

# **Etude hydro-chimique saisonnière dans trois sols acides :**

## **Composition des eaux gravitaires et des solutions extraites à pF 4,4**

**Martine BONNE, Francis ANDREUX  
Jean-Claude VEDY et Bernard SOUCHIER**

Centre de Pédologie biologique, C.N.R.S.

B.P. 5, 54501 Vandœuvre Cedex

---

### SOMMAIRE

*La composition chimique des eaux gravitaires et des solutions extraites à pF 4,4 est étudiée saisonnièrement dans les horizons supérieurs de trois sols acides, et permet de mettre en évidence des caractéristiques organiques et minérales propres à chaque type de solution, et à chaque type de pédogénèse.*

*Bien que l'interprétation des mesures hydrochimiques dans les sols soit délicate (compte tenu de l'effet résultant altération-cycle biologique), une discussion concernant certaines tendances de fonctionnement caractéristique de chaque sol est engagée.*

### INTRODUCTION.

La fraction soluble des litières fraîches représente 1 à 2 % de la matière organique (KAURICHEV *et al.*, 1963 ; BRUCKERT, 1970), et se compose, pour l'essentiel, d'un mélange d'hydrates de carbone et de composés acides-aliphatiques, aromatiques et aminés.

Pour certains auteurs, les acides aliphatiques joueraient le plus grand rôle dans l'altération des minéraux du sol (MUIR *et al.*, 1964 ; GINZBOURG *et al.*, 1966 ; BRUCKERT, 1970) ; pour d'autres, ce rôle reviendrait aux composés aromatiques de type phénolique (BLOOMFIELD, 1957 ; COULSON *et al.*, 1960 ; DAVIES, 1971 ; PETERSON, 1976). Cependant, la solution du sol renferme également une proportion non négligeable de polycondensats anioniques de faible encombrement moléculaire d'origines végétale et microbienne (BETREMIEUX, 1951 ; BLOOMFIELD, 1953 ; LOSSAINT, 1959 ; KAURICHEV *et al.*, 1963 ; BRUCKERT, 1970 ; BOUDOU, 1977 ; BERTHELIN, 1976). Ces produits, comparables aux acides fulviques, ont parfois été considérés comme les agents primordiaux de l'altération (SAPEK, 1971).

Des travaux expérimentaux semblent plutôt établir que l'altération des réseaux cristallins serait due aux acides organiques simples hydrosolubles, de pk faible, et essentiellement aux monomères complexants (VICENTE et ROBERT, 1977), tandis que le transport des éléments extraits des minéraux serait assuré par des polycondensats de pk plus élevé, et à pouvoir complexant beaucoup plus modéré (KONONOVA *et al.*, 1964 ; PONOMAREVA et RAĞIMZADE, 1969 ; KOMADA et SCHNITZER, 1972 ; SCHNITZER et KODAMA, 1972).

Les données analytiques ont amené de nombreux auteurs à envisager l'existence d'une altération par les composés organiques localisés dans l'eau des micropores du sol, au voisinage immédiat des minéraux et de la rhizosphère des végétaux (BOUDOU, 1977 ; VEDY et BRUCKERT, 1979 ; ZUNINO *et al.*, 1977 ; VICENTE et ROBERT, 1981). Ceci peut impliquer que cette eau présente une composition différente de celle des eaux gravitaires, soumises à dilution par les pluies, ou au contraire rechargées en éléments minéraux par le jeu de la mobilisation biologique (JUSTE, 1970).

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude comparative de la composition organique et minérale des eaux en fonction de leur mobilité dans le sol, c'est-à-dire les eaux gravitaires, donc à circulation rapide, et les eaux plus fortement retenues au contact des minéraux, obtenues par extraction à pF 4,4.

Selon de nombreux auteurs (SCHOFFIELD, 1935 ; HILLEL, 1974 ; ARANYOSSY, 1978 ; BOURRIE et PEDRO, 1979), on peut distinguer dans les sols deux compartiments rigoureusement définis par leur potentiel matriciel :

1. Le compartiment gravitaire (circulant dans la macroporosité du sol sous l'effet de la pesanteur ;  $pF < 2,7$ ).

2. Le compartiment des eaux d'énergie libre inférieure à la capacité de rétention ( $2,7 < pF < 4$ ).

En fait, nous avons extrait l'ensemble des solutions contenues dans les sols prélevés jusqu'à pF 4,4. Dans un certain nombre de cas, que nous préciserons ultérieurement, nous avons donc un mélange des deux compartiments dans des proportions variables.

Cette difficulté n'empêche pas de dégager au moins des tendances quant aux différences de composition entre les deux types d'eau.

Une seconde difficulté réside dans la différence de comportement hydrique des trois sols : les solutions extraites systématiquement à pF 4,4 ne sont pas rigoureusement comparables. Cependant, ainsi que nous l'avons précisé précédemment, cet inconvénient n'empêche pas de pouvoir dégager certaines tendances caractéristiques des solutions de chaque sol.

Une autre difficulté est à signaler : il s'agit du raisonnement qui consiste à comparer l'eau de gravité recueillie au cours d'épisodes saisonniers définis (obtenue par lysimétrie) avec des solutions extraites à pF 4,4 en fin du même épisode (extraction par compaction d'échantillon de sol), dont nous préciserons plus loin les conditions. Là encore, cette comparaison n'a pas la prétention d'établir, si ce n'est très globalement, les variations réelles de concentration entre l'eau circulante et l'eau retenue.

Compte tenu de ces difficultés, notre travail s'est limité à établir par mesure, tant des volumes d'eau que des concentrations en solutés, des tendances caractéristiques de l'eau circulante et de l'eau peu mobile, en relation avec la pédogenèse de chaque sol.

Les sols étudiés sont représentatifs de trois types de pédogenèse organique acide largement répandus sous forêt de plaine (plateau lorrain) et de basse montagne (Vosges) : sol brun acide et podzol (milieu aéré) pseudogley podzolique (milieu engorgé).

L'enregistrement comparé des variations de composition dans les différentes solutions devrait permettre de mieux comprendre à la fois des processus d'altération par les composés organiques et les phénomènes de transfert de matière.

## I. — MATERIEL ET METHODES.

### A. — MATERIEL.

#### 1. Les stations :

a) Milieu aéré de basse montagne (Vosges gréseuses : altitude 500 m) :

— SOL BRUN ACIDE (SBA) : Station d'Housseras, sous sapinière-hêtraie à *Festuca sylvatica*, et sur grès triasique, dit grès intermédiaire, à 10 % d'argile et 8‰ de fer libre. L'humus est un mulh acide dont le taux d'humification (BRUCKERT et al., 1978) est de 77 %.

— **PODZOL HUMO-FERRUGINEUX (PHF)** : Station de Biffontaine, sous plénière à *Calluna vulgaris* et *Vaccinium myrtillus*, et sur grès vosgien à 4-5 % d'argile et 1 à 3 % de fer libre. L'humus est un mor (C = 16 %, N = 0,54 %, C/N = 30), dont le taux d'humification est de 38 %.

b) **Milieu d'hydromorphologie temporaire** en plaine lorraine (altitude 236 m) :

— **PEU-DOGLEY PODZOLIQUE (PSGP)** : Station de Vitrimont, sous chênaie hygrocide à *Molinia caerulea*, *Calluna vulgaris*, *Leucobrium glaucum* et *Deschampsia flexuosa*. L'humus est un hydromoder, dont le taux d'humification est de 46 % (C = 13 %, N = 0,60 %, C/N = 22).

## 2. Les lysimètres et le dispositif d'extraction :

Chaque station est équipée d'une série de six microlysimètres en chlorure de polyvinyle, de 10 cm de diamètre interne, enfoncés à force dans le sol afin d'en conserver au maximum la structure originelle, jusqu'à une profondeur correspondant aux horizons A<sub>1</sub>.

Les solutions extraites à pH 4,4 sont obtenues au laboratoire par une presse type Richards (RICHARDS, 1940) fonctionnant sous membrane semi-perméable et sous pression initialement fixée à 25 bars (pH 4,4).

## B. — ANALYSE CHIMIQUE GLOBALE DE LA SOLUTION.

### 1. Purification :

Pour éliminer les suspensions éventuelles, on traite les solutions par filtrations successives, sur filtres microporeux de porosité décroissante allant de 2 μ à 0,05 μ.

### 2. Analyse élémentaire :

**Carbone** : dosage en phase liquide par combustion en four fermé et chromatographie en phase gazeuse (analyseur CARLO ERBA, TCM).

**Azote** : **Azote ammoniacal et nitrique** par distillations successives du même échantillon (STEVENSON et al., 1967) en présence respectivement de tampon borate (pH 8,8) et d'alliage de Dewarda. **Azote organique** : après minéralisation sulfurique du résidu des deux distillations précédentes, on procède à une troisième distillation en présence d'un excès de lessive de soude. **Azote total** = azote ammoniacal + azote nitrique + azote organique.

**Les éléments métalliques** sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique (analyseur TECHTRON AA<sub>3</sub>).

### 3. pH et différentes formes d'acidité :

Dosage des acidités libre et totale par titration automatique en continu (ROUILLER et al., 1980). L'acidité libre est directement mesurée sur la solution non décationisée. Elle rend compte de l'activité (protons d'origine organique et minérale et Al<sup>3+</sup> essentiellement). L'acidité totale est mesurée après décationisation de la solution (résine DOWEX 50 W × 8 forme H<sup>+</sup>).

### 4. Dosages colorimétriques des groupements fonctionnels :

On a caractérisé essentiellement :

- les acides aminés : colorimétrie à la ninhydrine, par référence à un étalon de leucine (MOORE et STEIN, 1954) ;
- les sucres réducteurs : méthode à l'antrone (BRINK, 1960, modifiée GALLALI, 1972 ; GUCKERT, 1973) par référence à un étalon de glucose ;
- les fonctions phénoliques réductrices (diphénols libres) : méthode de LOWRY (réactif de Folin et Denis) par référence à un étalon d'acide protocatéchique.

## 5. Identification des acides organiques aliphatiques par chromatographie en phase gazeuse :

Chromatographe 5750 G HEWLETT PACKARD.

Gaz vecteur : Azote U. Débit constant : 20 ml/minute.

Séparation des acides préalablement estérifiés par le B.S.A. (NO bi-triméthylsilyl acétamide).

## II. — RESULTATS ET INTERPRETATION.

### A. — COMPOSITION ANNUELLE MOYENNE DES EAUX GRAVITAIRES A LA BASE DES HORIZONS A<sub>1</sub> (tableau 1).

Dans les eaux gravitaires des trois sols, le pH est peu discriminant de la station. L'élément dont la concentration moyenne annuelle est la plus élevée est le carbone. De plus, sa concentration dans les eaux des deux sols podzolisés dépasse 5 fois celle du sol brun acide, qui, par contre, est plus concentrée en ions Ca et Mn. Dans les eaux des deux sols podzolisés, le potassium est nettement prédominant. A ce stade de l'étude, les résultats globaux ne rendent compte que du fer à l'état de traces, aussi bien pour les milieux podzolisés, à pH voisin de 4, que pour le sol brun acide. Les teneurs en aluminium sont plus significatives et un peu plus élevées, par contre, dans le sol brun acide.

TABLEAU 1. — *Composition moyenne et amplitude globale des fluctuations saisonnières (au niveau de l'horizon A<sub>1</sub>) des eaux gravitaires*

*Mean composition and average amplitude of the seasonal fluctuations of the gravity waters*

	C	K	Ca	Mn	Fe	Al	pH
S.B.A.	1,28	0,14	0,22	0,05	0,00	0,11	4,18
	30	94	46	63	-	64	5
P.H.F.	6,90	0,13	0,02	tr.	0,01	0,08	3,46
	45	47	83	-	48	45	6
PSG.P.	7,32	0,16	0,10	0,00	0,02	0,09	4,0
	46	60	66	-	52	28	6

Chiffres en caractères gras : millimoles L<sup>-1</sup>.

Chiffres en italiques :  $\sigma$  = écart type en %.

TABLEAU 2. — Valeurs caractéristiques des paramètres hydriques des horizons A<sub>1</sub>.  
Humidité actuelle et humidité résiduelle après extraction (en % du poids du sol  
sec à 105 °C)

Characteristic values of the hydric parameters of the A<sub>1</sub> horizons

		Eté		Chute des feuilles		Hiver		Printemps	
		HA	HR	HA	HR	HA	HR	HA	HR
S.B.A.	CR 28	24	18	36	20	36	19	27	20
	HF 23								
P.H.F.	CR 59	86	37	79	34	99	37	82	34
	HF 38								
PSG.P.	CR 121	111	42	153	38	127	37	124	44
	HF 52								

CR = capacité de rétention.

HF = humidité au point de flétrissement permanent.

HA = humidité actuelle.

HR = humidité résiduelle.

## B. — COMPARAISON SAISONNIERE DES EAUX GRAVITAIRES ET DES SOLUTIONS EXTRAITES A pF 4,4.

La chronologie des prélèvements saisonniers a été la suivante : 4 intervalles de prélèvement d'eaux gravitaires (percolats hebdomadaires cumulés) séparés par 4 extractions d'eaux sur sol frais (indiquées par une flèche verticale sur le schéma ci-dessous :

ETE                    ↑ CHUTE DES FEUILLES ↑                    HIVER                    ↑ PRINTEMPS ↑

La nature des eaux extraites par compression de l'échantillon de sol dépend de l'humidité actuelle du sol prélevé (HA) par rapport à sa capacité de rétention, humidité après pF 2,7 (CR) et par rapport à son humidité au point de flétrissement permanent à pF 4,2 (HF).

Les valeurs repères CR et HF et les humidités actuelle (HA) et résiduelle (HR) après extraction à pF 4,4 sont données au tableau 2. Ainsi, lorsque  $HA > CR$ , on extrait les eaux extraites à pF 4,4 mélangées suivant des proportions variables que l'on peut calculer avec les eaux gravitaires (tableau 3).

TABLEAU 3. — *Teneurs effectives en eaux capillaires des solutions extraites par pression à pF 4,4*

*Actual contents in little mobile water of the extracted solutions from pressing soils (as a percentage of the seasonal volume)*

	Eté	Chute des feuilles	Hiver	Printemps	$\% \frac{\sigma}{\bar{x}}$
S.B.A.	100	50	53	100	38
P.H.F.	45	56	35	45	19
PSG.P.	100	72	93	96	14

$\sigma$  = coefficient de variation.

Il convient de noter que la comparaison dans chaque intervalle de temps se fera entre la phase circulante, gravitaire, résultant d'une mesure cumulée, et la phase capillaire, plus stationnaire, mais obtenue par une seule mesure instantanée.

### 1. Résultats (figures I et II) :

— SOL BRUN ACIDE (figures I et II) :

Le compartiment des solutions extraites à pF 4,4 enregistre des variations saisonnières certes très importantes, mais vraisemblablement plus fortes en réalité qu'il n'y paraît, par suite du mélange à environ 50 % avec les eaux gravitaires, plus diluées aux deux prélèvements de chute des feuilles et d'hiver.

Les fortes concentrations en solutions extraites à pF 4,4 estivales sont à rapprocher du fait de l'extraction, pour ce prélèvement, d'eaux uniquement capillaires, qui sont donc réellement 4 fois plus concentrées que les eaux gravitaires. Si on corrige

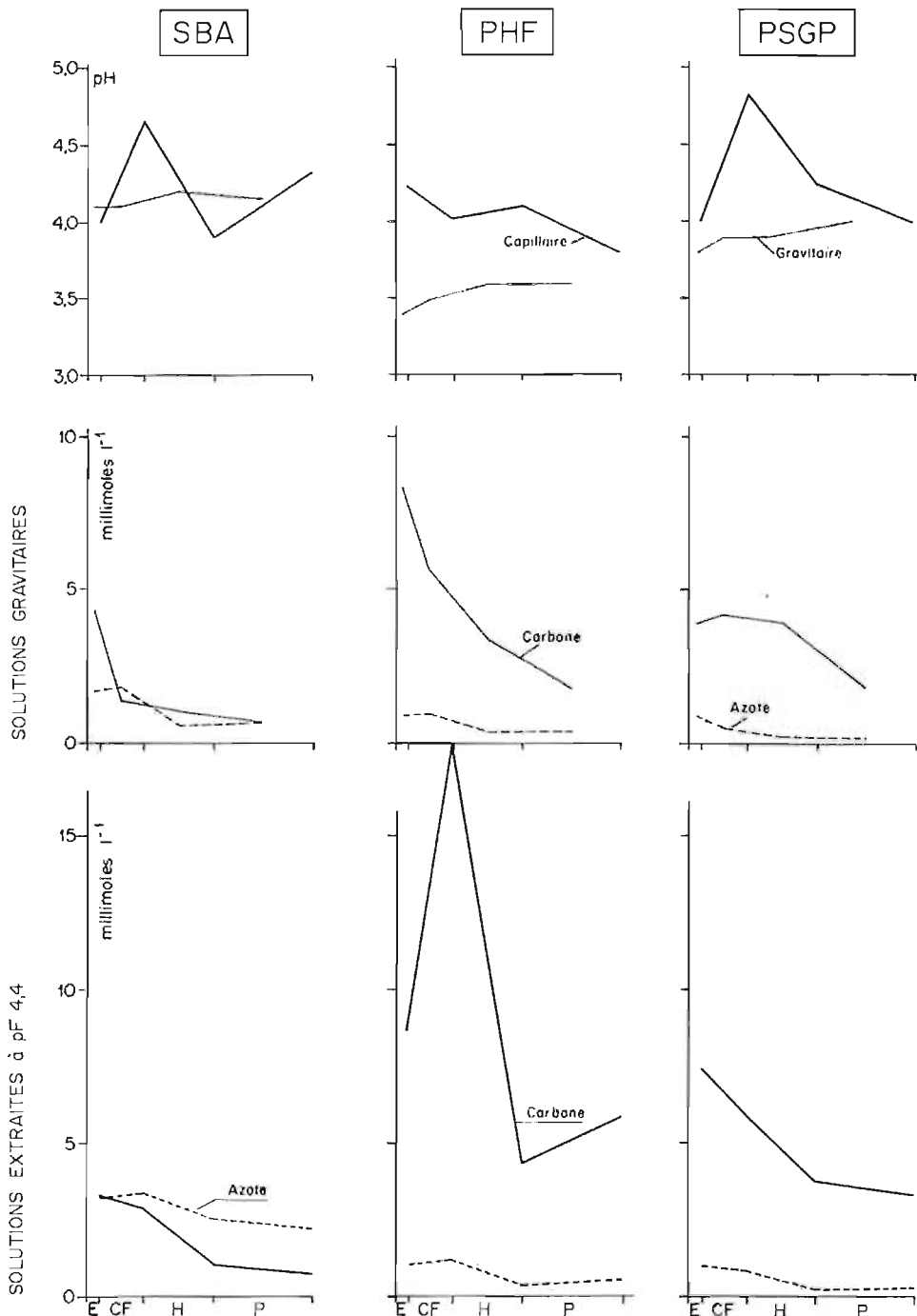


FIGURE I. — Variations saisonnières du pH et des teneurs en carbone et azote des solutions extraites à pF 4,4 et des eaux gravitaires des trois sols

Seasonal variations of the pH and concentrations in carbon and nitrogen in capillary and gravity solutions

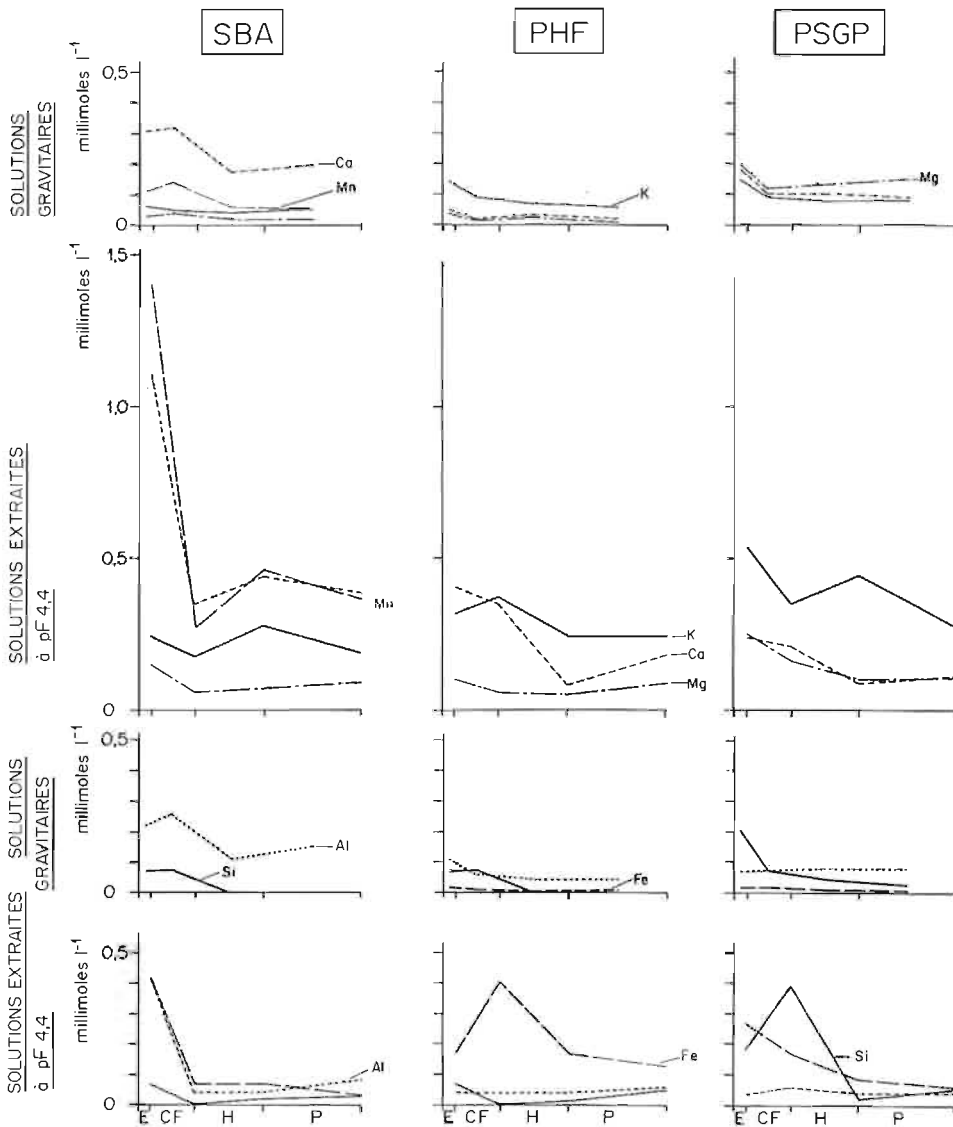


FIGURE II. — *Composition saisonnière en éléments minéraux*  
*Seasonal composition of solutions in metals*

approximativement les prélèvements suivants, chute des feuilles et hiver, de l'effet de dilution, on retrouve un rapport réel de concentration eaux capillaires/eaux gravitaires de l'ordre de 2 pour Ca<sup>++</sup>, 3 pour K<sup>+</sup> et Mn<sup>++</sup>. Au printemps, le rapport eaux capillaires/eaux gravitaires tendrait à diminuer : 1 pour Ca<sup>++</sup>, 2 pour K<sup>+</sup> et Mn<sup>++</sup>.

Au total, les concentrations ioniques gravitaires restent généralement nettement inférieures pour tous les éléments organiques ou minéraux, hormis pour l'aluminium où le phénomène inverse s'observe pour 3 prélèvements sur 4, et pour le carbone, peu différent entre les deux compartiments.



L'ordre relatif des concentrations est le même dans les deux compartiments pour les alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{++}$ ) par rapport aux alcalins ( $\text{K}^+$ ), mais, par contre, Mn et Fe sont relativement bien représentés dans le compartiment extrait à pF 4,4 et Al dans le compartiment gravitaire.

— **PODZOL HUMO-FERRUGINEUX** (figures I et II) :

Comme pour le sol brun, les solutions extraites à pF 4,4 sont plus riches en tous éléments, excepté l'azote et l'aluminium, que le compartiment gravitaire. Il faut de surcroît rappeler que, dans ce sol, ces eaux extraites à pF 4,4 renferment en moyenne 40 à 50 % d'eaux gravitaires. Cela signifie que le **gradient de concentration observé** pour tous les éléments organiques et minéraux eaux capillaires > eaux gravitaires est en réalité plus marqué qu'il n'y paraît. Les graphiques de la figure I indiquent, **pour le carbone**, un rapport apparent de concentration eaux capillaires/eaux gravitaires peu différent de 2, sauf en été, où les concentrations sont voisines (comme dans le sol brun acide d'ailleurs). Une rapide évaluation pour un mélange des deux types d'eaux à 50 % conduit à un rapport réel des concentrations eaux capillaires/eaux gravitaires de 3. La même remarque est valable pour K, Ca, Fe surtout, et, dans une moindre mesure, pour Si.

**Par opposition au sol brun acide**, il convient de souligner le régime de pH plus uniforme ; la **forte dominance** du carbone soluble sur l'azote, notamment dans les solutions extraites à pF 4,4, et à des teneurs très variables (entre 4 et 20 millimoles  $l^{-1}$ , contre 1 à 3 dans le sol brun acide) enfin, l'ordre  $\text{K} > \text{Ca}$ , inverse du sol brun acide.

— **PSEUDOGLEY PODZOLIQUE** (figures I et II) :

On observe encore le gradient eaux capillaires > eaux gravitaires, mais les différences entre les deux compartiments sont moins marquées que dans les autres sols, car la dilution par les eaux gravitaires est moindre (tableau 3). La prédominance des teneurs en carbone sur l'azote, et de K sur Ca, rappelle le milieu podzol.

Les variations importantes de pH, par contre, sont du même ordre que celles du sol brun acide.

On retrouve, comme dans les deux autres sols, un très fort gradient pour le fer, solutions extraites à pF 4,4 >> eaux gravitaires.

Des teneurs relativement élevées en silicium paraissent spécifiques de ce milieu engorgé.

## 2. Interprétation :

Les distinctions entre eaux gravitaires et solutions extraites à pF 4,4, généralement plus concentrées, sont donc, pour les trois sols, nettement établies par les résultats précédents des mesures saisonnières.

a) Pour les trois sols étudiés, à l'**interface minéraux-eaux capillaires**, les concentrations ioniques des ions les plus mobiles :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et en fer, sont maximum, associées à des teneurs généralement plus élevées en carbone soluble. **Dans la phase gravitaire**, par contre, les concentrations en protons libres et/ou en ions aluminieux sont plus élevées. On ne peut donc pas attribuer les gradients de concentration entre les deux compartiments qu'à des phénomènes de simple dilution.

Pour l'aluminium notamment, on peut émettre plusieurs hypothèses, telles que la mise en solution, dans la phase gravitaire, d'ions  $\text{Al}^{+++}$  échangeables, fixés sur une phase argileuse très fine, voire une phase amorphe, en migration dans l'eau. L'acidité gravitaire pourrait être rapprochée de cette solubilisation d'ions  $\text{Al}^{+++}$  ou bien encore de l'ionisation de composés organiques.

b) **Entre les trois sols étudiés**, l'analyse des deux compartiments met en évidence des divergences importantes de fonctionnement saisonnier.

— Les concentrations élevées en ions alcalins, alcalino-terreux et en manganèse, et les variations très fortes depuis un maximum estival jusqu'à un minimum relatif de printemps caractérisent les solutions extraites à pF 4,4 du sol brun acide, où on enregistre également des variations fortes de pH;

— Les trois éléments, Al, Fe, Si, différencient nettement les trois milieux : importance relative en Al dans les eaux gravitaires du sol brun acide; présence du fer en teneur relativement élevée (par rapport au fer libre) dans les solutions extraites à pF 4,4 des sols podzolisés; variations significatives des teneurs en silicium soluble dans les solutions extraites à pF 4,4 du milieu acide à hydromorphie temporaire (pseudogley podzolique).

Les divergences de composition minérale sont donc indéniables, mais leur interprétation est délicate, faisant intervenir l'altération proprement dite des minéraux (eaux capillaires) et les cycles biologiques (K, Ca, Mn), dont les effets se feraient plutôt sentir au niveau des eaux gravitaires.

Il convient en outre de distinguer les cations basiques, d'une part, et les éléments acides ou amphotères (Al, Fe), d'autre part, qui ne participent pas aux cycles biologiques.

L'importance relative du carbone et de l'azote est également significative :

— **Des teneurs relatives élevées en azote** sont observées dans les eaux du sol brun acide, avec même, prédominance de l'azote sur le carbone dans les eaux capillaires ;

— **Des teneurs élevées en carbone soluble** sont la règle dans les solutions extraites à pF 4,4 et dans les eaux gravitaires des sols podzolisés, trois à quatre fois supérieures à celles du sol brun acide, et surtout, forte dominance du carbone par rapport à l'azote.

### C. — VARIATIONS COMPAREES DES COMPOSES CARBONES, PHENOLS ET SUCRES SIMPLES ET ACIDES ORGANIQUES ALIPHATIQUES (figure III).

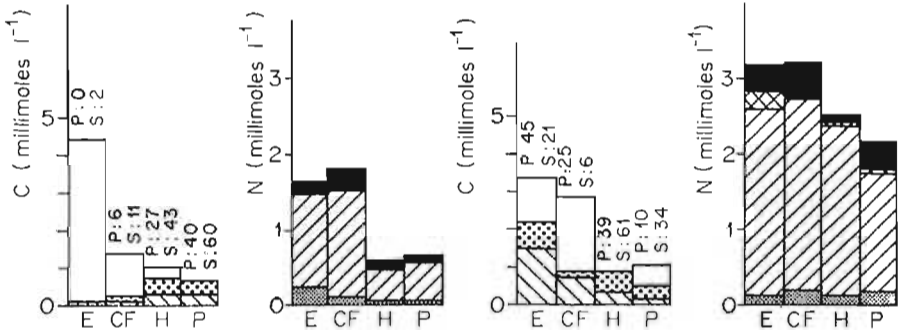
Dans cette étude comparative encore très globale, nous n'avons dosé ici que les composés phénoliques libres et les sucres simples. Les Acides Organiques Aliphatiques, lorsqu'ils sont présents, sont décelés à l'état de traces. Le reste du carbone total étant combiné dans des édifices macromoléculaires, certes, encore solubles, mais de structure déjà complexe de polycondensats (BOUDOU, 1977).

Les sucres simples et composés phénoliques libres ne représentent très généralement qu'une fraction minoritaire du carbone total en solution, sauf dans le sol brun acide, et dans les eaux gravitaires de printemps des trois sols, où les sucres dominent et représentent, avec les composés phénoliques simples, de 55 à 100 % du carbone total.

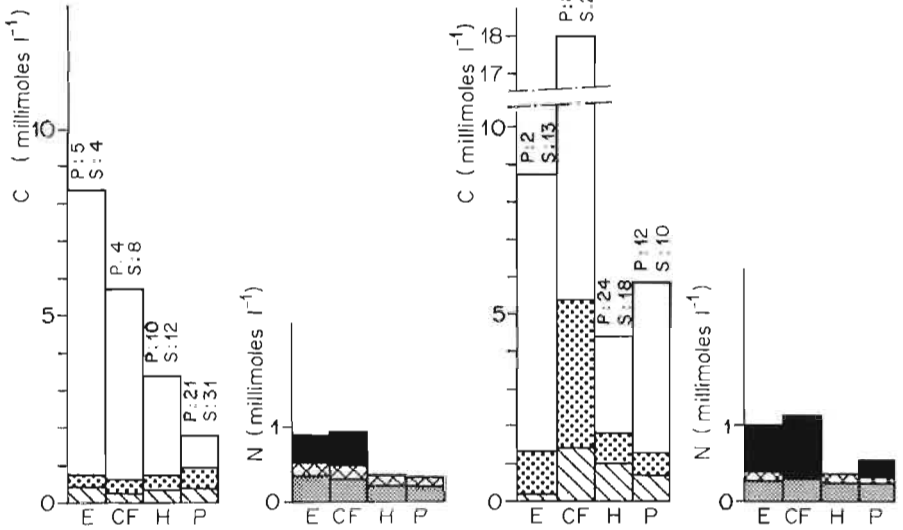
**Le sol brun acide** se distingue donc par une teneur en carbone plus faible que celle des deux autres sols, et par la composition de ses eaux extraites à pF 4,4 où les composés simples, phénols souvent plus abondants que les sucres, représentent de 30 à 100 % du carbone soluble.

**Dans les sols podzoliques**, les composés simples sont généralement nettement minoritaires (excepté dans les eaux gravitaires du pseudogley podzolique, prélèvement de printemps) : 50 % au plus dans le podzol, avec des proportions appréciables de phénols libres, et de 0 à 30 % dans le pseudogley podzolique, où dominent donc largement les polycondensats.

SBA



PHF



PSGP

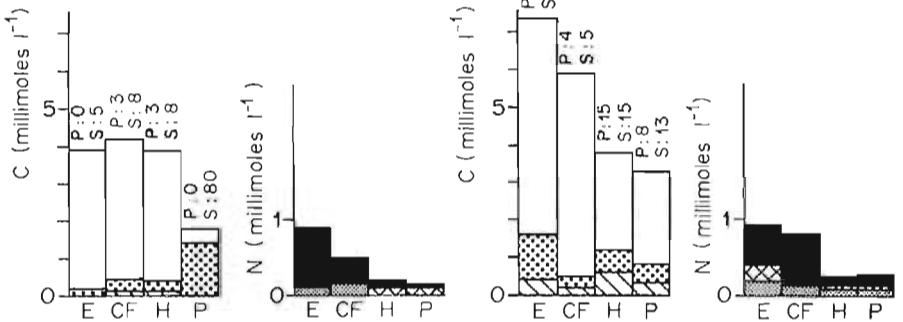


FIGURE III. — Formes de l'azote et du carbone dans les deux types de solutions (gravitaires et extraites à pF 4,4)

Seasonal repartition of gravity and capillary solutions in the different kinds of carbon and nitrogen

E : Eté / Summer. CF : Chute des feuilles / Fall. H : Hiver / Winter. P : Printemps / Spring.

- 1. Azote combiné.
- 2. Azote aminé.
- 3. Azote nitrique.
- 4. Azote amoniacal.
- 5. Carbone organique non identifié.
- 6. Carbone des sucres réducteurs.
- 7. Carbone phénolique.

#### D. — VARIATIONS DES FORMES CHIMIQUES DE L'AZOTE (figure III).

L'azote, contrairement au carbone, est généralement impliqué en majorité dans des fractions simples minérales ( $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ ), et aminées. C'est la règle très générale pour le sol brun acide qui contient de 2 à 3 fois plus d'azote soluble que les autres sols, en grande majorité sous forme nitrique (70 à 80 % de l'azote total).

Dans les sols podzolisés, l'azote ammoniacal peut être relativement beaucoup plus abondant, mais ce sont les formes d'azote dit « combiné », non identifié, qui représentent plus de 60 % de l'azote soluble en été et à la chute des feuilles, et qui sont à rapprocher des polycondensats évoqués précédemment. Les formes simples de l'azote sont donc dans l'ensemble relativement plus abondantes que les composés carbonés simples et le contenu azoté ne diffère guère entre eaux capillaires et eaux gravitaires.

#### E. — INTERPRETATION.

L'interprétation des variations saisonnières des composés organiques rend au moins partiellement compte de l'activité biologique et de la réactivité des supports minéraux des différents milieux. Le devenir du carbone et celui de l'azote dans les deux solutions gravitaires et extraites à pH 4,4 sont complémentaires, et traduit assez nettement les phases de minéralisation ( $\text{NO}_3^-$ ) et de polycondensation.

Les produits simples gravitaires proviennent, pour l'essentiel, de l'héritage par pluvio-lessivage des litières qui, ainsi, explique l'augmentation hivernale et printanière du taux de sucres et de phénols libres dans tous les sols.

Quel est ensuite le devenir de ces produits ? Ils seront partiellement (1) minéralisés (surtout dans le sol brun acide) ; (2) réorganisés (biomasse bactérienne), et plus ou moins rapidement polycondensés ; (3) fixés sur les supports minéraux argileux au contact de la phase capillaire (HANRION et TOUTAIN, 1979).

Les produits simples des solutions extraites à pH 4,4, outre les derniers cités (3), seraient plutôt imputables à l'activité bactérienne, concentrée dans la phase capillaire, notamment dans les sols actifs brunifiés, tout particulièrement en été. Ces produits de néoformation bactérienne seraient alors minéralisés et/ou polycondensés par voie microbienne ou chimique, et pourraient ainsi passer dans la phase gravitaire. La minéralisation du carbone sous forme  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCO}_3^-$  n'est guère décelable en milieu acide, mais, par contre, la mise en évidence d'une nitrification très active dans le sol brun révèle que la minéralisation des composés organiques y domine largement, et concerne les deux compartiments.

La polycondensation paraît s'exprimer plus également dans les trois milieux. Peut-être est-elle, en définitive, prépondérante dans la phase circulante, soit directement, soit par passage des eaux capillaires aux eaux gravitaires ? Les formes combinées de l'azote, notamment dans le Podzol et le Pseudogley Podzolique, peuvent résulter de réactions entre polyphénols et protéines :

Il convient de retenir la double origine, héritée (litières) et néoformée, des produits simples, sucres et polyphénols, qui explique leur abondance dans les solutions extraites à pH 4,4 du sol brun acide, en relation avec l'activité biologique en été, et l'augmentation de leurs teneurs dans les eaux gravitaires, plus ou moins longtemps après la chute des feuilles et des aiguilles, notamment dans les sols podzolisés.

Leur action dans l'altération n'est sans doute pas indépendante de leurs origine, et des travaux ultérieurs s'imposent pour comparer leur nature dans les deux compartiments.

Les produits simples peuvent passer d'une phase à l'autre, notamment par fixation ou désorption sur les supports argileux, et surtout, ils peuvent donner naissance, par des processus directs (chimiques) ou indirects (biologiques) à des composés plus polycondensés, dont l'abondance est réglée par la quantité de sites disponibles

sur les supports minéraux argileux amorphes, ainsi que par la nature et la concentration des ions en présence dans la solution.

Dans ces sols à faible activité biologique, où leur production n'est pas compensée par une minéralisation intense, ces composés contribuent à assurer la migration des éléments minéraux et plus particulièrement du fer et de l'aluminium.

De cette discussion, il ressort que les composés organiques simples (sucres et composés phénoliques) et les composés polycondensés méritent d'être étudiés en détail, en fonction non seulement du type de pédogenèse, mais également du compartiment, capillaire ou gravitaire.

Les modes de liaison organo-minérales auxquelles ils donnent lieu au cours de l'altération et du transport de matière sont à préciser également.

Hormis les composés phénoliques et les sucres, la part des composés simples, du type aliphatique notamment, paraît, au moins quantitativement, peu importante.

### III. — CONCLUSIONS GENERALES.

On sait toute l'importance des épisodes de drainage saisonniers, sur la différenciation des sols et la pédogenèse en général.

**Quel que soit le type pédogénétique du sol, et l'importance apparente de la matière organique dans son évolution**, le schéma général de fonctionnement du sol fait intervenir :

1. L'action directe de la matière organique soluble ou pseudosoluble, issue des litières et autres retombées biologiques, qui va percoler saisonnièrement par les eaux gravitaires avant d'être plus ou moins rapidement biodégradée, et, pour une autre part, s'immobiliser dans la phase capillaire (adsorption sur les minéraux en cours d'altération (BLOOMFIELD, 1953, 1957 ; DAVIES, 1971 ; PETERSON, 1976 ; BOUDOU et al., 1978).

2. L'action des composés du métabolisme microbien (à partir de l'utilisation énergétique des substrats carbonés), bicarbonates et métabolites de toutes natures, concentrés dans le compartiment capillaire (BERTHELIN, 1976).

Ces derniers composés sont sans doute plus directement responsables de l'altération et de l'hydrolyse des minéraux qui libèrent spécifiquement Al, Fe et Si. Les premiers, par contre, hérités des végétaux, sont d'abord vecteurs de migration de matière en solution, ou même en suspension, dans la phase gravitaire (VICENTE et ROBERT, 1971 ; ZUNINO et MARTIN, 1977).

3 L'action sur le minéral, des plantes qui dérivent à leur profit une fraction des éléments minéraux des solutions gravitaires et capillaires, qu'elles restituent ensuite en grande partie au sol minéral sous forme de sels, ou de complexes organo-minéraux : **c'est le jeu du cycle biologique**, qui concerne plus spécialement, parmi les éléments majeurs, les ions basiques, Ca, Mg, K, Mn et le silicium. Par contre, le fer et l'aluminium proviennent pour la plus grande part des minéraux (VEDY, 1973).

Le silicium et le potassium, en milieu acide, sont issus simultanément des deux processus, cycle biologique et altération, qui interfèrent l'un sur l'autre (DUCHAUFOR et al., 1978 ; BARTOLI, 1981).

L'interprétation des mesures hydrochimiques dans les sols est donc délicate, compte tenu de l'effet résultant Altération-Cycle biologique.

Cette première étude, systématique et saisonnière, des solutions de trois sols acides, développés sur roches-mères quartzieuses et très pauvres en minéraux altérables, somme toute assez comparables à quelques nuances près, montre l'intérêt et la

complémentarité des renseignements tirés de la composition minérale et organo-minérale des eaux gravitaires et capillaires.

**Les eaux gravitaires** sont le compartiment des migrations d'éléments en solution et suspension. On différencie d'emblée le sol brun, à activité biologique élevée, par la dominance de l'azote nitrrique.

Les pertes en éléments (tableau 4) résultant de la sommation des flux gravitaires saisonniers à la base de l'horizon  $A_1$  est intéressant. Il fait ressortir la forte mobilisation dans la solution de sol brun acide, des deux éléments du cycle biologique,  $Ca^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ , prédominants sur  $K^+$ , en même temps que la mise en solution

TABLEAU 4. — Pertes en éléments par drainage au cours d'un flux annuel à la base de l'horizon  $A_1$  (kg d'éléments par hectare)

*Annual losses of elements by draining the base of the  $A_1$  horizons during an annual flux (kg of each element per Ha)*

	C org.	N org.	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	Si
S.B.A.	105	11,5	11,0	52,0	34	46,5	0	75,0	32,5
P.H.F.	222	16,5	14,0	5,5	21	0	7,0	18,0	23,0
PSG.P.	236	12,0	20,0	23,0	207	0	8,5	35,0	68,0

préférentielle de l'aluminium sur le silicium. Ce fait indiscutable corrobore d'autres travaux récents (BARTOLI, 1981; LE TACON, 1980) et caractérise la brunification dans les milieux acides sur roches pauvres en minéraux altérables.

Le podzol, caractérisé par une géochimie plus organique que le sol brun, est, à ce niveau du profil, moins soustractif pour l'aluminium que pour le fer manquant dans le sol brun acide.

Dans le pseudogley, la tendance est la même, mais l'hydromorphie, outre la mobilité du fer par réduction, détermine un soutirage en silice soluble non négligeable et caractéristique de cette évolution.

Le principal intérêt des mesures hydrochimiques saisonnières est non seulement d'évaluer les flux de matière en solution et en suspension, mais aussi d'atteindre au mode d'altération proprement dite, qui dépend en effet du potentiel chimique des solutions au contact des minéraux, et plus encore de ses variations.

**Les solutions extraites à pF 4,4**, par contre, représentent le compartiment de l'altération et de l'activité biologique, dont les variations saisonnières comparées des éléments minéraux et organiques (carbone et azote) sont significatives des trois milieux.

Dans le sol brun acide, l'activité biologique élevée, avec un maximum estival, et la richesse relative en minéraux altérables, phylliteux surtout, expliquent que l'on observe des **variations saisonnières importantes de concentrations**, et un **gradient de concentration** plus élevé que dans les autres sols entre eaux gravitaires et eaux capillaires.

**La nitrification**, concentrée dans la phase capillaire et au voisinage des minéraux, est un bon traceur de l'activité biologique. Elle présente un maximum estival et se maintient à un niveau encore appréciable au cours de l'année. En même temps, les produits simples, d'origine microbienne ou végétale, ont un turn-over rapide; ceux qui échappent à la minéralisation subissent une brunification par polycondensation et insolubilisation au contact des supports argileux, et dans les agrégats biologiques liés à l'action de la faune (RAFIDISON, 1982; TOUTAIN et al., 1982). Sur ces supports, s'adsorbent les ions basiques  $Ca_2^+$  et  $Mn_2^+$  du cycle biologique. Tous ces phénomènes concordent à maintenir un relatif confinement du milieu capillaire en bases et en silice, tandis qu'une désaluminisation limitée est rendue possible par la mise en suspension de très fines particules d'argiles, qui libèrent des ions  $Al^{3+}$  dans les eaux gravitaires plus diluées.

Dans les sols podzolisés, le contraste est moins marqué entre les eaux capillaires et les eaux gravitaires, et les variations de concentration ne sont sensibles qu'à la chute des feuilles, qui élève la teneur en carbone des formes de molécules simples, sucres et phénols.

Il ne semble pas y avoir, comme dans le sol brun acide, une activité biologique intense au voisinage des minéraux, et dans la phase capillaire, où l'on ne détecte pas de nitrates. On assiste plutôt à une polycondensation, marquée par la baisse des teneurs en composés simples phénoliques, d'origine végétale, qui s'associent et stabilisent l'azote sous forme dite « combinée ».

Dans le pseudogley podzologique, les eaux gravitaires sont diluées par la nappe d'eau libre, tandis que la phase stationnaire capillaire est presque exclusivement constituée de polycondensats. Les ions dominants, K, Fe et Si, existent ici à des teneurs dans les eaux capillaires, deux fois supérieures à celles du podzol humo-ferrugineux, indiquant ainsi à la fois une altération sensible des minéraux silicatés et potassiques, cependant limitée par le milieu engorgé, qui freine l'évacuation de la silice et favorise, par contre, le maintien du fer à l'état réduit et soluble.

Ce travail permet de souligner l'intérêt de l'étude de la composition des eaux peu mobiles, dont les caractéristiques organo-minérales et les fluctuations saisonnières sont les indices du mode de fonctionnement des sols étudiés.

Ce fonctionnement est le résultat complexe des effets alternatifs, ou combinés, du cycle biologique des éléments minéraux, de l'activité microbienne et de l'altération directe des minéraux. L'action des composés organiques végétaux et microbiens dans la proximité immédiate des minéraux est essentielle à préciser, notamment en comparant, dans le détail, la nature et l'origine des composés de faible encombrement moléculaire, où les acides organiques simples, à fort pouvoir complexant, paraissent ne figurer qu'à l'état très dilué, ce qui pourrait s'expliquer par leur concentration très faible, et surtout par la vraisemblable absorption sur les surfaces en cours d'altération.

## SUMMARY

### SEASONAL HYDRO-CHEMICAL STUDY OF THREE ACID SOILS: COMPOSITION OF BOTH GRAVITY AND $pF$ 4,4 EXTRACTED SOLUTIONS

*The chemical composition of water solutions and its seasonal variations are analysed in the A<sub>1</sub> horizons of three acid soils: Sol brun acide (typic dystrochrept). Podzol humo-ferrugineux (typic Haplorthod) and Pseudology podzolique (typic glossaqualf).*

*Gravity solutions are collected in the field at the bottom of microlysimeters. Little mobile solutions are obtained under pressure from crude soil samples ( $pF = 4,4$ ).*

*Seasonal comparison of the two types of solutions shows that the concentration in free hydrogen and aluminium cations are always higher in the gravity solutions of the three soils. Conversely, the concentration in carbon, iron and alkaline and alkaline-earth cations are always higher in the little mobile solutions with Ca K in acid brown soil and K Ca in podzolic soils.*

*In the brown acid soil, soluble cations are essentially present as mineral and organic salts. Organic matter is not very abundant; Nitrate ions predominate and control the equilibrium of charges.*

*In the podzolic soils, water soluble organic matter predominates and largely controls the acidity of the solutions, and the complexation of polyvalent cations (especially Fe).*

*Nitrogen, is mainly present as organic nitrogen, at a low concentration and participates in complex macromolecular structures.*

*The study of the seasonal distribution of simple molecules (polyphenols, reducing sugars, amino-acids, ammonia and nitrates), in the two kinds of solutions supports different hypotheses about their origin:*

- Inheritance by leaching of litters, which explains the high carbon and nitrogen's contents in gravity solutions during winter and spring;
- Microbial production in the little mobile phase, especially in summer.

*These simple compounds are directly related to the weathering and hydrolysis processes of minerals. They can be transferred from one phase to the other by fixation on, or desorption from the mineral surfaces and be converted into polymeric and anionic compounds, which are responsible for the migration of metallic cations.*



## Bibliographie

- ARANYOSSY J.-F. (1978). — Contribution à l'étude des transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée par traçage cationique et isotopique. Thèse de Spéc. Univ. Paris VI.
- BARTOLI F. (1981). — Le cycle biogéochimique du silicium sur roche acide. Application à deux écosystèmes forestiers tempérés (Vosges). Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I, 188 p.
- BERTHELIN J. (1976). — Etude expérimentale des mécanismes d'altération des minéraux par des organismes hétérotrophes. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I, 174 p.
- BETREMIEUX R. (1951). — Etude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols. *Ann. Agron.*, 139-295.
- BLOOMFIELD C.-A. (1953). — A study of podzollisation. I. - The mobilization of iron and aluminium by Scots pine needles. *J. Soil Sci.*, 4, 5-16.
- BLOOMFIELD C.-A. (1957). — Significance of polyphenols in soil formation. *J. Sci. Food Agr.*, 8, 389-392.
- BONNE Martine (1978). — Contribution à l'étude des acides organiques libres de la solution du sol dans deux écosystèmes drainés des Basses-Vosges gréseuses triastiques. D.E.A. Agro-Eco-Pédologie, Univ. Nancy I, 40 p.
- BONNE Martine (1981). — Variations saisonnières des éléments en solution dans les eaux de gravité et les eaux capillaires de 3 sols acides de Lorraine. Thèse Doct. Spéc. Univ. Nancy I, 69 p.
- BOUDOU J.-P. (1977). — Etude comparée des constituants organiques de l'eau de gravité de deux écosystèmes forestiers des Basses-Vosges gréseuses triastiques. Thèse Doct. Spéc. Univ. Nancy I, 64 p.
- BOUDOU J.-P., VEDY J.-C. et BRUCKERT S. (1978). — Analyse comparée des complexes organo-métalliques des solutions de sol. In : C.R. Cong. Int. Sci. Sol, Alberta Canada, Vol. 1, Abstr. II, p. 202.
- BOURRIE G. et PEDRO G. (1969). — La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. I. - Signification physico-chimique. Relation entre pF et activité de l'eau. *Science du Sol*, 4, 313-322.
- BRINK R.-H., DUBACH P. et LYNCH L.-D. (1960). — Measurement of carbohydrates in soil hydrolysates with anthrone. *Soil Sci.*, 89, 157-166.
- BRUCKERT S. (1970). — Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I. In : *Ann. Agron.*, 21 (4), 421-452 et 21 (6), 725-758.
- BRUCKERT S., ANDREUX F., CORREA Adela, AMBOUTA K. et SOUCHIER B. (1978). — Fractionnement des agrégats appliqué à l'analyse des complexes organo-minéraux des sols. Note technique C.P.B. Nancy n° 22.
- COULSON C.-B., DAVIES R.-I. et LEWIS D.-A. (1960). — Polyphenols in plant, humus and soils. *J. Soil Sci.*, 2 (1), 20-44.
- DAVIES R.-I. (1971). — Relation of polyphenols to decomposition of organic matter and to pedogenetic processes. *J. Soil Sci.*, 1, 80-86.
- DUCHAUFOUR Ph. et SOUCHIER B. (1978). — Roles of iron and clays in genesis of acid soils under a humid, temperate climate. *Geoderma*, 20, 15-26.
- GALLATI T. (1972). — Etude systématique et dynamique des polysaccharides et des amino-polysaccharides au cours de l'humification. Thèse Doct. Spéc., Univ. Nancy I, 93 p.
- GINZBURG I.-I., YASHINA R.-S., MATVEEVA L.-A., BELYATSKII V.-V. et NUZDELOVSKAYA T.-S. (1966). — Decomposition of certain minerals by organic acids. In : Vinogradov A.P., pp. 304-320, Chemistry Translation Ltd, 458 p.
- GUCKERT A. (1973). — Contribution à l'étude des polysaccharides dans les sols et leur rôle dans les mécanismes d'agrégation. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I, 124 p.
- HANRION Myriam et TOUTAIN F. (1978). — Etude des composés organiques hydrosolubles présents dans un sol brun acide et dans un podzol sous hêtre. II. - Interaction avec la fraction minérale. *Cécol. Plant.*, 14 (1), 41-54.
- HILLEL D. (1974). — L'eau et le sol. Principes et processus physiques. Vander ed., 287 p.
- JUSTE C. (1970). — Actions toxiques des oligo-éléments. *Ann. Agron.*, 21 (5), 549-571.
- KAURICHEV I.-S., IVANOVA T.-N., NOZDRUNOVA Ye.-M., TIMIRYO Z.-E.-V. et MOSCOW K.-A. (1963). — Low molecules organic acid content of water-soluble organic matter in soils. *Soviet Soil Sci.*, 3, 223-229.
- KODAMA H. et SCHNITZER M. (1972). — Dissolution of chlorite minerals by fulvic acids. *Can. J. Soil Sci.*, 53, 240-243.
- KONONOVA M.-M., ALEKSANDROVA J.-V. et TITOVA N.-A. (1964). — Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Soviet Soil Sci.*, 1005-1015.
- LE TACON Françoise (1981). — Evolution saisonnière des formes de transfert des éléments en solution dans les eaux gravitaires d'une rendzine forestière et de deux sols acides de Lorraine. Thèse Doct. Spéc., Univ. Nancy I, 69 p.

- LOSSAINT P. (1959). — Etude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence des litières forestières. Thèse Doct. Etat, Univ. Strasbourg, 143 p.
- MARTIN A.-E. et REEVE R. (1960). — Chemical studies of podzolic illuvial horizons. IV. - The flocculation of humus by aluminium. *J. Soil Sci.*, **11**, 369-381.
- MOORE S. et STEIN W.-H. (1954). — A modified ninhydrine reagent for the photometric determination of amino-acid and related compounds. *J. Biol. Chem.*, **211**, 907-913.
- MUIR J.-W., MORISON R.-I., BROWN C.-J. et LOGAN J. (1964). — The mobilization of Iron by aqueous extracts of plants. *J. Soil Sci.*, **15**, 220-225.
- PETERSON L. (1976). — Podzols and podzolisation. DSR Forlag, Copenhagen, p. 293.
- PONOMAREVA V.-V. et RAGIM ZADE (1969). — Comparative study of fulvic and humic acids as agents of silicate mineral decomposition. *Pochvovedeniye*, **3**, 26-36.
- RAFIDISON G. (1982). — Rôle de la faune dans l'humification : transformations des feuilles de hêtre par un ver acéniqne (*Nicodrilus velox*). Thèse Doct. Spéc., Université de Nancy I.
- RICHARDS L.-A. (1940). — Extraction apparatus for soils solutions. *U.S. Depart. Agr. Tech.*, 377-386.
- ROUILLER J., PHILLIPY Renée, BARTOLI F. et GUILLET B. (1980). — Acidité dans les sols. Titration potentiométrique. Note technique C.P.B. Nancy, n° 26.
- SAPEK A. (1971). — The role of the humus substances in podzol soil development. *Stud. Societ. Scient. Torun*. Torun Pologne, **7** (5), 93 p.
- SCHNITZER M. et KODAMA H. (1976). — The dissolution of micas by fulvic acid. *Geoderma*, **15**, 381-391.
- SCHOFFIELD R.-K. (1935). — The pH of the water in soil. Trans. 3rd Int. Cong. Soil. Sci., **2**, 37-48.
- STEVENSON F.-J., KIDDER G. et TILO S.-N. (1967). — Extraction of organic nitrogen and ammonium from soil with hydrofulvic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **31**, 71-76.
- TOUTAIN F. (1982). — Les humus forestiers : structures et modes de fonctionnement. *Rev. Forest. Fr.* (à paraître).
- VEDY J.-C. (1973). — Relations entre le cycle biogéochimique des cations et l'humification en milieu acide. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy I, 116 p.
- VEDY J.-C. et BRUCKERT S. (1979). — Les solutions du sol. Composition et signification pédogénétique. In : Pédologie. Tome II : Constituants et propriétés des sols. M. Bonneau et B. Souchier, éd. Masson, Paris Publ., 459 p.
- VICENTE M.-A. et ROBERT M. (1977). — Influence de la concentration en acide organique sur l'altération des micas. Aspect quantitatif et qualitatif. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **284 D**, 511-514.
- VICENTE M.-A. et ROBERT M. (1981). — Rôle des acides fulviques et humiques dans les premiers stades de l'altération des micas. In : C.R. Coll. Int. « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », Nancy, sept. 1979. C.N.R.S. Paris Publ.
- ZUNINO H. et MARTIN J.-P. (1977). — Metal-binding organic macromolecules in soil : 1. Hypothesis interpreting the role of soil organic matter in the translocation of metal ions from rocks to biological systems. *Soil Sci.*, **123** (2), 66-76.