

QUANTIFICATION DES ACIDES HUMIQUES ET FULVIQUES D'UN SOL ACIDE DE MONTAGNE. DISCUSSION METHODOLOGIQUE

E. BARRIUSO, F. ANDREUX et J.M. PORTAL

RESUME

Le traitement des sols par les réactifs alcalins solubilise des humates, fulvates et leurs complexes métalliques, et disperse des colloïdes organo-minéraux. Dans le cas d'un sol ocre humifère, on quantifie les effets du pH d'extraction sur la distribution des différentes fractions dispersables et on relève les incidences des techniques de purification sur la récupération des acides humiques et fulviques. Le comportement dans le sol des fractions caractéristiques, ainsi que la représentativité des composés purifiés, sont discutés.

I. INTRODUCTION

La caractérisation des acides humiques (AH) et fulviques (AF) nécessite l'élimination préalable des réactifs d'extraction et des constituants minéraux ou non humiques qui leur sont associés. La méthode la plus générale de purification des AH consiste à les dialyser contre divers milieux (eau distillée ; HCl ou HF + HCl dilués avant décationisation sur résines échangeuses d'ions [Doormar *et al.*, 1970 ; Povoledo et Pitze, 1979]). Les AF posent davantage de problèmes en raison de leur petite taille et de leur plus grande réactivité. Des percolations répétées sur résines cationiques sont le plus souvent employées (Sequi *et al.*, 1975). Holtzclaw *et al.*, (1976) proposent, préalablement aux traitements par des résines complexantes, d'éliminer les complexes métalliques par neutralisation et centrifugation des solutions d'AF. Les précipités obtenus correspondent au β -humus [Stevenson, 1965 ; Sequi *et al.*, (1972)]. De telles opérations entraînent des pertes élevées de matières organiques qu'il importe de quantifier. Par exemple, Leenheer (1981) applique aux matières organiques dissoutes dans les eaux naturelles ou usées, un procédé de concentration-élution séquentielle sur résines macroporeuses. Celles-ci piègent successivement les constituants hydrophobes neutres, acides et basiques et assurent le dessalage des effluents. Dans ces conditions, le taux de récupération du carbone organique peut atteindre 81 %

Partant des extraits alcalins de deux horizons d'un site acide, nous étudierons les effets successifs du pH d'extraction et des différentes techniques de purification sur les matières organiques et minérales. Nous examinerons ensuite brièvement la signification de ces résultats en relation avec les processus d'humification et de pédogenèse.

II. MATERIEL ET METHODES

A) Le sol

On a retenu les horizons A₁₂ (10-18 cm) et (B) (18-42 cm) d'un sol ocre humifère de montagne (Sierra de la Demanda, Espagne, 1900 m), dont les teneurs organiques

sont respectivement : 4,60 % C, 0,33 % N (C/N = 13,8) et 2,20 % C, 0,17 % N (C/N = 12,5).

B) Extraction et isolement des constituants humiques

Le protocole [Figure 1] comporte au départ une alternative opératoire entre une extraction à pH 12 (NaOH 0,1 N) ou pH 10 (NaOH 0,02 N, le pH étant maintenu par addition de NaOH dilué) (Barriuso *et al.*, 1984).

La purification des acides humiques et fulviques comporte essentiellement les étapes suivantes :

— Flocculation des « colloïdes organo-minéraux » (COM) dans les extraits totaux alcalins par action du KCl, à des concentrations variant de 0 à 10 %.

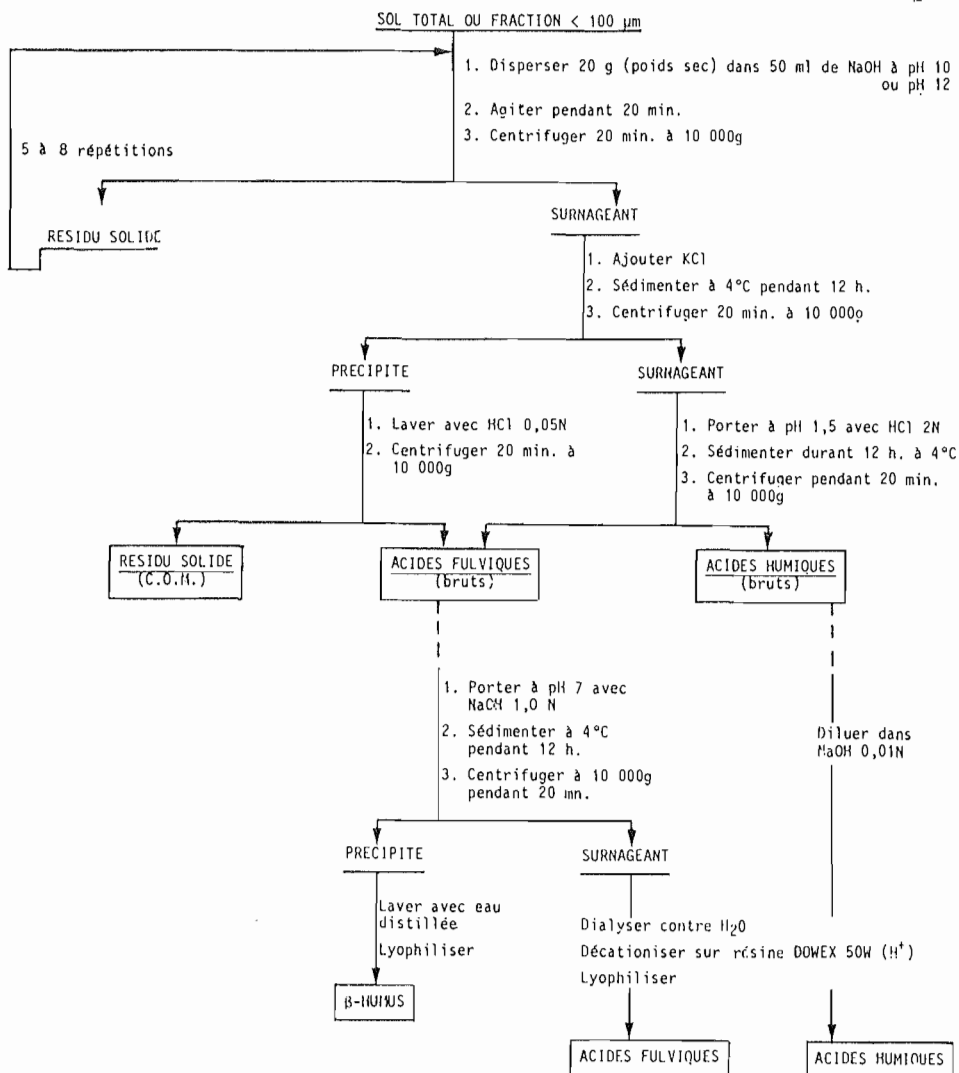


Fig. 1 : Protocole d'extraction, fractionnement et purification des composés humiques.
 Procedure of extraction, fractionation and purification of soil humic compounds.
 Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

— Cofloculation des « colloïdes alumineux » (CA) et « β -humus » (β H) dans les fractions acidosolubles par neutralisation à pH 7.

A chaque étape, les matériaux sont centrifugés à 10 000 g à l'aide d'une centrifugeuse « Sorval SS-3 » équipée d'un rotor GSA (R max = 146,0 mm). Après récupération, la conservation des échantillons est assurée par lyophilisation.

Dans les solutions, on dose le carbone (analyseurs « Carmhograph 12 Wösthoff » et « TCM Carlo Erba 400 »), l'azote (méthode Kjeldahl) et les éléments majeurs Fe, Al et Si (spectrométrie d'absorption atomique « Varian Techtron AA4 »).

III. RESULTATS

A) Extraction des matières organiques et minérales à pH alcalins

L'élévation du pH d'extraction de 10 à 12 accroît l'efficacité de l'agent extractant, augmente sélectivement les proportions en carbone et azote de nature fulvique (Tableau 1) et favorise la dissociation des complexes organo-minéraux non floculés par KCl, d'où une teneur en cendres minérales plus faible dans les extraits totaux à pH 12.

Tableau 1 : Extractibilité à pH 12 et à pH 10 des éléments Al, Fe, Si, C et N dans les horizons A₁₂ et (B), après floculation par KCl à 4 % (Barriuso et al., 1984).

Percentages of Al, Fe, Si C and N extracted at pH 12 and pH 10 from the A₁₂ and (B) horizons, after flocculation with 4 % KCl (after Barriuso et al., 1984).

		Al ^(*)	Fe ^(*)	Si ^(*)	C ^(**)	N ^(**)	C/N	(AF/AH) _C
<u>Extraits totaux</u>								
Horizon A ₁₂	pH 12	2,5	0,05	0,3	46	47	11	1,5
	pH 10	1,8	1,4	1,2	39	29	15	0,6
Horizon (B)	pH 12	2,5	0	0,3	58	55	11	3,1
	pH 10	1,5	0,8	0,6	48	32	16	1,6
<u>Acides humiques</u>								
Horizon A ₁₂	pH 12	0,9	0,05	0,2	18	21	10	
	pH 10	1,1	1,4	1,1	24	19	14	
Horizon (B)	pH 12	0,8	0	0,2	14	14	10	
	pH 10	0,6	0,7	0,5	18	15	13	
<u>Acides fulviques</u>								
Horizon A ₁₂	pH 12	1,6	0	0,1	28	26	12	
	pH 10	0,7	ε	0,1	15	10	16	
Horizon (B)	pH 12	1,7	0	0,1	44	41	11	
	PH 10	0,9	0,1	0,1	30	17	18	

(*) mg/g de sol

(**) % du C et du N organiques du sol

B) Centrifugation des extraits alcalino-solubles

Par centrifugation à grande vitesse (30 000 g durant 30 minutes, soit $50 \cdot 10^6$ g sec.), l'élimination des minéraux dispersés dans les extraits alcalins à pH 10 concerne 80 % du silicium, 45 à 60 % de l'aluminium et 35 % du fer de l'extrait brut, valeurs peu influencées par l'augmentation de la vitesse et du temps de centrifugation (Figure 2). L'appareillage courant ne permet pas de traiter facilement de grands volumes d'extraits à des accélérations supérieures à 10 000 g, valeurs insuffisantes pour obtenir une bonne élimination de la fraction minérale.

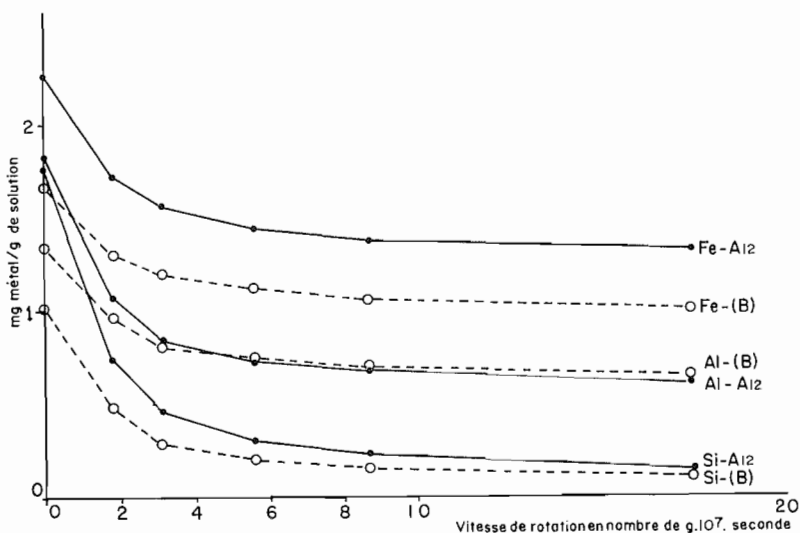


Fig. 2 : Influence de la vitesse de centrifugation sur la teneur minérale des extraits humiques à pH 10 des horizons A₁₂ et (B).

Influence of centrifugation speed on the mineral contents of humic compounds extracted at pH 10 from the A₁₂ and (B) horizons.

C) Flocculation saline différentielle des extraits alcalino-solubles

1) Constituants minéraux

L'augmentation de la force ionique par addition de KCl provoque la flocculation des colloïdes minéraux et organo-minéraux dispersés par les extractions alcalines :

a) L'ALUMINIUM extrait à pH 12 n'est que très faiblement flocculable : en présence de 10 % de KCl, 63 et 81 % de l'aluminium soluble (aluminates) restent en solution, respectivement pour les horizons A₁₂ et (B). En revanche, à pH 10, la précipitation de cet élément croît progressivement avec la force ionique : avec 10 % de KCl, il ne reste plus en solution que 12 et 18 % de l'aluminium extraits respectivement en A₁₂ et (B). L'aluminium non flocculé coprécipite partiellement avec les AH, en pourcentages plus élevés pour les extraits à pH 10 qu'à pH 12. Par contre, l'alumi-

niun acidosoluble, associé aux AF, est pratiquement constant, quelle que soit la force ionique appliquée (Figure 3).

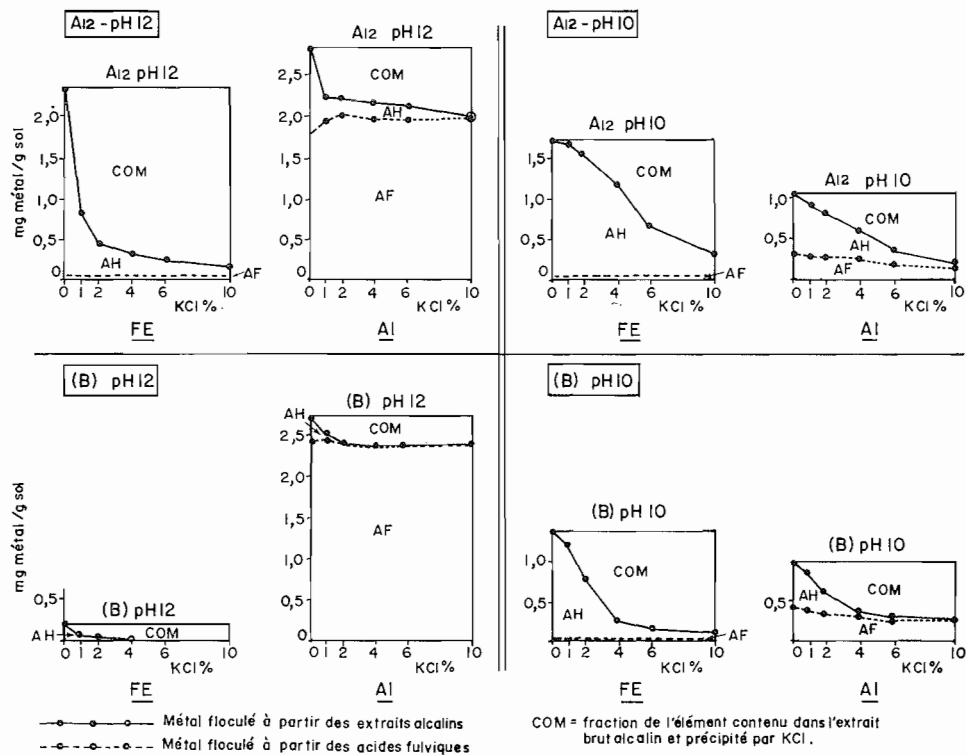


Fig. 3 : Distribution du fer et de l'aluminium solubles entre les acides fulviques et humiques en fonction de la concentration ionique des extraits alcalins.

Distribution of soluble and aluminium among fulvic and humic acids, as a function of the ionic concentration of the alkaline extracts.

b) LE FER : Les extraits de l'horizon A₁₂ contiennent des quantités beaucoup plus importantes de fer que ceux de l'horizon (B), et la floculation de cet élément sous forme d'hydroxyde colloïdal est beaucoup plus vite acquise par ajout de KCl à pH 12 qu'à pH 10. Dans tous les cas, et quelle que soit la concentration ionique du milieu, pratiquement tout le fer coprécipite avec les AH et n'est présent qu'à l'état de traces dans les AF (Figure 3).

c) LE SILICIUM : Contrairement à l'aluminium, le silicium, libre ou combiné à la fraction silico-alumineuse dispersée, est pratiquement éliminé des extraits à pH 12, mais à pH 10, il coprécipite avec les AH.

d) COMPARAISON DES METHODES DE CENTRIFUGATION ET FLOCCULATION SALINE : pour les extraits à pH 10, la centrifugation au-delà de 30 000 g précipite les mêmes quantités de minéraux que les pourcentages de KCl suivants : pour le silicium 8,0 et 4,0 %, pour l'aluminium 4,25 et 1,4 % et pour le fer 3,25 et 1,4 % respectivement en A₁₂ et (B). *La centrifugation s'avère donc efficace pour l'élimination du silicium et moyennement efficace pour l'élimination du fer et de l'aluminium des extraits de l'horizon A₁₂. Pour l'horizon (B) le fer et l'aluminium extraits à pH 10*

sont difficilement précipitables par centrifugation, et seulement partiellement par flocculation avec KCl.

2) Constituants organiques

La flocculation sous forme de colloïdes organo-minéraux (COM) des matières organiques alcalino-solubles est plus importante dans les extraits à pH 10 : avec 10 % du KCl, on floccule 30 % du carbone soluble à pH 10 de chaque horizon, tandis qu'à pH 12, seulement 19 et 9 % du carbone extrait respectivement des horizons A₁₂ et (B) sont flocculés (Figure 4).

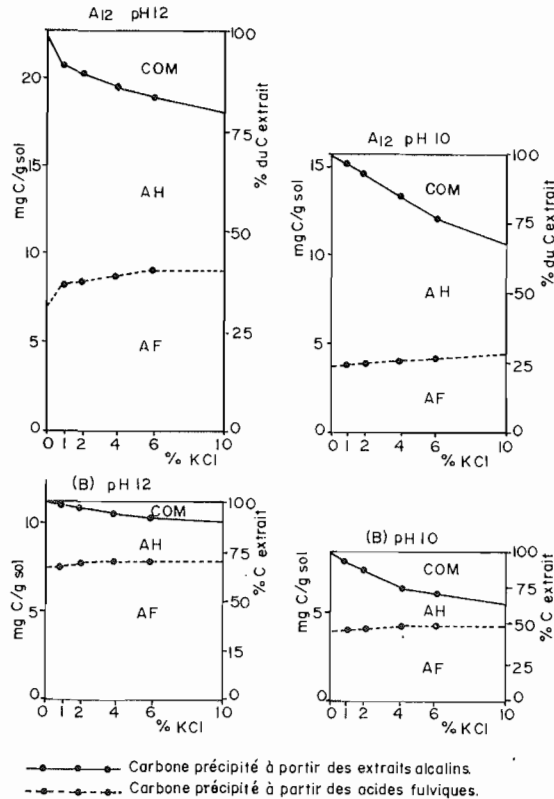


Fig. 4 : Distribution du carbone soluble entre les acides fulviques et les acides humiques en fonction de la concentration ionique des extraits alcalins.

Distribution of soluble carbon among fulvic and humic acids, as a function of the ionic concentration of the alkaline extracts.

Le carbone flocculé à partir des AF reste constant ou augmente légèrement avec la concentration en KCl. La flocculation des COM s'effectue donc aux dépens des AH, et a comme conséquence l'augmentation du rapport AF/AH avec la concentration saline, notamment pour les extraits de l'horizon (B) (Tableau II).

Horizon	Extraits	% KCl					
		0	1	2	4	6	10
A ₁₂	pH 12	0,43	0,66	0,72	0,81	0,93	0,99
	pH 10	0,31	0,34	0,37	0,44	0,53	0,70
(B)	pH 12	1,99	2,13	2,56	2,92	3,18	3,61
	pH 10	0,87	1,05	1,23	2,00	2,36	2,81

Tableau II : Variation des rapport (AF/AH)C en fonction de la concentration en KCl des extraits alcalins.

Variations of (FA/HA)C ratio with decreasing KCl concentration in the alkaline extracts

Ces observations nous ont amenés à standardiser la méthode de purification des extraits alcalins en fixant la quantité de KCl ajoutée à une valeur de 4 %. On établit ainsi un compromis entre un maximum de floculation des éléments métalliques et une coprécipitation modérée des colloïdes organiques.

D) Neutralisation des acides fulviques et précipitation de l'aluminium

L'aluminium présentant un minimum de solubilité dans l'eau entre pH 4,5 et 8,5 on utilise cette propriété pour l'éliminer des extraits fulviques (Figure 5). Pour les AF de l'horizon (B), l'élimination de l'aluminium est pratiquement totale, tandis que on utilise cette propriété pour l'éliminer des extraits fulviques (Figure 5).

— SOLUBILITE de C et Al des AF en fonction du pH —

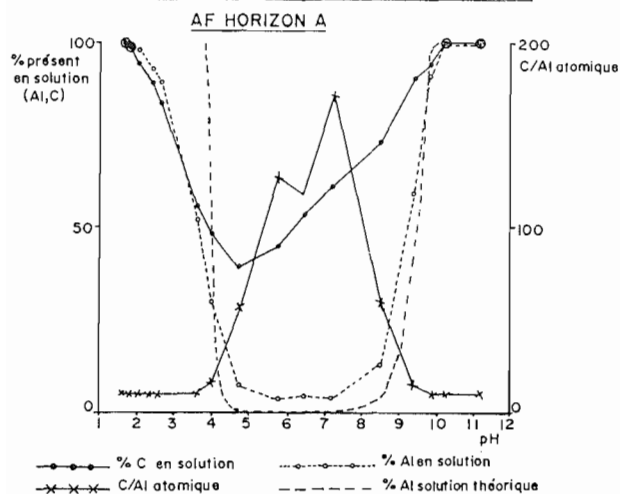


Fig. 5 : Solubilité en fonction du pH, du carbone et de l'aluminium associés aux acides fulviques de l'horizon A₁₂.

pH-dépendente of the solubility of fulvic carbon and aluminium from the A₁₂ horizon.

Pour les AF de l'horizon (B), l'élimination de l'aluminium est pratiquement totale, tandis que pour ceux de l'horizon A₁₂ 3 à 5 % de l'aluminium initial restent en solution. Le précipité d'aluminium entraîne pratiquement tout le fer (1 à 2 ppm) qui restait dans cette fraction, ainsi que 1 à 2 ppm de silicium. Un tel traitement entraîne la précipitation sous forme de β -humus de quantités de carbone fulvique plus importantes dans les extraits de l'horizon (B), et très variables en fonction du pH d'extraction (Tableau III) : plus de 50 % pour l'extrait pH 12, moins de 30 % pour l'extrait pH 10. La précipitation de β -humus entraîne de 40 % de l'azote fulvique à pH 12 en A₁₂ à 25 % à pH 10 en (B).

Tableau III : Taux de récupération du carbone et de l'azote à chaque étape du processus de purification des AH et des AF extraits à pH 12 et à pH 10 des horizons A₁₂ et (B).

Recovery of carbon and nitrogen at the different steps of the purification process of HA and FA extracted at pH 12 and pH 10 from the A₁₂ and (B) horizons.

		Taux de récupération à chaque étape				C/N produit récupéré	
		% du C		% du N			
		pH 12	pH 10	pH 12	pH 10	pH 12	pH 10
<u>Acides humiques</u>							
A ₁₂	Bruts	100	100	100	100	12,3	14,2
	Dialysés	93	98	97	97	12,2	14,3
	Décationisés	88	85	85	89	13,2	13,6
(B)	Bruts	100	100	100	100	12,1	12,8
	Dialysés	98	99	99	98	11,9	13,0
	Décationisés	88	80	92	78	11,5	13,1
<u>Acides fulviques</u>							
A ₁₂	Bruts	100	100	100	100	12,4	16,3
	Préc. β humus	45	87	59	66	9,6	21,3
	Dialysés	25	49	29	51	10,7	15,6
	Décationisés	17	34	19	41	11,2	13,6
(B)	Bruts	100	100	100	100	13,5	18,0
	Préc. β humus	33	70	55	75	8,1	16,9
	Dialysés	15	45	21	50	10,0	16,1
	Décationisés	12	34	12	35	13,2	17,4

E) Dialyse des fractions humiques et fulviques brutes contre l'eau distillée

Outre qu'elle permet le dessalage des solutions, la dialyse élimine des quantités variables de matières organiques. Les pertes en carbone et azote lors de la dialyse des AF atteignent pratiquement 50 %, selon le diamètre poral de la membrane et les encombrements moléculaires apparents des composés (Tableau III). Par contre, l'encombrement supérieur des AH permet des temps de dialyse plus longs avec des pertes très réduites (moins de 7 %) en carbone et azote, tandis qu'on obtient une élimination très efficace de leur aluminium (plus de 50 %), mais beaucoup plus partielle pour le silicium et le fer (Tableau IV).

TABLEAU IV : Variation des teneurs en Al, Fe et Si des AH lors de la purification.

Variations of Al, Fe and Si contents of humic acids during the purification process.

		% Al		% Fe		% Si	
Acides humiques		pH 12	pH 10	pH 12	pH 10	pH 12	pH 10
A ₁₂	Bruts	100	100	100	100	100	100
	Dialysés	31	53	93	59	80	60
	Décationisés	31	50	90	56	80	57
(B)	Bruts	100	100	100	100	100	100
	Dialysés	20	45	62	61	25	68
	Décationisés	20	43	62	57	25	62

F) Decationisation des fractions humiques et fulviques dialysées

Cette dernière étape est destinée à déplacer les cations salifiés ou complexés par les composés humiques. Lors de la percolation sur la résine se produit une précipitation de carbone et d'azote variable selon les produits, mais sans modification importante des C/N des produits récupérés (Tableau III). Ce traitement restitue les fonctions acides salifiées par les réactifs d'extraction, mais s'avère peu efficace pour l'élimination des éléments (Fe, Al, Si) restés associés aux composés humiques après dialyse.

IV. DISCUSSION

1. Le choix des méthodes de séparation physique des colloïdes minéraux alcalino-dispersables

a) L'EXTRACTION SODIQUE A DIFFÉRENTS pH permet une solubilisation différentielle des composés organiques des sols et la séparation ultérieure de catégories de complexes organo-minéraux colloïdaux de différentes compositions (Barriuso *et al.*, 1984). Le but de la purification des composés humiques solubles est de réduire le plus possible leur teneur en éléments minéraux, dispersés lors de l'extraction. La première étape propose un compromis entre centrifugation et floculation saline, permettant un minimum de pertes en carbone organique. La centrifugation à grande vitesse des extraits s'avère efficace pour l'élimination du silicium, mais beaucoup moins pour le fer et l'aluminium.

La centrifugation à grande vitesse nécessite un équipement peu commun pour atteindre 30 000 g avec des volumes importants et ne permet cependant pas d'éliminer la totalité des particules minérales dispersées (Schuppli *et al.*, 1983).

b) L'AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION SALINE DU MILIEU, par rapport de KCl, provoque l'augmentation du caractère hydrophobe des colloïdes, et leur floculation. Parmi les cations monovalents, le K⁺ a été choisi pour sa « concentration critique de coagulation » suffisamment basse (Ong et Bisque, 1968).

On peut s'étonner que le carbone et l'aluminium soient moins floculables à partir des extraits à pH 12 qu'à partir des extraits à pH 10 : en effet ces derniers sont

moins concentrés en composés minéraux et organiques que les premiers. En fait, la stabilisation des suspensions colloïdales est fonction de la distribution de leurs charges de surface. L'élévation du pH d'extraction augmente l'ionisation des colloïdes et accroît la dissociation des fonctions organiques acides et l'hydroxylation des éléments métalliques à caractère amphotère (Levesque et Schnitzer, 1966). Ainsi, dans les extraits à pH 12, la solubilité des composés organiques augmente et la floculation du silicium et du fer hydroxyde, initialement complexé ou adsorbé sur les matières organiques, est rapide, même en l'absence de KCl ; par contre, l'aluminium extrait est maintenu en solution sous forme d'aluminates, à la différence de celui correspondant à la fraction silico-alumineuse.

Les extraits à pH 10 ont un comportement nettement différent : ils contiennent une proportion importante de colloïdes organo-minéraux (COM) beaucoup moins dissociés qu'à pH 12 et deux fois moins stables en solution. Dans ces extraits, la floculation progressive et pratiquement parallèle de l'aluminium et du silicium par augmentation de la force ionique, suggère que ces deux éléments appartiennent à des particules silico-alumineuses.

c) LA PRECIPITATION DES COLLOIDES ORGANO-METALLIQUES (COM) s'est faite aux dépens des fractions d'AH, en fonction de la force ionique de l'extrait. Les AF présentent un comportement classique d'électrolytes faibles, notamment une légère augmentation de leur solubilité avec la concentration saline. Une conséquence importante est la variation du rapport AF/AH, qui augmente dans le même sens. D'autres facteurs peuvent cependant modifier la valeur de ce rapport, en particulier les variations de rapport sol/extractant et les conditions de centrifugation (Schuppli et Mc Keague, 1984). *Le rapport AF/AH doit donc être utilisé avec prudence comme critère d'humification ou caractère taxonomique. Il ne peut être utilisé pour comparer différents échantillons que si les méthodes d'extraction et de séparation des composés humiques sont rigoureusement similaires.*

2. La liaison entre acides fulviques et aluminium amorphe

Dans le sol étudié, la totalité de l'aluminium amorphe est soluble à pH 12 (Bariuso *et al.*, 1984). L'aluminium des fractions acido-solubles repasse à l'état d'hydroxyde à pH 7, en occluant des composés organiques dont la quantité est fonction de la qualité d'aluminium précipité. Cette fraction de colloïdes alumineux (CA) correspond au β -humus, considéré par Stevenson (1965) comme une fraction humique. On peut également envisager la possibilité d'un mécanisme sélectif semblable dans le sol au cours de l'altération : dans ces conditions, la partie des AF présentant la moindre affinité pour les gels amorphes d'aluminium resterait en solution et serait donc susceptible de migrer en profondeur. Ainsi, à pH 10, on extrairait en plus la fraction fulvique insolubilisée avec l'aluminium amorphe. Dans les sols acides et podzolisés, en général la fraction organique acido-soluble est souvent la plus représentative de complexes susceptibles de migrer dans les profils (Anderson *et al.*, 1982 ; Jeanroy, 1983). Si on considère que la différence entre les taux d'extraction des AF à pH 12 et à pH 10 correspond essentiellement aux composés fulviques adsorbés, on peut estimer que respectivement 10 et 23 % du carbone et 8 et 14 % de l'azote des horizons A₁₂ et (B) sont préférentiellement associés à l'aluminium amorphe, ce qui suggère un état plus adsorbé des acides fulviques dans les horizons profonds.

3. La représentativité des échantillons humiques et fulviques « purifiés »

Si le dessalage par dialyse des AH n'entraîne que des pertes peu importantes de composés organiques, il n'en est pas de même pour les fractions fulviques. Pour maintenir des taux de récupération élevés, il faudrait mettre en œuvre d'autres méthodes, telles que perméation sur gel ou sur résines macroporeuses (Leehneer, 1981) ou encore l'osmose inverse, procédés généralement coûteux et longs lorsqu'on les applique à l'échelle préparative.

La décationisation sur résines élimine surtout les cations monovalents introduits dans le système, mais se montre dans ce cas pratiquement inopérante vis-à-vis du fer, aluminium et silicium en solution. On peut en conclure que ces éléments seraient inclus dans des complexes masquant leur caractère cationique. L'augmentation des rapport Fe/C et Al/C des produits décationisés, déjà mise en évidence par Sequi *et al.*, (1975), est la conséquence de la précipitation sur la résine de composés organiques capables de développer un caractère cationique ; il s'agit surtout de produits azotés, particulièrement des amines primaires (Mac Carthy et O' Cineide, 1974), ainsi que de certains complexes susceptibles de se fixer sans dissociation sur la résine.

Cette technique pose donc le problème de la purification des AH, au sens d'élimination des cendres minérales, en particulier lorsqu'on désire déterminer leur pouvoir complexant vis-à-vis des métaux. La résine retient en effet des constituants présentant des points isoélectriques totalement différents de ceux des effluents. De plus, une partie des groupements fonctionnels les plus actifs restent masqués. Il conviendrait donc de recourir à des réactifs tels que le mélange HF-HCl dilué, qui solubilisent les minéraux silicatés et abaissent notablement les taux de cendres. Cependant, ces réactifs ne permettent pas, jusqu'à présent, de garantir que les sites organiques responsables de ces liaisons organo-minérales stables, sont préservés.

CONCLUSION

Cette étude méthodologique a permis, dans le cadre d'un sol ocre humifère, de proposer une révision critique, fondée sur des arguments quantitatifs, des techniques courantes de fractionnement et de purification des AF et AH des sols.

A toutes les étapes de la purification des matières humiques, visant essentiellement à l'élimination des constituants minéraux, on a déterminé :

- Les pertes sélectives en carbone et azote.
- Le taux d'élimination des cendres minérales et leur incidence sur la récupération des composés humiques.

La purification des extraits humiques bruts a conduit à isoler les fractions caractéristiques suivantes :

- Les composés organiques colloïdaux associés à la fraction minérale fine dispersable, et qui flocculent par augmentation de la concentration saline du milieu.
- La fraction de composés organiques extractibles, coprécipités à pH neutre avec les hydroxydes d'aluminium, et prédominante dans les extraits à pH 12 et les horizons (B). Cette fraction correspond essentiellement aux acides fulviques associés dans le sol à l'aluminium amorphe.
- Les petits molécules dialysables contre eau distillée, et qui peuvent représenter jusqu'à 50 % de la matière organique des acides fulviques.
- Les composés à caractère cationique, azotés et probablement polycondensés, plus abondants dans les fractions d'acides humiques.

Ces méthodes, relativement douces et peu dénaturantes permettent finalement d'isoler 10 à 40 % des acides fulviques à faible charge minérale et 80 à 90 % des acides humiques, dont la teneur en cendres atteint encore 10 à 20 % si le pH d'extraction n'excède pas 10. En l'absence de techniques conduisant à des rendements supérieurs, on a considéré ces composés purifiés comme représentatifs de la matière organique humifiée du sol. Certaines de leurs propriétés (floculation saline, coprécipitation avec les hydroxydes d'aluminium) peuvent expliquer, au moins en partie, leur comportement dans les sols.

Enfin, les composés organiques non humiques, monomères ou oligomères, ont été éliminés. Ils représentent une perte d'information qui touche principalement les étapes initiales de l'humification, et que l'on peut éviter si les besoins de la recherche entreprise le nécessitent.

On doit souligner l'intérêt de transposer de telles méthodes à d'autres types de sols : les interprétations pédogénétiques qu'elles ont permises dans le cas présent devraient pouvoir être transposées aux autres sols des séquences « sol brun-podzol ». De même, ces méthodes mériteraient d'être appliquées à des sols à forte teneurs en gels amorphes, telles que ceux des séries andiques.

Reçu pour publication Mars 1985
Accepté pour publication Mai 1985

QUANTITATIVE STUDY OF HUMIC AND FULVIC ACIDS EXTRACTED FROM A MOUNTAIN ACID SOIL (UMBRIC DYSTROCHREPT). A METHODOLOGICAL DISCUSSION

This paper deals with a critical study of classical procedures (Fig. 1) of fractionation and purification of soil humic and fulvic acids in the case of an acid mountain soil (Umbric Dystrochrept). At each step of the fractionation procedure of the soil extracts obtained with sodium hydroxide at pH 10 and pH 12, the loss of carbon and nitrogen was determined (Tables I and III), and the degree of representativeness of the compounds which were finally recovered was discussed.

The main mineral elements which were removed at each step were also determined (Table IV), and their effect on the degree of recovery of humic compounds was discussed. The following materials were successively isolated during the purification process.

— *A fraction of organic compounds associated to fine soil mineral colloids, which were flocculated by adding adequate amounts of KCl, and centrifuged (Fig. 2 to 4 ; Table II).*

— *A fraction of fulvic acids selectively adsorbed on soil aluminium hydroxypolymers (Fig. 5). This fraction was present mostly in the extracts at pH 12 and was more abundant in the (B) horizon.*

— *Small molecules which were lost during the dialysis process. This fraction represented about 50 % of the crude fulvic acid fractions.*

— *Nitrogen-rich, and probably polycondensed compounds having a cationic charge were removed from the crude humic acid fraction, when passed through a cation exchange resin.*

These purification methods were relatively gentle, and lead to fulvic acids with low ash contents and humic acids with ash contents from 10 % to 20 % when extraction pH did not exceed 10. The final degree of recovery was from 80 to 88 % for humic acids, and from 12 to 34 % for fulvic acids. Due to the absence of a techniques allowing a higher recovery, especially for fulvic acids, these compounds must be considered as representative of soil humified organic matter. In addition, an attempt was made to relate some of their properties (e.g. salt flocculation, coprecipitation with aluminium hydroxypolymers) with possible soil processes. However, the authors are conscious that the disregarding of organic monomers and oligomers causes a loss of information concerning the initial steps of humification in the soil studied.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON (H.A.), BERROW (M.L.), FARMER (V.C.), HEPBURN (A.), RUSSELL (J.D.) et WALKER (A.D.), 1982. — *J. Soil Sci.*, 33, 125-136.
- BARRIUSO (E.), PORTAL (J.M.), FAIVRE (P.) et ANDREUX (F.), 1984. — *Pédologie* XXXIV-3, 257-274 (Gand).
- DORMAAR (J.F.), METCHE (M.) et JACQUIN (F.), 1970. — *Soil Biol. Biochem.*, 2, 285-293.
- HOLTZCLAW (K.M.), SPOSITO (G.) et BRADEFORD (G.R.), 1976. — *Soil Sci Soc Am. J.*, 40, 254-258.
- JEANROY (E.), 1983. — « Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées ». *Thèse de Doctorat d'Université, Université de Nancy I*, 168 p.
- LEENHEER (J.), 1981. — *Environmental Sci. and Technology, Am. Chem. Soc.*, 578-587.
- LEVESQUE (M.) et SCHNITZER (M.), 1966. — *Can. J. Soil Sci.*, 46, 7-12.
- Mac CARTHY (P.) et O'CINNEIDE (S.), 1974. — *J. Soil Sci.*, 25, 420-428.
- ONG (H.L.) et BISQUE (R.E.), 1968. — *Soil Sci.*, 106, 220-224.
- POVOLEDO (D.) et PITZE (M.), 1979. — *Soil Sci.*, 128, 1-8.
- SCHUPPLI (P.A.), ROSS (G.J.) et Mac KEAGUE (J.A.), 1983. — *Soil Sci Soc. Am. J.*, 47, 1026-1032.
- SCHUPPLI (P.A.) et McKEAGUE (J.A.), 1984. — *Can J. Soil Sci.*, 64, 173-186.
- SEQUI (P.), GUIDI (G.) et PETRUZZELLI (G.), 1972. — *Agrochimica*, 16, 224-232.
- SEQUI (P.), GUIDI (G.) et PETRUZZELI (G.), 1975. — *Geoderma*, 13, 153-161.
- STEVENSON (F.J.), 1965. — In : « Methods of soil analysis », *Amer Soc. Agron., Madison*, 1409-1421.

ur l'Etude du