

Étude spectrographique de la fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers sols

Georges BACHELIER

Pédologue ORSTOM
S.S.C., 70-74 route d'Aulnay, 93140 Bondy

RÉSUMÉ

Après avoir localisé les sommets de fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers sols en fonction de leurs longueurs d'onde d'excitation et d'émission, l'auteur étudie les rapports d'amplitude de ces différents sommets entre eux et essaie d'en dégager certains enseignements généraux : degré de condensation des substances humiques, évolution de ces substances dans le temps ou à travers le profil, caractérisation de certains types de sols.

ABSTRACT

SPECTROGRAPHIC STUDY OF THE FLUORESCENCE OF HUMIC AND FULVIC ACIDS IN VARIOUS SOILS

After locating the fluorescence apices of humic and fulvic acids in various soils in relation with their excitation and emission wavelengths, the author studies the amplitude ratios of these different apices and tries to draw certain general features from them such as the condensation degree of the humic substances, the evolution of these substances with time or through the profile and the characterization of certain soil types.

PLAN

INTRODUCTION

MÉTHODOLOGIE

ANALYSE SPECTRALE DE LA FLUORESCENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES

ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES D'EXCITATION DE LA FLUORESCENCE DANS LA BANDE D'ÉMISSION 509-515 nm

ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES D'ÉMISSION DE LA FLUORESCENCE DANS LES BANDES D'EXCITATION 350-355 nm ET 385 nm

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le pouvoir fluorescent de nombreuses substances organiques est bien connu (cf. par exemple GUILBAULT, 1967) mais comparativement peu de travaux ont encore été publiés concernant le pouvoir fluorescent des substances humiques.

Les travaux de DATTA, GHOSH et MUKHERJEE (1971), LEVESQUE (1972), VON MULLER-WEGENER (1977) ou encore GHOSH et SCHNITZER (1980) sont toutefois à citer. Ces auteurs, tout en étudiant l'influence du pH, de la température, de la force ionique ou des solvants sur l'intensité de la fluorescence des substances humiques, ont aussi montré qu'il existait

de notables différences dans les spectres de fluorescence de ces différentes substances : acides humiques, acides fulviques et acides humatomélaniques.

Il nous apparaît aléatoire de vouloir utiliser la spectrofluorescence pour quantifier les substances humiques et il est peut-être aussi hasardeux de vouloir l'utiliser à des fins analytiques, si ce n'est en liaison avec la spectrographie infra-rouge, mais il n'en demeure pas moins intéressant de rechercher ce que cette technique peut apporter à l'étude des matières organiques du sol et notamment de savoir si elle est susceptible de confirmer les indications que, par d'autres voies, il est possible d'acquérir sur la nature des substances humiques.

MÉTHODOLOGIE

35 échantillons de sol ont été utilisés pour cette étude : 19 correspondent à une collection de sols de Nouvelle-Calédonie prélevée par DENIS, 12 appartiennent à une collection personnelle de sols de France et du Cameroun et 4 ont été prélevés par MOREAU en Côte d'Ivoire.

Ces divers échantillons de sol sont les suivants :

Sol peu évolué d'érosion (Nlle-Calédonie)	n° 159-1 (0-13 cm) 159-2 (13-25 cm)
Sol peu évolué d'apport (Nlle-Calédonie)	124-1 (0-14 cm) 124-2 (20-30 cm)
Ranker (Mont Aigoual, France)	1 (0-20 cm)
Mor gras de Podzol (Vosges, France)	2 (0-5 cm)
Podzol (Ermenonville, France)	3-1 (hor. A0) 3-2 (hor. A1)
Sol brun (Nlle-Calédonie)	147-1 (0-10 cm) 147-2 (10-20 cm)
Sol brun calcaire (Bondy, France)	4 (0-10 cm)
Rendzine à horizons (Brunoy, France)	5 (0-10 cm)
Rendzine modale (Montainville, France)	6 (0-20 cm)
Vertisols (Nlle-Calédonie)	110-1 (0-10 cm) 110-2 (10-30 cm) 115-1 (0-12 cm) 115-2 (25-45 cm) 117-1 (0-13 cm) 117-2 (13-35 cm) 117-3 (35-50 cm) 163-1 (0-20 cm)
Sol hydromorphe à caractère vertique (Nlle-Calédonie)	123-1 (0-20 cm) 123-2 (30-40 cm)
Sol ferrugineux sablo-argileux sur arène granitique (Adamaoua, Cameroun)	7-1 (0-3 cm) 7-2 (3-10 cm)
Sol ferrugineux lessivé à hor. A2 « podzolique » (Nlle-Calédonie)	180-1 (0-10 cm) 180-2 (10-28 cm)
Sols ferrallitiques : — Sol brun ferr. argilo-limoneux sur basalte récent (Adamaoua, Cameroun)	8 (0-5 cm)

— Sol rouge ferr. sur gneiss à deux micas (Bertoua, Cameroun)	9 (0-10 cm)
— Sol rouge ferr. sur gneiss embré- chite (Yaoundé, Cameroun)	10 (0-10 cm)
— Sols ferr. remaniés, faiblement désaturés et sur granite (Côte d'Ivoire)	
sous forêt naturelle	FN (0-10 cm)
sous forêt cultivée	FC (0-10 cm)
sous savane naturelle	SN (0-10 cm)
sous savane cultivée	SC (0-10 cm)

Les substances humiques de tous ces échantillons ont été extraites par le pyrophosphate de sodium M/10 puis, dans le cas des solutions argileuses, purifiées plusieurs jours par le froid. Le gel des solutions n'a été utilisé que dans les cas de fort entraînement d'argile, comme cela se produit couramment avec de nombreux sols ferrallitiques.

Le gel agit à la fois par l'arrêt du mouvement brownien et un effet de dessiccation des complexes argilo-humiques ou argilo-fulviques qui déterminent une décomplexation partielle des argiles ; celles-ci, au dégel, se déposent alors au fond des récipients. GIESY et BRIESE (1978) ont cependant montré que le gel des solutions humiques cause la formation de particules brunes humiques et modifie la distribution des tailles des fractions organiques. Un gradient des substances humiques se crée aussi au dégel des solutions, comme on peut facilement le constater en faisant geler une solution humique dans un long tube de plastique transparent, d'où la nécessité d'homogénéiser la solution après retrait du culot argileux ; retrait qui peut s'effectuer aisément par découpage après un nouveau gel.

Les argiles ainsi éliminées entraînent toujours avec elles plus ou moins de substances humiques, ce qui peut causer une petite erreur dans les dosages. DABIN (1971) essaie de pallier à ces difficultés par un traitement préalable des échantillons à l'acide phosphorique. Inversement, les acides humiques, même après plusieurs purifications, entraînent toujours avec eux de faibles quantités d'argile, qui certainement influent sur leurs propriétés structurantes. Les photographies d'argiles liées aux substances humiques d'OLAH, REISINGER et KILBERTUS (1978) sont à cet égard très démonstratives.

Après cette clarification par le froid ou le gel, les *solutions humiques* (S.H) ont été additionnées d'acide sulfurique au demi, à raison de 4 ml d'acide au 1/2 pour 50 ml de solution. Laisser une nuit au repos, elles ont été ensuite centrifugées : les surnageants filtrés ont donné ce qu'il est convenu d'appeler les *acides fulviques* (A.F.) et les culots, après 2 lavages suivis de centrifugation, ont été redissous par de la soude N/10 et ont donné les *acides humiques* (A.H.), ou plus exactement leurs humates de sodium.

Les acides humiques Na ainsi obtenus ont été soumis à la chromatographie sur gel séphadex G25 fin qui en permet une séparation en deux bandes bien distinctes (BACHELIER-1978, et figure 8).

Passent en tête de migration les acides humiques les plus condensés et de couleur brune, ou plus rare-

ment brun-jaune. Les acides humiques de cette première bande, dits *acides humiques grossiers* ($AH^{gr.}$), ne sont que très légèrement fluorescents et apparaissent de couleur sombre sous la lumière ultra-violette. Ces acides humiques correspondraient aux acides humiques non mobiles de la chromatographie sur papier. Ils possèderaient peu de groupements hydroxy-phénoliques et auraient leurs noyaux aromatiques reliés par de nombreuses liaisons C—C.

La seconde bande d'acides humiques est constituée d'acides humiques moins condensés et de couleur brun-jaune, qui donnent une vive fluorescence jaune sous la lumière ultra-violette. Ces acides humiques correspondraient aux acides humiques mobiles de la chromatographie sur papier. Ils possèderaient de nombreux groupements hydroxy-phénoliques, des chaînes aliphatiques et auraient leurs noyaux aromatiques reliés par des liaisons incluant des atomes d'oxygène. Ce sont essentiellement ces *acides humiques fluorescents* (AH^f) dont nous avons étudié la fluorescence à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin et Yvon.

Si l'on récupère en tête de migration les acides humiques grossiers ou fortement condensés de la première bande et qu'on les fasse repasser à travers la colonne de chromatographie, on n'observe généralement pas de nouvelle division, à moins que, dans les cas de trop fortes concentrations, on n'ait libération d'acides humiques fluorescents entraînés avec les acides humiques grossiers.

Au-dessus de la bande des acides humiques fluorescents s'observe parfois une légère fluorescence orange (Vertisol de Nlle-Calédonie 110-1) ou une fluorescence blanche (sol ferrallitique sous forêt cultivée de Côte d'Ivoire, FC). Ces fluorescences doivent correspondre à des substances humiques incolores et de nature plus ou moins glucidique de faible encombrement. Nous les avons appelées *acides humiques supérieurs* ($AH^{sup.}$).

Enfin, entre les acides humiques fluorescents (AH^f) et les acides humiques grossiers ($AH^{gr.}$) se situe le domaine des *acides humiques intermédiaires* ($AH^{int.}$).

ANALYSE SPECTRALE DE LA FLUORESCENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES

Les maxima de fluorescence des substances humiques étudiées ont été portés sur graphique avec les longueurs d'onde d'excitation en ordonnée et les longueurs d'onde d'émission en abscisse. La longueur

d'onde d'émission d'une substance étant toujours supérieure à sa longueur d'onde d'excitation, une diagonale définie par [λ excitation = λ émission] y délimite le domaine de la fluorescence.

Les figures 1 et 2 localisent ainsi les sommets ou les pics de fluorescence des solutions humiques ou fulviques de nos divers échantillons de sol. La figure 1 concerne les acides humiques fluorescents (AH^f) et la figure 2 les acides fulviques (AF).

Si, en plus des longueurs d'onde d'excitation portées en ordonnée et des longueurs d'onde d'émission portées en abscisse, on désire aussi faire figurer l'intensité de la fluorescence, il faut alors avoir recours à des courbes de même valeur ou construire des blocs-diagrammes à 3 dimensions. Les photographies de la planche I représentent de tels blocs-diagrammes, photographiés devant une glace pour en montrer les deux faces.

Il ressort de cet ensemble de documents que :

1. les coordonnées des divers sommets de fluorescence demeurent pratiquement toujours les mêmes quels que soient les sols ; seule l'amplitude de ces sommets est variable.

Ceci laisse supposer que les substances humiques correspondent à un certain nombre de structures chimiques définies qui constituent des stades de plus grande stabilité dans l'évolution des matières organiques.

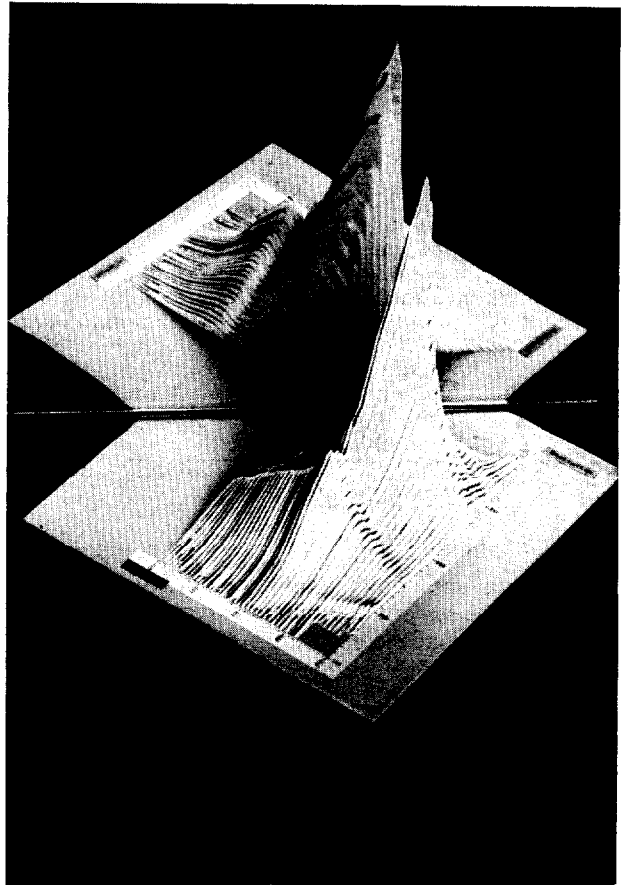
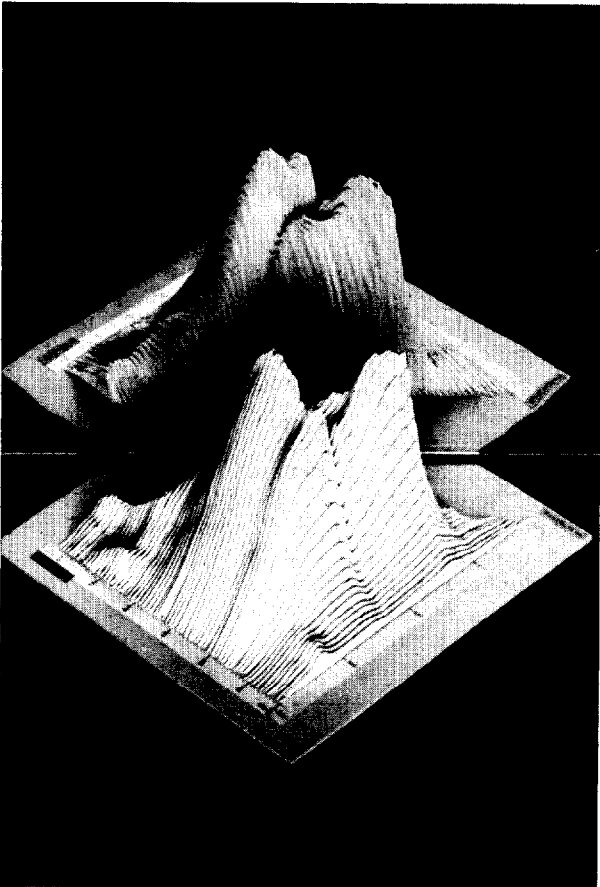
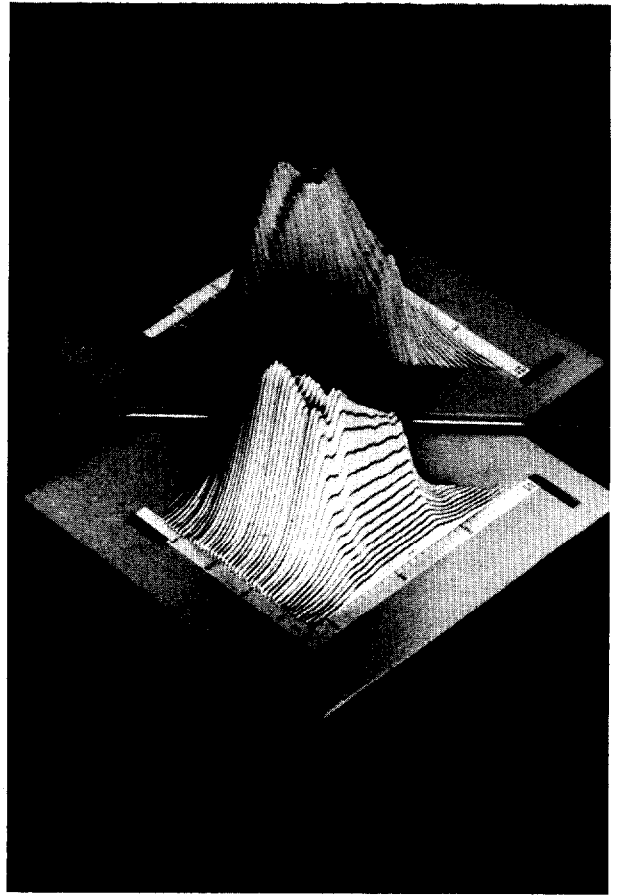
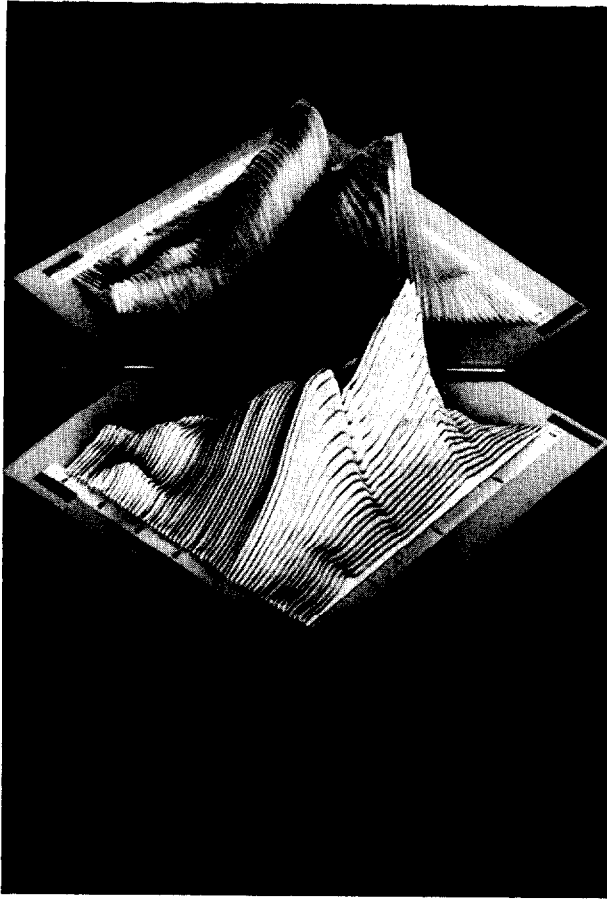
Pour la commodité de notre travail, nous avons affecté une lettre ou un chiffre de référence aux principaux ensembles de sommets de fluorescence des figures 1 et 2. Les coordonnées en seront précisées plus loin.

2. L'examen des blocs-diagrammes de la planche I montre que les fluorescences des substances humiques se répartissent en 2 massifs séparés par une vallée correspondant à la longueur d'onde d'excitation 370 nm. Les plus importants sommets de fluorescence se répartissent selon les lignes de crête indiquées en trait plein sur les figures 1 et 2.

Des sommets de fluorescence de bien plus faible amplitude peuvent parfois s'observer dans la surface de piémont définie par les coordonnées λ d'excitation 200 à 350 nm et λ d'émission 300 à 400 nm. Une petite dépression allongée correspond aussi à la longueur d'onde d'excitation 250 nm.

Nous pensons que pour un travail de routine, il est d'abord essentiel d'enregistrer le spectre de la fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm (1), puis d'étudier ensuite les spectres de fluorescence dans les bandes d'excitation 350 et 385 nm, et enfin pour finir, de rechercher éventuellement les petits sommets de fluorescence dans la « zone de piémont » ci-dessus définie.

(1) A l'enregistrement, on corrige progressivement la dérive de la bande d'émission de 515 à 509 nm, au fur et à mesure du déroulement régulier des longueurs d'onde d'excitation.



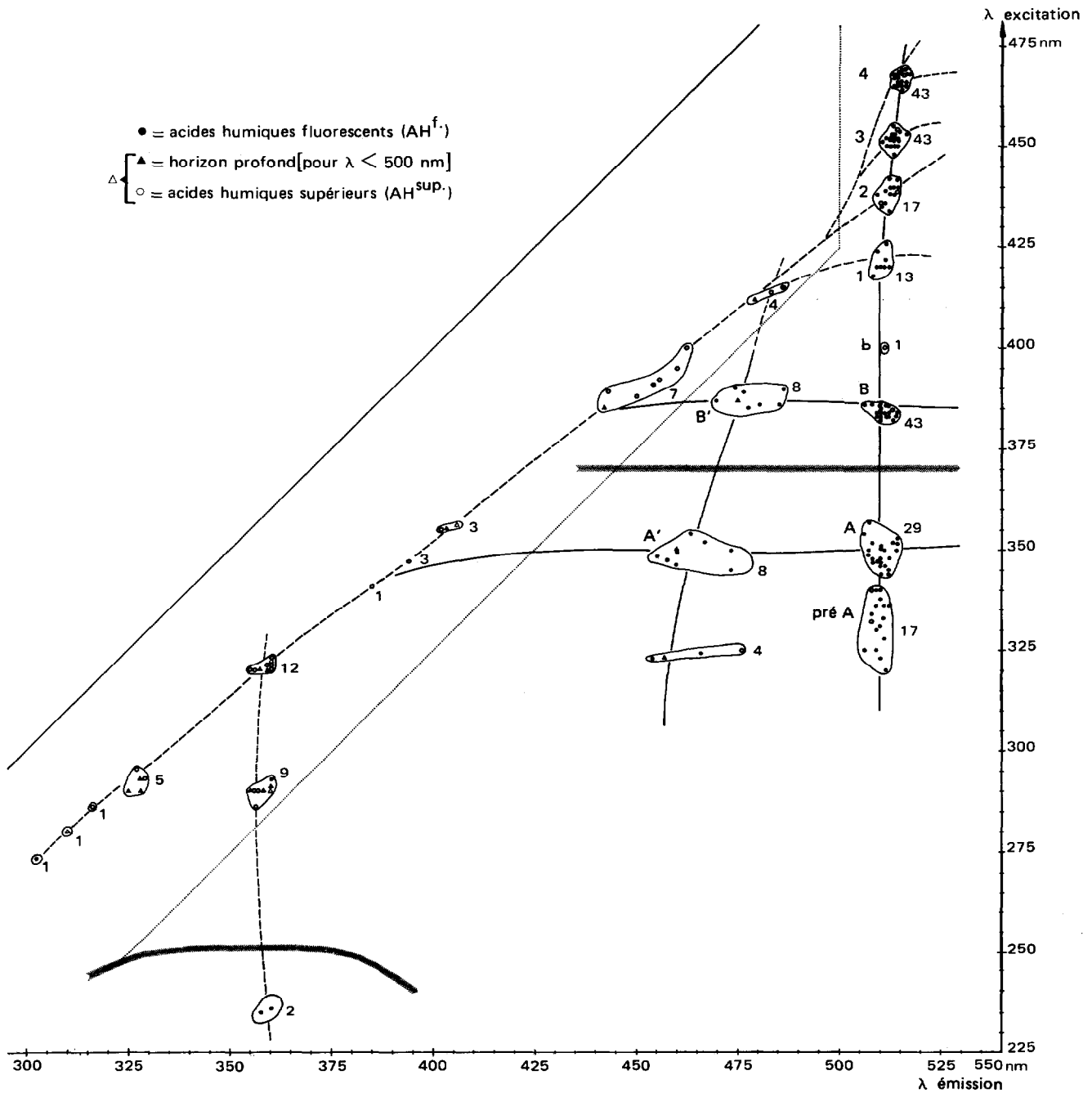


FIG. 1. — Localisation des sommets de fluorescence des acides humiques (AH^f et AH^{sup}). (Les nombres situés à la droite des divers ensembles précisent le nombre de points qu'ils renferment ; les lettres ou les chiffres situés à leur gauche servent à les désigner.)

PLANCHE I. — Blocs-diagrammes de la fluorescence de diverses substances humiques (acides humiques fluorescents [AH^f] ou acides fulviques [AF]).

- en haut à gauche : AH^f du vertisol de Nlle-Calédonie (115-1)
- en haut à droite : AF — — — — —
- en bas à gauche : AH^f du sol brun calcaire de Bondy
- en bas à droite : AH^f du sol brun ferrallitique sur basalte du Cameroun.

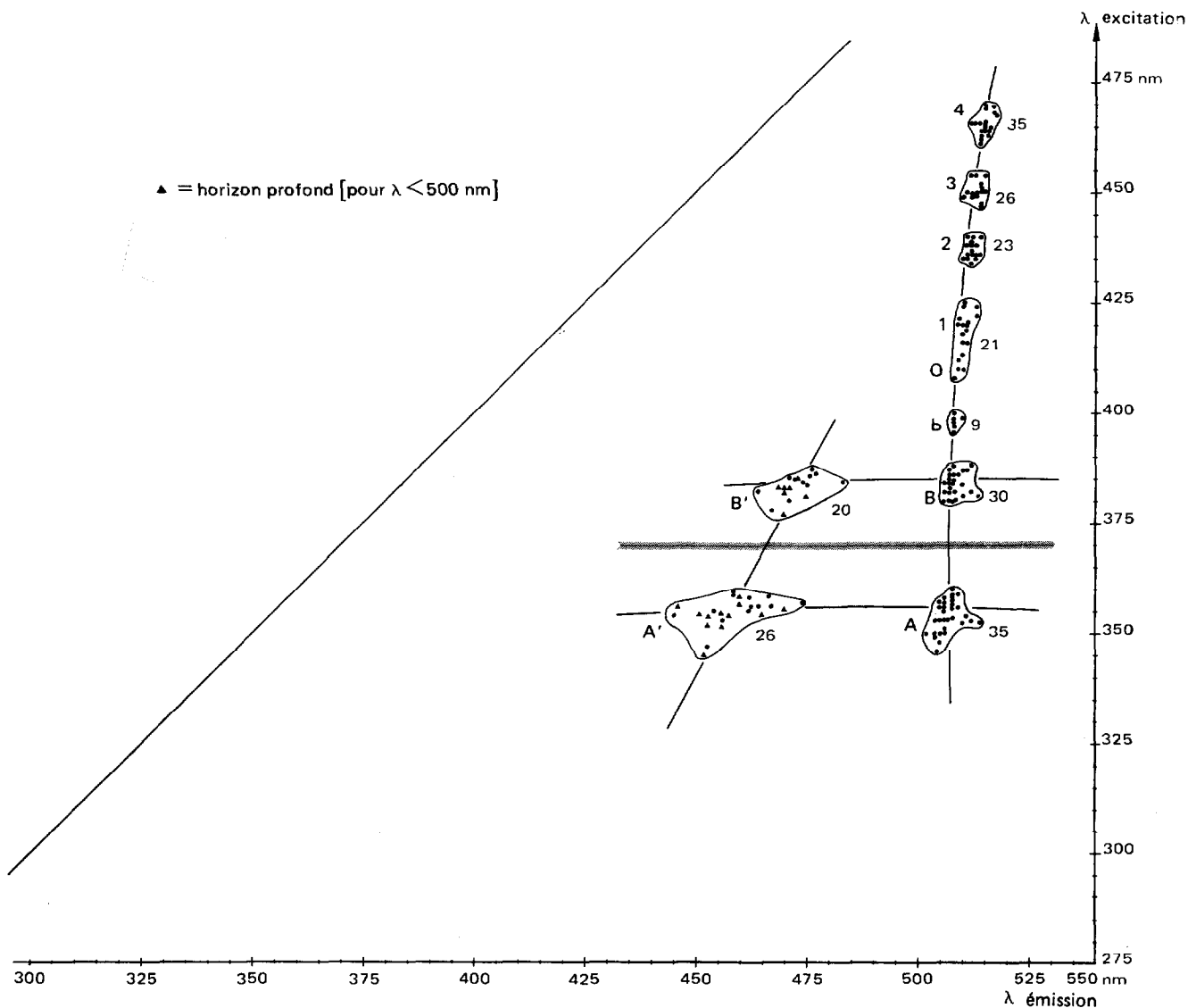


FIG. 2. — Localisation des sommets de fluorescence des acides fulviques (AF). (Les nombres situés à la droite des divers ensembles précisent le nombre de points qu'ils renferment ; les lettres ou les chiffres situés à leur gauche servent à les désigner.)

En ce qui concerne ces petits sommets, on peut constater dans la figure 1 que tous ceux qui sont situés à gauche de la ligne tracée en petit pointillé appartiennent soit à des acides humiques fluorescents extraits de la partie inférieure des horizons organiques, soit à des acides humiques que nous avons appelés supérieurs (AH^{sup.}), car venant dans les colonnes de chromatographie en queue de migration, après la bande des acides humiques fluorescents. On peut donc penser que ces petits sommets de fluorescence, pour lesquels la λ d'émission s'avère peu supérieure à la λ d'excitation, appartiennent à des composés humiques peu condensés et correspondent à de petites molécules ou à des structures simples peu polymérisées.

3. Les coordonnées des divers sommets de fluorescence sont les mêmes pour les acides fulviques que pour les acides humiques, mais les acides fulviques offrent moins de petits sommets dans la « zone de piémont » et, à la différence des acides humiques, ne s'avèrent pas excités par les longueurs d'onde inférieures à 340-345 nm.

Reste, après la localisation des sommets de fluorescence, à en comparer les amplitudes, d'une part dans la bande d'émission 509-515 nm et, d'autre part, dans les deux bandes d'excitation 350 et 385 nm ; ces trois bandes ayant été jugées comme les plus intéressantes.

ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES D'EXCITATION DE LA FLUORESCENCE DANS LA BANDE D'ÉMISSION 509-515 nm

Il a été mis en évidence, tant sur les spectres de fluorescence des figures 1 et 2 que sur les photographies des blocs-diagrammes, qu'il existe dans la bande d'émission 509-515 nm un certain nombre de sommets ou pics caractéristiques auxquels par commodité nous avons affecté une lettre ou un chiffre de référence, à savoir :

1 ^{er} massif	a (rare)	vers 315-325 nm (simple renflement de la courbe dans de nombreux cas)
	(A)	345-360 nm
dépression	-----	
2 ^e massif	(B)	380-390 nm
	b (rare)	395-400 nm (souvent un simple infléchissement de la courbe)
	O (rare)	400-410 nm (petit sommet rarement observé)
	(1)	410-425 nm
	(2)	434-440 nm
	(3)	446-454 nm
	(4)	460-470 nm

La comparaison de l'amplitude de ces divers sommets en fonction de la nature des échantillons de sol semble pouvoir fournir d'intéressants renseignements. Les figures 3 et 4 rassemblent les spectres de fluorescence des acides humiques fluorescents (AH^f) et les figures 5, 6 et 7 ceux des acides fulviques de nos divers échantillons de sol ; le tout, rappelons-le, dans la bande d'émission 509-515 nm.

Acides humiques fluorescents (AH^f)

Tous les enregistrements de fluorescence des AH^f (fig. 3 et 4) présentent d'abord le sommet ou le pic A puis, après la dépression correspondant à la « vallée » des blocs-diagrammes, s'observe une montée régulière des courbes marquée successivement par le sommet ou le renflement B (suivi éventuellement des renflements b et o), puis l'ensemble des sommets ou incurvations 1, 2, 3 et 4 ; ce dernier sommet 4 est régulièrement suivi d'une descente brutale de la courbe de fluorescence.

Seul l'échantillon 3-1 correspondant à l'horizon A0 d'un podzol offre une diminution des sommets 2, 3 et 4 par rapport au sommet 1.

La majorité des AH^f offre un sommet A supérieur au sommet B. Font exception : le ranker de l'Aigoual, le mor gras de podzol et les horizons A0 et A1 du podzol, ainsi que d'une manière moins nette le sol brun de Nlle-Calédonie, le sol hydromorphe à caractère vertique (172-1) et le sol brun ferrallitique sur basalte ; sols pour lesquels le sommet de fluorescence A est de faible amplitude par rapport aux sommets du deuxième massif dont le relief s'avère très pointu.

Le renflement « a » précédent le sommet A s'observe dans le sol brun calcaire, de nombreux vertisols, le sol ferrugineux sablo-argileux tropical (dans l'échantillon 7-2, « a » dépasse même A) et plusieurs sols ferrallitiques. Sans vouloir en tirer pour l'instant de conclusion plus générale, nous avons cependant constaté que les AH^f qui présentent ce renflement « a » dans leur courbe de fluorescence appartiennent tous à des sols qui présentent un mauvais indice de stabilité structurale (1/Is) ; l'inverse n'est pas toujours vrai.

Acides fulviques (AF)

Si l'on compare, toujours pour la bande d'émission 509-515 nm, les spectres de fluorescence des AH^f (fig. 3 et 4) à ceux des A.F. (fig. 5, 6 et 7), on constate que la plupart des AF offrent une courbe d'allure différente de celles des AH^f avec des sommets A et B plus importants et corrélativement une diminution des sommets 1, 2, 3 et 4 ; sommets qui, de plus, se succèdent sur une courbe descendante et non plus ascendante.

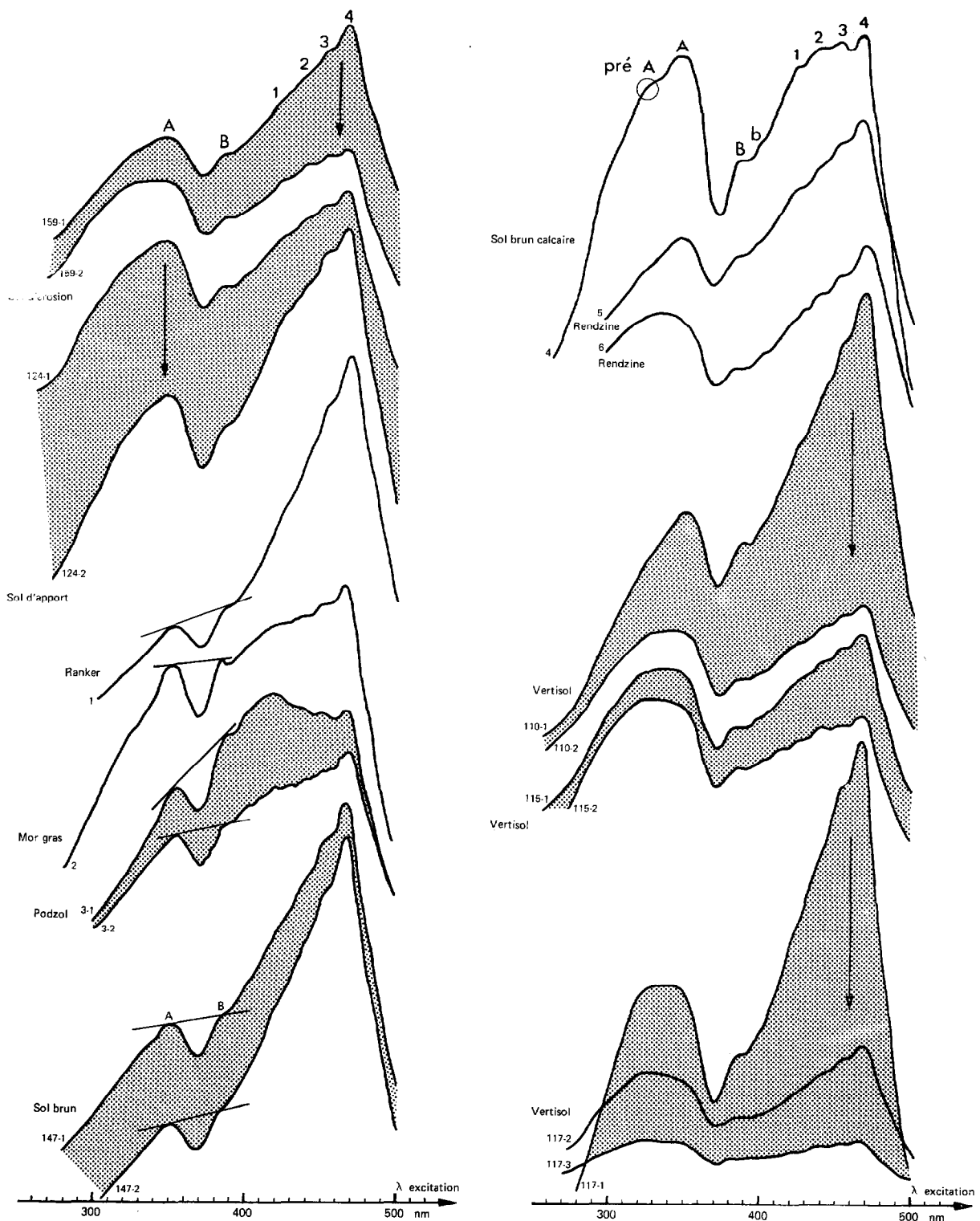


FIG. 3. — Fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm des acides humiques fluorescents (AHF) de divers échantillons de sol.

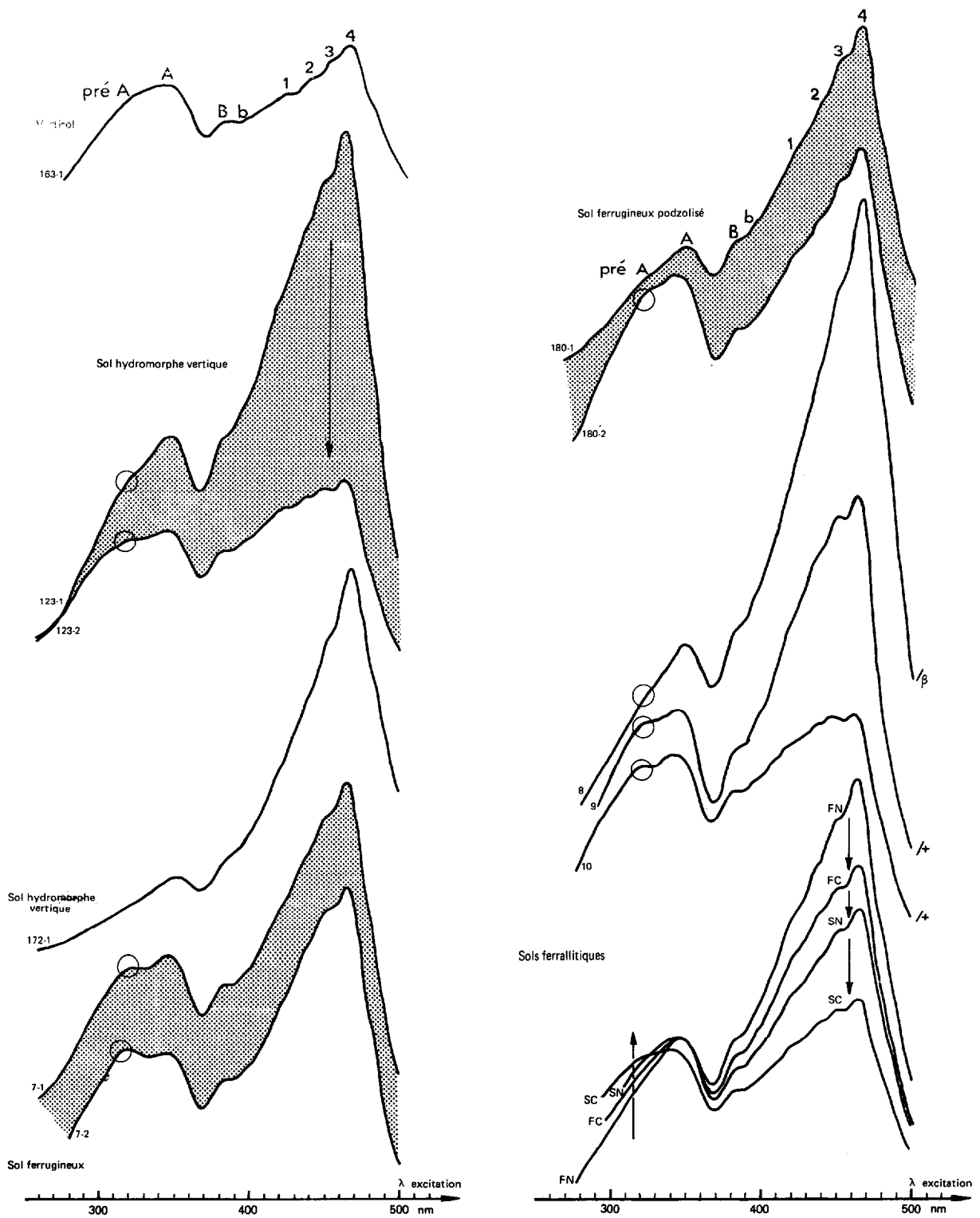


FIG. 4. — Fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm des acides humiques fluorescents (AH^f) de divers échantillons de sol.

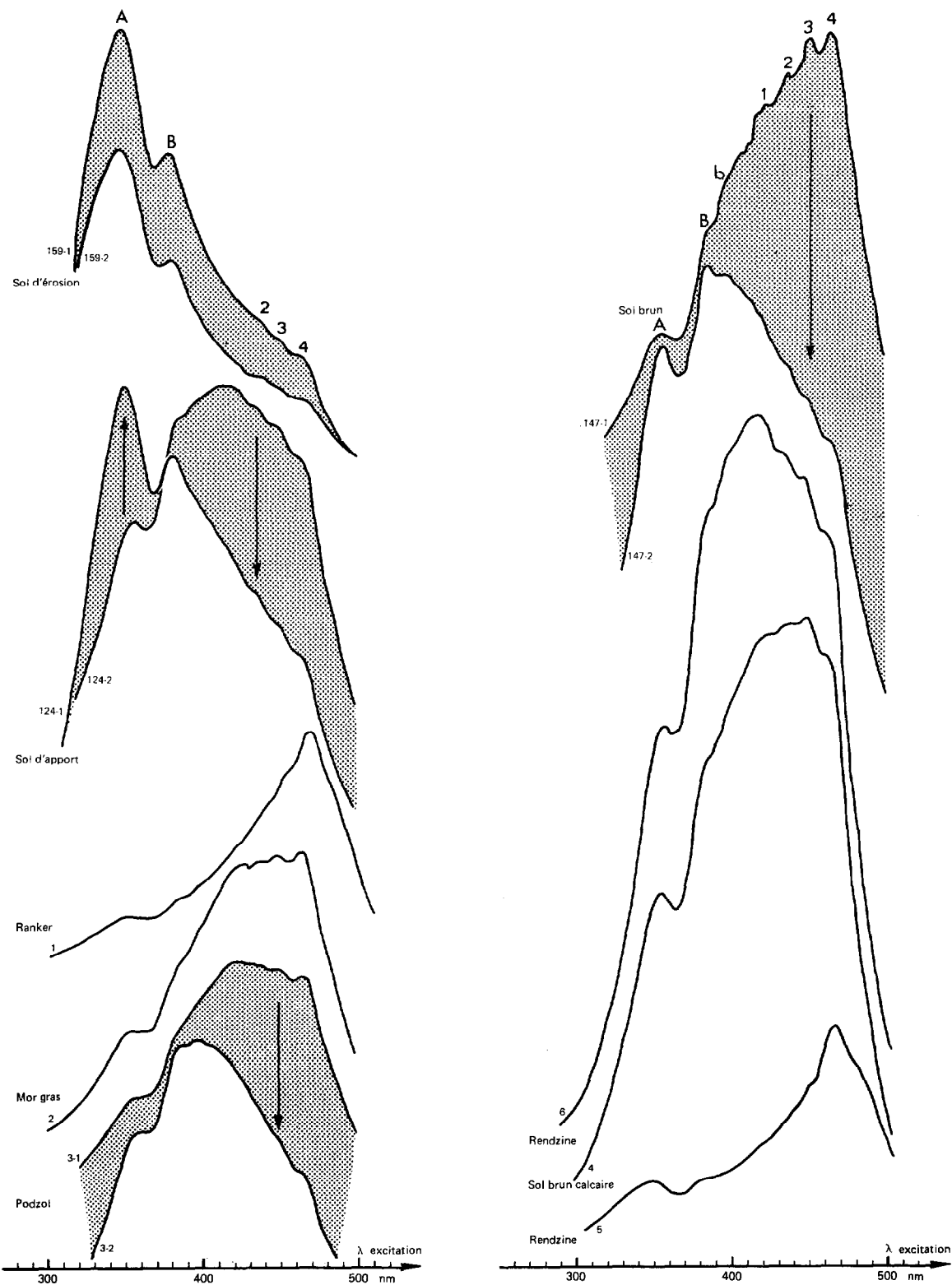


FIG. 5. — Fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm des acides fulviques (AF) de divers échantillons de sol.

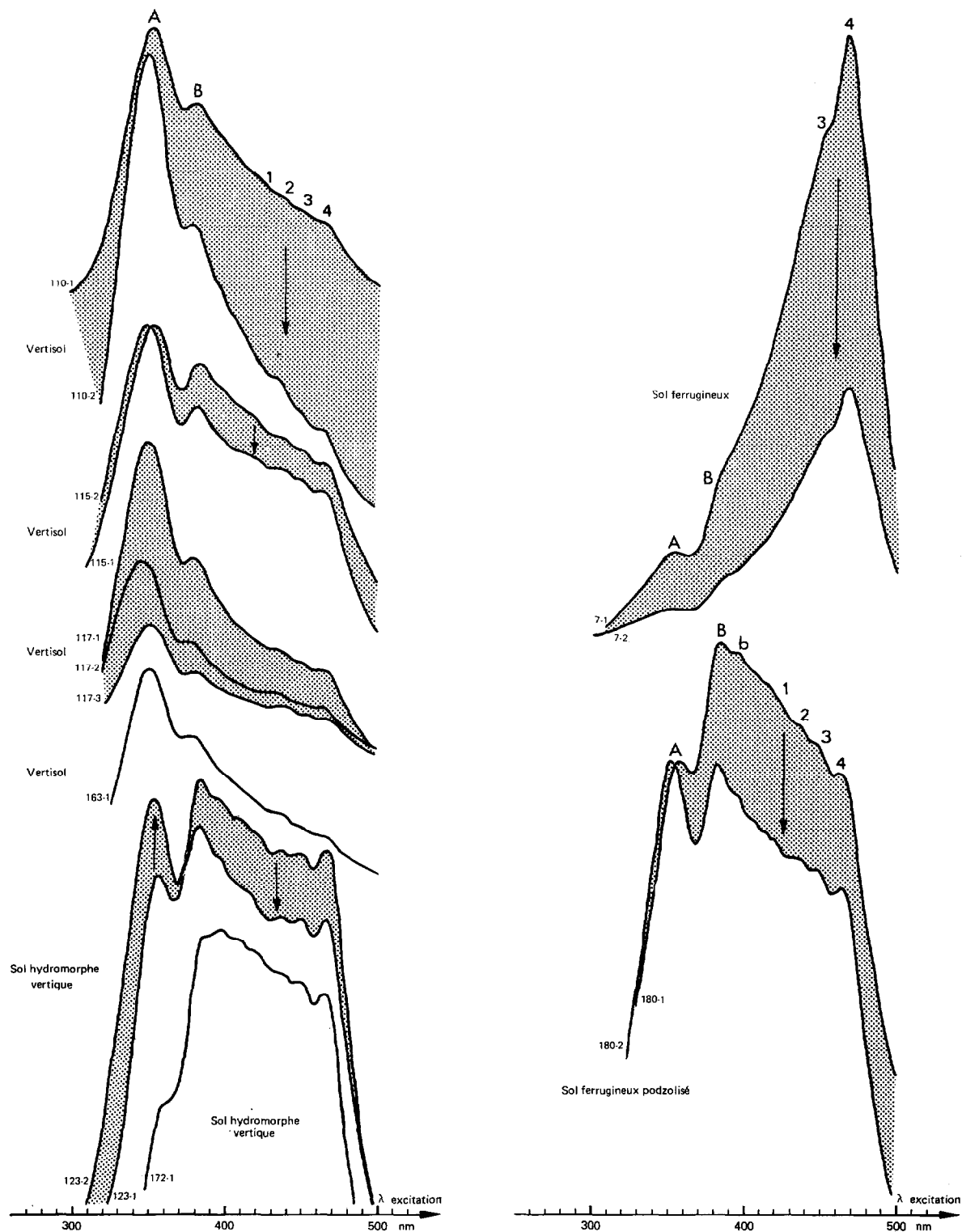


FIG. 6. — Fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm des acides fulviques (AF) de divers échantillons de sol.

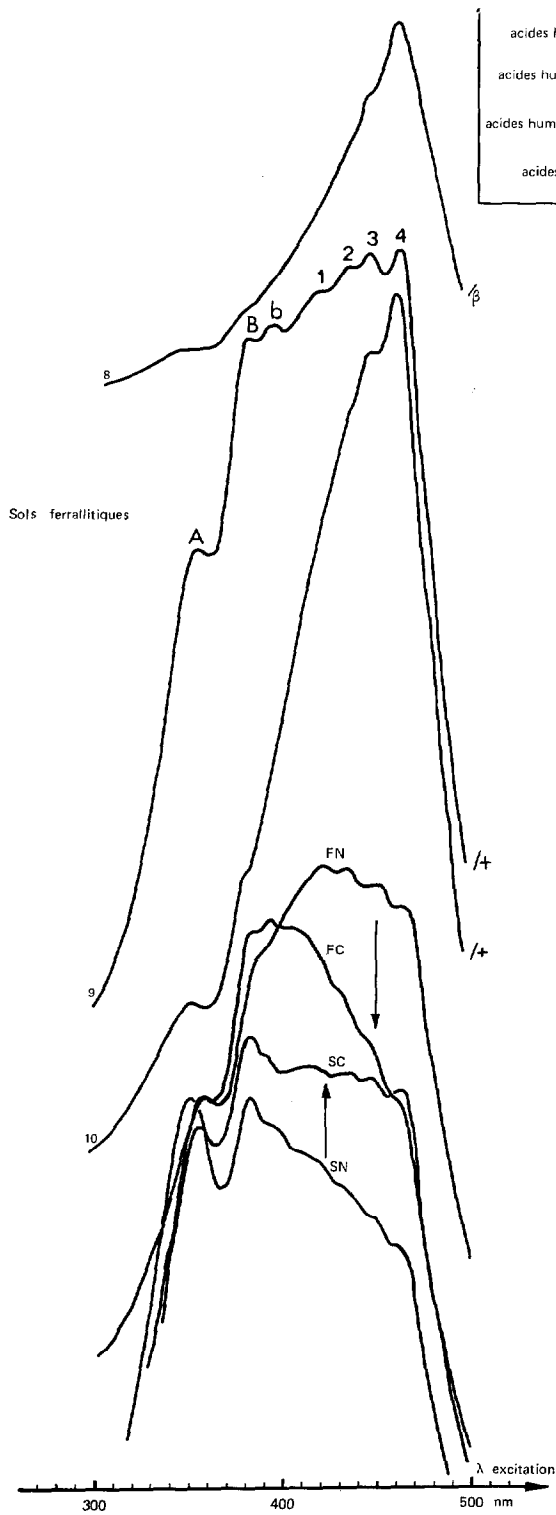


FIG. 7. — Fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm des acides fulviques (AF) de divers échantillons de sol.

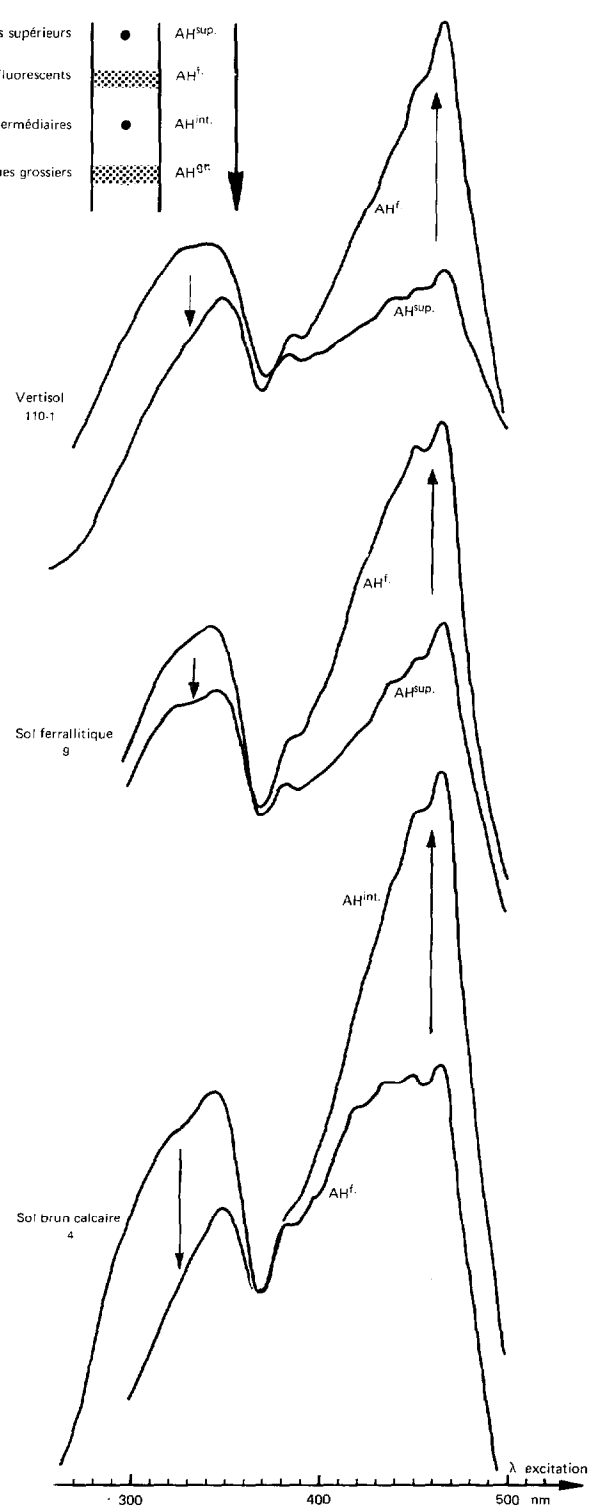


FIG. 8. — Comparaison de la fluorescence dans la bande d'émission 509-515 nm de différentes fractions d'A.H. isolées par chromatographie sur gel.

Degré de condensation des substances humiques (AH^f et AF)

Par suite des différences constatées entre les courbes de fluorescence des AH^f et celles des AF, et malgré quelques exceptions (à savoir : les échantillons 7-1 et 7-2 du sol ferrugineux sablo-argileux et l'échantillon 10 du sol rouge ferrallitique sur gneiss embréchite du Cameroun — exceptions peut-être dues à une impossible précipitation totale des acides humiques —), on peut penser que les structures humiques ou fulviques fluorescentes seraient de plus en plus polymérisées et condensées en passant du sommet A au sommet B puis aux sommets 1, 2, 3 et 4. Ceci revient à dire que, pour une même longueur d'onde d'émission, les plus simples éléments humiques, ou fulviques seraient excités par les plus courtes longueurs d'onde, alors que les plus complexes de ces éléments le seraient par les plus grandes longueurs d'onde.

On sait déjà que les acides humiques les plus condensés absorbent dans les plus grandes longueurs d'onde et, si notre hypothèse est valable, les spectres de fluorescence des AH^f pourraient alors donner une idée du degré de condensation des substances humiques.

Le ranker, le mor gras de podzol, le podzol, le sol brun et le sol brun ferrallitique sur basalte seraient ainsi pauvres en éléments humiques simples ; l'horizon A0 du podzol, par suite peut-être de sa très forte teneur en débris végétaux, posséderait une dominance d'éléments humiques de taille moyenne (dominance du sommet 1) et le ranker, le sol brun et le sol brun ferrallitique sur basalte posséderaient des acides humiques fortement condensés à grosse structure, et peut-être d'ailleurs partiellement liés à des argiles.

Il apparaît aussi, dans les sols ferrallitiques de Côte d'Ivoire (cf. fig. 4, éch. FN, FC, SN et SC), que le passage progressif de la forêt naturelle à la forêt cultivée, à la savane naturelle et à la savane cultivée entraînerait une simplification des acides humiques et des acides fulviques, encore que pour ces derniers (cf. fig. 7), le processus serait inversé en passant de la savane naturelle à la savane cultivée, par suite peut-être de l'effet de dessiccation poussée de la saison sèche.

Le calcaire (sol brun calcaire et vertisols) et le kaolin (sols tropicaux ferrugineux ou ferrallitiques) paraissent pour leur part déterminer dans les spectres de fluorescence des AH^f les renflements ou les sommets « a » qui correspondraient aux structures humiques les plus simples.

Enfin, dans la partie inférieure des horizons organiques, la nature chimique des acides humiques et des acides fulviques se simplifierait (ou se définirait mieux) par suite de l'évolution naturelle des matières organiques, sauf quand ces dites matières tendraient à s'accumuler comme dans le sol d'apport, le podzol le sol brun.

Confirmation indirecte de l'hypothèse

Si l'on étudie non seulement la fluorescence des AH^f mais aussi celle des fractions qui dans la colonne de chromatographie précèdent ou suivent ces AH^f, on peut juger de la variation des sommets de fluorescence en fonction de la taille des éléments humiques, puisque dans les colonnes de gel séphadex ce sont les plus grosses molécules qui passent en premier et les plus petites en dernier.

Or, sans exception, en passant successivement des acides humiques supérieurs (AH^{sup.}) aux acides humiques fluorescents (AH^f), puis de ceux-ci aux acides humiques intermédiaires (AH^{int.}), on trouve

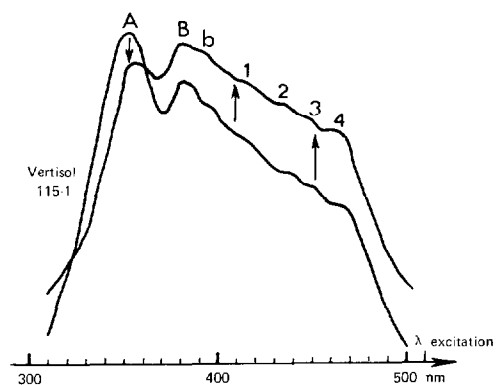


FIG. 9. — Modification de la fluorescence d'une solution d'acides fulviques conservée 8 mois au frigidaire (éch. Vertisol 115-1 ; bande d'émission 509-515 nm).

toujours une diminution du sommet de fluorescence A par rapport aux sommets B, 1, 2, 3 et 4 du second massif. Nous en donnons trois exemples dans la figure 8.

L'étude du vieillissement des acides fulviques confirme aussi notre hypothèse puisque les spectres de fluorescence de ces acides voient après quelques mois la valeur de leur sommet A diminuer au profit des autres sommets B, 1, 2, 3 et 4. La figure 9 illustre ainsi le vieillissement des acides fulviques de l'échantillon de vertisol 115-1 après 8 mois de conservation au réfrigérateur.

ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES D'ÉMISSION DE LA FLUORESCENCE DANS LES BANDES D'EXCITATION 350-355 nm ET 385 nm

On constate, tant sur les figures 1 et 2 que sur les photographies 2 et 3 de la planche I, que pour la plupart de nos échantillons les maxima de fluorescence baptisés A et B se retrouvent tous deux à plus faible

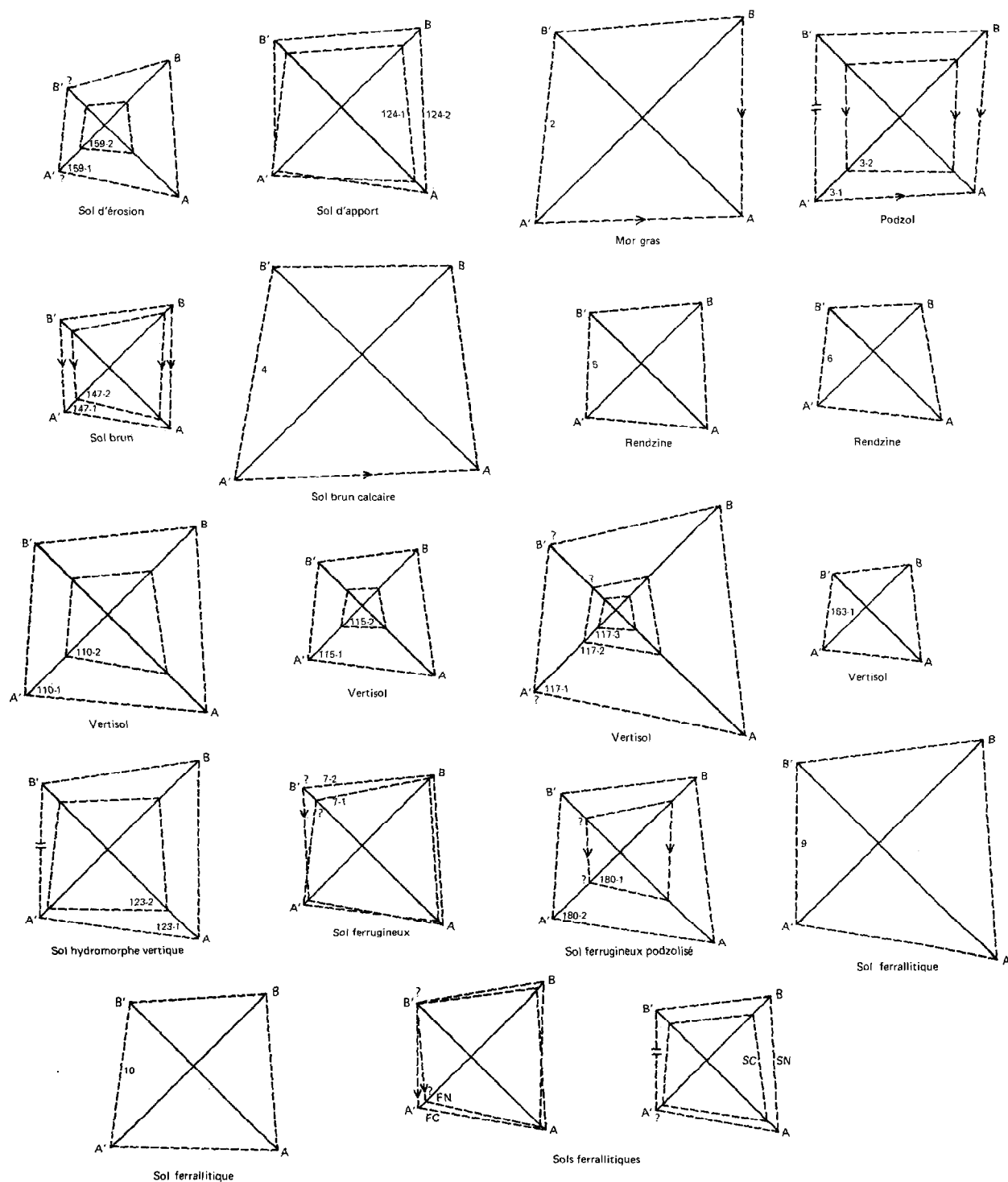


FIG. 10. — Comparaison des 4 sommets de fluorescence A, B, A' et B' des acides humiques fluorescents (AH^I)
(Les exceptions au cas le plus général sont soulignées du signe >.)

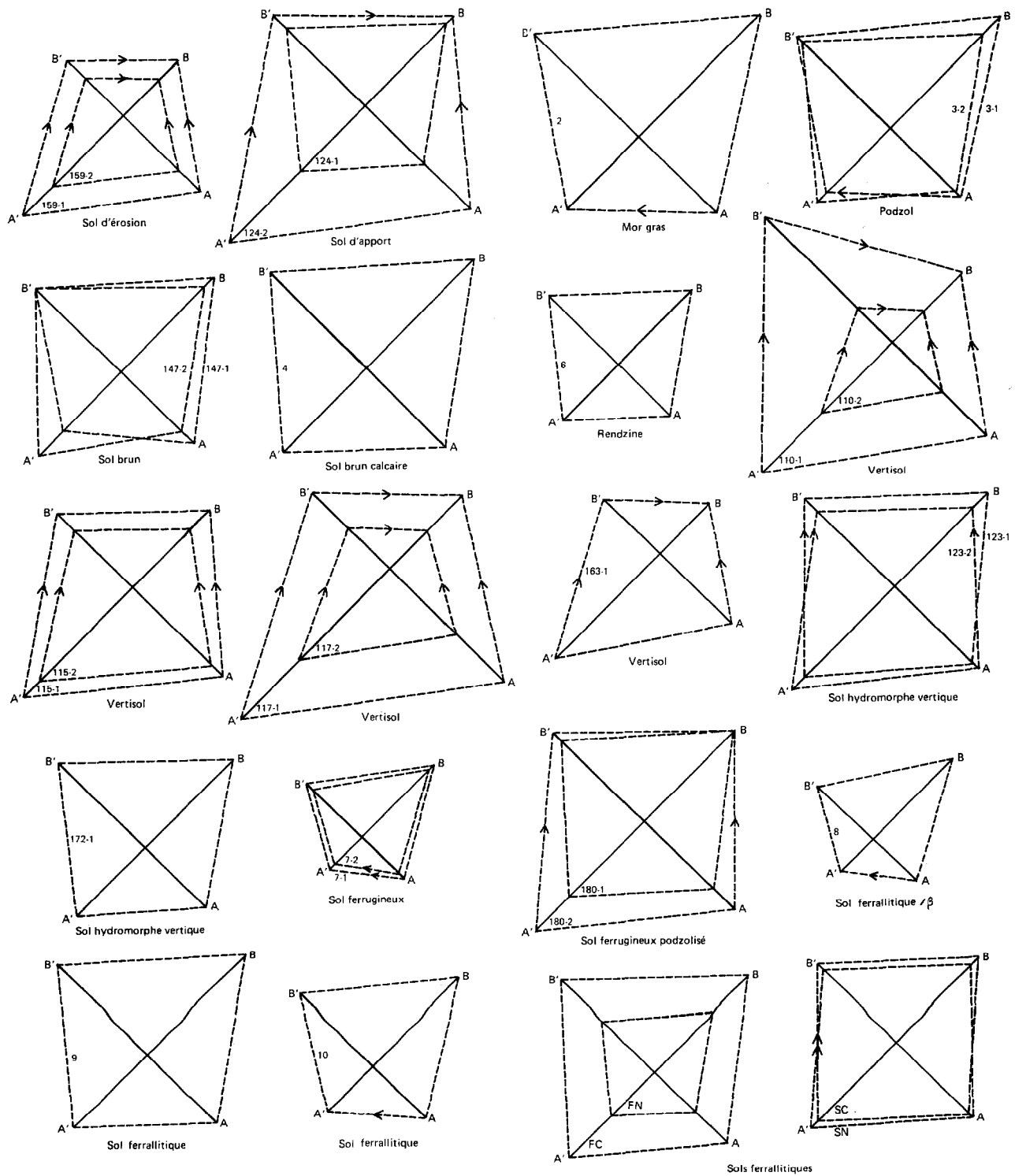


FIG. 11. — Comparaison des 4 sommets de fluorescence A, B, A' et B' des acides fulviques (AF).
 (Les exceptions au cas le plus général sont soulignées du signe >.)

longueur d'onde d'émission et approximativement dans les mêmes longueurs d'onde respectives d'excitation, à savoir 350 nm et 385 nm. Ces deux bandes d'excitation qui dans les blocs-diagrammes forment deux lignes de crête encadrant la « vallée », possèdent donc le plus souvent chacune deux sommets distincts, à savoir A' et A pour la bande d'excitation 350 nm, et B' et B pour la bande d'excitation 385 nm.

La comparaison de l'importance de ces quatre sommets A, B, A' et B' peut être faite en portant respectivement la valeur de leur amplitude sur quatre coordonnées disposées à 90° et ayant la même origine.

Les dominances de sommet les plus générales ainsi que les exceptions à ces dominances seront résumées sous formes de tableaux.

Acides humiques fluorescents (fig. 10)

Cas le plus général	Exceptions
A > B	Ranker Mor gras de podzol Podzol (3-1,3-2) Sol brun de Nlle-Calédonie (147-1, 147-2) Sol ferrugineux lessivé à hor. A2 podzolique (180-1, 180-2)
A > A'	Mor gras de podzol Podzol (3-1)
A' > B'	Sol brun calcaire de Bondy Podzol (3-2) Sol brun de Nlle-Calédonie (147-1, 147-2) Sol ferrugineux sablo-argilo (7-2) Sols ferrallitiques de Côte d'Ivoire sous forêt naturelle (FN) sous forêt cultivée (FC) Sol ferrugineux lessivé à hor. A2 podzolique (180-1)
B > B'	pas d'exception

Nous constatons pour les acides humiques fluorescents de nos divers échantillons de sol :

1. une dominance du sommet A sur le sommet B et du sommet A' sur le sommet B', à l'exception des sols tempérés acides (ranker, mor gras de podzol, podzol A0 et A1), du sol brun de Nlle-Calédonie et du sol ferrugineux lessivé à hor. A2 « podzolique ».
2. Une dominance du sommet A sur le sommet A', à l'exception des horizons organiques des sols acides de nature podzolique et du sol brun calcaire de Bondy.
3. une dominance générale du sommet B sur le sommet B'.

Acides fulviques (fig. 11)

Cas le plus général	Exceptions
A < B	Sol peu évolué d'érosion (159-1, 159-2) Sol peu évolué d'apport (124-2) Vertisols 110-1, 110-2 115-1, 115-2 117-1, 117-2 163-1

A < A'	Sol hydromorphe à caractère vertique (123-2) Sol ferrugineux lessivé à hor. A2 podzolique (180-2) Mor gras de podzol Podzol (3-1) Sol ferrugineux sablo-argileux (7-1, 7-2) Sol brun ferrallitique sur basalte (8)
A' < B'	Sol rouge ferrallitique sur gneiss (10) les mêmes échantillons que pour A < B avec en plus : l'échantillon 123-1 et les sols ferrallitiques sous savane (SN et SC)
B > B'	Sol peu évolué d'érosion 159-2 Sol peu évolué d'apport 124-2 Vertisols 110-1, 110-2 117-1, 117-2 163-1

Nous constatons ainsi pour les acides fulviques de nos divers échantillons de sol :

1. une dominance du sommet B sur le sommet A et du sommet B' sur le sommet A', à l'exception des vertisols et de quelques horizons moins organiques, car plus profonds (15-40 cm).
2. une dominance caractéristique du sommet A' sur le sommet A, à l'exception de l'horizon A0 du podzol, d'un sol ferrugineux et de deux sols ferrallitiques.
3. une dominance du sommet B sur le sommet B'. Cette dominance, générale pour nos solutions d'AH⁺, souffre quelques exceptions pour les acides fulviques, dont notamment celle de plusieurs vertisols.

CONCLUSION

Il semble possible de retenir de cette étude purement qualitative de la fluorescence des acides humiques et des acides fulviques de divers horizons organiques trois possibilités, à savoir :

- La possibilité de juger par la spectrofluorescence du degré de condensation des substances humiques ; degré de condensation que, pour comparaison, il serait maintenant intéressant d'estimer par d'autres voies.
- La possibilité que la spectrofluorescence, comme la spectrographie infra-rouge, fournisse des renseignements sur l'évolution des substances humiques, soit dans le temps, soit sous l'influence d'actions physiques ou chimiques.
- La possibilité enfin que les spectres de fluorescence s'avèrent caractéristiques de la nature de certains sols, tels les sols acides, les sols calcaires et les sols tropicaux ferrugineux ou ferrallitiques.

Rappelons que c'est dans la bande d'émission 509-515 nm et dans les deux bandes d'excitation 350 et 385 nm que la fluorescence des diverses substances

humiques doit d'abord être étudiée; quitte à en poursuivre l'étude dans les autres longueurs d'onde pour en avoir une vision plus complète que l'on pourra ensuite représenter à l'aide de courbes d'égale valeur, ou sous forme de blocs-diagrammes.

Manuscrit reçu au Service des Éditions de l'ORSTOM
le 20 janvier 1981

BIBLIOGRAPHIE

- BACHELIER (G.), 1978. — Compte rendu de travaux de laboratoire sur les substances humiques, n° II. Rapport ronéotypé à un nombre réduit d'exemplaires, 23 pages.
- DABIN (B.), 1971. — Étude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol. *Sci. Sol*, 1 : 47-63.
- DATTA (C.), GHOSH (K.) et MUKHERJEE (S. K.), 1971. — Fluorescence excitation spectra of different fractions of humus. *Jour. Indian Chem. Soc.*, 48, 3 : 279-287.
- GHOSH (K.) et SCHNITZER (M.), 1980. — Fluorescence excitation spectra of humic substances. *Can. J. Soil Sci.*, 60, mai 1980 ; 373-379.
- GIESY (J. P.) et BRIESE (L. A.), 1978. — Particulate formation due to freezing humic waters. *Water Resources Research*, 14, 3 ; 542-544.
- GUILBAULT (G. C.), editor (1967). — Fluorescence. Theory, Instrumentation and Practice. Marcel Dekker, Inc., New York, 697 pages.
- LEVESQUE (M.), 1972. — Fluorescence and gel filtration of humic compounds. *Soil Sci.*, 113, 5 : 346-357.
- OLAH (G. M.), REISINGER (O.) et KILBERTUS (G.), 1978. — Biodégradation et humification. Les Presses de l'Univ. Laval (Québec). Librairie Vuibert (Paris), 331 pages.
- VON MULLER-WEGENER (U.), 1977. — Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Huminsäuren. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 140, 5 : 563-570.