CHAPITRE III :
RECONSTITUTIONS DES MODES SPECIFIQUES DE COMBUSTION DES FEUX DE SAVANE

L'ensemble des données sur les émissions des feux de biomasse végétale (de terrain ou en laboratoire) ne permet pas de quantifier correctement la contribution de chacune des phases de combustion dans la formation des composés produits par ces feux. En effet, on constate toujours une faible part liée au flaming lorsqu'on échantillonne des émissions issues d'un feu caractérisé comme étant un smoldering, et réciproquement. Afin de documenter les paramètres dont nous aurons besoin pour la mise en oeuvre du modèle, nous avons préféré reconstituer en laboratoire les deux principaux modes de combustion (flaming et smoldering) observés au cours des feux de savane.

En conditions naturelles, les deux phases de combustion se recouvrent partiellement, ce qui empêche d'identifier clairement les émissions provenant de l'une et de l'autre. Pour quantifier la contribution propre à chacun des modes, nous les avons reconstitués séparément. Autrement dit, les composés que nous étudions sont produits par des modes de combustion "purs", et donc bien caractérisés. Les facteurs d'émission déduits sont par conséquent spécifiques. Connaissant ces facteurs, il nous sera possible de faire varier la contribution du flaming "pur" et du smoldering "pur" au sein du feu naturel jusqu'à ce qu'on obtienne les flux les plus représentatifs de ce dernier.

Au cours de ces reconstitutions, nous avons mis en place un ensemble d'expérimentations et caractérisations aussi complètes que possible, et de toute façon bien plus exhaustives que cela n'est généralement possible avec un suivi temporel de l'évolution du feu dans sa globalité. Dès lors, nous avons pu travailler dans des conditions qui ont permis une meilleure qualité analytique des

caractéristiques spécifiques de chaque mode de combustion ainsi que des produits formés, grâce notamment à de nombreux tests statistiques de reproductibilité.

Afin de quantifier la composition des produits issus de chaque combustion reconstituée, nous avons dû développer de nouveaux protocoles d'analyse chimique, permettant de documenter des fractions de matière qui ont été peu ou pas du tout étudiées jusqu'à présent : le contenu minéral du végétal combustible, ainsi que la composition des cendres. Ceci fait l'objet de deux articles originaux soumis à publication et dont les prétirages sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Ces reconstitutions ont été menées sous forme d'une campagne de mesures de 4 jours (2-5 novembre 1993). Elles ont été réalisées dans la chambre de combustion du Centre de Recherches Atmosphériques (CRA), situé à Campistrous (Lannemezan) dans la région du sud-ouest de la France. Plusieurs laboratoires français, spécialisés dans l'étude de la chimie atmosphérique, ont participé à cette campagne de simulation de combustion : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Centre de Recherches Atmosphériques (CRA), Laboratoire d'Aérologie (LA), Laboratoire d'Etudes des Systèmes Atmosphériques Multiphasiques (LESAM), et Centre des Faibles Radioactivité (CFR).

Ces reconstitutions expérimentales ont été initiées par le programme CNRS-DECAFE (Dynamique et Chimie Atmosphérique en Forêt Equatoriale) consacré à l'évaluation de la chimie de l'atmosphère du continent africain. Un des buts de ce programme est d'étudier les gaz et les particules émis par des feux de savane, la plus importante source de combustion de biomasse végétale de cette région. Pour atteindre cet objectif, ont été mis en oeuvre :

- la paramétrisation de ces émissions en fonction des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des écosystèmes de savanes africaines ;

- l'étude des données de télédétection développée pour quantifier la variabilité spatiale et temporelle des émissions à l'échelle de l'Afrique.

La convergence de ces deux développements devrait conduire à une estimation des flux des constituants atmosphériques produits par la combustion de biomasse végétale avec une résolution temporelle de l'ordre d'un mois et une résolution spatiale correspondant au différents types de savanes africaines. Les études écologiques de ces dernières ont été effectuées dans le cadre du programme CNRS-SALT (Savane à Long Terme) (Le Roux, 1995).

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les reconstitutions des feux de savane réalisées. Nous présenterons ensuite les différents développements analytiques que nous avons mis en oeuvre pour cette étude ainsi que des résultats obtenus sur les bilans de matière des différentes fractions de produits formés.

1. Présentation des reconstitutions expérimentales :

1. 1. Configuration de la chambre de combustion :

Cette chambre de combustion est constituée de deux parties : une cheminée de combustion et une chambre de mélange proprement dite (Figure 21).

La cheminée est reliée à la chambre par un tuyau en inox d'environ 5 m de long et 15 cm de diamètre. Le foyer de cette cheminée est une grille métallique, sur laquelle est déposé le combustible végétal pour chaque combustion de type flaming. A l'aide d'une turbine à débit régulier, les panaches de fumée sont aspirés dans le tuyau à travers une hotte, dont la bouche est placée juste au-dessus du foyer (Figure 22).

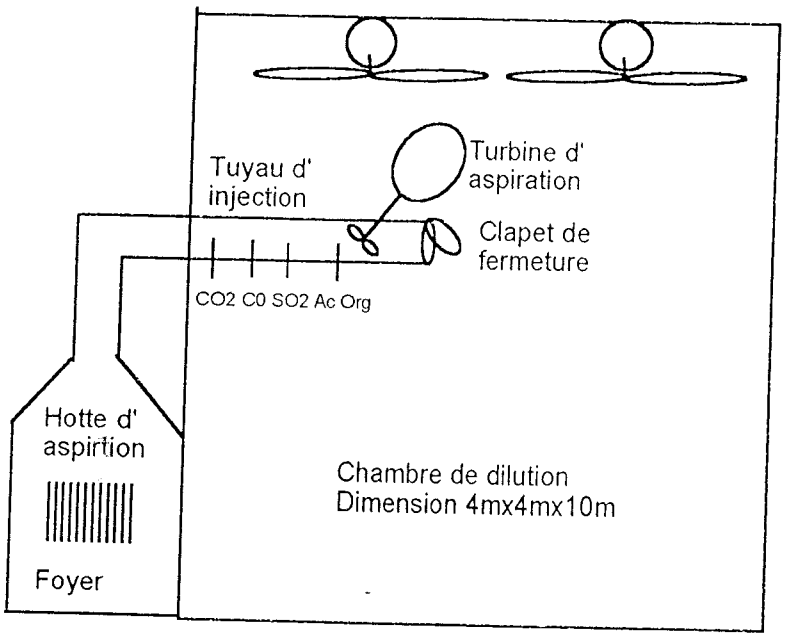

Figure 21 : Configuration de la chambre de combustion.

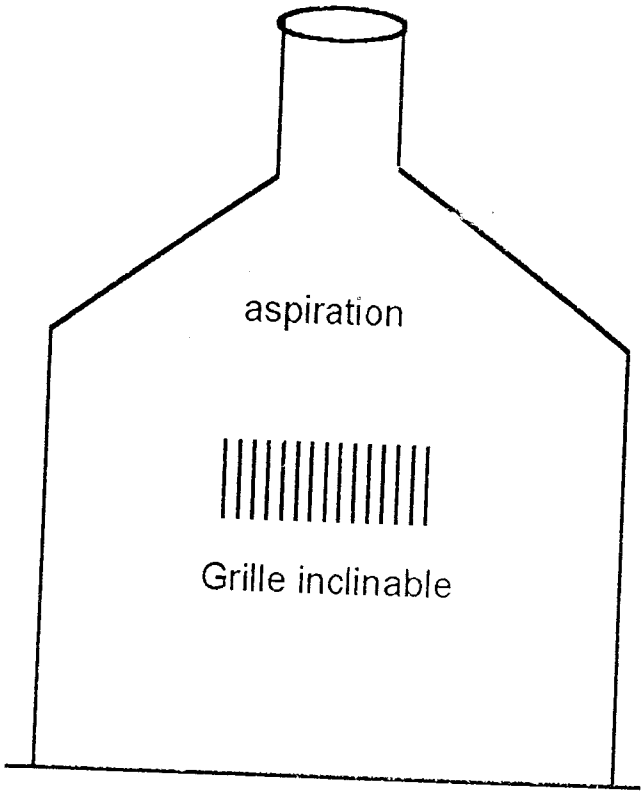

Figure 22 : Dispositifs de la cheminée.

L'extrémité du tuyau située dans la chambre est munie d'un clapet afin de contrôler le transfert des gaz et des particules émis. Celui-ci est fermé dès la fin de chaque combustion pour ne laisser entrer dans la pièce que les émissions spécifiques. Afin de suivre instantanément la composition des gaz émis par chaque feu reconstitué, et ce à une distance intermédiaire entre le foyer et la chambre de mélange, sur ce tuyau de transfert ont été raccordés les points de prélèvement de CO, CO_2, acides organiques et SO_2.

La chambre mesure 4 m de large, 4 m de haut et 10 m de long : soit 160 m^3 de volume total. Du ciment recouvre ses murs et son plafond. Sur ce dernier sont installés deux ventilateurs pour permettre l'homogénéisation des émissions transférées dans la chambre. A l'intérieur de celle-ci ont été placés des capteurs météorologiques (variation de température ambiante, de pression et d'humidité relative) et ceux permettant de mesurer les 3 directions du vent, pour s'assurer que la ventilation ne crée ni turbulences, ni modifications incontrôlées des conditions d'échantillonnage des composés d'intérêt (Figure 23). Cette chambre est gardée dans l'obscurité totale pour que les émissions qui y sont transférées ne subissent aucune transformation photochimique et soient ainsi strictement conservées dans l'état où elles ont été produites. D'où on peut les considérer comme étant des émissions primaires dépendant uniquement des caractéristiques de combustion. Dès que les niveaux de CO et CO_2 détectés sont stables, ce qui permet de considérer que le mélange est homogène, les gaz et les particules présents dans la chambre sont échantillonnés pendant environ 30 minutes. Après chaque expérience, l'atmosphère de la chambre est purgée par l'ouverture des portes et par un pompage à fort débit pour évacuer l'air vers l'extérieur (Figure 23).

La température diminue de la chambre de combustion, au tuyau d'injection et à la chambre de dilution. Les gaz et des particules prélevés sont donc des produits issus d'un refroidissement des composés générés à haute

température de combustion, au même titre que ceux échantillonnés dans les panaches de fumée lors des expériences de terrain. La diminution de température conduit à une condensation des espèces condensables. Il en découle donc que plus on s'éloigne de la chambre de combustion et plus la quantité de particules émises est importante.

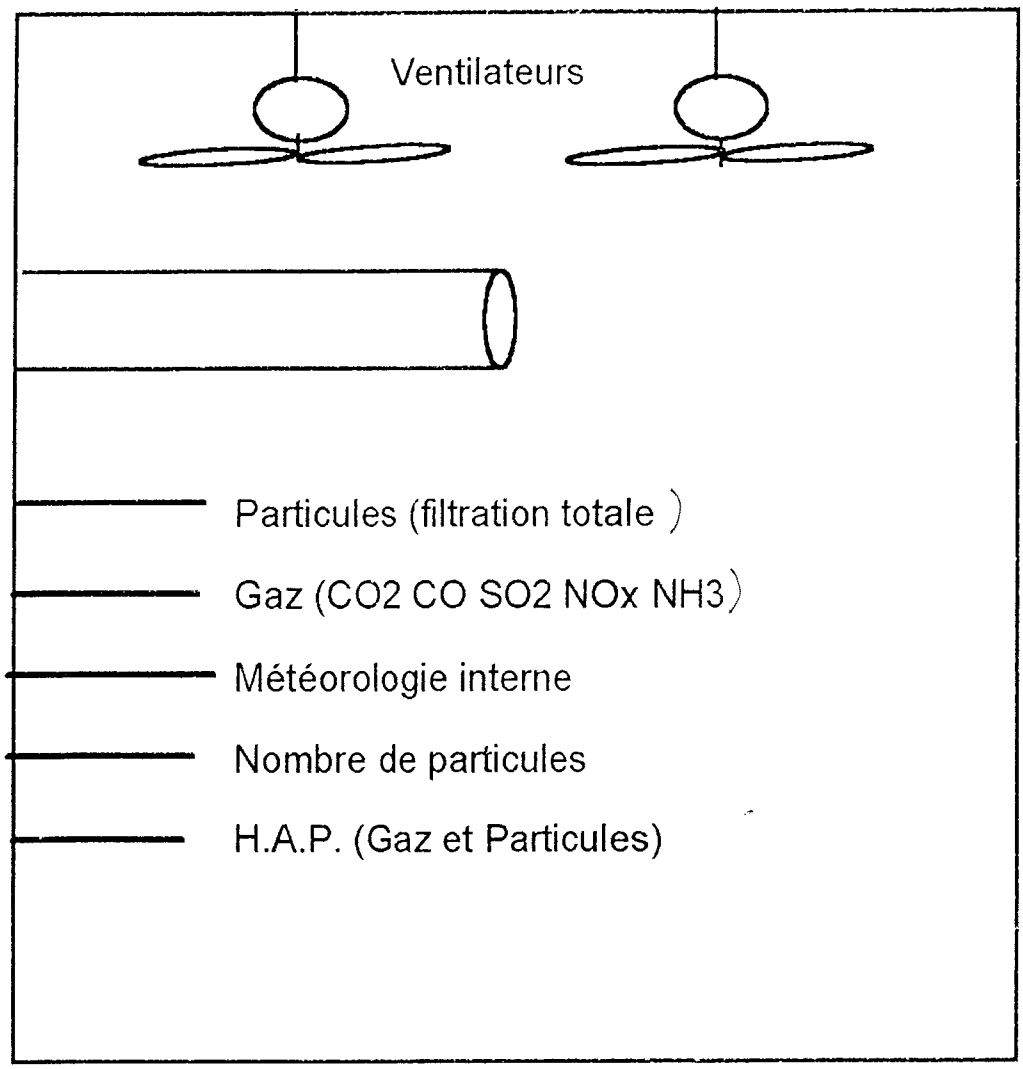

Figure 23 : Dispositif de la chambre de mélange proprement dite.

1. 2. Choix du végétal à brûler :

Compte tenu d'une part de l'importance des feux de savane parmi l'ensemble des sources de combustion de biomasse végétale, et d'autre part des objectifs du programme DECAFE, nous avons focalisé nos reconstitutions sur la combustion des herbes de savane africaines.

Les herbes de savane que nous avons brûlées ont été collectées pendant les mesures de terrain des émissions des feux de savanes africaines provoqués : FOS (Fire Of Savannas)/DECAFE en janvier 1991 dans la zone de savane humide à Lamto (Côte d'Ivoire), qui est considérée comme représentative des écosystèmes de savane en général (Menaut, 1983 ; Menaut et al., 1991 ; Le Roux, 1995) ; et SAFARI (Southern African Fire - Atmosphere Research Initiative) en septembre 1992 à Kruger Park (Afrique du Sud). Elles ont été coupées sur pied : seule a été prise la partie aérienne de ces plantes correspondant à la partie brûlée par les feux. Les espèces végétales naturelles en savane recueillies à Lamto ont été identifiées comme étant du Loudetia et de l'Hyparrhénia/Andropogon. Les parcelles brûlées étaient celles dont les conditions climatiques ainsi que des paramètres écologiques ont été suivis en permanence pendant la croissance de ces espèces (Le Roux, 1995). Lors de la collecte, les parties vivantes ont été séparées de celles qui sont mortes sur pied. Ceci avait pour but d'évaluer entre autres la production de biomasse des différentes parcelles, et d'étudier la différence de composition chimique de ces deux fractions, notamment celle des éléments fertilisants (Le Roux, 1993). Nous avons choisi d'effectuer nos reconstitutions surtout avec du Loudetia mort compte tenu de la qualité et de la quantité des échantillons végétaux qui sont à notre disposition. De plus, ce combustible a été observé durant FOS/DECAFE comme étant l'espèce qui s'enflamme le mieux (Gaudichet, communication personnelle). Néanmoins, cette espèce couvre des superficies bien moindres que celles

associées aux Andropogonées. Sa contribution aux émissions du feu provoqué lors de FOS/DECAFE est en conséquence plus faible que celle liée à des Andropogonées.

Afin d'évaluer l'influence potentielle de la composition chimique du combustible végétal sur la formation des composés produits par chaque mode de combustion reconstitué, nous avons également focalisé nos reconstitutions sur les herbes de l'Afrique du sud. Ces dernières sont des végétaux qui présentent *a priori* des propriétés chimiques assez différentes de celles des espèces de Côte d'Ivoire. En effet, elles ont été cultivées géographiquement dans une autre hémisphère (hémisphère sud alors que Lamto se situe dans l'hémisphère nord), qui induit en conséquence un cycle saisonnier et climatique se distinguant de celui de Lamto. De plus, elles poussaient dans un lieu assez proche d'une zone urbaine, et donc affecté potentiellement des masses d'air de cette dernière. Par ailleurs, elles possèdent une morphologie visiblement plus rigide. Ces herbes sont constituées d'un mélange de graminées écologiquement moins bien définies et suivies que les végétaux de Lamto, quoique poussées dans un secteur bien localisé du parc national (bloc 56). Compte tenu de ce manque d'identification, nous les appellerons dans la suite de ce travail "SAFARI". Du point de vue des caractéristiques végétales, les Andropogonées de Lamto auraient sans doute eu une composition chimique plus proche des graminées sud-africaines (Menaut, communication personnelle).

Les herbes brûlées en chambre de combustion ont été séchées et stockées depuis leur collecte dans des sacs en plastique propres placés dans un endroit sec à l'abris de la lumière. Malgré ces précautions, les herbes que nous avons brûlées sont morphologiquement différentes de celles qui viennent d'être coupées. Elles sont plus sèches : ce qui favorise l'efficacité de combustion. D'autre part, nos reconstitutions expérimentales ont été menées à la fin de 1993, soit un à deux ans après SAFARI et FOS/DECAFE. Ce long stockage peut également avoir des

conséquences sur la composition des herbes. En effet, une légère diminution des teneurs en carbone et azote est possible (Menaut, communication personnelle). N'ayant pas eu accès aux herbes qui viennent d'être coupées, nous n'avons pas pu approfondir cette constatation.

1. 3. Reconstitutions des deux modes de combustion :

Phénoménologiquement, le flaming se diffère du smoldering essentiellement par la qualité de combustion. En effet, le flaming est observé comme correspondant à la situation la plus favorable en apport d'oxygène. Le paramètre d'oxygénation de chaque mode de combustion est cependant très difficilement quantifiable, puisque le feu de végétation se déroule en contact direct avec l'atmosphère. Ainsi, toute mesure de la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion est totalement recouverte par la teneur en oxygène de l'air atmosphérique.

D'après les observations on peut néanmoins noter que, dans un feu naturel non perturbé par des facteurs environnementaux (vents, topographie, etc.), chaque mode contrôle lui-même son taux d'oxygénation nécessaire. Ainsi, nous avons adopté une stratégie qui consiste à reconstituer chacun des deux modes dans les conditions expérimentales les plus proches possibles de celles observées au cours du feu naturel. Cette approche permet d'accéder à des combustions particulières qui sont des situations extrêmes au sein d'un feu naturel. Elles présentent l'avantage d'être paramétrables et donc modélisables. Les feux naturels étant un mélange de flaming et smoldering, on pourra mieux préciser leurs propres facteurs d'émission si on connaît ceux des modes purs. Pour déterminer la qualité des combustions reconstituées, afin de vérifier si le mode à réaliser a été bien obtenu, nous avons effectué un suivi systématique du rapport CO/CO_2. Par ailleurs, plusieurs essais préliminaires ont été menés pour définir les conditions

expérimentales, afin qu'elles soient aussi adéquates que possible avec notre objectif d'étude. Dès lors, nous avons pu fixer la quantité du combustible végétal à brûler, de même que sa disposition dont dépend le taux d'oxygénation de chaque mode, et calibrer les appareils de mesures. Pour vérifier que les différents feux reconstitués sont significatifs et représentatifs, nous avons répété la reconstitution de chaque mode au moins deux fois dans les mêmes conditions expérimentales.

a/ Flaming pur :

Pour chaque reconstitution du flaming "pur", nous avons cherché à aérer au maximum le milieu combustible, afin d'acquérir les conditions les plus favorables d'oxygénation nécessaires à ce type de combustion. Nous avons disposé les herbes choisies de façon à ce qu'elles soient assez dispersées sur la grille métallique. Celle-ci a d'ailleurs été inclinée par rapport à son support pour faciliter l'apport d'air par le dessous (Figure 24).

La masse du végétal à brûler pour reconstituer ce mode a été fixée à 50 g d'après les différents essais préliminaires de mesures des émissions et la quantité disponible d'herbes de savanes d'intérêt. Le combustible végétal est allumé avec une inflammation immédiate. Pour obtenir des composés uniquement produits par un flaming "pur", nous avons procédé à une extinction forcée dès la disparition des flammes. Nous avons réalisé de cette manière trois reconstitutions avec du Loudetia mort et deux seulement avec du SAFARI. D'après les observations sur le déroulement des flaming "purs" que nous avons réalisés, nous notons qu'ils sont quasi-semblables à ceux se produisant au sein des feux naturels de savane. Il en découle que nos reconstitutions peuvent être considérées comme représentatives du mode recherché.

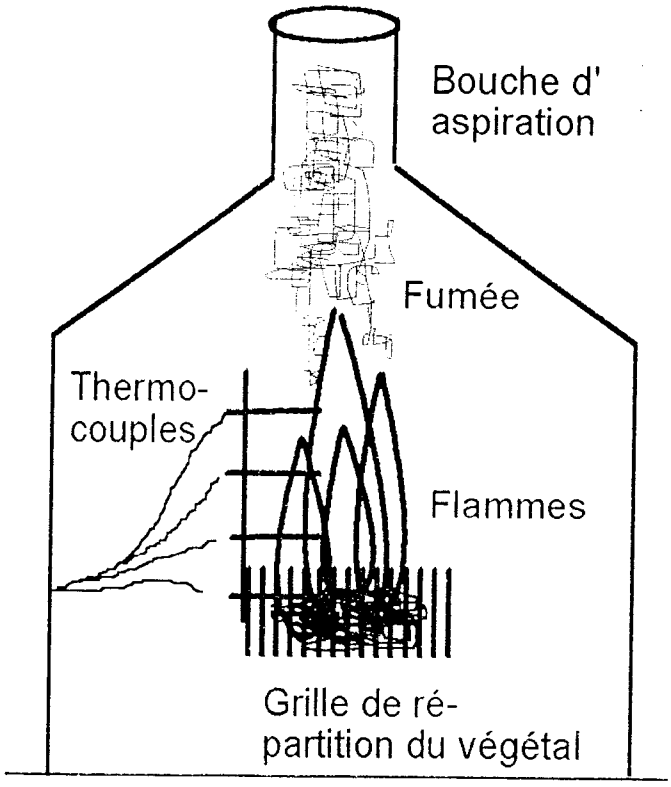

Figure 24 : Reconstitution du flaming "pur".

b/ Smoldering pur :

Pour reproduire le smoldering "pur", nous avons cherché à ce que le contact entre l'air atmosphérique et le milieu combustible se fasse d'une manière limitée. Nous avons tassé au maximum les herbes choisies dans un tube métallique (15 cm de long et en viron 2,5 cm de diamètre). Celui-ci a été préalablement percé de deux rangées de trous diamétralement opposés, tous les 2 cm sur toute sa longueur (Figure 25).

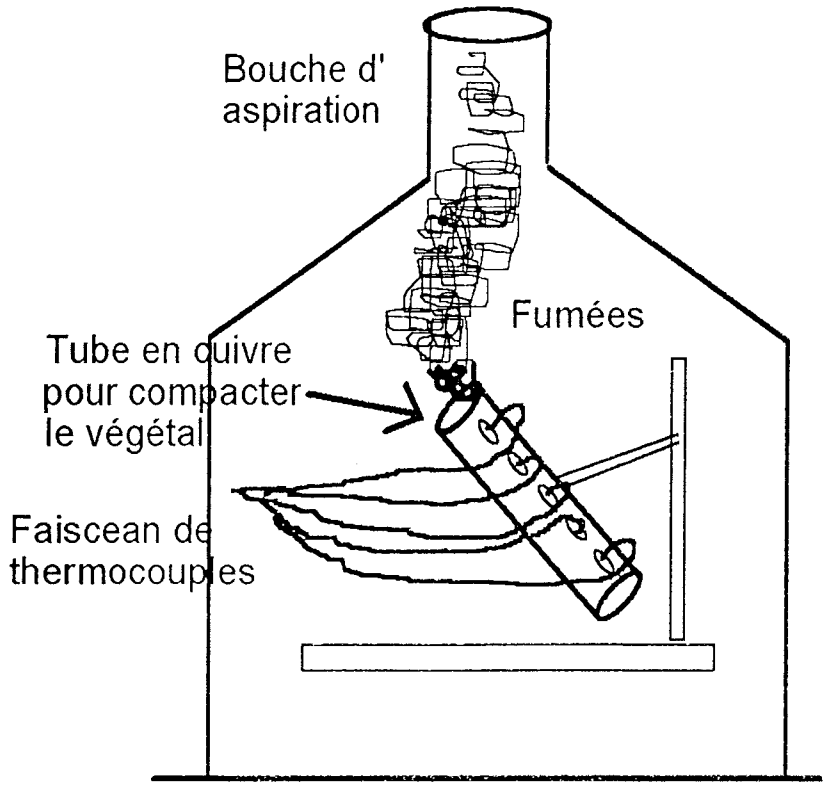

Figure 25 : Reconstitution du smoldering "pur".

La masse du combustible nécessaire pour réaliser un smoldering "pur" a été fixée à 20 g. Les différents essais préliminaires ont montré que la combustion de 50 g de combustible (c'est-à-dire la même quantité que pour un flaming pur) par ce mode de combustion conduirait à une saturation rapide de certains analyseurs, notamment du détecteur de CO et du compteur de noyaux de condensation.

Les herbes choisies sont allumées et laissées se consumer lentement dans les conditions d'oxygénation que nous avons imposées, visuellement semblables au brûlage naturel d'un cigare. Suivant cette configuration, nous pouvons d'ores et déjà noter que le smoldering "pur" que nous avons reconstitué est peu représentatif de celui généralement observé au sein du feu naturel. Il est donc à considérer comme étant un cas particulier du mode recherché, mais qui a néanmoins l'avantage d'être paramétrable comparativement à un smoldering de terrain.

Compte tenu de l'intensité importante des émissions, même pour une masse de combustible moins élevée que pour un flaming, une purge de plusieurs heures de la chambre a été nécessaire après chaque reconstitution. Ainsi, nous n'avons pu, dans le temps qui nous été imparti durant cette campagne, effectuer que deux expériences de smoldering "pur" avec du Loudetia mort.

2. Bilan des données acquises au cours de ces reconstitutions :

Dans cette partie, nous verrons tout d'abord quelles ont été les expériences réalisées ainsi que les bilans massiques correspondants, afin d'évaluer le taux de transformation de la matière propre à chaque mode de combustion. Nous présenterons ensuite les mesures et les mises en oeuvre d'analyses chimiques que nous avons effectuées, et ce dans le but de quantifier des différents paramètres nécessaires à la compréhension de la formation des composés produits, à savoir : températures des processus physico-chimiques impliqués, composition du combustible végétal, des cendres, des gaz et des particules.

2. 1. Récapitulatif des expériences effectuées :

Pour chaque expérience, nous avons reproduit le mode de combustion à caractériser, mesuré les températures induites, et analysé les produits formés correspondants. Un suivi journalier des données météorologiques de la chambre a été mené (Tableau 7). Les trois composantes du vent intérieur de la chambre sont restées nulles chaque jour durant cette campagne. Ceci indique qu'aucune turbulence n'a été induite par les deux ventilateurs, installés pour homogénéiser les émissions transférées dans la chambre de mélange. D'après le Tableau 7, nous notons que les conditions météorologiques de la chambre restent quasi-stables pendant une journée et qu'elles varient peu d'un jour à l'autre en moyenne. En conséquence, nous pouvons estimer que les différentes mesures sont toutes effectuées dans des conditions météorologiques comparables, et que d'éventuelles différences ne seraient que peu liées à ce type de paramètre externe à l'expérimentation voulue.

Date	Variation	Pression (mbar)	T° (C)	Humidité relative (%)
02/11/94	min	935,1	17,5	56,8
	max	935,7	18,7	72,6
	moyenne	**935,4**	**17,9**	**66,7**
03/11/94	min	934,1	12,4	70,2
	max	935,3	17,5	85
	moyenne	**934,6**	**15,1**	**77,3**
04/11/94	min	936,9	11,9	53,8
	max	938,7	16,1	70,2
	moyenne	**938,3**	**14,1**	**62,8**
05/11/94	min	934,3	10,8	73,2
	max	935,3	16,1	87,8
	moyenne	**934,8**	**13,6**	**80,7**

Tableau 7 : Données météorologiques journalières de la chambre.

Les acquisitions des données expérimentales sont résumées dans le Tableau 8. Elles ont été :

- soit des suivis *in-situ* : mesures de CO, CO_2, NO_x, NH_3, SO_2, du nombre et de la masse totale des particules émises ;

- soit des échantillonnages pour des analyses chimiques différées : prélèvements des végétaux combustibles, des imbrûlés, des cendres, des gaz solubles à l'aide des ampoules contenant des solutions aqueuses ou absorbantes adaptées à l'analyse des composés souhaités, et des particules par des filtration totale.

Analyses	Méthodes utilisées	Laboratoires
Végétal initial [1]		
- teneur en eau	- Thermogravimétrie	LISA
- C, H, O, et N	- ATD, Microanalyse	LISA
- contenu minéral	- SFX	LISA
Températures du feu		
- lit du combustible	- Thermocouples	L.A.
- flammes	- Thermocouples, Radiomètre IR	L.A.
Gaz		
- CO, CO_2	- IR Absorption	CRA
- NO_x	- Chimiluminescence	CRA
- NH_3	- Chimiluminescence	CRA
- CH_4, gaz solubles [1,2]	- Chromatographie (HPLC ou Ionique)	CRA
- SO_2	- UV Fluorescence	LISA
Particules		
- contenu minéral [1,3]	- SFX	LISA
- fraction carbonée [1,3]	- Analyse thermique	CFR
- masse particulaire [1,3]	- Microbalance	LISA
- masse particulaire	- RAM, TOEM	CRA
- distribution en taille	- APS	L.A.
- contenu en HAP [1,3]	- Masse Spectrométrie	LESAM
Cendres [1]		
- contenu en C, H, O, N	- Microanalyse	LISA
- composition minérale	- SFX, Chromatographie Ionique	LISA

[1] Analyse différée des échantillons prélevés au cours de chaque expérience
[2] Prélèvements effectués à l'aide des ampoules contenant une solution aqueuse
[3] Filtration totale

Tableau 8 : Récapitulatif des mesures effectuées pour chaque expérience.

Pour évaluer le taux de transformation de la matière induit par chaque reconstitution, nous avons systématiquement pesé la masse du végétal utilisé ainsi que celle des résidus produits, constitués d'imbrûlés et de cendres (Tableau 9). Dans ce tableau, nous avons également reporté la durée de chaque feu ; et le rapport CO/CO_2 enregistré au niveau du tuyau de transfert vers la chambre de mélange qui renseigne sur la qualité de la combustion obtenue.

Expérience	Durée (s)	$M_{vég.\ ini.}$ (g)	CO/CO_2 (%)	$M_{résidus}$ (g)	$M_{imbrûlés}$ (g)	$M_{cendres}$ (g)
Fla2-3/11	47	50 g Loudétia mort	5,4 %	8,97	2,94	6,03
Fla1-4/11	35	50 g Loudétia mort	6,9 %	7,14	1,90	5,24
Fla2-4/11	53	50 g Loudétia mort	7,4 %	8,49	2,58	5,91
Smol1-3/11	194	20 g Loudétia mort	24,6 %	3,50	1,52	1,98
Smol1-4/11	169	20 g Loudétia mort	31,6 %	4,08	2,15	1,93
Fla1-5/11	51	50 g SAFARI	5,8 %	5,77	2,16	3,61
Fla2-5/11	62	50 g SAFARI	2,6 %	5,17	1,68	3,49

Tableau 9 : Récapitulatif des simulations expérimentales effectuées.

Chaque expérience est identifiée par une codification générique du mode de combustion étudié : Fla pour flaming et Smol pour smoldering, le numéro de reconstitution du même mode dans la même journée, et la date de l'expérimentation. Considérant la durée de chacune des expériences, nous remarquons qu'un flaming s'effectue en moyenne 3 fois plus rapidement qu'un smoldering, malgré une quantité de combustible 2,5 fois plus importante (50 g pour un flaming contre 20 g pour un smoldering). Ceci peut être dû à la configuration expérimentale que nous avons conçue pour reconstituer le smoldering.

Les rapports CO/CO_2 respectifs indiquent, suivant le combustible végétal utilisé, une valeur moyenne voisine de 6% pour un flaming (6,5% ± 1,0% pour le Loudetia mort et 4,2% ± 1,6% pour le SAFARI) et de 28,1% ± 3,5% pour un

smoldering (uniquement avec du Loudetia). Nous constatons que les valeurs obtenues pour le flaming sont inférieures à celles généralement mentionnées dans la littérature, alors que celles pour le smoldering leur sont supérieures. Ce résultat n'est cependant pas surprenant, puisque nos expériences tendent à être des reconstitutions des modes de combustion "purs".

A partir des données massiques, nous avons calculé la masse du végétal réellement brûlé dans chaque expérience pour estimer l'efficacité du brûlage (EB). En admettant que les imbrûlés ont la même composition chimique que celle des végétaux combustibles (cette hypothèse sera vérifiée dans la partie suivante de ce chapitre), nous avons défini l'efficacité du brûlage comme étant :

$$EB\ (\%) = (M_{vég\ ini} - M_{imbrûlés})/M_{vég\ ini} = M_{rél\ brûl}/M_{vég\ ini}$$

qui détermine le taux de transformation de matière propre à chaque combustion étudiée. Nous avons également évalué le taux de production massique de cendres (PMC) sur la base de :

$$PMC\ (\%) = M_{cendres}/M_{réel\ brûl}$$

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le Tableau 10.

Expériences	M rél brûl (g)	EB (%)	PMC (%)
Fla2-3/11	47,06	94%	13%
Fla1-4/11	48,10	96%	11%
Fla2-4/11	47,42	95%	12%
Smol1-3/11	18,48	92%	12%
Smol1-4/11	17,85	89%	11%
Fla1-5/11	47,84	96%	8%
Fla2-5/11	48,32	97%	7%

Tableau 10 : Récapitulatif des efficacités de chaque combustion reproduite.

Nous remarquons qu'un flaming "pur" reconstitué dans des conditions expérimentales très proches de celles d'un feu de savanes peut décomposer globalement plus de 95% ± 1% de quantité de matière initiale, quel que soit

l'espèce d'herbes de départ. Un smoldering "pur" tel que nous l'avons reproduit, détruit seulement environ 90% ± 2% du combustible mis en jeu. Les valeurs obtenues pour EB et PMC (Tableau 10) d'une part, et d'autre part les rapports CO/CO_2 (Tableau 9), montrent que les reconstitutions répétitives du flaming ou du smoldering sont reproductibles, même lorsqu'on change de combustible. Chaque type de combustion reconstitué peut donc être considéré comme significatif du mode spécifique de combustion recherché. Ainsi, en nous basant sur le déroulement phénoménologique d'un feu réel, en particulier d'un feu de savanes, qui est essentiellement constitué d'un flaming dans sa phase initiale, suivi d'un smoldering avant l'extinction, nous pouvons estimer à partir de ces résultats qu'après le passage du flaming, il resterait environ 5% du combustible de départ à consumer à 90%, au maximum par le smoldering. Ceci est en bon accord avec les observations de Ward et al. (Ward et al., 1992) sur les feux de savane brésilienne qui mentionnent que plus de 97% de matière sont brûlés durant la phase flaming.

Quant à la production massique de cendres (PMC), celle-ci semble fortement dépendre du végétal initial, puisque pour un flaming reconstitué dans les mêmes conditions avec approximativement la même efficacité de brûlage (EB), la masse de cendre produite à partir du SAFARI est nettement inférieure à celle obtenue avec du Loudétia mort. Ceci est probablement dû, en particulier, à la différence éventuelle de composition chimique entre ces deux végétaux. Par ailleurs, bien que son efficacité de brûlage soit moins élevée, un smoldering "pur" produit une quantité de cendres pondérée de la masse du combustible brûlé qui est quasi-équivalente à celle obtenue pour un flaming du même végétal. Un smoldering "pur" génère donc, sur la base de considération massique, potentiellement plus de cendres que le flaming "pur". Il en découle que la production de cendre dépend à la fois du combustible végétal et du mode de combustion, au même titre que celle des gaz et des particules.

Ces récapitulatifs montrent que les reconstitutions des deux principaux modes spécifiques de combustion sont reproductibles. Les différentes reconstitutions peuvent donc être considérées comme significatives. Par ailleurs, elles ont été réalisées, dans la mesure du possible, dans des conditions phénoménologiquement proches de ce qui se produit dans un feu naturel. Certes, l'aspect qualitatif du smoldering "pur" reconstitué est loin d'être celui généralement observé sur le terrain. Néanmoins, les rapports CO/CO_2 obtenus montrent que la qualité de combustion de chaque mode reconstitué est comparable à celle déterminée à partir des données expérimentales issues des feux naturels. On peut donc considérer que le mode reconstitué représente assez correctement celui que nous avons cherché à reproduire.

Tenant compte d'une part de cette constatation, et d'autre part de la reproductibilité des reconstitutions pour un mode donné, il est alors possible à partir des résultats obtenus de documenter les paramètres propres à chacun des modes, à savoir : les températures de combustion et les bilans de matière des différentes fractions de produits formés.

2. 2. Températures de combustion :

Ces mesures ont été réalisées dans le but de déterminer les températures qui permettraient de paramétrer chaque mode de combustion étudié. Pour ce faire, nous avons mesuré à la fois les températures dans le lit du combustible et celles des flammes lorsqu'elles sont présentes, en particulier pour un flaming.

Les différentes mesures ont été effectuées à l'aide des thermocouples classiques composés de deux fils d'alliage métallique à relier à un millivoltmètre : celui constitué de Ni-Cr au pôle positif, et l'autre de Ni-Al au pôle négatif. En usage continu, ces thermocouples peuvent mesurer des températures comprises entre 0 et +1100° C. Pour une utilisation par intermittence, ils peuvent couvrir un

domaine plus étendu allant de -180°C à +1350° C. La précision des mesures dans ces intervalles de températures est de l'ordre de ±50°C. Cette incertitude est liée aussi bien à la sensibilité des thermocouples qu'à la variabilité des températures du phénomène à mesurer. Leur temps de réponse lorsqu'ils sont au contact avec un corps à une température donnée est d'environ 2 à 3 secondes. Nous avons essayé de placer les 7 thermocouples disponibles à différents niveaux verticaux et horizontaux, afin de suivre le gradient de température qui peut être élevé au sein de la flamme mobile d'un feu de biomasse végétal. Le lit du combustible a été choisi comme étant le "zéro vertical".

Dans le but d'étudier la variation spatiale des températures de la flamme, nous les avons également mesurées à l'aide d'un radiomètre à Infra-Rouge. Ce dernier détecte, en une zone donnée que l'on vise, les spectres des gaz formés ou la radiation d'un corps, pour indiquer leur température moyenne correspondante. Pour les feux de savanes, les températures relevées par cette méthode sont généralement de l'ordre de 600° C (Lacaux et al., 1995). Cependant, les résultats obtenus pour nos reconstitutions ont montré une saturation systématique vers 500° C. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les mesures effectuées avec cette technique peuvent potentiellement souffrir de plusieurs artefacts. Les principaux d'entre eux sont probablement l'interférence entre les spectres de gaz formés, et la présence d'un corps radiatif tel que les parois de la cheminée dans laquelle nous avons réalisé nos combustions.

Nous pouvons ainsi noter que les deux méthodes ont tendance à sous-estimer la température ponctuelle mesurée. En effet, celle obtenue avec le radiomètre est une moyenne dans l'espace, et celle mesurée par thermocouples est en retard en raison d'un temps de contact non négligeable. Les températures des feux et surtout celles des flammes que nous avons mesurées sont donc très certainement en dessous des températures réellement atteintes. Néanmoins, elles nous permettent de préciser les limites inférieures des températures ponctuelles

carctéristiques de chaque mode de combustion étudié. Compte tenu de la saturation systématique des mesures par le radiomètre, nous nous baserons dans la suite de ce travail préférentiellement sur les données de températures acquises par thermocouples. Ces dernières sont présentées dans le Tableau 11.

Expérience	Flamme (°C)	Lit du comb. (°C)
Fla2-3/11	400-500°C	-
Fla1-4/11	100-500°C	-
Fla2-4/11	300-500°C	-
Smol1-3/11	-	700-800°C
Smol1-4/11	-	700-900°C
Fla1-5/11	500-700°C	700-800°C
Fla2-5/11	400-700°C	700-800°C

Tableau 11 : Récapitulatif des températures de combustion mesurées à l'aide des thermocouples.

Le Tableau 11 indique que les températures du lit du combustible dans les trois premières expériences du flaming n'ont pas été déterminées. Ceci est principalement dû au mauvais placement du thermocouple correspondant à ce point de mesure. Nous pouvons remarquer que les températures obtenues pour la flamme, quel que soit le combustible végétal initial, sont comprises dans un intervalle plus large que celui des températures du lit du combustible. De plus, les mesures effectuées par le même thermocouple, placé toujours au même point d'une expérience à l'autre, ne sont jamais reproductibles. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque la flamme d'un feu de biomasse végétale est affectée d'une grande mobilité. Celle-ci pourrait d'ailleurs conduire à une sous-estimation des valeurs de températures de flamme. En effet, elle réduit le temps de contact entre

la flamme et le thermocouple. Il en résulte donc que ce temps peut devenir inférieur au temps de réponse du thermocouple utilisé. En conséquence, l'ensemble des températures réelles de la flamme n'a pu être accesible par nos mesures. Ceci explique probablement que la valeur maximale observée est relativement faible (environ 700°C) par rapport à celle déterminée pour la flamme résultant de la combustion d'un combustible solide organique en général. Par exemple, la flamme d'une bougie induit une température maximale qui se situe aux alentours de 1400°C (Figure 26). Compte tenu de ces déficiences, les températures mesurées ne nous permettent pas de documenter correctement l'ensemble des températures caractéristiques de la flamme observée au cours d'un flaming, notamment la température maximale atteinte.

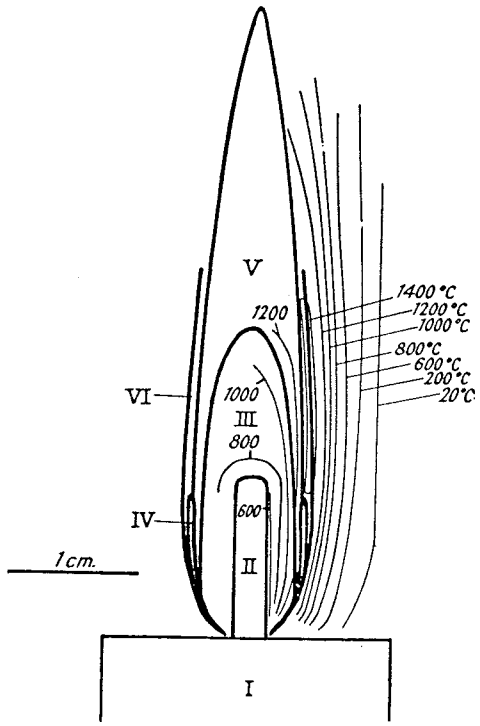

Figure 26 : Distribution de températures au sein de la flamme d'une bougie, (d'après Gaydon et Wolfhard, 1960).

Contrairement aux températures de la flamme, celles mesurées dans le lit du combustible sont très reproductibles. Ceci est sans doute à relier à la stabilité thermique de ce milieu par rapport à celui constitué par la flamme. De plus, nous notons que les mesures obtenues varient peu d'un type de combustion à l'autre. Ce résultat indique que, quel que soit le mode de combustion, il existe un processus physico-chimique qui s'effectue dans le lit du combustible et qui provoque une montée de température de ce corps. Phénoménologiquement, il peut avoir lieu soit une pyrolyse, soit une oxydation en phase solide du végétal (voir la première partie du Chapitre II). Par ailleurs, on observe à peu près la même température lorsqu'on passe du Loudetia mort au SAFARI. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la quantité de chaleur ou l'énergie thermique dans le lit du combustible provient essentiellement de la combustion en phase solide du carbone disponible. Comme ce dernier varie peu d'un végétal à l'autre : environ 45% du poids sec (Andreae, 1991), il est donc normal qu'on observe approximativement la même température pour l'ensemble des expériences : une valeur mesurée comprise entre 700°C et 800°C. Compte tenu de ces résultats, les températures déterminées dans le lit du combustible peuvent servir à paramétrer le processus physico-chimique qui s'y produit (pyrolyse et oxydation en phase solide).

2. 3. Bilans de matière des réactifs et des produits des différentes reconstitutions :

Du point de vue chimique, les produits finaux issus des feux de biomasse végétale (cendres, gaz et particules) sont formés à partir des réactions d'oxydo-réduction des éléments disponibles dans le végétal combustible, suivant les conditions d'oxygénation imposées par le flaming ou smoldering. D'où, pour un élément chimique X donné, on aura :

$$X_{\text{vég brûl.}} = X_{\text{cendres}} + X_{\text{gaz}} + X_{\text{particules}} \; ;$$

qui exprime la loi de la conservation massique de l'élément X soumis à la combustion. Pour étudier la formation des composés produits par les feux de savane, il est donc nécessaire de quantifier chaque terme de cette équation. Autrement dit, nous avons à déterminer la composition du combustible ainsi que celle des produits.

a/ Composition des herbes de savane :

La détermination de cette composition est primordiale dans la compréhension et la quantification du bilan de matière impliqué par chaque mode de combustion. En effet, tous les composés produits sont formés à partir des réactions d'oxydation des constituants du combustible. Contrairement à ce qui était fait jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés non seulement aux constituants de la matrice organique du végétal (C, H, O, N) et à sa composition en éléments nutritifs (Na, Mg, P, K, Ca, etc.), mais aussi aux éléments susceptibles d'avoir un impact atmosphérique après leurs émissions, à l'exemple de soufre et chlore.

Nous avons tout d'abord mené des analyses massiques globales des échantillons d'herbes de savane par Thermogravimétrie (TG) et par Analyse Thermique Différentielle (ATD) pour quantifier approximativement la répartition des fractions organique et minérale. Ces analyses nous ont par ailleurs permis d'évaluer le comportement thermique des végétaux étudiés.

Nous avons ensuite cherché à déterminer la composition sur les éléments d'intérêt : C, H, O, N, Na, Mg, P, Si, S, Cl, K, Ca, Fe et Mn. Ces éléments ont été choisis d'après les observations mentionnées dans la littérature concernant la composition moyenne générale des végétaux et en fonction de leur intérêt atmosphérique après émission par les feux de biomasse végétale (Heller, 1969 ;

Lacaux et al., 1991 ; Cachier, 1991 ; Gaudichet et al., 1995). Pour ce faire nous avons déterminé la composition en C, H, O et N par une technique classique de Microanalyse. En ce qui concerne la fraction minérale, celle-ci a été analysée à partir de la méthode que nous avons spécialement développée pour cette étude, basée sur la Spectrométrie de Fluorescence X.

a. 1. Répartitions organique/minérale des herbes de savane :

Nous avons effectué l'analyse de ces répartitions par Thermogravimétrie et Analyse Thermique Différentielle au Laboratoire de Physico-Chimie des Catalyses (Université Paris 7 - FRANCE). Les deux techniques sont basées sur la décomposition thermique de l'échantillon. Elles sont plus particulièrement utilisées pour étudier la composition des solides ou liquides.

La Thermogravimétrie permet de suivre la perte pondérale d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un chauffage progressif :

- soit sous un flux d'air : l'échantillon est alors brûlé) ;
- soit sous un flux de gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium : dans ce cas, l'échantillon est pyrolysé.

Cette diminution massique est due à la volatilisation de l'échantillon par décomposition thermique liée à la combustion ou à la pyrolyse. En effet, lors de la montée régulière en température, l'apport d'énergie thermique qui est de plus en plus intense contribue à rompre les différentes liaisons chimiques de l'échantillon. Ainsi, on peut déduire la température caractéristique de la rupture de telle ou telle liaison. Cette technique donne donc accès aux proportions massiques respectives des fractions volatilisées. Pour notre étude nous avons utilisé une masse initiale d'échantillon de 100 mg, et nous avons effectué les analyses uniquement sous flux d'air.

En ce qui concerne l'Analyse Thermique Différentielle, celle-ci mesure le gradient de la perte pondérale. Le résultat sous forme de spectre est caractéristique de l'échantillon analysé, puisque les différents pics observés indiquent également les liaisons chimiques rompues. La comparaison avec des spectres de référence permet d'évaluer qualitativement la matrice chimique de l'échantillon. La quantité de l'échantillon nécessaire pour une analyse par cette technique est de l'ordre de 5 mg.

Nous avons mené ces analyses avant nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion à Lannemezan. Les herbes analysées sont celles de Lamto, collectées avant et après les feux provoqués au cours des expériences de terrain FOS/DECAFE 91. Les herbes recueillies après feux constituent la partie du combustible imbrûlé. L'intervalle de températures utilisé est compris entre 20°C (température ambiante) et 1000°C, avec une vitesse de montée de l'ordre de 15°C par minute, que ce soit en TG ou en ATD. Après chaque expérience, le refroidissement des appareils est effectué de manière naturelle, par simple contact avec l'air ambiant. Tous les échantillons analysés ont été préalablement broyés.

Le thermogramme du Loudetia mort collecté avant le feu (Figure 27) indique l'existence de 4 principales pertes de masse : la première aux alentours de 100°C, la deuxième vers 300°C et 350°C, la troisième approximativement entre 350°C et 400°C, et la dernière entre 400°C et 550°C. Nous remarquons d'après la Figure 27 que la masse de l'échantillon restant ne varie plus à partir de 550°C jusqu'à la température finale de l'analyse. L'identification des différentes chutes massiques, suivant la méthode proposée par Koukoui (Koukoui, 1978), indique que la première correspond à la rupture des liaisons chimiques de type O-H, et donc à la déshydratation de l'échantillon. Il est à noter qu'un échantillon organique de type végétal contient toujours une certaine quantité d'eau même lorsqu'il est

séché : celle-ci représente ce qu'on appelle "l'eau résiduelle" (Heller, 1969). La deuxième perte de masse représente la rupture des liaisons C=O et C-O-H, existant dans les molécules organiques telles que la cellulose, un des constituants majeurs du végétal (Heller, 1969). La troisième baisse massique, moins bien observable que les autres, correspond à la cassures des liaisons C-H. Quant à la dernière, celle-ci indique la rupture des C-C. Les trois dernières chutes en masse correspondent donc à la décomposition totale de la matrice organique de l'échantillon. Le pallier situé après 550°C souligne la proportion de l'échantillon qui n'est pas volatilisée par les conditions thermiques appliquées, correspondant à la fraction minérale réfractaire de l'échantillon, traditionnellement appelée "la teneur en cendres" (Heller, 1969). Nous pouvons ainsi déduire la répartition des différentes fractions. Par exemple, pour du Loudetia mort collecté avant le feu, nous avons approximativement : 5% d'eau résiduelle, 85% de matière organique et 10% de fraction minérale réfractaire (Figure 27).

La comparaison du thermogramme du Loudetia mort avec celui de la cellulose vierge (Figure 28) montre qu'ils sont pratiquement identiques. Seules leurs teneurs en cendres diffèrent. De même, on observe une certaine similitude entre leurs spectres d'ATD (Figure 29). Comme les mêmes constatations s'appliquent également dans le cas des autres herbes analysées (Loudetia vivant, Hyperrhania et Andropogon), nous pouvons conclure que les herbes de savane de Lamto sont en majeure partie constituées de cellulose.

Par ailleurs, la comparaison des Figures 27 et 30 montre que les thermogrammes des échantillons du Loudetia mort collectés avant et après le feu sont identiques. Il en est de même de leurs spectres d'ATD. Cette constatation étant valable pour toutes les espèces d'herbes analysées, nous pouvons donc considérer que les imbrûlés gardent la même composition chimique que celle des végétaux initiaux. Ainsi, pour chaque combustion reconstituée en chambre de

combustion, il était approprié de soustraire la masse des imbrûlés de celle des herbes combustibles, afin de déterminer la quantité de matière réellement soumise à la combustion et déduire l'efficacité du brûlage (EB) comme nous l'avons fait dans la partie précédente.

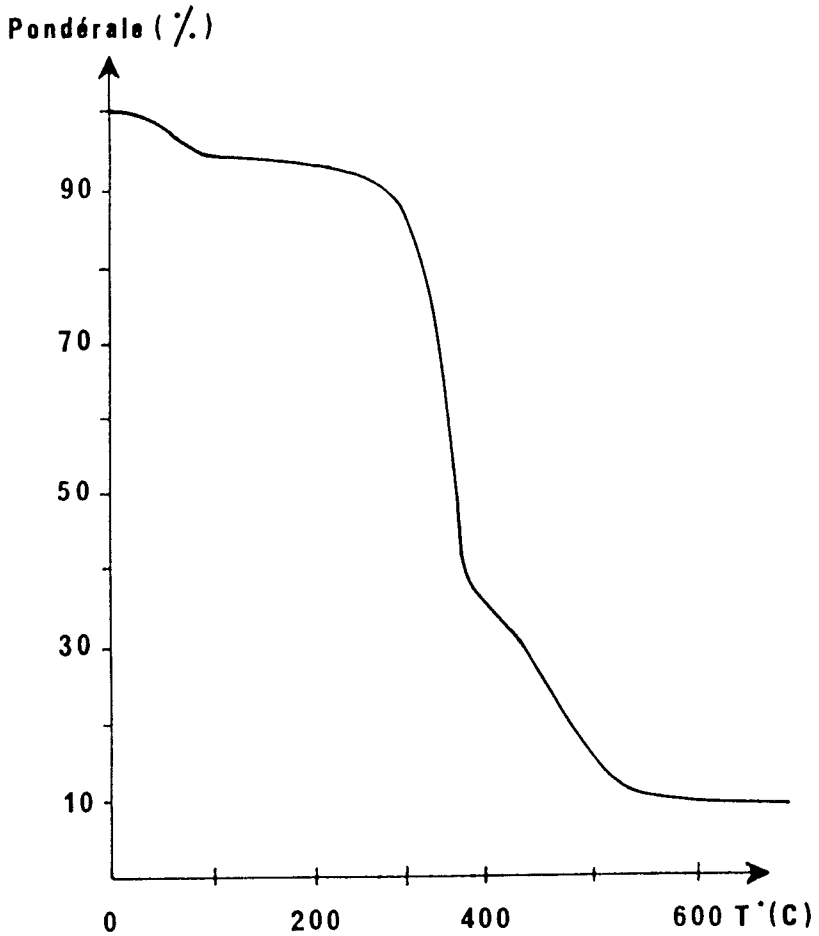

Figure 27 : Thermogramme du Loudetia mort avant feu.

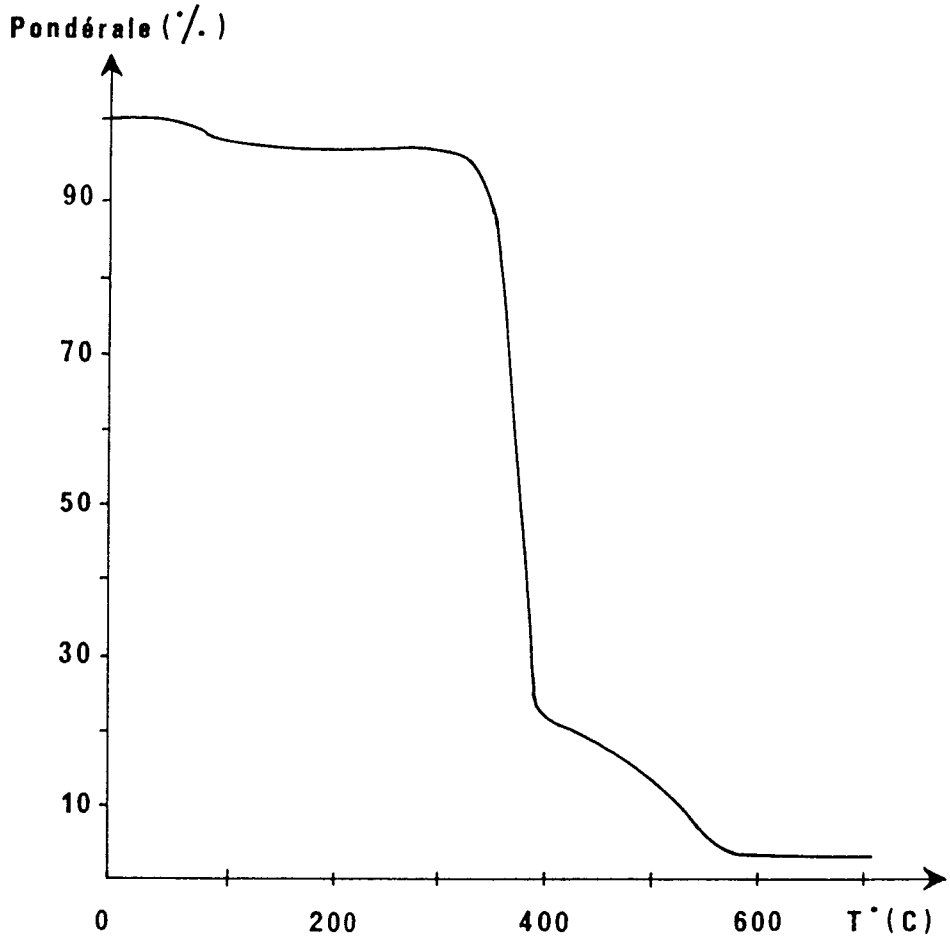

Figure 28 : Thermogramme de la cellulose vierge (WATHMAN 541).

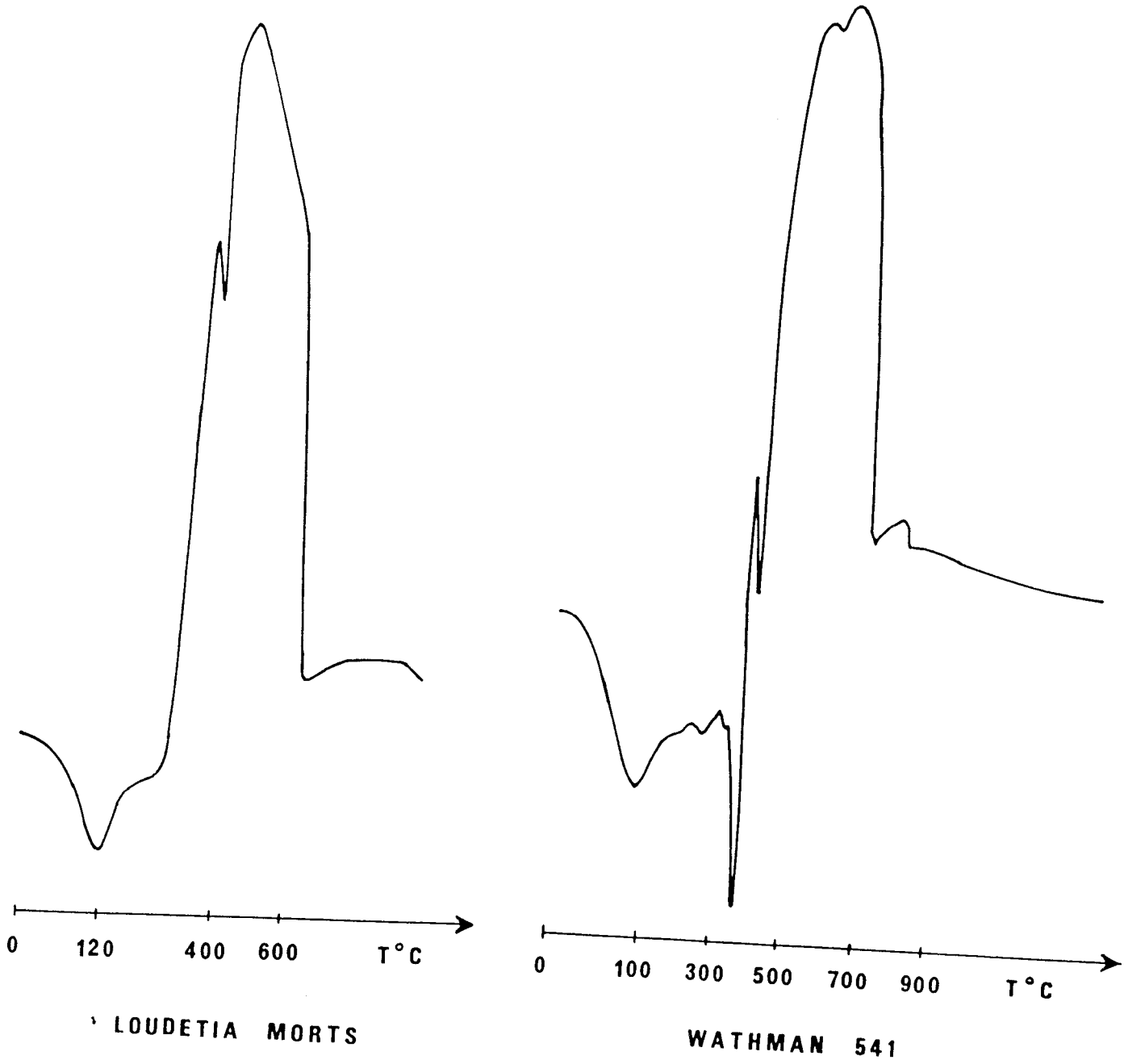

Figure 29 : Spectres d'ATD du Loudetia mort avant feu et de la cellulose vierge (WATHMAN 541).

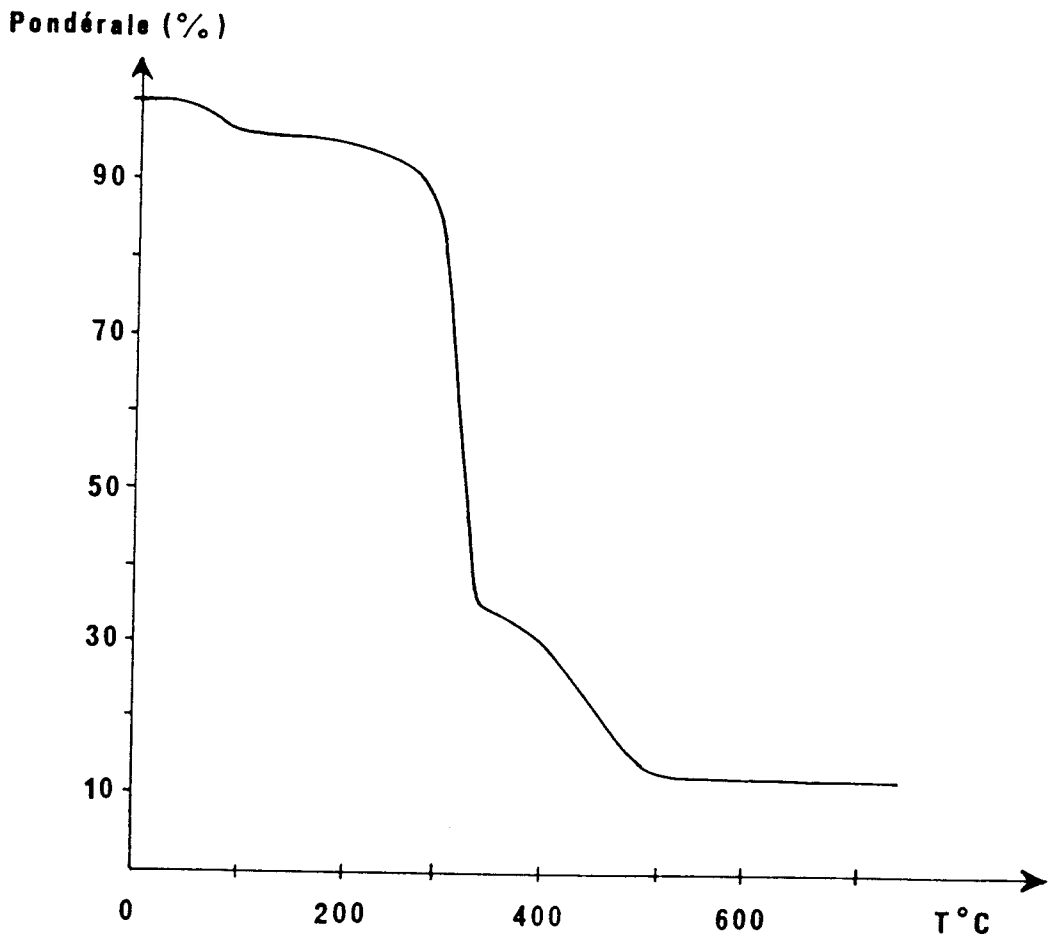

Figure 30 : Thermogramme du Loudetia mort après feu.

a. 2. Analyse chimique élémentaire des herbes de savane :

La détermination des teneurs en carbone, hydrogène, oxygène et azote des échantillons végétaux est facilement accessible, en appliquant des protocoles analytiques bien définis à l'aide de la technique de Microanalyse. Ceux-ci seront détaillés dans la partie concernant l'analyse des cendres de ce chapitre. Il n'en est pas de même en ce qui concerne les autres éléments, en particulier ceux à intérêt atmosphérique tels que le soufre et le chlore. Nous avons donc dû mettre en oeuvre une procédure d'analyse nouvelle afin de les quantifier. Ceci fait l'objet de l'article accepté à *X-Ray Spectrometry*, dont le prétirage est présenté ci-après.

MULTIELEMENTARY ANALYSIS OF PLANTS BY WDXRF USING SCATTERED RADIATION CORRECTION METHOD.

S. GARIVAIT, J.P. QUISEFIT, P. DE CHATEAUBOURG AND G. MALINGRE
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)
Université Paris 7-Paris 12, URA CNRS 1404
Faculté des Sciences, 61 avenue du Général de Gaulle 94010 Créteil Cedex, France.

The plants evolution follow-up (their growth, their nutrients deficiency, their food-value,...) requires the determination of their elementary contents. Working on physical chemistry of the atmosphere, we are concerned by plants chemical composition determination in order to estimate its impact on biomass burning emissions, one of the important sources of atmospheric pollution, especially in the Tropics.

To obtain the multi-elementary composition of plant samples, we developed an analytical procedure using X-Ray Fluorescence Spectrometry. The matrix effects affecting the relationship « Measured Intensities-Concentrations » are corrected by taking into account the scattered Intensities of different samples. With the developed method, only 300 mg of finely ground material are required for the specimen preparation and analysis of Fe, Mn, Ca, K, Cl, S, P, Mg, and Na in reference materials as well as in savannah grasses (our samples of interest). The whole manipulation is carried out in less than 5 minutes for theoretical detection limits ranging from 1 to 50 ppm. The main advantage of this procedure lies on the non modification of the original sample, neither by the specimen preparation nor the exciting X-Ray beam. Therefore, the record and/or complementary analysis of these specimens are possible. As silicon concentration can be relatively important in savannah grasses, this element has been quantitatively determined by means of high dilution in solid solution as specimen preparation method.

INTRODUCTION

The quantitative determination of mineral minor or trace elements contained in vegetable samples is become of more and more increasing interest, since it ables to define the specie of the plants, their adherence type, their state of growth, as well as their food-value, their nutrient deficiency, their resistance to desease, etc.[1,2]. Because the characteristics of plants are largely influenced by environmental conditions of the ecosystem in which they grow up : for example, soil composition, ecosystem location, ... ; their elemental content also reflects their ecosystem feature [3].

Moreover, recent studies upon gaseous and particulate matter emitted by biomass burning [4,5] show that the intensity and the composition of these emissions are characteristic of the combustion process and strongly connected with the burnt vegetation. For example, the enrichment of biomass burning atmospheric particles in K as well as in Cl and S comparatively to those issu from other sources, can only be qualitatively explained up to now by the possible presence of these elements in the initial plant fuel matrix [6]. Working on atmospheric systems, we have developed a dynamic thermochemical model [7] to study and predict the biomass burning emissions in order to quantify their impact upon the microphysics and chemistry of the troposphere. Such a model needs input data which also require an accurate assessment of the atomic balance of the plant fuel. Since more than 80% of biomass fires take place in the Tropics [4,8], our samples of interest are mostly constituted of tropical species : leaves of Tropics forest trees and especially savannah grasses : these latter represent 40-70% of biomass burnt each year [8]. Although the cellulose represents the major component of these plants matrix according to their analysis of C, H, and O respective contents [9], their mineral composition is rarely well-determined, in particular for elements of atmospheric interest such as S and Cl.

Generally, trace elements in plants are analyzed by using AAS, ICP, ICP-AES, etc [10, 11, 12, 13]. These techniques imply a prior total destruction of the matrix. The standard proceedings of this decomposition are thermal and solubilization or more recently laser ashing [12] and acid digestion [11, 13, 14]. Considering these mineralizations, problems of contamination by involved reactants as HCl and H_2SO_4, or disturbances of the measured concentrations by elements loss due to a non total solubilization and/or evaporation may occur [11,12]. Moreover, the used method of matrix destruction strongly depends on the chemical composition of the sample and on the element to be analyzed : for example, it is well known that SiO_2 is hardly solubilized without HF [15]. For all these reasons, we have chosen to carry out trace elements analysis of our samples by using X-

Ray Fluorescence (XRF) Spectrometry. Plants are in many respects ideal samples for analysis by XRF and that for all elements except those with atomic numbers less than ten (e.g. carbon, nitrogen and oxygen) or those present at less than 1 ppm, as underlined Norrish and Hutton [16]. Since it is potentially a non-destructive technique, XRF allows a direct analysis of vegetable samples as well as a simultaneous measurement of the elements potentially present in the form of cations (K^+, Ca^{++}, Na^+, ...) together with those preferentially in the form of anions (Cl^-, $SO4^{2-}$, ...). Beside the advantages of the analytical method, the specimen preparation for trace elements in plants analysis by XRF is easy and rapid : only a simple pelletization with 10-20 tonnes weight pressure of finely ground plants is required [2, 16, 17]. The only criterion to respect is that the obtained pellet must be infinitely thick for the fluorescent radiation of the analyte, in order to able the simplification of the relationship between the measured Intensity and its corresponding concentration.

However, XRF remains rarely used for plants mineral content determination. This is greatly due to the sample consumption, since to obtain an infinite thickness specimen with common diameter of 3.2 cm for the measurements, more than 500 mg of plants powder is needful, depending on the analyte [2, 16, 17]. For example, 2500 mg of highly cellulosic ground plants are used to make an unbacked of 3.2 cm diameter under 15 tonnes weight pressure pellet for Zn concentration determination [17].

Considering some morphological features of plant powder such as the capacity of its particles to be compacted together, the pelletization can hardly be done without binder addition. A few operating binders are graphite, chromatographic-grade cellulose, ethyl and methyl cellulose, polyvinyl alcohol, starch, boric acid, etc. [16, 17, 18]. It is recommended to use the minimal amount of binder that produces sufficient solidity to the pellet because most binders are composed of light elements that scatter X-ray effectively and increase the background under the analytical peak[18]. However, different pelletization-tests of our samples carried out in this study show that the added binder amount strongly depends on the original vegetable material : grasses, leaves, stalks, etc. For example, 150-200 mg of chromatographic cellulose are needed for making solid 3.2 cm diameter and under 15 tonnes weight pressure pellet from 500 mg of savannah grasses powder, i.e. the quantity of binder can represent more than 20% of the final pellet final weight. In this case, the added compounds does not behave only as a binder but also as a diluent. More, this specimen preparation also introduces particle size effects since the n pellets identically made from the same initial savannah grasses powder, greatly differ one from each other, regarding their apparent heterogeneity. Because binders may also contain some

impurities, due either to their origin manufacture or to their bad preservation in time ; they can contribute as a source of contamination for the prepared specimens.

For these reasons, we have opted for a preparation method consisted in filling a sample-cell (42 mm diameter and 5 mm height : configuration adapted to the used spectrometer) with a known mass of finely ground plants. This represents an advantage since it totally respects the integrity of the original sample : without any contamination by other substance or elemental loss by sample destruction. However, Tertian and Claisse [18] underlined that this procedure may not yield reproducible intensities related to the variation in the compactness degree and segregation of larger and finer particle at the cell analytical window. To control this potential defect, we have carried out the reproducibility study. Its results are discussed in the following of the paper.

To solve the problem of sample consumption for making infinite thickness specimens, we choose to prepare our specimens with a constant mass rather than with fixed thickness. We have tested various masses comprise between 100 mg and 2000 mg. The measurements indicate that the responses to exciting X-ray beam from 300 mg cells and those of above this weight are similar to the point of view of deduced concentrations for all elements with atomic number less than the one of Fe which is the heaviest element of our interest. This displays that the effective analyzed quantity is obtained from 300 mg forward, and this weight is therefore adopted. Moreover, this latter also corresponds to a good compromise amount taking into account the necessity of making several specimens from low available quantity of different samples with which we are concerned, and their compactness or « apparent density » that determines the ordering of the sample powder inside the cell or on its window surface.

As the physical and chemical characteristics of a given sample, except thin layers, can disturb the measured fluorescent intensity according to the fluorescence theory, the matrix effects must be corrected. We have opted for the scattered radiation correction method which is similar to that developed by Quisefit et al. for trace elements analysis in geological samples [19]. The main advantage of this latter lies on its ability to correct the chemical as well as physical matrix effects, and in some certain measure the thickness problem.

In this study, we focus on the analysis of nutrient elements such as Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, and Fe. Si is also an element of interest since it greatly contribute to the recess of plant structure, in the form of SiO_2. Taking into account that the concentration of this latter may be relatively high for some of our samples such as savannah grasses [9], its measurement has been carried out with glass-transformed solid solution specimens rather than filled sample-cell [18].

The silicon analysis is achieved as follow : 100 mg of sample are mixed with 9,9 g of flux ($Li_2B_4O_7$) according to the high dilution method described by Tertian and Claisse [18], and the calibration is obtained with the same glass-disc specimens prepared from reference geological materials.

We describe first the principle of the correction method, then how we carry out the experimental measurements. Finally, we discuss the obtained results with very special attention upon the accuracy and the reproducibility of the developed specimen preparation method.

MATRIX EFFECTS CORRECTION BY SCATTERED RADIATION INTENSITY

a/ Relationship between scattered intensity and mass absorption coefficients :

Different studies concerning the analysis of trace elements included in "light matrix" as geological samples [19, 20] have shown that in the range of wavelengths lower than the absorption edge (for example K lines) of the major heaviest element of the sample, the following relationship can be established for principal analytes i and j taken at two different wavelengths λ_1 and λ_2:

$$\frac{\mu_i(\lambda_1)}{\mu_i(\lambda_2)} = \frac{\mu_j(\lambda_1)}{\mu_j(\lambda_2)} = k \qquad (1)$$

While this range of wavelengths is respected, Eqn (1) is applicable for rock samples as well as alloys or pure samples such as oxides.

From this relationship, two main analytical consequences can be deduced :

1/ the scattered radiation intensity (Compton or Rayleigh) from the primary beam and the mass absorption coefficient at a wavelength λ_i in the range previously defined are inversely related :

$$_{scattered}(\lambda) = T_0 + \frac{T_1}{\mu_s(\lambda_i)} \qquad (2)$$

where T_0 and T_1 are constants and λ_i represents the measured wavelength ;

2/ there is a linear relationship between I_b, intensity of the interference-free background position at a given wavelength λ and the scattered radiation intensity from the exciting tube (Compton or Rayleigh) :

$$I_{scattered} = x + yI_b \qquad (3)$$

where x and y are constants.

Thus, the Compton or Rayleigh peak gives access to a simultaneous measurement of the matrix effects and the background, and hence it can be used to correct the perturbations of these latter upon the fluorescent intensities of the analyzed elements. Experimentally, it has been pointed out that the best correction is obtained with the Compton intensity because it leads to a better analytical sensitivity[19].

As plants are in the great part composed of organic matter, oxygen should correspond then to the major element with the highest atomic number. To make sure of this point, we have simulated the calculations of mass absorption coefficient of plant samples (μ_s), assuming that the organic fraction is only constituted of cellulose ; and those of elements of interest affected by its approximative concentration ($C_i\mu_i$) for different concerned fluorescent lines. The simulation results using data from Thin and Leroux Tables [21] show that $C_i\mu_i << \mu_s$: each element affected by its concentration contributes less than 1% (value obtained for Si present in the sample of savannah grasses that contains the highest concentration of SiO_2=7% on dry mass basis) to the total absorption by the sample matrix. Therefore the needed condition upon the wavelengths range is respected when analyzing mineral elements in such a sample, so that we can admit that all these above-mentionned findings are also valid for plants mineral analysis.

b/ Mathematical analysis of the fluorescent intensity for a given element :

To quantify the fluorescent intensity, it is important to evaluate its different components. This can be performed by using the methodology established by Bougault et al.[22] :

1/ a term related to the concentration (Ci)s of the analyte i in the sample s, that can mathematically be written as : $ACi/\mu_{s,\lambda i}$ (A is a constant) ;

2/ a contribution of the same element i due to its presence in the reactants used for the specimen preparation (binders or fluxes) or in the material constituent of the spectrometer itself :

- a part of this can be affected by the sample (absorption and scattering) : for example when element i is a ultraminor component of the X-ray tube, sample holder or sample turner ;

- an another part which is not affected by the properties of the sample (contribution of the secondary collimator, detector, etc.). This can then be assumed as a constant for a given analytical condition.

So, we obtain on the whole : $(B/\mu_{s,\lambda i}) + C$ (B and C are constants) ;

3/ a term due to an eventual interference intensity emitted by an element component of the spectrometer. This intensity can be treated in the same way as the latter case, so that it can mathematically be written as : $(D/\mu_{s,\lambda i}) + E$ (D and E are constants) ;

4/ a spectral interference with a fluorescent line from an element j of the sample. This analyte j may correspond to a major or minor constituent. Its intensity depends on $(C_j)_s$, the concentration of j in the sample s : $k_j C_j/(\mu_j)_s$

where k_j is a constant and $(\mu_j)_s$ is the mass absorption coefficient of the sample for the element j ;

5/ a term due to a specific enhancement when one of the fluorescent lines of an element x of the sample can excite the fluorescence of i. Mathematically, this enhancement may be expressed as follows : $K_x (C_i) (C_x)/(\mu_i)_s (\mu_x)_s$

K_x is a constant, $(C_x)_s$ is the concentration of x in the sample, $(\mu_i)_s$ and $(\mu_x)_s$ are the mass absorption coefficient of the sample for i and x respectively ;

6/ a contribution constituted by the background under the analytical peak : Bgd

By summing all these terms, we obtain :

$$_i = \frac{AC}{\mu_i} + \frac{B}{\mu_i} + C + \frac{D}{\mu_i} + E + \frac{k_j C_j}{\mu_j} + \frac{K_x C_i C_x}{\mu_i \mu_x} + Bgd \quad (4)$$

It is mathematically possible to regroup B and D as well as C and E, and therefore directly assimilate in the treatment formula, the terms related to impurities and to spectral interference resulting from the spectrometer constituents.

Several remarks are needed for the application of Eqn (4) to our study :

- there should not be any significant enhancement since none major element of the sample does possess a sufficiently high energy intensity. Consequently, the enhancement effect corresponds to a secondary order correction. This has been confirmed by our different

preliminary analyses for which we have included an eventual enhancement of Si, the most abundant minor element in some of our samples of interest upon Mg ;

- taking into account different elements of interest, there should not be any interelement spectral interference ;

- since oxygen is the major heaviest element in plants, the mass absorption coefficient of our samples can be deduced from Eqn (2).

So Eqn (4) can be written for this study as follows :

$$\frac{I_i}{I_{scattered}} = AC_i + B + \frac{R}{I_{scattered}} \qquad (5)$$

where A, B and R are constants.

Eqn (5) corresponds to the case for which the fluorescence is only subjected to a pure absorption effect.

This equation can also be written as : $$\frac{I_i - R}{I_{scattered}} = AC_i + B \qquad (6)$$

and by substitution : $$_{corrected} = \frac{I_i - R}{I_{scattered}} = AC_i + B \qquad (7),$$

we obtain a linear relationship between $I_{corrected}$ and C_i. This is the equation of the calibration curve where I_i, I_s and C_i are variables ; and A, B and R represent the parameters of the graph.

We note from Eqn (5) that A, B, and R integrate the correction for matrix effects, background intensity under the analytical peak as well as eventual systematic contaminations resulting either from the specimen preparation or from the spectrometer itself.

These parameters can be obtained by solving a system of 3 independent equations experimentally defined.

c/ Experimental determination of A, B and R :

It is obvious that to solve Eqn (5), it is enough to define only 3 independent equations. Thus, with the measurements of I_i and $I_{scattered}$ from 3 different standards for which C_i are known, we can determine the A, B and R parameters. However, we have preferentially adopted a resolution method based on the statistical regression analysis that takes into account a number of standards more than 3, in order to obtain a calibration curve that is valid for the entirety of plant samples. The principle of this calculations consists in minimizing the sum of the quadratic

standard deviation versus A, B and R, between the recommended C_i of all available standards and their corrected values. The quadratic standard deviation of Eqn (5) is written as :

$$^2 = \sum_n \left[\frac{(I_i - R)}{I_{scattered}} - AC_i - B \right]^2$$

with n : number of standard samples.

Its minimum corresponds hence to :

$$\delta\sigma^2/\delta R = \delta\sigma^2/\delta A = \delta\sigma^2/\delta B = 0$$

By symbolizing :

$$M = \Sigma(1/I_{scattered})$$
$$C^2 = \Sigma((C_i)^2/n)$$

we obtain the following mathematical matrix system :

$$\begin{vmatrix} M^2 & MC & M \\ MC & C^2 & C \\ M & C & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} R \\ A \\ B \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} I_iM^2 \\ I_iMC \\ I_iM \end{vmatrix}$$

The resolution of this mathematical matrix determines A, B and R, the parameters of the calibration graph.

EXPERIMENTAL

1/ Samples characteristics:

Three kinds of samples have been used in this work :

a/ Reference Materials:

They are needed to obtain the calibration curve. Our standards come from different reference material centers : NBS[I] , BCR[II] and IPE[III] . The samples from this latter supplier are sent with the indications upon the used analytical techniques (AAS, ICP, ICP-AES, etc.) as well as the

[I] NBS : National Bureau of Standards (USA)
[II] BCR : Community Bureau of Reference (Belgium)
[III] IPE : International Plants Exchange (Holland)

required mineralization or digestion methods. The advantage of the IPE's samples lies mainly on the large range of investigated elements : from elements that compose the organic matter towards trace elements to heavy metals. The chemical results given by IPE are established from the measurements obtained by different laboratories participating to the plants exchange, so that they give access to the samples statistical data concerning the accuracy of the recommended value as well as its reproducibility.

The reference materials used in this study are physically and chemically very different one from each other since we have included gerbera plant, grape stalk, lettuce, oil palm leaf, spinach, banana leaf, sunflower plant, freesia plant, citrus leaves, olive leaves as well as tomato leaves. They have been supplied in the form of finely ground powder : particles of diameters ranging from 10 to 50 microns depending on the original plant.

b/ Tropical tree leaves :

They are leaves of eucalyptus, cotton, orange, codia, olive and vine. These samples have been throughly investigated for N, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, and approximatively for B, Na, S, Cl ; by different laboratories participant of the CII[IV] in 1977, directed at that time by Pinta[10]. We considered them as unknown samples to check our analytical method. They have been dried and ground at the collect, then the primary powder is subdivided to be sent to the concerned laboratories. According to the species, the obtained powder is more or less fine : the size-distribution of the powder particles ranges from less than 10 up to 100 microns.

c/ Savannah grasses

Two specific grasses have been collected during prescribed Savannah Fires Field Experiments (FOS-DECAFE[V] and SAFARI[VI]) : dead Loudetia at Lamto (Ivory Coast) and South African grasses at Kruger Park that we have called SAFARI (South Africa). These unknown samples of interest are dried at 70°C during 24 hours after the collect, in order to guarantee a good preservation of the sample for the deffered analysis. They are then cut and ground during 15 minutes with a flick carving-knife-mixer (Blender Mixer, Magimix Inc., France) that we have opted for this study. The obtained powder is statistically homogeneous. However, its particles are almost cylindrical so that their size distribution is hard to estimate. Therefore, eventual disturbances of the measured fluorescent intensity caused by the particles size effect or by the

IV CII : Comité Inter-Instituts
V FOS-DECAFE : Fire Of Savannah - Dynamique Et Chimie Atmospheric en Forêt Equatorial
VI SAFARI : Southern Africa Fire Atmosphere Research Initiative

homogeneity inadequacy may occur for these samples. For this reason, we especially investigate the reproducibility of n specimens identically prepared from each of these samples. These grasses are very rich in SiO_2 : dead Loudetia and South African grasses contain 7.000% ± 0.250% and 4% ± 0.250% (on dry mass basis) of SiO_2 respectively. We have determined these concentrations using XRF from glass disc specimens as previously mentionned.

2/ Specimen preparation :

For this study, we have specially conceived a proper sample-cell perfectly adapted to the sample-holder of the used spectrometer. It is composed of a polycarbonate cylinder (42 mm diameter and 5 mm height) which is cleaned before use to avoid any contamination, and of a Milar film window.

This sample-cell is filled with 300 ± 5 mg of each plant sample powder. The filled cell is then backed with a very pure cellulosic filter (Wathman 541, <0.008% ash content, of 42.5 mm diameter) to able measurements under optimized vacuum condition. This developed method of preparation is easy and rapid : less than 5 minutes are necessary for the whole manipulation. After each experiment, the prepared specimen is preserved in a hermetically sealed box placed in a dessicator.

Unless 2 specimens have been made from each sample : standards, control species, as well as savannah grasses ; in order to check the reproducibilty of the developed specimen preparation method.

3/ Measurement :

The used spectrometer is a Siemens SRS 303 automatic wavelength-dispersive X-ray spectrometer coupled to a computer for measurements storage and analysis. The instrumental setting and experimental conditions are summerized in Table 1. Kα lines of Cl, K, Ca, Mn and Fe are analyzed with a copper target X-ray tube ; and those of Na, Mg, P and S with a rhodium one. The Compton and Rayleigh peaks of each target are measured to be used for the matrix effects and background correction by the calculations method previously detailed.

As we choose to carry out our analysis with constant mass rather than infinitely thick specimen, we have put a pratical mask behind each sample in order to prevent any complicated instrumental spectral interference that can occur. Indeed, one of the main problems of thin-layers or insufficiently thick specimens analysis by XRF spectrometry is the relative transparency of these samples towards the exciting radiation emitted by the X-ray tube, so that

this radiation can irradiate all material located behind the sample. It results from this that the fluorescence emission is produced from the latter, i.e. the sample holder, sample turner and in some cases the rotating motor and the cover. Although the used correction method takes into account these perturbation, it stand to reason that these materials are a source of signals which are unacceptable for a wide-multielemental study with a suitable low detection limit. Since the "heavier" is the element to be analyzed the more increasing sample mass is required to prepare an infinite thickness specimen [16, 17], the masks use is especially needed for the analysis of trace elements with high atomic number in plants by using our developed method. Because the used spectrometer is a 10 positions spectrometer with automatic sample holders, 10 identical masks have been made from a very high purity silver (99.9-99.99%) of the same melt, as described in details by Quisefit et al.[23]. Thus, they guarantee 10 strictly equivalent spectra which are easily identifiable. In this work, they have been used for the analysis of all elements of interest except for chlorine, as silver spectra disturb the Cl Kα line measurement.

The measurement of each fluorescent line is counted during 15 seconds and repeated twice to verify the counts reproducibility despite the nature of the specimen in relation to the used analytical method or some shifting of the instrumental setting. This short counting time is sufficient for the obtention of a relatively good low detection limit whatever the concerned element, according to different primary tests carried out in this study.

RESULTS AND DISCUSSION

We have reported in Figure 1A, the peak measured intensities of Fe Kα versus the concentration of the standards used for the calibration. We have also laid out the regression line corresponding to the linear relationship [$I_{measured}$ - Concentration]. It can be pointed out from different plots that the intensities are not directly proportional to the concentrations especially when these latter increase. The mean statistical deviation (SD) between the recommended values and those obtained by the regression is ± 25 ppm. Their absolute difference may be up to ± 300 ppm for recommended values over 300 ppm.

By applying the correction method, the corrected intensity for a given concentration can be calculated (Figure 1B). The parameters A, B, and R that have been determined are also indicated. We observe in Figure 1B that $I_{corrected}$ are linear proportional to their concentrations. The concentrations that can be deduced from the calibration curve are then more reliable since

they are mostly included in the uncertainty range of the recommended concentration values ; and that the mean statistical deviation decreases : SD = ± 15 ppm. Moreover, the absolute difference between corrected and recommended values are always lower than ± 25 ppm.

To check the ability of the method to all the elements of interest, we systematically compare the recommended values to those obtained from the calibration curves. This comparison is shown in Figure 2. With regard to the perfect correlation (slope=1), represented by the straight lines, the low deviation of different plots compared to the exact correlation shows a good agreement for every element. It implies that all the established calibration regressions are suitable and allow to determine concentration values with accuracy and precision comparable to those obtained by other analytical techniques considered as reference methods.

We have reported in Table 2, the theoretical low limits of detection (LLD) and mean values of statistical analytical uncertainties (AU) involved by our calibration. The LLD is calculated from the classical formula [18] :

$$\frac{3 \times \sqrt{Bgd \times t}}{Slope_{Calibration} \times t} \qquad (8)$$

where Bgd : mean background intensity of plant samples calculated from the scattered intensity measurements of the whole of reference samples used for the calibration,

Slope $_{calibration}$: slope of the calibration curve for the analyte i.

and t : total counting time

We have also calculated the AU, since in practice these generally represent the effective analytical low limits of detection : experimentally the LLD of differents analytes are largely overvalued by the uncertainties that implies the used statistical calibration. Therefore, we based on these AU values to determine the low detection limits of our developed method.

As previously mentionned, Pinta has recorded for the tropical leaves, all statistical results concerning Mg, P, K, Ca, Mn and Fe : mean and standard deviation values calculated from the measurements of different laboratories with the reference method. These are compared to the results obtained with our method for which these samples are treated as unknown (Table 3). The comparison between XRF and recommended values shows a good agreement to the point of view of accuracy, except for the Fe concentration of orange leaves (noted with *). This discrepancy may be due to an error of sampling, since the measurements obtained for more than 3 identical specimen issu from this sample are reproducible. This can sometimes occur when a sample is subdevided to be sent in different test-laboratories, as underlined Vié le Sage

and Faucherre [24] who have also analyzed Fe and Mn in these tropical leaves in the form of pellets (3.2 cm diameter under 15 tonnes weight pressure) by using XRF. In general, the involved uncertainties by our method (+/-), calculated from the reproducibility study, are lower than those of the reference ones. Our uncertainties include the systematic error of the method (calibration), specimen preparation as well as sample homogeneity. This good absolute analytical precision confirms the ability of the developed experimental method that we have set up (correction by scattered radiation intensity and the specimen preparation). More, this indicates that our experimental procedure can be applied to various matrix analysis : entire plants, stalks as well as tropical trees leaves.

For the tropical leaves, we have also performed the analysis of Na, S and Cl. The obtained results are summerized in Table 4. For these elements, Pinta has only mentionned some indicative mean values. We can notice that both results are of the same order. However, our results concerning Cl and S are systematically higher than those indicated by Pinta. We are not able at this stage of our work to explain this difference. Nevertheless, two main reasons can be considered as the most probable :

- assuming that all available samples are well-preserved although their old age (prepared since 1977), it must be emphasized that most of Pinta's results are obtained with analytical techniques that demand a prior mineralization and hence some elemental loss may occur ;
- the samples may have been contaminated and then are enriched in S and Cl, which is not impossible taking into account their relatively old age, and the fact that the atmospheric ambient air (particularly in chemistry laboratory) may contain a lot of volatile HCl and SO_2.

Concerning savannah grasses, Table 5 displays the result obtained for dead Loudetia and SAFARI grasses. We have analyzed C, H, O and N by Microanalysis. The principle of this technique for the determination of these elements is described in details by Quisefit and al. [25]. It must be underlined that Microanalysis gives access to the oxygen present in a preferentially organic matrix. In order to determine the oxygen quantity that is as close as possible to the real one : $O_{total} = O_{organic} + O_{oxides}$ (O_{oxides} : oxygen potentially present in mineral oxides), we expressed the concentration of silicon as SiO_2, regarding the relatively high amount and probably chemical form of this element in savannah grasses. The respective concentrations of K (0,349 ± 0,003) and P (0,089 ± 0,001), obtained by our analysis method of dead Loudetia, are in the same range as the available data upon this specie for the same period of growth : K

content in Loudetia is approximatively 0.3%, and 0.06% for P [26]. This preliminary concordance seems to point out that our analytical method is also usable for these elements characterization in savannah grasses. Table 5 also indicates the mass balance of both savannah grasses that we obtained. We can notice that the whole of analyzed elements leads to a mass budget that corresponds to more than 97% of the total weight on dry mass basis. This implies that the developed method for mineral elements of our interest, associated with the Microanalysis of organic fraction, allows to assess a quasi-global composition of savannah grasses. It must be underlined that this is the first time that so wide multi-elementary analysis is carried out for these plant species. Taking into account the reproducibility of the measurements, we can note that the prepared specimens are homogeneous despite their particles morphology and size.

CONCLUSION

The main results obtained in this study show that the used matrix effects correction method as well as the experimental set up are suitable for trace elements analysis in plants using WDXRF measurements. The correction based on the measurement of the scattered radiation, mainly Compton peaks compensates not only the absorption effect but also different disturbances of the fluorescent intensity due to the physical characteristics of the prepared specimen : thickness, particles size, etc. More, it allows to correct simultaneously the background component of the measured peak, so that it considerably reduces the analysis time and eliminates all difficulties related to the determination of the background to be measured for each element. The theoretical basis of this correction is clear : each contribution to the fluorescent peak has been investigated and mathematically expressed, and therefore all instrumental interferences are also corrected.

Our proposed method is accurate and reproducible ; and presents several advantages for mineral elements analysis in plant samples :

- it ables to analyze some elements hardly determined by other techniques such as sulfur and chlorine ;
- it respects and preserves the integrity of the samples because the only treatment to which they are submitted is a simple grinding ;

- it allows to decrease the sample powder consumption comparatively to more traditional preparation method (pelletization) : only 300 mg of ground plants are needed for preparing a specimen ;

- it is rapid since 2x15 seconds with WDXRF spectrometer are enough to obtain accurate measurement with good precision and low detection limits since the background is already taken into account in the correction.

ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully thank J.C. Menaut of the Laboratoire d'Ecologie (FRANCE) for his help in starting this study by supplying us different specific savannah grasses from Lamto (Ivory Coast) that have been collected with care and ecollogically well-determined.
Special thanks to A.M. de Kersabiec of the Laboratoire de Géochimie et Métallogénie (FRANCE) to give us acces to tropical leaves reference samples which allowed us to check our analytical method.
This work is supported by CNRS-SALT (Savane A Long Terme) Program.

REFERENCES

1. R. Heller, *Biologie végétale*, **Tome II**, Masson, Paris (1969).
2. R. Mittal, K.L. Allawadhi, B.S. Sood, N. Singh, A. Kumar, P. Kumar, *X-Ray Spectrom.*, **22**, 413 (1993).
3. B. Markert, N. Klausmeyer, *Toxicol. Environ. Chem.*, **25** (4), 201 (1990).
4. P.J. Crutzen, M.O. Andreae, *Science*, **250**, 1669 (1990).
5. D.E. Ward, C.C. Hardy, *Environ. Inter.*, **17**, 117 (1991).
6. A. Gaudichet, F. Echalar, B. Chatenet, J.P. Quisefit, G. Malingre, H. Cachier, P. Buat Ménard, P. Artaxo, W. Maenhaut, *Jour. Atmos. Chem.* (in press).
7. S. Garivait, J.P. Quisefit, E. Steiner, V. Lafon, B. Cheynet, submitted to *Jour. Atmos. Chem.*.
8. H. Cachier, *Encyclopedia of the Earth System Science*, **vol. 1**, Academic press (1992).

9. R. Rivière, *Manuel d'Alimentation des Ruminants Domestiques en Milieu Tropical*, Institut d'Elevage et de Médecine Vétérinaire des Pays Tropicaux (IEMVT), Ministère de Coopération, Paris (1979).
10. M. Pinta, Le Comité Inter-Instituts d'Etude des Techniiques de Diagnostic Foliaire (CII), *Analusis*, **3**, 6, 345 (1975).
11. M. Hoenig, P. Van Hoeyweghen, J. Liboten, *Analusis*, **7**, 2, 104 (1979).
12. M. Ahlgrén, A. Kontkanen, K. Vattulainen, H. Vekvilänen, *Analyst*, **113**, 285 (1988).
13. N. Wieberneit, F.B. Meyberg, W. Dannecker, *in CANAS'93 : Colloquim Analytische Atomspektroskopie*, 767 (1993).
14. R. Oliver, *Analusis*, **7**, 1, 38 (1979).
15. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, **Tome VIII**, Masson, Paris (1968).
16. K. Norrish, J.T. Hutton, *X-Ray Spectrom.*, **6**, 1, 6 (1977a).
17. K. Norrish, J.T. Hutton, *X-Ray Spectrom.*, **6**, 1, 12 (1977b).
18. R; Tertian, F. Claisse, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, Heyden, London (1982).
19. J.P. Quisefit , R. Vié le Sage, A. Roy, O. Hattori, *Analusis*, **9**, 9, 441 (1981);
20. R. Vié le Sage, J.P. Quisefit, R. Dejean de la Batie, J. Faucherre, *X-Ray Spectrom.*, **8**, 3 (1979).
21. J. Leroux and T.P. Thinh, Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients, ed. Claisse Scientific Corporation, Québec, Canada G1S4N8 (1977).
22. H. Bougault, P. Cambon, H. Toulhoat, *X-Ray Spectrom.*, **6**, 66 (1977).
23. J.P. Quisefit, P. de Châteaubourg, S. Garivait, E. Steiner, *X-Ray Spectrom.*, **23**, 59 (1994).
24. R. Vié le Sage, J. Faucherre, *Analusis*, **4**, 1, 25 (1976).
25. J.P. Quisefit, S. Garivait, R. Losno, submitted to *Analusis*.
26. P. Villecourt, W. Schmidt, J. César, *Rev. Ecol. Biol. Sol*, **16**, 1, 9 (1979).

TABLES AND FIGURES CAPTION :

Table 1 : Experimental conditions

Table 2 : Theoretical Low Detection Limits (LDL) and Analytical Uncertainties (AU, expressed on absolute values basis)

Table 3 : Comparison between XRF and recommended values for tropical tree leaves (concentrations on dry mass basis)

Table 4 : Comparison between XRF and indicative values for tropical tree leaves (concentrations on dry mass basis)

Table 5 : Savannah grasses composition obtained with the developed XRF method (expressed on dry mass basis)

Figure 1A : Measured Intensities of Fe K_α vs Reference Concentrations (ppm on dry mass basis)

Figure 1B : Corrected Intensities of Fe K_α vs reference Concentrations (ppm on dry mass basis)

Figure 2 : Comparison between XRF and recommended values for different used references

Line	λ (Å)	Crystal	Filter	kV-mA
Fe K_α	1.9376	LiF 100	Al 200 µm	45-65
Mn K_α	2.1034	LiF 100	Al 200 µm	45-65
Ca K_α	3.3602	LiF 100	-	40-75
K K_α	3.7434	LiF 100	-	30-40
Cl K_α	4.7294	PET	-	40-75
S K_α	5.3749	PET	-	40-75
P K_α	6.1600	PET	-	40-75
Si K_α	7.1262	PET	-	40-70
Mg K_α	9.8889	OVO55	-	35-80
Na K_α	11.9098	OVO55	-	35-80
Cu K_α	1.5418	LiF 110	-	45-65
Cu K_α\Compton	1.5418	LiF 110	-	45-65
Rh K_α	0.6132	LiF 100	-	50-50
Rh K_α\Compton	0.6132	LiF 100	-	50-50
Rh L_α	4.5987	PET	-	50-50

Table 1 : Experimental conditions

Elements	Na	Mg	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
LDL	50 ppm	20 ppm	10 ppm	5 ppm	20 ppm	30 ppm	10 ppm	1 ppm	2 ppm
AU	±100 ppm	±150 ppm	±130 ppm	±100 ppm	±250 ppm	±670 ppm	±630 ppm	±5 ppm	±15 ppm

Table 2 : Theoretical Low Detection Limits (LDL) and Analytical Uncertainties (AU, expressed on absolute values basis)

	Fe (ppm)		Mn (ppm)		Ca (%)		K (%)		P (%)		Mg (%)	
	XRF	Rec.	*XRF*	Rec.	*XRF*	Rec.	*XRF*	Rec.	*XRF*	Rec.	*XRF*	Rec.
Eucalyptus	*102*	103	*586*	570	*1.552*	1.571	*0.644*	0.694	*0.102*	0.085	*0.248*	0.207
+/-	*1*	8	*16*	32	*0.046*	0.113	*0.026*	0.017	*0.003*	0.009	*0.005*	0.017
Cotton	*349*	417	*199*	218	*2.875*	3.079	*1.867*	1.824	*0.374*	0.362	*0.427*	0.413
+/-	*33*	35	*0*	11	*0.083*	0.195	*0.060*	0.068	*0.002*	0.020	*0.001*	0.017
Orange	*611**	465	*78*	75	*4.943*	4.886	*1.662*	1.539	*0.160*	0.154	*0.363*	0.318
+/-	*20*	32	*8*	5	*0.349*	0.173	*0.126*	0.132	*0.000*	0.012	*0.002*	0.023
Codia	*65*	88	*658*	655	*0.840*	0.831	*0.327*	0.367	*0.017*	0.025	*0.289*	0.285
+/-	*0*	7	*8*	25	*0.027*	0.037	*0.026*	0.033	*0.001*	0.004	*0.006*	0.013
Olive	*168*	171	*45*	49	*2.448*	2.605	*0.475*	0.511	*0.087*	0.084	*0.138*	0.131
+/-	*12*	20	*1*	4	*0.118*	0.135	*0.026*	0.067	*0.000*	0.005	*0.003*	0.007
Vine	*267*	272	*198*	194	*2.304*	2.583	*1.173*	1.227	*0.223*	0.206	*0.301*	0.280
+/-	*8*	33	*4*	10	*0.039*	0.142	*0.010*	0.073	*0.000*	0.010	*0.002*	0.017

Table 3 : Comparison between XRF and recommended values for tropical tree leaves (concentrations on dry mass basis)

	Cl (%)		S (%)		Na (%)	
	XRF	Ind.	*XRF*	Ind.	*XRF*	Ind.
Eucalyptus	*0.316*		*0.156*	0.120	*0.208*	0.170
+/-	*0.014*		*0.005*		*0.005*	
Cotton	*0.603*	0.530	*0.633*	0.620	*0.055*	0.050
+/-	*0.021*		*0.010*		*0.005*	
Orange	*0.136*		*0.302*	0.266	*0.063*	0.038
+/-	*0.003*		*0.004*		*0.001*	
Codia	*0.310*		*0.188*	0.170	*0.151*	0.140
+/-	*0.036*		*0.002*		*0.006*	
Olive	*0.066*	0.032	*0.182*	0.197	*0.004*	0.008
+/-	*0.006*		*0.000*		*0.002*	
Vine	*0.120*	0.076	*0.499*	0.386	*0.028*	0.026
+/-	*0.001*		*0.002*		*0.002*	

Table 4 : Comparison between XRF and indicative values for tropical tree leaves (concentrations on dry mass basis)

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Fe (%)	Mn (%)	Ca (%)	K (%)
Loudetia	**40,44**	**5,33**	**42,66**	**0,26**	**0,0322**	**0,0360**	**0,519**	**0,349**
±	0,46	0,07	1,66	0,02	0,0004	0,0005	0,009	0,003
SAFARI	**42,57**	**5,72**	**46,27**	**0,29**	**0,0253**	**0,0109**	**0,464**	**0,327**
±	0,08	0,02	0,00	0,03	0,0008	0,0003	0,011	0,006

	Cl (%)	S (%)	P (%)	Mg (%)	Na (%)	SiO2 (%)	Total (%)
Loudetia	**0,099**	**0,039**	**0,089**	**0,332**	**0,026**	**7,000**	**97,21**
±	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,250	**2,48**
SAFARI	**0,129**	**0,080**	**0,193**	**0,187**	**0,057**	**4,150**	**100,47**
±	0,002	0,002	0,005	0,004	0,006	0,250	**0,42**

Table 5 : Savannah grasses composition obtained with the developed XRF method (expressed on dry mass basis)

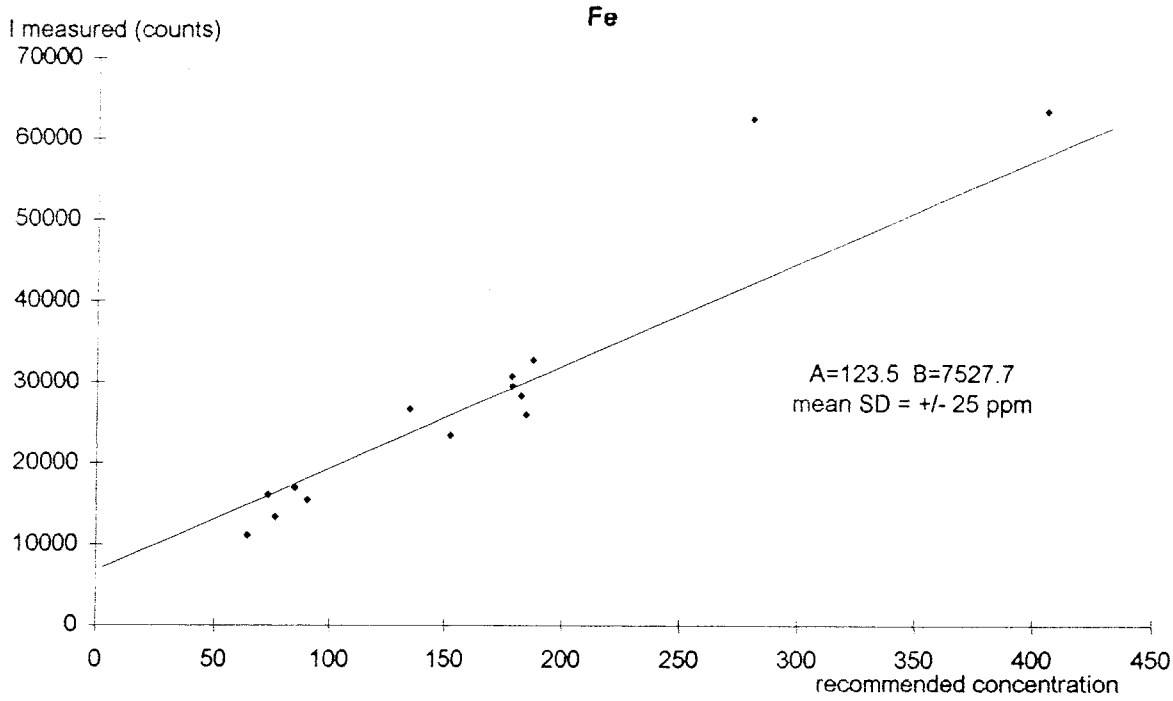

Figure 1A : Measured Intensities of Fe K_α vs Reference Concentrations (ppm on dry mass basis)

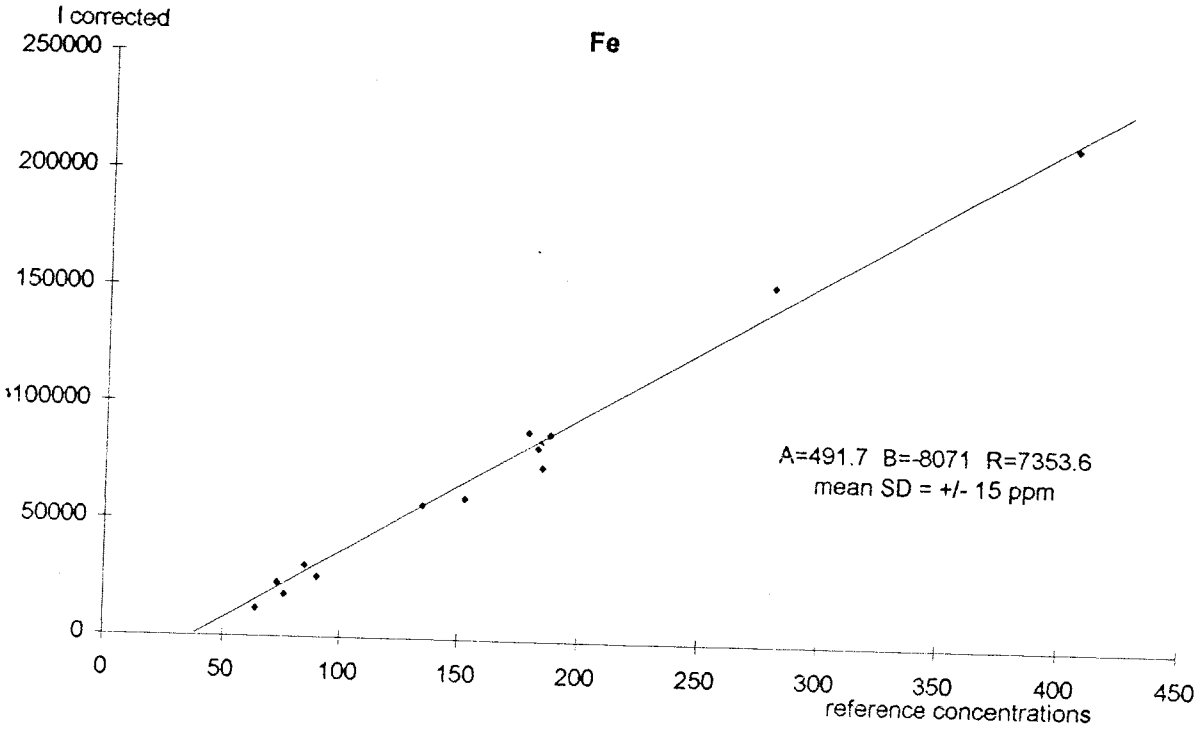

Figure 1B : Corrected Intensities of Fe K_α vs reference Concentrations (ppm on dry mass basis)

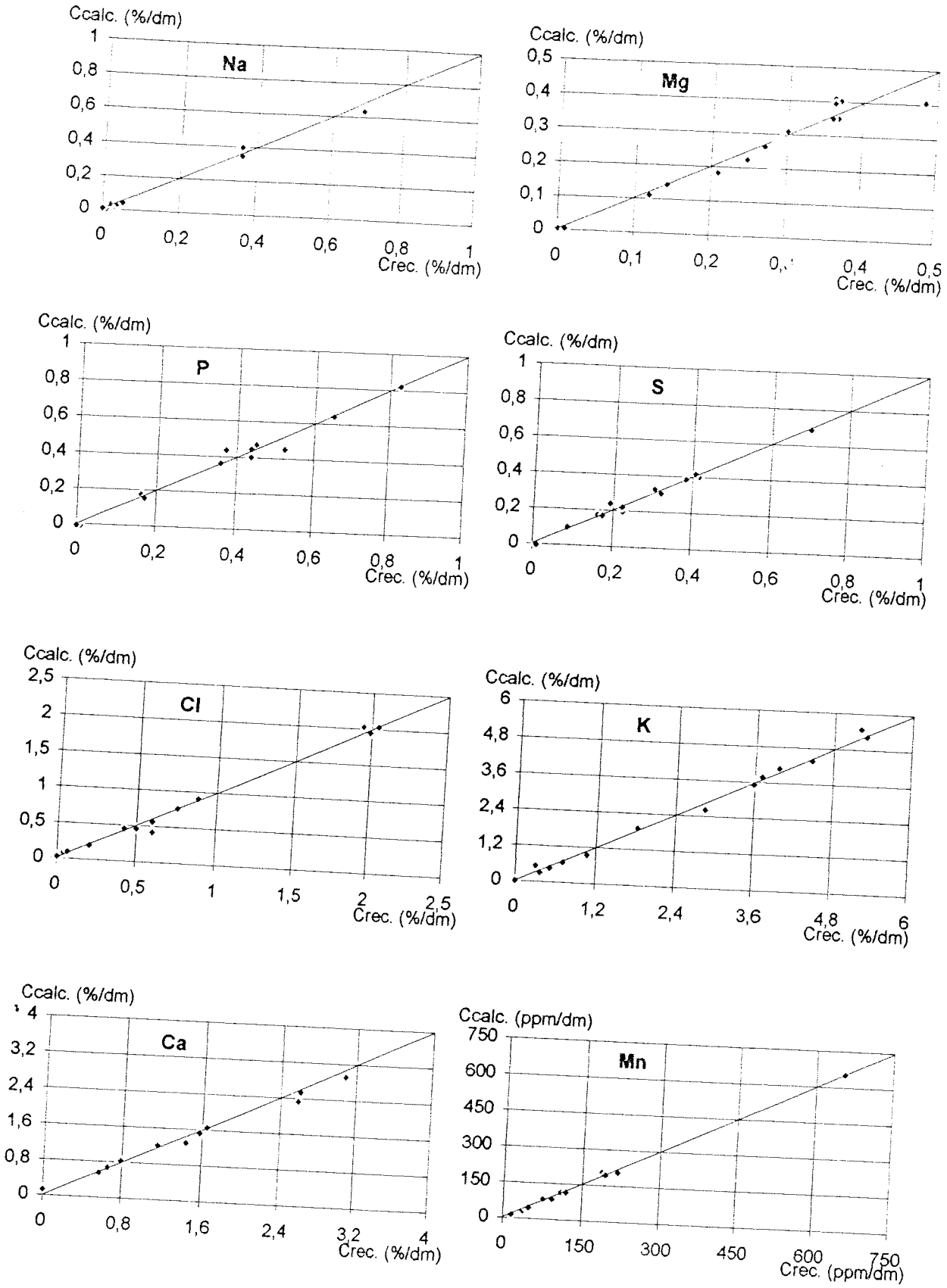

Figure 2 : Comparison between XRF and recommended values for different used references

b/ Composition des cendres :

Les cendres constituent une des fractions principales des produits des feux de biomasse végétale. Néanmoins, comme nous l'avons déjà souligné, la détermination de leur composition chimique n'est en rien systématique. De plus, il n'existe actuellement aucune méthode satisfaisante, qui permettrait de quantifier l'ensemble des éléments auxquels nous nous intéressons. Seuls les éléments d'intérêt écologique tels que C, N, K, Ca ou P sont jusqu'à présent quelquefois évalués (Menaut, 1993).

Pour établir le bilan de matière de nos combustions reconstituées, nous avons donc dû mettre en oeuvre une nouvelle procédure d'analyse chimique qui permet d'accéder aux informations, les plus complètes possible, de ce type de matériaux. Ceci fait l'objet de l'article paru dans *Analusis* (Garivait et Quisefit, 1995) dont le prétirage est présenté ci-après.