique (tableau 5). On remarque, en accord avec POSNER (1966), POSNER *et al.* (1968), que le pyrophosphate de sodium disperse préférentiellement les acides humiques à forte teneur en COOH. Par ailleurs, **toutes les fractions extraites par la soude ont sensiblement la même acidité carboxylique.** Les fractions totalement insolubles de l'humine présentent le taux d'acidité carboxylique le plus faible.

La solubilité paraît liée au nombre de groupements fonctionnels acides qui réagissent pour former des humates de sodium.

2. Evolution de chaque fraction en fonction du type de sol :

Pour les deux fractions d'acides humiques directement extractibles par les solutions alcalines, le rapport C-H aliphatiques/C = C aromatiques (tableau 3) décroît des sols calcaires aux sols plus ou moins désaturés par lessivage. Il semble donc que, dans les sols où le rapport S/T baisse, les acides humiques soient moins aliphatiques que dans les sols saturés.

TABLEAU 4. — Fractionnement des acides humiques sur gels Séphadex
(Résultats en % de chaque type d'extrait)

*Fractionation of the humic acids by Sephadex gels
(Results in % of each type of extract)*

| Echantillons | AH directement extractibles | | AH extractibles après traitements | |
|--|-----------------------------|-------|------------------------------------|--|
| | Pyrophosphate | Soude | NaOH après HCl (AH liés au fer) | NaOH après HCl-HF (AH liés aux argiles) |
| Rendzine (St Martin-de-Fraigneau) | | | | |
| inclus G 50 PM < 10.000 | 44,0 | 46,0 | 45,0 | 52,0 |
| inclus G 75 10.000 < PM < 50.000 | 14,0 | 7,0 | 9,0 | 15,0 |
| exclus G 75 PM > 50.000 | 42,0 | 47,0 | 46,0 | 33,0 |
| Sol lessivé (Nalliers) | | | | |
| inclus G 50 PM < 10.000 | 43,0 | 36,0 | 38,0 | 47,0 |
| inclus G 75 10.000 < PM < 50.000 | 12,0 | 13,0 | 12,0 | 5,5 |
| exclus G 75 PM > 50.000 | 45,0 | 51,0 | 50,0 | 47,5 |
| Sol lessivé glossique (St Sornin) | | | | |
| inclus G 50 PM < 10.000 | 29,0 | 27,5 | 25,0 | 48,0 |
| inclus G 75 10.000 < PM < 50.000 | 3,0 | 9,5 | 22,5 | 3,5 |
| exclus G 75 PM > 50.000 | 68,0 | 63,0 | 52,5 | 48,5 |

TABLEAU 5. — Variations du rapport D.O. 1720/D.O. 1510 cm^{-1}
 (C = O des acides/C = C aromatiques) pour les différentes fractions d'acides
 humiques et humines
 (Moyenne des résultats obtenus pour chaque type de sol)

Variations of the ratio O.D. 1720/O.D. 1510 cm^{-1} (C = O of acid/aromatic C = C)
 for the different fractions of the humic acids and the humins
 (Average of the results obtained for each soil type)

| Echantillons | AH directement extractibles | | AH extractibles après traitement | | Humines d'in- solubilisation non extractibles |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------|---------------------------------------|---|--|
| | Pyrophosphate | Soude | NaOH après HCl (AH liés au fer) | NaOH après HCl-HF (AH liés aux argiles) | |
| Sols bruns calcaires et rendzines | 2,0 | 1,5 | 1,5 | 1,4 | 1,2 |
| Sols bruns calciques | 2,1 | 1,7 | 1,6 | 1,6 | 1,2 |
| Sols lessivés | 1,8 | 1,7 | 1,4 | 1,3 | 1,1 |
| Sols lessivés glossiques | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,2 |

En ce qui concerne les humines, on observe sensiblement le même type de variations, mais le rapport étudié, minimum pour les sols lessivés proprement dits, augmente pour les sols lessivés glossiques. Dans ces derniers, on trouve, à côté de l'humine d'insolubilisation, beaucoup d'humine résiduelle dont la structure reste proche de celle de la lignine. Les résultats obtenus semblent montrer que la séparation de ces deux formes d'humines n'est pas complète.

Après filtration sur gels Séphadex des différentes fractions humiques solubilisables, nous avons établi pour chaque sol la répartition moyenne pondérée des molécules humiques en fonction de leur taille (tableau 6). La proportion de molécules de taille moyenne ($10.000 < PM < 50.000$) reste faible et ne varie pratiquement pas d'un sol à l'autre. Par contre, à mesure que le milieu devient plus acide, le taux de petites molécules ($PM < 10.000$) diminue tandis que le taux de grosses molécules ($PM > 50.000$) augmente nettement. Les causes de ces variations sont certainement multiples. Tout d'abord, on a montré que, dans les sols lessivés, les petites molécules migrent en profondeur et s'observent au niveau des horizons B et bêta (MOUCAWI *et al.*, 1977). D'autre part, dans les milieux acides à activité biologique réduite, la polymérisation est certainement limitée et, de ce fait, il se forme peu de grosses molécules; ces dernières sont difficilement insolubilisées par suite de la faible teneur du milieu en calcium, argile et hydroxydes libres. Une grande partie reste à l'état dispersable, ce qui n'est pas le cas en milieu saturé. Enfin, en milieu acide, la persistance des molécules humiques à l'état dispersable peut permettre aux processus de condensation (ou de polymérisation) de se poursuivre, ce qui n'est pas forcément le cas après insolubilisation complète.

Parallèlement au fractionnement sur gels Séphadex, nous avons déterminé le rapport Q 4/6 qui est, en principe, d'autant plus faible que le degré de polymérisation est plus élevé. Pour les acides humiques directement dispersables par une solution de soude, nous avons obtenu les résultats suivants :

| | Rendzine | Sol lessivé | Sol lessivé glossique |
|-------|----------|-------------|-----------------------|
| Q 4/6 | 2,4 | 2,4 | 1,7 |

Ces résultats montrent qu'il y a davantage d'acides humiques de poids moléculaire élevé dans la fraction extractible des sols lessivés glossiques.

Enfin, l'acidité carboxylique des substances humiques varie d'un sol à l'autre (tableau 5). Elle est maximum dans les milieux saturés par le calcium et minimum dans les sols lessivés glossiques. Dans ce dernier type de sol, la proportion de structure aliphatique et de fonctions carboxyliques est d'autant plus faible que les molécules humiques ont un noyau aromatique très important.

TABLEAU 6. — Répartition des molécules d'acides humiques en fonction de leur taille dans l'extrait total (moyenne pondérée)

Distribution of the humic acids molecules according to their size in the total extract (weighted average)

| | Rendzine | Sol lessivé | Sol lessivé glossique |
|---|----------|-------------|-----------------------|
| Inclus sur G 50 (PM < 10.000) | 46,6 | 40,9 | 30,5 |
| Inclus sur G 75 (10.000 < PM < 50.000) | 10,8 | 11,7 | 8,9 |
| Exclus sur G 75 (PM > 50.000) | 42,6 | 47,4 | 60,6 |

IV. — CONCLUSION.

On admet généralement que la formation d'humine d'insolubilisation est due à la polymérisation progressive des acides humiques. ALEXANDROVA (1972) a cependant constaté que l'encombrement moléculaire d'acides humiques jeunes, formés aux dépens de débris végétaux, peut être d'emblée très élevé et le rester durant toute la période d'humification.

Dans la séquence étudiée, on observe une insolubilisation des acides humiques de plus en plus faible à mesure que le milieu s'acidifie. Il en est généralement ainsi, mais, dans le cas présent, l'effet de l'abaissement du pH est d'autant plus net qu'il s'accompagne d'une diminution des taux d'argile et de fer libre. L'intensité de l'insolubilisation varie donc d'un sol à l'autre.

La nature des produits insolubilisés varie également en fonction du milieu. Ainsi, en sol saturé en calcium, celui-ci exerce vis-à-vis de l'humus un effet flocculant très net. On observe alors une insolubilisation rapide, mais en grande partie réversible des acides fulviques et humiques formés. Cette flocculation précoce affecte des molécules encore peu évoluées, donc de petite taille, fortement aliphatiques avec de nombreux groupements carboxyliques. Ces observations confirment tout à fait les résultats obtenus par CHOULIARAS (1976). A l'inverse, en milieu partiellement désaturé, les phénomènes d'insolubilisation sont réduits : des molécules de grande taille possédant peu de groupements aliphatiques et de fonctions carboxyliques peuvent persister à l'état dispersable en raison de leur caractère légèrement hydrophile.

Finalement, il s'établit un équilibre entre les propriétés des substances humiques (liées à leur structure et à leur composition) et leur état dans le sol. Cet équilibre est étroitement conditionné par les facteurs du milieu.

Par ailleurs, si l'on compare entre elles les différentes fractions humiques isolées d'un même sol, on voit que les acides humiques liés aux argiles ont à la fois une taille plus petite et une partie aliphatique plus importante que les autres frac-

tions, mais leur forte liaison avec la matière minérale empêche leur extraction directe. Toutes les autres fractions sont semblables en ce qui concerne l'encombrement des molécules et leur degré d'aromaticité. Elles se différencient cependant par leur taux d'acidité carboxylique maximum au niveau des fractions les plus facilement extractibles et minimum au niveau des fractions totalement insolubles. L'insolubilisation progressive des acides humiques conduisant à la formation d'humine n'apparaît donc pas due à une augmentation de taille des molécules, mais dépend d'au moins deux facteurs :

- Un degré de liaison très fort avec la matière minérale du sol, l'humine redevenant dispersable après élimination de celle-ci ;
- Une diminution des propriétés hydrophiles des molécules humiques par suite de leur décarboxylation progressive. L'humine obtenue n'est plus dispersable dans les solutions alcalines, même après élimination de la fraction minérale.

À la suite des travaux d'ANDREUX (1978), on sait que le fer favorise la formation d'humine d'insolubilisation dont une grande partie reste inextractible après élimination du fer par le dithionite de sodium. Dans les sols étudiés, le taux d'humine totalement inextractible semble lié à leur richesse en fer libre. Ce dernier pourrait agir en provoquant une décarboxylation partielle des acides humiques, comme cela a déjà été observé pour les acides aminés (MAYAUDON *et al.*, 1973).

Bibliographie

- ALEXANDROVA L. (1972). — Study on the humification of plant residues and of the nature of newly formed humic acid. *Soviet Soil Sci.*, 4, 429-437.
- ANDREUX F. (1978). — Etude des étapes initiales de la stabilisation physico-chimique et biologique d'acides humiques modèles. Thèse Doct. ès Sciences. Univ. Nancy-I, 161 p.
- CHOULIARAS N. (1976). — Evolution de la matière organique dans une rendzine. Thèse Docteur-Ingénieur, Univ. Nancy-I, 109 p.
- DUCHAUFOR Ph. (1973). — Action des cations sur les processus d'humification. *Science du Sol*, 3, 151-161.
- DUCHAUFOR Ph. et JACQUIN F. (1966). — Nouvelle recherche sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. *Bull. E.N.S.A. Nancy*, 8, 1, 3-24.
- DUCHAUFOR Ph. et JACQUIN F. (1975). — Comparaison des processus d'humification dans les principaux types d'humus forestiers. *Science du Sol*, 1, 29-36.
- JACQUIN F. (1963). — Contribution à l'étude des processus de formation et d'évolution de divers composés humiques. Thèse Doct. ès-Sciences, Univ. Nancy, 156 p.
- JAMBU P. (1971). — Contribution à l'étude de l'humification dans les sols hydromorphes calciques. Thèse Doct. ès-Sciences, Univ. Poitiers, 207 p.
- KHAN S. (1971). — Distribution and characteristics of organic matter extracted from the black solonchic and black chernozemic soils of Alberta : the humic acid fraction. *Soil Science*, 112, 6, 401-409.
- MARTIN J.-P. et HAIDER K. (1971). — Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Science*, 111, 1, 54-63.
- MAYAUDON J., EL HALFAWI M. et BATISTIC L. (1973). — Oxidoreductive degradation of D, L-3 (3-4 dihydroxyphenyl) alanine by soil minerals and clays. *The Journ. of Soil Science*, 24, 2, 182-192.
- MOUCAWI J. (1981). — Recherches sur l'évolution de la matière organique dans les sols des plaines atlantiques. Thèse Doctorat ès Sciences Naturelles, Univ. Poitiers, 176 p.
- MOUCAWI J., JAMBU P., DUPUIS T. et DUCLOUX J. (1977). — Nature et origine de la matière organique des horizons bêta des sols lessivés sur substratum calcaire de la Plaine poitevine. *Science du Sol*, 4, 245-251.
- PERRAUD A., NGUYEN KHA et JACQUIN F. (1971). — Essai de caractérisation des formes de l'humine dans plusieurs types de sols. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272, série D, 1594-1597.
- POSNER A. (1966). — The humic acids extracted by various reagents from a soil. Part I : Yield, inorganic components and titration curves. *Journ. Soil. Sci.*, 17, 65-78.
- POSNER A., THENG B. et WAKE J. (1968). — The extraction of soil organic matter in relation to humification. 9th Intern. Congr. Soil Sci. Adelaide (Australia). *Trans.*, 111, 153-162.
- SAKUN N. (1942). — The interaction of humate with the mineral part of the soil. *Pochvoedenie*, 8.
- VEDY J.-C. (1973). — Relation entre le cycle biogéochimique des cations et l'humification en milieu acide. Thèse Doctorat ès-Sciences, Univ. Nancy, 131 p.

SUMMARY

STUDIES ON THE DEGREE OF CONDENSATION OF HUMIC ACIDS AND HUMINS OF LOAMY SOILS, IN ATLANTIC CLIMATE

Humification is studied in A₁ or A₂ horizons of loamy soils distributed according to a sequence of evolution. This sequence includes successively: calcareous soils, calcic soils, leached soils (brunic luvisol) and degraded leached soils (glossic luvisols).

The different fractions of humic acids successively extracted from the same soil after specific treatments, are very similar in regard to the molecular size and the proportion of aromatic structures (Tables 3 and 4). However, the humic acid molecules extracted by sodium hydroxide after an HCl-HF treatment are more aliphatic and smaller than directly extractible humic acid molecules. Consequently they would have been dispersed without treatment in sodium hydroxide solutions; it is not the case: they are strongly bind to clay minerals.

On the other hand, for all the different fractions of humic acids extracted from the soil with sodium hydroxide the carboxylic acidity ratio is the same but this ratio is higher for the humic acids extracted by sodium pyrophosphate (Table 5).

From a soil to another the humification ratio and insolubilization ratio of humic substances are decreasing with the pH (Table 2). In calcareous soils the flocculation of humic substances is premature; it affects the humic molecules having a little size, an important aliphatic fraction and numerous carboxylic groups.

On the contrary, in acid soils such as glossic luvisols where flocculation of the humic substances is reduced, the humic acids having a large size, and few carboxylic groups are persisting in a dispersable state.

The irreversibly insoluble humin is not necessarily formed of larger molecules than those of humic acids. The insolubility in alkaline solutions of this humin would be related to its low carboxylic acidity ratio. It seems that iron participates to humin formation by decarboxylation of humic acids.

2009 l'Etude du Sc