

HETEROGENEITE DU CARBONE DANS LES ECHANTILLONS DE SOL

Rapport de stage réalisé par Léa Garcia,
élève en deuxième année à l'Institut Universitaire de Technologie de
Perpignan

Maître de stage : Monsieur Marc Pansu ingénieur au
Laboratoire des sols cultivés à l'Institut de Recherche pour le
Développement (IRD)

En collaboration avec :
Le Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive du Centre
National de la Recherche Scientifique (CNRS)
Le Laboratoire d'analyse du Centre de coopération
Internationale en Recherche Agronomique pour le
Développement (CIRAD)

A Montpellier

DUT Génie de l'Environnement
IUT Génie Biologique
Année 2000

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé pour l'unité de recherche DAMA (Dynamique des Agrosystèmes de Montagne d'Amérique Latine) au sein du laboratoire des sols cultivés de l'IRD, où j'ai été reçue par Monsieur M. Pansu que je remercie.

Je remercie aussi:

Monsieur P. Bottner du CNRS qui participe aussi à l'UR DAMA et qui m'a accueilli dans son laboratoire au Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive,

B. Denis de l'IRD de Bondy, E. Blanchard de l'IRD de Martinique et B. Barthès de l'IRD de Montpellier qui m'ont fourni les sols sur lesquels j'ai travaillé,

ainsi que tous ceux qui ont veillé au bon déroulement de mon stage, à la fois par des conseils techniques, je pense ici plus particulièrement aux deux techniciens avec qui j'ai travaillé, Monsieur B. Buatois du CNRS et Madame M. Naudan du CIRAD ou par leurs connaissances scientifiques comme Monsieur H. Jaffrezic de l'école Centrale de Lyon.

J'aurais encore bien d'autres personnes à remercier car ce stage m'a permis de rencontrer des gens intéressants, qui m'ont tous appris.

Résumé :

Disposant d'un modèle théorique établi pour l'étude des éléments à l'état de trace dans les poudres de roches, l'objectif de notre travail a été de valider ce modèle sur des sols de classes différentes, dans le cas de la répartition du carbone.

Pour cela, j'ai d'abord étudié certains caractères physico-chimiques de cinq types de sols (texture, structure, pH) ainsi que la notion d'hétérogénéité qui m'a permis de comprendre ce qu'est l'erreur d'échantillonnage. J'en ai déduit un plan expérimental à partir duquel j'ai effectué des analyses sur la teneur en carbone des sols à l'aide de deux appareils qui mesurent le gaz carbonique dégagé après combustion de l'échantillon vers 1000°C sous oxygène. Ces deux appareils se différencient par leur système de détection. Le carmhographe utilise un système électrochimique en phase liquide, tandis que le CHN a sa détection basée sur la conductivité thermique des gaz après séparation chromatographique.

Tous les résultats du carmhographe donnent un écart type relatif (CV) ajusté très significativement à la masse de prise d'essais (M) selon un modèle linéaire du type $\text{Log CV} = f(\text{Log M})$ et dans quatre cas sur cinq l'intervalle de confiance associé au coefficient directeur permet d'assimiler

l'ajustement au modèle $CV = \sqrt{\frac{K_e}{M}}$.

Dans le cas des échantillons analysés par le laboratoire du CIRAD au CHN, l'erreur n'apparaît pas liée significativement par un modèle à la masse de prise d'essais. En conséquence, des études complémentaires devront être réalisées.

Mots clés : classification des sols, hétérogénéité et échantillonnage.

Summary:

The objective of this work was to study the C. repartition in soil samples, using a theoretical model established for trace elements in rock powders.

We first studied some physico-chemical characteristics of the five soils studied, and the basic concepts of heterogeneity due to the sampling error. Then we established an experimental design on carbon analysis using two types of apparatus which quantify C by detection of CO₂ after dry combustion at about 1000°C under oxygen flow. These two apparatus differ in their system of detection: the carmograph utilizes an electrochemical detection in a liquid phase, the CHN analyser utilizes a thermal conductivity detection on the gas phase after chromatographic fractionation.

All the results obtained with the carmograph gave a relative standard deviation (RSD) with a highly significant fit to the sample weight (M) by a linear model type; $\text{Log (RSD)} = f(\text{Log M})$. For four soils among the five studied, the confidence interval associated to the line slope allowed to assimilate the adjustment to the model : $RSD = \sqrt{\frac{K_e}{M}}$.

In two samples studied by CHN of CIRAD, the analytical error did not appear to be significantly linked by a model to the sample weight. Consequently, further studies should be performed.

Key words: soil classification, heterogeneity, and sampling.

PRESENTATION DES ENTREPRISES

Le pôle Agropolis de Montpellier regroupe à la fois des organismes d'enseignement supérieur et de recherche. Il favorise les liens et les projets communs. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que mon stage se soit déroulé dans trois organismes de recherche différents.

L'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) :

Anciennement appelé ORSTOM, l'Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération (IRD) est un établissement public à caractère scientifique et technologique, placé sous la double tutelle des ministères chargés de la Recherche et de la Coopération. Son budget est de 1,1 milliard de francs. Son effectif statutaire est de 2500 agents dont 800 chercheurs, 750 ingénieurs, techniciens et administratifs et des personnels recrutés sur statut local.

L'IRD remplit trois missions fondamentales :

- la recherche de haut niveau afin que les pays du Sud puissent maîtriser leur développement
- l'expertise de la recherche ainsi que la valorisation de ses résultats
- la formation des cadres et techniciens des pays et institutions partenaires

Il conduit pour ce faire, des programmes scientifiques centrés sur les relations entre l'homme et son environnement dans les pays du sud, dont l'objectif est de contribuer à leur développement durable.

Les pays concernés se situent en Afrique, dans l'Océan Indien, en Amérique latine, en Asie et dans le Pacifique. L'IRD dispose pour se faire de 36 implantations dont cinq en France métropolitaine (Paris, Bondy, Montpellier, Brest et Orléans) cinq dans les collectivités territoriales d'outre-mer (Guyane, Nouvelle-Calédonie, Polynésie française, Martinique, la Réunion) et dans 26 pays situés essentiellement dans la zone intertropicale.

Les activités scientifiques de l'IRD de Montpellier s'organisent en cinq groupes de disciplines :

- Science de la vie- milieu aquatique
- Science de la vie- agronomie environnement
- Science de la vie- santé humaine
- Science de l'homme et de la société -milieu rural
- Science de la terre/ sciences de l'univers

C'est dans ce dernier groupe dont les disciplines sont Hydrologie Pédologie et Télédétection que j'ai travaillé, et plus particulièrement en pédologie avec Monsieur Pansu, chimiste de formation.

Le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) :

Le CNRS est un organisme public de recherche fondamentale (établissement public à caractère scientifique et technologique, placé sous la tutelle du Ministère chargé de la Recherche). Il produit du savoir et met ce savoir au service de la société.

Avec 25400 personnes (dont 11470 chercheurs et 13930 ingénieurs, techniciens et administratifs), un budget qui s'élève à 15,506 milliards de francs pour l'année 1999, une implantation sur l'ensemble du territoire national, le CNRS exerce son activité dans tout les champs de la connaissance, en s'appuyant sur environ 1300 unités de recherche et de service.

Ces disciplines sont regroupées au sein de départements scientifiques et d'instituts :

- Science Physique et Mathématique (SPM),
- Physique Nucléaire et Corpusculaire (PNC),
- Science de l'Univers (SDU),
- Science Pour l'Ingénieur (SPI),
- Science Chimique (SC),
- Science de la Vie (SDV),
- Science de l'Homme et de la Société (SHS).

Dans le cadre de mon stage j'ai été emmenée à travailler avec Monsieur Bottner qui appartient à l'unité de recherche nommée Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive (CEFE) créée en 1988 pour remplacer le CEPE, Centre d'Etudes Phytosociologiques et Ecologique.

Le Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD)

Le CIRAD est un organisme scientifique spécialisé en agronomie des régions tropicales et subtropicales. Il est doté du statut d'établissement public à caractère industriel et commercial. il emploie 1800 personnes et gère un budget de 1 milliard de francs. Présent dans une soixantaine de pays, il a pour mission de contribuer au développement rural des régions par des recherches, des réalisations expérimentales, la formation, l'information scientifique et technique.

Mon séjour au CIRAD a duré deux jours ou j'ai travaillé en collaboration avec une technicienne de l'unité de recherche sol, Madame M. Naudan.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
1 LE SOL	8
1.1 La naissance d'un sol	8
1.2 Matière minérale et matière organique	8
1.3 Quelques caractéristique d'un sol	9
1.3.1 La granulométrie	
1.3.2 La structure	
1.3.3 Le pH	
1.4 Notion d'échantillonnage et modélisation	10
1.4.1 L'échantillonnage	
1.4.2 La modélisation	
2 MATERIELS ET METHODES	13
2.1 Choix des sols étudiés	13
2.2 Présentation des sols étudiés	13
2.2.1 Sols alluviaux fluviatiles (fluvisols)	
2.2.2 Sol ferrallitique (Ferralsols)	
2.2.3 Vertisol	
2.2.4 Sol brun (Cambisols)	
2.2.5 Distribution granulométrique des sols étudiés	
2.3 Préparation des échantillons et analyses	17
2.3.1 Préparation des échantillons	
2.3.2 Analyses	
2.3.3 Traitement des données	
3 RESULTATS	22
3.1 Adéquation des droites au modèle.	23
3.2 Propagation d'erreurs aléatoire par les appareils.	24
3.3 Résultats des sols de diamètre 0.1	26
3.4 Résultats obtenus avec le CHN	29
3.5 Applications pratiques	30
CONCLUSION	32
Références bibliographiques	33

INTRODUCTION :

Le sol, partie nourricière de notre terre, est le support de toute activité humaine et bien d'avantage de l'agriculture.

C'est par une meilleure connaissance de celui-ci, et de ses capacités à nourrir la planète que nous pourrons mener notre monde dont la population est toujours grandissante vers d'autres millénaires.

De nos jours à l'aide d'apports divers nous essayons de diminuer ses carences afin qu'il soit plus productif. Il représente une grande richesse économique à ne pas gaspiller.

Pour cela, il nous faut étudier sa composition. Il se pose alors le problème de l'hétérogénéité et de l'échantillonnage.

On ne peut en effet pour des raisons économiques soumettre l'intégralité d'un ensemble à une analyse, on a ainsi recours à des méthodes d'échantillonnages dont le but est de constituer un sous-ensemble appelé échantillon que l'on soumettra à l'analyse. Mais a-t-on le droit de considérer que cet échantillon est représentatif ?

Le but de mon stage est d'étudier l'hétérogénéité du carbone dans quelques échantillons de sol de diverses origines.

Lors de notre rencontre Monsieur Pansu, m'a proposé de faire un stage avec lui afin d'élucider un problème rencontré lors de la réalisation de son livre : l'analyse du sol : échantillonnage instrumentation et contrôle.

Dans la partie contrôle de qualité des résultats analytiques, sous chapitre : erreur d'échantillonnage au laboratoire, il présentait une formule de modélisation de l'erreur de précision en fonction de la prise d'essais pour le dosage du carbone dans un échantillon de sol. L'exemple expérimental appliqué à la mesure du carbone ne s'ajustant pas exactement à la formule proposée, il était nécessaire d'étendre l'étude à divers types de sols.

Après quelques généralités concernant, la formation des sols étudiés et leur classification, j'expliquerai la relation qui est le point de départ de notre travail de recherche, je définirai ensuite les expériences effectuées, pour finir sur la discussion des résultats obtenus.

1 Le sol

Le sol, est la partie superficielle de l'écorce terrestre, ou comme disent dans leur ouvrage « Regard sur le sol », A. Ruellan et M. Dosso (1993): « Le sol est l'épiderme des terres émergées et il fait partie intégrante du paysage ».

Il n'est pas un milieu inerte et stable, il se forme, se développe. Il évolue sous l'influence du climat, du relief et de la végétation, au dépend des matériaux minéraux (substratum géologique) et des apports organiques.

Il peut donc être utilement comparé à un véritable organisme vivant.

1.1 La naissance d'un sol

Par des phénomènes d'érosion physico-chimique de la roche mère originelle, des fragments de taille de plus en plus petite ainsi que des particules plus ou moins fines sont obtenues. Il s'agit là d'un substrat strictement minéral ; le sol n'est pas encore né. (Duchaufour 1984)

Ensuite, apparaissent sur ce substrat des micro-organismes et une végétation pionnière comme les lichens. Ceux-ci synthétisent des substances organiques qui se « complexent » avec la matière minérale provenant de la roche mère; le sol est véritablement né.

Enfin, ce sol va évoluer sur des temps très variables en fonction de la nature de la roche mère, du climat et de la végétation pour parvenir à l'âge adulte, c'est à dire en équilibre « climacique ».

1.2 Matière minérale et matière organique.

Comme indiqué en 1.1, le sol est formé à la fois de matière minérale et de matière organique.

La première, issue de l'altération des roches, est distinguée par les minéraux primaires (présents dans les roches) et les minéraux secondaires argileux (spécifique des sols).

La seconde, est synthétisée par des organismes vivants, présents dans le sol ou aériens. Elle peut en effet à la fois provenir de végétaux, d'excréments ou de cadavres de la faune (micro-organismes et autres). Elle est aussi influencée par le mode d'exploitation du sol.

La matière organique est donc présente dans les sols sous forme de débris de taille plus ou moins grossière qui forment des particules essentiellement composées de carbone. C'est le cas des débris végétaux composés en grande partie de cellulose, lignine et amidon.

Ces débris sont ensuite décomposés par des champignons ou par des bactéries qui lors de la dégradation de la matière organique peuvent libérer des composés simples comme le CO₂. Ce mécanisme se nomme la

minéralisation. Elle peut être directe (libération de CO₂) ou sur certains composés plus résistants (tanins, lignine...) entraîner la synthèse de polymères plus complexes nommés composés humiques.

Ces composés s'associent avec des argiles pour former le complexe argilo-humique, qui joue un grand rôle dans la vie du sol, et permet entre autre sa conservation. En effet, cette grosse « molécule » difficilement attaquant par les micro-organismes freine la minéralisation. La libération du gaz carbonique et de l'azote minéral se fait ainsi plus progressivement.

Dans la matière organique fraîche ou en décomposition se trouve la plus grande partie du carbone organique. Pour cela nous étudierons surtout les couches peu profondes du sol ou horizons compris entre 0 et 10 cm au-dessous de la surface. Cette partie est généralement assez éloignée de la roche mère, principale source des carbonates, et comprend par contre la litière végétale (débris organiques peu décomposés qui se situent à la surface du sol.)

Le carbone sera donc sous la forme soit de débris organiques, soit associé aux complexes argilo humique.

1.3 Quelques caractéristiques d'un sol

Il existe de nombreux types de sols. En fonction de leur genèse, de leur mode de développement ainsi que certaines de leurs propriétés fondamentales, plusieurs classifications ont été élaborées. La classification française s'attache plus particulièrement à prendre en compte simultanément le milieu, les processus de formation ainsi que les caractères principaux dont certains, définis ci-dessous sont en relations avec le carbone.

1.3.1 La granulométrie

L'analyse granulométrique a pour but de quantifier les particules élémentaires cristallines groupées en classes et de définir la texture ou la composition du sol. (Bonneau et Souchier, 1994)

Grâce à la granulométrie on peut avoir une idée sur la teneur en carbone du sol. En effet, comme on l'a vu précédemment le carbone est surtout lié aux particules minérales argileuses. Un sol sableux contient souvent moins de carbone qu'un sol argileux.

La différence de composition entre les particules, engendre le problème de l'hétérogénéité du sol.

1.3.2 La structure

La structure du sol peut être définie comme la manière dont sont associées les particules et ciments organiques ou minéraux qui le constituent. La notion de structure intègre la disposition spatiale des constituants et la nature des liaisons au sein de leurs associations. (Bonneau et Souchier, 1994)

On peut donc penser que la structure pourra nous aider à mieux comprendre comment le carbone est réparti dans les sols, par quelles liaisons. Il est ainsi possible de prévoir quelle est sa disponibilité à la minéralisation par les micro organismes.

1.3.3 Le pH

Selon que le pH du sol est acide, neutre ou basique les micro organismes susceptibles de minéraliser la matière organique seront plus ou moins actifs. Par conséquent le pH a une influence sur le cycle du carbone. Sur un sol acide par exemple la présence de carbone organique est plus importante.

1.4 Notion d'échantillonnage et modélisation

D'après le dictionnaire de la langue française, est hétérogène ce qui est formé d'éléments ou de parties de nature différente. Dans ce cas, toutes les matières doivent être considérées comme hétérogènes.

Vues ainsi nos recherches sur l'hétérogénéité du carbone dans les sols semblent simples.

Cependant, l'hétérogénéité du sol ne peut être considérée comme simple. En effet, elle peut être fractionnée en plusieurs parties. Dans notre cas on considère une hétérogénéité physique où, les particules étant de granulométrie différente, ne sont pas réparties d'une façon homogène. Et une autre chimique où la répartition des éléments ou composés au sein du grain de poudre n'est pas uniforme.

Puis, il faut considérer le problème de l'échantillonnage. Si on peut affirmer que l'hétérogénéité existe indépendamment de l'échantillonnage, celui-ci peut souvent être cause d'erreur en ajoutant de nouvelles formes d'hétérogénéité alors que son but est plutôt de les réduire.

1.4.1 L'échantillonnage

La qualité essentielle de tout échantillonnage est de donner à tous les éléments constitutifs du lot de matière à échantillonner une égale probabilité d'être sélectionné. Ainsi les échantillons prélevés sont considérés comme représentatifs.

Pour cela il faut prendre en compte tous les paramètres pouvant causer des erreurs de résultats sur notre étude du carbone ne laissant ainsi apparaître que son hétérogénéité propre, qui provient de sa répartition.

1.4.1.1 L'échantillonnage et les erreurs de résultats.

Il ne sera considéré ici que les erreurs dues aux opérations subies au laboratoire (broyage, tamisage et partition préalable aux analyses proprement dites). Les erreurs plus importantes dues à l'échantillonnage sur le terrain ne sont pas l'objet de cette étude.

Pour réduire les erreurs d'échantillonnage il faut d'abord broyer les échantillons pour obtenir des particules de taille identique. Chaque opération doit être réalisée de façon très soignée selon la méthode indiquée dans le chapitre 2.

Remarque : il existe aussi les erreurs dues à la technique d'analyse utilisée. Celles-ci seront calculées afin d'estimer leur contribution sur les résultats.

1.4.2 La modélisation

Un modèle est une représentation plus ou moins simplifiée d'une réalité toujours complexe.

Dans notre cas, c'est l'hétérogénéité du carbone que nous souhaitons modéliser, ce qui revient en fait à modéliser les erreurs dues à la pesée (ou taille) de l'échantillon.

En effet on vient de voir que même si l'échantillon est broyé finement, on obtient toujours des grains de poudre. On peut donc se retrouver dans la situation où certains grains contiennent l'élément à doser et les autres non ou dans une hypothèse moins extrême, avec des grains dont les concentrations sont plus élevées que les autres. (Jaffreyzic et al, 1976)

Donc il est facile de comprendre que pour une granulométrie donnée les erreurs d'échantillonnage sont plus faibles quand on prélève un plus grand nombre de grains c'est à dire que la masse de l'échantillon prélevé est plus importante.

Ainsi, la variance associée à des échantillons de 10 g (S^2_{10}) est 10 fois plus faible que celle associée à des échantillons de 1 g (S^2_1); celle d'échantillons de 100g (S^2_{100}), 10 fois plus faible que pour des échantillons de 10g ou 100 fois plus faible que pour des échantillons de 1g. ce qui revient à écrire :

$$M \times S^2_m = K \quad (1)$$

Avec

- S^2_m la variance due à l'échantillonnage pour une prise d'essais M
- K une constante pour le matériau étudié.

En multipliant les deux derniers membres par $\frac{10^4}{(\bar{x})^2}$ on aboutit

finalement à :

$$M (CV)^2 = K_e \quad (2)$$

Ou :

- CV représente le coefficient de variation ou écart type relatif en %
- K_e la constante d'échantillonnage pour le matériau donné, tel que

$$K_e = \frac{10^4}{(\bar{x})^2} \times K \quad (3)$$

A partir de cette équation (2) on étudie l'ajustement :

$$\text{Log CV} = f(\text{Log M}) \quad (4)$$

Qui se transforme en :

$$\text{Log CV} = 0.5 \text{ Log } K_e - 0.5 \text{ log M} \quad (5)$$

En tentant de vérifier ce modèle Pansu et al. (1998) obtiennent un ajustement proche d'une droite (coefficient de détermination $R^2 = 0.99$) mais de pente $-1,47$ et non pas -0.5 comme dans l'équation (5).

Ainsi, j'ai effectué des analyses sur la teneur en carbone de différents sols, ce qui permet d'obtenir CV en fonction de M.

Par ailleurs, il est important de comprendre que ce modèle n'est en réalité qu'une approximation de l'échantillonnage des matériaux solides. En effet, il suppose qu'un seul niveau d'hétérogénéité soit observé. Par conséquent tout ce qui est manipulation de broyage tamisage et partition doit être fait de façon la plus rigoureuse possible pour rester bien homogène.

2 Matériels et méthodes

2.1 Choix des sols étudiés

Comme pour la plupart des modélisations, on recherche en premier lieu s'il est possible d'expliquer de façon générale (sans distinctions entre les différents sols), l'erreur d'échantillonnage pouvant exister pour l'étude du carbone.

Par conséquent pour pouvoir généraliser il faut travailler sur plusieurs sols dont les caractéristiques sont les plus diverses possibles. Nous avons essayé dans la mesure du réalisable de travailler sur des sols de classes différentes. Les classes sont l'unité majeure de la classification française ou les sols ont en commun certains caractères (Duchaufour, 1983):

- le degré d'évolution et de différenciation du profil (coupe verticale dans le sol ou certains caractères et propriétés sont différenciés et ordonnés suivant l'axe vertical en horizons),
- le mode d'altération des minéraux,
- le type de matière organique,
- ainsi que d'autres facteurs d'évolution.

D'autres paramètres ont ensuite guidé notre choix. Nous avons pris uniquement des sols pour qui les principaux caractères physico-chimiques étaient déjà décrits, puis nous avons exclu tous les sols dont la présence de carbone minéral était connue.

Ainsi 9 sols ont été retenus, dont 5 seulement on put être analysés par manque de temps. On ne s'intéressera donc qu'à ces 5 échantillons de sols.

2.2 Présentation des sols étudiés

Dans ce paragraphe les sols sont présentés selon leurs classes (Duchaufour, 1983). Puis, ces classes sont décrites succinctement, dans l'objectif de mieux comprendre la relations pouvant exister entre ces sols et le carbone organique.

2.2.1 Sols alluviaux fluviaux (fluvisols):

Cette classe est représentée par un sol de Théza (Pyrénées-orientales) que nous noterons TH.

2.2.1.1 Généralités

Ces sols, peu évolués occupent toujours une position basse dans les paysages, celle des vallées ou ils constituent les lits mineur et majeur des rivières à l'exclusion des zones de terrasses.

Développés dans des matériaux récents, mis en place par transport puis sédimentation en milieu aqueux, ces alluvions peuvent être relativement homogènes ou présenter une grande hétérogénéité minéralogique et granulométrique qui reflète la diversité des matériaux géologique et pédologique situés en amont du bassin versant. Ils sont marqués par la présence d'une nappe alluviale permanente ou temporaire à fortes oscillations et ils sont inondables en période de crue. Souvent il s'agit d'un matériau relativement fin (argile, limons, sable fin, gravillons) reposant sur un matériau grossier dans lequel circule une nappe phréatique. (Duchaufour, 1983)

2.2.1.2 Sol de Théza (TH)

Le sol étudié est un Fluvisol, peu évolué sur alluvions récentes de la plaine du Réart. Il a été décrit par Servat et Callot (1966) : il est de texture sablo-limoneuse (69% sables, 11% argile), non carbonaté et à pH neutre. (Servat et Callot, 1966 et Thuriès et al, 2000)

2.2.2 Sol ferrallitique (Ferralsols):

Cette classe est représentée par deux sols d'origine différente,
Un, de la savane de la vallée du Niari (sud ouest du Congo) (SAV)
Et un de la zone du Ouénarou (Nouvelle Calédonie) (OUE)

2.2.2.1 Généralités

Les sols ferrallitiques représentent la phase terminale de l'évolution des sols de la région équatoriale humide sans saison sèche, où l'altération (géochimique) des minéraux primaires sur une épaisseur importante est pratiquement complète; la composition de ces sols est donc constituée essentiellement de minéraux de néoformation.

Mais ce type d'altération (indépendante de la matière organique superficielle) est plutôt située en partie profonde. La partie supérieure du profil (1 à 3 m) est soumise à la matière organique constitué d'un mull peu épais à biodégradation rapide. (Un mull est un humus qui est capable de s'incorporer au milieu minéral et dont le rapport C/N est compris entre 10 et 15, selon le type de milieu) (Duchaufour, 1983)

Remarque : ce profil doit ses teintes rouge-ocre à l'abondance des oxydes de fer libres

Vu la situation de la matière organique en surface, l'étude portera aussi sur un horizon de 0 à 10 cm de profondeur.

2.2.2.2 Sol de Savane (SAV)

Ce sol de type ferrallitique argileux est couvert par une jachère d'environ vingt ans, succédant à des cultures industrielles, constituée d'une savane arbustive, avec une strate herbacée. (Bartès, 1996)

Les couches 0-10 contiennent 60 % environ d'argile (<2 μ m) et généralement moins de 10 % de sable (0.05 à 2 mm).

Son pH à l'eau est de 4.35 et de 3.90 au KCL, (mesurés en suspension).

Carbone 35 g/kg

2.2.2.3 Sol du Ouénarou (OUE)

Il s'agit d'un sol ferrallitique ferritique, sans argile minéralogique et à dominante de sesquioxydes de fer et d'aluminium (environ 70 %) formés sous maquis minier.

CT 2.1 à 2.2 %

2.2.3 Vertisol:

Cette classe est représentée par un sol de la commune de Marin (Martinique) (VER)

2.2.3.1 Généralités

Les vertisols se développent sous certains climats à saisons contrastées de type subtropical ou tropical. Cependant leur situation reste toujours très localisée.

Leur teneur en argiles gonflantes ou semi-gonflantes en liaison intime avec une quantité d'humus est considérable (40 à 70%). La fraction organique (composés de débris), est elle en quantité variable selon le système d'exploitation.

Les mouvements vertiques qui permettent l'homogénéisation du profil sont causés par des alternances de retraits et de gonflements des argiles (humectation-dessiccation), et par la présence des particularités structurales des vertisols qui entraînent la formation de fentes de retrait (saison sèche), ou l'eau s'infiltré préférentiellement (saison de pluies) et provoque un gonflement localisé des argiles. (Duchaufour, 1983)

2.2.3.2 sol de Marin (VER)

Ce vertisol, sous prairie se trouve sur des matériaux d'origine volcanique.

Sa teneur en carbone est d'environ 2%.et sa teneur en azote est de 0.2%

Pour ce sol nous étudierons l'horizon de 0 -20 cm.

2.2.4 Sol brun (Cambisols)

Cette classe est représentée par un sol provenant de Bondy (Seine S^t Denis) (BDY)

2.2.4.1 Généralités

Les sols bruns sont des sols peu transformés sur substrats variables et a évolution « climatique » des régions tempérées humides. Ils sont caractérisés par un humus mull modérément acide, peu épais à turnover rapide (pas d'accumulation de la matière organique) et par une altération biochimique dominante. Cet humus, se localise pour un tel sol, dans les seuls horizons de surfaces (Duchaufour, 1983).

La matière organique étant située en surface, notre étude se portera sur un horizon de 0 à 10 cm de profondeur.

2.2.4.2 Le sol de Bondy (BDY)

C'est un sol brun sablo-argileux qui se trouve sous pelouse, dont la teneur en carbone est entre 4.3 et 4.5 %.

2.2.5 Distribution granulométrique des sols étudiés

Elle est représentée sur le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1: Distribution granulométrique des sols étudiés. (en %)
(généralement pour l'horizon 0-10 cm)

AFNOR (1987)	Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Refus
en µm	0-2	2-20	20-50	50-200	200-2000	> 2000
TH°	11.50	11	5.3	14.4	54.9	5,21
SAV°	52.4	26.6	9.9	6	5.7	0
VER*	60-65	10	10	10	0.5	9.5-4.5
OUE*	30	46,2	4,1	7,5	11,2	1
BDY*	18.2	7.2	12.8	16.1	41.7	4

Ce tableau permet de mieux visualiser la différence granulométrique entre les sols étudiés.

On a deux sols constitués plutôt de sables grossiers, (sol de Théza et sol de Bondy) deux autres d'argile (Vertisol et sol du Congo) et enfin un sol composé surtout de limons fins (sol de Nouvelle calédonie).

2.3 Préparation des échantillons et analyses

Comme on a pu le remarquer dans la partie « notion d'échantillonnage » la préparation des échantillons a une grande importance. C'est elle qui rend les résultats valides ou pas, il faut donc être le plus consciencieux possible.

2.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de sol sont d'abord séchés à l'air pendant une semaine, puis broyés et tamisés sur passoire à trous ronds de diamètre 2 mm, afin d'obtenir un échantillon de terre fine. (NF X 31-101)

Le but de cette première opération est d'éliminer les éléments grossiers minéraux ou organiques. Cette partie appelée refus est conservée elle pourra éventuellement servir à déterminer les erreurs d'hétérogénéité dont elle peut être la cause.

(Remarque : le matériel végétal contient de 40% à 47 % de carbone).

Il va de soit que dès cette première manipulation il faut veiller à ne pas faire de surbroyage. Il ne faut pas que les particules qui passent au travers de la passoire soient de diamètre inférieur à 2 mm.

En effet les opérations de broyage ont pour but de permettre le calibrage des particules en un seul diamètre, donc le surbroyage ne peut être toléré. De plus, lorsque les poudres sont trop fines, les forces du type électrostatiques engendrent parfois l'apparition d'hétérogénéité secondaire. (Pansu et al, 1998)

Cependant ceci n'est pas possible dans la pratique mais on s'en approche par des durées de broyage faible en tamisant plus souvent, ce qui allonge le temps de la manipulation.

Le soin apporté à la préparation de l'échantillon terre fine 2 mm a donc de l'importance. Tout comme il est ensuite important de prendre autant de soin pour la partition du lot en sous échantillons jumeaux considérés comme identiques (Cf. figure 1).

Ensuite, les sous échantillons sont de nouveau broyés sur des tamis à mailles carrées à deux diamètres différents 200 et 100 μm , en vue des opérations analytique ultérieures.

Remarque: lors de cette deuxième manipulation il est encore plus important de faire attention à ne pas surbroyer que précédemment.

Une fois les échantillons préparés, il reste à faire les analyses.

2.3.2 Analyses

Elles ont été effectuées en deux temps, premièrement avec le carmhographe puis avec le CHN

2.3.2.1 Le Carmhographe:

N'ayant pas cet appareil a l'IRD j'ai du faire mes analyses au CNRS.

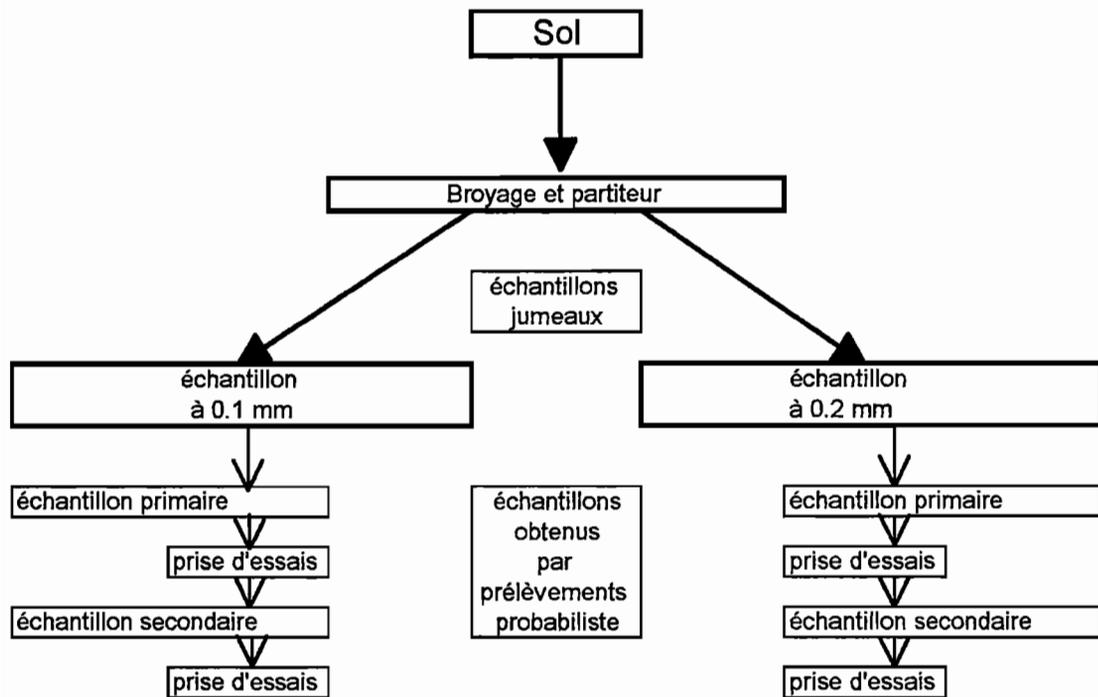


Figure 1: Plan d'échantillonnage

2.3.2.1.1 Mode opératoire

Lors de la pesée pour le carmhographe, les échantillons à 200 μm sont placés dans une boîte de Pétri pour pouvoir appliquer une sélection probabiliste des sous échantillons, et diminuer les erreurs d'hétérogénéité (tous les éléments de l'échantillon ont une probabilité égale d'être sélectionnés).

En pratique je fais des prélèvements de façon aléatoire dans la boîte de Pétri qui permet d'obtenir une surface plus importante.

Sur chaque échantillon de sol, six masses différentes sont retenues suivant la concentration en carbone du sol et suivant les limites de l'appareil. Pour chaque masse on répète 10 fois l'analyse, mais sans que ces analyses se suivent. En effet, les 60 analyses sont faites de façon aléatoire. Ceci permet de diminuer les erreurs qui pourraient être causées par une déviation de la machine, indépendamment du prélèvement analytique.

2.3.2.1.2 Description succincte de l'appareil.

Le Carmhographe est composé d'un four à 1000°C dans lequel de l'oxygène est envoyé en excès. Ainsi les matières organiques présentes dans les échantillons de sol introduits dans le four sont brûlées. En se consumant elles dégagent du CO_2 et du CO . Ces gaz traversent une

colonne contenant un catalyseur en oxyde de cuivre permettant de transformer les CO en CO₂. Ensuite le CO₂ barbote dans une solution de soude munie d'une anode. Une autre anode est placée dans une solution de soude témoin (n'ayant pas de contact avec le CO₂). A l'aide d'un pont de Wheastone très sensible aux différences de potentiel obtenus entre la soude carbonatée et la soude pure, ces différences sont transcrites par un enregistreur sur du papier millimétré. (Cf. figure 2)

Pour connaître le taux de carbone d'un sol il suffit de relever la hauteur des pics donnés pour chaque sol et de la comparer avec les hauteurs obtenues par injection de quantité connues de glucose. Grâce à une valeur étalon donnée par le glucose (C₆H₁₂O₆), on établit la relation de proportionnalité entre la hauteur du pic de glucose, et la hauteur du pic de l'échantillon.

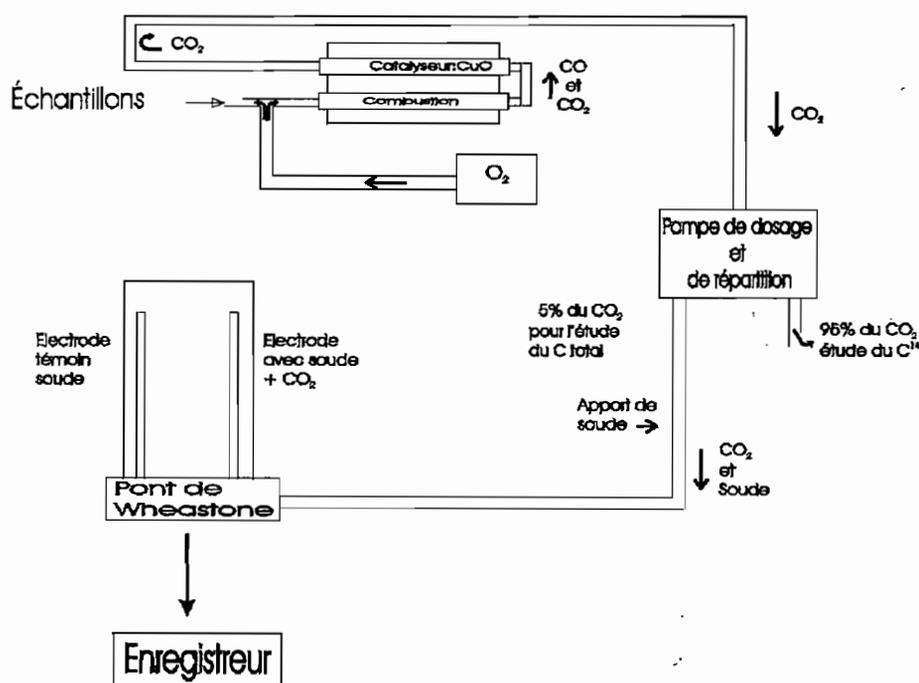


Figure 2 : Description du carmohographe

Remarque: le carmohographe utilisé est un Carmhograph 12 A fabriqué par Wösthoff à BOCHUM en Allemagne.

2.3.2.2 Le CHN :

2.3.2.2.1 Mode opératoire

Les manipulations avec le CHN sont assez identiques à celles du carmohographe. Il est seulement plus difficile de faire de nombreux prélèvements depuis les boîtes de Pétri, dans les nacelles en étain car les masses sont plus petites.

Sur chaque échantillon de sol, on effectue les analyses sur 6 masses qui sont répétées 6 fois mais toujours de façon aléatoire, comme pour le carmohographe.

Remarque : La diminution du nombre de répétition n'est due qu'à un manque de temps et d'argent, cependant nous avons pu voir sur les résultats obtenus au carmohographe qu'une diminution du nombre de répétition (jusqu'à 5) avait peu d'influence sur les équations de nos droites.

2.3.2.2 Description succincte de l'appareil.

Les analyses, dites élémentaires effectuées sur le CHN ont pour principe de dosage, la minéralisation par combustion avec un apport d'oxygène, la séparation chromatographique et la détection à l'aide d'un pont de Wheastone.

La combustion est effectuée à une température de 900°C qui va augmenter jusqu'à 1800°C lors de la combustion de la nacelle en étain. On fait ensuite subir à ce gaz entraîné par de l'hélium une oxydation (à l'aide d'oxyde de cuivre), un piégeage des halogènes, une réduction des oxydes d'azote en N₂ puis un dernier piégeage de l'oxygène en excès. Il y a alors séparation des composés et identification selon leur temps de rétention dans la colonne chromatographique. Le dosage proprement dit ne se fait qu'après, par détection sur catharomètre (pont de Wheastone) basée sur la conductivité thermique des gaz. La voie de référence, contient de l'hélium pur et la voie de mesure de l'hélium qui sort du circuit analytique. (Cf figure 3)

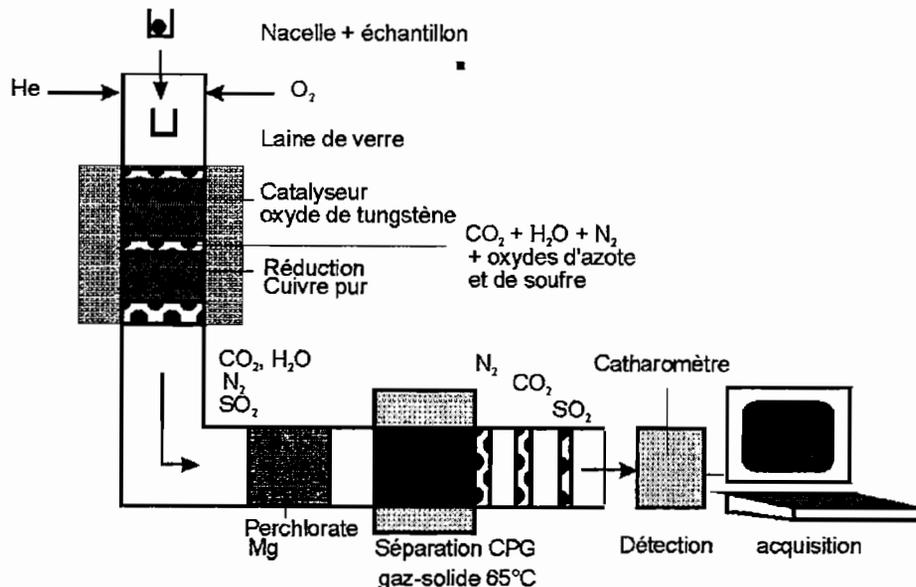


Figure 3: Description du CHN

Remarques :

Le laboratoire dans lequel j'ai travaillé possède la norme qualité 9002. il a donc fallu se soumettre à la norme; c'est pour cela que je n'ai pas eu l'autorisation de faire les analyses moi-même.

Le CHN utilisé est un CHN de type NC 2100 soil fabriqué par Thermo Quest en Italie.

2.3.3 Traitement des données

Suite aux analyses, après avoir rentré sur des tableaux de calcul préparés sur Excel les résultats provenant des différentes machines, j'ai obtenu les coefficients de variation du taux de carbone en fonction des différentes masses prélevées. Par transformation logarithmique puis par régression linéaire j'ai déduit de ces points une droite dont le coefficient directeur, ainsi que l'ordonnée à l'origine sont définis. Les discussions sur les résultats sont faites à partir de cette droite.

3 Résultats

Les premiers résultats obtenus sont ceux des sols broyés à 0.2 mm et analysés au carmographe . Ils sont présentés sur le tableau 2 et la figure 4.

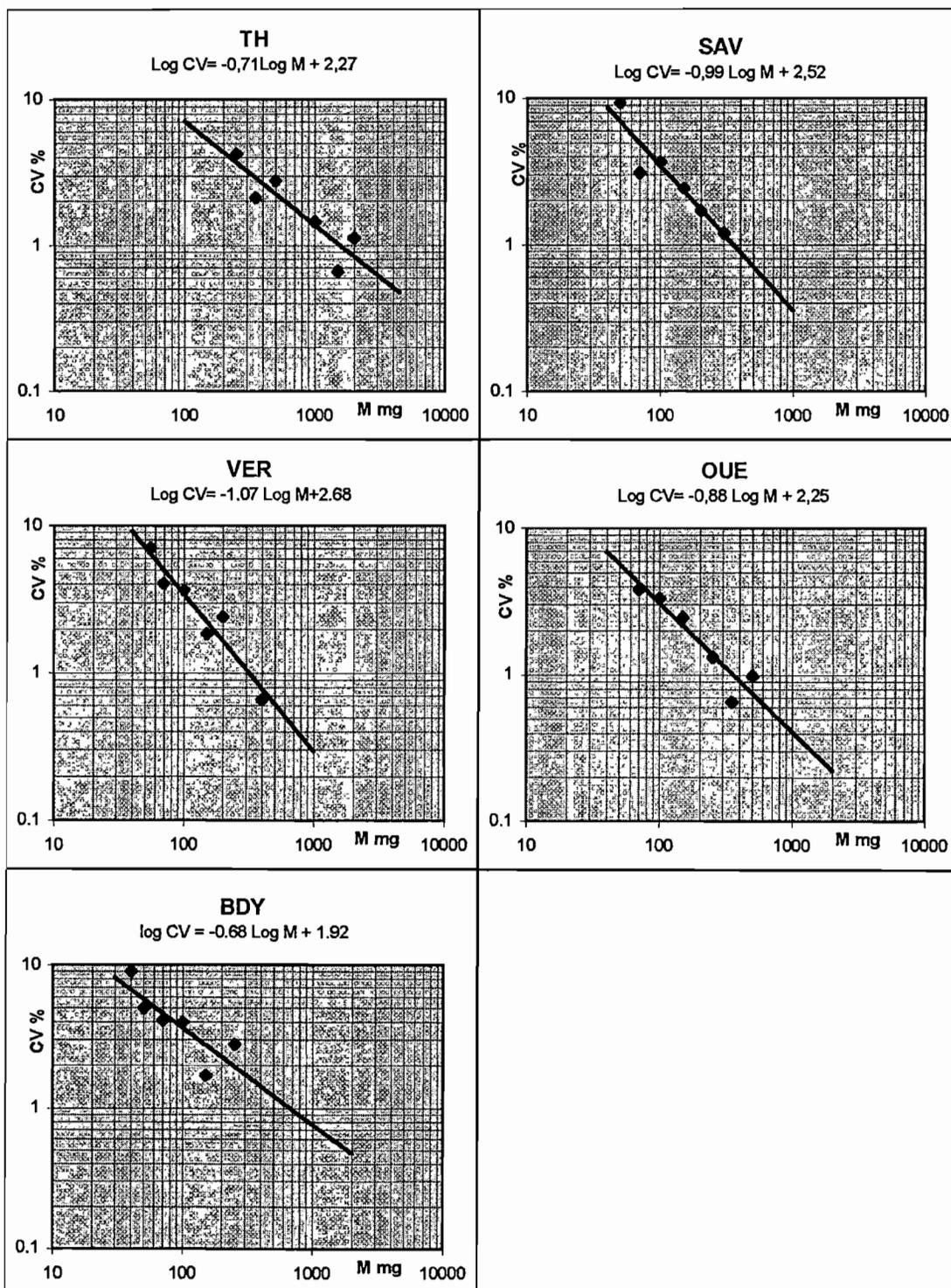


Figure 4: Modélisation de l'erreur de précision en fonction de la prise d'essais. Résultats obtenus avec le carmographe pour des sols broyés à 0.2 mm

Les coefficients de détermination des droites étant toujours significatifs on peut considérer les droites de régression bien représentatives de nos valeurs expérimentales.

TH : $\text{Log CV} = -0,71 \text{ Log M} + 2,27$

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
250	0.67	4.23	3.69
350	0.70	2.13	2.91
500	0.71	2.78	2.26
1000	0.73	1.45	1.38
1500	0.74	0.66	1.04
2000	0.74	1.12	0.84

coefficient de détermination (R^2)= 0.8

SAV : $\text{Log CV} = -0,99 \text{ Log M} + 2,52$

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
50	2.20	9.26	6.89
70	2.35	3.11	4.94
100	2.42	3.71	3.47
150	2.47	2.42	2.32
200	2.48	1.71	1.75
300	2.52	1.20	1.17

coefficient de détermination (R^2)= 0.88

VER : $\text{Log CV} = -1,07 \text{ Log M} + 2,68$

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
55	2.34	7.08	6.57
70	2.54	4.07	5.08
100	2.61	3.65	3.47
150	2.66	1.85	2.25
200	2.71	2.43	1.65
400	2.74	0.66	0.79

coefficient de détermination (R^2)= 0.81

OUE : $\text{Log CV} = -0,88 \text{ Log M} + 2,25$

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
70	2.06	3.83	4.23
100	2.13	3.33	3.09
150	2.19	2.47	2.16
250	2.23	1.33	1.38
350	2.24	0.65	1.03
500	2.26	0.98	0.75

coefficient de détermination (R^2)= 0.88

BDY : $\text{Log CV} = -0,68 \text{ Log M} + 1,92$

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
40	3.77	9.12	6.77
50	3.66	5.00	5.82
70	3.92	4.12	4.63
100	3.93	4.01	3.63
150	4.01	1.68	2.76
250	4.10	2.80	1.95

coefficient de détermination (R^2)= 0.68

Tableau 2 : Valeurs expérimentale et prédictions de CV selon la droite de régression linéaire obtenue avec le carmographe pour des sols broyés à 0,2 mm

3.1 Adéquation des droites au modèle.

Comme nous recherchons la validité du modèle, il nous importe en premier de pouvoir dire si les droites que nous avons obtenues ont la valeur -0.5 comprise dans l'écart formé par les limites supérieure et inférieure du coefficient directeur de chaque unes d'entre elles (pour un seuil de confiance de 95%).

D'après le tableau 3 on peut donc voir que tous les sols sauf le vertisol (VER) ont le coefficient -0.5 compris entre ces limites.

Cependant dire que ces sols appartiennent au modèle ou que le vertisol n'appartient pas à ce modèle pourrait être hâtif.

En effet, pour pouvoir affirmer une telle chose il faut aussi pouvoir garantir que nous sommes en présence de courbes qui reflètent exclusivement l'hétérogénéité du carbone et pas d'autres erreurs. Or, on sait pertinemment que les opérations manuelles liées chaque appareil engendrent des erreurs qui peuvent parfois (pas toujours) être négligées.

Tableau 3: Limites inférieure et supérieure du coefficient directeur pour un seuil de confiance de 95 %

TH:Log CV = -0,71 Log M + 2,27

Limite supérieure	-0,22
Limite inférieure	-1,21

SAV:Log CV = -0,99 Log M + 2,52

Limite supérieure	-0,49
Limite inférieure	-1,49

VER:Log CV = -1,07 Log M + 2,68

Limite supérieure	-0,63
Limite inférieure	-1,52

OUÉ:Log CV = -0,88 Log M + 2,25

Limite supérieure	-0,42
Limite inférieure	-1,34

BDY:Log CV = -0,68 Log M + 1,92

Limite supérieure	-0,04
Limite inférieure	-1,32

3.2 Propagation d'erreurs aléatoire par les appareils.

Les appareils concernés par les erreurs de manipulation sont la balance dont la précision est à 0.5 mg puis le carmhographe dont le papier millimétré de l'enregistreur ne permet pas une lecture de précision supérieure à 0.5 unité sur 100.

Pour obtenir les droites représentées sur la figure 5, nous avons calculé la propagation d'erreur aléatoire.

La formule permettant d'obtenir le taux de carbone C est :

$$C = \frac{h_e}{h_g} \times \frac{m_g}{m_e} \times k \quad (6)$$

Avec:

h_g :hauteur du pic de glucose
 m_e :masse de l'échantillon

h_e :hauteur du pic de l'échantillon
 m_g :masse du glucose.

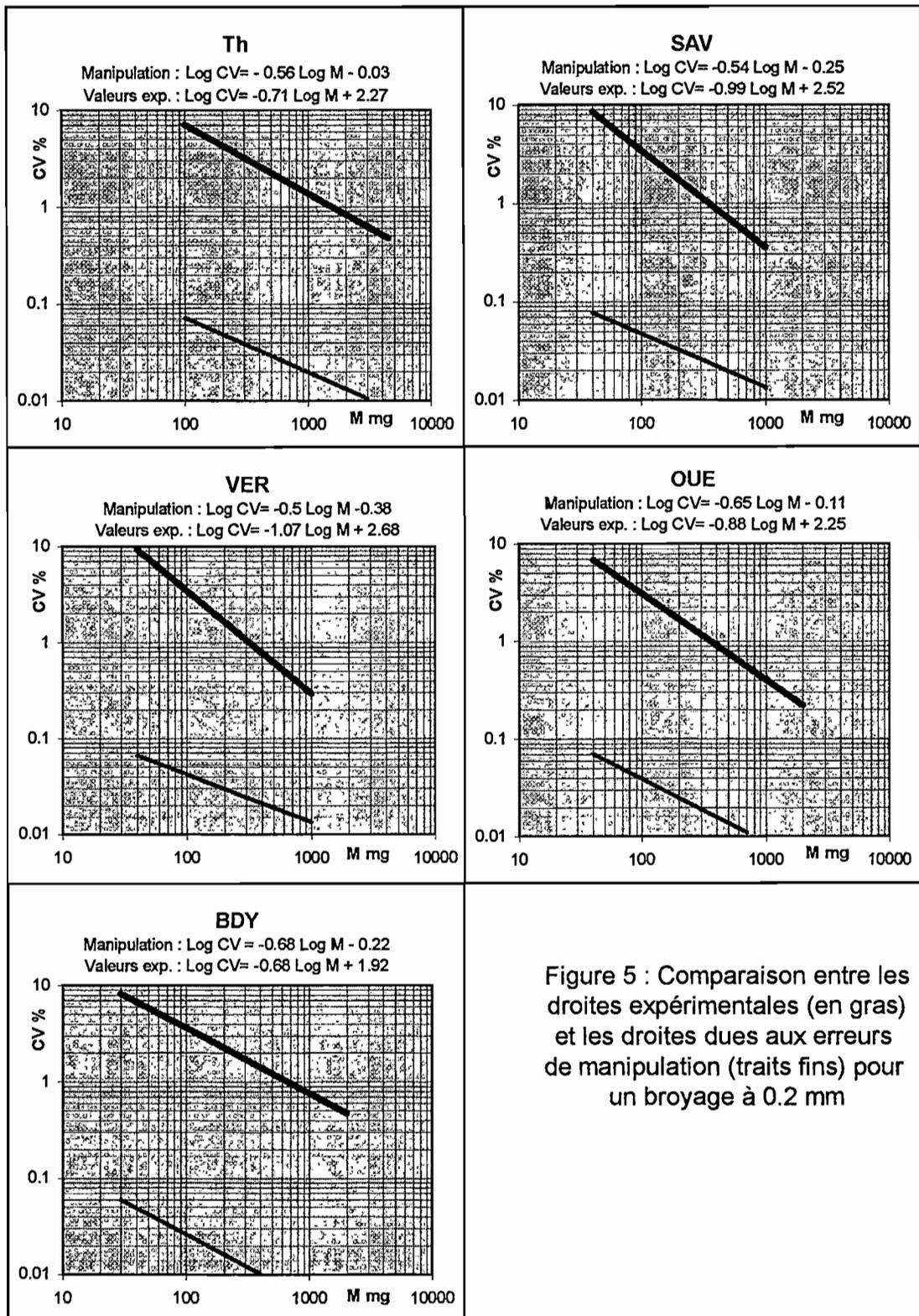


Figure 5 : Comparaison entre les droites expérimentales (en gras) et les droites dues aux erreurs de manipulation (traits fins) pour un broyage à 0.2 mm

Le calcul d'erreur d'après l'équation 6 se fait comme suit:

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta h_e}{h_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h_g}{h_g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_e}{m_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_g}{m_g}\right)^2} \quad (7)$$

avec : $\Delta h = 0.5$ unité et $\Delta m = 0.5$ mg

comme: $CV = \frac{\Delta C}{C}$

on peut donc calculer et tracer les droites:

$$\text{Log}CV = \text{Log} \left(\sqrt{\left(\left(\frac{0.5}{h_e} \right)^2 + \left(\frac{0.5}{h_g} \right)^2 + \left(\frac{0.5}{m_e} \right)^2 + \left(\frac{0.5}{m_g} \right)^2} \right)} \right) \quad (8)$$

Les résultats montrent que nous sommes loin d'avoir des valeurs expérimentales qui reflètent uniquement les erreurs causées par la manipulation des appareils.

Remarque: la soustraction de ces erreurs à nos résultats fournit des droites qu'on peut estimer comme plus représentatives de l'hétérogénéité du carbone.

3.3 résultats des sols de diamètre 0.1 mm

D'après le modèle (5), il existe une relation entre le dosage du carbone et la masse de prise d'essais, qui correspond en fait pour une granulométrie donnée à un nombre de particule, qui donc varie selon le diamètre des particules, nous avons pensé qu'il serait possible de trouver par le calcul les équations correspondant aux sols broyés à 0.1 mm.

Or d'après Wilson (1962) dans son étude théorique partant de l'hypothèse d'une distribution binomiale des grains de poudre de roche, l'erreur relative introduite dans le dosage d'un élément est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de grains n contenus dans l'échantillon analysé.

Soit:

$$S_R = \sqrt{\frac{K'}{n}} \quad \text{ou} \quad S_R = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (9) \text{ et } (10)$$

où m est la prise d'essai, K et K' sont des constantes qui dépendent des proportions relatives des différentes espèces minérales et de leur densité.

D'après les relations (9) et (10) on a donc :

$$\frac{K'}{n} = \frac{K}{m}$$

par ailleurs on sait que:., $m = nV\rho$ avec ρ la masse volumique et V le volume de la particule. Or on estime que ρ est une constante, d'où :

$$K = K'' \times V \quad (11)$$

Ainsi à l'aide des relations (10) et (11), on obtient:

$$S_R^2 = \frac{K''V}{m} \quad (12)$$

Or, si on considère plutôt le coefficient de variation (CV %) et non plus la variance S on a:

$$(CV)^2 = \frac{K''V}{m} \quad (13)$$

On peut ensuite transformer l'équation comme suit:

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K''V - 0.5\text{Log}M \quad (14)$$

comme: $V = \frac{4}{3}\pi \times R^3$ on peut donc considérer que la seule variable est R et ainsi transformer l'équation (14):

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K''R^3 - 0.5\text{Log}M \quad (15)$$

Cette équation (15) étant égale à :

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K - 0.5\text{Log}M \quad (16)$$

On peut donc trouver l'équation correspondant à un diamètre de particule à partir d'équation d'un autre diamètre cela pour un même sol.

Dans cette nouvelle équation, la pente de la droite reste identique, il n'y a que l'ordonnée à l'origine qui varie. ($0.5\text{Log}K$)

On a donc d'après (15) et (16):

Pour les particules de diamètre 0.1 mm

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K''R_1^3 - 0.5\text{Log}M$$

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K_1 - 0.5\text{Log}M$$

$$\text{ce qui donne : } K''R_1^3 = K_1$$

Pour les particules de diamètre 0.2 mm

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K''R_2^3 - 0.5\text{Log}M$$

$$\text{Log}CV = 0.5\text{Log}K_2 - 0.5\text{Log}M$$

$$\text{ce qui donne : } K''R_2^3 = K_2$$

$$\text{D'ou} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{R_1^3}{R_2^3} \Rightarrow K_1 = \frac{R_1^3}{R_2^3} \times K_2 \quad (17)$$

Les équations théoriques de nos sols broyés à 0.1 mm sont donc:

Sols	Pour 0.2 mm (expérimental)	Pour 0.1 mm (calcul)
TH	$\text{Log CV} = -0.71 \text{Log M} + 2.27$	$\text{Log CV} = -0.71 \text{Log M} + 1.82$
SAV	$\text{Log CV} = -0.99 \text{Log M} + 2.52$	$\text{Log CV} = -0.99 \text{Log M} + 2.07$
VER	$\text{Log CV} = -1.07 \text{Log M} + 2.68$	$\text{Log CV} = -1.07 \text{Log M} + 2.23$
BDY	$\text{Log CV} = -0.68 \text{Log M} + 1.92$	$\text{Log CV} = -0.68 \text{Log M} + 1.47$
OUE	$\text{Log CV} = -0.88 \text{Log M} + 2.25$	$\text{Log CV} = -0.88 \text{Log M} + 1.80$

Exemple.:

Dans le cas de Th on a donc pour un diamètre de 0.2 mm:
 $2.27 = 0.5 \log K_2$

soit: $K_2 = 10^{\frac{2.27}{0.5}}$ d'ou $K_1 = 10^{\frac{2.27}{0.5} \times \left(\frac{0.1}{0.2}\right)^3}$ et: $0.5 \text{Log} K_1 = 1.82$ pour un diamètre de 0.1 mm

Afin de vérifier ces résultats j'ai effectué des analyses sur deux sols (SAV et VER) sur le carmhographe, car les équations ne sont réellement comparables que lorsqu'elles proviennent du même appareil (et du même utilisateur)

Ainsi on peut prendre les équations brutes et ne pas craindre les erreurs causées par les manipulations car elles peuvent être considérées comme semblable.

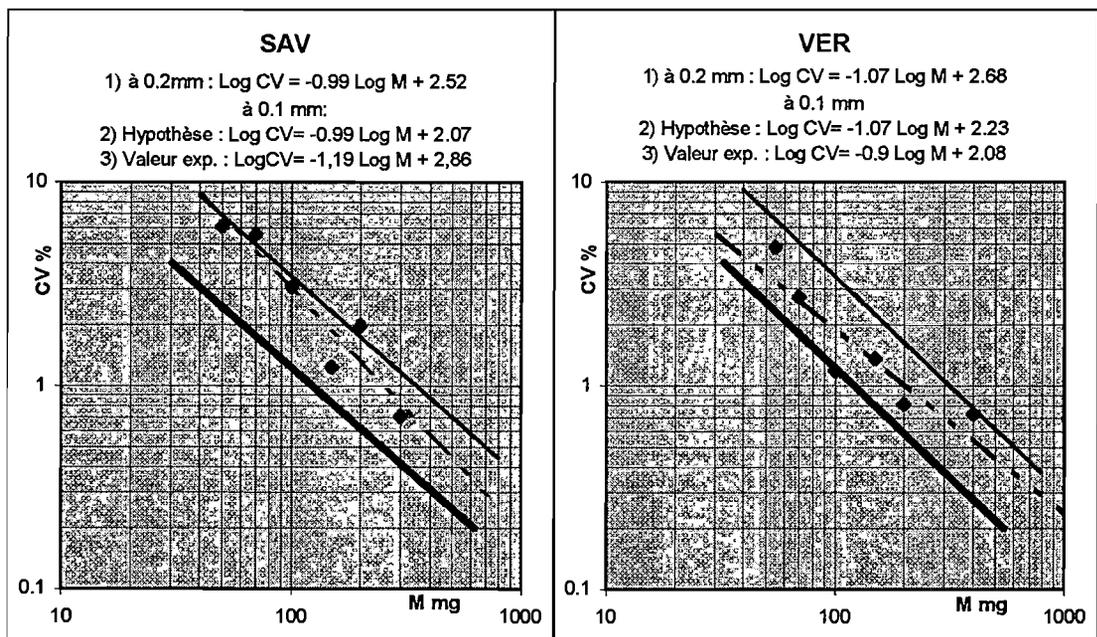


Figure 6: Points expérimentaux pour particules de 0.1 mm, calcul des droites de régression correspondantes (3) trait pointillé) droites de régression obtenues avec des particules de 0.2 mm (1)trait continu fin) , prédictions pour particules de 0.1 mm à partir des résultats à 0.2 mm (2)trait continu épais).

Les résultats obtenus sont comparés dans la figure 6 aux droites calculées. Malgré les écarts obtenus il est ainsi possible de considérer ces droites comme peu différentes.

On peut penser que ces sols SAV et VER appartiennent au modèle.

3.4 Résultats obtenus avec le CHN

Par manque de temps, je n'ai pu prendre en compte que deux sols (VER et SAV) dont les résultats sont présentés sur le tableau 4 et la figure 7.

Tableau 4: valeurs expérimentales et prédictions obtenues avec le CHN pour des sols broyés à 0.1 mm

SAV : $\text{Log CV} = -0,53 \text{ Log M} + 0,60$

VER : $\text{Log CV} = -0,27 \text{ Log M} + 0,73$

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
10	2.63	1.21	1.17
15	2.63	0.93	0.95
25	2.60	0.71	0.72
35	2.58	0.45	0.60
50	2.55	0.80	0.50
70	2.55	0.34	0.42

Coefficient de détermination (R^2) = 0.68

M en mg	Teneur en Carbone (%)	CV %	Prédiction de CV
10	2.87	2.67	2.88
15	2.90	4.21	2.58
25	2.74	2.04	2.25
35	2.72	0.94	2.06
50	2.68	1.74	1.87
70	2.61	2.71	1.71

Coefficient de détermination (R^2) = 0.16

Les coefficients de détermination de nos deux sols qui sont de 0.68 pour SAV et de 0.16 pour VER permettent de dire qu'il est inutile de parler de droite de régression linéaire dans le cas du vertisol. Il n'est pas possible de considérer cette distribution comme linéaire, le coefficient de variation CV ne dépend pas de la masse de l'échantillon.

Dans le cas de SAV le coefficient de régression est meilleur mais peu significatif. Le coefficient directeur de la droite de régression étant -0.53 , on peut donc penser que ce sol appartient à notre modèle. (coefficient de -0.5)

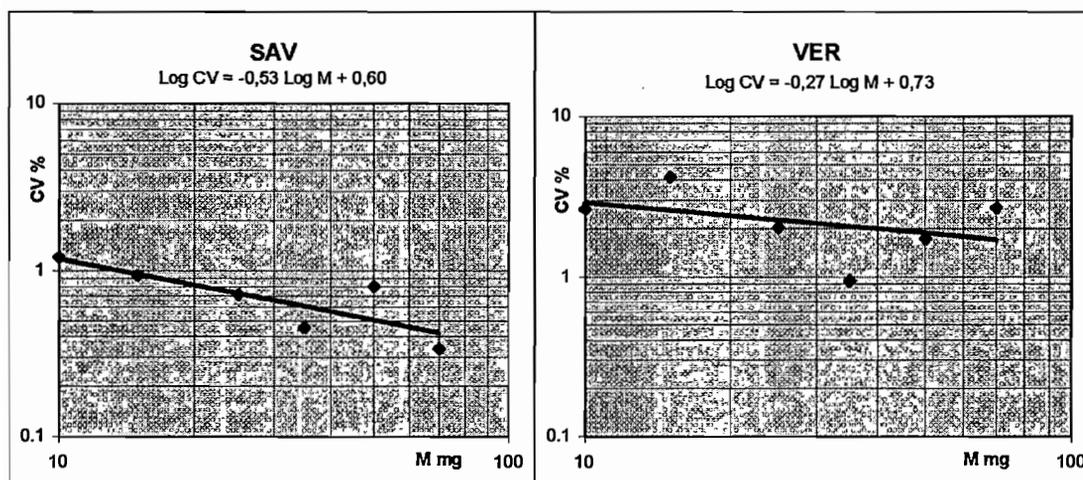


Figure 7: Graphiques correspondants aux résultats obtenus au CHN.

Une comparaison des droites obtenues sur les deux appareils (figure 8), montre qu'avec le CHN le coefficient de variation est beaucoup moins important, ainsi, nous n'obtenons pas avec le CHN une droite qui continue celle obtenue au carmhographe.

On peut donc se demander quelle est la part d'erreur due à chaque appareil et à chaque opérateur. Le changement d'opérateur simultané au changement d'appareil interdit de conclure sur une signification de la différence observée entre les deux techniques.

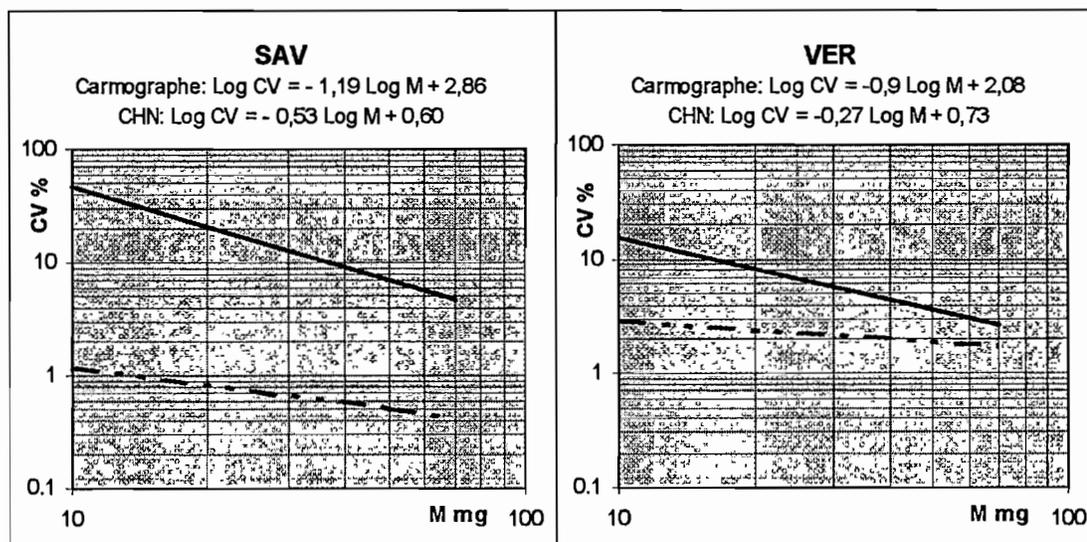


Figure 8 : Comparaison des droites obtenues sur les deux appareils, le carmhographe (trait plein) et le CHN (trait en pointillés)

3.5 Application pratique

Une fois la droite $\text{Log CV} = f(\text{Log M})$ obtenue il est intéressant d'exploiter ces résultats qui permettent de préciser de façon graphique la prise d'essais pour 1% d'erreur.

Ainsi, pour chaque sol on peut définir la prise d'essais (M en mg) correspondant à $\text{CV} = 1\%$ (pour un diamètre définit)

Cette prise d'essais a son intérêt lorsqu'on veut faire des études sur l'évolution de la matière organique, ou toute autre étude nécessitant une comparaison sur les teneurs en carbone.

Les résultats sur le tableau 5 correspondent aux valeurs obtenues avec le carmhographe or nous avons vu qu'ils ne sont pas comparables à ceux obtenus au CHN (du moins dans le cas des deux sols SAV et VER)

Il n'est donc pas possible de dire qu'ils sont d'une grande valeur c'est à dire significatif. Ni quel(s) appareil(s) on doit utiliser en fonction de la quantité de matière à analyser. Car en effet, chaque appareil est dans son optimum d'utilisation pour une fourchette de masse différente. Ainsi, on pourrait dire (en considérant ces résultats valables), que le carmhographe est meilleur que le CHN (qui ne peut pas prendre des masses supérieure à 150 mg).

Cependant, le résultat obtenu sur le CHN dans le cas de SAV nous montre l'inverse.

D'où l'impossibilité de valider ces résultats.

(On ne fait pas de calcul pour VER car la droite de régression est considérée comme non significative)

Tableau 5: Masse de la prise d'essais pour obtenir un CV de 1%. Ceci pour les droites de régression obtenues lors des analyses avec le carmhographe

diamètre
0.2mm

	coef. directeur	Ordonnée à l'orig.	M en mg
TH	-0,71	2,27	1574,65
SAV	-0,99	2,52	351,12
VER	-1,07	2,68	319,65
OUE	-0,88	2,25	360,43
BDY	-0,68	1,92	666,08

diamètre
0.1mm

	coef. directeur	Ordonnée à l'orig.	M en mg
SAV	-0,9	2,08	204,70
VER	-1,19	2,86	253,14

CONCLUSION :

Les résultats obtenus lors des analyses au carmographe ont fourni sur les sols étudiés une erreur de répétabilité en relation à la prise d'essais selon un modèle linéaire, $\text{Log CV} = f(\text{Log M})$, comme dans le cas étudié dans l'ouvrage de Pansu et al (1998) où les analyses avaient été réalisées avec un CHN LECO fonctionnant aussi par combustion de l'échantillon mais avec une détection du gaz carbonique par spectrométrie infra-rouge.

Que se soit pour la droite obtenue par Pansu et al, (1998) ou celles présentées ici, les coefficients directeurs des droites ne sont pas toujours ceux attendus de $-0,5$. Cependant, il n'y a que le vertisol dont le coefficient directeur de $-0,5$ n'est pas compris dans les limites trouvées. Dans cette

étude il est le seul à ne pas appartenir au modèle $CV = \sqrt{\frac{K_e}{M}}$.

Par ailleurs, sur deux des sols, le modèle fournit une concordance plausible entre les résultats obtenus sur les sous échantillons broyés et tamisés à $200 \mu\text{m}$ et ceux à $100 \mu\text{m}$.

Par contre, les résultats obtenus sur le CHN ne permettent pas toujours de tracer la droite $\text{Log CV} = f(\text{Log M})$.

Pour approfondir les recherches, je m'orienterais plutôt sur une étude plus poussée des appareils utilisés, afin de pouvoir mieux faire la part entre les erreurs d'échantillonnage dus à l'hétérogénéité du carbone dans le sol et les erreurs causées par les appareils.

Je pense qu'il pourrait être intéressant de se pencher sur le fonctionnement de l'appareil du CIRAD, savoir par exemple quels sont les critères du constructeur qui lui permettent de conseiller aux utilisateurs de prendre une quantité de prise d'essais comprise dans une certaine fourchette pour une concentration en carbone de l'échantillon étudié. Est-ce uniquement pour ne pas saturer la colonne ou est-ce pour ne pas se retrouver à une quantité de carbone dans l'échantillon supérieure à celle du témoin?

Il serait aussi intéressant de refaire les analyses au CHN mais cette fois par le même manipulateur qu'au carmographe.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bonneau M., Souchier B. 1994. Pédologie tome 2 Constituants et propriétés du sol. 2^{ème} éd. Masson. 651 p.
- Duchaufour Ph. 1984, 1991. Pédologie sol, végétation, environnement. Abrégés. 3^{ème} éd. Masson. 289 p., p173 à 199.
- Duchaufour Ph. 1983 Pédogénèse et classification 2^{ème} éd. Masson . (p 317,325)
- NF X31-101, 1992. Préparation d'un échantillon du sol pour l'analyse physicochimique: séchage émottage tamisage. In Qualité des sols AFNOR 1996,15-21.
- Pansu M., Gautheyrou J., Loyer J.Y., 1998. L'analyse du sol : échantillonnage, instrumentation et contrôle. Masson. p398 à 401.

Publication sur les erreurs d'analyse des roches :

- Ingamells C.O. 1974 Control of geochemical error through sampling and subsampling diagrams. *Geochimica et cosmochimica Acta* 1974 38.p 1225-1237
- Jaffreyzic H. 1976 L'estimation de l'erreur, introduite dans le dosage des éléments à l'état de traces dans les roches, liée aux caractéristiques statistique de leur répartitions. *Talanta* 23. p497-501
- Jaffreyzic H., J.L. Joron, M. Treuil. 1976 Trace elements determination in rocks powder. A study of the precision for given analytical procedure. *Journal of Radioanalytical Chemistry* 39. p185-188
- Wilson A. D. 1962 The sampling of silicate rock powders for chemical analysis. *Analyst* 89. 18-30

Document ou j'ai relevé les informations sur certains sols :

- Barthès B., Kouakoua E., Sala G.H., Hartmann. C., Nyeté B. 1996 Etude sur l'effet à court terme de la mise en culture sur le statut organique et l'agrégation. *Canadian Journal of Soil Science*, 76 : 493-499.
- Servat E., Callot G., (1966) - Notice explicative de la carte des sols du Roussillon, 68 pp. INRA Service d'étude des sols, ENSA Montpellier, France.
- Thuriès, L., Arrufat, A., Dubois, M., Feller, C., Herrmann, P., Larré-Larrouy, M.-C., Pansu, M., Rémy, J.-C., Viel, M., 2000. Influence d'une fertilisation organique et de la solarisation sur la productivité maraîchère et les propriétés d'un sol sableux sous abri. *Etude et Gestion des Sols* 7, 215-229.

Les autres informations ont été directement transmises par les collecteurs d'échantillons sur le terrain.

Summary:

The objective of this work was to study the C. repartition in soil samples, using a theoretical model established for trace elements in rock powders.

We first studied some physico-chemical characteristics of the five soils studied, and the basic concepts of heterogeneity due to the sampling error. Then we established an experimental design on carbon analysis using two types of apparatus which quantify C by detection of CO₂ after dry combustion at about 1000°C under oxygen flow. These two apparatus differ in their system of detection: the carmograph utilizes an electrochemical detection in a liquid phase, the CHN analyser utilizes a thermal conductivity detection on the gas phase after chromatographic fractionation.

All the results obtained with the carmograph gave a relative standard deviation (RSD) with a highly significant fit to the sample weight (M) by a linear model type; $\text{Log (RSD)} = f(\text{Log } M)$. For four soils among the five studied, the confidence interval associated to the line slope allowed to assimilate the ajustement to the model : $RSD = \sqrt{\frac{K_e}{M}}$.

In two samples studied by CHN of CIRAD, the analytical error did not appear to be significantly linked by a model to the sample weight. Consequently, further studies should be performed.

Key words: soil classification, heterogeneity, and sampling.