



INDICATEURS SPECTRAUX DE QUALITÉ BIOLOGIQUE DES SOLS

SPECTRAL INDICATORS OF SOIL BIOLOGICAL QUALITY

Bernard Barthès
IRD (Institut de recherche pour le développement)
UMR Eco&Sols
Montpellier SupAgro
2 place Viala, bâtiment 12
34060 Montpellier Cedex 2
bernard.barthes@ird.fr

Rapport final
20 novembre 2012

Numéro de contrat Ministère/Ademe :
convention n° 0975C0035 entre Ademe, IRD et Inra Montpellier

REMERCIEMENTS

Les participants au projet SpecBio remercient vivement l'Ademe et le programme GESSOL, notamment les membres du Comité de pilotage et du Comité de suivi, en particulier Claire Chenu (AgroParisTech).

Les personnes suivantes sont également remerciées cordialement pour leur participation au projet :

- Tiphaine Chevallier, Ernest Kouakoua, Didier Brunet, Emmanuel Bourdon, Joële Toucet et Martial Bernoux, Michelle Tigny (UMR Eco&Sols) ;
- Aurélie Thébault, Bénédicte Fontez, Nicolas Verzelen et Pascal Neveu (UMR Mistea) ;
- Claudy Jolivet, Dominique Arrouays, Pauline Le Lay, Robin Richard et Marie Berteloot (US Infosol) ;
- Kaouther Hmadi et Tahar Gallali (Université de Tunis) ;
- Joanna Boulon (IRD, Montpellier) ;
- Christine Tailleferie (Inra, Montpellier).

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (Ademe) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'Ademe est un établissement public sous la tutelle du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie et du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche. www.ademe.fr

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

RÉSUMÉ

Il existe une demande forte des utilisateurs, des gestionnaires et des décideurs pour des outils de diagnostic et de pilotage de la qualité des sols, outils qui soient autant que possible fiables, de mise en œuvre rapide et peu coûteuse. La spectrométrie infrarouge (IR) quantitative a fait la preuve de sa capacité à prédire avec précision, rapidement et à faible coût, différentes propriétés élémentaires des sols, par exemple teneurs en carbone (C) et azote. Sa capacité à prédire des propriétés plus complexes est moins bien renseignée. L'objectif du projet SpecBio était d'évaluer le potentiel de la spectrométrie IR quantitative pour caractériser la protection de C dans les sols et la vulnérabilité de cette protection au réchauffement.

Deux populations d'une centaine d'échantillons de sol superficiel chacune ont été étudiées :

- l'une provenant de France, issue du Réseau de mesures de la qualité de sols (RMQS), constituée de sols acides (Bretagne, Massif Central, Alpes, Pyrénées, etc.) ;
- l'autre provenant de la moitié septentrionale de la Tunisie, constituée de sols calcaires.

Des spectres proche IR (PIR, 1100-2500 nm) et moyen IR (MIR, 2,5-25 μm , soit 4000-400 cm^{-1}) ont été acquis sur ces échantillons, qui ont ensuite été incubés (sans préincubation) pendant trois semaines tamisés à 2 mm ou broyés à 0,2 mm, à 18°C ou 28°C (soit quatre modalités, avec trois répétitions par modalité, et donc plus de 2400 incubations au total). Le carbone protégé a été défini comme le surplus de C minéralisé dans le sol broyé durant l'incubation, par rapport à C minéralisé dans le sol tamisé (la matière organique protégée dans les agrégats de taille 0,2-2 mm est souvent inaccessible aux microorganismes dans le sol tamisé mais leur devient plus accessible quand ces agrégats sont cassés par le broyage) ; la vulnérabilité de cette protection au réchauffement a été définie comme le surplus de C protégé durant l'incubation à 18°C, par rapport à C protégé durant l'incubation à 28°C.

Des modèles de prédiction ont été construits pour une soixantaine de variables (respiration, protection et vulnérabilité dans plusieurs conditions, sur plusieurs périodes, exprimées en fonction du sol total ou de C du sol, etc.), à partir de quatre types de spectres (PIR ou MIR acquis sur sol tamisé ou broyé), en testant dix prétraitements mathématiques des spectres (centrage-réduction, dérivation, etc.), soit plus de 2000 modèles pour chacune des deux populations étudiées.

Les spectres PIR et MIR, acquis en moins d'une minute chacun et sans utilisation de consommables, permettent de prédire avec précision la respiration des échantillons de Tunisie, tamisés ou broyés, à 18°C ou 28°C ($R^2 \geq 0,71$ entre mesures et prédictions) ; les prédictions les plus précises sont obtenues à partir des spectres PIR de sol broyé ($R^2 \geq 0,85$). C protégé est bien prédit en début d'incubation ($R^2 \geq 0,65$ sur 7 jours), surtout par PIR sur sol broyé ($R^2 \geq 0,84$), mais moins bien ensuite ($R^2 \geq 0,54$ sur 21 jours), surtout à 28°C ; il est possible que les données sur les fins d'incubation à 28°C ne soient pas complètement fiables. La vulnérabilité de la protection de C au réchauffement est mal prédite par les spectres ; l'estimation de cette vulnérabilité résulte de plusieurs calculs (différence entre C protégé à 18 et 28°C, lui-même calculé par différence entre C minéralisé dans le sol broyé et tamisé), avec accumulation des incertitudes, qui pourrait expliquer que l'ajustement des spectres sur ces données soit difficile.

L'examen des régions spectrales ayant un poids important dans les modèles de prédiction permet d'identifier les composés fortement impliqués dans les processus considérés : la respiration du sol paraît ainsi favorisée par sa richesse en composés organiques azotés (protéines, amides, amines) ; elle est également favorisée par la richesse en composés organiques aliphatiques, à 18 et 28°C, et aromatiques, surtout à 28°C (les substrats aliphatiques, relativement labiles, sont utilisés plus rapidement à 28°C, et les microorganismes utilisent ensuite des substrats aromatiques, plus récalcitrants). La protection de C apparaît également favorisée par la richesse du sol en composés aliphatiques et azotés. L'importance de ces composés est visible sur les modèles utilisant les spectres MIR comme PIR. L'influence des organohalogénés, en particulier des organochlorés, visible en PIR, apparaît défavorable à la respiration et à la protection de C (le groupe des organochlorés inclut de nombreux pesticides) ; la richesse en carbonates, visible en MIR, semble également défavorable à la respiration et à la protection de C, ce qui suggère qu'ils sont peu impliqués dans l'émission de gaz carbonique (à l'échelle des incubations considérées).

Dans le cas des échantillons français, les prédictions de la respiration à partir des spectres PIR et MIR sont décevantes en général ($R^2 \leq 0,71$), et les prédictions de C protégé sont mauvaises ($R^2 < 0,3$). Plusieurs hypothèses pourraient permettre d'expliquer ces moins bons résultats que sur la population d'échantillons de Tunisie :

- population d'échantillons plus hétérogène, compliquant les étalonnages ;
- minéralogie moins favorable à l'ajustement des spectres, affectant par exemple (donc "bruitant") des régions spectrales concernées par la respiration ;

- prélèvement des échantillons sur une décennie environ, pouvant induire une hétérogénéité dans la population d'échantillons (par exemple état des communautés microbiennes) et compliquant l'ajustement des spectres sur les données de référence, respiration notamment (à la différence des échantillons de Tunisie, prélevés en quelques semaines).

Les deux domaines spectraux, proche et moyen infrarouge, sont difficiles à départager : PIR permet de meilleures prédictions que MIR pour la population tunisienne mais c'est plutôt le contraire, quoique peu nettement, pour la population française, dans les deux cas à partir de spectres acquis sur sol finement broyé (< 0,2 mm). Les prédictions sont souvent moins précises à partir de spectres acquis sur sol tamisé (< 2 mm) mais pas toujours (par exemple PIR sur les échantillons français), et restent intéressantes car cette préparation d'échantillon est moins fastidieuse ; avec les spectres de sol tamisé, la précision des prédictions est généralement meilleure en PIR qu'en MIR. On peut donc considérer le domaine proche IR comme un peu plus intéressant.

Le projet SpecBio confirme l'intérêt de la spectrométrie infrarouge quantitative comme approche rapide, de faible coût marginal, non toxique, pour fournir des indicateurs de qualité des sols, et même relativement complexes (protection de C). Cette approche est donc appelée à se développer comme outil de pilotage et de suivi de la qualité des sols ; cela nécessitera la mise en place de bases d'étalonnage spectral des indicateurs de qualité qui seront jugés pertinents, comme le projet SpecBio a commencé à le faire pour la protection de C sur certains types de sols de France et de Tunisie. Ce type d'approche a toutefois des limites : en particulier, il est important que les données de référence utilisées pour l'étalonnage ne soient pas entachées d'une trop forte incertitude, croissant par exemple au fil de calculs ; il est important également que les populations d'échantillons n'intègrent pas de trop forte hétérogénéité.

Mots clés : Qualité des sols ; Indicateurs ; Spectrométrie infrarouge ; Matière organique du sol ; Séquestration de carbone ; Changement climatique ; Vulnérabilité

ABSTRACT

There is increasing demand for diagnostic and monitoring tools of soil quality. Quantitative infrared spectroscopy has demonstrated its potential for providing fast, inexpensive and accurate determinations for a range of basic soil properties, for instance carbon (C) and nitrogen contents. Its interest for addressing more complex soil properties is less established. The SpecBio project aimed at assessing the potential of quantitative infrared spectroscopy for determining C protection in soils and the vulnerability of this protection to temperature (warming).

Two 100-sample topsoil populations were studied:

- one originated from France, from the Réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS), which is a national soil quality monitoring network; this population included acid soils (Brittany, Massif Central, Pyrenees, Alps, etc.) ;
- the other population originated from the northern half of Tunisia, and included mostly carbonated soils.

All samples were scanned in the near infrared (NIR, 1100-2500 nm) and mid infrared (MIR, 2.5-25 μm , i.e. 4000-400 cm^{-1}); for both ranges, spectrum acquisition is less than one minute and does not require any consumable. Soil samples were then incubated (without preincubation) during three weeks, either 2- or 0.2-mm crushed, at 18 or 28°C (i.e. four treatments, with three replicates per treatment, leading to a total of more than 2400 incubations). Protected C was defined as the difference between C mineralized during incubations of 0.2- and 2-mm crushed soils (soil microorganisms cannot access organic matter protected within < 2-mm aggregates, but can access it more easily once these aggregates have been crushed). The vulnerability of C protection to warming was defined as the difference between C protected at 18 and at 28°C.

Prediction models were built for about 60 variables (i.e. soil respiration, C protection, vulnerability, in several conditions, over several periods, expressed as proportions of total soil or soil C, etc.), using four types of soil spectra (NIR or MIR spectra from 2- or 0.2-mm crushed samples), testing ten mathematical pretreatments of spectra (e.g. mean subtraction and standard deviation division, derivatization, etc.), which represented more than 2000 models for each soil population studied.

Using NIR or MIR spectra, accurate predictions of soil respiration were achieved for the Tunisian samples, either 2- or 0.2-mm crushed, at 18 or 28°C ($R^2 \geq 0,71$ between predictions and measurements); the most accurate predictions were achieved using NIR spectra of 0.2-mm crushed samples ($R^2 \geq 0.85$). Protected C was accurately predicted at the beginning of incubation ($R^2 \geq 0.65$ over 7 days), especially using NIR spectra of 0.2-mm samples ($R^2 \geq 0.84$), but less accurately then ($R^2 \geq 0.54$ over 21 days), especially at 28°C; data might have been less reliable at the end of 28°C incubation. Vulnerability of C protection to warming was poorly predicted; it was calculated as a difference (18 vs. 28°C) between differences (respiration of 0.2- vs. 2-mm soil), which resulted in uncertainty propagation and might explain why spectra were poorly fitted to these data.

Looking at spectral regions that contributed heavily to prediction models provided useful information on chemical groups involved in the processes studied: so soil respiration appeared to be promoted by soil richness in nitrogenous organic compounds (proteins, amides, amines); and also by richness in aliphatic organic compounds, at 18 and 28°C, and aromatic organic compounds, at 28°C especially (aliphatic substrates, which are more labile, are used more rapidly at 28°C, then soil microorganisms use aromatic substrates, which are more recalcitrant). Carbon protection was also promoted by richness in aliphatic and nitrogenous organic compounds. All these influences could be seen on both MIR and NIR spectra. Organohalogenated compounds, organochlorinated especially, seemed to have a negative effect on soil respiration and C protection, which could be seen on NIR spectra (many pesticides are organochlorines). Carbonates also seemed to affect soil respiration and C protection negatively, which suggested they were poorly involved in carbon dioxide emission (at the time-scale of incubations).

For the French samples, predictions using NIR and MIR spectra were disappointing in general for soil respiration ($R^2 \leq 0.71$) and poor for C protection ($R^2 < 0.3$). Several hypotheses might help explain worse results than for the Tunisian soil population:

- higher population heterogeneity, leading to poorer calibration;
- mineralogy less favorable to spectrum fitting, for instance affecting (and providing noise in) spectral regions involved in soil respiration;
- sample collection over a 10-year period, which might increase population heterogeneity (e.g. as regarded microbial communities) thus impede spectrum fitting to reference data, respiration data especially (by contrast, sample collection in Tunisia was carried out within a few weeks).

It was difficult to decide between NIR and MIR ranges: in general NIR yielded better predictions for the Tunisian population but MIR often tended to yield better predictions for the French population, using spectra from 0.2-mm crushed samples in both cases. Predictions were often less accurate using spectra from 2-mm crushed samples but not often (e.g. with NIR on French samples), anyway they were interesting as this soil preparation is less tedious than fine crushing; using spectra from 2-mm samples, more accurate predictions were achieved with NIR than with MIR. Thus the NIR domain could be considered slightly more interesting than MIR.

The SpecBio project confirms the interest of quantitative infrared spectroscopy as a time- and cost-effective, non-toxic, technology for providing soil quality indicators, even complex ones (carbon protection). This approach should thus develop as a tool for diagnostic and monitoring of soil quality indicators; this will require calibration data building for quality indicators considered relevant, as the SpecBio project has begun to do for C protection in some soil types of France and Tunisia. Nevertheless this approach has limitations: reference data used for calibration should not include large uncertainty (e.g. resulting from successive calculations), and sample populations should not be too heterogeneous.

Keywords: Soil quality ; Indicators ; Infrared spectroscopy ; Soil organic matter ; Carbon sequestration ; Climate change ; Vulnerability

Sommaire

1. INTRODUCTION	6
2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	7
2.1. Échantillons de sol étudiés	7
2.1.1. Population d'échantillons de sol de Tunisie	7
2.1.2. Population d'échantillons de sol de France	8
2.2. Prélèvement et préparation des échantillons, analyses chimiques et mesures de respiration	8
2.3. Acquisition des spectres	9
2.4. Développement de modèles de prédiction	9
3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	10
3.1. Concentration en carbone des sols étudiée	10
3.2. Respiration du sol et protection du carbone	11
3.3. Prédications par spectrométrie proche et moyen infrarouge	12
3.3.1. Prédications sur la population d'échantillons de sol de Tunisie	13
3.3.1.1. Proche infrarouge	13
3.3.1.2. Moyen infrarouge	14
3.3.1.3. PIR vs. MIR sur les échantillons de Tunisie	16
3.3.2. Prédications sur la population d'échantillons de sol de France	16
3.3.2.1. Proche infrarouge	16
3.3.2.2. Moyen infrarouge	17
3.3.2.3. PIR vs. MIR sur les échantillons de France	17
3.3.3. Comparaison entre prédictions sur les populations tunisienne et française	19
3.4. Déterminants des prédictions par spectrométrie PIR et MIR	21
3.4.1. Prédications indirectes ou directes ?	21
3.4.2. Déterminants des prédictions sur les échantillons de Tunisie	21
3.4.2.1. Déterminants des prédictions par PIR sur les échantillons de Tunisie	22
3.4.2.2. Déterminants des prédictions par MIR sur les échantillons de Tunisie	23
3.4.3. Déterminants des prédictions sur les échantillons de France	26
3.4.3.1. Déterminants des prédictions par PIR sur les échantillons de France	27
3.4.3.2. Déterminants des prédictions par MIR sur les échantillons de France	28
3.4.4. Conclusion sur l'examen des coefficients de régression des modèles de prédiction	29
3.5. Caractérisation spectrométrique du changement de composition des échantillons pendant les incubations	30
3.5.1. Spectres PIR des populations d'échantillons de Tunisie et de France	31
3.5.2. Spectres MIR de la population d'échantillons de Tunisie	31
3.5.3. Spectres MIR de la population d'échantillons de France	33
3.5.4. Conclusion sur la comparaison de spectres avant et après incubation	33
4. CONCLUSIONS	35
5. RÉFÉRENCES CITÉES	35
6. ANNEXES	38
6.1. Annexe 1. Résultats détaillés des prédictions	38
6.1.1. Prédications sur la population d'échantillons de sol de Tunisie	39
6.1.1.1. Tunisie / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol broyé	39
6.1.1.2. Tunisie / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol tamisé	40
6.1.1.3. Tunisie / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol broyé	41
6.1.1.4. Tunisie / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol tamisé	43
6.1.2. Prédications sur la population d'échantillons de sol de France	45
6.1.2.1. France / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol broyé	45
6.1.2.2. France / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol tamisé	46
6.1.2.3. France / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol broyé	47
6.1.2.4. France / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol tamisé	48
6.2. Annexe 2. Publications	49
6.2.1. Publications scientifiques parues	49
6.2.2. Publications scientifiques à paraître	49
6.2.3. Publications scientifiques prévues	49

1. INTRODUCTION

La dégradation des sols, donc des services écosystémiques qu'ils assurent, est une préoccupation croissante, ainsi qu'en atteste la stratégie européenne pour la protection des sols (Commission Européenne, 2002, 2006). Ces dégradations et menaces de dégradation rendent urgente la nécessité de caractériser la qualité des sols ; cette qualité est définie comme la capacité des sols à fonctionner de manière satisfaisante et durable, et plus précisément, comme la capacité d'un sol donné à assurer durablement une fonction particulière (Karlen et al., 1997 ; Eijsackers, 2004). Mais les méthodes conventionnelles de caractérisation des sols sont souvent longues et coûteuses (analyses physico-chimiques en particulier), ce qui a rendu très élevé jusqu'ici le coût des procédures de pilotage et de suivi des indicateurs de qualité des sols. Le développement de nouvelles approches de caractérisation des sols laisse toutefois entrevoir d'autres perspectives.

Depuis les années 1960, la spectrométrie quantitative dans l'infrarouge a très largement fait la preuve de sa capacité à caractériser rapidement et à faible coût marginal une large palette de produits végétaux, animaux, pétroliers, pharmaceutiques, etc. (Bertrand & Dufour, 2000 ; Roberts et al., 2004). L'infrarouge (IR) est le domaine des rayonnements électromagnétiques de longueur d'ondes comprises entre 800 nm et 1 mm, dans lequel on distingue en particulier le proche IR (PIR ; 800-2500 nm, soit 12500-4000 cm^{-1}) et le moyen IR (MIR ; 2500-25000 nm, soit 4000-400 cm^{-1}). Lorsqu'une liaison chimique est soumise à un rayonnement IR, elle vibre et absorbe de l'énergie à des longueurs d'ondes qui dépendent de sa nature et de son environnement ; le rayonnement IR réfléchi par un échantillon contient donc de l'information sur sa composition. Traditionnellement, cette information était utilisée de manière qualitative ou semi-quantitative, en examinant les spectres IR d'échantillons pour identifier les pics et en tirer des conclusions sur la présence ou l'abondance des composés chimiques qui vibrent dans les régions spectrales correspondantes.

La spectrométrie quantitative est basée sur des procédures d'apprentissage, consistant à construire des étalonnages sur des jeux d'échantillons caractérisés à la fois par leur spectre et par la détermination conventionnelle de la propriété d'intérêt (variable de référence ; par exemple teneur en carbone C). L'étalonnage est un ajustement statistique des spectres sur la variable de référence, qui exprime cette variable en fonction de l'absorbance à certaines ou à toutes les longueurs d'ondes du domaine IR (en général sous forme de combinaison linéaire : $C = a_0 + a_1 \text{Absorbance}_{\lambda_1} + a_2 \text{Absorbance}_{\lambda_2} + \dots + a_n \text{Absorbance}_{\lambda_n}$, ; $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ étant les longueurs d'ondes du domaine spectral considéré et a_0, a_1, \dots, a_n des coefficients). Cet étalonnage est ensuite utilisé pour prédire la propriété (teneur en C) sur de nouveaux échantillons d'après leur spectre, dont l'acquisition est rapide (< 1 minute) et peu coûteuse (pas de consommable) par rapport à la mesure conventionnelle ; de plus, un même spectre peut être utilisé pour prédire plusieurs propriétés d'intérêt, à condition évidemment de disposer des étalonnages correspondants.

Les applications de la spectrométrie infrarouge quantitative aux sols sont relativement récentes (Ben-Dor & Banin, 1990) mais se développent rapidement. La littérature scientifique montre que cette approche permet de déterminer avec précision les concentrations en carbone (C) et azote du sol (Barthès et al., 2006 ; Brunet et al., 2007), la texture, le pH, la capacité d'échange cationique (Stenberg et al., 2010), la distribution granulométrique de la matière organique du sol (Barthès et al., 2008), etc. L'intérêt de cette approche pour caractériser des propriétés des sols plus complexes reste toutefois peu renseigné.

Le projet SpecBio propose d'étudier dans quelle mesure la spectrométrie IR permet d'évaluer la protection physique du carbone dans les sols et la vulnérabilité de cette protection au réchauffement. La protection physique du carbone est une propriété relativement complexe, qui représente un important service écosystémique assuré par les sols ; et ce service est susceptible d'être sensiblement affecté par le changement climatique. Cette protection physique du carbone résulte du fait que la porosité interne des agrégats de sol est trop fine pour que les matières organiques qu'ils contiennent soient accessibles aux microorganismes susceptibles de les utiliser comme substrats (Angers & Chenu, 1998) ; plusieurs travaux ont montré que le broyage fin des agrégats s'accompagne d'une minéralisation accrue du carbone organique, qui témoigne d'une déprotection de la matière organique (Elliott, 1986 ; Gupta & Germida, 1988 ; Beare et al., 1994). De manière conventionnelle, la protection physique de C dans le sol est évaluée en mesurant le surplus de gaz carbonique émis durant l'incubation de sol finement broyé (< 0,2 mm) par rapport à ce qui est émis par le même sol tamisé (< 2 mm) ; il s'agit d'une détermination relativement fastidieuse, requérant notamment une incubation de plusieurs semaines. On peut observer l'effet du réchauffement sur cette protection en caractérisant l'évolution du surplus de minéralisation du sol broyé à plusieurs températures, ce qui multiplie le

nombre d'incubations à réaliser. La possibilité de pouvoir accéder à un tel indicateur de qualité des sols rapidement et à faible coût serait évidemment avantageuse, et c'est ce que propose le projet SpecBio. De plus, le projet comparera les spectrométries dans les domaines proche et moyen IR, afin d'identifier la plus performante des deux, puisque les deux approches se développent actuellement.

Ce projet s'inscrit ainsi dans une démarche visant à mettre des méthodologies innovantes, rapides et peu coûteuses, au service du pilotage et du suivi de la qualité des sols.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Des incubations à 18 et 28°C, sans préincubation, ont été réalisées sur des échantillons de sol tamisés (< 2 mm) et broyés (< 0,2 mm) provenant de France et de Tunisie ; des spectres infrarouge ont également été acquis sur ces échantillons. La procédure mise en œuvre vise à évaluer la capacité des spectres infrarouge à permettre de prédire, via des outils statistiques, la respiration du sol à 18 et 28°C, ainsi que la quantité de carbone protégé dans les macroagrégats (sur-respiration du sol broyé), et la vulnérabilité de cette protection au réchauffement (évolution de cette sur-respiration de 18 à 28°C)

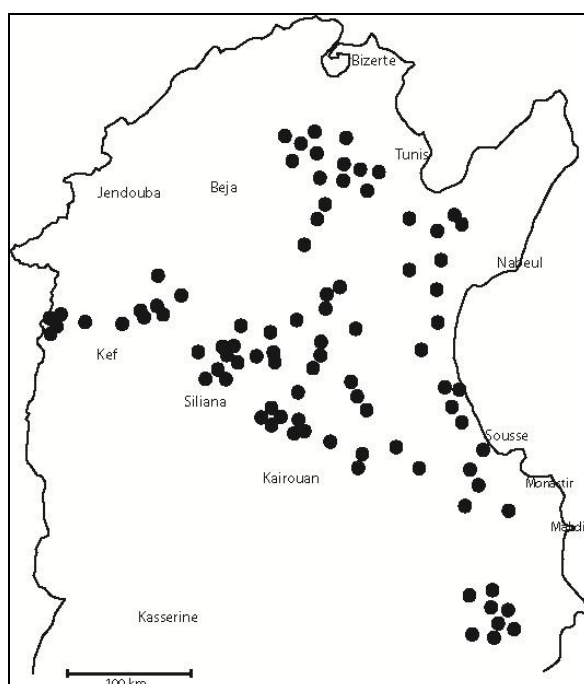
2.1. Échantillons de sol étudiés

Deux populations d'une centaine d'échantillons de sol chacune ont été étudiées, l'une provenant de sols carbonatés tunisiens et l'autre de sols acides français.

2.1.1. Population d'échantillons de sol de Tunisie

Cent échantillons de surface provenant de la moitié septentrionale de la Tunisie, notamment des plaines de l'est et du nord (Sahel, Medjerda) et des montagnes de l'ouest (Dorsale tunisienne, Haut Tell), ont été étudiés dans le cadre du projet SpecBio (Figure 1) ; le sud plus aride et moins agricole n'a pas été échantillonné. Ces échantillons ont été prélevés à la pelle à 0-10 cm de profondeur. Pour l'essentiel, ces sols sont carbonatés, développés sur calcaires, marnes ou alluvions, de texture variable, et représentent différents types de sols : rendzines, sols bruns calcaires, sols bruns calciques, sols fersiallitiques, sols isohumiques, sols vertiques et sols hydromorphes (avec des intermédiaires). Les sols échantillonnés étaient en majorité sous culture : 32 % sous céréales (blé, orge, triticale), 5 % sous légumineuses (fève, petit pois), 18 % sous arboriculture fruitière (olivier, amandier, figuier) ; 19 % des échantillons proviennent de zones de parcours (matorral plus ou moins dégradé) et 11 % de forêts naturelles (pin d'Alep notamment) ou plantées (eucalyptus) ; l'usage n'est pas connu pour 15 % des échantillons.

Figure 1. Localisation des échantillons tunisiens étudiés dans le cadre de SpecBio.

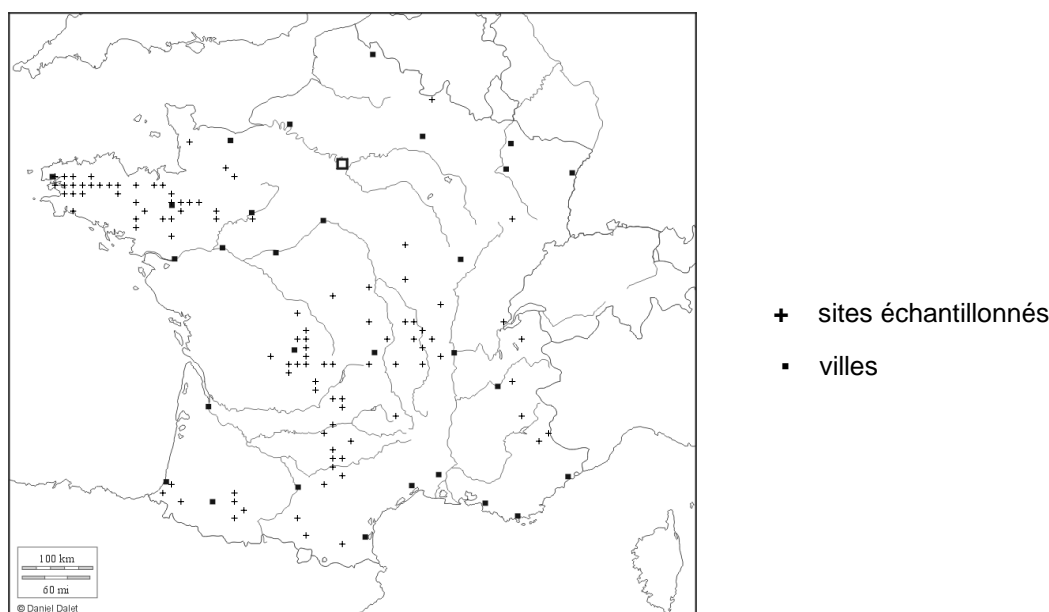


2.1.2. Population d'échantillons de sol de France

Cent-deux échantillons de surface (0-30 cm de profondeur) issus du Réseau de mesure de la qualité de sols (RMQS ; Jolivet et al., 2006) ont été étudiés dans le cadre du projet SpecBio. Ces sols ont été prélevés à la tarière, à 0-30 cm de profondeur quand le développement du profil pédologique le permettait, sinon sur la totalité du profil dans les cas où celui-ci était plus mince. Compte tenu que les échantillons de Tunisie étaient en très grande majorité calcaires, les échantillons de France ont été choisis non calcaires ; de plus, ces échantillons ont été choisis avec une teneur en argile de 19 à 40 % pour que la population soit relativement homogène, ce qui est préférable pour construire des étalonnages de spectres infrarouge (Brunet et al., 2007). Les données analytiques utilisées pour cette sélection, de même que celles concernant la localisation des prélèvements, le type de sol et l'occupation sont celles fournies par l'unité Infosol (Inra-Orléans), qui pilote le RMQS.

Les principales zones représentées dans la population d'échantillons sont la Bretagne, le Massif Central, les Pyrénées et les Alpes (Figure 2). Les types de sol représentés par cette population d'échantillons sont les suivants : Brunisols 56 % ; Allocrisols 18 % ; Colluviosols et Fluviosols 9 % ; Rankosols 9 % ; Luvisols et Néoluvisols 2 % ; Rédoxisols et Réductisols 2 % ; type de sol non spécifié 4 %. Les modes d'usage représentés par cette population d'échantillons sont variés (selon la terminologie utilisée par le RMQS) : cultures 19 % (systèmes de rotations sans prairie ni interculture 16 %, grandes cultures 2 %, monoculture 1 %) ; grandes cultures et prairies de courte durée 21 % ; jachère fixe 2 % ; surface toujours en herbe 37 % (5 % semée depuis 6 à 10 ans et 29 % depuis plus de 10 ans) ; forêts 16 % (caducifoliées 10 %, conifères 4 %, mixtes 2 %) ; vergers de fruits à coques 1 % ; pelouses de montagne et steppes 5 %.

Figure 2. Localisation des échantillons français étudiés dans le cadre de SpecBio.



2.2. Prélèvement et préparation des échantillons, analyses chimiques et mesures de respiration

Les échantillons, prélevés sur fosse dans le cas du RMQS et à la pelle en Tunisie, ont été séchés à l'air, concassés avec modération au pilon et mortier, puis tamisés à 2 mm. Une aliquote a été broyée finement et tamisée à 0,2 mm.

Les concentrations en carbone et azote totaux (Ct, Nt) ont été déterminées sur sol finement broyé par combustion sèche avec un analyseur élémentaire CHN (Thermo Fisher Scientific CHN NA2000, Waltham, MA, USA) selon les normes NF ISO 10694 pour le carbone (AFNOR, 1995) et NF ISO 13878 pour l'azote (AFNOR, 1998). Pour les sols tunisiens, carbonatés, la concentration en carbone organique (Corg) a été déterminée en dosant Ct après décarbonatation à l'acide chlorhydrique, selon la norme NF ISO 10694 (AFNOR, 1995). La concentration en carbone inorganique (Cinorg) a été déterminée par différence.

La respiration du sol a été caractérisée lors d'incubations en conditions contrôlées (Pell et al., 2006). Ces incubations ont été réalisées sur des échantillons de sol d'environ 12 g portés à l'humidité à la capacité au champ (pF 2 ; de l'eau déminéralisée a été utilisée), laquelle a été déterminée précédemment par la méthode de la chambre à pression (par différence de poids entre échantillon séché à l'étuve à 105°C et échantillon préalablement saturé en eau et soumis jusqu'à l'équilibre à une pression de 0,1 bar ; Mathieu & Pieltain, 1998). L'incubation a été réalisée dans des bocal hermétiques de 1 L contenant l'échantillon placé dans un crachoir, un pilulier avec 19 mL de soude normale pour piéger le gaz carbonique, et un autre pilulier avec 19 mL d'eau déminéralisée pour que le sol ne se dessèche pas. Des "blancs" constitués de bocal contenant crachoir sans sol et piluliers de soude et d'eau ont également été incubés, afin de déterminer pour les bocal avec sol la quantité de gaz carbonique ne provenant pas de la respiration du sol et de la déduire de la quantité totale de gaz carbonique piégée par la soude. Les incubations ont été réalisées sur échantillons tamisés à 2 mm et sur échantillons broyés à 0,2 mm, dans des étuves à 18°C et à 28°C, avec trois répétitions par échantillon. Les incubations ont duré trois semaines, mais les piluliers de soude ont été changés au septième jour pour ne pas risquer qu'ils soient saturés (certains résultats sont présentés pour les sept premiers jours, de J1 à J7, ou pour les 14 suivants, de J8 à J21). Au total, 202 échantillons ont été incubés à deux granulométries et deux températures en trois répétitions, soit un total de 2424 incubations et 4848 piluliers de soude à doser (sans compter les blancs). Les piluliers de soude ont été maintenus dans un dessiccateur contenant de la chaux vive, pour éviter toute carbonatation avant le dosage. La quantité de gaz carbonique piégée par la soude des piluliers a été déterminée par titrimétrie (Titrimo Plus 848, Metrohm, Herisau, Suisse) : le gaz carbonique est piégé par la soude sous forme de carbonate de sodium, qui est mis au contact de chlorure de baryum et produit un précipité de carbonate de baryum ; l'excès de soude est alors dosé par l'acide chlorhydrique normal. La respiration du sol est exprimée en $\mu\text{g C-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ sol}$, en $\text{mg C-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ C sol}$ ou (pour les sols tunisiens calcaires) en $\text{mg C-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ Corg sol}$.

La protection du carbone dans les macroagrégats (0,2-2 mm) est calculée par différence entre le carbone respiré par le sol broyé finement (< 0,2 mm) et par le sol tamisé (< 2 mm), à 18°C et à 28°C. La vulnérabilité de cette protection au réchauffement est calculée par différence entre le carbone protégé dans les macroagrégats à 18°C et à 28°C. La protection du carbone et sa vulnérabilité sont exprimées dans les mêmes unités que la respiration.

2.3. Acquisition des spectres

Les spectres proche et moyen infrarouge ont été acquis avant incubation sur sol tamisé (< 2 mm) et broyé (< 0,2 mm). Avant acquisition des spectres, les échantillons de sol, déjà séchés à l'air, passent la nuit à l'étuve à 40°C.

Les spectres de réflectance dans le proche infrarouge (PIR) ont été acquis de 1100 à 2500 nm à un pas de 2 nm avec un spectrophotomètre Foss NIRSystems 5000 (Laurel, MD, USA) sur des échantillons de 5 g environ contenus dans une coupelle. Pour les échantillons tamisés, les spectres ont été acquis sur deux aliquotes et moyennés.

Les spectres de réflectance dans le moyen infrarouge (MIR) ont été acquis de 4000 à 400 cm^{-1} (soit 2500 à 25 000 nm) à un pas de 3,86 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Nicolet 6700 à transformée de Fourier (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA) sur des échantillons d'environ 0,5 g contenus dans une plaque de 17 puits. Pour les échantillons tamisés, les spectres ont été acquis sur deux aliquotes et moyennés.

Dans les deux cas (PIR et MIR), les spectres d'environ 200 aliquotes peuvent être acquis par jour.

En PIR comme en MIR, le spectre de réflectance de chaque échantillon est la moyenne de 32 spectres élémentaires moyennés automatiquement par l'appareil. Ce spectre de réflectance est converti en absorbance, qui est le logarithme décimal de l'inverse de la réflectance. Les spectres MIR sont souvent bruités à l'une et/ou l'autre extrémité, lesquelles ont été écartées, et l'analyse a porté sur le domaine 3992-436 cm^{-1} (soit 921 longueurs d'ondes).

Des spectres proche et moyen infrarouge ont également été acquis sur les échantillons broyés après 21 jours d'incubation, séchage à l'air, nouveau broyage à 0,2 mm et passage une nuit à l'étuve à 40°C.

2.4. Développement de modèles de prédiction

Les données spectrales ont été analysées avec le logiciel Winisi (logiciel payant ; Infracsoft International, LLC, State College, PA, USA) et sous R (environnement logiciel gratuit ; R Development Core Team, 2005). Le travail d'Aurélien Thébault, réalisé à l'UMR Mistea (Mathématiques, informatique et statistique pour l'environnement et l'agronomie, ex-ASB ;

INRA-de Montpellier SupAgro) dans le cadre du présent projet SpecBio, a permis de développer ou d'optimiser des procédures pour l'analyse chimométrique des spectres de sol sous R (Thébault, 2012 ; la chimométrie comprend les statistiques multivariées, mais également le prétraitement mathématique des spectres, qui précède leur analyse statistique).

Afin de faciliter l'analyse des spectres, différents prétraitements mathématiques usuels ont été appliqués aux spectres pour les contraster, réduire l'éventuelle variation de leur ligne de base ou l'effet de la taille des particules, enlever les tendances linéaire ou curvilinéaire de chaque spectre ainsi que les effets additifs ou multiplicatifs (Martens et al., 1983 ; Geladi et al., 1985 ; Barnes et al., 1989 ; Reeves et al., 2002) : première dérivée appliquée et lissée sur un segment de quatre points de mesure (notée 14) ou absence de dérivation (notée 01) combinée à un centrage-réduction (noté SNV pour standard normal variate), à un abattement du spectre sur la ligne de base (noté D pour detrend, pouvant être combiné à SNV), à une correction multiplicative de la réflexion diffuse (notée MSC pour multiplicative scatter correction) ou sans autre transformation (noté None).

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur les spectres d'absorbance prétraités pour calculer dans l'espace des composantes principales la distance de Mahalanobis H moyenne entre les échantillons et le centre de la population ; les échantillons distants du centre de plus de trois fois H ont été considérés comme déviants ("outliers") spectraux et écartés de la suite de l'analyse (Mark & Tunnell, 1985).

L'étalonnage des spectres sur les variables de référence (respiration, protection, vulnérabilité, ainsi que concentrations en carbone et azote) a été réalisé par régression modifiée des moindres carrés partiels (PLS pour partial least squares). Cette méthode de régression exprime la variable de référence comme une combinaison linéaire de quelques facteurs orthogonaux entre eux, eux-mêmes combinaisons linéaires d'absorbances et dont la covariance avec la propriété étudiée est maximale. Compte tenu de la taille restreinte des populations étudiées, les modèles ont été construits et évalués par validation croisée : la population est divisée en cinq groupes d'échantillons dont quatre sont utilisés pour développer le modèle et le cinquième pour le valider, à tour de rôle, l'opération étant donc réalisée cinq fois. Les résidus des cinq groupes sont cumulés pour calculer l'erreur standard de validation croisée (SECV) ; les échantillons dont le résidu est supérieur à 2,5 fois SECV sont considérés comme déviants d'étalonnage ("outliers" de calibration) et écartés ; l'opération est répétée deux fois, avec à nouveau élimination d'éventuels déviants, et les échantillons restants sont utilisés pour calculer le modèle final ; le nombre de facteurs retenu pour le modèle est celui au-delà duquel SECV ne diminue plus sensiblement. La performance du modèle est évaluée par l'erreur type de validation croisée (SECV, qu'on souhaite la plus faible possible), par le coefficient de détermination R^2 entre valeurs conventionnelles et prédites (qu'on souhaite le plus élevé possible), et par le rapport RPD entre écart type de la population et SECV (qu'on souhaite le plus élevé possible : une erreur faible pour une distribution large) ; pour les sols, on considère généralement qu'un modèle de prédiction est précis quand $RPD \geq 2$, et acceptable quand $RPD \geq 1,6$ (Chang et al., 2001 ; Dunn et al., 2002) ; compte tenu de la relation entre RPD et R^2 ($R^2 = 1 - 1/RPD^2$), ces seuils équivalent à $R^2 \geq 0,75$ et $R^2 \geq 0,61$ respectivement pour des prédictions précises et acceptables.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Concentration en carbone des sols étudiée

Les sols de la population française considérée sont acides et ne contiennent pas de carbonates. Leur concentration en C total (Ct, égal ici à C organique, Corg) est comprise entre 11,2 et 73,6 gC.kg⁻¹ sol, avec une moyenne de 29,5 gC.kg⁻¹ (écart type 12,7 gC.kg⁻¹). Les sols les plus riches en C ont une occupation notée "divers", et correspondent aux sols particuliers des pelouses alpines, avec une concentration moyenne de 48 gC.kg⁻¹ ; viennent ensuite les sols sous forêts, avec une moyenne de 38 gC.kg⁻¹ ; les sols sous prairies ont des concentrations très variables, de 5 à 51 gC.kg⁻¹ (moyenne 26 gC.kg⁻¹), car ils recouvrent des situations diverses : jachères fixes (moyenne 13 gC.kg⁻¹), surfaces toujours en herbe naturelles (moyenne 24 gC.kg⁻¹) ou semées (moyenne 41 gC.kg⁻¹), d'âges différents ; les sols sous grandes cultures ont les plus faibles teneurs (moyenne 24 gC.kg⁻¹). Pour ces sols, dont la granulométrie a été analysée, la teneur en argile est comprise entre 19 et 40 % (moyenne 24 %) ; leur teneur en limons fins (2-20 µm) est comprise entre 7 et 46 % (moyenne 26 %).

Les sols de la population tunisienne étudiée sont carbonatés dans leur grande majorité, avec une concentration en C inorganique (Cinorg) comprise entre 0 et 93 gCinorg.kg⁻¹ et une moyenne de 43 gCinorg.kg⁻¹ sol. Leur teneur en Corg est comprise entre 2 et 121 gCorg.kg⁻¹, et deux fois plus faible en moyenne : 21 g Corg.kg⁻¹ sol. La forêt est de loin le mode d'occupation associé aux plus fortes concentrations en Corg (64 gCorg.kg⁻¹ en moyenne) ; Corg est beaucoup plus faible dans les sols sous parcours (moyenne 17 gCorg.kg⁻¹), grandes cultures (moyenne 16 gCorg.kg⁻¹) et arboriculture (moyenne 12 gCorg.kg⁻¹). La granulométrie de ces sols, qui n'a pas été déterminée analytiquement, est dominée par les limons, et dans une moindre mesure par les argiles.

3.2. Respiration du sol et protection du carbone

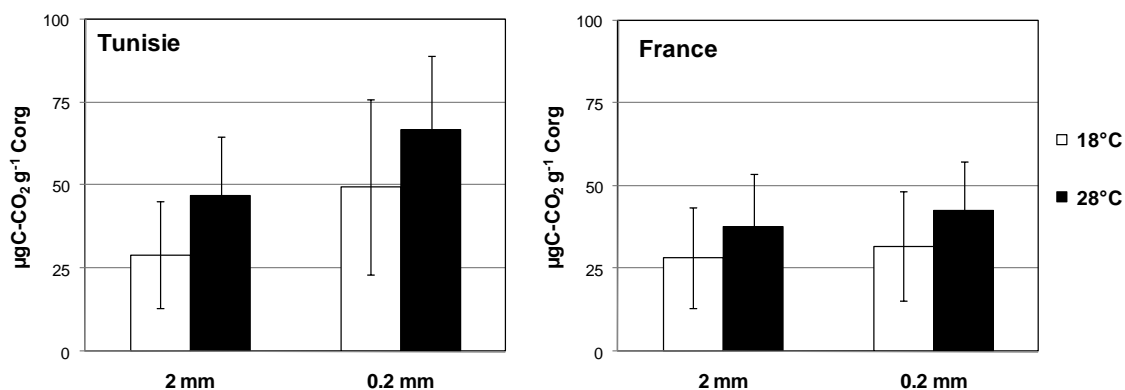
Les mesures de respiration ont été réalisées en triple, avec un coefficient de variation moyen par échantillon de 10 à 20 % pour les échantillons français et de 10 à 30 % pour les échantillons tunisiens, plus faible à 28°C qu'à 18°C et pendant la première semaine d'incubation que pendant la quinzaine suivante, mais comparable sur sol finement broyé (< 0,2 mm) ou pas (< 2 mm). Dans l'ensemble, pour les échantillons étudiés et dans les conditions expérimentales du projet SpecBio, on peut estimer que le coefficient de variation sur la mesure de respiration est de l'ordre de 15 % pour un échantillon français et de 20 % pour un échantillon tunisien.

En considérant les populations dans leur ensemble, le coefficient de variation global est de 35 à 50 % pour les 102 échantillons français et de 33 à 55 % pour les 100 échantillons tunisiens (selon la température et le mode de préparation de l'échantillon). Des tests *t* appariés montrent que la respiration est significativement plus élevée sur sol broyé à 0,2 mm que sur sol tamisé à 2 mm, et à 28°C qu'à 18°C. Pour les sols tunisiens, la respiration moyenne en 21 jours du sol tamisé est de 29 µgC-CO₂.g⁻¹ Corg à 18°C, elle monte à 47 µgC.g⁻¹ Corg à 28°C et à 67 µgC.g⁻¹ Corg pour le sol broyé à 28°C (Figure 3). De même, pour les sols français, la respiration moyenne en 21 jours est respectivement de 29, 38 et 43 µgC-CO₂.g⁻¹ Ct pour le sol tamisé à 18°C, à 28°C, et pour le sol broyé à 28°C (Figure 3).

En moyenne, C protégé, qui correspond à la sur-minéralisation due au broyage fin, est plus élevé pour les sols tunisiens que pour les sols français (20 vs. 5 µgC-CO₂.g⁻¹ Corg sur 21 jours). Il représente respectivement moins de 0,02 % et moins de 0,005 % de Corg, mais 30 à 40 % et 10 à 15 % en moyenne de C minéralisé en 21 jours pour les sols tunisiens et français.

Pour les sols français, il y a plus de C protégé à 28°C qu'à 18°C ; la différence est significative après 7 jours d'incubation (4,1 vs. 2,5 µgC-CO₂.g⁻¹ Ct), mais plus après 21 jours (4,7 vs. 3,3 µgC-CO₂.g⁻¹ Ct). Pour les sols de Tunisie, en revanche, C protégé ne diffère pas significativement entre 18 et 28°C (12 vs. 14 µgC-CO₂.g⁻¹ Corg après 7 jours d'incubation, 20 vs. 21 µgC-CO₂.g⁻¹ Corg après 21 jours).

Figure 3. Respiration en 21 jours à 18°C et 28°C des échantillons tamisés (< 2 mm) et broyés (< 0,2 mm) de Tunisie et de France (moyenne et écart type).



La sur-minéralisation due à l'élévation de température est également plus élevée pour les sols tunisiens que pour les sols français (17 vs. 10 µgC-CO₂.g⁻¹ Corg sur 21 jours). Le ratio Q₁₀ moyen entre respirations à 28 et 18°C ne diffère pas significativement entre échantillons tamisés et broyés (pour les échantillons français respectivement 1,3 vs. 1,5 sur 7 jours et 1,5 vs. 1,5 sur 21 jours, pour les échantillons tunisiens 1,7 vs. 1,5 tant sur 7 que sur 21 jours).

La respiration (exprimée en fonction du sol total, en $\mu\text{gC-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ sol}$) est corrélée à Corg. Pour les sols tunisiens cette corrélation est très hautement significative quelles que soient la durée d'incubation (7 ou 21 jours), la préparation de l'échantillon (tamisé ou broyé) ou la température ($0,84 \leq R \leq 92$ pour 100 échantillons ; $p \ll 0,001$). La corrélation est beaucoup moins forte pour les sols français ($0,21 \leq R \leq 0,49$) mais néanmoins significative ($p < 0,05$), surtout à 28°C ($R \geq 0,38$; $p < 0,001$). Sur les deux populations, la corrélation est généralement maximale quand les conditions sont les plus favorables à la minéralisation (sol broyé incubé à 28°C) et minimales quand elles sont moins favorables (sol tamisé incubé à 18°C). Pour les sols français, la corrélation est sensiblement améliorée ($0,26 \leq R \leq 0,61$) en considérant la teneur en argile en plus de Corg (qui ne sont pas corrélés significativement entre eux). Ce calcul n'a pas été possible pour les sols tunisiens, sur lesquels la granulométrie n'a pas été caractérisée précisément.

Par ailleurs, pour les sols tunisiens, la respiration est corrélée modérément mais significativement à Cinorg ($0,26 \leq R \leq 0,40$, $p < 0,05$) ; la corrélation est plus étroite sur 7 jours ($R \geq 0,30$; $p < 0,01$), surtout pour les sols broyés ($R \geq 0,35$; $p < 0,001$). La relation moins étroite de la respiration à Cinorg qu'à Corg suggère que la contribution des carbonates dans l'émission de gaz carbonique est limitée. Cette question n'était pas envisagée initialement mais va faire l'objet de développements particuliers, hors du cadre du projet SpecBio : 20 des échantillons tunisiens, représentant une gamme de sites et d'occupations, vont faire l'objet de dosages de $\delta^{13}\text{C}$ (en abondance naturelle) sur échantillon brut, sur échantillon décarbonaté (à l'acide chlorhydrique), sur échantillon sans matière organique (destruction à l'eau oxygénée) et sur le précipité de chlorure de baryum provenant des dosages titrimétriques pour les quatre modalités d'incubation (sol tamisé ou broyé à 18 ou 28°C), dans le but d'évaluer la part des carbonates dans l'émission de gaz carbonique.

La quantité de C protégé (exprimée en fonction du sol total, en $\mu\text{gC-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ sol}$) est corrélée étroitement à Corg pour les sols tunisiens ($0,65 \leq R \leq 0,86$; $p \ll 0,001$). Cette relation est beaucoup moins étroite pour les sols français ($0,09 \leq R \leq 0,27$) et n'est significative qu'à 28°C ($0,23 \leq R \leq 0,27$; $p < 0,05$) ; la protection dans les sols français est mieux expliquée si on tient compte de la teneur en argile en plus de Corg ($0,18 \leq R \leq 0,34$). La quantité de C protégé dans les échantillons tunisiens est corrélée à Cinorg ($0,20 \leq R \leq 0,41$; $p < 0,05$ à $p < 0,001$) mais moins étroitement qu'avec Corg. En général les corrélations entre protection et Corg, Cinorg et/ou argile sont plus étroites sur 7 jours que sur 21 jours.

Pour les sols tunisiens, sur 21 jours, la vulnérabilité au réchauffement de la protection de C est corrélée significativement à Corg ($R = 0,36$; $p < 0,001$), et dans une moindre mesure à Cinorg ($R = 0,23$; $p < 0,05$) ; mais ces corrélations ne sont pas significatives sur 7 jours ($p \leq 0,13$). La vulnérabilité de la protection de C au réchauffement pour les sols français n'est pas corrélée à Corg, et considérer le taux d'argile en sus n'améliore pas sensiblement les relations.

L'effet du type de sol ou du mode d'usage sur la respiration, la protection du carbone et sa vulnérabilité au réchauffement sont difficiles à mettre en évidence compte tenu que les échantillons ne sont pas appariés (ce que permettrait des comparaisons entre modes d'usage par paires d'échantillons sur un même type de sol, ou inversement) ; en conséquence, l'effet testé est masqué par une très forte variabilité. Pour les sols français, on note toutefois une tendance des sols forestiers à minéraliser en 21 jours une moindre proportion de Ct, sans doute parce que ces sols sont riches en composés organiques peu décomposables, d'origine ligneuse ; on note également à 28°C une légère tendance des sols broyés sous prairie à minéraliser une proportion plus importante de Ct ; enfin, les sols sous rotation sans interculture montrent une tendance à moins protéger de carbone que les autres sols, surtout à 28°C (données non présentées).

3.3. Prédiction par spectrométrie proche et moyen infrarouge

Des modèles de prédiction ont été construits pour une soixantaine de variables (respiration, protection et vulnérabilité dans plusieurs conditions, sur plusieurs périodes, exprimées en fonction du sol total ou de C du sol, etc.), à partir de quatre types de spectres (PIR ou MIR acquis sur sol tamisé ou broyé), en testant dix prétraitements mathématiques des spectres (centrage-réduction, dérivation, etc.), soit plus de 2000 modèles pour chacune des deux populations étudiées.

Dans le texte, la précision des modèles de prédiction sera appréciée par le R^2 entre valeurs prédites (par validation croisée) et valeurs de références (mesurées ou calculées à partir de mesures), parce que ce coefficient est facile à appréhender. Pour une variable prédite, R^2_{max} désignera le meilleur R^2 obtenu en testant différents prétraitements mathématiques des spectres (centrage-réduction SNV, dérivation, etc.). Pour les sols, on considère qu'un modèle de

prédiction est précise quand $R^2 \geq 0,75$, et acceptable quand $R^2 \geq 0,61$ (Chang et al., 2001 ; Dunn et al., 2002). Plutôt que R^2 , les spécialistes de spectrométrie PIR et MIR préfèrent utiliser le ratio RPD entre écart type et SECV (erreur type de validation croisée), qui discrimine mieux les prédictions affectées d'un R^2 élevé ; RPD est présenté dans les résultats détaillés en Annexes 6.1 mais pas dans les tableaux résumés ci-après (Tableaux 1 et 2).

3.3.1. Prédications sur la population d'échantillons de sol de Tunisie (Tableau 1, Figure 4, Annexe 6.1.1)

Les prédictions de la respiration sont généralement précises, celle de la protection de C sont souvent acceptables voire précises, en revanche la vulnérabilité de la protection est mal prédite. Le Tableau 1 présente les meilleures prédictions des principales variables considérées (respiration, protection et vulnérabilité exprimées en fonction du sol total). Des résultats détaillés, pour toutes les variables, dans différentes expressions (en fonction du sol total, de Ct ou de Corg), sont présentés à l'Annexe 6.1.1.

Tableau 1. Meilleurs résultats des prédictions par spectrométrie PIR et MIR des teneurs en C et N (en g.kg^{-1}) et de la respiration du sol, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection au réchauffement (exprimées en fonction du sol total, en $\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}$ sol) sur la population d'échantillons de Tunisie.

Variable	Moy	Etyp	PIR				MIR			
			sur sol < 0,2 mm		sur sol < 2 mm		sur sol < 0,2 mm		sur sol < 2 mm	
			Erreur	R^2	Erreur	R^2	Erreur	R^2	Erreur	R^2
Ct	65.2	35.7	7.1	0.97	6.6	0.97	3.9	0.99	7.0	0.95
Corg	19.1	18.2	3.3	0.98	4.2	0.97	3.5	0.96	8.4	0.84
Cinorg	43.9	25.1	5.22	0.96	5.2	0.96	2.0	0.99	3.5	0.98
Nt	1.60	1.14	0.24	0.96	0.27	0.95	0.17	0.98	0.34	0.92
Ct/Nt	41.1	20.8	6.7	0.89	6.4	0.89	7.5	0.87	8.0	0.84
Corg/Nt	11.1	2.8	1.0	0.81	0.78	0.89	1.4	0.74	1.41	0.64
Resp sur 7 j du sol broyé à 18°C	456	333	90	0.93	104	0.92	137	0.83	126	0.77
Resp sur 7 j du sol broyé à 28°C	668	513	108	0.95	164	0.90	144	0.92	166	0.85
Resp sur 7 j du sol tamisé à 18°C	242	163	49	0.91	59	0.88	69	0.82	72	0.80
Resp sur 7 j du sol tamisé à 28°C	413	314	85	0.93	113	0.88	119	0.85	127	0.81
Resp sur 21 j du sol broyé à 18°C	821	565	169	0.91	190	0.91	234	0.83	230	0.82
Resp sur 21 j du sol broyé à 28°C	1189	893	238	0.93	312	0.88	296	0.89	298	0.88
Resp sur 21 j du sol tamisé à 18°C	454	303	114	0.89	136	0.85	163	0.71	163	0.77
Resp sur 21 j du sol tamisé à 28°C	827	708	177	0.94	209	0.91	256	0.87	274	0.83
Protection de C sur 7 j à 18°C	208	191	76	0.84	118	0.76	109	0.67	113	0.65
Protection de C sur 7 j à 28°C	251	204	80	0.85	107	0.78	97	0.77	91	0.76
Protection de C sur 21 j à 18°C	333	274	127	0.79	155	0.76	146	0.71	144	0.67
Protection de C sur 21 j à 28°C	336	227	145	0.57	144	0.58	163	0.48	157	0.42
Vulnérabilité de la protec. C sur 7 j	-58	107	95.1	0.12	107	0.06	102	0.08	98	0.05
Vulnérabilité de la protec. C sur 21 j	17	241	194	0.09	235	0.02	240	0.00	202	0.01

Moy, Etyp : moyenne et écart type de la population utilisée pour les prédictions à partir des spectres PIR de sol < 0,2 mm (ils peuvent différer un peu pour les autres prédictions car les échantillons déviants ne sont pas nécessairement les mêmes).

Erreur : erreur type de validation croisée (SECV), exprimée dans l'unité de la variable considérée.

R^2 correspond au R^2_{max} évoqué dans le texte.

3.3.1.1. Proche infrarouge

Des prédictions très précises sont obtenues pour les concentrations en Ct ($R^2 \geq 0,95$; $R^2_{\text{max}} \geq 0,96$), Corg ($R^2 \geq 0,85$; $R^2_{\text{max}} \geq 0,97$), Cinorg et Nt ($R^2 \geq 0,89$; $R^2_{\text{max}} \geq 0,95$). Ces résultats sont très satisfaisants, compte tenu de la diversité de la population (cf. Brunet et al., 2007). Les prédictions sont moins bonnes mais encore précises pour Ct/Nt ($R^2 \geq 0,72$, $R^2_{\text{max}} \geq 0,88$) et Corg/Nt ($R^2 \geq 0,74$; $R^2_{\text{max}} \geq 0,80$) ; une moindre précision est logique pour ces variables dont les données de références ne sont pas mesurées mais calculées à partir de mesures, ce qui occasionne une accumulation des erreurs donc un ajustement des spectres plus difficile. Les prédictions autour de C et N sont généralement, mais pas toujours, meilleures

à partir des spectres de sol < 0,2 mm qu'à partir des spectres de sol < 2 mm. C'est conforme aux résultats de la littérature (Barthès et al., 2006 ; Brunet et al., 2007).

Les prédictions de la respiration sont généralement précises lorsque celle-ci est exprimée en fonction du sol total ($0,85 \leq R^2_{\max} \leq 0,95$), surtout de J1 à J7 ($R^2_{\max} \geq 0,88$) ou à partir du spectre de sol broyé finement ($R^2_{\max} \geq 0,89$; $R^2_{\max} \geq 0,91$ de J1 à J7). Les prédictions sont moins précises lorsque la respiration est exprimée en fonction de Ct ($0,60 \leq R^2_{\max} \leq 0,88$) et souvent médiocres lorsqu'elle est exprimée en fonction de Corg ($0,22 \leq R^2_{\max} \leq 0,73$), surtout à partir du spectre du sol < 2 mm ($R^2_{\max} \leq 0,55$).

La respiration est mieux prédite à partir des spectres de sol < 0,2 mm qu'à partir des spectres de sol < 2mm, surtout lorsque les prédictions sont précises. Souvent elle est aussi mieux prédite de J1 à J7 que de J1 à J21 et surtout que de J8 à J21. La respiration du sol < 0,2 mm est mieux prédite que celle du sol < 2 mm, de même la respiration est mieux prédite à 28°C qu'à 18°C ; la respiration de J1 à J7 à 28°C du sol < 0,2 mm est donc la mieux prédite, surtout à partir du spectre du sol < 0,2 mm.

Les prédictions de la protection de C exprimée en fonction du sol total sont précises sur les périodes J1-J7 et J1-J21 ($0,76 \leq R^2_{\max} \leq 0,85$) sauf à 28°C sur J1-J21 ($R^2_{\max} = 0,57-0,58$). Les prédictions sont moins précises sur la période J8-J21 ou lorsque la protection de C est exprimée en fonction de Ct ($0,44 \leq R^2_{\max} \leq 0,52$ et même $R^2_{\max} = 0,27-0,28$ à 28°C sur J1-J21) et surtout de Corg ($R^2_{\max} \leq 0,28$). Les prédictions de la protection de C sont généralement plus précises à partir du spectre de sol < 0,2 mm qu'à partir du spectre de sol < 2 mm, de J1 à J7 que de J1 à J21, et à 28°C qu'à 18°C.

La vulnérabilité de la protection de C à la température est mal prédite ($R^2_{\max} \leq 0,12$).

3.3.1.2. Moyen infrarouge

Des prédictions très précises sont également obtenues par MIR pour les concentrations en Ct ($R^2 \geq 0,93$; $R^2_{\max} \geq 0,95$), Cinorg ($R^2 \geq 0,97$) et Nt ($R^2 \geq 0,86$; $R^2_{\max} \geq 0,92$). Les prédictions sont précises pour Corg ($R^2_{\max} \geq 0,84$) et Ct/Nt ($R^2 \geq 0,79$), mais moins bonnes pour Corg/Nt ($R^2_{\max} = 0,74$), surtout à partir du spectre de sol < 2 mm ($R^2_{\max} = 0,64$). Comme en PIR, les prédictions par MIR sont meilleures à partir des spectres de sol < 0,2 mm qu'à partir des spectres de sol < 2 mm.

Dans l'ensemble, les prédictions de la respiration sont précises lorsqu'elle est exprimée en fonction du sol total ou de Ct, surtout de J1 à J7 ($0,74 \leq R^2_{\max} \leq 0,92$) et de J1 à J21 ($0,71 \leq R^2_{\max} \leq 0,90$), et dans une moindre mesure de J8 à J21 ($0,71 \leq R^2_{\max} \leq 0,85$ sauf pour la respiration à 18°C prédite à partir des spectres des échantillons < 2 mm : $0,53 \leq R^2_{\max} \leq 0,63$). En revanche, la respiration exprimée en fonction de Corg est mal prédite ($0,07 \leq R^2_{\max} \leq 0,61$).

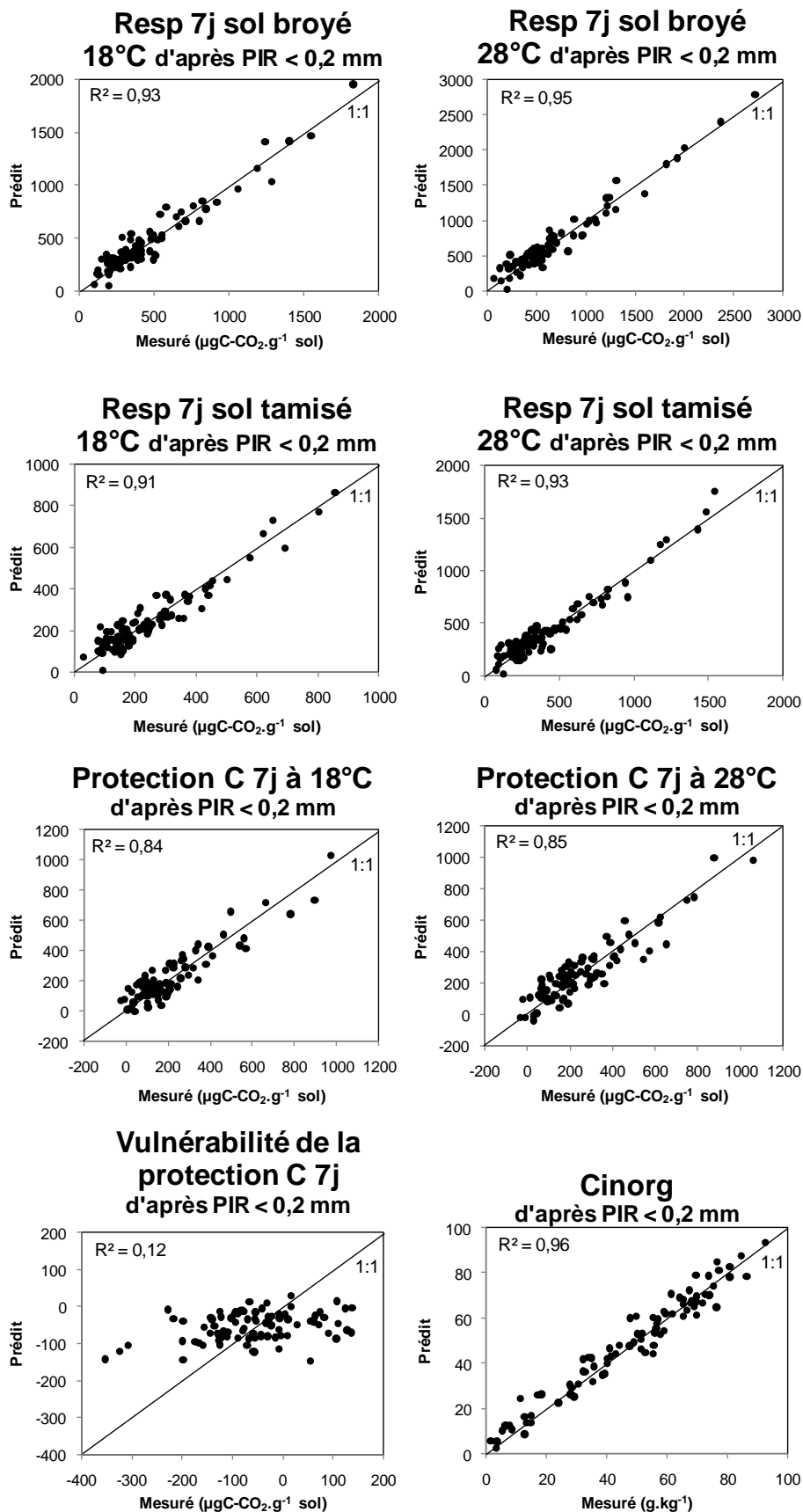
En plus d'être généralement mieux prédite de J1 à J7 et de J1 à J21 que de J8 à J21, la respiration est souvent mieux prédite à partir des spectres de sol < 0,2 mm qu'à partir des spectres de sol < 2 mm, et lorsqu'elle est exprimée en fonction du sol total que lorsqu'elle est exprimée en fonction de Ct. La respiration des sols < 0,2 mm est généralement mieux prédite que celle des sols < 2 mm, et celle des sols incubés à 28°C tend à être mieux prédite que celle des sols incubés à 18°C (sauf lorsqu'elle est exprimée en fonction de Corg, cas où les prédictions sont mauvaises).

Les prédictions de la protection de C exprimée en fonction du sol total sont décevantes ($0,42 \leq R^2_{\max} \leq 0,77$) sauf de J1 à J7 ($0,65 \leq R^2_{\max} \leq 0,77$) ou à 18°C de J1 à J21 ($0,67 \leq R^2_{\max} \leq 0,71$). La protection de C est mal prédite pour la période J8 à J21 ($R^2_{\max} \leq 0,51$) ou lorsqu'elle est exprimée en fonction de Ct ($R^2_{\max} \leq 0,57$) et surtout Corg ($R^2_{\max} \leq 0,25$).

La protection est souvent mieux prédite à partir du spectre des échantillons < 0,2 mm qu'à partir du spectre des échantillons < 2 mm, et quand elle est exprimée en fonction du sol total que de Ct. La protection de C n'est pas clairement mieux prédite à 28°C qu'à 18°C. La protection est généralement mieux prédite de J1 à J7 et de J1 à J21 que de J8 à J21.

La vulnérabilité de la protection de C à la température est mal prédite par MIR ($R^2_{\max} \leq 0,33$), surtout lorsqu'elle est exprimée en fonction de Ct ($R^2_{\max} \leq 0,16$) et Corg ($R^2_{\max} \leq 0,03$) ou sur les périodes J1-J8 ($R^2_{\max} \leq 0,16$) et J1-J21 ($R^2_{\max} \leq 0,04$).

Figure 4. Exemples de comparaisons entre prédictions et mesures de la respiration, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection sur la population d'échantillons de Tunisie.



3.3.1.3. PIR vs. MIR sur les échantillons de Tunisie

Dans l'ensemble, les meilleures prédictions sont obtenues à partir des spectres PIR de sol < 0,2 mm et les moins bonnes avec les spectres MIR de sol < 2 mm (et les spectres MIR sur sol < 0,2 mm donnent des résultats un peu meilleurs que les spectres PIR sur sol < 2 mm). Les prédictions concernant C et N montrent toutefois la difficulté à dégager de grandes tendances :

- Ct est un peu mieux prédit par MIR que par PIR sur sol < 0,2 mm (gammes de R^2 respectives 0,97-0,99 vs. 0,95-0,97) mais un peu mieux prédit par PIR que par MIR sur sol < 2 mm (0,95-0,97 vs. 0,93-0,95) ; on a vu que MIR prédit mieux à partir de spectres acquis sur sol finement broyé, ce qui n'est pas le cas pour PIR ;
- Nt de même est un peu mieux prédit par MIR sur sol < 0,2 mm (0,93-0,98 vs. 0,92-0,96) mais mieux prédit par PIR sur sol < 2 mm (0,90-0,95 vs. 0,86-0,92) ;
- Corg est mieux prédit par PIR que par MIR (0,85-0,98 vs. 0,69-0,96), surtout sur sol < 2 mm (0,90-0,97 vs. 0,69-0,84) ;
- Cinorg en revanche est beaucoup mieux prédit par MIR que par PIR (0,97-0,99 vs. 0,90-0,96) ; néanmoins toutes les prédictions de Cinorg sont excellentes ;
- Ct/Nt est prédit de manière comparable par PIR et MIR (0,72-0,89 vs. 0,79-0,87) ;
- Corg/Nt est mieux prédit par PIR que par MIR (0,74-0,89 vs. 0,39-0,74).

Pour ces variables MIR s'avère donc plus précis sur sol < 0,2 mm et PIR sur sol < 2 mm ; on note toutefois que PIR ne donne jamais de mauvaises prédictions ($R^2 \geq 0,72$) alors que c'est parfois le cas pour MIR (par exemple pour Corg/Nt, $R^2 \leq 0,74$), de plus MIR surclasse PIR dans des cas où ce dernier fournit déjà de bonnes prédictions ($R^2 \geq 0,90$ pour Ct et Nt sur sol < 0,2 mm et Cinorg). Cela suggère que PIR pourrait être plus intéressant que MIR pour ces variables sur les sols considérés.

Par rapport à MIR, PIR prédit mieux la respiration exprimée en fonction du sol total, mais généralement moins bien la respiration exprimée en fonction de Ct, et semblablement (et souvent médiocrement) la respiration exprimée en fonction de Corg. Mais les meilleures prédictions sont obtenues pour la respiration exprimée en fonction du sol total, avec PIR sur sol finement broyé. La protection de C, même exprimée en fonction de Ct, est généralement mieux prédite avec PIR qu'avec MIR. La vulnérabilité de la protection de C est à peine moins mal prédite par PIR que par MIR.

Le domaine PIR apparaît donc comme une gamme spectrale plus intéressante que MIR pour la population d'échantillons tunisiens considérée.

3.3.2. Prédications sur la population d'échantillons de sol de France (Tableau 2, Figure 5, Annexe 6.1.2)

A l'exception des prédictions de C, N et C/N, aucune des prédictions réalisées sur les échantillons de la population de France ne peut être considérée comme précise ($R^2 < 0,75$) ; certaines prédictions de la respiration sont néanmoins acceptables ($R^2 \geq 0,61$). Le Tableau 2 présente brièvement les meilleures prédictions des principales variables considérées (respiration, protection et vulnérabilité exprimées en fonction du sol total). Des résultats détaillés, pour toutes les variables, dans différentes expressions (en fonction du sol total, de Ct ou de Corg), sont présentés à l'Annexe 6.1.2.

3.3.2.1. Proche infrarouge

Des prédictions satisfaisantes sont obtenues pour Ct (=Corg dans ces sols acides, a priori ; $0,81 \leq R^2_{\max} \leq 0,87$), et dans une moindre mesure pour Ct/Nt ($0,76 \leq R^2_{\max} \leq 0,81$) et Nt ($0,71 \leq R^2_{\max} \leq 0,78$). Ces résultats sont moins bons que ceux obtenus pour la population d'échantillons de Tunisie.

Dans l'ensemble, les prédictions de la respiration sont décevantes ($0,02 \leq R^2_{\max} \leq 0,71$). Elles ont une précision acceptable pour la respiration du sol broyé à 28°C, de J1 à J7 ($0,63 \leq R^2_{\max} \leq 0,71$) et de J1 à J21 ($0,53 \leq R^2_{\max} \leq 0,67$), ainsi que pour la respiration du sol broyé à 18°C de J1 à J7 exprimée en fonction du sol total ($0,57 \leq R^2_{\max} \leq 0,67$), mais pas dans les autres cas ($R^2_{\max} < 0,6$). Les prédictions de la respiration sont particulièrement médiocres pour la période J8 à J21 ($R^2_{\max} \leq 0,44$, et même $R^2_{\max} \leq 0,27$ lorsque les prédictions sont réalisées à partir des spectres de sol < 2 mm) et pour le sol tamisé à 18°C ($R^2_{\max} \leq 0,46$, et même $R^2_{\max} \leq 0,15$ pour la période J8 à J21). De manière générale, les prédictions tendent à être moins mauvaises lorsque la respiration est exprimée en fonction du sol total (plutôt qu'en fonction de Ct), pour la période de J1 à J7, pour le sol broyé, à 28°C, et à partir des spectres du sol < 2 mm. Les prédictions de la protection de C sont mauvaises ($R^2_{\max} \leq 0,28$), surtout à 28°C ($R^2_{\max} \leq 0,16$). Les prédictions de la vulnérabilité de cette protection au réchauffement sont très mauvaises ($R^2_{\max} \leq 0,12$).

Tableau 2. Meilleurs résultats des prédictions par spectrométrie PIR et MIR des teneurs en C et N (en g.kg^{-1}) et de la respiration du sol, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection au réchauffement (exprimées en fonction du sol total, en $\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}$ sol) sur la population d'échantillons de France.

Variable	Moy	Etyp	PIR				MIR			
			sur sol < 0,2 mm		sur sol < 2 mm		sur sol < 0,2 mm		sur sol < 2 mm	
			Erreur	R ²	Erreur	R ²	Erreur	R ²	Erreur	R ²
Ct	29.4	12.7	5.2	0.83	4.4	0.87	3.8	0.91	4.0	0.89
Nt	2.60	0.93	0.45	0.77	0.42	0.78	0.30	0.88	0.31	0.88
Ct/Nt	11.1	2.2	1.0	0.80	1.0	0.81	0.9	0.86	0.8	0.87
Resp sur 7 j du sol broyé à 18°C	479	205	134	0.57	121	0.67	142	0.55	136	0.55
Resp sur 7 j du sol broyé à 28°C	678	286	163	0.68	154	0.70	166	0.65	177	0.62
Resp sur 7 j du sol tamisé à 18°C	386	186	138	0.46	137	0.45	144	0.42	168	0.25
Resp sur 7 j du sol tamisé à 28°C	569	235	160	0.54	165	0.53	143	0.64	177	0.49
Resp sur 21 j du sol broyé à 18°C	837	387	309	0.37	235	0.59	288	0.37	312	0.28
Resp sur 21 j du sol broyé à 28°C	1170	441	253	0.67	261	0.64	296	0.57	275	0.53
Resp sur 21 j du sol tamisé à 18°C	722	283	245	0.25	244	0.30	265	0.17	249	0.22
Resp sur 21 j du sol tamisé à 28°C	1007	383	251	0.57	266	0.54	283	0.44	285	0.52
Protection de C sur 7 j à 18°C	83	82	82	0.01	77	0.15	78	0.05	71	0.16
Protection de C sur 7 j à 28°C	120	111	110	0.03	107	0.06	96	0.22	107	0.07
Protection de C sur 21 j à 18°C	105	164	159	0.05	134	0.28	137	0.19	137	0.14
Protection de C sur 21 j à 28°C	181	208	192	0.16	201	0.06	180	0.28	179	0.05
Vulnérabilité de la protec. C sur 7 j	-42	121	123	-0.01	119	0.02	108	0.02	111	0.03
Vulnérabilité de la protec. C sur 21 j	-89	246	242	0.04	249	0.12	254	0.16	252	0.05

Moy, Etyp : moyenne et écart type de la population utilisée pour les prédictions à partir des spectres PIR de sol < 0,2 mm (ils peuvent différer un peu pour les autres prédictions car les échantillons déviants ne sont pas nécessairement les mêmes).

Erreur : erreur type de validation croisée (SECV), exprimée dans l'unité de la variable considérée.

R² correspond au R²max évoqué dans le texte.

3.3.2.2. Moyen infrarouge

Des prédictions précises sont obtenues pour Ct (=Corg a priori ; R² ≥ 0,79 ; R²max ≥ 0,83), Nt (R² ≥ 0,62 ; R²max ≥ 0,79) et Ct/Nt (R² ≥ 0,72 ; R²max ≥ 0,81). Les prédictions sont meilleures à partir des spectres de sol < 0,2 mm pour Ct (R² ≥ 0,88 et R²max ≥ 0,91) et Nt (R² ≥ 0,82 et R²max ≥ 0,88), mais pas pour Ct/Nt.

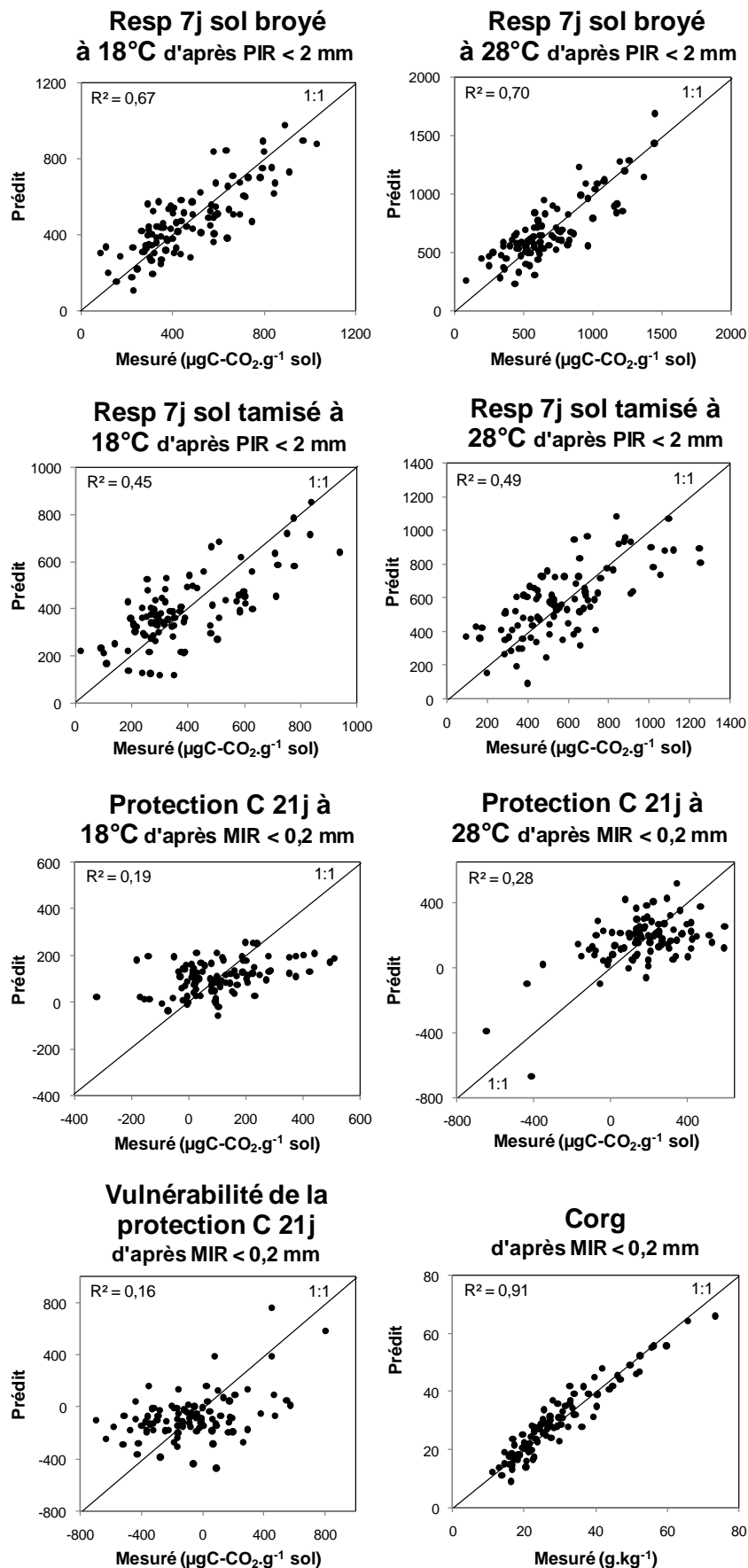
La respiration du sol broyé à 28°C sur la période J1 à J7 est prédite de manière à peu près satisfaisante ($0,56 \leq R^2_{\text{max}} \leq 0,66$), mais dans l'ensemble la respiration est médiocrement prédite ($0,08 \leq R^2_{\text{max}} \leq 0,66$), surtout pour la période J8 à J21 ($R^2_{\text{max}} \leq 0,35$). Les résultats tendent à être moins mauvais pour la période de J1 à J7 (que pour les périodes J1 à J21 et surtout J8 à J21), pour le sol broyé (que pour le sol tamisé), à 28°C (qu'à 18°C) et à partir des spectres de sol < 0,2 mm (qu'à partir des spectres de sol < 2 mm).

La protection de C est mal prédite ($R^2_{\text{max}} \leq 0,28$), de même la vulnérabilité de cette protection au réchauffement ($R^2_{\text{max}} \leq 0,16$).

3.3.2.3. PIR vs. MIR sur les échantillons de France

Sur l'ensemble de la soixantaine de variables considérées, de meilleures prédictions tendent à être obtenues avec les spectres MIR, surtout acquis sur sol < 0,2 mm ; en PIR, les prédictions tendent souvent à être un peu plus précises à partir des échantillons < 2 mm qu'à partir des échantillons < 0,2 mm. Les performances relatives des deux domaines spectraux varient toutefois selon les variables. Ainsi, la respiration est prédite de manière globalement comparable par PIR et MIR à partir des spectres de sol < 0,2 mm, mais est mieux prédite par PIR que par MIR à partir des spectres de sol < 2 mm. Protection de C et vulnérabilité sont mieux prédites par MIR que par PIR à partir de sol < 0,2 mm, mais sont prédites de manière comparable à partir des spectres de sol < 2 mm ; il s'agit toutefois de prédictions assez médiocres dans l'ensemble.

Figure 5. Exemples de comparaisons entre prédictions et mesures de la respiration, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection sur la population d'échantillons de France.



Pour C et N, MIR donne en revanche des prédictions nettement meilleures que PIR. Le domaine MIR apparaît donc plus performant pour prédire C, N, et à partir des spectres de sol < 0,2 mm, pour prédire la protection et la vulnérabilité (variables médiocrement prédites) ; PIR est globalement plus performant pour prédire la respiration, et à partir des spectres de sol < 2 mm, pour prédire la protection et la vulnérabilité. Globalement, il s'avère ainsi difficile de départager les deux domaines spectraux sur le jeu d'échantillons de France.

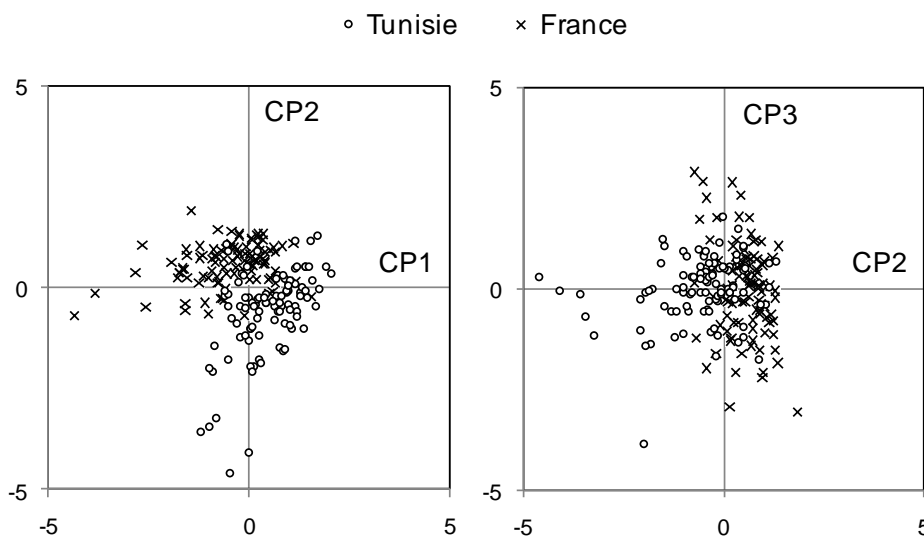
3.3.3. Comparaison entre prédictions sur les populations tunisienne et française

De manière générale, les prédictions PIR et MIR sont nettement plus précises sur les sols tunisiens que sur les sols français : par exemple pour Ct, $0,93 \leq R^2 \leq 0,99$ pour la Tunisie et $0,72 \leq R^2 \leq 0,91$ pour la France ; pour la respiration en 21 jours (exprimée en fonction du sol total), $0,71 \leq R^2_{max} \leq 0,94$ pour la Tunisie et $0,17 \leq R^2_{max} \leq 0,67$ pour la France ; pour la protection de C en 21 jours (exprimée en fonction du sol total), $0,53 \leq R^2_{max} \leq 0,78$ pour la Tunisie et $0,05 \leq R^2_{max} \leq 0,28$ pour la France. L'écart entre les performances obtenues sur les deux populations d'échantillons est troublant. Plusieurs hypothèses pourraient permettre d'expliquer les moins bons résultats pour la population de France que pour celle de Tunisie :

- données de référence (respiration, protection, vulnérabilité) entachées d'une plus forte incertitude, rendant difficile l'ajustement des spectres (hypothèse peu probable) ;
- population d'échantillons trop hétérogène, ou au contraire trop homogène, compliquant les étalonnages ;
- minéralogie moins favorable à l'ajustement des spectres, affectant par exemple (donc "bruitant") des régions spectrales concernées par la respiration ; ce point demanderait des investigations plus poussées ;
- prélèvement des échantillons sur une décennie environ, pouvant introduire une hétérogénéité dans la population d'échantillons (par exemple état des communautés microbiennes) et compliquant l'ajustement des spectres sur les données de référence, respiration notamment (à la différence des échantillons de Tunisie, prélevés en quelques semaines).

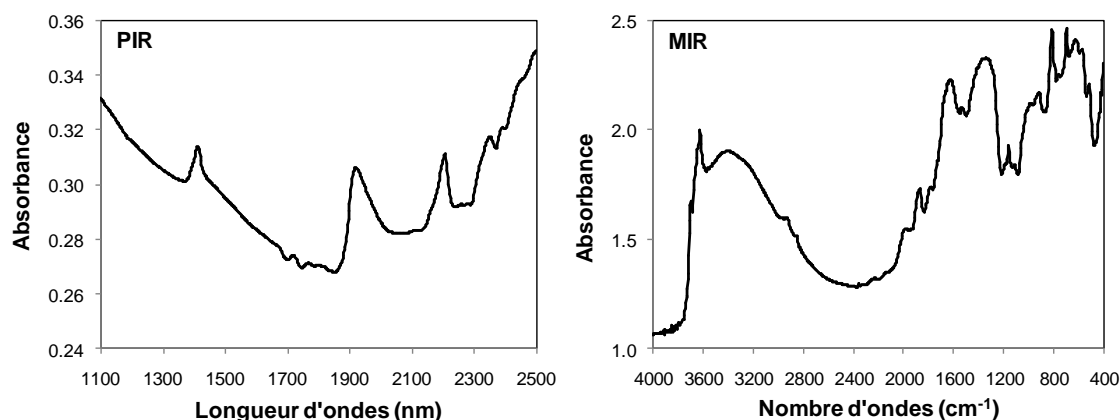
Une analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les spectres PIR des échantillons < 0,2 mm des deux populations réunies suggère que la population française est plus hétérogène (Figure 6) : en effet, elle s'allonge le long de la première composante principale, qui intègre l'essentiel de la variabilité totale (92 %), tandis que la population tunisienne s'allonge le long de la deuxième composante, qui intègre 5 % de la variabilité. Les résultats de Brunet et al. (2007) ainsi que l'étude bibliographique qu'ils ont réalisée montrent que les prédictions PIR des propriétés des sols sont plus précises sur les populations d'échantillons homogènes que sur les populations hétérogènes (à condition que l'homogénéité ne soit pas excessive, car il faut une variabilité minimale pour construire un étalonnage, cf. Van Groenigen et al., 2003) ; cela contribuerait à expliquer les moins bonnes prédictions sur la population de France.

Figure 6. ACP sur les spectres PIR des échantillons < 0,2 mm de l'ensemble des deux populations ; projections sur les plans formés par les composantes principales (CP) 1 et 2, et 2 et 3 (contribuant respectivement pour 92 %, 5 % et 1 % de la variabilité totale).



Le domaine PIR permet de meilleures prédictions que le domaine MIR pour la population tunisienne mais c'est plutôt le contraire pour la population française, ce qui est troublant également. Plusieurs travaux de la littérature rapportent de meilleures prédictions des propriétés des sols par MIR que par PIR, et il y a une tendance à considérer que c'est un résultat général (Reeves et al., 2001, 2002 ; McCarty & Reeves, 2006 ; Viscarra Rossel et al., 2006 ; Igne et al., 2010 ; Xie et al., 2011). Ce résultat est attribué à la plus grande richesse informative du domaine MIR, concernant en particulier la matière organique du sol (McCarty et al., 2002) ; la comparaison entre spectres PIR et MIR montre clairement la richesse en pics des seconds, par rapport aux premiers (Figure 7) ; les spectres PIR consistent en harmoniques et combinaisons de vibrations fondamentales absorbant dans le domaine MIR, avec d'importants chevauchements, rendant difficile l'assignation de pics particuliers à des groupes chimiques (Viscarra Rossel et al., 2006 ; Reeves, 2010). Il y a donc une croyance dans le fait que le domaine MIR permet des prédictions plus précises que le domaine PIR, même si certains des auteurs précédemment cités ont parfois mieux prédit certaines variables par PIR que par MIR (Reeves et al., 2001 ; Igne et al., 2010). Il faut toutefois noter que les travaux cités concernent des sols des régions tempérées, et que les choses sont moins claires pour les sols des régions tropicales et subtropicales, sur lesquels différents auteurs ont obtenu des prédictions plus précises avec PIR qu'avec MIR pour certaines variables ou jeux d'échantillons (Madari et al., 2005, 2006 ; Shao & He, 2011), ou de manière plus systématique (Rabenarivo et al., soumis). Il est possible que la minéralogie puisse expliquer ces performances relatives des deux domaines spectraux dans les sols des régions tempérées et tropicales. En effet, les minéraux ont une signature beaucoup plus marquée dans le MIR que dans le PIR, ce dernier domaine contenant principalement de l'information sur les composés organiques et les hydroxyles (Reeves et al., 2001 ; Viscarra Rossel et al., 2006 ; Reeves, 2010). Cette forte signature des minéraux dans le MIR pourrait constituer une gêne dès lors qu'on s'intéresse à des propriétés du sol liées à la matière organique. Considérant que MIR surpasse souvent PIR dans les sols des régions tempérées et que PIR surpasse souvent MIR dans les sols des régions tropicales, on peut formuler l'hypothèse que certains minéraux abondants dans les sols tropicaux et rares dans les sols tempérés gênent les prédictions par MIR de propriétés liées à la matière organique du sol. On peut en particulier penser aux sesquioxides de fer et d'aluminium, sachant par exemple que les oxydes métalliques absorbent dans les régions $1020-970\text{ cm}^{-1}$ (quand plus d'un atome d'oxygène est lié à un atome métallique) et $1100-825\text{ cm}^{-1}$ (quand ils contiennent une double liaison entre métal et oxygène) tandis que les sucres absorbent dans les régions $1080-1030$ et $960-730\text{ cm}^{-1}$, et les polysaccharides dans la région $1170-950\text{ cm}^{-1}$ (Stevenson, 1994 ; Socrates, 2001) ; la proximité voire des chevauchements entre ces régions peuvent faire obstacle à la prédiction par MIR de propriétés liées aux sucres dans les sols contenant des oxydes métalliques. La minéralogie des sols tunisiens considérés ici n'a pas été étudiée précisément, mais certains d'entre eux au moins sont riches en oxydes métalliques (sols fersiallitiques par exemple), ce qui pourrait expliquer que le domaine PIR y soit plus intéressant que le domaine MIR, comme pour les sols tropicaux.

Figure 7. Spectres moyens PIR et MIR des 102 échantillons < 0,2 mm de la population de France (absorbance brute, sans prétraitement mathématique, i.e. None01).



3.4. Déterminants des prédictions par spectrométrie PIR et MIR

3.4.1. Prédictions indirectes ou directes ?

Le fait que la précision des prédictions de la respiration et de la protection de C par spectrométrie infrarouge augmente avec la précision de la prédiction de Corg pourrait laisser soupçonner que respiration et protection sont prédites indirectement via leur corrélation avec Corg, qui est bien prédit en général. L'observation des R^2 montre toutefois que respiration et protection de C sont insuffisamment corrélées avec Corg en général pour permettre une prédiction indirecte, comme en témoigne le Tableau 3 pour la Tunisie. Par exemple, le coefficient de détermination entre respiration en 21 jours à 18°C du sol broyé (exprimée en fonction du poids de sol) et Corg est de 0,81 alors que cette variable est prédite par PIR avec $R^2 > 0,9$ (avec les prétraitements les plus appropriés).

Tableau 3. Comparaison entre le meilleur R^2 des prédictions à partir des spectres PIR ou MIR de la respiration et de la protection de C et le coefficient de détermination R^2 entre ces variables et Corg, pour la population d'échantillons de Tunisie.

	R ² avec Corg	R ² max			
		PIR 0,2	PIR 2	MIR 0,2	MIR 2
Corg	1,00	0,98	0,97	0,96	0,95
Nt	0,86	0,96	0,95	0,98	0,92
Resp7j sol broyé à 18°C	0,81	0,93	0,92	0,83	0,77
Resp7j sol broyé à 28°C	0,85	0,95	0,90	0,92	0,85
Resp7j sol tamisé à 18°C	0,75	0,91	0,88	0,82	0,80
Resp7j sol tamisé à 28°C	0,82	0,93	0,88	0,85	0,81
Resp21j sol broyé à 18°C	0,83	0,91	0,91	0,83	0,82
Resp21j sol broyé à 28°C	0,80	0,93	0,88	0,89	0,88
Resp21j sol tamisé à 18°C	0,70	0,89	0,85	0,71	0,77
Resp21j sol tamisé à 28°C	0,83	0,94	0,91	0,87	0,83
Protection de C 7j à 18°C	0,64	0,84	0,76	0,67	0,65
Protection de C 7j à 28°C	0,74	0,85	0,78	0,77	0,76
Protection de C 21j à 18°C	0,62	0,79	0,76	0,71	0,67
Protection de C 21j à 28°C	0,42	0,57	0,58	0,55	0,54

L'hypothèse de prédictions indirectes de la respiration et de la protection de C via leurs corrélations avec Corg apparaissant peu possible ici, on peut s'intéresser aux déterminants possibles de prédictions directes. Une manière d'identifier les déterminants des prédictions de propriétés d'échantillons à partir de leur spectres PIR ou MIR consiste à examiner quelles sont les longueurs d'ondes contribuant fortement aux prédictions (coefficients de régression élevés), et quelles molécules ou groupes chimiques sont assignés à ces longueurs d'ondes par la littérature. Brunet et al. (2009) ont ainsi observé qu'une région contribuant fortement à la prédiction par PIR de la concentration en chlordécone de sols de la Martinique était assignée à une harmonique de la vibration d'élongation de la liaison C-Cl ; la molécule de chlordécone contenant dix liaisons C-Cl (sa formule est $C_{10}Cl_{10}O$), cela leur a permis de montrer que malgré son très faible niveau (quelques ppm), la concentration en chlordécone était prédite directement, et non grâce à son éventuelle corrélation avec un autre constituant plus abondant. Dans la présentation qui suit, l'assignation des groupes chimiques aux régions spectrales est réalisée sur la base des travaux de Workman & Weyer (2008) pour le PIR et de Socrates (2001) pour le MIR, en l'absence d'autre citation.

3.4.2. Déterminants des prédictions sur les échantillons de Tunisie

Pour la population d'échantillons de Tunisie étudiée ici, la Figure 8 présente les coefficients de régression des modèles de prédictions de la respiration du sol broyé (< 0,2 mm) ou tamisé (< 2 mm) à 18 ou 28°C et de la protection de C à 18 ou 28°C, mesurées sur 21 jours et exprimées en fonction du sol total, en fonction de l'absorbance brute à chaque longueur d'ondes

PIR des échantillons broyés avant incubation ; les coefficients de régression sont également présentés pour Corg. La Figure 9 est homologue mais pour le domaine MIR. Les coefficients de régression des modèles de prédiction de la vulnérabilité de la protection de C au réchauffement ne sont pas présentés car cette variable est mal prédite et examiner les déterminants de sa prédiction n'a guère de sens.

Les spectres bruts considérés ici (i.e. None01) ne sont pas nécessairement ceux qui permettent les meilleures prédictions ; ce sont toutefois les plus faciles à interpréter, puisque un coefficient de régression élevé respectivement positif ou négatif signifie que le groupe chimique assigné à cette région spectrale a une forte contribution positive ou négative dans la propriété prédite. Les coefficients de régression de modèles de prédiction construits avec des spectres prétraités sont délicats à interpréter, par exemple lorsque des spectres dérivés (notés 14) sont utilisés, puisque les coefficients de régression élevés correspondent alors aux zones de spectre brut à forte pente. Etudier les déterminants des modèles construits à partir des spectres d'absorbance brute est pertinent ici puisque la plupart des propriétés considérées sont bien prédites ainsi (sauf la protection à 28°C). On considère respiration et protection exprimées en fonction du sol total plutôt que de Corg car elles sont généralement mieux prédites. De même, on considère les prédictions obtenues à partir des spectres de sol < 0,2 mm plutôt que < 2 mm car elles sont souvent plus précises.

3.4.2.1. Déterminants des prédictions par PIR sur les échantillons de Tunisie (Figure 8)

Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la respiration du sol broyé à 18°C sur 21 jours sont :

- positivement et très fortement, la région 1710-1720 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques ;
- négativement et plus faiblement, les régions 1650 nm et 1830-1870 nm, pouvant être assignées respectivement aux organohalogénés et aux organochlorés.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la respiration du sol tamisé à 18°C sont :

- positivement et très fortement, la région 2110-2140 nm, assignée aux polyamides (protéines) et aux lipides ;
- négativement et fortement, la région 1875-1880 nm, assignable aux organochlorés.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la respiration du sol broyé à 28°C sont :

- positivement et très fortement, la région 1740-1770 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques (vers 1760 nm) et aromatiques (vers 1740 et 1770 nm) ;
- positivement et plus faiblement, la région 2110-2140 nm, assignée aux polyamides (protéines) ;
- négativement et très fortement, la région 1860-1870 nm, assignée aux organochlorés ; plus faiblement, la région 1640-1650 nm, assignable aux organohalogénés.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la respiration du sol tamisé à 28°C sont :

- positivement, la région 1700-1770 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques et aromatiques et aux amines et protéines, et la région 2110-2130 nm, assignée aux polysaccharides et polyamides ;
- négativement, les régions 1650 et 1860-1870 nm, attribuées respectivement aux organohalogénés et organochlorés.

En résumé, ces résultats sur les prédictions par spectrométrie PIR suggèrent que la respiration du sol :

- est associée à la présence de substrats organiques facilement minéralisables, composés organiques aliphatiques à 18°C mais aliphatiques et aromatiques à 28°C, de polysaccharides également ;
- est associée à la présence de protéines, qui traduit la richesse du sol en composés azotés et/ou la présence de microorganismes (en phase dormante puisque les spectres ont été acquis sur sol sec) ;
- est contrariée par la présence de composés organochlorés, et plus largement organohalogénés, qui sont des produits de synthèse souvent toxiques utilisés en particulier comme phytosanitaires.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la protection de C à 18°C sont (Figure 8) :

- positivement et très fortement, la région autour de 1710 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques ;
- négativement et très fortement, la région 1840 nm, assignable aux organochlorés.

Les régions contribuant le plus à la prédiction (médiocre) par PIR de la protection de C à 28°C sont :

- positivement, la région 2130-2140 nm, assignée aux polyamides/protéines et lipides ;
- négativement, la région 1430-1440 nm, assignée aux amides primaires, amines aromatiques et composés organiques aliphatiques, et la région 1880 nm, peu documentée, assignable aux organochlorés.

En résumé, la protection de C apparaît ainsi :

- associée, à 18°C, à la présence de composés organiques aliphatiques, probablement en relation avec la disponibilité en substrats facilement minéralisables ;
- associée, à 28°C, à la présence de protéines (et lipides), qui expriment la richesse du sol en composés azotés et/ou un potentiel de développement microbien ; l'influence négative des amines aromatiques, des amides et des composés organiques aliphatiques, plus difficile à interpréter, pourrait résulter d'artefacts de calcul (par exemple pour pondérer des contributions positives trop fortes de régions assignées aux mêmes familles de composés), mais peut aussi être liée à l'imprécision relative de la prédiction de la protection à 28°C donc de l'identification de ses déterminants ;
- contrariée, aux deux températures par la présence d'organochlorés ; l'effet négatif de ces composés sur la protection de C suggère qu'ils limitent plus fortement la respiration du sol broyé que du sol tamisé, ce qui est cohérent avec la possibilité que les agrégats 0,2-2 mm contiennent des habitats protégés des biocides mais où la consommation de substrats organiques soit possible (mésopores).

Par comparaison, on note que de nombreuses régions ont une contribution notable à la prédiction de Corg par PIR, ce qui est logique compte tenu de la diversité des composés organiques du sol ; les plus fortes régions contributives sont les suivantes (Figure 8) :

- positivement, les régions autour de 1666 nm, assignée aux composés organiques aromatiques, autour de 1694 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques, et 2120-2130 nm, assignée aux polyamides, protéines, et aux polysaccharides ;
- négativement, les régions 1610-1640 nm, attribuée aux polyamides, protéines et composés organiques aliphatiques, et autour de 2050 nm, assignée aux amides, polyamides, protéines, ARNases ; ces contributions négatives sont délicates à interpréter, et pourraient résulter d'artefacts de calcul (pour pondérer des contributions positives trop fortes de composés similaires).

On peut remarquer que les régions spectrales contribuant fortement à la prédiction de Corg ne sont pas nécessairement les mêmes que celles contribuant à la prédiction de la respiration et de la protection de C, ce qui confirme que ces dernières ne sont pas prédites indirectement via leur corrélation avec Corg (cf. 3.4.1)

3.4.2.2. Déterminants des prédictions par MIR sur les échantillons de Tunisie (Figure 9)

Les graphes présentant les coefficients de régression de la respiration et de la protection de C en fonction de l'absorbance dans le MIR des sols < 0,2 mm comportent une partie en zigzags verticaux au-delà de 1000 cm^{-1} , difficilement exploitable.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par MIR de la respiration du sol broyé à 18°C sur 21 jours sont :

- positivement, une bande à 1735 cm^{-1} , assignée aux acides carboxyliques aliphatiques saturés, et une bande à 1492 cm^{-1} , assignée aux amines ;
- négativement, une bande à 1800 cm^{-1} assignée aux carbonates.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par MIR de la respiration du sol tamisé à 18°C sont :

- positivement et fortement, une bande à 2920 cm^{-1} , assignée aux composés organiques aliphatiques (Janik et al., 2007 ; D'Acqui et al., 2010) et aux acides carboxyliques aliphatiques saturés, et une autre bande plus large à 2800-2700 cm^{-1} , également assignée aux acides carboxyliques ;
- négativement, deux régions assignées aux carbonates, à 2520 et 1800 cm^{-1} , la seconde contribuant plus fortement que la première.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par MIR de la respiration du sol broyé à 28°C sont :

- positivement et fortement, à 1730 cm^{-1} une bande assignée aux acides carboxyliques aliphatiques saturés, et plus modérément, une bande à 2670 cm^{-1} également assignée aux acides carboxyliques ;
- négativement, une bande à 1790 cm^{-1} assignée aux carbonates.

Figure 8. Pour la population de Tunisie, coefficients de régression des modèles de prédiction de Corg, de la respiration et de la protection de C en 21 jours (en $\mu\text{C-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{sol}$) en fonction de l'absorbance brute dans le PIR des échantillons broyés avant incubation.

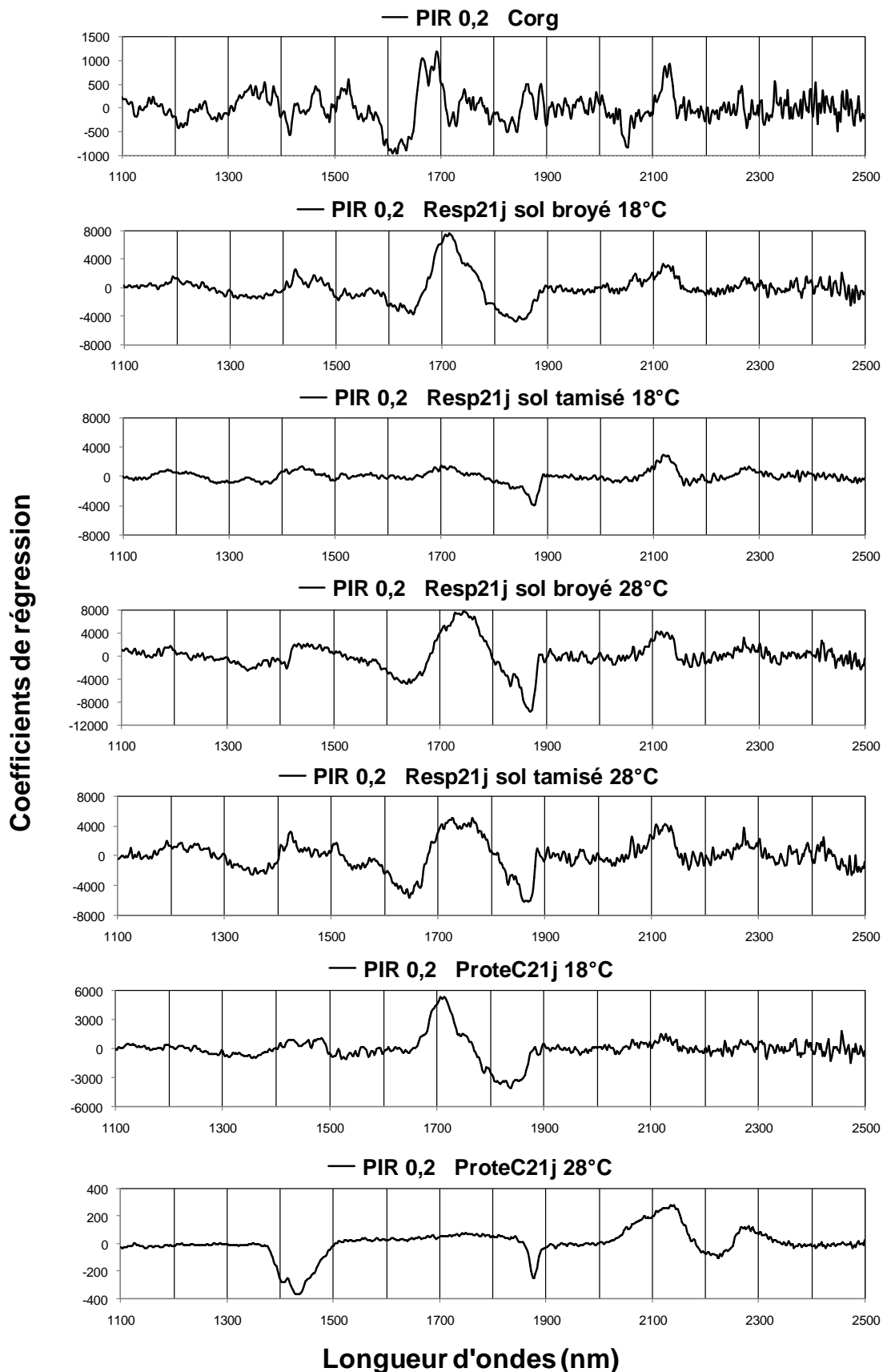
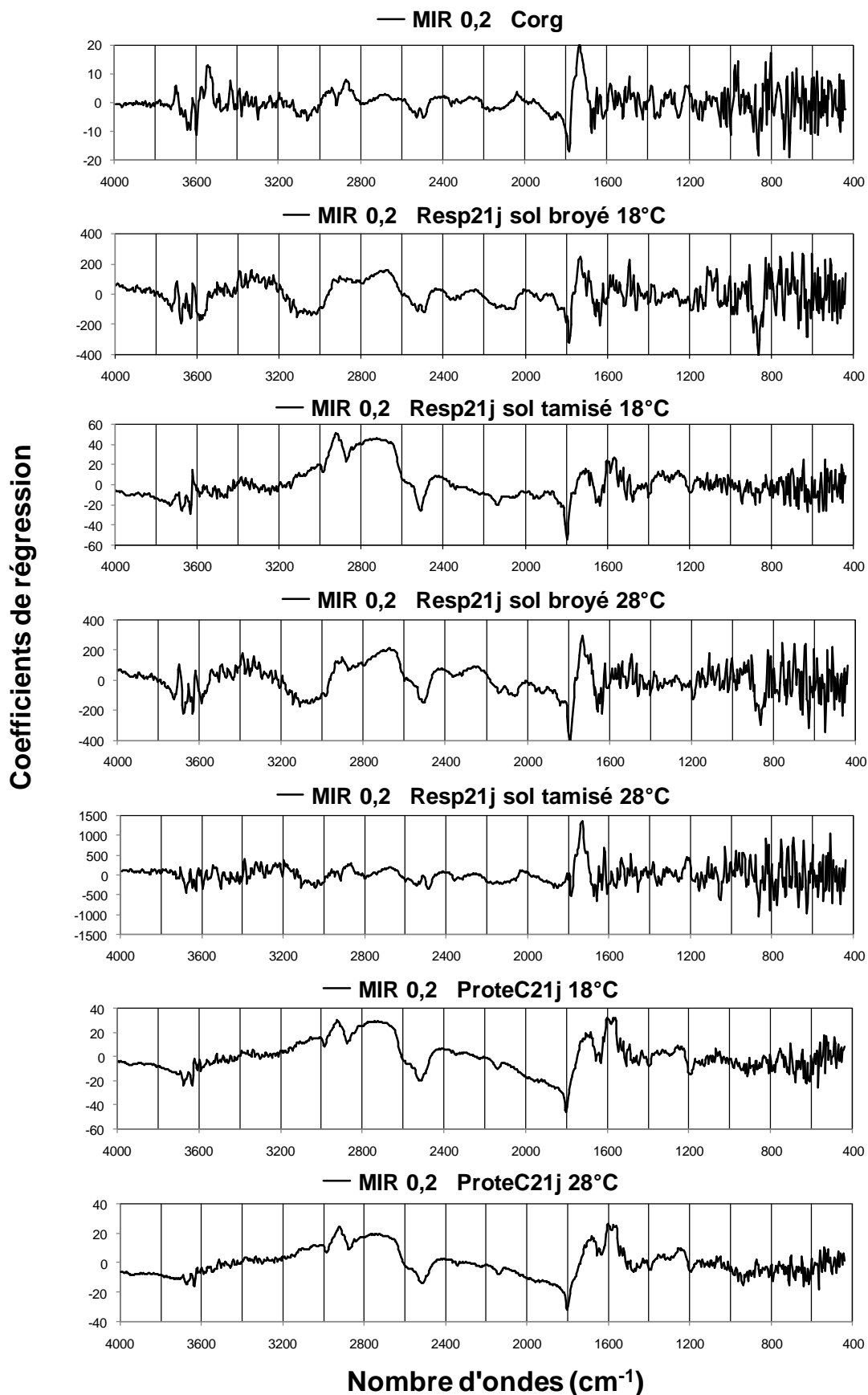


Figure 9. Pour la population de Tunisie, coefficients de régression des modèles de prédiction de Corg, de la respiration et de la protection de C en 21 jours (en $\mu\text{gC-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{sol}$) en fonction de l'absorbance brute dans le MIR des échantillons broyés avant incubation.



Les régions contribuant le plus à la prédiction par MIR de la respiration du sol tamisé à 28°C sont :

- positivement et très fortement, une bande à 1732 cm^{-1} assignée aux acides carboxyliques aliphatiques saturés, et plus modérément, une bande à 1624 cm^{-1} assignée aux amines primaires et peut-être aux composés aromatiques ;
- négativement, une bande à 1790 cm^{-1} assignée aux carbonates, et deux bandes proches à 1680 et 1660 cm^{-1} assignées aux amides et aux acides carboxyliques aliphatiques.

En résumé, ces résultats montrent que les prédictions par spectrométrie MIR de la respiration du sol sont liées :

- positivement, à la présence d'acides carboxyliques, en particulier aliphatiques saturés, et plus largement, de composés organiques aliphatiques, qu'on peut, comme pour les prédictions par PIR, mettre en relation avec la disponibilité en substrats facilement minéralisables ;
- positivement mais dans une moindre mesure, à la présence d'amines, traduisant la richesse du sol en composés azotés ;
- négativement, à la présence de carbonates, ce qui suggère que les carbonates contribuent peu à l'émission de gaz carbonique durant l'incubation des sols tunisiens étudiés ; on considère souvent que les carbonates contribuent à l'émission de gaz carbonique dans les sols carbonatés (Lal & Kimble, 2000), mais les modèles de dissolution-échange impliquant carbonates, bicarbonates et gaz carbonique montrent que les carbonates peuvent également être des pièges à gaz carbonique (tant que la solution du sol n'est pas saturée en bicarbonates ; Liu & Zhao, 1999).

Les régions contribuant le plus à la prédiction par MIR de la protection de C à 18°C sont :

- positivement et fortement, une bande vers 2930 cm^{-1} , assignée aux composés organiques aliphatiques (Janik et al., 2007 ; D'Acqui et al., 2010) et aux acides carboxyliques aliphatiques saturés, et autre bande plus large à $2790\text{-}2680\text{ cm}^{-1}$, également assignée aux acides carboxyliques ;
- positivement et fortement, une bande à $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ assignée aux amines primaires ;
- négativement, deux bandes assignées aux carbonates, l'une marquée à 1800 cm^{-1} et l'autre plus faiblement à 2510 cm^{-1} , ainsi que deux bandes à 3680 et 3640 cm^{-1} , assignées à l'eau.

Les mêmes régions contribuent à la prédiction par MIR de la protection de C à 28°C. La bande vers 1680 cm^{-1} , assignée aux amides secondaires, a une contribution positive proportionnellement plus forte qu'à 18°C.

Les mêmes types de composés contribuent à la prédiction par MIR de la respiration et de la protection de C, et malgré des poids contributifs différents selon la variable prédite, il est difficile de discriminer des composés qui contribuent plus à la respiration qu'à la protection, et inversement.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par MIR de Corg sont :

- positivement et fortement, une bande à 1735 cm^{-1} , assignée aux acides carboxyliques aliphatiques saturés, et plus faiblement, une bande vers 3550 cm^{-1} , assignable à l'eau ;
- négativement, une bande à 1789 cm^{-1} , assignée aux carbonates.

Comme pour le domaine PIR, on peut noter que les régions qui contribuent fortement aux prédictions par MIR ne sont pas nécessairement les mêmes pour Corg et pour la respiration et la protection de C, ce qui confirme l'absence de prédiction indirecte de ces dernières via leur corrélation avec Corg (cf. 3.4.1).

3.4.3. Déterminants des prédictions sur les échantillons de France

L'analyse homologue des déterminants des prédictions par spectrométrie PIR et MIR de la respiration et de la protection de C dans les sols de la population de France est moins intéressante car ces variables sont prédites peu précisément ($R^2 < 0,75$). De plus, les prédictions utilisant les spectres bruts (sans prétraitement mathématique, notées None01) sont les seules dont les coefficients de régression soient commodes à interpréter en termes de déterminants des prédictions ; or pour les variables les moins mal prédites ici ($R^2_{\text{max}} \geq 0,61$), ces prédictions à partir des spectres bruts sont souvent parmi les moins bonnes (par exemple pour la respiration de J1 à J7 du sol broyé à 28°C, exprimée en fonction du sol total, cf. Tableau 2 : à partir des spectres PIR de sol broyé, $R^2 = 0,48$ avec None01 vs. $R^2_{\text{max}} = 0,68$ avec SNVD14 ; à partir des spectres PIR de sol tamisé, $R^2 = 0,49$ avec None01 vs. $R^2_{\text{max}} = 0,70$ avec D01 ; à partir des spectres MIR de sol broyé, $R^2 = 0,54$ avec None01 vs. $R^2_{\text{max}} = 0,65$ avec MSC01 ; à partir des spectres MIR de sol tamisé, $R^2 = 0,43$ avec None01 vs. $R^2_{\text{max}} = 0,62$ avec MSC14). De plus, les prétraitements donnant des résultats acceptables diffèrent entre variables intéressantes à comparer (par exemple respiration de J1 à J7 du sol

broyé à 18°C, du sol tamisé à 18°C, du sol broyé à 28°C et du sol tamisé à 28°C), ce qui rend difficile toute comparaison. Quoiqu'elles soient moins pertinentes, et concernant éventuellement des spectres prétraités et notamment dérivés, quelques interprétations sont néanmoins présentées ci-après.

3.4.3.1. Déterminants des prédictions par PIR sur les échantillons de France (Figure 10)

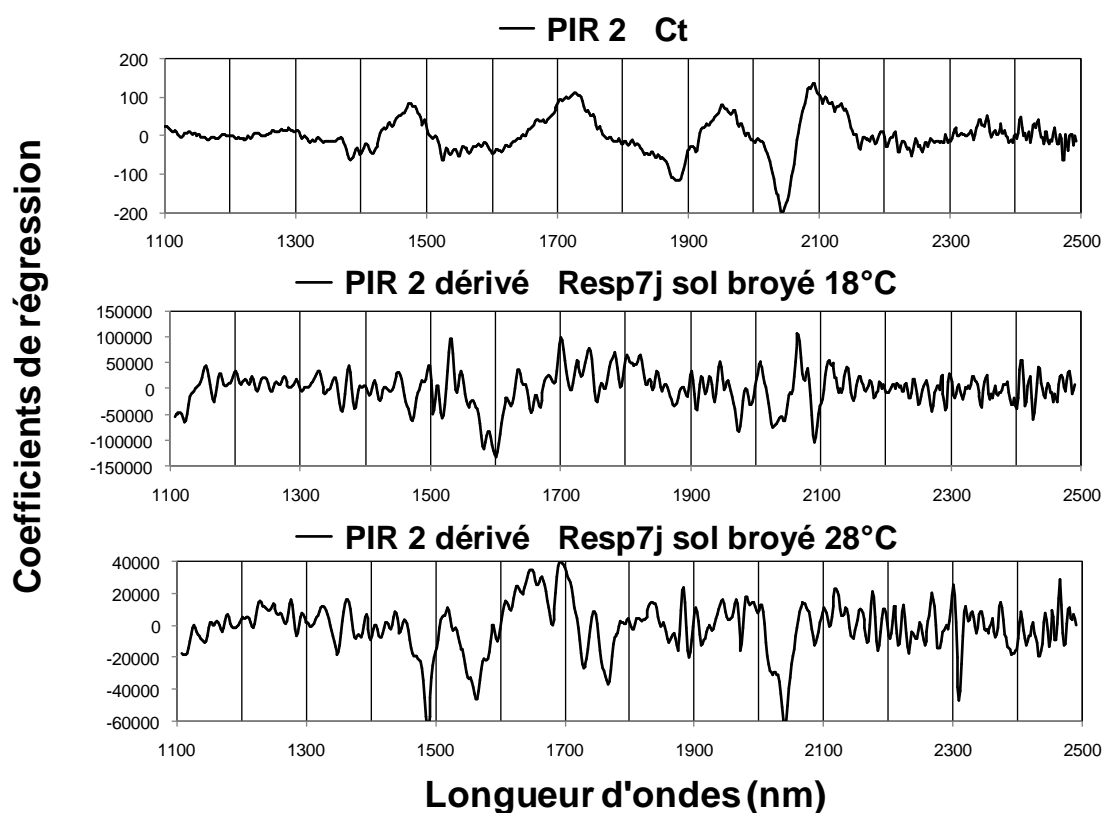
Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la respiration du sol broyé à 18°C sont (de J1 à J7, spectre dérivé) :

- positivement, les régions 2062-2068 et 1528-1534 nm, assignées aux protéines, 1698-1704 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques, et 1742-1746 nm, assignée aux composés organiques aromatiques ;
- négativement, la région 1576-1608 nm, assignée aux polyamides (protéines), et dans une moindre mesure, les régions 1972-1976 nm, assignée aux amines aromatiques, 2024-2044 nm, assignée aux amides et ARNases, et 2088-2094 nm, assignée aux protéines et/ou aux polysaccharides.

Les régions contribuant le plus à la prédiction par PIR de la respiration du sol broyé à 28°C sont (de J1 à J7, spectre dérivé) :

- positivement, la région autour de 1694 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques, et dans une moindre mesure, la région 1620-1670 nm, qui présente plusieurs pics pouvant être assignés aux composés organiques aliphatiques et aromatiques, voire aux organohalogénés ;
- négativement, les régions autour de 1486 et 2040 nm, assignées respectivement aux amines secondaires et/ou aromatiques et aux amides et protéines, et dans une moindre mesure, les régions autour de 1562 nm, assignée aux protéines, et 2310 nm, assignée aux lipides et/ou aux composés organiques aliphatiques.

Figure 10. Pour la population de France, coefficients de régression des modèles de prédiction de Corg et de la respiration en 7 jours (en $\mu\text{gC-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{sol}$) en fonction de l'absorbance dans le PIR des échantillons broyés avant incubation.



En résumé, et comme pour les sols de Tunisie, les protéines, les composés organiques aliphatiques, et dans une moindre mesure aromatiques, ont un poids important dans la prédiction par PIR de la respiration du sol ; l'influence des composés organohalogénés est moins marquée. Dans les deux cas, les modèles sont construits avec des spectres dérivés,

donc le signe du coefficient de régression ne présume pas de la contribution positive ou négative des composés chimiques correspondants, mais seulement de l'existence d'une contribution importante ; toutefois, la précision de cette information est modérée car les prédictions sur cette population d'échantillons ne sont pas précises (sauf pour les concentrations en carbone et azote). Dans les deux cas également, le fait que les coefficients de régression soient très élevés témoigne d'une faible robustesse des modèles de prédiction (un léger déplacement sur l'axe des X, en longueur d'ondes, aura des effets marqués sur la prédiction de Y, la respiration). Le grand nombre de pics monte également que les modèles ne sont pas très bien définis.

Les prédictions de la respiration du sol tamisé et de la protection de C ne sont pas suffisamment précises pour que l'interprétation des coefficients de régression soit pertinente.

Les régions contribuant le plus à la prédiction de C_t (= Corg a priori, en l'absence de carbonates) par PIR dans les sols français considérés sont les suivantes (spectre brut) :

- positivement, les régions 2090 nm, assignée aux protéines, et dans une moindre mesure 1726 nm, assignée aux composés organiques aliphatiques, 1474 nm, assignée aux protéines et/ou aux amines aromatiques, et 1952 nm, assignée aux acides carboxyliques ;
- négativement et très fortement, la région 2044 nm, peu renseignée mais assignable aux protéines et ARNases, et plus modestement, la région 1886 nm, peu renseignée mais assignable aux organochlorés ; ces contributions négatives sont délicates à interpréter, et pourraient résulter d'artefacts de calcul (pour pondérer des contributions positives trop fortes de composés similaires).

3.4.3.2. Déterminants des prédictions par MIR sur les échantillons de France (Figure 11)

Les régions du spectre MIR contribuant le plus fortement à la prédiction de la respiration du sol broyé à 18°C sont (de J1 à J7, spectre dérivé) :

- positivement et nettement, la région 1562-1558 cm^{-1} , assignée aux acides carboxyliques et/ou aux amides secondaires, dans une moindre mesure les régions 1469-1466 cm^{-1} , assignée au groupe méthylène (CH_2) des composés aliphatiques et/ou au groupe méthyle (CH_3), et 1689 cm^{-1} , assignée aux amides primaires et/ou secondaires, et secondairement les régions 2966-2927 cm^{-1} , assignée au groupe méthyle, et 2858 cm^{-1} , assignée au groupe méthylène des composés aliphatiques et/ou au groupe méthyle ;
- négativement et nettement, les régions 2842 cm^{-1} , assignée au groupe méthylène des composés aliphatiques, et 953 cm^{-1} , peut-être assignable aux oxydes métalliques, et dans une moindre mesure les régions 2912 cm^{-1} , assignable aux groupes méthyle des aromatiques et/ou méthylène des aliphatiques, 1500 cm^{-1} , assignable aux composés aromatiques, et 1049 cm^{-1} , assignable aux argiles.

Les régions du spectre MIR contribuant le plus fortement à la prédiction de la respiration du sol broyé à 28°C sont (de J1 à J7, spectre dérivé) :

- positivement et nettement, les régions 1681 cm^{-1} , assignée aux amides primaires et/ou secondaires, et 1531 cm^{-1} , également assignée aux amides secondaires ; plus modestement, les régions 2920-2915 cm^{-1} , assignée aux groupes méthyle des aromatiques et/ou méthylène des aliphatiques, et 2850 cm^{-1} , assignée au groupe méthylène des aliphatiques ;
- négativement et nettement, la région 1616 cm^{-1} , assignée aux acides carboxylique et/ou aux amines, et plus modestement, les régions 1489-1477 cm^{-1} , assignée aux aromatiques et/ou au méthylène des aliphatiques, et 2350-2340 cm^{-1} , assignée aux amines.

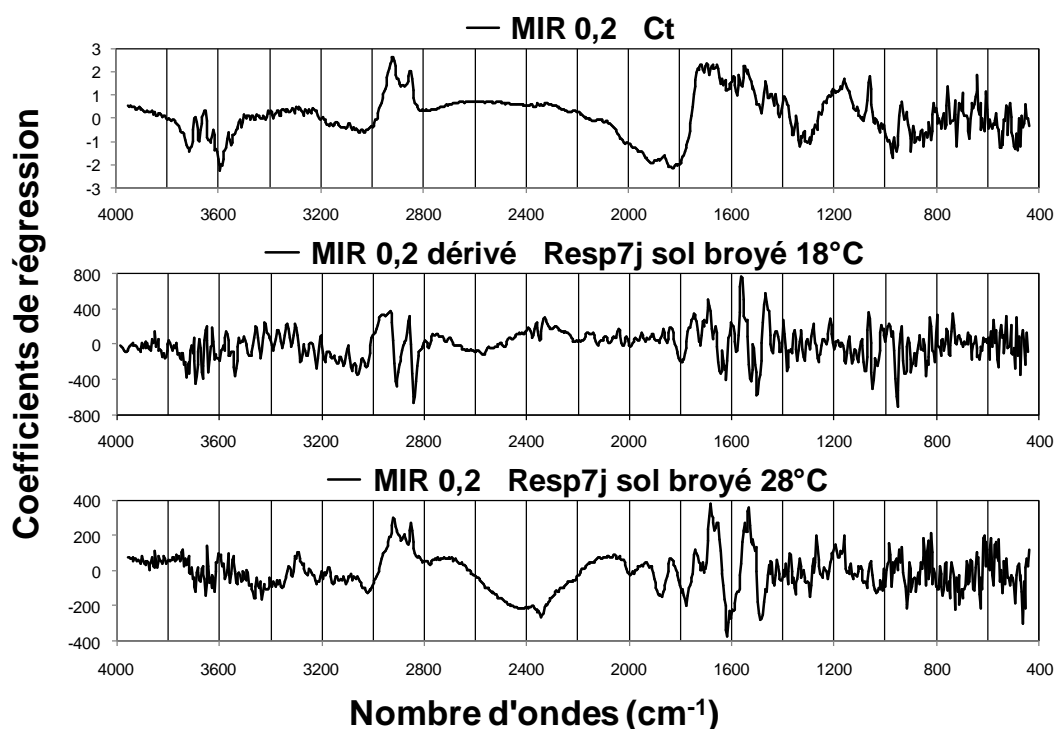
En résumé, pour les sols de France considérés, les groupes chimiques qui paraissent les plus impliqués dans la prédiction par MIR de la respiration des échantillons broyés sont d'abord les amides, les acides carboxyliques, les composés organiques aliphatiques, puis les composés aromatiques et les amines, et dans une moindre mesure les argiles et les oxydes métalliques. Comme précédemment, l'interprétation porte sur des modèles construits avec des spectres dérivés, donc le signe du coefficient de régression ne présume pas de la contribution positive ou négative des composés chimiques correspondants, mais seulement de l'existence d'une contribution importante ; toutefois, la précision de cette information est modérée car les prédictions sur cette population d'échantillons ne sont pas précises (sauf pour les concentrations en carbone et azote). Néanmoins les coefficients de régression sont moins élevés que dans le cas des prédictions utilisant les spectres PIR, ce qui témoigne d'une grande robustesse des modèles de prédiction (une légère incertitude en X, sur les longueurs d'ondes, aura moins d'effet sur Y, la respiration) ; de plus, quelques pics émergent nettement, ce qui témoigne que les modèles sont mieux définis que ceux utilisant les spectres PIR.

Les prédictions de la respiration du sol tamisé et de la protection de C ne sont pas suffisamment précises pour que l'interprétation des coefficients de régression soit pertinente.

Pour information, les régions du spectre MIR contribuant le plus fortement à la prédiction de C_t (= Corg en l'absence de carbonates ; spectre brut) sont :

- positivement et nettement, les régions $2927-2916\text{ cm}^{-1}$, assignée aux groupes méthyle des aromatiques et/ou méthylène des aliphatiques, $1720-1650\text{ cm}^{-1}$, assignée aux amides primaires et secondaires, et $1550-1547\text{ cm}^{-1}$, assignée aux amides secondaires ; plus modestement, les régions $2854-2850\text{ cm}^{-1}$, assignée au groupe méthylène des aliphatiques, 1160 cm^{-1} , assignée aux acides carboxyliques, et 1060 cm^{-1} , assignée aux argiles ;
- négativement et nettement, les régions 3595 cm^{-1} , assignable aux argiles ou à l'eau, et $1836-1824\text{ cm}^{-1}$ (et plus largement $1848-1801\text{ cm}^{-1}$), assignable aux carbonates, ce qui est surprenant dans ces sols acides.

Figure 11. Pour la population de France, coefficients de régression des modèles de prédiction de Corg et de la respiration en 7 jours (en $\mu\text{C-CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{ sol}$) en fonction de l'absorbance dans le MIR des échantillons broyés avant incubation.



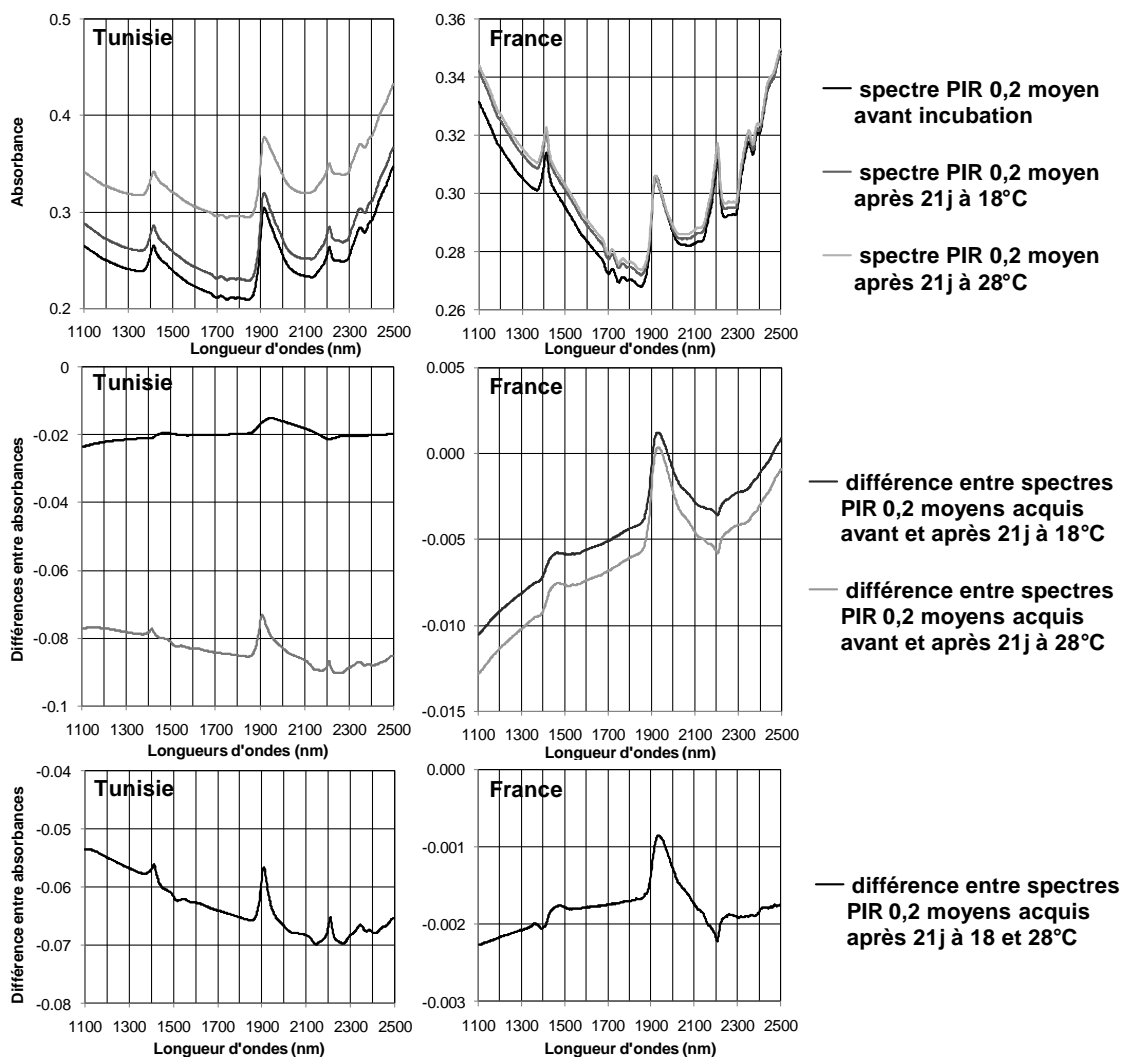
3.4.4. Conclusion sur l'examen des coefficients de régression des modèles de prédiction

L'examen des régions spectrales ayant un poids important dans les modèles de prédiction de la respiration et de la protection de C permet une identification apparemment pertinente des groupes chimiques concernés par ces processus. Ainsi, la respiration du sol paraît favorisée par sa richesse en composés azotés, et par sa richesse en composés organiques aliphatiques, à 18 et 28°C, et aromatiques, surtout à 28°C (les substrats aliphatiques, relativement labiles, sont utilisés plus rapidement à 28°C, et les microorganismes se tournent ensuite vers des substrats aromatiques, plus récalcitrants). La protection de C apparaît également favorisée par la richesse du sol en composés aliphatiques et azotés. En revanche, l'influence des organohalogénés, en particulier des organochlorés, apparaît défavorable à la respiration et à la protection de C (le groupe des organochlorés inclut de nombreux pesticides dont certains interdits en France mais sans doute pas encore en Tunisie). La richesse en carbonates semble également défavorable à la respiration et à la protection de C organique (à l'échelle de temps considérée), ce qui n'est pas contradictoire avec ce que l'on sait des dynamiques de dissolution-échange impliquant carbonates, bicarbonates et gaz carbonique dans les sols (Liu & Zhao, 1999) ; d'ailleurs la spectrométrie infrarouge pourrait peut-être permettre d'appréhender différemment la question difficile du rôle des carbonates dans les flux de gaz carbonique.

3.5. Caractérisation spectrométrique du changement de composition des échantillons pendant les incubations

La comparaison entre spectres acquis avant et après incubation renseigne théoriquement sur le changement de composition des échantillons pendant les incubations, en particulier composés minéralisés et néoformés. L'approche présente toutefois des incertitudes car les conditions expérimentales ne sont pas nécessairement identiques aux différentes dates d'acquisition des spectres, température en particulier, ce qui peut se traduire par de légères variations d'absorbance (pour un échantillon complètement identique). L'analyse quantitative des spectres (chimiométrie) palie généralement ce type d'aléa en prétraitant les spectres (par exemple centrage, dérivation, etc.), ce qui, entre autres intérêts, homogénéise les spectres ; mais ces procédures de traitement du signal n'ont pas été mises en œuvre dans la présente étude de comparaisons entre spectres acquis avant et après incubation car cette approche lourde s'en serait trouvée encore alourdie, et les quelques tests réalisés ne se sont guère avérés probants.

Figure 12. Spectres PIR moyens des sols broyés de la population de Tunisie avant ou après incubation à 18 ou 28°C, et différences deux-à-deux entre ces spectres.



Cette approche de comparaison entre spectres acquis à différentes dates d'incubations n'a guère été mise en œuvre jusqu'ici et a donc un caractère nettement exploratoire. Elle a été réalisée sur les deux populations d'échantillons, Tunisie et France, pour les deux gammes spectrales, PIR et MIR, sur sol broyé à 0,2 mm et sec ; le spectre moyen acquis après incubation a été soustrait du spectre moyen acquis avant incubation, et on a recherché les composés chimiques assignés aux pics de ce "spectre différence". On a fait a priori l'hypothèse que l'échantillon s'était appauvri en composés assignés aux régions spectrales marquées par un pic vers le haut (ces composés étaient plus concentrés avant qu'après), et s'est appauvri en composés assignés aux régions spectrales marquées par un pic vers le bas ; mais compte tenu de possibles variations d'absorbance pour un échantillon identique selon les conditions expérimentales ("shifts", mentionnés ci-dessus, cf. spectres bruts en haut de la Figure 12), il est possible qu'on puisse seulement conclure à un changement dans la concentration d'un constituant, sans pouvoir statuer sur le sens de ce changement (appauvrissement ou enrichissement).

3.5.1. Spectres PIR des populations d'échantillons de Tunisie et de France (Figure 12)

De manière très générale, les spectres d'absorbance PIR bruts de sol montrent deux pics principaux vers 1400 et 1900 nm, assignés à l'eau, et souvent un troisième pic vers 2200 nm, assigné aux argiles ; c'est en particulier le cas pour les spectres moyens de Tunisie et France avant et après incubation à 18 ou 28°C. Les pics plus ou moins nets qui apparaissent sur les différences entre spectres moyens de sol broyé avant vs. après incubation et après incubation à 18 vs. 28°C sont également dans ces régions, et ne sont donc pas très informatifs. Les spectres différences montrent parfois de légers décalages latéraux de ces pics (par exemple pour les échantillons de France, le pic vers 1900 nm se décale un peu vers la droite sur les spectres différences, par rapport aux spectres bruts) ; il est probable que ces décalages témoignent moins de changements de composition des échantillons (décalage vers 1930 nm lié à un appauvrissement en polysaccharides) que de changements physiques des conditions d'absorption et de diffusion de la lumière dans les échantillons.

3.5.2. Spectres MIR de la population d'échantillons de Tunisie (Figure 13)

Pour les échantillons de Tunisie, la différence entre spectres d'absorbance MIR bruts moyens acquis sur sol broyé (< 0,2 mm) avant et après 21 jours d'incubation à 18°C montre les pics suivants :

- négatifs à 3695 et 3622-3614 cm^{-1} , pics assignables à l'eau ;
- négatifs à 2519-2511 et 1797-1794 cm^{-1} , régions assignées aux carbonates, ce qui pourrait témoigner d'un enrichissement de l'échantillon en carbonates pendant l'incubation ;
- négatif à 1604 cm^{-1} , région difficile à interpréter car de nombreux types de molécules y vibrent (composés aromatiques, amines, acides carboxyliques, amides primaires, également l'eau)
- positif à 1320-1280 cm^{-1} , région assignée aux acides carboxyliques ;
- négatif à 1053-1041 cm^{-1} , difficile à interpréter (amines primaires aliphatiques ? carbohydrates ? argiles ?) ;
- positif à 825 cm^{-1} , région assignable aux composés aromatiques (Baes & Bloom, 1989) ;
- positifs à 725 et 672 cm^{-1} , bandes assignables aux amides primaires.

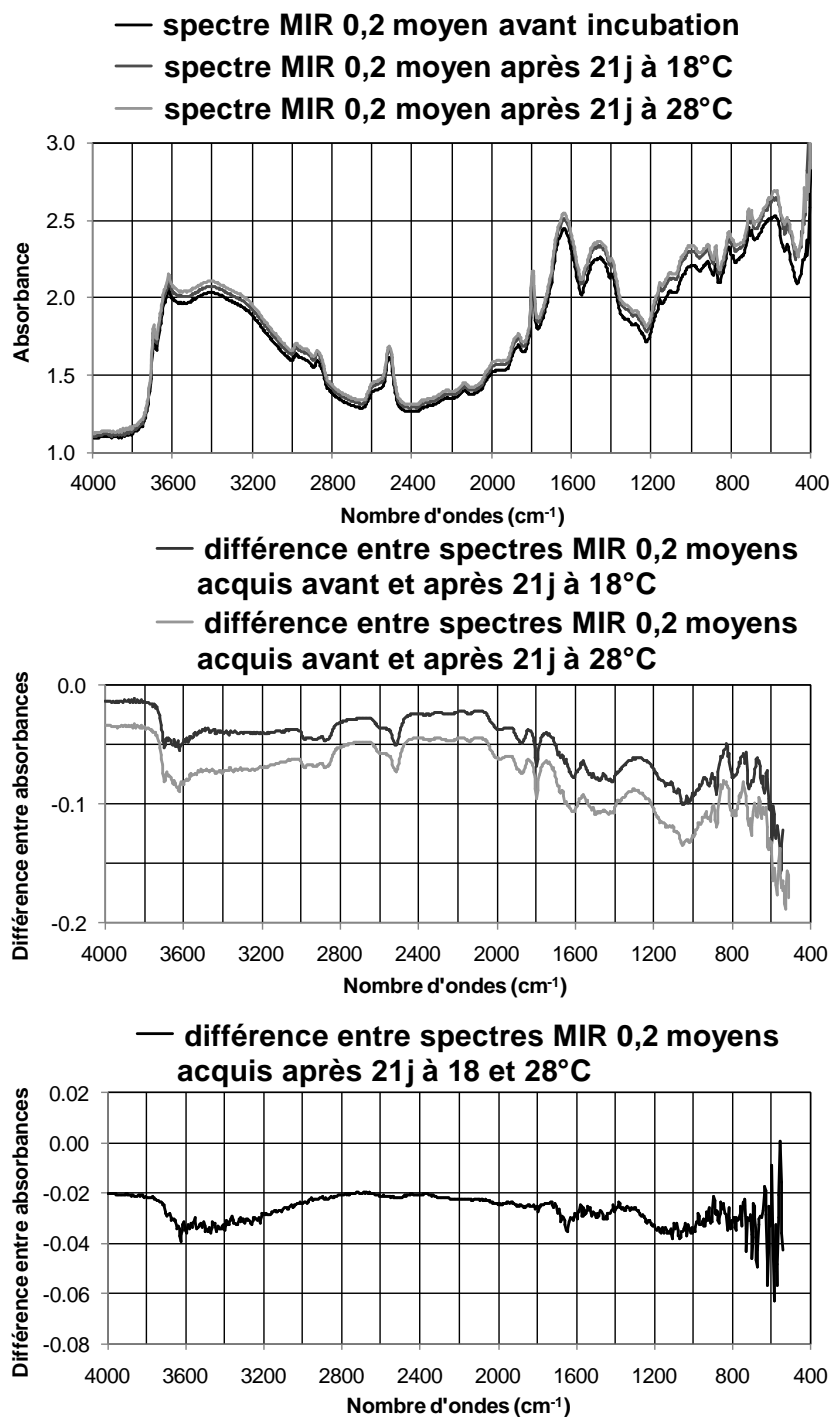
La différence entre spectres MIR moyens acquis sur sol broyé (< 0,2 mm) avant et après 21 jours d'incubation à 28°C montre les mêmes pics que ci-dessus, certains étant toutefois plus marqués :

- les pics négatifs vers 3695 et 3620 cm^{-1} , assignables à l'eau ;
- le pic négatif vers 1050 cm^{-1} , d'interprétation délicate (nombreuses molécules y vibrent).

La différence entre spectres MIR moyens acquis sur sol broyé (< 0,2 mm) après incubation à 18 et 28°C montre deux pics négatifs :

- un pic vers 3626 cm^{-1} , assignable à l'eau, ce qui pourrait suggérer que les échantillons contiennent plus d'eau après incubation à 28 qu'à 18°C, bien que dans les deux cas ils aient été séchés ;
- un pic négatif à 1651 cm^{-1} , assigné aux amides secondaires, dont la concentration serait donc plus importante après incubation à 28 qu'à 18°C, ce qui pourrait témoigner de l'augmentation de la biomasse microbienne avec la température (sur 21 jours).

Figure 13. Spectres MIR moyens des sols broyés de la population de Tunisie avant ou après incubation à 18 ou 28°C, et différences deux-à-deux entre ces spectres.



3.5.3. Spectres MIR de la population d'échantillons de France (Figure 14)

Pour les échantillons de France, la différence entre spectres d'absorbance MIR bruts moyens acquis sur sol broyé (< 0,2 mm) avant et après 21 jours d'incubation à 18°C montre les pics suivants :

- à 3695, 3676 et 3656 cm^{-1} , une série de pics négatifs constituant une bande nette assignable à l'eau ;
- à 3483-3375 cm^{-1} , un bombement positif assignable aux amides et/ou amines ;
- vers 2924 et 2850 cm^{-1} , deux petits pics négatifs nets assignables aux composés organiques aliphatiques ;
- à 2320-2050 cm^{-1} , un bombement positif peu marqué assignable aux acides aminés ;
- un petit pic négatif et net à 1871 cm^{-1} , assigné aux anhydrides cycliques d'acides carboxyliques ;
- un pic négatif un peu plus marqué à 1605 cm^{-1} , assignable aux acides carboxyliques, et dans une moindre mesure, aux amines, amides et composés aromatiques ;
- un pic négatif net à 1423 cm^{-1} , assignable à divers groupes chimiques : composés organiques aliphatiques, carbohydrates, acides carboxyliques, divers composés phosphorés ;
- un pic négatif profond à 1180-1157 cm^{-1} , assignables aux polysaccharides (Stevenson, 1994), à divers composés phosphorés, aux esters aliphatiques saturés ;
- un pic positif marqué à 849-845 cm^{-1} et un autre négatif marqué également à 791 cm^{-1} , tous deux assignables à divers groupes chimiques : composés organiques aromatiques, amines primaires, divers composés phosphorés ;
- deux pics positifs voisins et marqués à 621 et 609 cm^{-1} , assignables à différents groupes chimiques : amides primaires, secondaires et tertiaires, amines primaires, composés aromatiques, acides carboxyliques aliphatiques.

La différence entre spectres MIR moyens acquis sur sol broyé (< 0,2 mm) avant et après 21 jours d'incubation à 28°C montre les mêmes pics, parfois un peu décalés ou plus ou moins larges.

La différence entre spectres MIR moyens acquis sur sol broyé (< 0,2 mm) après incubation à 18 et 28°C montre :

- un petit pic positif net à 3618 cm^{-1} , assignable à l'eau ;
- à 3483-3360 cm^{-1} , un bombement positif peu marqué assignable aux amides et/ou amines ;
- à 1624-1616 cm^{-1} un ensemble de petits pics positifs constituant un bombement net, assignable à différents groupes chimiques : composés aromatiques (Stevenson, 1994), amines et amides primaires, acides carboxyliques ;
- entre 1500 et 1300 cm^{-1} , un large point bas constitué de petits pics, difficile à assigner (composés aliphatiques ?) ;
- à 1018-1014 cm^{-1} un pic positif net assignable aux polysaccharides (Stevenson, 1994), aux anhydrides d'acides carboxyliques aliphatiques saturés et à divers composés phosphorés.

3.5.4. Conclusion sur la comparaison de spectres avant et après incubation

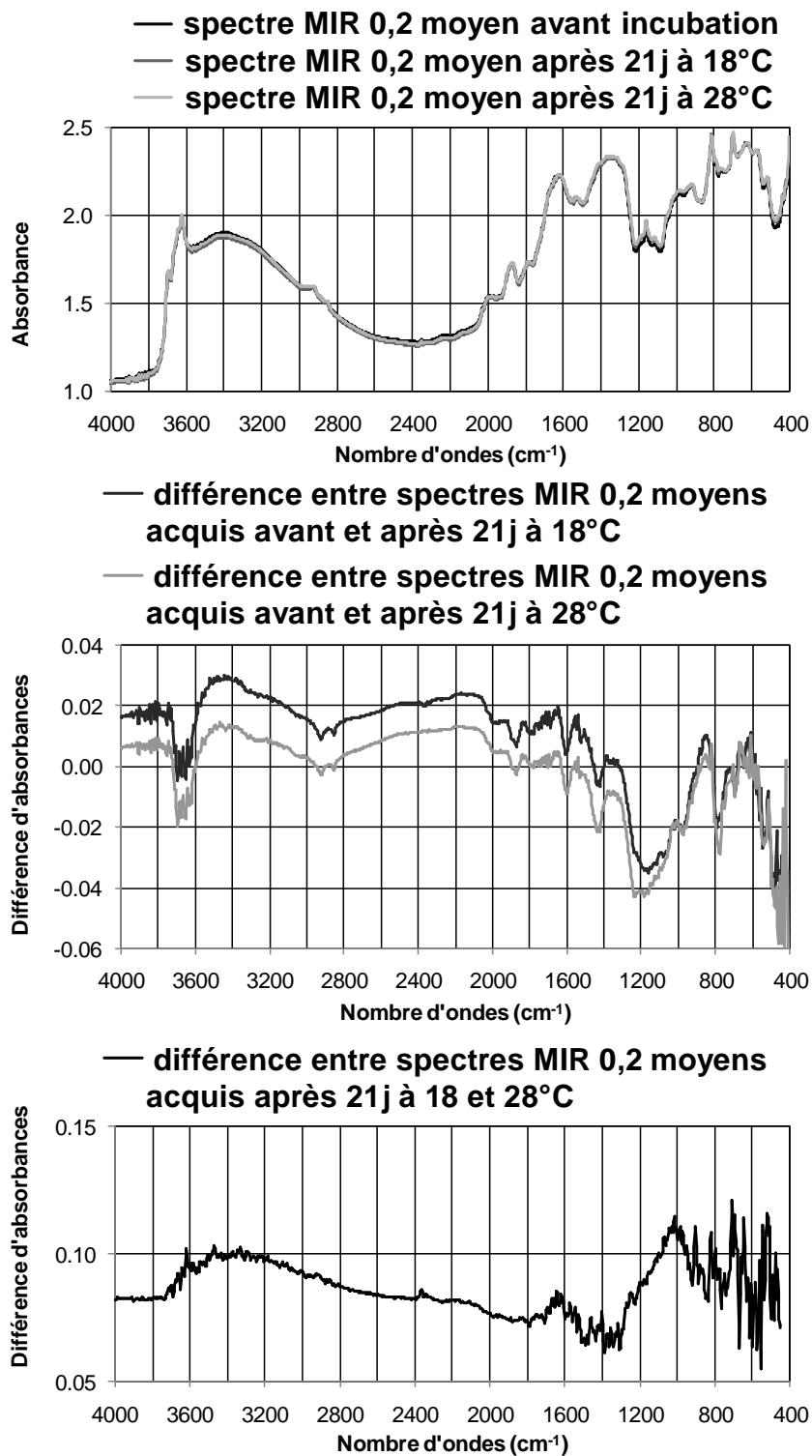
Cette approche de comparaisons entre spectres acquis à différentes dates ne permet pas de dégager de tendances nettes, et s'avère donc assez décevante. Dans le domaine PIR, les spectres présentent peu d'information directement utilisable de visu, et il en est de même des différences entre spectres. Dans le domaine MIR, les spectres sont plus informatifs ; mais différents groupes chimiques sont souvent assignés à une même région spectrale, ce qui ne permet pas d'interprétation univoque. Par ailleurs, le fait d'étudier des spectres moyennés sur une population d'une centaine d'échantillons nivelle sans doute voire gomme l'information.

L'approche MIR traditionnelle (appelée tout simplement "infrarouge") procède à l'interprétation de spectres échantillon par échantillon, mais de ce fait porte sur un nombre réduit d'échantillons. La spectrométrie infrarouge quantitative pratiquée actuellement est une approche haut-débit, guère compatible avec l'examen de spectres individuels, mais on voit que l'interprétation de spectres moyens n'est pas simple. L'information fournie par les coefficients de régression des modèles de prédiction de la respiration et de la protection de C à partir des spectres PIR et MIR de sol avant incubation (cf. 3.4) semble plus claire, parce que des pics se dégagent souvent clairement.

Il serait possible également de construire des modèles de prédiction de la respiration ou de la protection de C à partir des spectres différences (avant - après incubation), puis d'identifier les groupes chimiques assignés aux régions spectrales ayant un poids important dans ces modèles. On relierait ainsi les variables à prédire non plus à la composition du sol initial, mais aux composés dont l'échantillon s'est enrichi ou appauvri pendant l'incubation (ou entre 18 et

28°C). Cette approche apporterait peut-être des informations supplémentaires par rapport à celle utilisant les spectres de sol avant incubation ; mais elle est peu avantageuse d'un point de vue pratique car elle nécessite de conduire les incubations pour avoir des informations, tandis que les prédictions à partir des spectres de sol initial ne requièrent plus d'incubation une fois que l'étalonnage est construit.

Figure 14. Spectres MIR moyens des sols broyés de la population de France avant ou après incubation à 18 ou 28°C, et différences deux-à-deux entre ces spectres.



4. CONCLUSIONS

Le projet SpecBio confirme d'abord l'intérêt de la spectrométrie infrarouge quantitative comme approche rapide, de faible coût marginal, non toxique, pour caractériser des propriétés simples du sol comme sa concentration en carbone ; au-delà, il montre son potentiel pour caractériser des indicateurs de qualité des sols relativement complexes à déterminer de manière conventionnelle, comme la respiration du sol et la protection du carbone. Le projet montre toutefois la difficulté de l'approche à prédire des variables dont la détermination conventionnelle est entachée d'une trop forte incertitude, comme la vulnérabilité au réchauffement de la protection du carbone.

Par ailleurs, le projet montre que les modèles de prédiction par spectrométrie infrarouge permettent d'identifier les constituants chimiques impliqués dans les indicateurs caractérisés : par exemple rôle favorable de la richesse en protéines sur la respiration du sol, des composés labiles sur la respiration à 18°C et des composés aromatiques sur la respiration à 28°C ; rôle défavorable des organochlorés et des carbonates sur la respiration du sol et la protection du carbone organique. En revanche, l'étude de spectres différences (spectre avant vs. spectre après incubation, etc.) s'avère décevante, en tout cas sur des spectres moyens à l'échelle de la population.

Le projet montre aussi l'intérêt globalement comparable des deux domaines spectraux considérés, proche et moyen infrarouge, même si le proche infrarouge s'avère souvent plus performant sur les sols de Tunisie ou sur échantillons peu préparés (tamisage à 2 mm).

Il est donc probable que la spectrométrie infrarouge quantitative soit appelée à se développer comme outil de pilotage et de suivi de la qualité des sols ; cela nécessitera la mise en place de bases d'étalonnage spectral des indicateurs de qualité qui seront jugés pertinents, comme le projet SpecBio a commencé à le faire pour la protection de C sur de nombreux types de sols de France et de Tunisie.

Le développement de modèles de prédiction d'indicateurs de qualité des sols par spectrométrie infrarouge requiert des populations d'étalonnage, sur lesquels ces indicateurs sont déterminés de manière conventionnelle (analyses de laboratoire). Le développement de l'approche nécessite donc l'élargissement des populations d'étalonnage, fastidieux à court terme, mais payant sur le long terme (quand des étalonnages seront disponibles pour de nombreux types de sols, et que plusieurs indicateurs pourront être caractérisés à partir d'un simple spectre).

Le projet SpecBio confirme qu'il est nettement préférable que les populations d'étalonnage n'intègrent pas une trop forte hétérogénéité, que cette hétérogénéité concerne la composition des échantillons (minéralogie, texture) ou les conditions de leur prélèvement ou stockage.

5. RÉFÉRENCES CITÉES

- AFNOR (Association Française de Normalisation), 1995. Qualité du Sol – Dosage du Carbone Organique et du Carbone Total après Combustion Sèche (Analyse Élémentaire). NF ISO 10694, AFNOR, Paris.
- AFNOR (Association Française de Normalisation), 1998. Qualité du sol - Détermination de la Teneur Totale en Azote par Combustion Sèche (Analyse Élémentaire). NF ISO 13878, AFNOR, Paris.
- Angers D.A., Chenu C., 1998. Dynamics of soil aggregation and C sequestration. In : Lal R., Kimble J.M., Follett R.F. Stewart B.A. (éds.), Soil Processes and the Carbon Cycle. Advances in Soil Science. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 199-206.
- Baes A.U., Bloom P.R., 1989. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. Soil Science Society of America Journal 53 : 695-700.
- Barnes R.J., Dhanoa M.S., Lister S.J., 1989. Standard normal variate transformation and detrending of near-infrared diffuse reflectance spectra. Applied Spectroscopy 43 : 772-777.
- Barthès B.G., Brunet D., Ferrer H., Chotte J.L., Feller C., 2006. Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: influence of replication and sample grinding and drying. Journal of Near Infrared Spectroscopy 14 : 341-348.
- Barthès B.G., Brunet D., Hien E., Enjalric F., Conche S., Freschet G.T., d'Annunzio R., Toucet-Louri J., 2008. Determining the distributions of soil carbon and nitrogen in particle size fractions using near-infrared reflectance spectrum of bulk soil samples. Soil Biology & Biochemistry 40 : 1533-1537.

- Beare M.H., Hendrix P.F., Coleman D.C., 1994. Water-stable aggregates and organic matter fractions in conventional- and no-tillage soils. *Soil Science Society of America Journal* 58 : 777-786.
- Ben-Dor E., Banin A., 1990. Near infrared reflectance analysis of carbonate concentration in soils. *Applied Spectroscopy* 44 : 1064-1069.
- Bertrand D., Dufour E. (coord.), 2000. *La Spectroscopie dans l'Infrarouge et ses Applications Analytiques*. Lavoisier, Paris, 566 p.
- Brunet D., Barthès B., Chotte J.L., Feller C., 2007. Determination of total carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. *Geoderma* 139 : 106-117.
- Brunet D., Woignier T., Lesueur-Jannoyer M., Achard R., Rangon L., Barthès B.G., 2009. Determination of soil content in chlordecone (organochlorine pesticide) using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Environmental Pollution* 157 : 3120-3125.
- Chang C.W., Laird D.A., Mausbach M.J., Hurburgh C.R.J., 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy - Principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal* 65 : 480-490.
- Commission Européenne, 2002. Communication of 16 April 2002 from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Towards a Thematic Strategy for Soil Protection. COM (2002) 179 final, Bruxelles.
- Commission Européenne, 2006. Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Thematic Strategy for Soil Protection. COM (2006) 231 final, Bruxelles.
- D'Acqui L.P., Pucci A., Janik L.J., 2010. Soil properties prediction of western Mediterranean islands with similar climatic environments by means of mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *European Journal of Soil Science* 61 : 868-876.
- Dunn B.W., Beecher H.G., Batten G.D., Ciavarella S., 2002. The potential of near infrared reflectance spectroscopy for soil analysis – a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture* 42 : 607-614.
- Eijsackers H., 2004. Leading concepts towards vital soil. In : Doelman P., Eijsackers H. (éds.), *Vital Soil: Function, Value, and Properties*. Developments in Soil Science, 29, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-20.
- Elliott E.T., 1986. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal* 50 : 627-633.
- Geladi P., McDougall D., Martens H., 1985. Linearization and scatter correction for near infrared reflectance spectra of meat. *Applied Spectroscopy* 39 : 491-500.
- Gupta V.V.S.R., Germida J.J., 1988. Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation. *Soil Biology & Biochemistry* 20 : 777-786.
- Igné B., Reeves J.B. III, McCarty G., Hively W.D., Lund E., Hurburgh C.R. Jr, 2010. Evaluation of spectral pretreatments, partial least squares, least squares support vector machines and locally weighted regression for quantitative spectroscopic analysis of soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 18 : 167-176.
- Janik L.J., Skjemstad J.O., Shepherd K.D., Spouncer L.R., 2007. The prediction of soil carbon fractions using mid-infrared-partial least square analysis. *Australian Journal of Soil Research* 45 : 73-81.
- Jolivet C., Arrouays D., Boulonne L., Ratié C., Saby N., 2006. Le Réseau de mesures de la qualité des sols de France (RMQS). Etat d'avancement et premiers résultats. *Etude et Gestion des Sols* 13 : 149-164.
- Karlen D.L., Mausbach M.J., Doran J.W., Cline R.G., Harris R.F., Schumann G.F., 1997. Soil quality: a concept, definition and framework for evaluation. *Soil Science Society of America Journal* 61: 4-10.
- Lal R., Kimble J.M., 2000. Pedogenic carbonates and the global C cycle. In : Lal R., Kimble J.M., Stewart B.A. (éds.), *Global Climate Change and Pedogenic Carbonates*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 1-14.
- Liu Z., Zhao J., 1999. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environmental Geology* 39 : 1053-1058.
- Madari B.E., Reeves J.B. III, Coelho M.R., Machado P.L.O.A., De-Polli H., Coelho R.M., Benites V.M., Souza L.F., McCarty G.W., 2005. Mid- and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian National Soil Collection. *Spectroscopy Letters* 38 : 721-740.

- Madari B.E., Reeves J.B. III, Machado P.L.O.A., Guimarães C.M., Torres E., McCarty G.W., 2006. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma* 136 : 245-259.
- Mark H.L., Tunnell D., 1985. Qualitative near-infrared reflectance analysis. *Analytical Chemistry* 58 : 379-384.
- Martens H., Jensen S.A., Geladi P., 1983. Multivariate linearity transformation for near infrared reflectance spectrometry. In : Proceedings of the Nordic Symposium on Applied Statistics. Stokkand Forlag Publishers, Stavanger, Norvège, pp. 205-234.
- Mathieur C., Pieltain F., 1998. *Analyse Physique des Sols - Méthodes Choisies*. Lavoisier, Paris.
- McCarty G.W., Reeves J.B. III, Reeves V.B., Follett R.F., Kimble J., 2002. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. *Soil Science Society of America Journal* 66 : 640-646.
- McCarty G.W., Reeves J.B. III, 2006. Comparison of near infrared and mid infrared diffuse reflectance spectroscopy for field-scale measurement of soil fertility parameters. *Soil Science* 171 : 94-102.
- Pell M., Stenström J., Granhall U., 2006. Soil respiration In : Bloem J., Hopkins D.W., Benedetti A. (éds.), *Microbiological Methods for Assessing Soil Quality*. CABI Publishing, Wallingford, Grande Bretagne, pp. 117-126.
- R Development Core Team, 2005. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienne, Autriche.
- Rabenarivo M., Chapuis-Lardy L., Brunet D., Chotte J.L., Rabeharisoa L., Barthès B.G. Comparing near and mid-infrared reflectance spectroscopy for determining properties of Malagasy soils, using global or LOCAL calibration. Soumis à *Journal of Soil Nutrition and Soil Science*.
- Reeves J. B. III, 2010. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? *Geoderma* 158 : 3-14.
- Reeves J.B. III, McCarty G.W., Reeves V.B., 2001. Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative analysis of agricultural soils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 49 : 766-772.
- Reeves III J.B., McCarty G.W., Mimmo T., 2002. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils. *Environmental Pollution* 116 : S277-S284.
- Roberts C.A., Workman J. Jr., Reeves J.B. III, 2004. *Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI, USA.
- Shao Y., He Y., 2011. Nitrogen, phosphorus, and potassium prediction in soils, using infrared spectroscopy. *Soil Research* 49 : 166-172.
- Socrates G., 2001. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley and Sons, Chichester.
- Stenberg B., Viscarra Rossel R.A., Mouazen A.M., Wetterlind J., 2010. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In : Sparks D.L. (éd.), *Advances in Agronomy* vol. 107, Academic Press, Burlington, Massachusetts, USA, pp. 163-215.
- Stevenson F.J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York.
- Thébault A., 2012. Utilisation des spectres infrarouges en sciences du sol. Régressions PLS avec calibration locale ou globale. Routine sous R. Montpellier SupAgro, UMR Mistea, 121 p.
- Van Groenigen J.W., Muters C.S., Horwath W.R., van Kessel C., 2003. NIR and DRIFT-MIR spectrometry of soils for predicting soil and crop parameters in a flooded field. *Plant and Soil* 250 : 155-165.
- Viscarra Rossel R.A., Walvoort D.J.J., McBratney A.B., Janik L.J., Skjemstad J.O., 2006. Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131 : 59-75.
- Workman J. Jr, Weyer L., 2008. *Practical Guide to Interpretative Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Xie H.T., Yang X.M., Drury C.F., Yang J.Y., Zhang X.D. 2011. Predicting soil organic carbon and total nitrogen using mid- and near-infrared spectra for Brookston clay loam soil in Southwestern Ontario, Canada. *Canadian Journal of Soil Science* 91 : 53-63.

6. ANNEXES

6.1. Annexe 1. Résultats détaillés des prédictions

Les résultats des meilleures prédictions de chaque variable sont présentés dans les pages suivantes. Ces résultats portent sur 97 échantillons pour la Tunisie (des données d'incubation sont manquantes pour trois échantillons) et sur 102 échantillons pour la France.

Les **noms des variables** utilisent les abréviations suivantes :

Ct : concentration en carbone total (= Corg pour les sols de France, qui sont acides ; en g.kg^{-1} sol) ;

Corg : concentration en carbone organique (= Ct pour les sols de France, acides ; en g.kg^{-1} sol) ;

Cinorg (pour les sols de Tunisie uniquement) : concentration en carbone inorganique (g.kg^{-1} sol) ;

Nt : concentration en azote total (en g.kg^{-1} sol) ;

R : respiration ;

P : protection du carbone (= respiration du sol broyé - respiration du sol tamisé) ;

V : vulnérabilité de la protection de C au réchauffement (= protection à 18°C - protection à 28°C) ;

7 : du 1^e au 7^e jour ; 14 : du 8^e au 21^e jour ; 21 : du 1^e au 21^e jour ;

s : variable exprimée en fonction du sol total ($\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}$ sol) ; c : en fonction de Ct ($\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}$ Ct) ;

co (pour la Tunisie seulement) : variable exprimée en fonction de Corg ($\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}$ Corg) ;

B : sol broyé (< 0,2 mm) ; T sol tamisé (< 2 mm) ; 18 : à 18°C ; 28 : à 28°C ;

par exemple R7sB18 est la respiration sur la première semaine du sol broyé à 18°C, exprimée en fonction du sol total.

Les dix **prétraitements mathématiques** utilisés sont les suivants (cf 2.4) :

None : pas de correction de la dispersion ;

SNV (standard normal variate) : centrage et réduction (soustraction de la moyenne et division par l'écart type du spectre) ;

D (detrend) : correction de la dérive aux longueurs d'ondes élevées (abattement) ;

SNVD : SNV et D ensemble ;

MSC (multiplicative scatter correction) : correction multiplicative de la réflexion diffuse ;

01 : pas de dérivation ;

14 : dérivation première sur un pas de quatre points de mesure et avec un lissage sur quatre points de mesure.

Seuls sont présentés ici les résultats obtenus avec le prétraitement mathématique donnant les meilleures prédictions

Autres abréviations :

av : spectres acquis avant incubation des échantillons.

Outl spec : nombre d'outliers spectraux (cf. 2.4) ; Outl calib : nombre d'outliers de calibration.

Nb étalons : nombre d'échantillons sur lequel est construit le modèle de prédiction..

Moy, Etyp : moyenne et écart type sur la population sans outliers.

SECV : erreur type de validation croisée exprimée dans l'unité de la variable.

SECV% : erreur type de validation croisée exprimée en % de la moyenne (n'a guère de sens pour les variables prenant à la fois des valeurs positives et négatives, spécialement la vulnérabilité) ;

R² : proportion de la variance expliquée par le modèle (< 0 quand variance inexpliquée > 1).

RPD = Etyp/SECV.

6.1.1. Prédictions sur la population d'échantillons de sol de Tunisie

6.1.1.1. Tunisie / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol broyé (< 0,2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	PIR 0,2 av	MSC14	4	3	90	67,6	37,7	7,1	10	0,97	5,3
Corg	PIR 0,2 av	D01	3	2	92	21,2	23,2	3,3	15	0,98	7,1
Cinorg	PIR 0,2 av	None14	3	4	90	44,8	25,1	5,2	12	0,96	4,8
Nt	PIR 0,2 av	D01	3	4	90	1,71	1,20	0,24	14	0,96	5,1
Ct/Nt	PIR 0,2 av	None01	2	5	90	40,9	19,7	6,7	16	0,89	3,0
Corg/Nt	PIR 0,2 av	None14	3	4	90	11,0	2,4	1,0	10	0,81	2,3
R7sB18	PIR 0,2 av	MSC01	4	7	86	464	327	90	19	0,93	3,7
R7cB18	PIR 0,2 av	SNVD01	3	6	88	8,5	5,9	2,4	28	0,84	2,5
R7coB18	PIR 0,2 av	SNVD01	3	6	88	26,6	9,6	5,0	19	0,73	1,9
R7sB28	PIR 0,2 av	MSC01	4	6	87	667	490	108	16	0,95	4,5
R7cB28	PIR 0,2 av	SNVD14	3	5	89	11,4	6,2	2,2	19	0,88	2,8
R7coB28	PIR 0,2 av	SNV01	5	5	87	37,7	8,6	6,3	17	0,45	1,4
R7sT18	PIR 0,2 av	None14	3	6	88	246	162	49	20	0,91	3,3
R7cT18	PIR 0,2 av	SNV14	4	5	88	4,40	2,87	1,64	37	0,67	1,7
R7coT18	PIR 0,2 av	MSC01	4	7	86	13,9	5,0	4,0	28	0,37	1,3
R7sT28	PIR 0,2 av	SNVD14	3	6	88	428	320	85	20	0,93	3,8
R7cT28	PIR 0,2 av	SNV14	4	4	89	7,19	4,66	2,37	33	0,74	2,0
R7coT28	PIR 0,2 av	SNV01	5	4	88	22,5	7,1	5,5	25	0,38	1,3
R21sB18	PIR 0,2 av	D14	3	6	88	827	566	169	20	0,91	3,4
R21cB18	PIR 0,2 av	SNV14	4	6	87	14,9	10,1	4,0	27	0,84	2,5
R21coB18	PIR 0,2 av	SND14	3	6	88	46,9	15,9	10,1	22	0,60	1,6
R21sB28	PIR 0,2 av	SNVD01	3	5	89	1186	866	238	20	0,93	3,6
R21cB28	PIR 0,2 av	SNV14	4	5	88	20,6	13,7	6,3	30	0,79	2,2
R21coB28	PIR 0,2 av	MSC01	4	5	88	64,6	17,9	14,3	22	0,37	1,3
R21sT18	PIR 0,2 av	MSC14	4	6	87	482	335	114	24	0,89	3,0
R21cT18	PIR 0,2 av	MSC14	4	8	85	8,19	5,29	2,47	30	0,78	2,1
R21coT18	PIR 0,2 av	SNV14	4	5	88	27,1	10,5	8,1	30	0,41	1,3
R21sT28	PIR 0,2 av	MSC01	4	5	88	849	714	177	21	0,94	4,0
R21cT28	PIR 0,2 av	SNV14	4	3	90	15,1	11,0	5,2	35	0,78	2,1
R21coT28	PIR 0,2 av	MSC14	4	5	88	45,7	13,6	10,2	22	0,44	1,3
P7s18	PIR 0,2 av	SNVD01	3	11	83	213	192	76	36	0,84	2,5
P7c18	PIR 0,2 av	SNVD14	3	8	86	3,66	2,34	1,72	47	0,47	1,4
P7co18	PIR 0,2 av	MSC14	4	6	87	11,4	6,3	6,0	53	0,08	1,0
P7s28	PIR 0,2 av	None01	2	7	88	259	203	80	31	0,85	2,5
P7c28	PIR 0,2 av	None14	3	7	87	4,18	2,19	1,53	37	0,51	1,4
P7co28	PIR 0,2 av	D01	3	7	87	14,4	5,9	5,1	35	0,25	1,2
P21s18	PIR 0,2 av	MSC14	4	7	86	340	276	127	37	0,79	2,2
P21c18	PIR 0,2 av	D01	3	5	89	5,40	3,50	2,98	55	0,28	1,2
P21co18	PIR 0,2 av	None01	2	8	87	17,2	9,2	9,1	53	0,05	1,0
P21s28	PIR 0,2 av	None14	3	7	87	346	221	145	42	0,57	1,5
P21c28	PIR 0,2 av	MSC14	4	7	86	5,9	4,2	3,2	54	0,44	1,3
P21co28	PIR 0,2 av	SNVD14	3	7	87	20,0	10,5	9,3	47	0,23	1,1
V7s	PIR 0,2 av	None01	2	7	88	-56	102	95	-169	0,12	1,1
V7c	PIR 0,2 av	D01	3	5	89	-0,54	2,87	2,83	-525	0,04	1,0
V7co	PIR 0,2 av	D01	3	9	85	-2,7	8,2	8,2	-301	0,00	1,0
V21s	PIR 0,2 av	SNV01	5	11	81	1	203	194	34376	0,09	1,0
V21c	PIR 0,2 av	SNVD01	3	5	89	-0,4	6,0	6,2	-1575	-0,08	1,0
V21co	PIR 0,2 av	SNV14	4	8	85	-1,1	15,2	15,2	-1430	-0,01	1,0

6.1.1.2. Tunisie / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol tamisé (< 2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	PIR 2 av	MSC14	4	3	90	67,6	37,0	6,6	10	0,97	5,6
Corg	PIR 2 av	SND14	3	4	90	21,4	23,5	4,2	20	0,97	5,6
Cinorg	PIR 2 av	NONE14	2	5	90	46,1	24,7	5,2	11	0,96	4,8
Nt	PIR 2 av	SNV14	4	6	87	1,74	1,23	0,27	16	0,95	4,5
Ct/Nt	PIR 2 av	NONE14	2	6	89	40,3	18,8	6,4	16	0,89	2,9
Corg/Nt	PIR 2 av	D14	3	7	87	10,9	2,4	0,8	7	0,89	3,0
R7sB18	PIR 2 av	NONE14	2	7	88	461	364	104	23	0,92	3,5
R7cB18	PIR 2 av	NONE01	3	5	89	8,22	4,86	3,03	37	0,61	1,6
R7coB18	PIR 2 av	MSC14	4	8	85	26,3	8,2	5,9	23	0,48	1,4
R7sB28	PIR 2 av	MSC01	4	7	86	681	520	164	24	0,90	3,2
R7cB28	PIR 2 av	NONE14	2	5	90	11,42	6,15	2,47	22	0,84	2,5
R7coB28	PIR 2 av	SVN14	4	4	89	37,9	9,0	7,2	19	0,35	1,2
R7sT18	PIR 2 av	MSC01	4	8	85	247	169	59	24	0,88	2,9
R7cT18	PIR 2 av	NONE14	2	6	89	4,23	2,50	1,51	36	0,64	1,7
R7coT18	PIR 2 av	SNVD01	4	7	86	13,9	5,2	4,1	29	0,38	1,3
R7sT28	PIR 2 av	D14	4	6	87	426	324	113	27	0,88	2,9
R7cT28	PIR 2 av	SNV01	5	6	86	6,52	3,59	2,10	32	0,66	1,7
R7coT28	PIR 2 av	SNVD01	4	4	89	22,1	7,0	6,2	28	0,22	1,1
R21sB18	PIR 2 av	SNV01	5	7	85	859	636	190	22	0,91	3,4
R21cB18	PIR 2 av	MSC01	4	8	85	14,3	8,9	4,5	32	0,74	2,0
R21coB18	PIR 2 av	D01	2	8	87	46,1	14,6	9,8	21	0,55	1,5
R21sB28	PIR 2 av	MSC14	4	6	87	1213	898	312	26	0,88	2,9
R21cB28	PIR 2 av	None01	3	4	90	20,1	11,8	5,9	29	0,75	2,0
R21coB28	PIR 2 av	NONE14	2	5	90	64,4	17,5	14,3	22	0,33	1,2
R21sT18	PIR 2 av	SNVD01	4	6	87	490	351	136	28	0,85	2,6
R21cT18	PIR 2 av	None01	3	5	89	8,0	5,0	3,1	39	0,61	1,6
R21coT18	PIR 2 av	SNVD01	4	4	89	27,7	11,7	9,2	33	0,38	1,3
R21sT28	PIR 2 av	D01	2	8	87	819	680	209	26	0,91	3,3
R21cT28	PIR 2 av	SNVD14	3	6	88	13,8	8,1	4,4	32	0,70	1,8
R21coT28	PIR 2 av	SNVD01	4	5	88	44,8	13,3	9,3	21	0,51	1,4
P7s18	PIR 2 av	SNV14	4	6	87	233	241	118	50	0,76	2,0
P7c18	PIR 2 av	D14	3	8	86	3,67	2,34	1,79	49	0,43	1,3
P7co18	PIR 2 av	None01	3	7	87	11,0	6,2	5,9	54	0,07	1,0
P7s28	PIR 2 av	SNVD01	4	2	91	271	227	107	40	0,78	2,1
P7c28	PIR 2 av	SNV14	4	7	86	4,19	2,23	1,54	37	0,52	1,4
P7co28	PIR 2 av	SVN14	4	5	88	14,2	6,6	5,6	39	0,28	1,2
P21s18	PIR 2 av	D01	2	9	86	359	315	155	43	0,76	2,0
P21c18	PIR 2 av	None14	2	9	86	5,18	2,98	2,55	49	0,27	1,2
P21co18	PIR 2 av	SNVD14	3	8	86	17,0	9,9	10,0	59	0,03	1,0
P21s28	PIR 2 av	D01	2	9	86	348	222	144	42	0,58	1,5
P21c28	PIR 2 av	SNVD01	4	6	87	6,1	4,7	3,5	57	0,45	1,3
P21co28	PIR 2 av	NONE14	2	6	89	19,9	11,2	10,1	51	0,18	1,1
V7s	PIR 2 av	MSC14	4	6	87	-52	111	107	-205	0,06	1,0
V7c	PIR 2 av	MSC01	4	11	82	-0,70	2,16	2,15	-309	0,00	1,0
V7co	PIR 2 av	SNV011	5	9	83	-3,0	8,6	8,7	-293	-0,02	1,0
V21s	PIR 2 av	SNVD01	4	6	87	11	238	235	2195	0,02	1,0
V21c	PIR 2 av	None01	3	6	88	-0,2	6,2	6,2	-3599	0,00	1,0
V21co	PIR 2 av	SVN01	5	6	86	-1,1	16,0	16,1	-1401	-0,01	1,0

6.1.1.3. Tunisie / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol broyé (< 0,2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	MIR 0,2 av	None01	2	5	90	65,2	35,7	3,9	6	0,99	9,1
Corg	MIR 0,2 av	None01	2	7	88	19,1	18,2	3,5	18	0,96	5,2
Cinorg	MIR 0,2 av	D01	0	7	90	43,9	25,1	2,0	5	0,99	12,7
Nt	MIR 0,2 av	None01	2	8	87	1,60	1,14	0,17	10	0,98	6,9
Ct/Nt	MIR 0,2 av	SNV01	1	5	91	41,1	20,8	7,5	18	0,87	2,8
Corg/Nt	MIR 0,2 av	MSC01	0	1	96	11,1	2,8	1,4	13	0,74	2,0
R7sB18	MIR 0,2 av	MSC14	0	6	91	456	333	137	30	0,83	2,4
R7cB18	MIR 0,2 av	SNV01	1	6	90	9,30	7,18	2,37	25	0,89	3,0
R7coB18	MIR 0,2 av	SNV01	1	7	89	26,1	8,2	6,0	23	0,47	1,4
R7sB28	MIR 0,2 av	D14	0	6	91	668	513	144	22	0,92	3,6
R7cB28	MIR 0,2 av	SNVD01	0	8	89	11,38	6,20	2,48	22	0,84	2,5
R7coB28	MIR 0,2 av	D14	0	7	90	37,7	8,9	6,5	17	0,46	1,4
R7sT18	MIR 0,2 av	None01	2	5	90	242	163	69	29	0,82	2,4
R7cT18	MIR 0,2 av	SNV01	1	5	91	4,58	3,35	1,53	33	0,79	2,2
R7coT18	MIR 0,2 av	SNV01	1	6	90	14,4	5,6	4,4	31	0,36	1,3
R7sT28	MIR 0,2 av	D14	0	6	91	413	314	119	29	0,85	2,6
R7cT28	MIR 0,2 av	SNVD14	0	6	91	7,24	5,02	2,24	31	0,80	2,2
R7coT28	MIR 0,2 av	SNV01	1	3	93	23,0	7,6	6,6	29	0,25	1,2
R14sB18	MIR 0,2 av	SNV01	1	6	90	350	250	112	32	0,80	2,2
R14cB18	MIR 0,2 av	SNV01	1	6	90	6,75	5,16	2,39	35	0,78	2,2
R14coB18	MIR 0,2 av	MSC01	0	7	90	19,3	7,0	6,0	31	0,25	1,2
R14sB28	MIR 0,2 av	D14	0	5	92	489	370	172	35	0,78	2,2
R14cB28	MIR 0,2 av	None01	2	5	90	8,7	6,1	3,3	37	0,71	1,9
R14coB28	MIR 0,2 av	SNVD14	0	5	92	27,6	10,5	9,1	33	0,25	1,2
R14sT18	MIR 0,2 av	None14	0	1	96	226	187	114	50	0,63	1,6
R14cT18	MIR 0,2 av	SNVD14	0	3	94	3,91	3,06	2,06	53	0,54	1,5
R14coT18	MIR 0,2 av	MSC01	0	6	91	12,3	5,7	5,1	42	0,19	1,1
R14sT28	MIR 0,2 av	D01	0	4	93	403	392	164	41	0,82	2,4
R14cT28	MIR 0,2 av	SNV14	0	4	93	7,36	5,40	2,15	29	0,84	2,5
R14coT28	MIR 0,2 av	SNVD14	0	2	95	22,3	7,8	6,9	31	0,21	1,1
R21sB18	MIR 0,2 av	MSC14	0	5	92	821	565	234	28	0,83	2,4
R21cB18	MIR 0,2 av	MSC14	0	7	90	15,2	10,6	3,7	24	0,88	2,8
R21coB18	MIR 0,2 av	SNV01	1	6	90	46,5	15,2	10,5	23	0,52	1,4
R21sB28	MIR 0,2 av	None14	0	5	92	1189	893	296	25	0,89	3,0
R21cB28	MIR 0,2 av	SNVD01	0	5	92	21,2	15,2	6,7	32	0,80	2,3
R21coB28	MIR 0,2 av	SNVD14	0	5	92	64,4	18,2	15,8	25	0,23	1,1
R21sT18	MIR 0,2 av	MSC01	0	5	92	454	303	163	36	0,71	1,9
R21cT18	MIR 0,2 av	D01	0	6	91	8,88	6,86	2,67	30	0,85	2,6
R21coT18	MIR 0,2 av	MSC01	0	5	92	27,5	11,6	9,0	33	0,38	1,3
R21sT28	MIR 0,2 av	None14	0	5	92	827	708	256	31	0,87	2,8
R21cT28	MIR 0,2 av	None01	2	5	90	14,7	10,0	4,2	28	0,83	2,4
R21coT28	MIR 0,2 av	D14	0	3	94	45,0	13,7	12,0	27	0,23	1,1

à suivre

Suite /Tunisie / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol broyé (< 0,2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
P7s18	MIR 0,2 av	MSC14	0	7	90	208	191	109	52	0,67	1,8
P7c18	MIR 0,2 av	SNV01	1	8	88	3,66	2,43	1,98	54	0,33	1,2
P7co18	MIR 0,2 av	D01	0	9	88	10,5	5,8	5,5	52	0,11	1,1
P7s28	MIR 0,2 av	D01	0	6	91	251	204	97	39	0,77	2,1
P7c28	MIR 0,2 av	None14	0	6	91	4,36	2,32	1,71	39	0,45	1,4
P7co28	MIR 0,2 av	D14	0	6	91	14,0	6,5	6,2	44	0,11	1,1
P14s18	MIR 0,2 av	MSC14	0	4	93	126	109	76	61	0,50	1,4
P14c18	MIR 0,2 av	None14	0	10	87	2,31	2,04	1,42	61	0,51	1,4
P14co18	MIR 0,2 av	None01	2	8	87	7,38	6,13	5,26	71	0,25	1,2
P14s28	MIR 0,2 av	None01	2	7	88	70	112	112	160	0,00	1,0
P14c28	MIR 0,2 av	D01	0	7	90	2,03	3,61	2,61	129	0,47	1,4
P14co28	MIR 0,2 av	D01	0	6	91	5,2	7,0	6,6	129	0,09	1,1
P21s18	MIR 0,2 av	SNVD01	0	7	90	333	274	146	44	0,71	1,9
P21c18	MIR 0,2 av	MSC01	0	8	89	5,18	3,27	2,74	53	0,29	1,2
P21co18	MIR 0,2 av	None01	2	7	88	17,6	9,7	9,8	55	-0,03	1,0
P21s28	MIR 0,2 av	MSC01	0	6	91	336	222	149	44	0,55	1,5
P21c28	MIR 0,2 av	None01	2	6	89	6,16	4,74	3,08	50	0,57	1,5
P21co28	MIR 0,2 av	MSC14	0	9	88	20,1	11,2	9,6	48	0,25	1,2
V7s	MIR 0,2 av	D01	0	7	90	-58	107	102	-174	0,08	1,1
V7c	MIR 0,2 av	MSC01	0	10	87	-0,81	2,36	2,36	-290	-0,01	1,0
V7co	MIR 0,2 av	SNVD01	0	7	90	-2,8	8,9	8,6	-309	0,05	1,0
V14s	MIR 0,2 av	None01	2	5	90	75	165	134	180	0,33	1,2
V14c	MIR 0,2 av	SNV01	1	7	89	0,81	3,01	2,98	369	0,01	1,0
V14co	MIR 0,2 av	None01	2	7	88	2,1	8,3	8,2	396	-0,01	1,0
V21s	MIR 0,2 av	D01	0	5	92	17	241	240	1383	0,00	1,0
V21c	MIR 0,2 av	D01	0	6	91	-0,4	5,9	5,7	-1345	0,04	1,0
V21co	MIR 0,2 av	None01	2	9	86	-1,2	14,6	15,0	-1250	-0,06	1,0

6.1.1.4. Tunisie / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol tamisé (< 2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	MIR 2 av	D01	1	7	89	61,2	32,0	7,0	12	0,95	4,5
Corg	MIR 2 av	MSC01	3	4	90	20,5	21,3	8,4	41	0,84	2,5
Cinorg	MIR 2 av	D14	0	6	91	44,2	25,0	3,5	8	0,98	7,2
Nt	MIR 2 av	D01	1	5	91	1,66	1,21	0,34	20	0,92	3,6
Ct/Nt	MIR 2 av	MSC14	0	6	91	40,6	19,9	8,0	20	0,84	2,5
Corg/Nt	MIR 2 av	None01	3	3	91	10,99	2,37	1,41	13	0,64	1,7
R7sB18	MIR 2 av	D14	0	7	90	422	262	126	30	0,77	2,1
R7cB18	MIR 2 av	None01	3	6	88	9,25	7,28	2,00	22	0,92	3,6
R7coB18	MIR 2 av	SNV01	3	5	89	26,8	9,7	6,0	23	0,61	1,6
R7sB28	MIR 2 av	D14	0	5	92	624	432	166	27	0,85	2,6
R7cB28	MIR 2 av	SNV01	3	6	88	11,40	6,25	2,51	22	0,84	2,5
R7coB28	MIR 2 av	None01	3	6	88	38,2	9,3	7,1	19	0,42	1,3
R7sT18	MIR 2 av	None14	0	6	91	240	164	72	30	0,80	2,3
R7cT18	MIR 2 av	SNV01	3	5	89	4,54	3,10	1,58	35	0,74	2,0
R7coT18	MIR 2 av	D01	1	6	90	14,3	5,7	4,7	33	0,29	1,2
R7sT28	MIR 2 av	D14	0	4	93	395	294	127	32	0,81	2,3
R7cT28	MIR 2 av	SNVD01	0	7	90	7,16	4,68	2,25	31	0,77	2,1
R7coT28	MIR 2 av	SNVD14	0	4	93	22,8	7,5	6,6	29	0,21	1,1
R14sB18	MIR 2 av	None14	0	7	90	340	248	103	30	0,82	2,4
R14cB18	MIR 2 av	MSC01	3	6	88	6,58	4,98	2,12	32	0,82	2,3
R14coB18	MIR 2 av	SNV01	3	6	88	19,5	7,2	5,9	30	0,32	1,2
R14sB28	MIR 2 av	None14	0	4	93	487	367	151	31	0,83	2,4
R14cB28	MIR 2 av	SNV01	3	6	88	8,66	6,15	3,17	37	0,73	1,9
R14coB28	MIR 2 av	SNV14	0	6	91	27,6	10,6	9,4	34	0,20	1,1
R14sT18	MIR 2 av	D01	1	5	91	205	160	94	46	0,65	1,7
R14cT18	MIR 2 av	D01	1	6	90	3,64	2,49	1,70	47	0,53	1,5
R14coT18	MIR 2 av	D01	1	8	88	12,0	5,4	5,2	43	0,07	1,0
R14sT28	MIR 2 av	None14	0	3	94	403	380	165	41	0,81	2,3
R14cT28	MIR 2 av	D01	1	2	94	7,74	6,06	2,47	32	0,83	2,5
R14coT28	MIR 2 av	D01	1	2	94	22,7	8,1	6,2	27	0,41	1,3
R21sB18	MIR 2 av	D14	0	6	91	783	538	230	29	0,82	2,3
R21cB18	MIR 2 av	MSC01	3	5	89	16,2	11,8	3,6	22	0,90	3,3
R21coB18	MIR 2 av	SNV01	3	5	89	47,0	16,1	10,2	22	0,60	1,6
R21sB28	MIR 2 av	None14	0	7	90	1149	859	298	26	0,88	2,9
R21cB28	MIR 2 av	None01	3	7	87	19,9	11,8	6,0	30	0,73	1,9
R21coB28	MIR 2 av	D01	1	7	89	65,2	18,7	14,6	22	0,38	1,3
R21sT18	MIR 2 av	D14	0	4	93	465	339	163	35	0,77	2,1
R21cT18	MIR 2 av	SNVD01	0	12	85	7,86	4,79	2,38	30	0,75	2,0
R21coT18	MIR 2 av	SNV01	3	6	88	27,9	11,9	9,4	34	0,37	1,3
R21sT28	MIR 2 av	D14	0	5	92	788	663	274	35	0,83	2,4
R21cT28	MIR 2 av	None01	3	6	88	14,2	9,4	3,7	26	0,84	2,5
R21coT28	MIR 2 av	None01	3	3	91	44,6	13,7	10,4	23	0,41	1,3

à suivre

Suite / Tunisie / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol tamisé (< 2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
P7s18	MIR 2 av	D14	0	6	91	213	192	113	53	0,65	1,7
P7c18	MIR 2 av	MSC14	0	8	89	3,65	2,42	1,89	52	0,38	1,3
P7co18	MIR 2 av	D14	0	8	89	10,5	5,8	5,5	53	0,08	1,0
P7s28	MIR 2 av	MSC14	0	7	90	242	186	91	38	0,76	2,0
P7c28	MIR 2 av	None14	0	7	90	4,31	2,27	1,65	38	0,46	1,4
P7co28	MIR 2 av	D01	1	10	86	14,2	6,4	5,9	41	0,15	1,1
P14s18	MIR 2 av	None14	0	8	89	122	95	73	60	0,41	1,3
P14c18	MIR 2 av	SNVD14	0	9	88	2,28	2,05	1,62	71	0,37	1,3
P14co18	MIR 2 av	SNVD01	0	7	90	7,0	6,0	5,5	79	0,13	1,1
P14s28	MIR 2 av	D01	1	6	90	72	111	108	150	0,04	1,0
P14c28	MIR 2 av	MSC01	3	8	86	1,85	3,13	2,54	137	0,33	1,2
P14co28	MIR 2 av	D14	0	5	92	5,5	7,5	7,1	130	0,10	1,1
P21s18	MIR 2 av	SNV01	3	7	87	314	254	144	46	0,67	1,8
P21c18	MIR 2 av	SNV01	3	9	85	5,3	3,5	3,0	56	0,25	1,2
P21co18	MIR 2 av	SNV01	3	6	88	18,0	11,6	11,3	63	0,04	1,0
P21s28	MIR 2 av	MSC14	0	6	91	328	219	148	45	0,54	1,5
P21c28	MIR 2 av	SNVD01	0	7	90	6,1	4,7	3,3	53	0,51	1,4
P21co28	MIR 2 av	SNVD01	0	8	89	19,7	11,1	9,6	49	0,24	1,2
V7s	MIR 2 av	SNVD01	0	8	89	-56	101	98	-174	0,05	1,0
V7c	MIR 2 av	SNVD14	0	8	89	-0,59	2,77	2,51	-426	0,16	1,1
V7co	MIR 2 av	SNV01	3	10	84	-2,7	7,9	7,8	-290	0,03	1,0
V14s	MIR 2 av	None14	0	4	93	66	171	143	218	0,29	1,2
V14c	MIR 2 av	SNVD01	0	6	91	0,6	3,6	3,5	629	0,07	1,0
V14co	MIR 2 av	MSC14	0	6	91	1,5	8,7	8,7	564	-0,01	1,0
V21s	MIR 2 av	SNV01	3	9	85	-5	204	202	-4049	0,01	1,0
V21c	MIR 2 av	None14	0	5	92	-0,6	6,1	6,1	-970	0,02	1,0
V21co	MIR 2 av	SNVD01	0	6	91	-1,2	15,7	16,0	-1285	-0,04	1,0

6.1.2. Prédications sur la population d'échantillons de sol de France

6.1.2.1. France / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol broyé (< 0,2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	PIR 0.2 av	SNV01	2	4	96	27,4	11,9	5,1	19	0,81	2,3
Nt	PIR 0.2 av	MSC01	2	4	96	2,41	0,86	0,42	17	0,77	2,1
Ct/Nt	PIR 0.2 av	SNV01	2	3	97	11,4	2,8	1,4	12	0,76	2,0
R7sB18	PIR 0.2 av	SNVD14	3	12	87	479	205	134	28	0,57	1,5
R7cB18	PIR 0.2 av	SNV14	2	13	87	17,5	7,6	5,5	32	0,47	1,4
R7sB28	PIR 0.2 av	SNVD14	3	8	91	678	286	163	24	0,68	1,8
R7cB28	PIR 0.2 av	SNVD14	3	9	90	26,6	10,3	5,9	22	0,68	1,8
R7sT18	PIR 0.2 av	SNV14	2	14	86	386	186	138	36	0,46	1,4
R7cT18	PIR 0.2 av	MSC01	2	7	93	15,1	7,1	5,9	39	0,33	1,2
R7sT28	PIR 0.2 av	SNV14	2	10	90	569	235	160	28	0,54	1,5
R7cT28	PIR 0.2 av	D14	3	5	94	22,4	9,0	6,0	27	0,56	1,5
R14sB18	PIR 0.2 av	SNV01	4	15	83	349	192	166	48	0,26	1,2
R14cB18	PIR 0.2 av	None01	2	17	83	13,8	7,9	7,7	56	0,05	1,0
R14sB28	PIR 0.2 av	SNV14	2	17	83	455	202	153	34	0,44	1,3
R14cB28	PIR 0.2 av	SNVD01	2	18	82	17,7	7,8	6,9	39	0,23	1,1
R14sT18	PIR 0.2 av	SNVD14	3	16	83	330	140	131	40	0,12	1,1
R14cT18	PIR 0.2 av	SNV01	4	16	82	12,7	6,8	6,3	50	0,15	1,1
R14sT28	PIR 0.2 av	SNVD01	2	20	80	411	184	155	38	0,30	1,2
R14cT28	PIR 0.2 av	None01	2	22	78	15,2	5,9	5,7	37	0,07	1,0
R21sB18	PIR 0.2 av	SNVD14	3	10	89	837	387	309	37	0,37	1,3
R21cB18	PIR 0.2 av	D14	3	7	92	30,8	13,6	12,1	39	0,21	1,1
R21sB28	PIR 0.2 av	MSC01	2	7	93	1170	441	253	22	0,67	1,7
R21cB28	PIR 0.2 av	D14	3	4	95	45,1	16,0	9,6	21	0,64	1,7
R21sT18	PIR 0.2 av	SNV01	4	15	83	722	283	245	34	0,25	1,2
R21cT18	PIR 0.2 av	SNV01	4	17	81	29,3	12,3	11,3	39	0,17	1,1
R21sT28	PIR 0.2 av	SNVD14	3	9	90	1007	383	251	25	0,57	1,5
R21cT28	PIR 0.2 av	MSC01	1	9	92	38,4	14,3	10,5	27	0,46	1,4
P7s18	PIR 0.2 av	SNV01	4	22	76	83	82	82	99	0,01	1,0
P7c18	PIR 0.2 av	MSC14	1	6	95	2,65	3,50	3,26	123	0,14	1,1
P7s28	PIR 0.2 av	D14	3	1	98	120	111	110	92	0,03	1,0
P7c28	PIR 0.2 av	MSC14	1	6	95	4,60	4,09	4,04	88	0,02	1,0
P14s18	PIR 0.2 av	None01	2	16	84	49	115	105	215	0,18	1,1
P14c18	PIR 0.2 av	None01	2	22	78	2,02	3,59	3,28	162	0,17	1,1
P14s28	PIR 0.2 av	None14	2	26	74	69	85	86	125	-0,03	1,0
P14c28	PIR 0.2 av	None01	2	25	75	2,48	4,73	4,77	192	-0,01	1,0
P21s18	PIR 0.2 av	D01	2	6	94	105	164	159	152	0,05	1,0
P21c18	PIR 0.2 av	SNV01	4	17	81	4,45	6,48	6,13	138	0,12	1,1
P21s28	PIR 0.2 av	D14	3	6	93	181	208	192	106	0,16	1,1
P21c28	PIR 0.2 av	SNVD14	3	19	80	7,2	7,6	7,4	103	0,05	1,0
V7s	PIR 0.2 av	D14	3	4	95	-42	121	123	-294	-0,01	1,0
V7c	PIR 0.2 av	MSC01	2	7	93	-1,56	4,49	4,49	-288	-0,01	1,0
V21s	PIR 0.2 av	D01	2	7	93	-89	246	242	-271	0,04	1,0
V21c	PIR 0.2 av	SND01	2	11	89	-2,3	10,4	10,4	-454	0,01	1,0

6.1.2.2. France / prédictions à partir des spectres PIR acquis sur sol tamisé (< 2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	PIR 2 av	SNV01	1	6	95	27,1	11,3	5,0	18	0,81	2,3
Nt	PIR 2 av	SNVD14	2	6	94	2,38	0,88	0,47	20	0,71	1,9
Ct/Nt	PIR 2 av	SNV14	2	4	96	11,5	3,1	1,5	13	0,78	2,1
R7sB18	PIR 2 av	MSC14	0	4	98	471	207	121	26	0,67	1,7
R7cB18	PIR 2 av	MSC14	1	6	95	18,0	8,1	6,0	34	0,45	1,3
R7sB28	PIR 2 av	D01	5	4	93	681	282	154	23	0,70	1,8
R7cB28	PIR 2 av	None14	4	13	85	26,5	10,0	6,1	23	0,63	1,6
R7sT18	PIR 2 av	MSC14	0	7	95	389	185	137	35	0,45	1,4
R7cT18	PIR 2 av	SNV14	2	16	84	15,6	7,0	5,5	35	0,40	1,3
R7sT28	PIR 2 av	None14	4	12	86	567	241	165	29	0,53	1,5
R7cT28	PIR 2 av	D14	4	5	93	22,2	8,8	6,2	28	0,51	1,4
R14sB18	PIR 2 av	SNV01	3	14	85	345	191	167	48	0,24	1,1
R14cB18	PIR 2 av	None01	1	17	84	12,9	6,4	6,3	49	0,02	1,0
R14sB28	PIR 2 av	None14	4	13	85	464	203	175	38	0,27	1,2
R14cB28	PIR 2 av	SNVD14	2	19	81	16,8	7,2	6,5	39	0,18	1,1
R14sT18	PIR 2 av	SNVD01	3	15	84	316	137	126	40	0,15	1,1
R14cT18	PIR 2 av	None14	4	22	76	12,2	6,7	6,5	53	0,05	1,0
R14sT28	PIR 2 av	SNVD14	2	20	80	398	175	155	39	0,21	1,1
R14cT28	PIR 2 av	None01	1	22	79	15,2	6,1	5,8	38	0,10	1,1
R21sB18	PIR 2 av	MSC14	1	4	97	820	365	235	29	0,59	1,6
R21cB18	PIR 2 av	SNV14	2	16	84	30,5	13,4	11,5	38	0,27	1,2
R21sB28	PIR 2 av	D01	5	4	93	1176	434	261	22	0,64	1,7
R21cB28	PIR 2 av	D14	4	4	94	44,7	15,6	10,6	24	0,54	1,5
R21sT18	PIR 2 av	MSC01	3	6	93	733	293	244	33	0,30	1,2
R21cT18	PIR 2 av	SNV01	3	18	81	28,9	12,1	9,8	34	0,36	1,2
R21sT28	PIR 2 av	None14	4	9	89	1001	390	266	27	0,54	1,5
R21cT28	PIR 2 av	D14	4	8	90	37,2	13,2	9,3	25	0,51	1,4
P7s18	PIR 2 av	SNV14	2	16	84	69	82	77	111	0,15	1,1
P7c18	PIR 2 av	MSC14	1	8	93	2,68	3,42	2,93	109	0,27	1,2
P7s28	PIR 2 av	None14	4	7	91	117	111	107	92	0,06	1,0
P7c28	PIR 2 av	None14	4	15	83	4,39	4,08	3,87	88	0,10	1,1
P14s18	PIR 2 av	None01	1	15	86	45	118	105	235	0,22	1,1
P14c18	PIR 2 av	None01	1	20	81	1,95	4,26	3,94	202	0,14	1,1
P14s28	PIR 2 av	None01	1	24	77	54	108	109	201	0,00	1,0
P14c28	PIR 2 av	None14	4	24	74	2,00	3,52	3,48	174	0,03	1,0
P21s18	PIR 2 av	MSC01	3	7	92	89	157	134	150	0,28	1,2
P21c18	PIR 2 av	None01	1	17	84	4,2	6,6	6,4	152	0,06	1,0
P21s28	PIR 2 av	MSC14	1	6	95	187	206	201	107	0,06	1,0
P21c28	PIR 2 av	MSC14	1	8	93	6,7	7,6	7,4	110	0,05	1,0
V7s	PIR 2 av	D01	5	5	92	-37	120	119	-319	0,02	1,0
V7c	PIR 2 av	NONE14	4	9	89	-0,99	4,81	4,89	-491	-0,03	1,0
V21s	PIR 2 av	SND01	3	4	95	-73	266	249	-340	0,12	1,1
V21c	PIR 2 av	SND01	3	13	86	-2,3	10,6	10,2	-441	0,07	1,0

6.1.2.3. France / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol broyé (< 0,2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	MIR 0,2 av	SNVD01	0	5	97	27,7	12,1	3,4	12	0,92	3,5
Nt	MIR 0,2 av	D01	1	6	95	2,33	0,81	0,28	12	0,89	2,9
Ct/Nt	MIR 0.2 av	MSC01	0	2	100	11,5	2,9	1,3	11	0,80	2,2
R7sB18	MIR 0,2 av	SNVD01	0	9	93	483	207	142	30	0,55	1,5
R7cB18	MIR 0,2 av	D14	1	6	95	18,2	8,2	5,4	30	0,55	1,5
R7sB28	MIR 0,2 av	MSC01	0	4	98	676	277	166	25	0,65	1,7
R7cB28	MIR 0,2 av	MSC14	1	4	97	26,8	10,6	6,6	25	0,61	1,6
R7sT18	MIR 0.2 av	SNV14	2	3	97	401	189	144	36	0,42	1,3
R7cT18	MIR 0,2 av	MSC14	1	5	96	15,6	7,5	6,0	38	0,37	1,3
R7sT28	MIR 0,2 av	MSC01	0	4	98	581	240	143	25	0,64	1,7
R7cT28	MIR 0,2 av	D14	1	4	97	22,4	9,1	6,1	27	0,55	1,5
R14sB18	MIR 0.2 av	SNV14	2	15	85	373	193	184	49	0,08	1,0
R14cB18	MIR 0,2 av	None14	0	15	87	13,7	7,6	6,8	49	0,21	1,1
R14sB28	MIR 0,2 av	SNVD01	0	7	95	478	223	182	38	0,35	1,2
R14cB28	MIR 0,2 av	None01	1	16	85	18,0	7,8	6,6	37	0,31	1,2
R14sT18	MIR 0.2 av	SNV14	2	12	88	332	149	130	39	0,24	1,1
R14cT18	MIR 0,2 av	SNVD01	0	22	80	13,3	7,2	6,6	50	0,16	1,1
R14sT28	MIR 0.2 av	SNV14	2	16	84	411	177	164	40	0,16	1,1
R14cT28	MIR 0.2 av	SNV14	2	11	89	15,8	7,3	6,5	41	0,20	1,1
R21sB18	MIR 0,2 av	MSC01	0	4	98	832	364	288	35	0,37	1,3
R21cB18	MIR 0,2 av	MSC01	0	4	98	31,9	14,7	12,1	38	0,32	1,2
R21sB28	MIR 0.2 av	MSC01	0	4	98	1163	450	296	25	0,57	1,5
R21cB28	MIR 0,2 av	SNVD01	0	8	94	44,7	16,1	11,2	25	0,51	1,4
R21sT18	MIR 0,2 av	D14	1	4	97	725	291	265	37	0,17	1,1
R21cT18	MIR 0.2 av	MSC01	0	5	97	28,9	13,1	10,9	38	0,31	1,2
R21sT28	MIR 0,2 av	MSC14	1	4	97	1013	375	283	28	0,44	1,3
R21cT28	MIR 0,2 av	D14	1	7	94	38,7	14,4	10,0	26	0,52	1,4
P7s18	MIR 0.2 av	SNV14	2	15	85	77	79	78	100	0,05	1,0
P7c18	MIR 0.2 av	MSC01	0	7	95	2,7	3,3	3,1	114	0,13	1,1
P7s28	MIR 0.2 av	MSC01	0	3	99	119	108	96	81	0,22	1,1
P7c28	MIR 0.2 av	SNV14	2	18	82	5,45	4,33	3,99	73	0,18	1,1
P14s18	MIR 0,2 av	SNVD14	1	14	87	43	103	89	204	0,26	1,2
P14c18	MIR 0,2 av	SNVD14	1	18	83	2,20	3,93	3,42	155	0,24	1,1
P14s28	MIR 0.2 av	SNV01	0	20	82	66	100	100	152	0,00	1,0
P14c28	MIR 0,2 av	None01	1	15	86	2,31	4,73	4,80	208	-0,02	1,0
P21s18	MIR 0,2 av	MSC01	0	8	94	107	152	137	129	0,19	1,1
P21c18	MIR 0,2 av	MSC01	0	11	91	4,75	6,07	5,35	113	0,25	1,1
P21s28	MIR 0.2 av	D14	1	6	95	167	212	180	107	0,28	1,2
P21c28	MIR 0,2 av	D14	1	7	94	6,2	8,5	7,6	123	0,19	1,1
V7s	MIR 0,2 av	MSC01	0	7	95	-38	109	108	-285	0,02	1,0
V7c	MIR 0,2 av	SNVD01	1	10	91	-1,70	4,32	4,31	-254	0,00	1,0
V21s	MIR 0,2 av	D14	1	4	97	-70	278	254	-360	0,16	1,1
V21c	MIR 0.2 av	None01	0	9	93	-2,2	10,2	10,3	-470	-0,02	1,0

6.1.2.4. France / prédictions à partir des spectres MIR acquis sur sol tamisé (< 2 mm)

Variable	Spectres	Prétraitement	Outl spec	Outl calib	Nb étalons	Moy	Etyp	SECV	SECV%	R ²	RPD
Ct	MIR 2 av	None01	1	6	95	26,8	11,1	4,7	18	0,83	2,4
Nt	MIR 2 av	SNV14	1	5	96	2,33	0,82	0,39	17	0,79	2,1
Ct/Nt	MIR 2 av	SNV01	2	6	94	11,2	2,5	1,1	10	0,81	2,3
R7sB18	MIR 2 av	D01	1	6	95	479	202	136	28	0,55	1,5
R7cB18	MIR 2 av	D14	0	2	100	19,1	9,2	6,3	33	0,53	1,5
R7sB28	MIR 2 av	MSC14	1	5	96	678	282	177	26	0,62	1,6
R7cB28	MIR 2 av	None14	1	8	93	27,4	10,5	6,2	23	0,65	1,7
R7sT18	MIR 2 av	MSC14	1	2	99	402	194	168	42	0,25	1,2
R7cT18	MIR 2 av	None14	1	16	85	16,3	7,5	6,0	37	0,36	1,3
R7sT28	MIR 2 av	D14	1	2	99	578	242	177	31	0,49	1,4
R7cT28	MIR 2 av	D14	0	6	96	22,6	8,9	5,8	26	0,57	1,5
R14sB18	MIR 2 av	None14	1	8	93	361	193	179	50	0,13	1,1
R14cB18	MIR 2 av	SNV14	2	10	90	13,5	7,2	6,2	46	0,25	1,2
R14sB28	MIR 2 av	None01	1	4	97	474	223	199	42	0,21	1,1
R14cB28	MIR 2 av	None01	1	12	89	17,4	7,3	6,7	39	0,16	1,1
R14sT18	MIR 2 av	SNVD14	2	14	86	333	147	141	42	0,08	1,0
R14cT18	MIR 2 av	SNV01	2	21	79	12,0	5,8	5,6	46	0,08	1,0
R14sT28	MIR 2 av	SNVD14	2	13	87	423	188	178	42	0,11	1,1
R14cT28	MIR 2 av	SNVD14	2	20	80	15,57	6,02	5,62	36	0,13	1,1
R21sB18	MIR 2 av	MSC14	1	2	99	829	366	312	38	0,28	1,2
R21cB18	MIR 2 av	D14	0	4	98	32,1	15,2	11,5	36	0,43	1,3
R21sB28	MIR 2 av	SNV14	2	6	94	1121	400	275	25	0,53	1,5
R21cB28	MIR 2 av	D14	0	4	98	45,2	16,2	10,7	24	0,55	1,5
R21sT18	MIR 2 av	SNV14	2	9	91	724	281	249	34	0,22	1,1
R21cT18	MIR 2 av	D01	2	5	95	29	13	11	39	0,27	1,2
R21sT28	MIR 2 av	MSC14	1	4	97	1029	399	285	28	0,52	1,4
R21cT28	MIR 2 av	MSC14	1	7	94	38	14	11	28	0,39	1,3
P7s18	MIR 2 av	MSC14	1	6	95	73	76	71	97	0,16	1,1
P7c18	MIR 2 av	D14	0	9	93	2,68	3,09	2,90	108	0,12	1,1
P7s28	MIR 2 av	MSC14	1	1	100	116	111	107	92	0,07	1,0
P7c28	MIR 2 av	SNVD01	1	16	85	4,62	4,03	3,67	79	0,16	1,1
P14s18	MIR 2 av	None14	1	13	88	53	107	90	170	0,28	1,2
P14c18	MIR 2 av	SNVD01	1	13	88	1,99	4,16	3,83	192	0,15	1,1
P14s28	MIR 2 av	SNVD01	1	8	93	30	157	158	528	0,00	1,0
P14c28	MIR 2 av	SNVD01	1	18	83	1,93	4,32	4,27	221	0,05	1,0
P21s18	MIR 2 av	None14	1	10	91	101	148	137	135	0,14	1,1
P21c18	MIR 2 av	D01	2	11	89	4,82	6,12	5,81	121	0,13	1,1
P21s28	MIR 2 av	SNVD01	1	15	86	185	182	179	97	0,05	1,0
P21c28	MIR 2 av	D14	0	10	92	6,7	6,8	6,6	98	0,06	1,0
V7s	MIR 2 av	SNV14	2	4	96	-36	114	111	-310	0,03	1,0
V7c	MIR 2 av	MSC14	1	8	93	-1,45	4,35	4,25	-293	0,04	1,0
V21s	MIR 2 av	D01	2	5	95	-73	258	252	-343	0,05	1,0
V21c	MIR 2 av	SNV01	4	8	90	-2,0	10,3	10,3	-522	-0,01	1,0

6.2. Annexe 2. Publications

6.2.1. Publications scientifiques parues

Thébault A., 2012. Utilisation des spectres infrarouges en sciences du sol. Régressions PLS avec calibration locale ou globale. Routine sous R. Montpellier SupAgro, UMR Mistea, 121 p. (développement et optimisation de procédures d'analyses spectrales sous R, environnement logiciel gratuit).

6.2.2. Publications scientifiques à paraître

6.2.3. Publications scientifiques prévues

Thèse de doctorat de Kaouther Hmadi (Université de Tunis) portant sur certains aspects de la partie tunisienne de ce projet (prédictions notamment) ; la soutenance est prévue en 2013.

Article (revue internationale) valorisant les résultats sur la respiration et la protection du carbone dans les sols de Tunisie.

Article (revue internationale) valorisant les prédictions par spectrométrie infrarouge de la respiration du sol et de la protection du carbone dans les sols de Tunisie.