

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

Synthèse du rapport final
20 novembre 2012

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

Contexte général

Le projet SpecBio s'inscrit dans un contexte de dégradation des sols, donc des services écosystémiques qu'ils assurent (fourniture d'aliments, fibres, matériaux et combustibles, régulation du cycle de l'eau, du climat, de certaines maladies, support de biodiversité, support d'activité et de représentations culturelles, etc.). 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. 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 d'approches innovantes de caractérisation des sols laisse toutefois entrevoir de nouvelles perspectives.

La spectrométrie quantitative dans l'infrarouge est une technique qui a très largement fait la preuve depuis les années 1960 de sa capacité à caractériser rapidement et à faible coût marginal une large palette de produits végétaux, animaux, pétroliers, pharmaceutiques, etc. L'infrarouge (IR) est le domaine des rayonnements électromagnétiques de longueurs 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 voire 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 propriétés d'intérêt (variables de référence ; par exemple teneur en carbone C). L'étalonnage est un ajustement statistique des spectres sur la variable de référence, qui permet d'exprimer 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.

Le développement des applications de la spectrométrie infrarouge quantitative aux sols est relativement récent (années 1990) mais devient important depuis quelques années. La littérature scientifique montre que cette approche permet de déterminer avec précision un certain nombre de propriétés usuelles des sols (teneurs en carbone et azote, texture, pH, capacité d'échange cationique, etc.), mais son intérêt pour caractériser des propriétés des sols plus complexes reste mal connu.

Objectifs généraux du projet

Le projet SpecBio propose d'étudier avec quelle précision 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 représente un important service écosystémique assuré par les sols, dans la perspective d'une limitation de l'enrichissement de l'atmosphère en gaz carbonique ; 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 pouvant les consommer (ce mécanisme a été démontré en broyant des agrégats et en constatant que la quantité de carbone organique consommée par les microorganismes du sol augmentait). Il s'agit toutefois d'une propriété relativement fastidieuse à déterminer de manière conventionnelle, puisqu'elle requiert de mesurer le surplus de gaz carbonique émis par un échantillon de sol finement broyé (< 0,2 mm), par rapport à ce qui est

émis par le même sol tamisé (< 2 mm), au cours d'une incubation de plusieurs semaines. L'effet du réchauffement sur cette protection peut être évalué en observant l'évolution du surplus d'émission de gaz carbonique par le 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.

Quelques éléments de méthodologie

Deux populations comptant chacune une centaine d'échantillons de sol superficiel ont été étudiées, l'une provenant de France et l'autre de Tunisie. La population de France, issue du Réseau de mesures de la qualité de sols (RMQS), est constituée de sols acides avec 20 à 40 % d'argile, provenant de Bretagne, Massif Central, Alpes, Pyrénées, etc. ; elle est en majorité composée de sols bruns acides, bruns ocreux et colluvio-alluviaux, sous prairies, grandes cultures et forêts. La population de Tunisie provient de la moitié septentrionale du pays et les sols sont carbonatés pour la plupart, développés sur calcaires, marnes ou alluvions, de texture variable : sols bruns calcaires ou calciques, rendzines, sols fersiallitiques, sols vertiques, sols hydromorphes, en majorité sous grande culture, parcours (élevage extensif), vergers ou forêt.

La respiration de ces échantillons a été mesurée de manière usuelle, en les plaçant humides (capacité au champ) dans des bocaux hermétiques munis d'un pilulier de soude destiné à piéger le gaz carbonique. L'incubation a duré trois semaines, sans préincubation ; un premier pilulier de soude a été utilisé pour le piégeage du gaz carbonique la première semaine, et un second pilulier pour le piégeage pendant les deux dernières semaines. Des bocaux sans sol mais avec pilulier de soude ont également été incubés pour piéger le gaz carbonique ne provenant pas de la respiration du sol. La soude de tous les piluliers a ensuite été dosée avec un titrimètre pour déterminer la quantité de gaz carbonique émis (correspondant au carbone organique consommé par les microorganismes du sol pendant l'incubation). Les incubations ont été réalisées en quatre modalités, avec du sol tamisé à 2 mm ou broyé à 0,2 mm, à 18°C et 28°C, avec trois répétitions par modalités, soit plus de 2400 incubations au total. La protection du carbone dans les macroagrégats (0,2-2 mm) a été 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 a été calculée par différence entre le carbone protégé dans les macroagrégats à 18°C et à 28°C.

Les spectres proche et moyen infrarouge ont été acquis avant incubation des échantillons de sol tamisé (< 2 mm) et de sol broyé (< 0,2 mm), sur échantillon séché à l'air puis une nuit à l'étuve à 40°C. Les spectres 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 moyen infrarouge (MIR) ont été acquis de 4000 à 400 cm^{-1} (correspondant au domaine 2500-25 000 nm) à un pas de 3,86 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Nicolet 6700 (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.

Les données spectrales ont été analysées avec le logiciel Winisi (logiciel payant ; Infracsoft International, LCC, State College, PA, USA) et sous R (environnement logiciel gratuit ; <http://www.r-project.org/>). 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 la diffusion de la lumière liée par exemple à la taille des particules, etc.

L'étalonnage des spectres sur les variables de référence (respiration, protection, vulnérabilité) a été réalisé par régression modifiée des moindres carrés partiels (PLS en anglais). Compte tenu de l'effectif des populations étudiées, les modèles ont été construits et évalués par validation croisée : la population est divisée en cinq groupes d'échantillons dont quatre 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 type de validation croisée (SECV, qui mesure l'imprécision moyenne de la prédiction) ; les échantillons dont le résidu est supérieur à 2,5 SECV sont considérés comme déviants ("outliers")

d'étalonnage et écartés ; l'opération est répétée deux fois, avec nouvelle élimination d'éventuels déviants, et les échantillons restants sont utilisés pour calculer le modèle final. La performance du modèle est évaluée par le coefficient de détermination R^2 entre valeurs prédites par le modèle et valeurs de référence, R^2 qu'on souhaite le plus élevé possible. Pour les sols, on considère qu'un modèle de prédiction est précis quand $R^2 \geq 0,75$ et acceptable quand $R^2 \geq 0,61$.

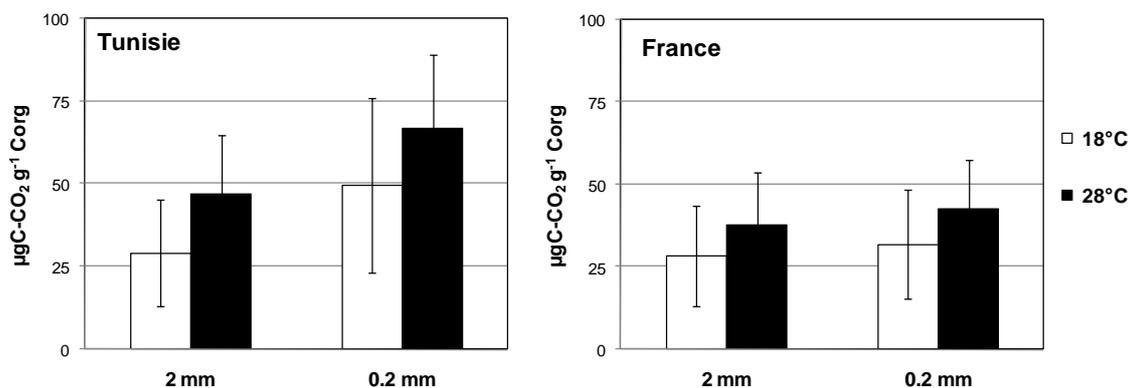
Résultats obtenus

Carbone, respiration et protection du carbone

Les sols français étudiés sont acides et ne contiennent pas de carbonates. Leur concentration en C total (Ct, égal ici à C organique, Corg) est comprise entre 11 et 74 gC.kg⁻¹ sol, avec une moyenne de 30 gC.kg⁻¹ (écart type 13 gC.kg⁻¹). Les sols les plus riches sont ceux sous pelouses alpines (moyenne 48 gC.kg⁻¹), puis viennent les sols sous forêts (38 gC.kg⁻¹), sous prairies (26 gC.kg⁻¹), et enfin sous grandes cultures (24 gC.kg⁻¹). Les sols tunisiens étudiés sont carbonatés dans leur grande majorité, avec une concentration en C inorganique (Cinorg) comprise entre 0 et 93 gCinorg.kg⁻¹ (moyenne 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. Les sols sous forêt sont beaucoup plus riches en Corg (moyenne 64 gCorg.kg⁻¹) que les sols sous parcours (17 gCorg.kg⁻¹), grandes cultures (16 gCorg.kg⁻¹) et vergers (12 gCorg.kg⁻¹).

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 français, la respiration moyenne en 21 jours du sol tamisé est de 29 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Corg}$ à 18°C, elle monte à 38 $\mu\text{gC.g}^{-1}\text{Corg}$ à 28°C et à 43 $\mu\text{gC.g}^{-1}\text{Corg}$ pour le sol broyé à 28°C (Figure 1). De même, pour les sols tunisiens, la respiration moyenne en 21 jours est respectivement de 29, 47 et 67 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Ct}$ pour le sol tamisé à 18°C, à 28°C, et pour le sol broyé à 28°C (Figure 1).

Figure 1. 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).



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 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Corg}$ 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 pour la première semaine d'incubation (4,1 vs. 2,5 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Ct}$), mais plus sur 21 jours (4,7 vs. 3,3 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Ct}$). Pour les sols tunisiens, en revanche, C protégé ne diffère pas significativement entre 18 et 28°C (12 vs. 14 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Corg}$ sur la première semaine, 20 vs. 21 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Corg}$ après 21 jours).

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 $\mu\text{gC-CO}_2\text{.g}^{-1}\text{Corg}$ sur 21 jours). Le ratio Q_{10} 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).

Prédictions 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. Les résultats présentés sont ceux obtenus avec le prétraitement mathématique qui permet les prédictions les plus précises

Echantillons de Tunisie, proche infrarouge (Tableau 1 et Figure 2)

Des prédictions très précises sont obtenues pour les concentrations en Ct, Corg et Cinorg ($R^2 \geq 0,96$). Ces résultats sont très satisfaisants compte tenu de la diversité de la population. Les prédictions de la respiration sont généralement précises ($0,85 \leq R^2 \leq 0,95$), surtout sur les sept premiers jours ($R^2 \geq 0,88$) ou à partir des spectres de sol broyé ($R^2 \geq 0,89$; $R^2 \geq 0,91$ sur 7 jours). La respiration est mieux prédite pour le sol broyé que pour le sol tamisé, et elle est mieux prédite à 28°C qu'à 18°C ; la respiration à 28°C du sol broyé sur la première semaine est donc la mieux prédite, surtout à partir des spectres de sol broyé. Les prédictions de la protection de C sont précises ($0,76 \leq R^2 \leq 0,85$) sauf à 28°C sur 21 jours ($R^2 = 0,57-0,58$) ; elles sont généralement plus précises sur la première semaine que sur 21 jours, et à 28°C qu'à 18°C. La vulnérabilité de la protection de C à la température est mal prédite ($R^2 \leq 0,12$). Toutes ces prédictions sont généralement plus précises à partir des spectres de sol < 0,2 mm qu'à partir des spectres de sol < 2 mm, ce qui est souvent rapporté dans la littérature.

Echantillons de Tunisie, moyen infrarouge (Tableau 1 et Figure 2)

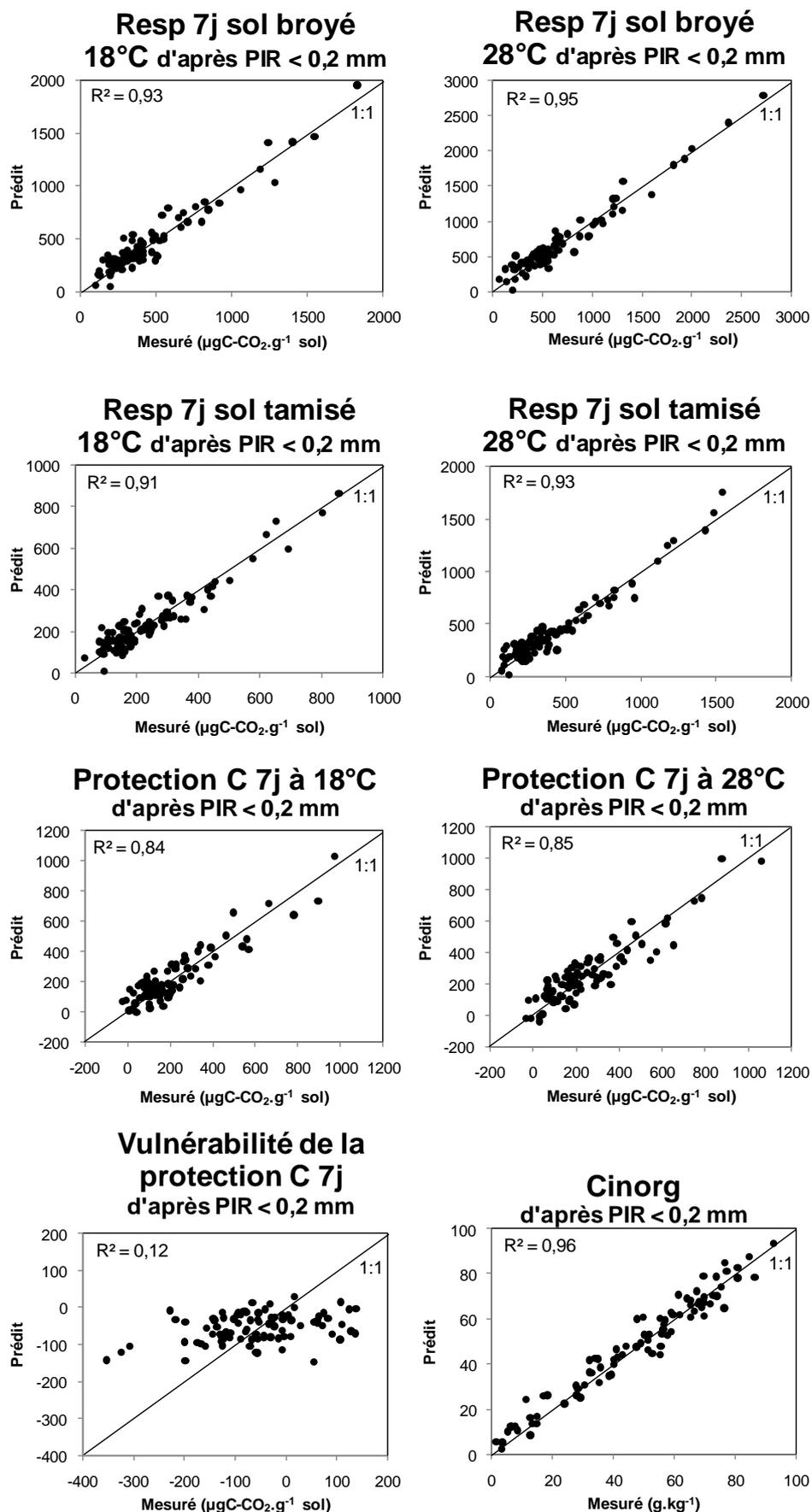
Des prédictions précises sont également obtenues par MIR pour les concentrations en Ct ($R^2 \geq 0,95$), Cinorg ($R^2 \geq 0,98$), et dans une moindre mesure Corg ($R^2 \geq 0,84$). Dans l'ensemble, les prédictions de la respiration sont précises ($0,71 \leq R^2 \leq 0,92$), surtout à 28°C ($R^2 \geq 0,81$), pour le sol broyé, sur la première semaine, ou à partir des spectres de sol tamisé ($R^2 \geq 0,77$). En revanche, les prédictions de la protection de C sont décevantes ($0,42 \leq R^2 \leq 0,77$) sauf pour la première semaine ou à 18°C ($R^2 \geq 0,65$). La protection de C n'est pas clairement mieux prédite à 28°C qu'à 18°C. La vulnérabilité de la protection de C à la température est mal prédite ($R^2 \leq 0,33$), surtout sur 21 jours ($R^2 \leq 0,04$). Toutes ces prédictions sont généralement plus précises à partir des spectres de sol < 0,2 mm qu'à partir des spectres de sol < 2 mm.

Tableau 1. Résultats des prédictions par spectrométrie PIR et MIR des teneurs en C (en g.kg^{-1} sol) et de la respiration du sol, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection au réchauffement (en $\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}$ sol) sur les 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
			R^2	R^2	R^2	R^2
Ct	65.2	35.7	0.97	0.97	0.99	0.95
Corg	19.1	18.2	0.98	0.97	0.96	0.84
Cinorg	43.9	25.1	0.96	0.96	0.99	0.98
Resp sur 7 j du sol broyé à 18°C	456	333	0.93	0.92	0.83	0.77
Resp sur 7 j du sol broyé à 28°C	668	513	0.95	0.90	0.92	0.85
Resp sur 7 j du sol tamisé à 18°C	242	163	0.91	0.88	0.82	0.80
Resp sur 7 j du sol tamisé à 28°C	413	314	0.93	0.88	0.85	0.81
Resp sur 21 j du sol broyé à 18°C	821	565	0.91	0.91	0.83	0.82
Resp sur 21 j du sol broyé à 28°C	1189	893	0.93	0.88	0.89	0.88
Resp sur 21 j du sol tamisé à 18°C	454	303	0.89	0.85	0.71	0.77
Resp sur 21 j du sol tamisé à 28°C	827	708	0.94	0.91	0.87	0.83
Protection de C sur 7 j à 18°C	208	191	0.84	0.76	0.67	0.65
Protection de C sur 7 j à 28°C	251	204	0.85	0.78	0.77	0.76
Protection de C sur 21 j à 18°C	333	274	0.79	0.76	0.71	0.67
Protection de C sur 21 j à 28°C	336	227	0.57	0.58	0.48	0.42
Vulnérabilité de la protec. C sur 7 j	-58	107	0.12	0.06	0.08	0.05
Vulnérabilité de la protec. C sur 21 j	17	241	0.09	0.02	0.00	0.01

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

Figure 2. Exemples de comparaisons entre prédictions et mesures de la respiration, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection pour les échantillons de Tunisie.



Echantillons de Tunisie, comparaison entre PIR et MIR (Tableau 1 et Figure 2)

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 montrent toutefois la difficulté à dégager de grandes tendances :

- Ct est mieux prédit par MIR que par PIR sur sol < 0,2 mm mais mieux prédit par PIR que par MIR sur sol < 2 mm ; 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 ;
- Corg est mieux prédit par PIR que par MIR, surtout sur sol < 2 mm ;
- Cinorg en revanche est beaucoup mieux prédit par MIR que par PIR ; néanmoins toutes les prédictions de Cinorg sont excellentes.

Pour ces variables, MIR s'avère donc plus précis sur sol < 0,2 mm et PIR sur sol < 2 mm. La respiration et la protection de C sont mieux prédites par PIR que par MIR ; les deux prédisent mal la vulnérabilité de la protection de C au réchauffement. Le domaine PIR apparaît donc comme une gamme spectrale plus intéressante que MIR pour la population d'échantillons tunisiens considérée.

Echantillons de France, proche infrarouge (Tableau 2 et Figure 3)

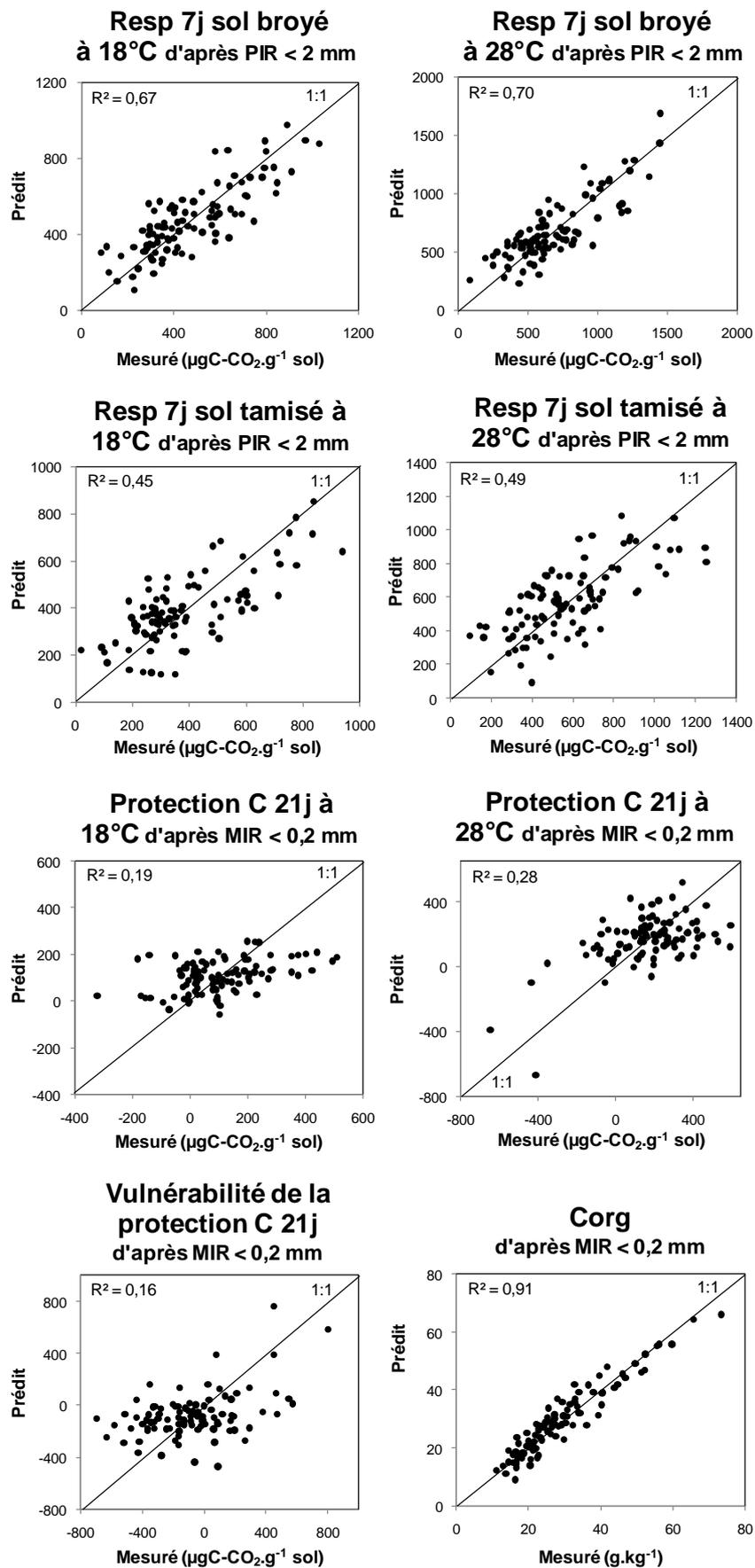
Des prédictions satisfaisantes sont obtenues pour Ct (=Corg dans ces sols acides, a priori ; $0,83 \leq R^2 \leq 0,87$), mais ces résultats sont moins bons que ceux obtenus pour la Tunisie. Dans l'ensemble, les prédictions de la respiration sont décevantes ($0,25 \leq R^2 \leq 0,70$). Elles ont une précision acceptable pour la respiration du sol broyé à 18°C sur la première semaine ($0,57 \leq R^2 \leq 0,67$) et pour la respiration du sol broyé à 28°C ($0,64 \leq R^2 \leq 0,70$), mais pas dans les autres cas ($R^2 < 0,60$) ; la respiration du sol tamisé à 18°C est particulièrement mal prédite ($R^2 \leq 0,45$). De manière générale, les prédictions de la respiration tendent à être moins mauvaises pour la première semaine, pour le sol broyé, à 28°C, et à partir des spectres de sol tamisé. Les prédictions de la protection de C sont mauvaises ($R^2 \leq 0,28$), surtout à 28°C ($R^2 \leq 0,16$), et celles de la vulnérabilité de la protection au réchauffement sont pires ($R^2 \leq 0,12$).

Tableau 2. Résultats des prédictions par spectrométrie PIR et MIR des teneurs en C (en g.kg^{-1}) et de la respiration du sol, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection au réchauffement (en $\mu\text{gC-CO}_2.\text{g}^{-1}\text{ sol}$) sur les échantillons de France.

Variable	Moy	Etyp	PIR		MIR	
			sur sol < 0,2 mm R ²	sur sol < 2 mm R ²	sur sol < 0,2 mm R ²	sur sol < 2 mm R ²
Ct	29.4	12.7	0.83	0.87	0.91	0.89
Resp sur 7 j du sol broyé à 18°C	479	205	0.57	0.67	0.55	0.55
Resp sur 7 j du sol broyé à 28°C	678	286	0.68	0.70	0.65	0.62
Resp sur 7 j du sol tamisé à 18°C	386	186	0.46	0.45	0.42	0.25
Resp sur 7 j du sol tamisé à 28°C	569	235	0.54	0.53	0.64	0.49
Resp sur 21 j du sol broyé à 18°C	837	387	0.37	0.59	0.37	0.28
Resp sur 21 j du sol broyé à 28°C	1170	441	0.67	0.64	0.57	0.53
Resp sur 21 j du sol tamisé à 18°C	722	283	0.25	0.30	0.17	0.22
Resp sur 21 j du sol tamisé à 28°C	1007	383	0.57	0.54	0.44	0.52
Protection de C sur 7 j à 18°C	83	82	0.01	0.15	0.05	0.16
Protection de C sur 7 j à 28°C	120	111	0.03	0.06	0.22	0.07
Protection de C sur 21 j à 18°C	105	164	0.05	0.28	0.19	0.14
Protection de C sur 21 j à 28°C	181	208	0.16	0.06	0.28	0.05
Vulnérabilité de la protec. C sur 7 j	-42	121	-0.01	0.02	0.02	0.03
Vulnérabilité de la protec. C sur 21 j	-89	246	0.04	0.12	0.16	0.05

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

Figure 3. Exemples de comparaisons entre prédictions et mesures de la respiration, de la protection de C et de la vulnérabilité de cette protection sur les échantillons de France.



Echantillons de France, moyen infrarouge (Tableau 2 et Figure 3)

Des prédictions précises sont obtenues pour Ct (=Corg a priori ; $R^2 \geq 0,89$), mais elles sont moins bonnes que pour la Tunisie. La respiration du sol broyé à 28°C est prédite de manière satisfaisante sur la première semaine ($0,62 \leq R^2 \leq 0,65$), mais dans l'ensemble la respiration est médiocrement prédite ($0,17 \leq R^2 \leq 0,65$). Les résultats tendent à être moins mauvais pour la première semaine (que sur 21 jours), 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 ($R^2 \leq 0,28$), de même la vulnérabilité de cette protection au réchauffement ($R^2 \leq 0,16$).

Echantillons de France, comparaison entre PIR et MIR (Tableau 2 et Figure 3)

Sur l'ensemble de la soixantaine de variables étudiées (dont certaines seulement sont présentées ici), de meilleures prédictions tendent à être obtenues avec les spectres MIR, surtout acquis sur sol broyé ; en PIR, les prédictions tendent souvent à être un peu plus précises à partir des spectres de sol tamisé qu'à partir des spectres de sol broyé. Les performances relatives des deux domaines spectraux peuvent toutefois varier selon les variables. Ainsi, la respiration est plutôt mieux prédite par PIR que par MIR, surtout à partir des spectres de sol < 2 mm. Mais protection de C et vulnérabilité sont plutôt mieux prédites par MIR que par PIR, surtout à partir des spectres de sol < 0,2 mm ; il s'agit toutefois de prédictions médiocres dans l'ensemble. En revanche, Ct est beaucoup mieux prédit par MIR que par PIR. Globalement, il s'avère donc difficile de départager les deux domaines spectraux pour cette population d'échantillons.

Comparaison entre prédictions sur les populations tunisienne et française

De manière générale, les prédictions PIR et MIR sont nettement plus précises pour les échantillons tunisiens que pour les échantillons français considérés : pour Ct, $0,95 \leq R^2 \leq 0,99$ pour la Tunisie et $0,83 \leq R^2 \leq 0,91$ pour la France ; pour la respiration en 21 jours, $0,71 \leq R^2 \leq 0,94$ pour la Tunisie et $0,17 \leq R^2 \leq 0,67$ pour la France ; pour la protection de C en 21 jours, $0,53 \leq R^2 \leq 0,78$ pour la Tunisie et $0,05 \leq R^2 \leq 0,28$ 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 :

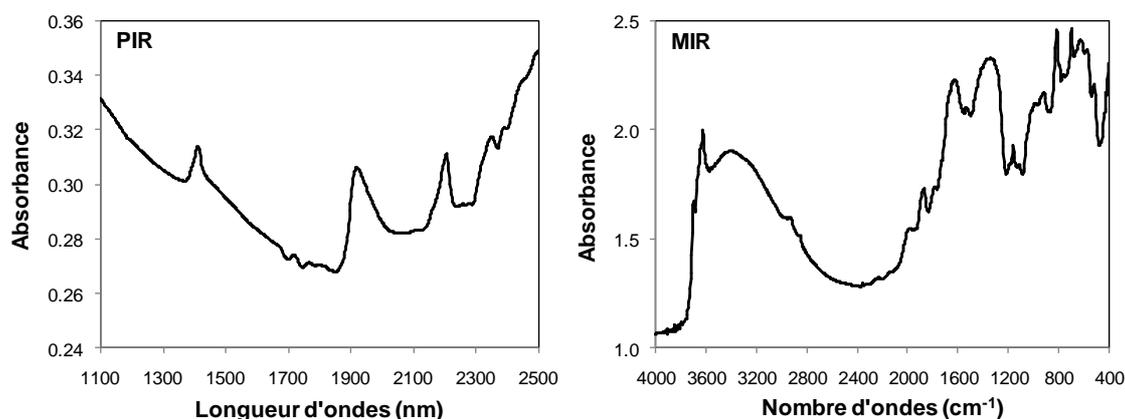
- données de référence (respiration, protection, vulnérabilité) entachées d'une plus forte incertitude, rendant difficile l'ajustement des spectres (hypothèse peu probable) ;
- population d'échantillons français plus hétérogène, ce qui complique les étalonnages ;
- minéralogie moins favorable à l'ajustement des spectres, affectant par exemple (donc "bruyant") des régions spectrales concernées par la respiration ;
- prélèvement des échantillons sur une décennie environ (RMQS), 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).

Le domaine PIR permet de meilleures prédictions que le domaine MIR pour la population tunisienne mais c'est plutôt le contraire, quoique peu nettement, 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. Ce résultat est attribué à la plus grande richesse informative du domaine MIR, concernant en particulier la matière organique du sol ; la comparaison entre spectres PIR et MIR montre clairement la richesse en pics des seconds, par rapport aux premiers (Figure 4) ; 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. 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 auteurs ont parfois mieux prédit certaines variables par PIR que par MIR.

L'éventuelle "supériorité" du domaine MIR pourrait toutefois se limiter aux sols des régions tempérées ; car ce différentiel est moins bien établi pour les sols des régions tropicales et subtropicales, sur lesquels différents auteurs ont obtenu des prédictions plus précises avec PIR qu'avec MIR. 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. 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 oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, dont certains absorbent la lumière infrarouge dans les mêmes régions spectrales que certains composés organiques impliqués par exemple dans la respiration (polysaccharides) ; la proximité voire des chevauchements entre ces régions peuvent faire obstacle à la prédiction par MIR de propriétés liées aux sucres (par exemple la respiration) dans les sols contenant des oxyhydroxydes 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 4. Spectres moyens PIR et MIR des échantillons broyés de la population de France (absorbance brute, sans prétraitement mathématique).



Déterminants des prédictions par PIR et MIR

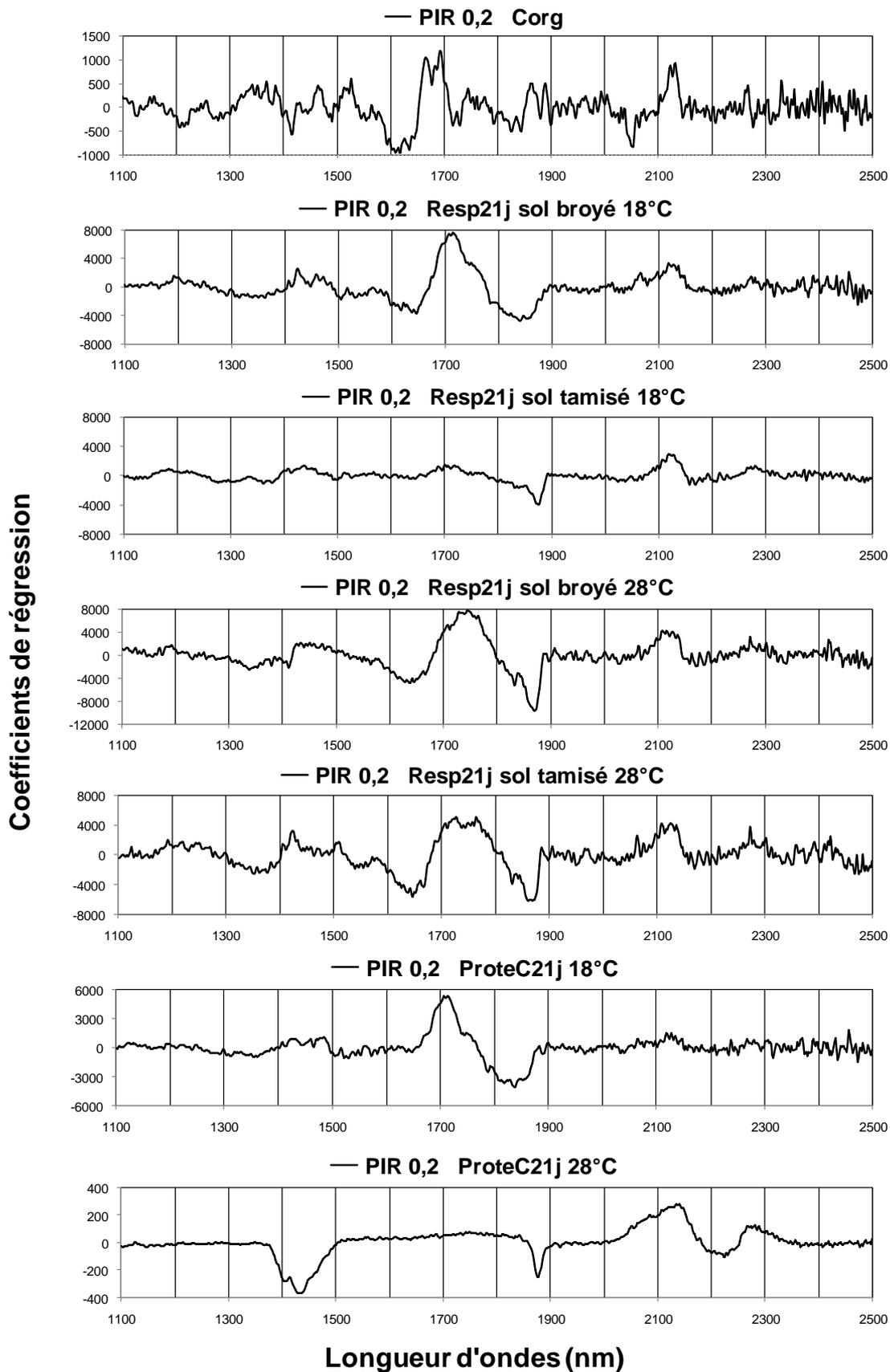
Seul sera considéré ici le cas de la population d'échantillons de Tunisie, sur laquelle la respiration et la protection du carbone sont bien prédites. Les modèles de prédiction présentés ci-dessus expriment la respiration et la protection de C en fonction des spectres PIR ou MIR, et plus précisément, comme combinaison linéaire de l'absorbance à chaque longueur d'ondes (par exemple : $\text{respiration} = a_0 + a_1 \text{ Absorbance}_{\lambda_1} + a_2 \text{ Absorbance}_{\lambda_2} + \dots + a_n \text{ Absorbance}_{\lambda_n}$, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ étant les longueurs d'ondes et a_0, a_1, \dots, a_n des coefficients de régression). Il est donc possible de rechercher quelles régions spectrales ont un poids important dans les modèles de prédiction de ces propriétés (coefficient a_i élevé), pour identifier les composés chimiques impliqués dans ces propriétés. En effet, les liaisons chimiques vibrent à des longueurs d'ondes spécifiques, consignées dans des tables qui assignent des régions spectrales à des constituants particuliers. Les graphes présentant les coefficients de régression des modèles de prédiction aux différentes longueurs d'ondes montrent ainsi des zones ayant une forte contribution positive ou négative, qui renvoient à des constituants chimiques intervenant donc favorablement ou défavorablement dans la propriété considérée.

Déterminants des prédictions par PIR sur les échantillons de Tunisie (Figure 5)

Voici quels sont les principaux constituants chimiques impliqués dans la prédiction par PIR :

- de la respiration du sol broyé à 18°C : positivement, les composés organiques aliphatiques (pic vers 1710 nm) ; négativement, les organohalogénés (1650 nm) et organochlorés (1850 nm) ;
- de la respiration du sol tamisé à 18°C : positivement, les protéines et les lipides (2120 nm) ; négativement, les organochlorés (vers 1880 nm) ;
- de la respiration du sol broyé à 28°C : positivement, les composés organiques aliphatiques (1760 nm) et aromatiques (1740 et 1770 nm), et les (protéines (2120 nm) ; négativement, les organochlorés (1860 nm) ;
- de la respiration du sol tamisé à 28°C : positivement, les composés organiques aliphatiques et aromatiques et les amines et protéines (1700-1770 nm), ainsi que les polysaccharides et polyamides (2110-2130 nm) ; négativement, les organohalogénés (1650 nm) et organochlorés (1860-1870 nm) ;

Figure 5. 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 PIR des échantillons de Tunisie broyés avant incubation.



- de la protection de C à 18°C : positivement, les composés organiques aliphatiques (1710 nm) ; négativement, les organochlorés (1840 nm) ;
- de la protection de C à 28°C (prédiction peu précise) : positivement, les protéines et lipides (2130-2140 nm) ; négativement, les amides primaires, amines aromatiques et composés organiques aliphatiques (1430-1440 nm) et les organochlorés (1880 nm).

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

- est favorisée par la richesse en composés organiques aliphatiques à 18°C, mais aliphatiques et aromatiques à 28°C ;
- est favorisée par la richesse en protéines ;
- est défavorisée par la richesse en composés organochlorés (et plus largement organohalogénés).

De même, la protection de C :

- est favorisée à 18°C par la richesse en composés organiques aliphatiques ;
- est favorisée à 28°C par la richesse en protéines (et lipides) ;
- est défavorisée à 18 et 28°C par la richesse en organochlorés.

Déterminants des prédictions par MIR sur les échantillons de Tunisie (Figure 6)

Sachant que la région au-delà de 1000 cm^{-1} est difficilement exploitable, voici quels sont les principaux constituants chimiques impliqués dans la prédiction par MIR :

- de la respiration du sol broyé à 18°C : positivement, les acides carboxyliques aliphatiques saturés (1735 cm^{-1}) et les amines (1492 cm^{-1}) ; négativement, les carbonates (1800 cm^{-1}) ;
- de la respiration du sol tamisé à 18°C : positivement, les composés organiques aliphatiques et les acides carboxyliques aliphatiques saturés (2920 cm^{-1}), ainsi que les acides carboxyliques ($2800\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$) ; négativement, les carbonates (2520 et 1800 cm^{-1}) ;
- de la respiration du sol broyé à 28°C : positivement, les acides carboxyliques aliphatiques saturés (1730 cm^{-1}) et plus largement les acides carboxyliques (2670 cm^{-1}) ; négativement, les carbonates (1790 cm^{-1}) ;
- de la respiration du sol tamisé à 28°C : positivement, les acides carboxyliques aliphatiques saturés (1732 cm^{-1}) et les amines primaires et peut-être les composés aromatiques (1624 cm^{-1}) ; négativement, les carbonates (1790 cm^{-1}) et les amides et acides carboxyliques aliphatiques (1680 et 1660 cm^{-1}) ;
- de la protection de C à 18°C : positivement, les composés organiques aliphatiques et les acides carboxyliques aliphatiques saturés (2930 cm^{-1}), et plus largement les acides carboxyliques ($2790\text{-}2680\text{ cm}^{-1}$), ainsi que les amines primaires ($1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) ; négativement, les carbonates (2510 et 1800 cm^{-1}) et l'eau (3680 et 3640 cm^{-1}).
- de la protection de C à 28°C : les mêmes constituants qu'à 18°C, avec en plus une contribution positive des amides secondaires (1680 cm^{-1}) ;

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

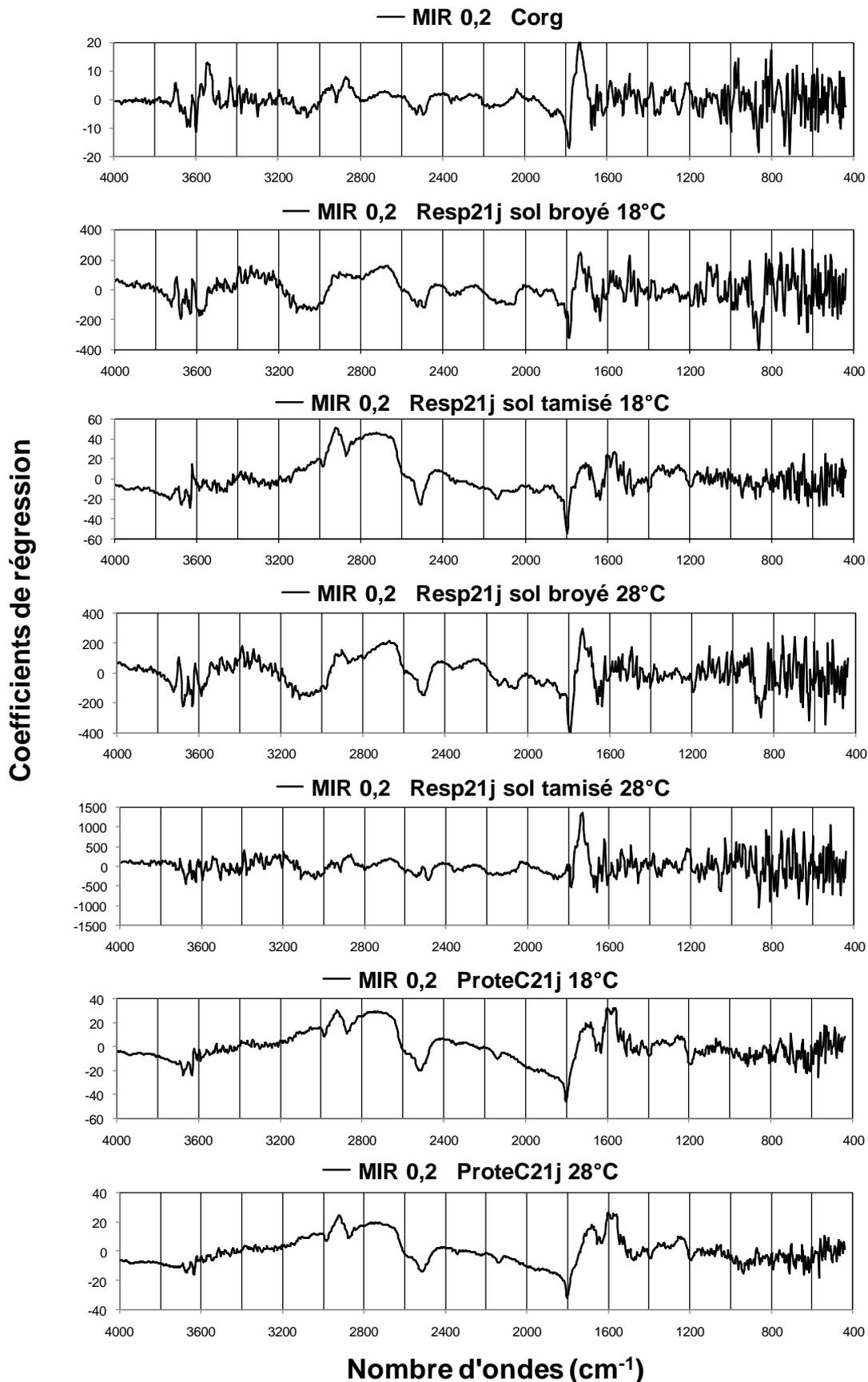
- positivement, à la présence d'acides carboxyliques, en particulier aliphatiques saturés, et plus largement, de composés organiques aliphatiques ;
- positivement mais dans une moindre mesure, à la présence d'amines ;
- négativement, à la présence de carbonates.

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 contribueraient plus à la respiration qu'à la protection, ou inversement.

Conclusion sur les déterminants des prédictions par PIR et MIR

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 impliqués dans ces processus. La respiration du sol paraît ainsi favorisée par sa richesse en composés organiques aliphatiques, à 18 et 28°C, et en composés aromatiques, surtout à 28°C ; ceci est conforme au fait qu'à 28°C les substrats aliphatiques, relativement labiles, sont consommés plus rapidement par les microorganismes, qui se tournent ensuite vers des substrats aromatiques, plus récalcitrants. La respiration du sol apparaît également favorisée par sa richesse en composés azotés, notamment protéines, qui traduit une certaine richesse du sol et/ou la présence de microorganismes (en phase dormante car les spectres ont été acquis sur sol sec). La protection de C apparaît également favorisée par la richesse du sol en composés aliphatiques et azotés.

Figure 6. Coefficients de régression des modèles de prédiction de Corg, de la respiration et de la protection de C en 21 jours (en $\mu\text{gC-CO}_2\text{g}^{-1}\text{sol}$) en fonction de l'absorbance brute dans le MIR des échantillons de Tunisie broyés avant incubation.



En revanche, l'influence des organohalogénés, en particulier organochlorés, semble défavorable à la respiration, ce qui n'est pas étonnant compte tenu de leur nature souvent biocide (phytosanitaires notamment) ; leur effet négatif également 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). La richesse en carbonates semble également défavorable à la respiration (à l'échelle de temps considérée), ce qui suggère que les carbonates contribuent peu à l'émission de gaz carbonique durant l'incubation des sols tunisiens étudiés ; il est d'ailleurs possible que la spectrométrie infrarouge permette d'appréhender différemment la question difficile du rôle des carbonates dans les flux de gaz carbonique.

Implications pratiques et recommandations

• Implications pratiques

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 dans les sols.

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.

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 certains types de sols de France et de Tunisie.

• Recommandations

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.

Partenariats mis en place, projetés, envisagés

Le projet SpecBio s'est principalement appuyé sur un partenariat entre l'UMR Eco&Sols, l'UMR Mistea et l'US Infosol, avec le concours de l'Université de Tunis.

- L'Unité mixte de recherche Eco&Sols (Ecologie fonctionnelle et biogéochimie des sols et agrosystèmes ; Montpellier SupAgro-Cirad-Inra-IRD), qui pilotait le projet, conduit notamment des travaux sur le cycle du carbone dans les agroécosystèmes, et a une expertise reconnue en matière de spectrométrie infrarouge appliquée aux sols. Les personnes de l'UMR impliquées dans ce projet ont principalement été Bernard Barthès, Tiphaine Chevallier, Ernest Kouakoua, Didier Brunet, Emmanuel Bourdon, Joëlle Toucet et Martial Bernoux
- L'Unité mixte de recherche Mistea (Mathématiques, informatique et statistique pour l'environnement et l'agronomie, ex-ASB ; Inra-Montpellier SupAgro) développe des méthodes mathématiques, statistiques et informatiques pour l'analyse des systèmes agronomiques et environnementaux ; dans le cadre du projet, elle a développé des outils statistiques pour l'analyse des spectres infrarouge dans l'environnement logiciel R. Les personnes de l'UMR impliquées dans ce projet ont principalement été Aurélie Thébault, Bénédicte Fontez, Nicolas Verzelen et Pascal Neveu.
- L'Unité de service Infosol (Inra-Orléans) pilote la constitution d'un système d'information sur les sols de France et gère un conservatoire national d'échantillons de sols ; elle a fourni la population d'échantillons de sol de France étudiée dans le projet. Les personnes de l'unité impliquées dans ce projet ont principalement été Claudy Jolivet, Dominique Arrouays, Pauline Le Lay, Robin Richard et Marie Berteloot.
- L'Université de Tunis a constitué la population d'échantillons de sols tunisiens étudiée dans le projet et a participé aux travaux de laboratoire en la personne d'une étudiante en doctorat, Kaouther Hmaidi, encadrée par Tahar Gallali.

Liste des opérations de valorisation et de transfert issues du contrat (articles de valorisation, participations à des colloques, enseignement et formation, communication, expertises...)

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	
Publications scientifiques parues	
Publications scientifiques à paraître	
Publications scientifiques prévues	<ul style="list-style-type: none"> - un article dans une revue internationale sur la respiration et la protection du carbone dans les sols de Tunisie - un article dans une revue internationale sur la prédiction par spectrométrie infrarouge de la respiration et de la protection du carbone dans les sols de Tunisie
COLLOQUES	
Participations passées à des colloques	
Participations futures à des colloques	Probable mais pas encore précisée
THÈSES	
Thèses passées	
Thèses en cours	Thèse de Kaouther Hmadi (Université de Tunis)
ARTICLES DE VALORISATION-VULGARISATION	
Articles de valorisation parus	
Articles de valorisation à paraître	
Articles de valorisation prévus	
AUTRES ACTIONS VERS LES MÉDIAS	
Actions vers les médias (interviews...) effectuées	
Actions vers les médias prévues	
ENSEIGNEMENT – FORMATION	
Enseignements/formations dispensés	
Enseignements/formations prévus	
EXPERTISES	
Expertises menées	
Expertises en cours	
Expertises prévues	
MÉTHODOLOGIES (GUIDES...)	
méthodologies produites	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.
méthodologies en cours d'élaboration	
méthodologies prévues	
AUTRES	
Précisez...	