

CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES COMPLEXES METALLIQUES FULVIQUES ET HUMIQUES(*)

II. ESSAI D'APPLICATION AUX COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES NATURELS

P. JAMBU, T. DUPUIS et M. GARAIS

(Reçu le 16 Mars 1974)

The preliminary study of artificial complexes of iron or calcium with fulvic and humic acids allow us to interpret the DTA curves of total samples of some humiferous soils.

L'étude chimique des diverses formes de liaison entre le fer et les substances humiques dans des extraits de sols argileux a fait l'objet de récents travaux [1]. Pour notre part, nous avons abordé le problème par ATD.

Nous avons vu, dans la première partie de cette étude [2], qu'il était possible d'identifier par ATD certains complexes organo-minéraux dispersés par l'hydroxyde de sodium à partir de modèles au laboratoire. Nous allons chercher à déterminer maintenant la nature des complexes humiques obtenus en dispersion par le traitement d'échantillons de sol en présence d'hydroxyde de sodium. Parallèlement à l'examen des extraits sodiques dialysés, nous soumettrons directement à l'ATD les échantillons de terre humifère.

Notre étude a porté sur les horizons suivants:

- An Anmoor calcaire contenant: 23.8 p. cent de matière organique, 28.1 p. cent de calcaire et 27.4 p. cent d'argile. Son pH eau est de 7.9.
- T₁ Tourbe à roseaux calcique contenant: 62.2 p. cent de matière organique et 20.1 p. cent d'argile. Son pH eau est de 6.5.
- T₂ Tourbe à roseaux calcique légèrement dessaturée, contenant 77.5 p. cent de matière organique. Son pH eau est de 5.9.

L'emploi de l'ATD ne permet pas de distinguer des complexes de structure très voisine tels que les humates de calcium et de magnésium. Mais, dans les sols étudiés, le rôle du calcium est prépondérant car le rapport entre les ions échangeables Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ est voisin de 10. D'autre part, les courbes d'ATD d'humates d'aluminium dispersés sont très voisines de celles des humates ferriques dispersés [3]. Cependant, le rôle de l'aluminium est ici négligeable en milieu voisin de la neutralité. Par contre, il serait possible de différencier les deux catégories

* Etude effectuée dans le cadre du programme de travail de l'Equipe de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique n° 220 (Pédologie des Pays Atlantiques).

de complexes dans le domaine où le fer est à l'état ferreux. Dans le cas des sols étudiés, nous aurons essentiellement à identifier parmi les composés organo-métalliques la présence de complexes de fer à côté de complexes de calcium.

Pour préparer les extraits, nous avons agité 10 g de terre dans 100 ml de solution alcaline pendant 1 heure. Après centrifugation, nous avons déterminé dans la phase liquide la teneur en carbone organique (matière organique dispersée) et en métaux (Fe, Ca, Na).

Il n'est possible d'effectuer les études par ATD qu'après avoir éliminé par dialyse une partie plus ou moins grande du sodium introduit. Nous procédons par étapes pour obtenir les extraits à un pH convenant à l'identification de chaque complexe. Il faut arrêter la dialyse quand le pH atteint 5.5 pour éviter la destruction des complexes ferriques. On doit cependant dialyser jusqu'à pH 4.5 pour identifier les complexes calciques. On peut alors confirmer la présence de fer complexé à l'état ferreux en acidifiant la solution par HCl à pH 3. Après avoir amené les pseudosolutions aux pH indiqués, on les a séchées au-dessous de 40°. Les poudres obtenues sont diluées dans l'alumine (rapport 1/10).

Les échantillons de sol destinés à l'étude directe sont simplement séchés à l'air et finement broyés. Quand ils sont très riches en humus, il faut les diluer dans l'alumine de manière à obtenir des taux de matière organique de 10 p. cent. Sur leurs courbes d'ATD sous oxygène, on enregistre à la fois les pics de combustion de la matière organique humifiée généralement liée à la fraction minérale du sol et ceux de substances biologiques non transformées (lignine, cellulose). La combustion de ces dernières donne lieu à des effets exothermiques intenses entre 290 et 330°. Ces accidents peuvent masquer les pics d'oxydation de la matière organique floculée avec les argiles ou avec l'hydroxyde de fer qui apparaissent dans la même zone de température.

I Etude quantitative

Celle-ci porte sur l'anmoor *An* et la tourbe T_1 .

Nous avons d'abord examiné les produits dispersés par l'hydroxyde de sodium à différentes concentrations dans le but d'obtenir des pH d'équilibre compatibles avec les conditions de solubilisation des complexes de fer et de calcium. Comme nous l'avons vu plus haut, le fer initialement lié à la matière organique risque de précipiter à pH supérieur à 10, en présence de calcium. Pour l'anmoor *An*, quand on met 10 g de terre dans 100 ml de réactif, le pH d'équilibre n'est inférieur à 10 qu'avec l'hydroxyde de sodium 0.01 N. Cependant, le rapport Fe/Ca dans la solution d'extraction varie peu (Tableau 1).

Avec la tourbe T_1 , le pH s'équilibre en-dessous de 10 dès que l'hydroxyde de sodium a une concentration inférieure à 0.1 N (Tableau 2).

Remarquons que l'hydroxyde de sodium 0.1 N solubilise en une seule fois 7 à 18 p. cent du carbone total, ce qui représente 30 à 50 p. cent de l'humus extractible. Nous entendons ici par humus extractible la quantité de matière organique dis-

Tableau 1

Anmoor An: Caractères de la fraction dispersée par l'hydroxyde de sodium

Concentration de l'hydroxyde de sodium	pH d'équilibre terre-réactif	Taux de dispersion de la matière organique	Métaux dosés dans la phase dispersée meq/100 g de matière organique				
			Pseudosolution non dialysée		Pseudosolution dialysée à pH 5,5		
			Ca	Fe	Na	Ca	Fe
0.1 N	12.5	18.0	290	13	145	220	30
0.04 N	11.7	3.8			179	240	42
0.02 N	10.6	3.0			236	270	50
0.01 N	9.1	2.2			247	245	32

persée par épuisement au pyrophosphate de sodium 0.1 M. Le taux de dispersion baisse rapidement quand on utilise une solution d'hydroxyde de sodium plus diluée.

Les dosages effectués sur les extraits non dialysés les plus représentatifs (hydroxyde de sodium 0.1 N) montrent que la teneur de ceux-ci en fer est faible. Le taux de calcium est beaucoup plus important sans toutefois atteindre la capacité de saturation de la matière organique qui est de l'ordre de 800 meq/100 g ([2], réf. 3).

Tableau 2

Tourbe TI: Caractères de la fraction dispersée par l'hydroxyde de sodium

Concentration de l'hydroxyde de sodium	pH d'équilibre terre-réactif	Taux de dispersion de la matière organique	Métaux dosés dans la phase dispersée meq/100 g de matière organique				
			Pseudosolution non dialysée		Pseudosolution dialysée à pH 5,5		
			Ca	Fe	Na	Ca	Fe
0.1 N	11.1	7.2	235	30	73	170	19
0.04 N	9.5	2.0			174	195	25
0.02 N	8.6	1.7			250	195	22
0.01 N	8.4	1.4			280	194	16

Si l'on examine la composition des différents extraits dialysés au même pH (Tableaux 1 et 2), on voit que les taux de fer et de calcium varient assez peu pour les dilutions d'hydroxyde de sodium allant de 0,04 N à 0.01 N. Soulignons que dans l'extrait à l'hydroxyde de sodium 0.1 N, une partie du calcium peut s'éliminer pendant la dialyse. On évite cette perte en accélérant l'abaissement du pH par des renouvellements fréquents de l'eau distillée.

On remarque que la matière organique dispersée par les solutions diluées d'hydroxyde de sodium conserve, après dialyse, un taux de sodium plus élevé que celles obtenues par le réactif concentré (Tableaux 1 et 2). L'hydroxyde de sodium dilué sélectionne donc un type particulier de matière organique riche en

sites échangeables et à pouvoir complexant élevé. La quantité de sodium retenue après dialyse à pH 5.5 représente au moins le tiers des métaux fixés. Par dialyse jusqu'à pH 4.5, le sodium ne s'élimine pas complètement comme dans le cas des humates artificiels. Nous verrons plus loin que la faible quantité de sodium restante n'interfère pas sur l'allure des courbes d'ATD. Au cours de cette nouvelle dialyse, les taux de calcium et de fer restent pratiquement constants.

II Etude qualitative

Nous avons ensuite examiné les courbes ATD des poudres provenant des extraits analysés ci-dessus et de l'échantillon global du sol correspondant. Nous les avons comparées aux courbes types des modèles dont les maximums figurent au tableau 1. [2].

Dans le cas de l'anmoor An, les courbes ATD des poudres obtenues sont semblables quelle que soit la dilution de l'hydroxyde de sodium utilisé pour la dispersion, toutes choses étant égales par ailleurs.

Dans le cas des extraits dialysés jusqu'à pH 5.5 puis desséchés, on relève après un pic intense culminant à 315°, un pic double à 480–500°, suivi d'un pic multiple vers 580° accompagné des effets thermiques qui caractérisent la thermolyse des humates de sodium (Fig. 1a).

Dans le cas d'une dialyse jusqu'à pH 4.5, le pic culminant à 315° subsiste. Le maximum d'oxydation de 500° s'est déplacé à 520°. Les autres pics ont disparu tandis qu'un accident exothermique supplémentaire apparaît quelquefois à 430° (Fig. 1b). Les courbes sont alors comparables à celles des humates de calcium artificiels dispersés dans l'hydroxyde de sodium puis dialysés (pic caractéristique à 520° – [2] Fig. 3d).

Le pic peu intense culminant à 480° qui disparaît à la dialyse entre pH 5.5 et 4.5 peut correspondre à un complexe ferrique dispersé. Son intensité, par rapport à celui du calcium, est assez importante alors que les dosages indiquent une faible teneur en fer. Mais des essais effectués sur des modèles nous ont montré que vers 500° l'oxydation des complexes ferriques donne lieu à des effets exothermiques plus intenses que ceux des complexes de calcium. Ainsi, il est possible de déceler les complexes ferriques sur les courbes même quand le rapport Fe/Ca est de 1/10.

On peut attribuer à la présence de complexes silicatés le pic multiple de 580–600° qui disparaît dans le cas des produits dialysés à pH 4.5. L'absorption infra-rouge confirme d'ailleurs la présence de silicates dans les cendres.

L'examen de la courbe ATD obtenue *directement* à partir de l'échantillon d'anmoor (Fig. 1c) confirme la présence de matière organique liée au calcium (pic caractéristique moyen à 520°). Etant donné la richesse en calcium de l'échantillon, ce complexe doit exister à l'état floculé. On observe d'ailleurs sur la courbe ATD un pic peu intense à 410° qui pourrait correspondre à de l'humate de calcium floculé [2] (Tableau 1). Cependant, cet accident n'est pas caractéristique:

des travaux en cours montrent, en effet, qu'il se produit à cette température un phénomène d'oxydation d'une forme d'humine non liée à la matière minérale.

De toute manière, la majeure partie de la matière organique humifiée se trouve sous forme de complexe argilo-humique floculé (double pic très intense culminant à 315 et 330°).

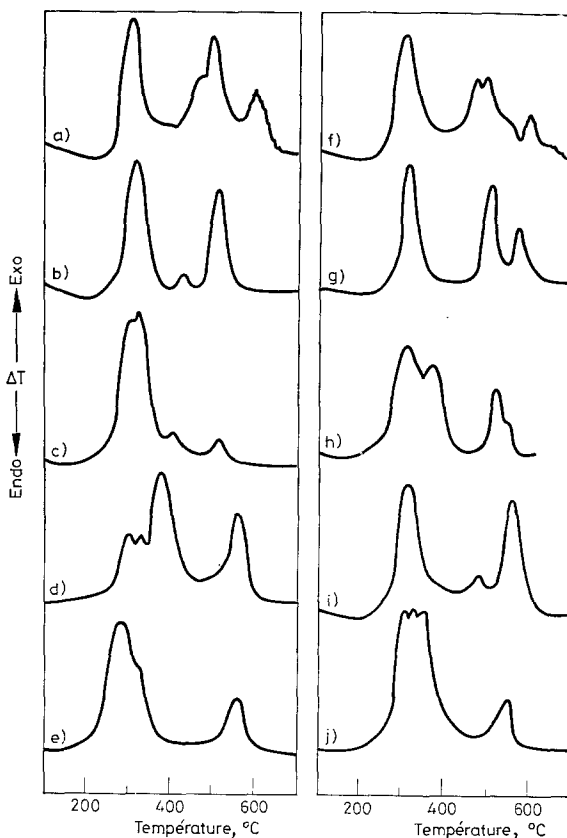


Fig. 1. Courbes ATD sous oxygène de complexes organo-minéraux du sol. *Anmoor An*: a — Extrait par NaOH 0.1 N dialysé jusqu'à pH 5.5; b — Extrait par NaOH 0.1 N dialysé jusqu'à pH 4.5; c — Echantillon non traité. *Tourbe T₂*: d — Echantillon fraîchement prélevé; e — Echantillon stocké quelques mois au laboratoire à l'état sec. *Tourbe T₁*: f — Extrait par NaOH 0.1 N dialysé jusqu'à pH 5.5; g — Extrait par NaOH 0.1 N dialysé jusqu'à pH 4.5; h — Extrait par NaOH 0.1 N, dialysé jusqu'à pH 4.5 puis acidifié jusqu'à pH 3.0; i — Extrait par NaOH 0.01 N dialysé jusqu'à pH 5.5; j — Echantillon non traité

Dans le cas de la tourbe calcique *T₁*, on relève, sur toutes les courbes d'extraits dialysés à pH 5.5, la même succession d'effets exothermiques. Ceux-ci culminent à 315, 480, 495–500 et 560–605° (Fig. 1f). Contrairement aux produits extraits

de l'anmoor, l'intensité relative des pics varie beaucoup avec la dilution de l'hydroxyde de sodium utilisé pour la dispersion.

L'effet exothermique qui se produisait vers 600° subsiste, mais est décalé à 560° après dialyse de l'extrait jusqu'à pH 4.5. On peut l'attribuer en grande partie à la présence de complexes phosphatés; nous avons mis les phosphates en évidence dans les cendres des extraits par absorption infrarouge. L'importance de ce complexe augmente avec la dilution de l'extractant: il constitue la presque totalité de l'extrait organique (Fig. 1.i) par l'hydroxyde de sodium 0.01 N.

On peut attribuer à la présence d'un complexe calcique dispersé le pic assez intense culminant vers 500° qui se déplace à 510–520° après dialyse à pH 4.5 (fig. 1.g). Bien que le taux de calcium des extraits soit sensiblement constant (Tableau 2), l'intensité de ce pic décroît et celui-ci peut même disparaître quand l'importance de l'effet exothermique de 560° augmente (Fig. 1.i). Il semble donc que le calcium serve de cation de liaison dans le complexe phosphaté.

On peut attribuer l'effet exothermique culminant à 480° (Fig. 1.f) à la présence de complexe dispersé avec le fer. La réalité de celui-ci est confirmée par l'apparition du pic caractérisant les complexes ferreux (maximum à 380°) quand on acidifie à pH 3.0 après avoir dialysé jusqu'à pH 4.5 (Fig. 1.h).

La courbe ATD que l'on obtient *directement* à partir de l'échantillon de tourbe (Fig. 1.j) présente un pic moyen vers 550°. On peut lier celui-ci à la présence du complexe phosphaté décelé dans l'extrait. On ne relève sur la courbe aucun autre pic caractéristique des complexes dispersés de fer ou de calcium. Par ailleurs, on note la présence de matière organique humifiée flocculée avec de l'argile (pics à 310 et 330°). Ces pics sont nettement individualisés. Cependant, on ne peut attribuer à de tels complexes la totalité de l'effet exothermique car c'est également dans cette région que s'oxyde la matière organique non transformée (lignine, cellulose), abondante dans la tourbe.

L'étude de la matière organique extraite par l'hydroxyde de sodium de deux échantillons de sols humifères complète donc les résultats fournis par l'ATD directe. Dans des cas simples, le seul examen de la courbe ATD des échantillons renseigne sur les liaisons que forment les composés humiques avec la fraction minérale.

Ainsi, dans le cas de la tourbe T_2 , la figure 1 montre l'allure des courbes ATD obtenues à partir d'un échantillon fraîchement prélevé (d) ou stocké pendant quelques mois avec séchage à l'air (e). Sur la courbe d, on relève un pic de forte intensité vers 380° qui succède à un double accident culminant à 300 et 320°. Il est suivi d'un effet exothermique très net culminant à 560°. Sur la courbe e, le pic à 380° a disparu et on note un pic très fort culminant à 280° suivi d'un effet exothermique moyen vers 330° et d'un autre assez intense vers 550°. Pour l'échantillon frais, le pic de 380° indique l'existence d'un complexe organique avec le fer ferreux. Sa présence est mise en évidence par un test avec l' $\alpha\alpha'$ dipyridyle. Au cours du stockage, le fer s'oxyde et le pic caractéristique du complexe ferreux est remplacé par celui de l'association matière organique-hydroxyde ferrique (pics à 280 et 330°). On peut attribuer le pic culminant à 550–580° à un complexe

dispersable dans lequel entrent des phosphates ou des silicates. Par analogie avec la tourbe T_1 prélevée dans la même région, on peut penser qu'il s'agit d'un complexe phosphaté.

Conclusion

Dans des échantillons d'humus calciques, la technique d'identification directe par ATD montre l'existence de divers composés organo-minéraux. On remarque la présence de complexes dispersables avec le fer II ou des phosphates, mais la majeure partie de la matière organique apparaît floclée avec le calcium, l'hydroxyde ferrique ou les argiles. L'ATD ne permet pas de préciser la nature des métaux liés dans ces floclats et notamment dans le complexe argilo-humique. Cependant, on peut disperser cette matière organique dans l'hydroxyde de sodium et examiner la nature des extraits. Cette étude montre que l'humus dispersé est lié au fer et au calcium sous forme de complexes simples. Comme la mise en solution des composés organométalliques modifie la nature des liaisons, l'étude par ATD des produits extraits ne peut donner cependant que des indications partielles de la structure qu'ils avaient avant dispersion.

Au total, il est nécessaire d'étudier parallèlement les échantillons globaux et leurs produits d'extraction. En outre, l'ATD est surtout valable pour distinguer les complexes formés par des métaux appartenant à des groupes nettement distincts.

Bibliographie

1. NGUYEN KHA, Science du Sol, 2 (1972) 61.
2. P. JAMBU, T. DUPUIS et M. GARAIS, J. Thermal Anal., 8 (1975).
3. T. DUPUIS, J. Thermal Anal., 3 (1971) 281.

RÉSUMÉ — L'étude préliminaire de complexes artificiels de fer ou de calcium avec les acides fulviques et humiques permet d'interpréter les courbes d'ATD obtenues à partir d'échantillons globaux de quelques sols humifères.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Prüfung der synthetischen Komplexverbindungen von Eisen oder Kalzium mit Fulvinsäure oder Huminsäuren ergaben Aussagen zu den DTA Kurven in vorangegangener Untersuchungen von Proben aus Humusböden.

Резюме — Предварительное изучение полученных в лабораторных условиях комплексов железа и кальция с фульвеновой и гуминовой кислотами, позволило интерпретировать кривые ДТА образцов некоторых железистых почв.