

Mémoire en vue d'obtenir le Master 2

Mention « **Agrosciences, Environnement, Territoires, Paysage, Forêt** »

Parcours « **Gestion des sols et services écosystémiques** »

Contribution de la spectroscopie infrarouge (DRIFT) à la caractérisation des matières organiques des sols de montagne

Contribution of mid-infrared spectroscopy (DRIFT) to
organic matter characterization of mountain soils

Par : Lise MARCHAL

Stage effectué au laboratoire **EDYTEM**
5 Boulevard de la Mer
Caspienne,
73370 Le Bourget-du-Lac



Sous la direction de **Jérôme POULENARD**
et **Norine KHEDIM**

Soutenu le 2 septembre 2020, à Paris, devant le jury composé de :

Examineurs : **Joël MICHELIN** et **Yves COQUET**

Rapporteur : **Claire CHENU**

Candidate : **Naoise NUNAN**

Table des matières	
Liste des figures	3
Liste des tableaux	3
Abréviations	4
Introduction	5
Matériels et méthodes	7
1. Sites d'échantillonnage	7
2. Prélèvements d'échantillons	8
3. Préparations des échantillons	9
4. Données disponibles	10
5. La pyrolyse Rock-Eval.....	10
6. La spectroscopie infrarouge	11
7. Traitement des données.....	12
Résultats	17
1. Relations entre les indices IR et les paramètres Rock-Eval.....	17
2. Interactions des indices infrarouges entre eux.....	19
3. Evolutions des indices infrarouges avec les paramètres du milieu	20
4. Prédications des paramètres Rock-Eval par les spectres infrarouges	23
Discussions	25
1. Relations entre les indices IR et les paramètres Rock-Eval.....	25
2. Interactions des indices infrarouges entre eux.....	26
3. Evolutions des indices infrarouges avec les paramètres du milieu	27
4. Prédications des paramètres Rock-Eval par les spectres infrarouges	29
Conclusion	31
Remerciements	33
Bibliographie	34
Annexes	38
Abstract.....	43
Key-words	43
Résumé.....	44
Mots-clefs.....	44

Liste des figures

Figure 1 : Conception du dispositif ORCHAMP (modifié à partir de Martinez-Almoyna et al., 2020)	8
Figure 2 : Photo du profil de sol de la placette SAPPEY 1250 et sa description schématique	9
Figure 3 : Méthode de prélèvement d'un échantillon représentatif de terre fine après tamisage à 2 mm.	9
Figure 4 : Schéma explicatif du principe de la pyrolyse Rock-Eval et présentation des différents pyrogrammes obtenus (Cécillon and al., 2018)	10
Figure 5 : Exemple de spectres infrarouges (Chamrousse) dont la ligne de base a été corrigée, et bandes d'absorption de certaines liaisons utilisées.	12
Figure 6 : Zones spectrales intégrées ayant servies aux calculs des différents indices ..	13
Figure 7 : Schéma explicatif du fonctionnement des modèles par arbres de décisions aléatoires ou Random Forest (modifié à partir de De Santana et al. (2018)).....	16
Figure 8 : Relations entre l'indice de stabilité du carbone et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess.....	17
Figure 9 : Relations entre l'indice CH₂ et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess	18
Figure 10 : Relations entre l'indice d'hydrophobicité et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess.....	18
Figure 11 : Relations entre l'indice d'oxydation et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess	19
Figure 12 : Matrice de corrélations entre les quatre indices infrarouges.	20
Figure 13 : Analyse en composantes principales selon les paramètres du milieu (a) où les échantillons sont différenciés selon les horizons de sols, et graphique bivarié montrant l'évolution de l'indice de stabilité selon la profondeur des sols (b).	21
Figure 14 : Evolution de l'indice de stabilité du carbone avec l'altitude, pour les horizons de surface (horizons A). Corrélations de Spearman, régression de Loess.	21
Figure 15 : Diagramme en boîtes des évolutions de l'indice de stabilité du carbone dans les horizons de surface (horizons A) selon la végétation.	22
Figure 16 : Diagrammes en boîtes des évolutions de l'indice de stabilité du carbone selon (a) l'exposition des sols et, (b) les types de sols.	22
Figure 17 : Prédications du HI à partir des dérivées secondes des spectres infrarouges, (a) par la méthode Partial Least Squares (PLS) ; (b) par la méthode Random Forest.....	24
Figure 18 : Prédications du T50 à partir des dérivées secondes des spectres infrarouges, (a) par la méthode Partial Least Squares (PLS) ; (b) par la méthode Random Forest	24

Liste des tableaux

Tableau 1: Ensemble des indices infrarouges calculés	14
Tableau 2 : p-value des tests de Kruskal-Wallis et Mann-Whitney réalisés sur les quatre indices infrarouges et pour les paramètres du milieu disponibles. Les valeurs en oranges sont les valeurs significatives.	23

Abréviations

ACP	:	Analyses en Composantes Principales
C	:	Carbone
C _{org}	:	Teneurs en carbone organique
DRIFT	:	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
HI*	:	Indice Hydrogène
IR	:	Infrarouge
MO	:	Matières Organiques
MOS	:	Matières Organiques du Sol
MOP	:	Matières Organiques Particulaires
N _{tot}	:	Teneurs en azote total
OI*	:	Indice Oxygène
PC/TOC*	:	Proportion de carbone pyrolysé par rapport à la teneur en carbone organique total
PLS	:	Partial Least Squares (regression)
RPF	:	Référentiel Pédologique Français
RE	:	Rock-Eval
RMSEP	:	Root Mean Square Error of Prediction
TOC	:	Total Organic Carbon
T50*	:	Température pour laquelle 50% du CO ₂ est libéré durant la phase de pyrolyse

*Termes en lien avec la pyrolyse Rock-Eval

Introduction

Les sols représentent le plus grand réservoir de carbone terrestre, en contenant 2 à 3 fois plus de carbone que l'atmosphère (Budge et al., 2011; Hou et al., 2019). Les sols jouent donc un rôle majeur dans les cycles biogéochimiques, dans le stockage de carbone (Egli et al., 2008) et dans la régulation du climat. Le carbone organique stocké par les sols est présent sous forme de matières organiques (MO) (Derrien et al., 2016), dont l'origine est végétale, animale, microbienne (Calvet et al., 2015) ou mycorrhiziennes.

Le changement climatique qui se produit actuellement mène à une augmentation globale de températures terrestres. Selon un rapport de l'IPCC (2007) les températures pourraient augmenter de 1.1°C à 6.4°C d'ici 2100. De ce fait, les effets engendrés par ces changements suscitent un intérêt croissant (Egli et al., 2008). Une telle augmentation pourrait avoir un impact important sur le fonctionnement des sols (Derrien et al., 2016) : cela conduirait à une stimulation des vitesses de dégradation des matières organiques des sols (MOS) et mènerait ainsi à la libération de CO₂ dans l'atmosphère. Qui plus est, la réponse des sols face à ces changements est rapide (de l'ordre de la décennie), et provoquerait à son tour des rétroactions positives sur le changement climatique (Djucic et al., 2010).

Dans les sols de montagne, une partie du stock de carbone est suspectée d'être plus sensible aux changements de températures. En effet, les sites les plus en altitude présentent une plus grande proportion de matières organiques dites particulières (MOP), qui sont des fractions facilement dégradables (Calvet and al., 2015). Jusqu'ici, ces MOP ont été préservées de la dégradation par les conditions climatiques qui règnent en milieu de montagne, imposant une faible activité biologique et menant à une accumulation croissante de ce type de MOS avec l'altitude (Leifeld et al., 2009). Dans ce contexte, les sols alpins pourraient alors réagir au changement climatique et devenir une source de CO₂ atmosphérique dans les années à venir (Leifeld et al., 2009).

Les temps de résidence moyens des MOS peuvent varier des quelques jours (MO labiles) à quelques siècles (MO stables). Les raisons de ces différences de stabilité ne sont encore parfaitement connues, mais dépendent de nombreux paramètres (par exemple les structures moléculaires, les conditions du milieu, la présence de certains microorganismes, les phases minérales des sols, etc.) et surtout des interactions entre ces paramètres (Schmidt and al., 2011). Toutefois, les longues chaînes aliphatiques et les groupements O-alkyl sont généralement considérés comme des matières organiques labiles, alors que les groupements alkyl-C ou aromatiques sont plutôt considérés comme des groupements récalcitrants (Demyan et al., 2012; Lutzow et al., 2006).

Il semble aujourd'hui nécessaire de s'intéresser aux dynamiques des matières organiques des sols de montagne, ainsi qu'à leurs potentielles évolutions avec le changement climatique. Pour étudier cela, diverses techniques existent à ce jour comme la datation au ¹⁴C, les fractionnements physiques ou chimiques, différents types de spectroscopie, etc. Lors de ce travail, ce sont la spectroscopie infrarouge et la pyrolyse Rock-Eval qui ont été étudiées.

La pyrolyse Rock-Eval (RE) est une technique analytique qui permet d'étudier la stabilité thermique du carbone et la chimie des matières organiques. Cette méthode suggère que plus le carbone du sol est stable thermiquement, plus il sera persistant dans le sol (Barré and al., 2016). Cependant, l'instrumentation nécessaire à la réalisation de

ces mesures est peu répandue et les analyses sont relativement coûteuses. Pour pallier à cela, d'autres méthodes peuvent être utilisées comme la spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse (DRIFT). Cette technique est largement utilisée (Demyan et al., 2012; Djukic et al., 2010; Egli et al., 2009, 2008; Hou et al., 2019; Viscarra Rossel et al., 2006) et peut répondre aux contraintes de la Rock-Eval (instrumentation, coût). Les spectromètres infrarouges (IR) sont des outils répandus, et les mesures présentent de nombreux intérêts. Les spectres IR sont réputés pour fournir des informations qualitatives et pourraient également fournir des informations supplémentaires par rapport à celles retirées de la pyrolyse RE.

Les avantages de la spectroscopie infrarouge résident dans le fait qu'il s'agit d'une technique répandue, rapide, peu coûteuse, non destructive, qui nécessite peu de préparation d'échantillon (séchage et broyage uniquement) et qui se montre donc efficace lorsque le nombre d'échantillons à analyser est grand (Stenberg and al., 2010 ; Viscarra Rossel and al., 2005). Qui plus est, la spectroscopie infrarouge est sensible à la fois aux composés organiques (Demyan and al., 2012 ; Egli and al., 2010) mais aussi aux composés minéraux (Nguyen and al., 1991), comme les argiles ou les carbonates. Ainsi, un seul spectre permet d'accéder à une grande quantité d'informations pour un même échantillon (Viscarra Rossel and al., 2005). Cependant, cette technique présente également des limites, notamment par le fait de chevauchements de plusieurs bandes spectrales, appartenant à des composés différents : un pic d'intensité observé sur un spectre n'est généralement pas la signature d'un unique composé mais le résultat de la présence de plusieurs composés (organiques et/ou minéraux) (Nguyen and al., 1991).

Nombreuses sont les publications qui ont utilisé et utilisent toujours la spectroscopie DRIFT. Les travaux de Nguyen and al. (1991) font aujourd'hui partis des références de la méthode, en décrivant les zones spectrales d'intérêt et les chevauchements existants. Malgré certaines limites de la méthode, souvent soulignées (Cécillon, 2019 ; Nguyen and al., 1991), certaines études font le choix d'étudier des aires brutes de zones spectrales (Djukic and al., 2010), d'autres utilisent des aires de spectres relatives (Egli and al., 2006), et d'autres encore choisissent de calculer des indices à partir de ratios de certaines zones spectrales précises (Demyan and al., 2012 ; Egli and al., 2010, 2009 ; Pengerud and al., 2013 ; Puissant, 2015 ; Saenger ;2013). De nombreux travaux utilisent également cette méthode pour prédire quantitativement certaines propriétés du sol comme les teneurs en carbone organique, la CEC, le pH, les teneurs en argiles, limons et sables, ou en carbonates, etc. (Viscarra Rossel and al., 2006). À ce jour, même si certaines nuances apparaissent selon les publications, les limites de zones spectrales sont bien connues (Egli and al., 2008, 2010 ; Nguyen and al., 1991 ; Puissant, 2015), et peuvent être rattachées à des types de liaisons chimiques précises, issues de différents composés.

La spectroscopie infrarouge renseigne donc sur les groupements fonctionnels de MOS alors que la pyrolyse Rock-Eval permet d'accéder au comportement thermique des MOS. Croisées ensemble, ces deux méthodes peuvent permettre d'étudier si un lien entre la stabilité du carbone, le comportement thermique des MOS et leurs structures chimiques existe.

Lors de ce travail, 18 toposéquences réparties à travers les Alpes françaises et issues du dispositif ORCHAMP ont été étudiées, et 231 échantillons de sols ont été analysés. Les toposéquences, ou gradients altitudinaux, sont des dispositifs naturels

puissants qui permettent d'étudier les réponses écologiques des écosystèmes face à des paramètres changeants (Hou et al., 2019) comme l'altitude, l'exposition, la végétation ou bien les régimes thermiques et hydrologiques. L'ensemble des échantillons ont été mesurés par spectroscopie DRIFT et par pyrolyse RE. L'intégration des spectres IR a permis de calculer des indices à partir de ratios d'aires de spectres (Demyan et al., 2012; Puissant, 2015; Saenger et al., 2015), qui ont été croisés avec différents paramètres du milieu ou paramètres Rock-Eval. Plus encore, ces spectres ont aussi été utilisés pour tenter de prédire les paramètres Rock-Eval et ainsi donner un premier aperçu des paramètres de stabilité thermiques des MOS, sans avoir à réaliser des mesures contraignantes.

Ce travail est réalisé en appui à la thèse de Norine Khedim, dont le sujet d'étude est « Les matières organiques des sols dans des environnements de montagne », et sous la direction de Jérôme Poulénard. Nous faisons ici l'hypothèse que les spectres infrarouges nous permettront d'obtenir des informations sur les caractéristiques chimiques des MOS, et qu'ils permettront de prédire (avec plus ou moins de précisions) certains paramètres issus de la pyrolyse Rock-Eval. Les objectifs de ce présent travail sont (1) d'identifier des indices pertinents sur les MOS à partir des spectres infrarouges, (2) d'examiner les interactions entre ces différents indices (3) et leurs liens avec les conditions du milieu (végétation, matériaux parentaux, exposition, etc.). Leurs liens avec les paramètres RE seront également étudiés, donnant accès à une meilleure compréhension de la nature de ces indices. Enfin un dernier point sera de (4) tenter de prédire des paramètres de pyrolyse RE à partir des spectres infrarouges.

Matériels et méthodes

1. Sites d'échantillonnage

Les échantillons de sols étudiés ont été prélevés durant les étés 2018 et 2019 sur 18 gradients altitudinaux des Alpes françaises, et couvrent les étages altitudinaux collinéen, montagnard, subalpin et alpin (Annexe 1). Ces 18 gradients sont issus de l'observatoire des relations climat-homme-milieus agro-sylvo-pastoraux du massif alpin (ORCHAMP). Il s'agit d'un dispositif d'observations pluridisciplinaires, à multi-échelles (figure 1) et à long terme (au moins 10 ans) qui a pour objectif d'étudier les relations entre société et environnement. À ce jour, *ORCHAMP* compte 24 gradients altitudinaux répartis dans l'ensemble des Alpes françaises, chacun composés de 4 à 8 placettes. Les observations réalisées sur ces gradients concernent la végétation, la faune, les sols, et les conditions météorologiques. Diverses structures sont concernées pour réaliser ces observations comme des laboratoires de recherche, des conservatoires ou des institutions d'espaces protégés (ORCHAMP, 2020). Une fois recueillies, l'ensemble des données sont en libre accès sur le site internet de l'observatoire (<https://orchamp.osug.fr/home>).

Les toposéquences étudiées lors de ce travail sont les gradients Anterne, Chamrousse, Devoluy Nord et Devoluy Sud, Lautaret, Loriaz, Ristolas, Armenaz, Vanoise, Valloire, Ventoux Nord et Ventoux Sud, Chaillol, Lauvitel, Tende, Bonnette, Argentière et Chamonix.

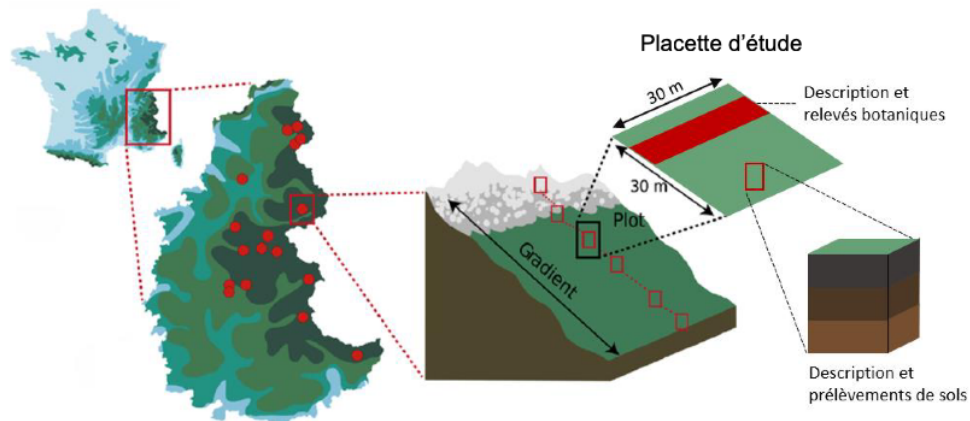


Figure 1 : Conception du dispositif ORCHAMP (modifié à partir de Martinez-Almoyna et al., 2020)

Le travail présenté ensuite correspond à l'étude de 12 toposéquences, comprenant 69 placettes et correspondant à 231 horizons différents.

2. Prélèvements d'échantillons

Pour chaque placette *ORCHAMP*, l'emplacement précis du prélèvement de sol est choisi de manière à être en accord avec les autres observations réalisées et de façon à être représentatif du milieu. Les profils de sols sont creusés à la bêche jusqu'aux horizons C ou D (figure 2) quand cela est possible. Ensuite, les descriptions complètes des profils sont faites. L'ensemble des informations sont recueillies sur une tablette avec l'application *DeskPedo*.

Une première étape consiste à décrire le profil dans son ensemble, ainsi que son environnement. Les informations recensées sont la position exacte du point, le matériau parental, la profondeur totale du sol, le nombre d'horizons, la description de la végétation, le pourcentage de sol nu en surface et le pourcentage d'éléments grossiers en surface, l'exposition, la pente, les régimes thermiques et hydriques, la description de l'humus, et le nom du sol selon le référentiel pédologique français (RPF). Pour compléter ces descriptions, des photographies du profil et de l'environnement sont faites.

La seconde étape consiste à décrire chaque horizon. Cette description comprend la profondeur et la taille de l'horizon, des informations sur la limite inférieure de l'horizon (netteté, régularité, nature), la couleur selon le guide Munsell, la texture et la structure, une estimation de l'état d'humidité, du taux d'activité biologique et sa nature, une estimation du pourcentage de matière organique, l'intensité (ou l'absence) d'effervescence au HCl, la quantité et qualité des racines, le pourcentage d'éléments grossiers, et le nom de l'horizon selon le RPF.

Après la description, des échantillons de sols sont prélevés dans des sacs en plastique à l'aide d'une truelle d'archéologie. Environ 2 à 3 kg de sol sont prélevés et chaque échantillon est conservé dans des sacs plastiques annotés de leur nom (nom du gradient, altitude, horizon). Trois répliqués de densité apparente sont également prélevés

avec un cylindre de 100 cm³. Une fois les descriptions et prélèvements effectués, les fosses sont rebouchées.

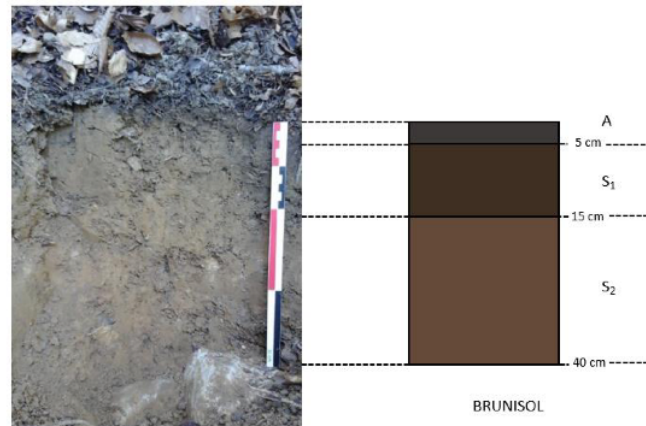


Figure 2 : Photo du profil de sol de la placette SAPPEY 1250 et sa description schématique

3. Préparations des échantillons

Au retour du travail de terrain, les échantillons sont séchés à l'air libre durant plusieurs jours. Une fois secs, la préparation des échantillons consiste à les tamiser à 2 mm pour séparer la terre fine des éléments grossiers. Une pesée de la terre fine et des éléments grossiers est réalisée pour calculer les pourcentages massiques d'éléments grossiers. Après cette pesée, seule la terre fine est conservée. Ensuite, un échantillon représentatif de terre fine est prélevé en croix (figure 3) à l'aide d'un pilulier. Le reste est conservé dans des bidons de 400 mL en plastique, puis stocké.



Figure 3 : Méthode de prélèvement d'un échantillon représentatif de terre fine après tamisage à 2 mm.

Dans un second temps, de la terre fine est broyée avec un broyeur à disque oscillant et à garniture en agate. L'agate est un matériau très résistant qui ne s'use que très peu au contact des sols. L'échantillon est passé au broyeur pendant 4 minutes à 750 tours par minute. La terre fine broyée obtenue est ensuite conservée dans un second pilulier.

4. Données disponibles

En complément des données acquises durant le stage, d'autres mesures effectuées préalablement sur les échantillons de sols ont été mises à disposition. Ce stage étant en appui à une thèse, des données issues du laboratoire d'analyses des sols (LAS) d'Arras, ainsi que des mesures obtenues par pyrolyse Rock-EVAL étaient disponibles pour 12 des 18 gradients altitudinaux étudiés. Ces analyses ont permis d'avoir accès à de nombreux paramètres sur la granulométrie, les matières organiques (teneurs en C_{org} et N_{tot} notamment), les pH, la CEC et les cations échangeables, ainsi que les paramètres HI, OI, PC/TOC et T50 des analyses thermiques RE (Cécillon et al., 2018).

5. La pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval est une méthode qui repose sur le craquage thermique des matières organiques. Cette technique se décompose en deux étapes (figure 4) : une première étape de pyrolyse sous atmosphère inerte (de 200 à 650°C), et une seconde étape d'oxydation sous atmosphère oxygénée (de 300 à 850°C). Les différents composés émis (CO , CO_2 , HC) sont mesurés par des détecteurs "FID" (Flame Ionization Detector) et des détecteurs infrarouges (Saenger et al., 2015), conduisant à l'obtention de différents pyrogrammes (Cécillon et al., 2018; Disnar et al., 2003). L'étude de ces pyrogrammes permet de quantifier le carbone organique total (COT), les proportions de carbone organique et inorganique, d'avoir des informations sur les taux de composés hydrocarbonés et oxygénés, et de mesurer la stabilité thermique du carbone organique (Saenger, 2013).

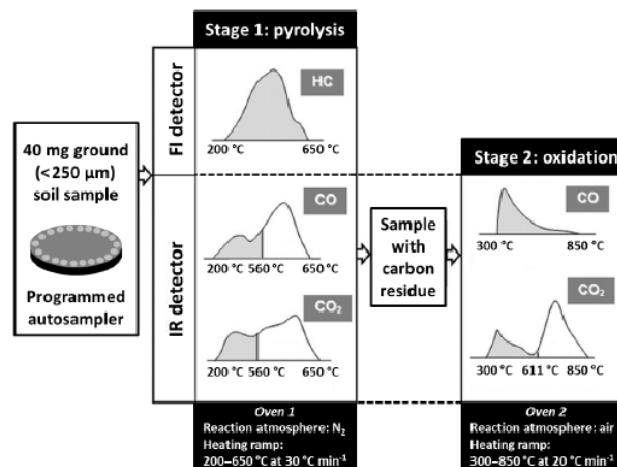


Figure 4 : Schéma explicatif du principe de la pyrolyse Rock-Eval et présentation des différents pyrogrammes obtenus (Cécillon and al., 2018)

Lors de ce stage, les indices Rock-Eval utilisés sont le HI, le OI, le PC/TOC et le T50 (Cécillon et al., 2018) :

- Le HI est l'indice hydrogène : il correspond à la quantité d'hydrocarbures émis durant la pyrolyse, en mg HC g⁻¹ C, et est très bien corrélé au ratio H/C (Disnar and al., 2003).
- Le OI est l'indice oxygène : il correspond au CO₂ libéré durant la pyrolyse, en mg CO₂ g⁻¹ C (Disnar and al., 2003).
- Le PC/TOC est le rapport entre le carbone libéré durant la phase de pyrolyse et le carbone organique total (Saenger, 2013).
- Le T50 est la température (en °C) pour laquelle 50% du CO₂ est libéré durant la pyrolyse (Saenger, 2013).

L'interprétation des indices OI et HI peut être faite à l'aide du pseudo-diagramme de van Krevelen (Annexe 2 ; Saenger, 2013).

6. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode simple, peu coûteuse et non destructive. Elle est basée sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et les molécules présentes dans un échantillon (Truche, 2010). Lorsqu'un échantillon de sol est irradié par un rayon infrarouge, celui-ci absorbe une partie du rayonnement, et les molécules présentes passent d'un niveau vibrationnel bas E₁ vers un niveau vibrationnel plus élevé E₂ (Ducket and al., 2017 ; Truche, 2010). L'énergie absorbée étant caractéristique d'une liaison chimique, chaque bande d'absorption renseigne alors sur les composés (organiques ou minéraux) présents dans l'échantillon. L'absorbance A est calculée automatiquement lors de la mesure par l'équation suivante :

$$A (\%) = \log \left(\frac{1}{T} \right)$$

Où T est la transmittance :

$$T(\%) = \frac{I_{\text{échantillon}}}{I_0}$$

avec I_{échantillon} l'intensité transmise en présence de l'échantillon et I₀ l'intensité transmise sans échantillon (Truche, 2010).

L'information retirée de ces spectres est principalement qualitative. En effet, l'intensité d'une bande d'absorption n'est pas uniquement liée à la concentration du composé. Elle est également influencée par plusieurs facteurs comme par exemple la nature de la liaison ou sa polarité, ou aux autres atomes environnants (Truche, 2010).

La méthode de spectroscopie utilisée durant ce stage est la spectroscopie en réflectance diffuse ou *DRIFT* (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), en moyenne infrarouge. Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre Nicolet IS10. La figure 5 présente quelques bandes d'absorption caractéristiques utilisées durant ce travail.

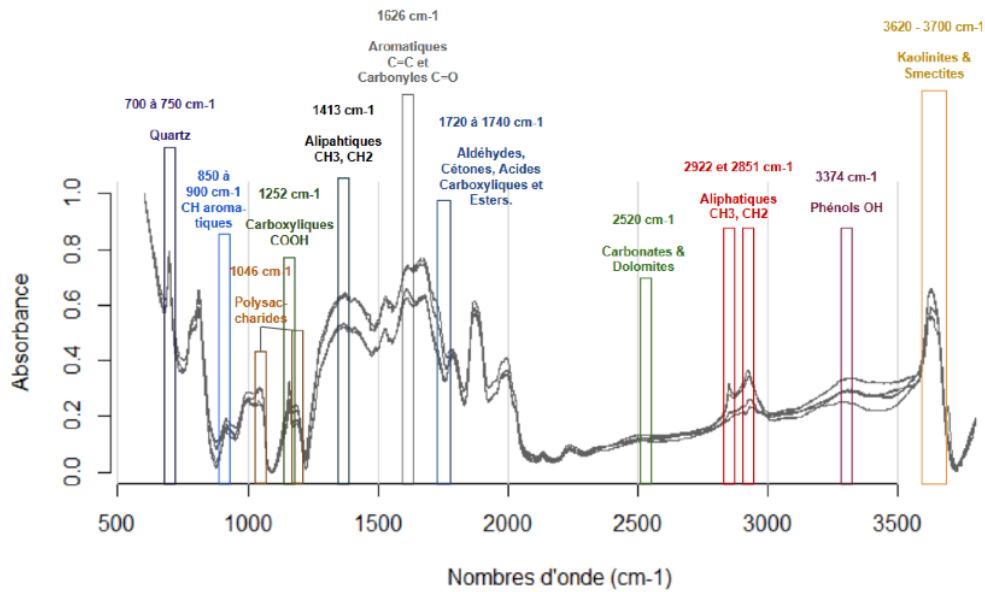


Figure 5 : Exemple de spectres infrarouges (Chamrousse) dont la ligne de base a été corrigée, et bandes d'absorption de certaines liaisons utilisées.

Pour la réalisation des mesures, le broyage des échantillons est nécessaire car la spectroscopie en réflectance diffuse est sensible à la granulométrie. Pour l'ensemble des mesures, une correction automatique atmosphérique (corrigeant les interactions dues au CO_2 et H_2O ; Puissant, 2015) est appliquée et 32 balayages sont effectués. La plage du rayonnement infrarouge étudiée est située entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec un pas de $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Avant les premières mesures, puis toutes les 30 minutes, un échantillon de KBr pur est mesuré dans le spectromètre afin de réaliser un blanc et d'éviter les dérives de l'appareil. Le temps passé par échantillon est d'environ 5 minutes.

7. Traitement des données

Après acquisition des données, les lignes de base des spectres ont été corrigées sous *Rstudio* avec le package *Chemospec*, puis les spectres ont été intégrés avec le package *tis*. Les cinq zones spectrales d'intérêt qui ont été intégrées sont présentées dans la figure 6. Les limites de chaque zone spectrale variant d'une publication à une autre, le choix a été fait de sélectionner des nombres d'ondes « moyens » proposés dans la littérature (Egli et al., 2009; Nguyen et al., 1991; Puissant, 2015).

La région comprise entre 2750 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspond à la région saturée des chaînes aliphatiques de la matière organiques (CH_2 , CH_3). Plus précisément, le pic de la zone située entre 2820 cm^{-1} et 2880 cm^{-1} est due aux liaisons CH_2 , et celui compris entre 2890 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} est dû aux liaisons CH_3 . Concernant la zone insaturée, elle peut être divisée en deux parties : une première zone entre 1700 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} liée aux liaisons $\text{C}=\text{O}$, et une seconde zone entre 1580 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} due aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ des groupements aromatiques (Puissant, 2015). La région des polysaccharides est comprise entre 1230 et 1280 cm^{-1} et celle des liaisons aromatiques CH entre 850 et 900 cm^{-1} .

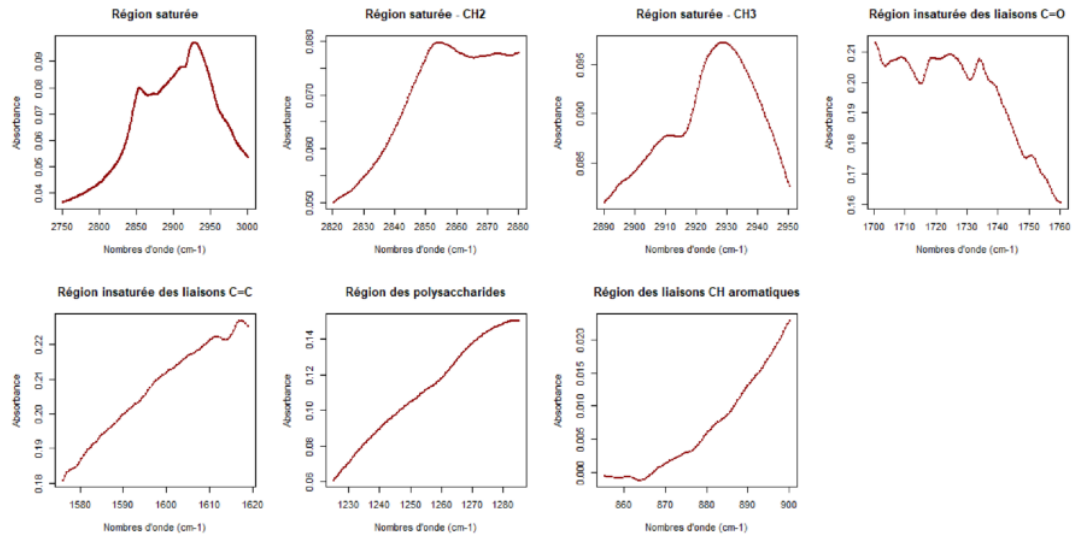


Figure 6 : Zones spectrales intégrées ayant servies aux calculs des différents indices

L'intégration des différentes aires de spectres a permis le calcul de plusieurs indices issus de la littérature (Tableau 1). Ces indices sont des ratios d'aires ou bien des ratios entre une aire de zone spectrale et la teneur en carbone organique total (COT). Des ratios sont réalisés car ils sont plus facilement interprétables que des aires brutes.

Tableau 1: Ensemble des indices infrarouges calculés

Indices	Ratios	Publications
Hydrophobicité	SAT/TOC	
Oxydation	C=O/TOC	
Aromaticité (1)	C=C/TOC	
Maturation (MI)	C=C/UNSAT	Puissant, 2015 ; Pengerud and al., 2013 ; Robroek and al., 2015
Polysaccharides	POLY/TOC	
Degré de condensation des groupements aromatiques	AROCH/C=C	
Transformation microbienne	SAT/POLY	
Aromaticité (2)	UNSAT C=C/SAT	Saenger, 2013 ; Chefetz et al., 1996 ; Dick et al., 2011
Réticulation	CH ₃ /CH ₂	Saenger, 2013 ; Barré and al., 2012
CH ₂	CH ₂ /TOC	Saenger, 2013
Stabilité du carbone	C=C/CH ₃	Demyan and al., 2012 ; Laub et al., 2020

Parmi les 11 indices calculés, quatre ont été retenus : l'indice de stabilité du carbone, l'indice d'hydrophobicité, l'indice CH₂ et l'indice d'oxydation. Ces quatre indices ont été choisis car ils présentent les meilleures relations avec les paramètres Rock-Eval.

L'indice de stabilité du carbone quantifie la proportion de l'aire du spectre correspondant aux liaisons C=C des aromatiques par rapport à l'aire correspondant aux liaisons CH₃ des chaînes aliphatiques. Dans la littérature (Djukic et al., 2010), les chaînes aliphatiques sont souvent assimilées aux matières organiques labiles, contrairement aux liaisons C=C associées aux groupements aromatiques, plus persistants dans les sols. Demyan et al. (2012) ont d'ailleurs montré que le rapport C=C/CH₃, était bien corrélé au rapport de « C stable (correspondant à la somme du C contenu dans les argiles et dans les fractions supérieures à 1.8 g cm⁻³) sur le C labile (correspondant au C présent dans les fractions inférieures à 1.8 g cm⁻³) ». Ce ratio peut donc être considéré comme un indicateur pertinent pour évaluer la stabilité du carbone des sols.

L'indice CH₂ renseigne sur la proportion des liaisons CH₂ par rapport aux teneurs en COT, et il peut être relié à l'état de maturation des MOS car les groupements alkyles sont réputés pour être stables et persistants dans les sols (Lorenz et al., 2007). Selon Saenger (2015), plus cet indice est élevé et plus l'humification est avancée.

L'indice d'hydrophobicité est basé sur fait que les liaisons CH₂ et CH₃ des groupes méthyle, méthylène et méthine, correspondant à la zone saturée (SAT) des spectres IR (2750 cm⁻¹ à 3000 cm⁻¹), jouent un rôle majeur dans le caractère hydrophobe des MOS (Capriel et al., 1995,). Capriel et al. (2020) ont montré que le ratio SAT/TOC était un bon indicateur du degré d'hydrophobicité des sols, un ratio élevé indiquant un fort degré d'hydrophobicité.

L'indice d'oxydation mesure la part de liaisons C=O issues des cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et esters par rapport aux teneurs en COT. Il renseigne sur l'état d'avancement des transformations de la matière organique, l'état d'oxydation des MOS augmentant avec le temps (Fujisaki et al., 2015). Plus cet indice est grand, et plus le degré d'oxydation de la matière organique est élevé.

8. Analyses statistiques

L'ensemble des données ont été traitées sous le logiciel *R* (version 3.6.3) et sous *Excel*. Pour étudier les évolutions des indices selon plusieurs paramètres, des régressions linéaires et non-linéaires ainsi que des analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées. Les données ne suivant pas une loi normale, et les résidus n'étant pas homogènes, l'ensemble des tests statistiques utilisés sont des tests non paramétriques (corrélations de Spearman, tests de Mann-Whitney et de Kruskal-Wallis). Ces tests sont moins puissants que des tests paramétriques mais ils ne nécessitent pas d'hypothèses sur la distribution des données et sont plus robustes (Nogues, 2018).

Le travail concernant les prédictions de paramètres Rock-Eval à partir des spectres infrarouges a été réalisé avec les packages *hyperSpek*, *signal*, *pls* et *randomForest*, et avec l'appui de Lauric Cécillon. Pour ce travail, les spectres ont d'abord été pré-traités : le bruit du signal spectral a été supprimé, les spectres ont été lissés par l'algorithme de Savitsky-Golay, les valeurs extrêmes ont été retirées, les dérivés premières et secondes des spectres ont été calculées, et les spectres ont été normalisés par la méthode de correction normale des variateurs (SNV) et par la méthode de correction multiplicative de la diffusion (MSC). Les prédictions ont été faites avec des modèles de régressions par les moindres carrés partiels (PLS, modèles linéaires) et par des algorithmes de « forêts aléatoires » ou *Random Forest* (modèles non linéaires). Les mêmes jeux de calibration et de validation ont été utilisés pour ces deux types de modèles (2/3 des données pour le jeu de calibration, 1/3 des données pour le jeu de validation, méthode de sélection : Kennard-Stone).

Les modèles PLS sont des modèles de régressions linéaires multiples très utilisés en spectroscopie. En effet, dans ces situations les absorptions IR de points successifs sont souvent très corrélées et le nombre de variables (correspondant ici à un nombre d'onde) est grand (Rutledge, 2020). Le principe repose sur la maximisation des variances et des corrélations des matrices en jeu (Rutledge, 2020). Le nombre de composantes (ou valeurs latentes (VL)) des modèles de régressions par les moindres carrés partiels a été choisi de manière à minimiser la racine carrée de l'erreur de prédiction (ou RMSEP : root mean square error of prediction).

Les algorithmes de Random Forest sont des modèles construits à partir d'arbres de décision (de Santana et al., 2018). Deux tiers du jeu de données initial sont sélectionnés pour la création des arbres de décisions (*bagging*), puis le dernier tiers est utilisé pour estimer la performance du modèle (figure 7). Pour ces modèles, 1000 arbres de décisions ont été construits et 731 variables ont été testées à chaque nœud. Les prédictions ont été réalisées à partir des dérivées secondes des spectres. L'intérêt étant qu'elles présentent des maxima et minima plus marqués (Kosmas et al., 1984). Leurs corrélations avec les paramètres étudiés sont alors meilleures (Annexe 3) et améliorent la performance des prédictions.

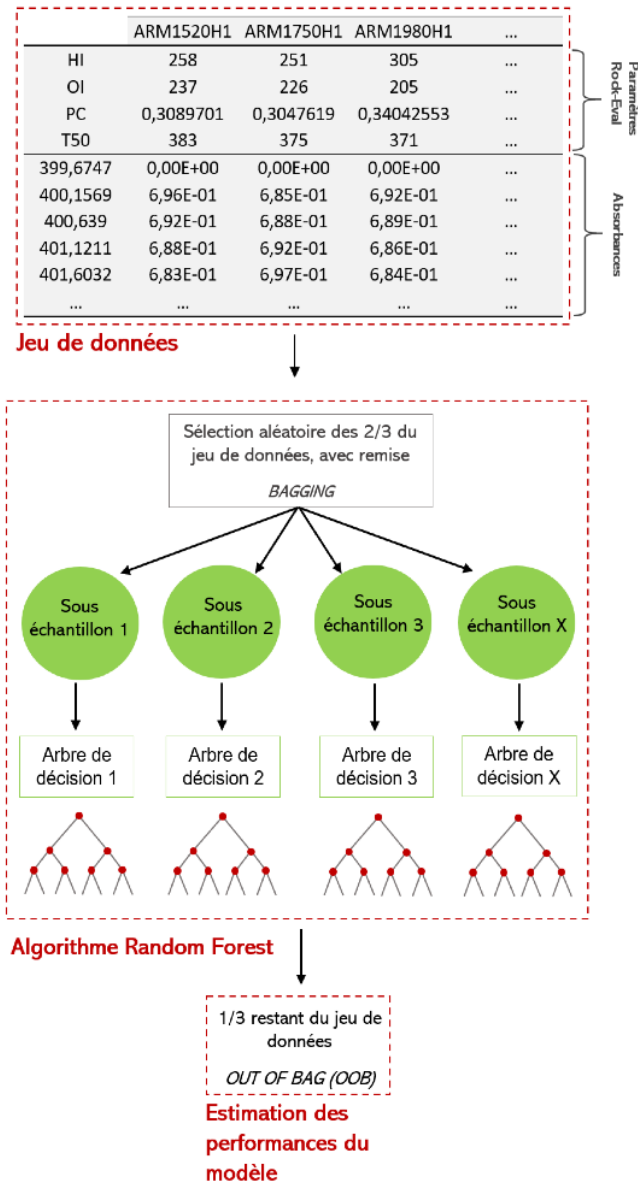


Figure 7 : Schéma explicatif du fonctionnement des modèles par arbres de décisions aléatoires ou Random Forest (modifié à partir de De Santana et al. (2018))

Résultats

1. Relations entre les indices IR et les paramètres Rock-Eval

Les analyses statistiques réalisées sur l'indice de stabilité du carbone (figure 8), en lien avec les paramètres Rock-Eval (PC/TOC, T50, OI et HI) révèlent que cet indice présente des corrélations négatives non linéaires et significatives avec le HI (-0.72) et le PC/TOC (-0.61), ainsi que des corrélations positives mais moins fortes avec les paramètres OI et T50 (respectivement 0.68 et 0.46). La majorité des points possèdent des valeurs comprises entre 1 et 4. Les points possédant les indices de stabilité les plus élevés correspondent à des horizons B et C des gradients Ristolas et Vanoise. Ces échantillons ont pour matériaux parentaux des schistes et appartiennent à des Cambisols.

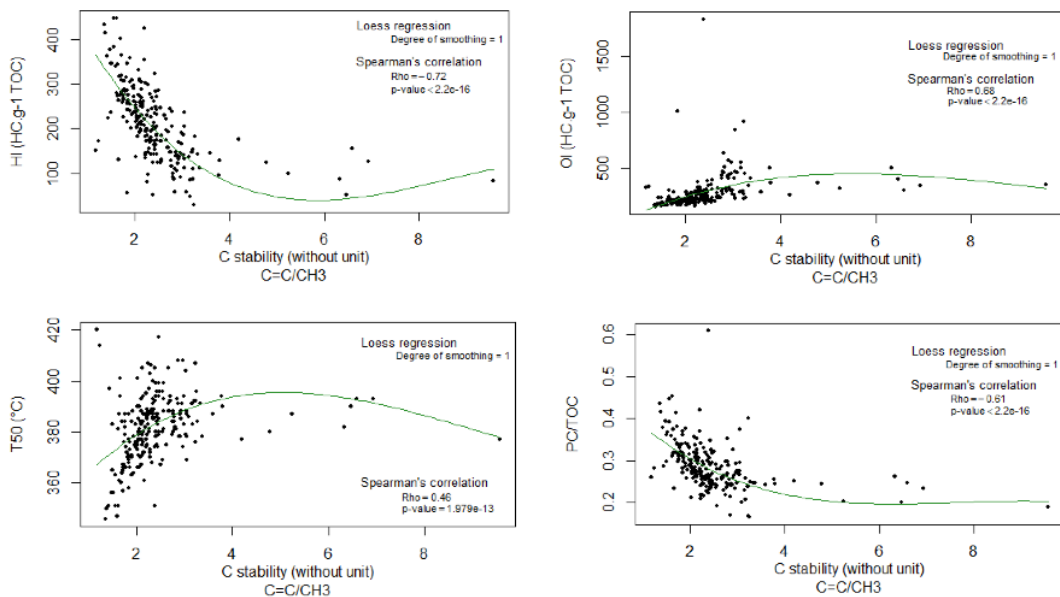


Figure 8 : Relations entre l'indice de stabilité du carbone et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC.
Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess

La figure 9 présente les relations entre les paramètres RE et l'indice CH_2 . Ici, les relations sont positives avec le OI (0.70) et le T50 (0.51), mais négatives avec le HI (-0.56) et le PC/TOC (-0.26). Il est à noter que la variabilité au sein de l'indice est relativement faible. La plupart des échantillons possèdent des indices CH_2 compris entre 0 et 0,5. Les points montrant les indices les plus élevés appartiennent à des horizons B et C issus du gradient d'Anterne, toutes altitudes confondues.

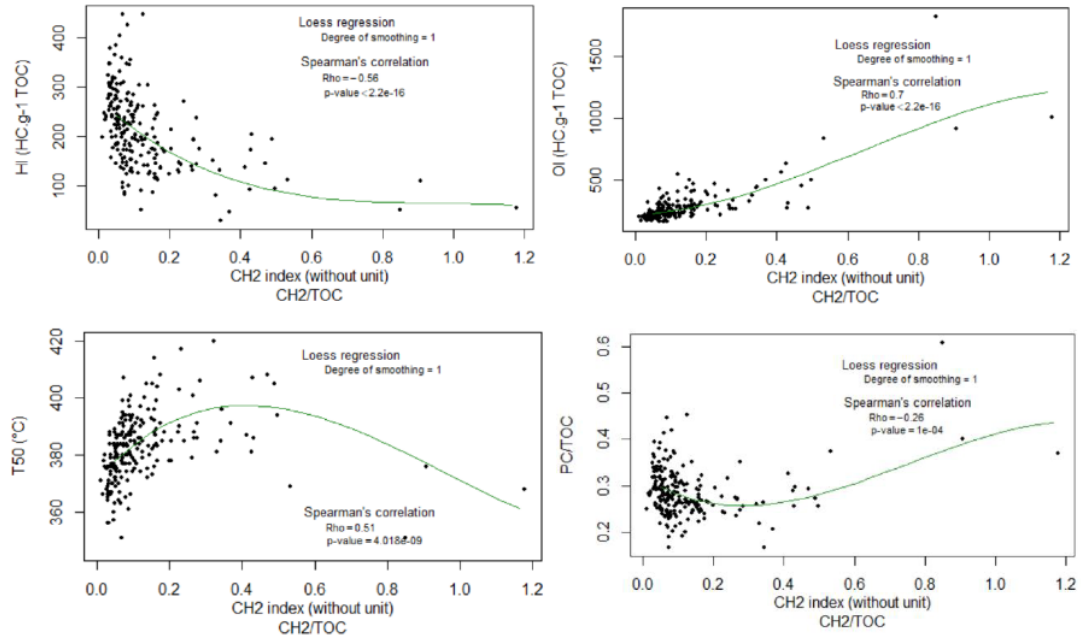


Figure 9 : Relations entre l'indice CH₂ et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess

La figure 10 montre que l'indice d'hydrophobicité présente des corrélations négatives avec le HI (-0.61) et le PC/TOC (-0.30), et des corrélations positives avec le OI (0.74) et le T50 (0.51). Le degré d'hydrophobicité des matières organiques aurait tendance à augmenter avec le degré d'oxydation (OI) et avec la stabilité thermique des matières organiques (renseignée par le T50). La majorité des échantillons ont des valeurs comprises entre 0 et 2, mais certains points se démarquent avec des indices pouvant atteindre 5. Les échantillons ayant les indices les plus élevés sont les mêmes que ceux de l'indice CH₂.

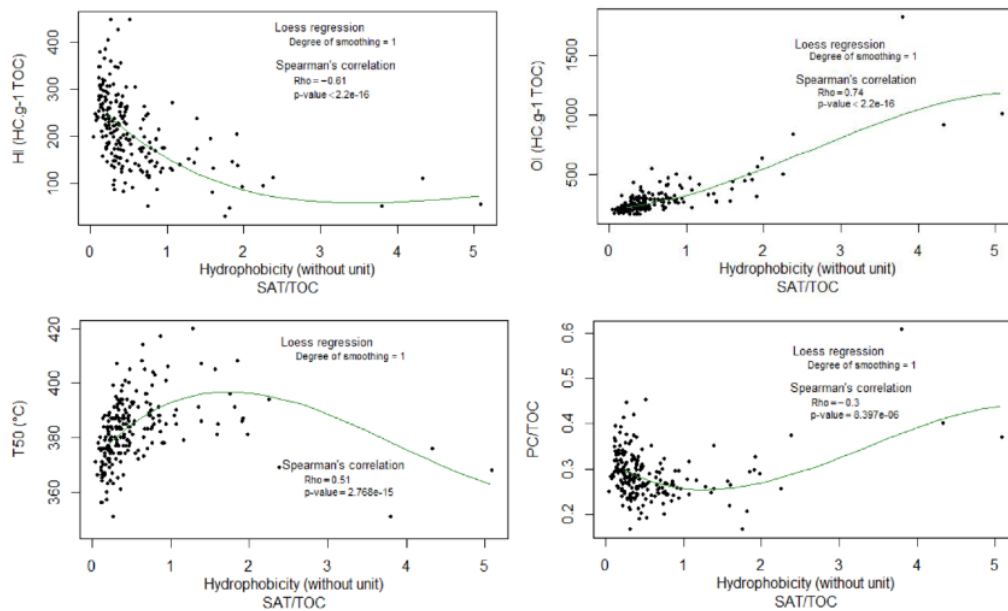


Figure 10 : Relations entre l'indice d'hydrophobicité et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess

La figure 11 présente les relations entre l'indice d'oxydation et les paramètres RE. Pour cet indice, les corrélations sont négatives avec le HI (-0.69) et le PC/TOC (-0.4), mais positives avec le OI (0.80) et le T50 (0.54). Le HI et le PC/TOC diminuent lorsque l'indice d'oxydation augmente. A l'inverse, l'indice d'oxydation augmente lorsque le OI et le T50 augmentent. La meilleure corrélation apparaît avec le OI, indicateur qui traduit également le degré d'oxydation (Annexe 2). Il y a peu de variabilité au sein de l'indice et la plupart des échantillons possèdent des indices compris entre 0 et 1. Ici aussi, les échantillons possédant les indices les plus forts sont les mêmes que ceux des indices CH₂ et d'hydrophobicité.

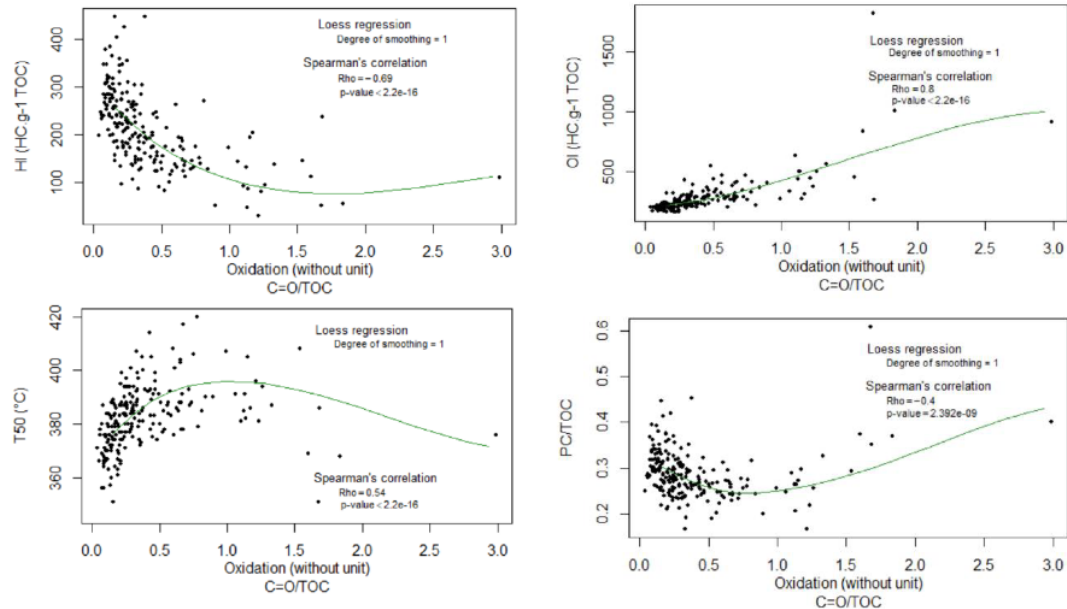


Figure 11 : Relations entre l'indice d'oxydation et les paramètres HI, OI, T50 et PC/TOC. Corrélations de Spearman ; Régressions de Loess

2. Interactions des indices infrarouges entre eux

La figure 12 est une matrice de corrélations entre les différents indices IR. Les corrélations ont été faites par la méthode de *Spearman*, et les régressions sont obtenues par la méthode de *Loess*. Les résultats montrent que l'ensemble des corrélations sont significatives. Cette matrice indique que les corrélations entre les indices d'oxydation, d'hydrophobicité et de CH₂ sont fortes, positives et linéaires (comprises en 0.95 et 0.99).

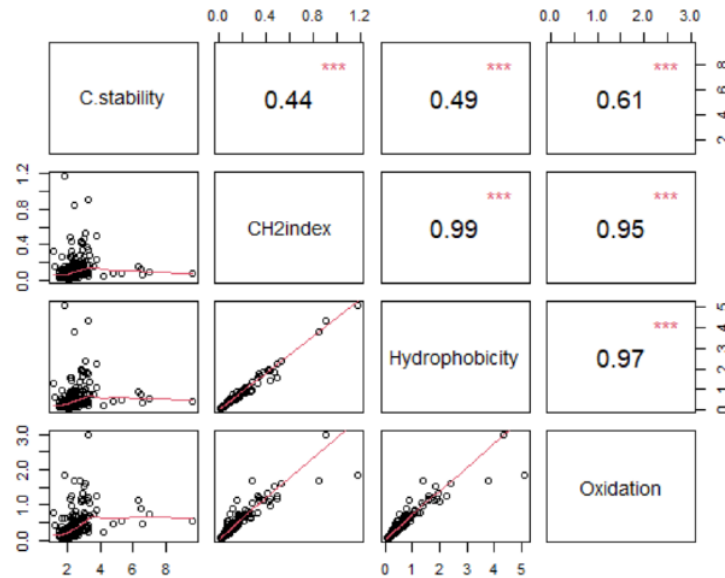


Figure 12 : Matrice de corrélations entre les quatre indices infrarouges.

Ces indices sont donc très proches et évoluent de la même manière. Les coefficients de corrélation entre l'indice de stabilité du carbone et les autres indices sont plus faibles (0.44, 0.49 et 0.61), mais restent significatifs. Ainsi, lorsqu'un des indices augmentent, tous les autres augmentent également.

3. Evolutions des indices infrarouges avec les paramètres du milieu

Les paramètres du milieu pouvant avoir une influence sur les caractéristiques des matières organiques des sols, il est utile d'observer les variations des indices IR selon la végétation en place, les matériaux parentaux, l'exposition des sols, les étages altitudinaux, les types de sols et les horizons de sol.

La figure 13a présente une analyse en composantes principales (ACP) de l'ensemble des échantillons différenciés selon les horizons de sol. Cette ACP montre l'évolution de l'indice de stabilité du C et de différents paramètres du milieu (pH, profondeur, altitude, C_{org} , N_{tot} , teneurs en argile). La figure 13b est un graphique bivarié montrant l'évolution de l'indice de stabilité du C avec la profondeur des sols. Les figures 13a et 13b montrent un effet évident de la profondeur sur l'indice de stabilité du C. Les horizons présentant les stabilités de C les plus faibles sont les horizons A et OH. À l'inverse, les horizons B et C situés plus en profondeur, présentent des indices plus élevés. Cela traduit le fait que les proportions de liaisons C=C aromatiques tendent à augmenter en profondeur par rapport aux proportions des groupes CH_3 . Les horizons E issus des Podzosols, sont davantage liés à l'effet *altitude*. Sur la figure 13b, quelques échantillons possèdent des indices particulièrement élevés. Il s'agit d'horizons profonds (B et C) issus des gradient Ristolas et Vanoise.

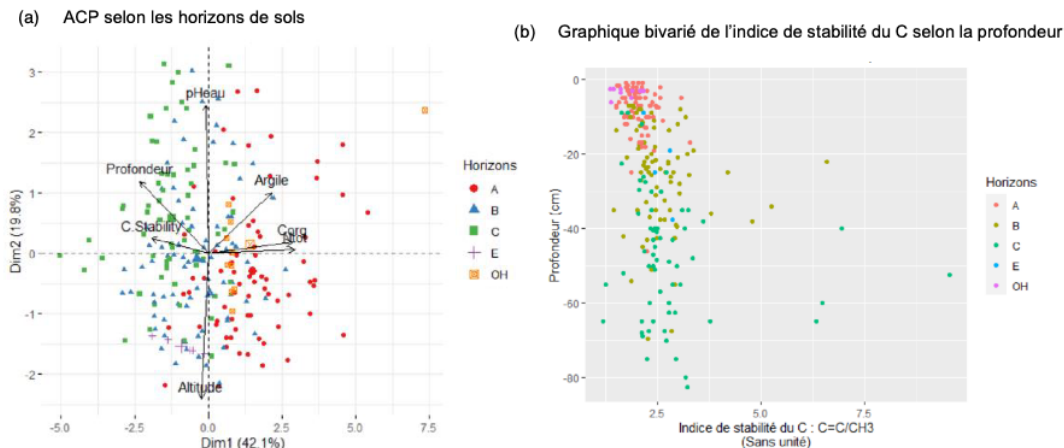


Figure 13 : Analyse en composantes principales selon les paramètres du milieu (a) où les échantillons sont différenciés selon les horizons de sols, et graphique bivarié montrant l'évolution de l'indice de stabilité selon la profondeur des sols (b).

Une matrice de corrélation (par la méthode de Spearman ; disponible en annexe 7) résume les relations entre cet indice et les paramètres du milieu dans l'ACP ci-dessus (figure 13a). Les croix renseignent les relations non significatives. Les relations les plus fortes de l'indice de stabilité du C apparaissent pour le C_{org} (-0.64), le N_{tot} (-0.62) et la profondeur (-0.39). A l'inverse, la relation avec le pH n'est pas significative et elle est faible pour l'altitude.

Toutefois, si l'on ne s'intéresse qu'aux horizons de surface, l'effet de l'altitude devient significatif. La figure 14 montre l'évolution de l'indice de stabilité du C en fonction de l'altitude pour les horizons de surface (horizons A). La corrélation de Spearman est de -0.39, avec un p-value de 0,0014. Ce graphique montre que lorsque l'altitude augmente, l'indice de stabilité du C diminue.

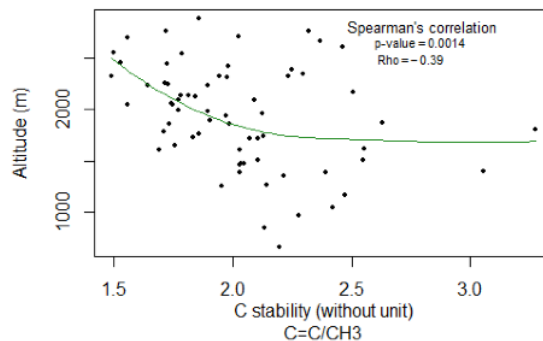


Figure 14 : Evolution de l'indice de stabilité du carbone avec l'altitude, pour les horizons de surface (horizons A). Corrélation de Spearman, régression de Loess.

Les tests statistiques révèlent qu'il n'y a pas de différence significative de l'indice de stabilité selon la végétation (p-value = 0.36) lorsque l'ensemble des horizons sont pris en compte. Cependant, ici aussi, si seuls les horizons de surface sont utilisés, alors une différence significative apparaît (p-value = 0.013 ; figure 15). Les tests post-hoc indiquent une différence significative uniquement entre les sols sous forêts mélangées et ceux sous pelouses et pâturages naturels : les sols sous forêts mélangées possèdent des indices de stabilité du C plus élevés.

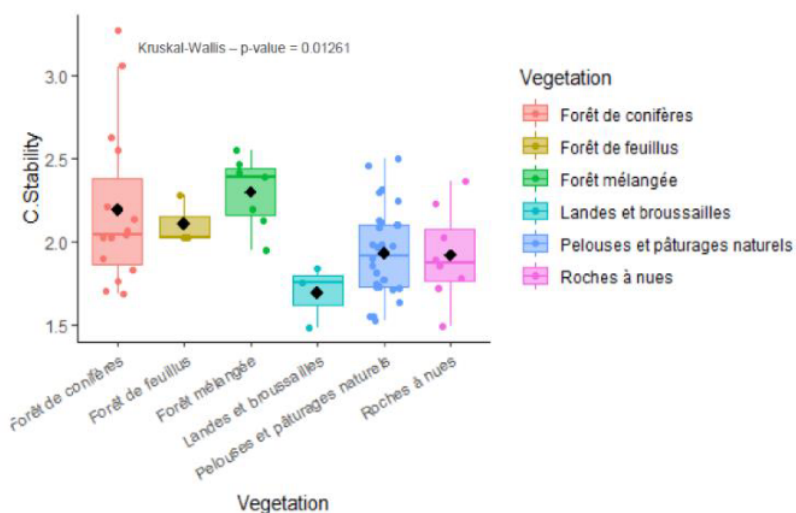


Figure 15 : Diagramme en boîtes des évolutions de l'indice de stabilité du carbone dans les horizons de surface (horizons A) selon la végétation.

L'exposition et le type de sol (figure 16) sont également des paramètres ayant un lien avec l'indice de stabilité du carbone. Les tests post-hoc réalisés confirment que les sols exposés au Nord présentent des indices de stabilité du C significativement plus élevés que les expositions Sud, Est et Ouest (respectivement, les p-values sont de 2.10^{-4} , 3.10^{-3} et 0.02 ; figure 16a). Cependant, les différences de l'indice entre les expositions Sud, Est et Ouest ne sont pas significatives. Également, la figure 16b montre l'effet du type de sol sur l'indice de stabilité du carbone. Les tests post-hoc indiquent que la seule différence significative est obtenue entre les Cambisols et les Leptosols, où les Cambisols présentent des indices plus élevés.

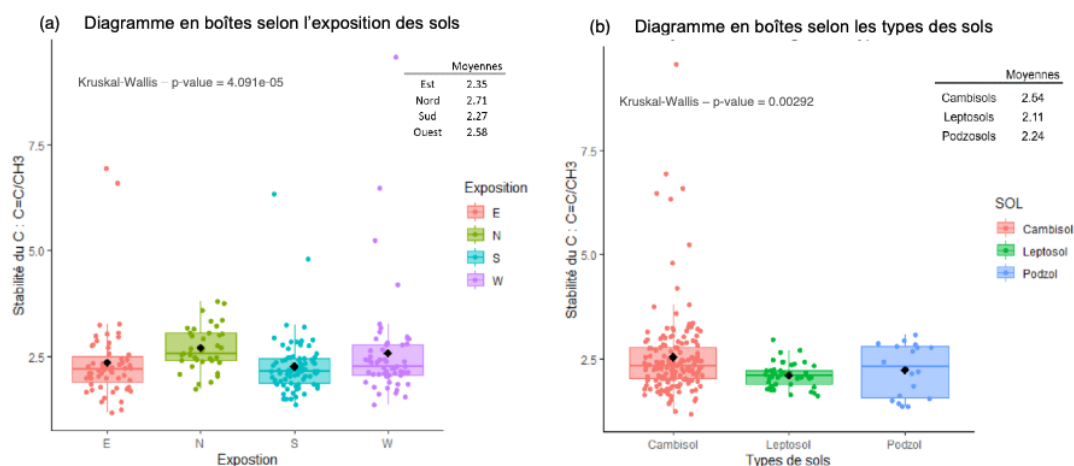


Figure 16 : Diagrammes en boîtes des évolutions de l'indice de stabilité du carbone selon (a) l'exposition des sols et, (b) les types de sols.

Les paramètres du milieu ont été testés sur les quatre indices infrarouges, et ont été étudiés par des tests de Mann-Whitney ou de Kruskal-Wallis, et par des matrices de corrélations (disponibles en annexe 7). Les résultats de significativités sont présentés dans le tableau 2. Il ressort de ce tableau que les horizons de sols (et donc la profondeur)

ainsi que l'exposition des sols ont un impact significatif sur tous les indices infrarouges. Lorsque la profondeur augmente les indices de stabilité du carbone, de CH₂, d'hydrophobicité et d'oxydation augmentent également (figure 13 & Annexe 4a à 6a). Les tests post-hoc révèlent que les différences sont significatives entre chaque horizon pour tous les indices IR, et dans l'ordre suivant : E/C > B > A > OH. Les tests post hoc indiquent également que les sols exposés au Nord présentent des indices IR significativement plus élevés que les sols exposés au Sud, et parfois également plus élevés que les sols exposés à l'Est (concerne les indices CH₂ et d'hydrophobicité). L'indice de stabilité du carbone et l'indice d'oxydation sont également sensibles aux types de sol, où les Cambisols présentent des indices significativement plus élevés que Leptosols. Enfin, l'indice CH₂ et l'indice d'hydrophobicité montrent des différences significatives concernant les matériaux parentaux. Dans les deux cas, les tests post-hoc montrent que les sols ayant pour matériaux parentaux du calcaire ou des schistes ont des indices significativement plus élevés que les sols sur éboulis vifs actuels.

Tableau 2 : p-value des tests de Kruskal-Wallis et Mann-Whitney réalisés sur les quatre indices infrarouges et pour les paramètres du milieu disponibles. Les valeurs en oranges sont les valeurs significatives.

	p-values			
	Indice de stabilité du carbone	Indice CH ₂	Indice d'hydrophobicité	Indice d'oxydation
Etages altitudinaux	0.5916	0.9895	0.9513	0.9908
Expositions	4.091e-05	0.0158	0.0099	0.03094
Horizons de sol	2.2e-12	< 2.2e-16	< 2.2e-16	< 2.2e-16
Matériaux parentaux (1)*	0.9572	0.6836	0.9919	0.6396
Matériaux parentaux (2)**	0.07709	0.0336	0.03607	0.1236
Types de sol	0.00292	0.1443	0.0943	0.02435
Occupation des sols	0.08509	0.5412	0.4704	0.9494
Végétation	0.3591	0.9606	0.9115	0.8142

* Carbonatés/Non carbonatés

** Calcaire/cristallin acide/cristallin basique/éboulis vif actuel/schistes

4. Prédiction des paramètres Rock-Eval par les spectres infrarouges

Les prédictions des paramètres HI et T50, ainsi que celles des paramètres OI et PC/TOC réalisées à partir des dérivés secondes des spectres IR sont présentées respectivement dans les figures 17 et 18, et dans l'annexe 8 (a et b). Les prédictions de l'indice hydrogène (HI, figure 17) sont les plus performantes parmi celles réalisées sur les paramètres Rock-Eval, et ce quelle que soit la méthode utilisée. Pour la méthode PLS, 10 composantes ont été utilisées. Les coefficients de corrélation entre les valeurs réelles et les valeurs prédites sont de 0.85 (jeu de calibration) et 0.94 (jeu de validation). La prédiction par l'algorithme *Random Forest* donne une corrélation de 0.92.

Les prédictions réalisées sur les T50 (figure 18) présentent des coefficients de corrélations de 0.75 pour la calibration et 0.71 pour la validation pour le modèle PLS (8 VL). La corrélation est de 0.74 pour la prédiction par *Random Forest*. Les deux méthodes fournissent des résultats très proches et relativement performants.

Les prédictions des OI (annexe 8a) sont moins performantes que celles obtenues pour le HI. Elles sont légèrement meilleures avec la méthode *Random Forest* ($R^2 = 0.75$) qu'avec la PLS ($R^2_{\text{calibration}}=0.67$ et $R^2_{\text{validation}} = 0.74$). Pour la PLS, 7 valeurs latentes ont été utilisées pour construire le modèle.

Les résultats obtenus pour les prédictions du PC/TOC (annexe 8b) sont les moins bons. Quatre VL ont été utilisées pour le modèle PLS, et les coefficients de corrélation obtenus sont de 0.53 (pour le jeu de calibration et le jeu de validation). La corrélation obtenue avec la méthode *Random Forest* est de 0.66.

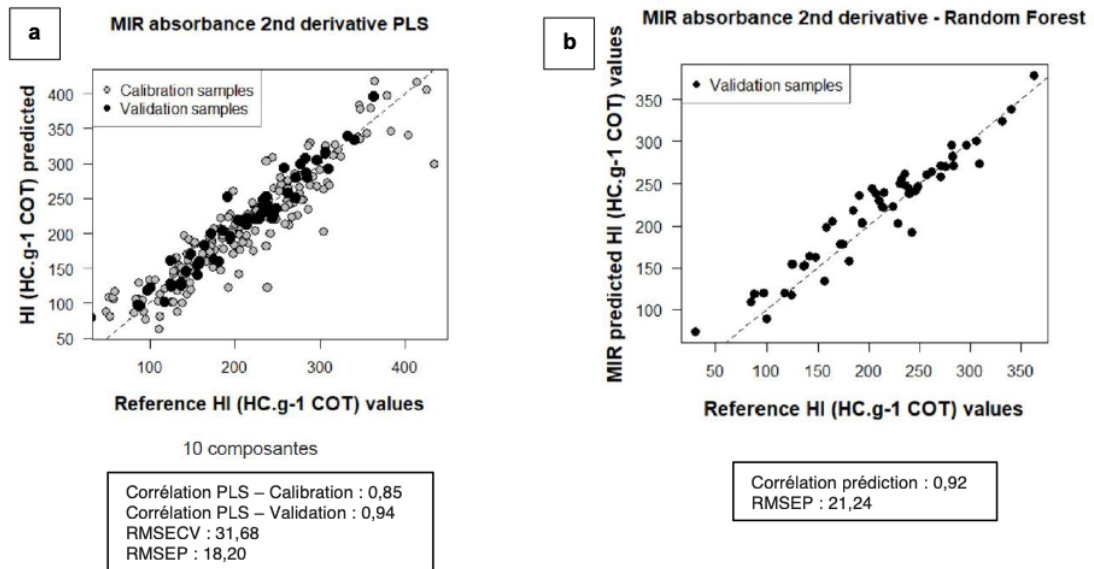


Figure 17 : Prédications du HI à partir des dérivées secondes des spectres infrarouges, (a) par la méthode Partial Least Squares (PLS) ; (b) par la méthode Random Forest

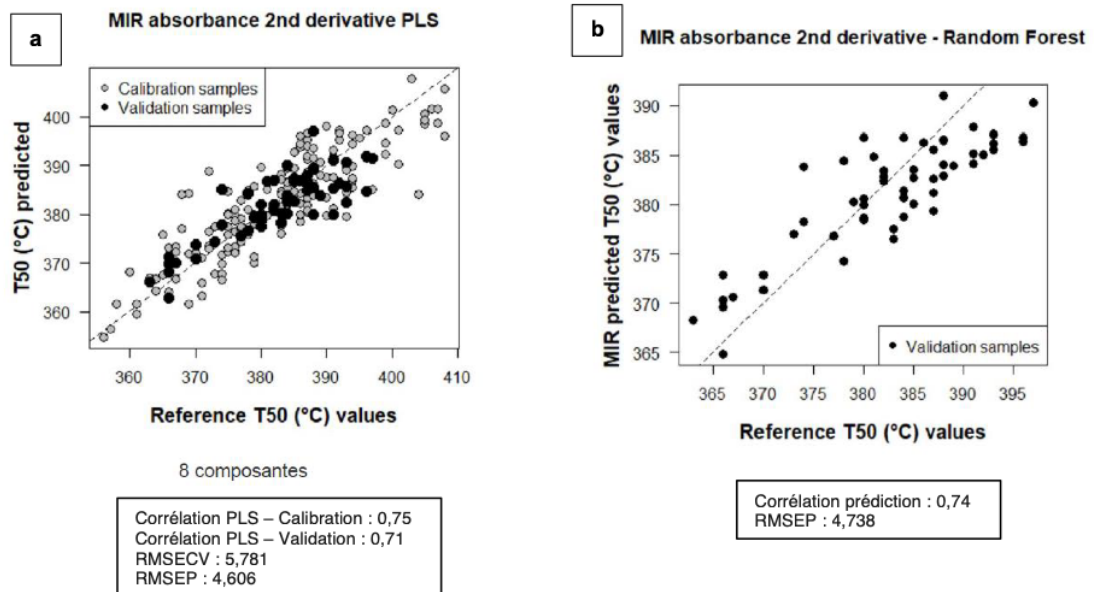


Figure 18 : Prédications du T50 à partir des dérivées secondes des spectres infrarouges, (a) par la méthode Partial Least Squares (PLS) ; (b) par la méthode Random Forest

Discussions

1. Relations entre les indices IR et les paramètres Rock-Eval

La variabilité de l'indice de stabilité du C (figure 8) est semblable à celles trouvées dans la littérature : Demyan and al. (2012) ont obtenu des valeurs comprises entre 1,3 et 4 sur des sols issus d'une expérimentation de fertilisation à long terme. Au sein des échantillons étudiés, certains présentent des indices plus élevés (entre 4 et 10). Ces échantillons correspondent à des horizons B et C issus uniquement des gradients Ristolas et Vanoise. Ces deux gradients sont non carbonatés, mais ne présentent pas de caractère particulier pouvant les différencier des autres échantillons. À ce jour, l'explication de telles valeurs n'as pas encore été donnée. La diminution du HI lors de l'augmentation de l'indice de stabilité du carbone peut être expliquée par le fait qu'une diminution du HI est équivalente à une déshydrogénation (Annexe 2). En effet, un HI élevé est lié à la présence de longues chaînes aliphatiques (lipides (alkyl-C), et cellulose (O-alkyl-C)), alors qu'un HI bas implique une plus grande part de groupements aromatiques (Saenger et al., 2013) et donc, des natures de matières organiques plus récalcitrantes (Lorenz et al., 2007). Le HI peut donc être considéré comme un indicateur du degré de maturation des MOS. Il est alors logique de constater un lien fort et négatif entre l'indice de stabilité du C et l'indice d'hydrogène. Concernant le OI, il est également possible de le relier en partie au degré de maturation des matières organiques. L'oxydation des MO étant une réaction courante dans la maturation des MOS (Calvet et al. 2015), il est normal d'observer une augmentation conjointe du OI avec l'indice de stabilité du C. Enfin, selon Barré et al. (2016) plus le carbone organique du sol est persistant, plus il possède une grande stabilité thermique et moins il contient de carbone pyrolysable (qui correspond à un carbone labile (Carrie et al., 2012)). Un T50 élevé et un PC/TOC bas traduisent donc une bonne stabilité du carbone. Ainsi, la corrélation positive entre l'indice de stabilité du C et le T50, et la corrélation négative avec le PC/TOC sont en accords avec ce qui était attendu.

Concernant l'indice CH_2 , ses variations sont semblables à celles trouvées dans la littérature. Chez Saenger (2013), l'indice CH_2 varie entre 0,04 et 0,14. Les variations des indices d'hydrophobicité et d'oxydation sont légèrement inférieures à ce qui est trouvé dans la littérature : chez Puissant (2015), l'indice d'hydrophobicité varie entre 5,4 et 8,7, et l'indice d'oxydation varie entre 4,7 et 18,8. Cela peut être dû au fait que les échantillons de sols des travaux de Puissant (2015) ont été traités, préalablement aux mesures, par des fractionnements physiques. Dans les figures 9 à 11, certaines corrélations des indices IR avec les paramètres Rock-Eval sont plus faibles, mais les résultats seront tout de même discutés.

La figure 9 montre qu'une augmentation du OI et du T50 serait associée à une augmentation de l'indice CH_2 . A l'inverse une diminution du HI correspondrait à une augmentation de l'indice CH_2 et donc à une augmentation relative de la proportion des alkyl-C avec la maturation des MOS. Comme expliqué précédemment, un HI élevé correspond, entre autres, à la présence chaînes aliphatiques (Saenger et al., 2013). Celui-ci tend à diminuer avec l'avancée de la maturation des MOS, traduisant une baisse de l'aliphaticité. En effet, l'aliphaticité globale des MOS décroît avec la maturation mais la proportion d'alkyles, elle, peut augmenter et c'est que ce quantifie cet indice. Cette augmentation des groupes alkyles dans les MOS peut être due aux produits de dégradation des polysaccharides, à la présence de biopolymères très aliphatiques issus des cuticules des plantes (Inbar et al., 1989), ou peut être expliquée plus largement par les processus d'humification (Djukic et al., 2010). Également, les groupements alkyl-C font partis des formes de MOS les plus stables biologiquement (Lorenz et al., 2007; Lutzow et al., 2006). Ainsi, si l'on considère que le OI est un indicateur reflétant le degré de maturité des MOS et le T50 un indicateur de stabilité du C, il est alors normal de

constater que leur augmentation est conjointe à celle de l'indice CH₂. Enfin, la corrélation entre l'indice CH₂ et le PC/TOC étant faible, une interprétation de l'un par rapport à l'autre serait ambitieuse.

Le calcul de l'indice d'hydrophobicité est très proche de celui de l'indice CH₂ présenté précédemment. En effet, il prend en compte à la fois les liaisons CH₂ et CH₃. Les explications de son évolution avec les différents paramètres Rock-Eval sont donc les mêmes que pour l'indice CH₂, et nous permettent de dire que les groupements responsables de la stabilité sont aussi ceux qui sont hydrophobes.

Mêmes si les réactions d'oxydation ne sont pas strictement liées à la maturation des MOS (Dec et al., 2001 ; Saenger et al., 2013), le degré d'oxydation peut être un bon indicateur de l'état d'avancement de la dégradation des matières organiques : globalement, avec le temps les matières organiques s'oxydent et les chaînes aliphatiques des MOS fraîches font parties des premiers éléments dégradés. Ainsi, une augmentation du OI en même temps qu'une diminution du HI (Carrie et al., 2012) est souvent observée. La figure 11 nous montre que l'indice IR d'oxydation présente en effet une augmentation lorsque le HI diminue. Par ailleurs, et comme attendu, l'indice d'oxydation présente une très bonne corrélation avec le OI. Cela signifie que les nombres d'ondes sélectionnées pour le calcul de l'indice sont assez bien représentatifs du degré d'oxydation des MOS. Au sein des matières organiques, les liaisons C=O peuvent être issues des groupes carboxylates, des aldéhydes, des carbonyles, des esters, ou bien des cétones (Carrie et al., 2012; Espitalié et al., 1984; Puissant, 2015). Le fait que la corrélation ne soit que de 0.8 entre l'indice d'oxydation et le OI peut être expliqué par la zone spectrale sélectionnée pour l'intégration. En effet, le calcul de l'indice IR n'incluent pas toutes les liaisons C=O ou -OH existantes, notamment celles de certains carboxylates et des alcools qui sont exprimées aux nombres d'ondes 3400 cm⁻¹ (élongation O-H des alcools), et 1640 cm⁻¹ (carboxylates) (Puissant, 2015). Enfin, même si les corrélations sont moins fortes, les liens entre l'indice d'oxydation avec le T50 et le PC/TOC peuvent être interprétés. La corrélation positive entre le T50 et l'indice d'oxydation traduit l'idée que l'augmentation du degré d'oxydation des matières organiques les conduit à une plus grande stabilité. À l'inverse, même si la corrélation est plus faible, lorsque le l'indice d'oxydation augmente le PC/TOC diminue, traduisant le même effet.

Enfin, il a été noté que pour ces trois derniers indices IR, certains échantillons présentaient des valeurs remarquables plus élevés que la majorité des points. Ces points appartiennent à des horizons profonds (> 40 cm) issus du gradient Anterne. Les valeurs élevées de ces points sont dues à leurs faibles teneurs en carbone organiques (comprises entre 2.76 et 4.89 g kg⁻¹).

2. Interactions des indices infrarouges entre eux

Le lien fort entre les indices CH₂, hydrophobicité et oxydation peut être expliqué par le fait que les méthodes de calculs de ces indices sont relativement proches. De plus, les fortes corrélations entre ces indices suggèrent que les MOS hydrophobes sont aussi celles qui présentent un fort degré d'oxydation, et celles qui présentent des caractéristiques récalcitrantes et stables par leurs groupements CH₂. En effet, les liaisons CH₂ issues des groupements 'alkyl-C' des méthyles, méthylènes et méthines sont à la fois des liaisons récalcitrantes (Lorenz et al., 2007), et des liaisons responsables du caractère hydrophobe des matières organiques du sol (Capriel et al., 1995). Comme les processus d'humification de la matière organique impliquent la formation de composés riches en oxygène (tels que les groupes -COOH et -OH) et tendent à préserver les matières les plus récalcitrantes comme la lignine ou les phénols

(Rosa et al., 2005; Zech et al., 1997), il est normal de constater un lien fort entre ces trois indices.

Concernant l'indice de stabilité du C, son évolution avec les autres indices semble également cohérente avec les processus d'humification de la matière organique. Comme expliqué précédemment, l'humification préserve les matières les plus récalcitrantes (entre autres les liaisons C=C issues des groupements aromatiques), dont certaines sont hydrophobes (liaisons CH₂) et forme des composés riches en -COOH et -OH (Lorenz et al., 2007; Rosa et al., 2005; Zech et al., 1997). Ainsi, l'avancée de la maturation des MOS conduit conjointement à une oxydation, à une augmentation de l'hydrophobicité et de la récalcitrance, et à une stabilisation des certains composés des MOS.

3. Evolutions des indices infrarouges avec les paramètres du milieu

L'ensemble des indices sont impactés significativement par la profondeur : tous augmentent lorsque la profondeur augmente. L'augmentation de l'indice de stabilité du C avec la profondeur semble cohérent avec les résultats obtenus dans la littérature (Budge et al., 2011; Djukic et al., 2010; Marschner et al., 2008; Soucémariadin et al., 2018). Certes, les changements de qualité de la MOS ne peuvent pas être généralisés, mais il a été observé de nombreuses fois que les proportions relatives de carbone stable pouvaient être amenées à augmenter avec la profondeur, du fait de l'augmentation relative des fractions récalcitrantes (Djukic et al., 2010; Lorenz and Lal, 2005) et de la diminution relative des fractions de carbone labile (Djukic et al., 2010). Les fractions récalcitrantes sont ici représentées par les liaisons C=C des groupements aromatiques (Demyan et al., 2012), et les fractions labiles sont représentées par les liaisons CH₃. Selon Demyan et al. (2012), le pic correspondant aux liaisons CH₃ est bien corrélé à la matière organique labile. Il n'est alors pas surprenant que le ratio C=C/CH₃ diminue avec la profondeur. Ce constat est également observé par l'intermédiaire des paramètres Rock-Eval, où Disnar et al. (2003) ont montré que les valeurs de HI diminuaient avec la profondeur. Cela se traduit globalement par une perte relative en longues chaînes aliphatiques (lipides (alkyl-C), et cellulose (O-alkyl-C)) contre un enrichissement relatif en groupements aromatiques (Saenger et al., 2013). L'effet de la profondeur sur l'indice CH₂ peut être expliqué par les composés alkylés (subérine, cutines) qui sont libérés dans le sol par les racines (Lorenz and al., 2007), et par les mécanismes d'interactions avec les phases minérales (Marschner and al., 2008). L'augmentation du degré d'oxydation avec la profondeur a déjà été montrée dans les travaux de Soucémariadin et al. (2018). Également, selon Lützow and al. (2006) l'hydrophobicité peut mener à la préservation des MOS du fait du peu d'accessibilité pour les microorganismes, notamment en profondeur (Schmidt and al., 2011).

L'effet de l'altitude a un impact significatif sur le carbone des sols pour les horizons de surface (horizons A), où les sols les plus en altitude possèdent des indices de stabilité du C plus bas que des sols situés à des altitudes plus basses. Ce type de résultat a déjà été montré dans de précédents travaux (Leifeld and al., 2009 ; Hou and al., 2019). Les travaux de Leifeld and al. (2009) suggèrent en effet que la proportion de matières organiques particulières (MOP) des sols aurait tendance à augmenter avec l'altitude. Or ce type de matière organique est réputé pour être facilement et « rapidement biodégradables, notamment du fait de leur nature biochimique et de leur faible association aux minéraux des sols » (Calvet and al., 2015).

Le type de végétation a un impact significatif sur l'indice de stabilité du carbone, mais uniquement lorsque l'on s'intéresse aux horizons de surface : les sols sous forêts mélangées présentent des indices plus élevés que ceux sous pelouses et pâturages naturels. Cela peut être lié au fait que la composition de la litière des forêts (notamment des forêts de conifères) contient plus de composés hydrophobes aromatiques et donc se dégrade moins vite (Catoni et al., 2016). L'effet de la végétation sur le stock de carbone organique des sols n'est pas surprenant et a déjà été montré par plusieurs études (Six and Jastrow, 2002 ; Jobbágy and Jackson, 2000)

Les tests statistiques réalisés ont également montré que l'exposition des sols a une influence significative sur l'ensemble des indices IR, où les sols exposés au Nord présentent des indices plus élevés en comparaison aux autres expositions. L'orientation, notamment en altitude, contrôle en effet les conditions thermiques et d'humidité des sols (Drewnik and al. 2016). Selon la littérature, des résultats différents sont trouvés. Les travaux réalisés par Egli et al. (2009) ont par exemple montrés que les sols exposés au Nord accumulent généralement plus de C_{org} , mais présentent des proportions de MO labiles plus importantes par rapport aux sols exposés au Sud. A l'inverse, Drewnik and al. (2016) ont observé des stocks plus importants dans les sols exposés au Sud/Sud-Ouest. La variabilité des résultats peut être due aux différentes interactions avec les phases minérales, au taux d'activité microbienne ou bien au fait que les méthodes utilisées diffèrent entre elles. Par exemple, les nombres d'onde qui ont été utilisés dans notre étude pour caractériser les chaînes aliphatiques ne sont pas les mêmes que ceux utilisés par Egli and al. (2009). Notre étude montre que les sols exposés au Nord possèdent des matières organiques globalement plus riches en groupements CH_2 , plus oxydées, plus hydrophobes et plus stables.

Concernant l'effet du type de sols, celui-ci montre un impact significatif sur l'indice de stabilité du C et sur l'indice d'oxydation. Des études ont montré que le pH et la texture des sols pouvaient avoir des impacts notables sur la stabilité du C (Soucémariadin et al., 2018), et donc sur son oxydation. Selon Soucémariadin et al. (2018), certains Cambisols pourraient présenter des proportions plus grandes de carbone stable car leur cycle de C est stimulé par un pH légèrement plus haut que les Leptosols et Podzosols, ce qui conduirait à la minéralisation plus rapide des MO labiles. Également, il a été observé que la fraction sableuse des sols pouvait être directement reliées aux proportions de MOS stables. De plus, les Cambisols présentent des OI moyens (295 mg CO_2/g de COT) plus élevés que les Leptosols et Podzosols (221 mg CO_2/g de COT et 229 mg CO_2/g de COT respectivement), traduisant un degré d'oxydation plus avancé et une meilleure stabilisation du C (Saenger et al., 2013). Enfin, certaines études (Rumpel et al., 2002) ont également mis en évidence que les Podzosols pouvaient accumuler des proportions plus importantes de carbone labile (O-alkyl par exemple) dans leurs horizons minéraux par rapport aux Cambisols, qui eux accumuleraient plus de carbone stable (alkyl-C). Cependant, il est à noter que la répartition des données selon les types de sols n'est clairement pas homogène. Les échantillons prélevés sous Cambisols sont beaucoup plus nombreux que ceux prélevés sous Podzosols ou Leptosols, ce qui peut affecter les résultats. De plus, la variabilité des données, notamment pour les Cambisols, est relativement grande : la fiabilité de ces résultats reste donc discutable.

Ensuite, les résultats ont montré que l'indice CH_2 et l'indice d'hydrophobicité sont significativement impactés par le matériau parental. Des effets directs ou indirects des matériaux parentaux sur le carbone des sols ont déjà été montrés (Barré et al., 2017; Heckman et al., 2009). Les matériaux parentaux peuvent en effet avoir une influence sur plusieurs paramètres du sol tels que le pH, l'assemblage des minéraux ou encore les

processus microbiens (Heckman et al., 2009), qui à leurs tours peuvent affecter les MOS. Dans notre étude, les sols sur calcaires et schistes possèdent des indices CH_2 et d'hydrophobicité significativement plus élevés que les sols sur éboulis vifs actuels. Les sols sableux sont reconnus comme étant plus hydrophobes de par le manque de stabilisation de groupements hydrophiles, généralement fixés sur les argiles et limons (Capriel and al. 1995 ; Egli and al., 2010). Mais dans notre cas, la texture ne semble pas rentrer en jeu. Il est à noter que le type de matériau « éboulis vif actuel » concerne uniquement des placettes appartenant au gradient de Chamrousse : un effet « gradient » peut donc être responsable de cet aspect.

Il est tout de même important de garder à l'esprit que ces indices IR ne sont pas parfaits. Un problème majeur concernant les spectres IR est que la fraction minérale des sols (principalement argiles et silice) dominant généralement les spectres (Reeves, 2012). En effet, plusieurs nombres d'ondes sont sujets à des « chevauchements », du fait de la présence de plusieurs composés et à des interactions entre les phases organiques et minérales. C'est notamment le cas pour les sols contenant des matières organiques, qui présentent des chevauchements importants avec les silicates dans la région allant de 1600 à 2000 cm^{-1} (Nguyen et al., 1991). Une manière de réduire ce problème est proposée par Reeves and al. (2012), et consiste à mesurer les spectres infrarouges d'un échantillon, de réduire en cendre un sous-échantillon de l'échantillon initial, puis de soustraire le spectre des cendres du sous-échantillon au spectre initial. Selon Nguyen and al. (1991) et Cécillon (2019), « à l'exception des bandes à 2930 et 2850 cm^{-1} dues au CH aliphatiques (lorsque le sol ne contient pas de carbonates) et de la large bande OH couvrant la plus grande partie de la région entre 2700 et 3500 cm^{-1} , il y a peu de choses qui sont évidemment dues à la MO dans les spectres du sol ». Ensuite, plusieurs nombres d'ondes différents peuvent révéler les mêmes groupements, mais sans que tous ne soient pris en compte dans les calculs des indices : par exemple les chaînes aliphatiques peuvent correspondre à la région 2930 et 2850 cm^{-1} , mais également au pic situé à 1413 cm^{-1} (Saenger et al., 2015). De même, des groupements comme les phénols pourraient par exemple être pris en compte dans l'indice de stabilité du C, puisqu'ils sont couramment jugés comme récalcitrants (Rosa et al., 2005). Enfin, les choix des nombres d'onde d'un groupement ciblé varient d'une publication à une autre et peuvent être le reflet d'une interprétation propre à chaque auteur.

Par ailleurs, il faut rester vigilant concernant l'indice de stabilité du carbone puisqu'il ne se base que sur la nature des MOS et ne prends pas en compte d'autres paramètres ayant un possible effet sur la stabilité du C comme les conditions du milieu (humidité, températures, végétation, pH, etc) ou l'accessibilité des MOS pour les microorganismes (Schmidt et al., 2011).

4. Prédiction des paramètres Rock-Eval par les spectres infrarouges

Peu de littérature existe à ce jour sur la prédiction des paramètres Rock-Eval à partir de mesures DRIFT. Des travaux ont été réalisés, croisant des résultats de spectroscopie IR avec des données de pyrolyse Rock-Eval pour classifier des types de kérogène (Ganz and Kalkreuth, 1987), mais sans tentative de prédiction. Il est donc compliqué de comparer les valeurs obtenues avec d'autres résultats déjà acquis.

Les prédictions proposées ici ne sont pas parfaites mais encourageantes, et peuvent permettre d'avoir une première idée de l'ordre de grandeur des différents paramètres RE. Le jeu de données actuel est de 231 échantillons. Il est probable qu'un jeu de données plus large puisse améliorer les prédictions. Pour réaliser les prédictions

par l'algorithme *Random Forest*, l'ensemble des spectres et leurs dérivées ont été utilisés. Mais, par la sélection de bandes spectrales précises, présentant uniquement des corrélations fortes entre les dérivées secondes et les valeurs des paramètres RE, la performance des prédictions pourrait être améliorée. Ensuite, selon les cas de figures, les prédictions pourraient être réalisées autrement qu'avec les dérivées secondes. En effet, parfois les corrélations entre les paramètres RE et les dérivées premières des spectres, ou bien avec des spectres ayant été normalisés (par les méthodes SNV ou MSC par exemple) apparaissent comme meilleures. Ensuite, pour les modèles PLS, le choix du nombre de composantes de chaque modèle a été fait uniquement à l'aide de la RMSEP. Or, comme l'ont démontré Viscarra Rossel et al. (2006), le principe de parcimonie est préférable à utiliser pour ces modèles. En effet, les modèles de régressions par les moindres carrés partiels sont propices aux « sur-ajustements ». Ce phénomène conduit à l'inclusion de bruit dans le modèle, ce qui peut limiter leurs capacités prédictives (Gowen et al., 2011 ; Rutledge and al., 2020). La valeur de la RMSEP est, certes, un bon indicateur mais n'est pas toujours suffisante pour choisir le nombre de VL idéal. Un choix de VL plus petit peut parfois n'avoir qu'un effet minime sur la valeur de la RMSEP, mais peut rendre le modèle plus robuste.

Conclusion

Les sols de montagne sont supposés contenir des stocks importants de matières organiques, et donc de carbone organique. Du fait de la nature des matières organiques qui les composent, les sols de montagne sont plus sensibles aux changements de températures que les sols de plaine. Ils sont alors susceptibles de réagir rapidement (décennies) aux changements globaux en cours. Leurs cycles et stocks de carbone pourraient en être affectés, et les sols de montagne deviendraient alors des sources, plutôt que des puits, de CO₂ atmosphérique.

Cette étude a permis d'identifier plusieurs indices infrarouges déjà utilisés dans la littérature pour étudier différents aspects des MOS. Parmi l'ensemble des indices trouvés, quatre ont été retenus : l'indice de stabilité du carbone, l'indice CH₂, l'indice d'hydrophobicité et l'indice d'oxydation. Les matrices de corrélations ont permis de mettre en évidence que l'indice CH₂, l'indice d'hydrophobicité et l'indice d'oxydation étaient très fortement et positivement corrélés entre eux, laissant supposer que les matières organiques récalcitrantes (possédant entre autres des groupes alkyles CH₂) sont également des matières organiques hydrophobes et ayant un degré d'oxydation relativement élevé. Les corrélations de ces trois derniers indices avec l'indice de stabilité du C sont moins fortes, mais tout de même présentes et positivement significatives.

L'étude de ces indices IR avec les paramètres du milieu montre que l'ensemble des indices augmentent avec la profondeur des sols et qu'ils sont plus élevés pour les expositions Nord. L'indice de stabilité est également en lien avec la végétation et l'altitude lorsque seuls les horizons de surface sont pris en compte. En effet, dans ce cas-ci les sols sous forêts mélangés présentent des indices de stabilité du C plus élevés. Également, l'indice de stabilité du C a tendance à diminuer lorsque l'altitude augmente. L'indice de stabilité du C et l'indice d'oxydation sont également sensibles aux types de sols, les Cambisols présentant les indices les plus élevés. Les indices CH₂ et d'hydrophobicité présentent un lien significatif avec les matériaux parentaux, où les sols sur schistes et calcaires possèdent des indices plus élevés que les sols sur éboulis vifs actuels. Plusieurs paramètres directs ou indirects pourraient entrer en ligne de compte pour expliquer ces différences, comme le pH ou la texture des sols. Mais dans notre cas d'étude, ces paramètres n'ont pas suffisamment d'influence pour pouvoir justifier ces différences.

Ce travail montre ensuite que l'indice de stabilité du C possède de bonnes corrélations avec les paramètres de stabilité thermique de la pyrolyse Rock-Eval. Les indices CH₂ et d'hydrophobicité montrent des corrélations moins marquées, mais qui restent correctes, notamment avec le OI. Enfin l'indice d'oxydation montre une bonne corrélation avec l'indice OI.

Concernant la seconde partie du travail, les prédictions des paramètres Rock-Eval par les spectres infrarouges ne sont pas parfaites mais sont encourageantes. Les meilleures prédictions sont obtenues pour le HI, et les moins performantes sont obtenues pour le PC/TOC. Globalement, les prédictions obtenues par PLS ou par les algorithmes de *Random Forest* sont semblables.

Même si l'utilisation des spectres infrarouges et le calcul des indices associés restent discutables du fait des nombreuses interactions existantes entre les phases minérales et les phases organiques, ils sont régulièrement utilisés dans la littérature et les résultats qu'ils fournissent semblent être en accord avec les évolutions des paramètres Rock-Eval. Les résultats concernant la deuxième partie du travail montrent que les prédictions des paramètres Rock-Eval sont possibles. Celles-ci pourraient cependant être améliorées par l'utilisation d'un plus grand jeu de données, et par de

meilleurs ajustements des modèles (principe de parcimonie pour les PLS, et ajustement du nombre d'arbres pour l'algorithme de *Random Forest*).

La spectroscopie infrarouge (DRIFT) en moyen infrarouge est une méthode qui présente plusieurs avantages dans sa réalisation et qui donne facilement et rapidement accès à des nombreuses informations sur les MOS et les phases minérales des sols. Même si cette technique présente quelques limites, elle permet d'approcher, de manière encourageante, des paramètres thermiques issues de la pyrolyse Rock-Eval (par des méthodes de PLS ou *Random Forest*). Ces résultats incitent à réitérer et étendre ces analyses avec de nouvelles données et/ou avec des jeux de données plus larges. Ces résultats soulèvent également l'existence de relations entre les comportements thermiques et les structures chimiques des MOS. Enfin, cette étude confirme (par le biais des indices infrarouges) que les MO des sols de montagne, et donc leur physico-chimie et leur stabilité, sont impactés par l'exposition des sols et par la végétation en place. Cela suggère que des modifications des conditions du milieu peuvent être amenées à modifier les MOS de montagne (physico-chimie, stabilité).

Remerciements

Je tiens à adresser un très grand merci à Jérôme Poulenard et Norine Khedim, mes maîtres de stage, pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont apporté durant ces 6 mois de stage. Je les remercie de m'avoir permis de réaliser ce stage au sein du laboratoire EDYTEM, durant lequel j'ai appris énormément de choses. Je les remercie d'avoir partagé avec moi leurs points de vue et réflexions pour m'aider à avancer dans mon travail.

Je souhaite remercier sincèrement Tanguy Wallet, pour sa gentillesse et bien sûr pour toute l'aide qu'il m'a apporté, que ce soit en chimométrie, en statistiques ou pour la machine à café ! Je remercie Floriane, Tim, Agathe pour ces quelques repas au bord du lac, forts sympathiques ! Bien évidemment, un grand merci à toute l'équipe EDYTEM, pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

Je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien, et je remercie Quentin Russo pour ses relectures et commentaires du mémoire. J'adresse un merci tout particulier à Killiam Ducreux, qui a toujours su me rassurer et me remettre dans le bon chemin, et qui a tout fait pour m'aider dès que je rencontrais une difficulté.

Bibliographie

- Barré, P., Durand, H., Chenu, C., Meunier, P., Montagne, D., Castel, G., Billiou, D., Soucémariadin, L., Cécillon, L., 2017. Geological control of soil organic carbon and nitrogen stocks at the landscape scale. *Geoderma* 285, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.09.029>
- Barré, P., Plante, A.F., Cécillon, L., Lutfalla, S., Baudin, F., Bernard, S., Christensen, B.T., Eglin, T., Fernandez, J.M., Houot, S., Kätterer, T., Le Guillou, C., Macdonald, A., van Oort, F., Chenu, C., 2016. The energetic and chemical signatures of persistent soil organic matter. *Biogeochemistry* 130, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10533-016-0246-0>
- Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J., 2011. Alpine grassland soils contain large proportion of labile carbon but indicate long turnover times. *Biogeosciences* 8, 1911–1923. <https://doi.org/10.5194/bg-8-1911-2011>
- Capriel, P., Beck, T., Borchert, H., Gronholz, J., Zachmann, G., 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27, 1453–1458. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(95\)00068-P](https://doi.org/10.1016/0038-0717(95)00068-P)
- Carrie, J., Sanei, H., Stern, G., 2012. Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Org. Geochem.* 46, 38–53. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.011>
- Catoni, M., D'Amico, M.E., Zanini, E., Bonifacio, E., 2016. Effect of pedogenic processes and formation factors on organic matter stabilization in alpine forest soils. *Geoderma* 263, 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.005>
- Cécillon, L. 2019. Interactive comment on “DRIFTS peaks as measured pool size proxy to reduce parameter uncertainty of soil organic matter models” by Moritz Laub et al., 2019.
- Cécillon, L., Baudin, F., Chenu, C., Houot, S., Jolivet, R., Kätterer, T., Lutfalla, S., Macdonald, A., van Oort, F., Plante, A.F., Savignac, F., Soucémariadin, L.N., Barré, P., 2018. A model based on Rock-Eval thermal analysis to quantify the size of the centennially persistent organic carbon pool in temperate soils. *Biogeosciences* 15, 2835–2849. <https://doi.org/10.5194/bg-15-2835-2018>
- de Santana, F.B., de Souza, A.M., Poppi, R.J., 2018. Visible and near infrared spectroscopy coupled to random forest to quantify some soil quality parameters. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 191, 454–462. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.052>
- Demyan, M.S., Rasche, F., Schulz, E., Breulmann, M., Müller, T., Cadisch, G., 2012. Use of specific peaks obtained by diffuse reflectance Fourier transform mid-infrared spectroscopy to study the composition of organic matter in a Haplic Chernozem. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 189–199. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2011.01420.x>
- Derrien, D., Dignac, M.F., Basile-Doelsch, I., Barot, S., Cécillon, L., Chenu, C., Chevallier, T., Freschet, G.T., Garnier, P., Guenet, B., Hedde, M., Klumpp, K., Lashermes, G., Maron, P.A., Nunan, N., Roumet, C., Baré, P., 2016. Stocker du C dans les sols : quels mécanismes, quelles pratiques agricoles, quels indicateurs ? *Etude Gest. Sols* 32.
- Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Org. Geochem.* 34, 327–343. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00239-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00239-5)
- Djukic, I., Zehetner, F., Tatzber, M., Gerzabek, M.H., 2010. Soil organic-matter stocks and characteristics along an Alpine elevation gradient. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 173, 30–38. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900027>
- Duckett, S., Gilbert, B., Cockett, M. 2017. *Les fondements de la détermination des structures moléculaires*. EDP Sciences, 180p.
- Drewnik, M., Musielok, L., Stolarczyk, L., Mitka, J., Gus, M. 2016. Effects of exposure

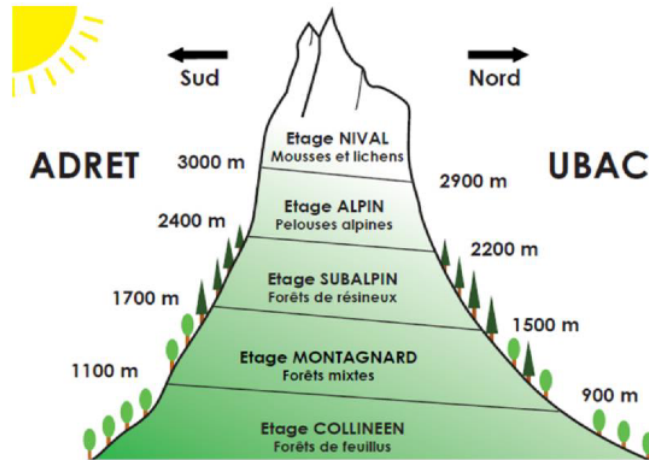
- and vegetation type on organic matter stock in the soils of subalpine meadows in the Eastern Carpathians. *Catena* 147, 167-176.
- Egli, M., Wernli, M., Kneisel C., Haeblerli, W. (2006). Melting Glaciers and Soil Development in the Proglacial Area Morteratsch (Swiss Alps): I. Soil Type Chronosequence, Arctic, Antarctic, and Alpine Research, 38:4, 499-509
- Egli, M., Merkli, C., Sartori, G., Mirabella, A., Plötze, M., 2008. Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials. *Geomorphology* 97, 675–696. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2007.09.011>
- Egli, M., Sartori, G., Mirabella, A., Favilli, F., Giaccari, D., Delbos, E., 2009. Effect of north and south exposure on organic matter in high Alpine soils. *Geoderma* 149, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.027>
- Egli, M., Mavris, C., Mirabella, A., & Giaccari, D. (2010). Soil organic matter formation along a chronosequence in the Morteratsch proglacial area (Upper Engadine, Switzerland). *Catena*, 82(2), 61-69.
- Espitalié, J., Senga Makadi, K., Trichet, J., 1984. Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Org. Geochem.* 6, 365–382. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90059-7)
- Fujisaki, K., Perrin, A., Gogo, S., Boussafir, M., Sarrazin, M., Brossard, M., 2015. Perte de masse et transformation de débris de bois enfouis dans le sol en milieu tropical humide. *Collect. EDYTEM Cah. Géographie* 18, 69–80. <https://doi.org/10.3406/edyte.2015.1351>
- Ganz, H., Kalkreuth, W., 1987. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials. *Fuel* 66, 708–711. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90285-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90285-7)
- Gowen, A.A., Downey, G., Esquerre, C., O'Donnell, C.P., 2011. Preventing over-fitting in PLS calibration models of near-infrared (NIR) spectroscopy data using regression coefficients. *J. Chemom.* 25, 375–381. <https://doi.org/10.1002/cem.1349>
- Heckman, K., Welty-Bernard, A., Rasmussen, C., Schwartz, E., 2009. Geologic controls of soil carbon cycling and microbial dynamics in temperate conifer forests. *Chem. Geol.* 267, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.004>
- Hou, Y., He, K., Chen, Y., Zhao, J., Hu, H., Zhu, B., 2019. Changes of soil organic matter stability along altitudinal gradients in Tibetan alpine grassland. *Plant Soil.* <https://doi.org/10.1007/s11104-019-04351-z>
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y., 1989. Solid-state Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy of Composted Organic Matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1695–1701. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300060014x>
- IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2000. THE VERTICAL DISTRIBUTION OF SOIL ORGANIC CARBON AND ITS RELATION TO CLIMATE AND VEGETATION. *Ecol. Appl.* 10, 423–436. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2000\)010\[0423:TVDOSO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2000)010[0423:TVDOSO]2.0.CO;2)
- Jardin du Lautaret. (2020, mai). *L'étagement de la végétation en montagne*. Jardin Alpin du Lautaret. <https://www.jardinalpindulautaret.fr/jardin/cadre-naturel-exceptionnel/letagement-vegetation-en-montagne>

- Kosmas, C.S., Curi, N., Bryant, R.B., Franzmeier, D.P., 1984. Characterization of Iron Oxide Minerals by Second-Derivative Visible Spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 401–405. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800020036x>
- Laub, M., Demyan, M.S., Nkwain, Y.F., Blagodatsky, S., Kätterer, T., Piepho, H.-P., Cadisch, G., 2020. DRIFTS band areas as measured pool size proxy to reduce parameter uncertainty in soil organic matter models. *Biogeosciences* 17, 1393–1413. <https://doi.org/10.5194/bg-17-1393-2020>
- Leifeld, J., Zimmermann, M., Fuhrer, J., Conen, F., 2009. Storage and turnover of carbon in grassland soils along an elevation gradient in the Swiss Alps. *Glob. Change Biol.* 15, 668–679. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01782.x>
- Lorenz, K., Lal, R., 2005. The Depth Distribution of Soil Organic Carbon in Relation to Land Use and Management and the Potential of Carbon Sequestration in Subsoil Horizons, in: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp. 35–66. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(05\)88002-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(05)88002-2)
- Lorenz, K., Lal, R., Preston, C.M., Nierop, K.G.J., 2007. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. *Geoderma* 142, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.013>
- Lutzow, M. v., Kogel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 426–445. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00809.x>
- Marschner, B., Brodowski, S., Dreves, A., Gleixner, G., Gude, A., Grootes, P.M., Hamer, U., Heim, A., Jandl, G., Ji, R., Kaiser, K., Kalbitz, K., Kramer, C., Leinweber, P., Rethemeyer, J., Schäffer, A., Schmidt, M.W.I., Schwark, L., Wiesenberg, G.L.B., 2008. How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 171, 91–110. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700049>
- Martinez-Almoyna, C., Piton, G., Abdulhak, S., Boulangeat, L., Choler, P., Delahaye, T., Dentant, C., Foulquier, A., Poulénard, J., Noble, V., Renaud, J., Rome, M., Saillard, A., The ORCHAMP Consortium, Thuiller, W., Münkemüller, T. 2020. Climate, soil resources and microbial activity shape the distributions of mountain plants based on their functional traits. *Ecography* 43: 1–11. doi: 10.1111/ecog.05269
- Montel J.M., Martin F., Seydoux, A.M., De Parseval, P. 2020. *Minéralogie, Cours et exercices corrigés*, 2ème édition. Dunod, Malakoff, 253 p.
- Nguyen, T., Janik, L., Raupach, M., 1991. Diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. *Soil Res.* 29, 49. <https://doi.org/10.1071/SR9910049>
- Nogues, X., Fiévet, X., Garenne, A. 2018. *Biostatistique*. Dunod, Malakoff, 372p.
- Observatoire ORCHAMP. (2020, mai). Bienvenue sur le site de l'observatoire ORCHAMP. Observatoire ORCHAMP. <https://orchamp.osug.fr/home>
- Pengerud, A., Cécillon, L., Johnsen, L. K., Rasse, D. P., & Strand, L. T. (2013). Permafrost distribution drives soil organic matter stability in a subarctic peatland. *Ecosystems*, 16(6), 934-947
- Puissant, J., n.d. Effets des changements climatiques sur la dynamique de décomposition microbienne du carbone organique du sol en prairie subalpine calcaire 302.
- Quideau, A., Chadwick, O.A., Benesi, A., Graham, R.C., Anderson, M.A. 2001. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter compositions. *Geoderma* 104, 41-60
- Reeves, J.B., 2012. Mid-infrared spectral interpretation of soils: Is it practical or accurate? *Geoderma* 189–190, 508–513. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.06.008>
- Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., Bruhn, F., 2002. Vertical distribution, age, and chemical

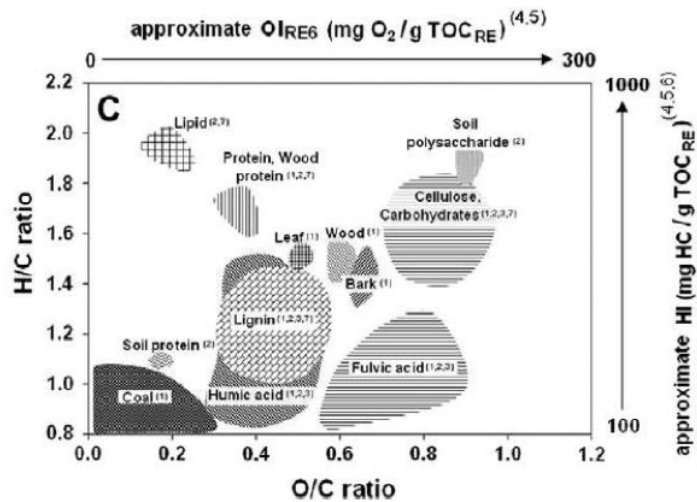
- composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. *Org. Geochem.* 33, 1131–1142. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00088-8)
- Rutledge, D., Jouan-Rimbaud Bouveresse, D. 2020. Grain 8 : Régression PLS. CheMOOCs.
- Rutledge, D., Jouan-Rimbaud Bouveresse, D. 2020. Grain 9 : Régression PLS. CheMOOCs.
- Rosa, A.H., Simões, M.L., Camargo de Oliveira, L., Rocha, J.C., Neto, L.M., Milori, D.M.B.P., 2005. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. *Geoderma* 127, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.10.009>
- Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., Bruhn, F., 2002. Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. *Org. Geochem.* 33, 1131–1142. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00088-8)
- Saenger, A., Cécillon, L., Poulénard, J., Bureau, F., De Daniéli, S., Gonzalez, J.-M., Brun, J.-J., 2015. Surveying the carbon pools of mountain soils: A comparison of physical fractionation and Rock-Eval pyrolysis. *Geoderma* 241–242, 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.001>
- Saenger, A., Cécillon, L., Sebag, D., Brun, J.-J., 2013. Soil organic carbon quantity, chemistry and thermal stability in a mountainous landscape: A Rock-Eval pyrolysis survey. *Org. Geochem.* 54, 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.10.008>
- Saenger, A. 2013. Caractérisation et stabilité de la matière organique du sol en contexte montagnard calcaire : proposition d'indicateurs pour le suivi de la qualité des sols à l'échelle du paysage. Autre. Université de Grenobl. Français. NNT : 2013GRENS010. tel-00949074
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I.A., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D.A.C., Nannipieri, P., Rasse, D.P., Weiner, S., Trumbore, S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49–56. <https://doi.org/10.1038/nature10386>
- Six, J., & Jastrow, J. D. (2002). Organic matter turnover. *Encyclopedia of soil science*, 936-942.
- Soucémarianadin, L.N., Cécillon, L., Guenet, B., Chenu, C., Baudin, F., Nicolas, M., Girardin, C., Barré, P., 2018. Environmental factors controlling soil organic carbon stability in French forest soils. *Plant Soil* 426, 267–286. <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3613-x>
- Stenberg, B., Viscarra Rossel, R. A., Mouazen, A. M., & Wetterlind, J. (2010). Chapter Five-Visible and Near Infrared Spectroscopy. *Soil Science Advances in Agronomy*, 107, 163-215.
- Truche, C., n.d. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. 230.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.03.007>
- Wiesmeier, M., Urbanski, L., Hobbey, E., Lang, B., von Lütow, M., Marin-Spiotta, E., van Wesemael, B., Rabot, E., Ließ, M., Garcia-Franco, N., Wollschläger, U., Vogel, H.-J., Kögel-Knabner, I., 2019. Soil organic carbon storage as a key function of soils - A review of drivers and indicators at various scales. *Geoderma* 333, 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.026>
- Zech, W., Senesi, N., Guggenberger, G., Kaiser, K., Lehmann, J., Miano, T.M., Miltner, A., Schroth, G., 1997. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma* 79, 117–161. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00040-2)

Annexes

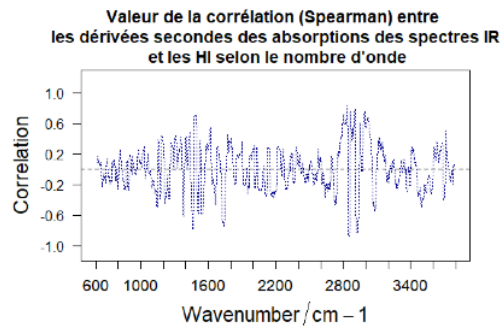
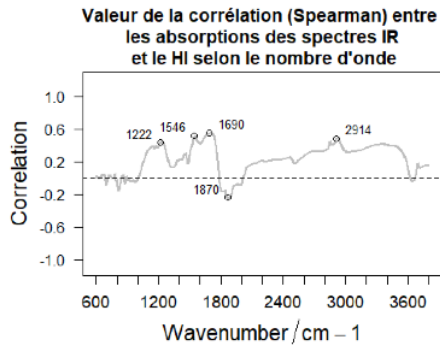
Annexe 1 : Etagement altitudinaux utilisés pour classer les sols (Jardin Alpin du Lautaret, 2020)



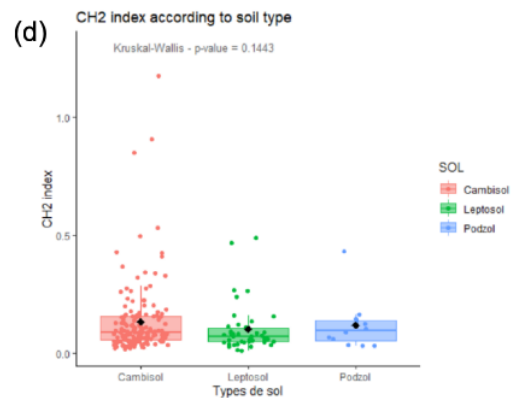
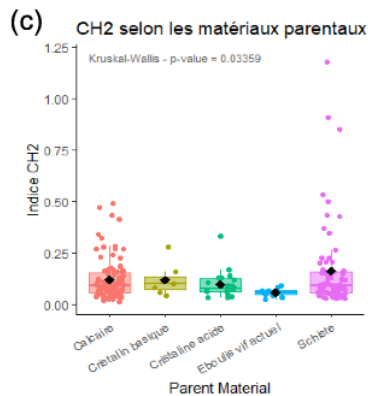
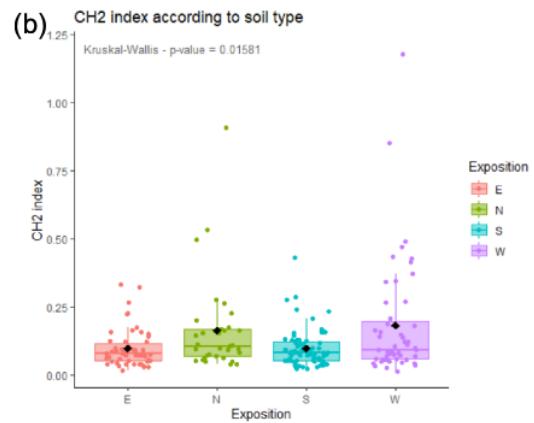
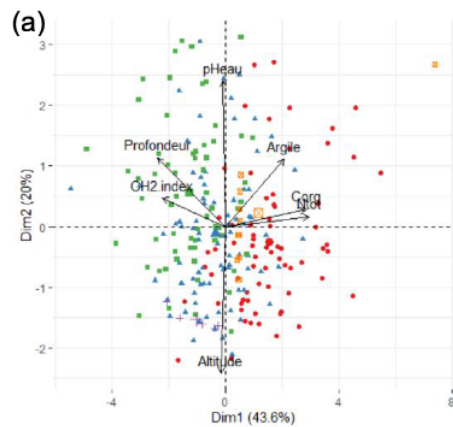
Annexe 2 : Pseudo-diagramme de van Krevelen : interprétation des paramètres OI et HI (Saenger et al., 2013)



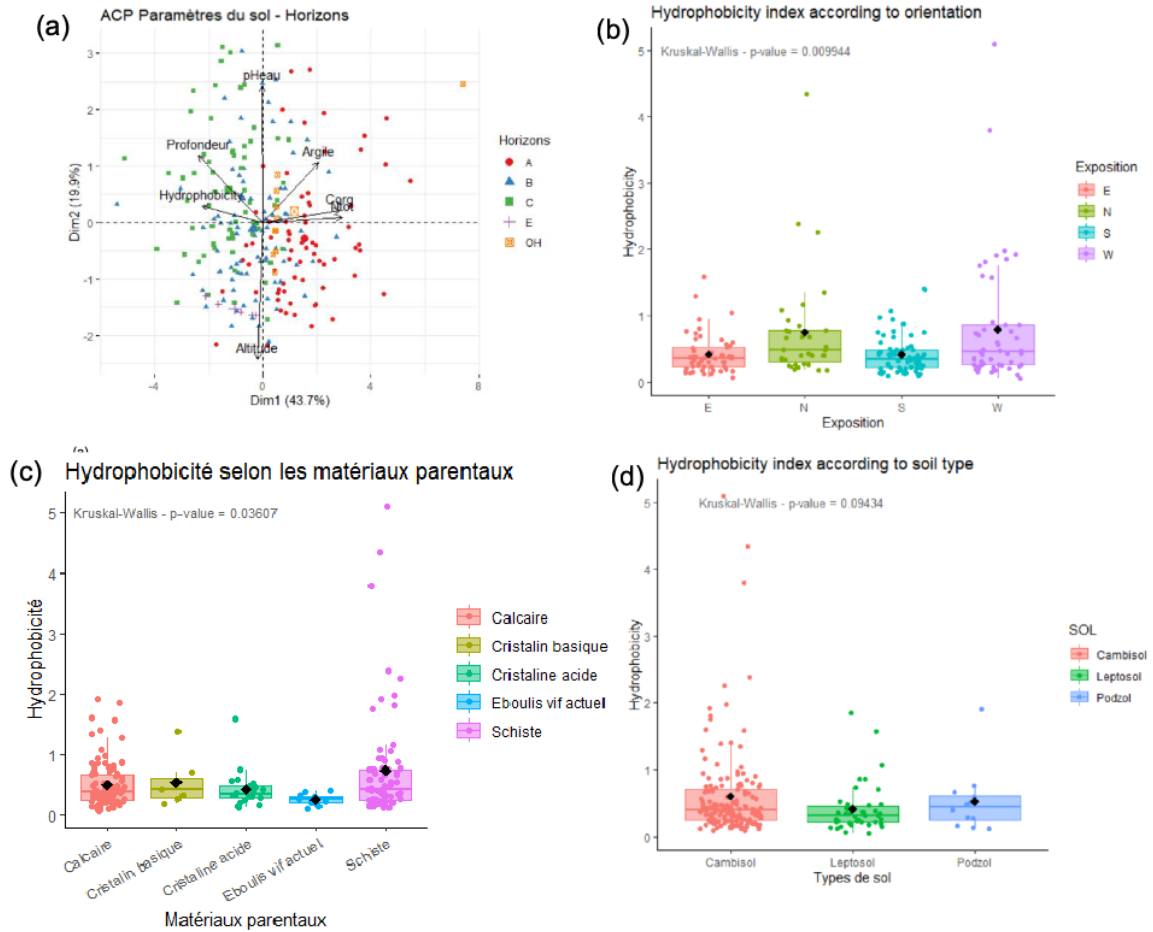
Annexe 3 : Evolutions des corrélations entre (i) les absorptions IR et le HI, et (ii) les dérivées secondes des spectres IR et le HI : les dérivées secondes présentent des corrélations pour fortes et plus nombreuses



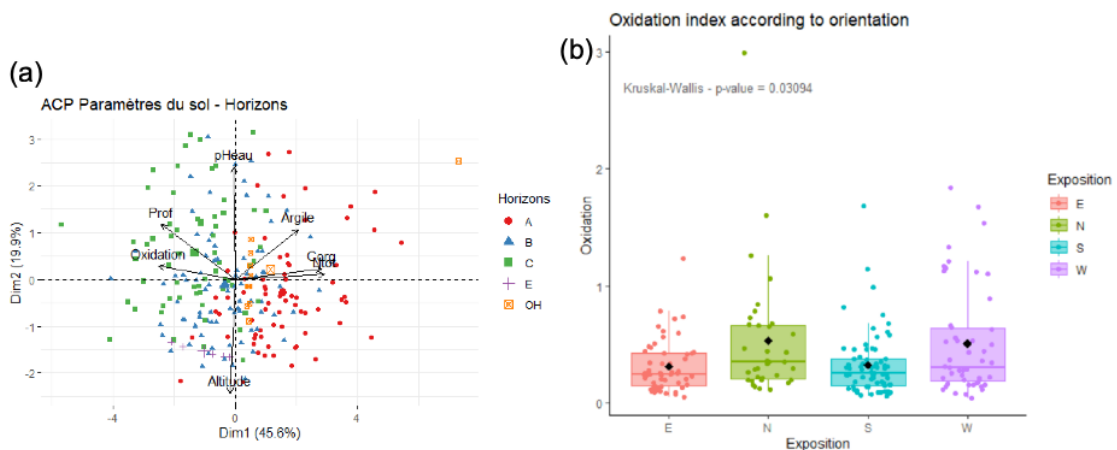
Annexe 4 : ACP et diagrammes en boîtes de l'indice CH₂, et son évolution selon différents paramètres du milieu



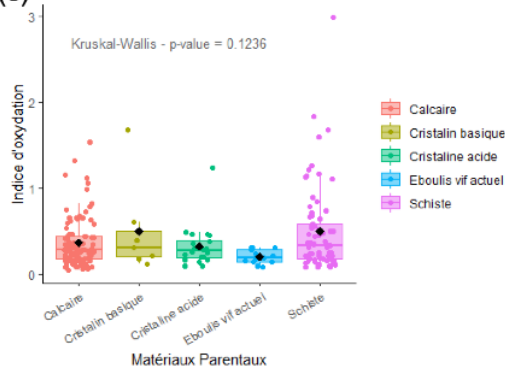
Annexe 5 : ACP et diagrammes en boîtes de l'indice d'hydrophobicité, et son évolution selon différents paramètres du milieu



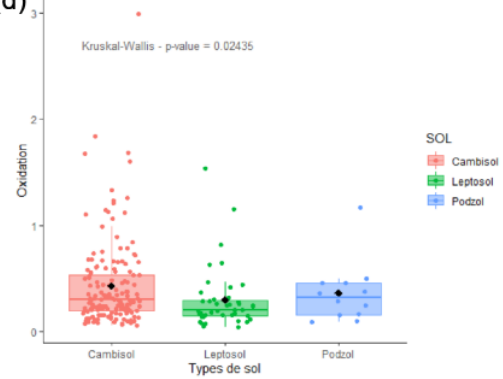
Annexe 6 : ACP et diagrammes en boîtes de l'indice d'oxydation, et son évolution selon différents paramètres du milieu



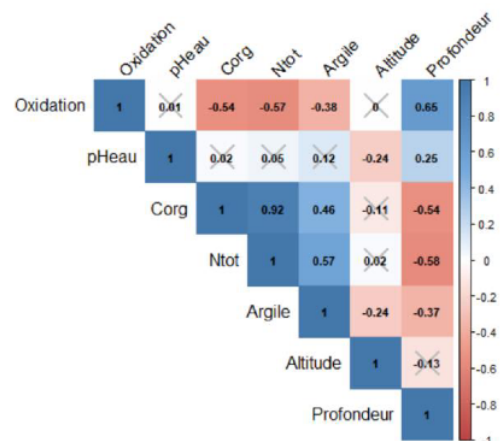
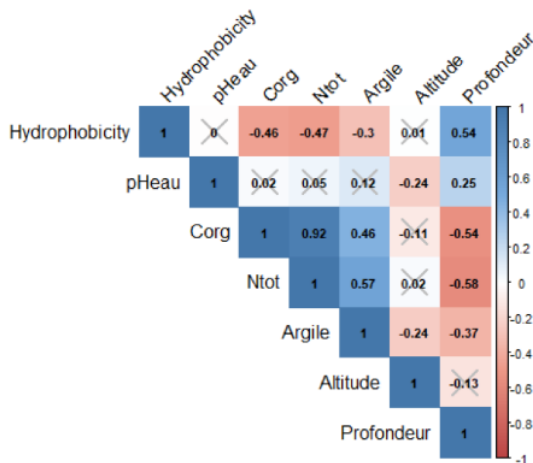
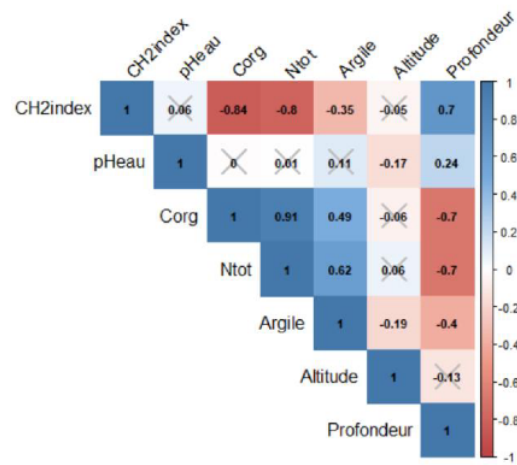
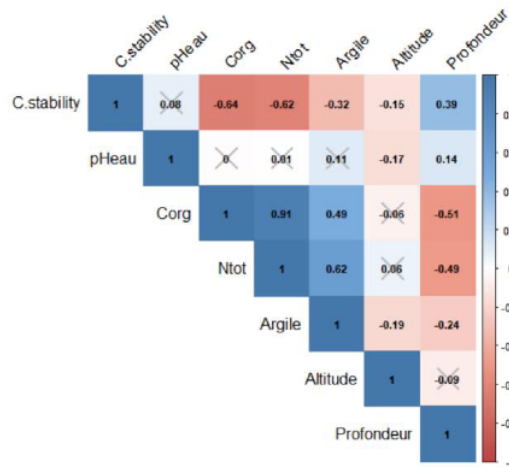
(c) Oxydation selon les matériaux parentaux



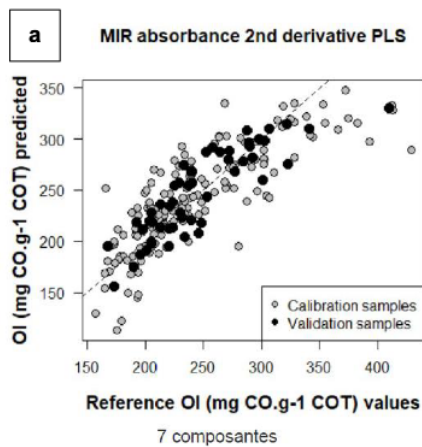
(d) Oxidation index according to soil type



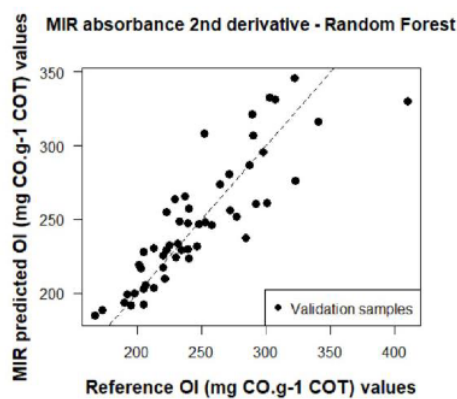
Annexe 7 : Matrices de corrélations des indices IR avec différents paramètres du milieu (l'ensemble des horizons est pris en compte). Les croix renseignent les relations non significatives.



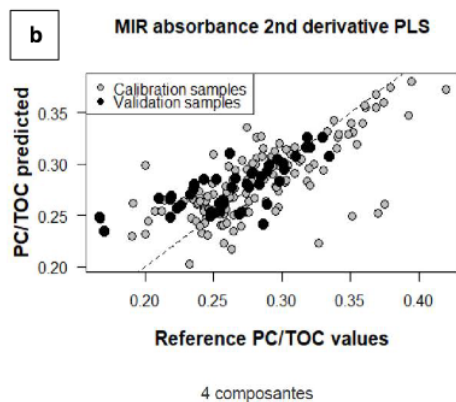
Annexe 8 : Prédictions des OI (a) et PC/TOC (b) par les méthodes PLS et Random Forest à partir des dérivées secondes des spectres IR.



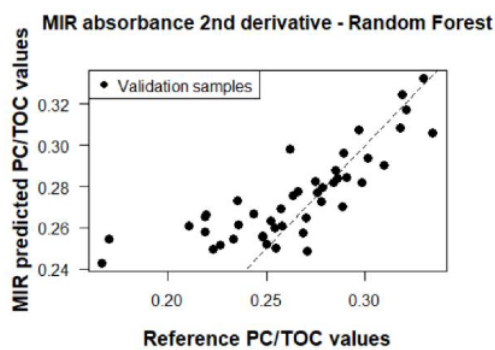
Corrélation PLS – Calibration : 0,67
Corrélation PLS – Validation : 0,74
RMSECV : 33,37
RMSEP : 23,95



Corrélation prédiction : 0,75
RMSEP : 23,42



Corrélation PLS – Calibration : 0,53
Corrélation PLS – Validation : 0,53
RMSECV : 0,032
RMSEP : 0,029



Corrélation prédiction : 0,67
RMSEP : 0,026

Abstract

Mountain soils are supposed to contain important organic carbon stocks and therefore will play an important role in the next decades, due to global changes. Because of their natures, these stocks are potentially fragile and sensitive to climate change. In order to evaluate the organic carbon accumulation in mountain soils, we examined several soil samples from Alps toposesquences, coming from the ORCHAMP device. Diffuse reflectance spectroscopy (DRIFT) analysis of soils in mid-infrared region ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) was used to characterized organic and organo-mineral matter. The infrared spectra obtained were used to (i) calculate several indexes on organic matter (carbon stability, hydrophobicity, oxidation index and CH_2 index), (ii) cross these indexes with Rock-Eval parameters and (iii) cross these indexes with different environmental parameters (vegetation, parent material, elevation, orientation, etc.). Finally, by the use of the second derivative spectra we attempt to predict Rock-Eval pyrolysis data with PLS and Random Forest algorithm, and compare them with data which were available. The results show that the carbon stability index is well anti-correlated with HI, and that hydrophobicity index, oxidation index and CH_2 index are well correlated with OI. Also, results show in most cases that the indexes evolution was linked to the soil depth, and in some cases with the orientation, parent material, and soils types. Finally, infrared spectra seem to be an effective tool to predict some Rock-Eval parameters, in particular for the hydrogen index (HI) prediction. Both IR indexes and prediction results are not perfect and can be improve, but they can be tools which give us a first idea on soils parameters and characteristics.

Key-words

SOM • Mountain soils • Toposequences • DRIFT • PLS • Random Forest algorithm

Résumé

Les sols de montagne sont supposés contenir d'important stocks de matières organiques et donc sont amenés à jouer un rôle important dans les prochaines décennies, du fait du changement climatique. De par leurs natures, ces stocks sont potentiellement fragiles et sensibles au changement du climat. Pour évaluer l'accumulation de carbone organique dans les sols de montagne, nous avons examiné plusieurs échantillons de sols issus de toposéquences alpines, mises en place par le dispositif ORCHAMP. La réflectance diffuse infrarouge (DRIFT) sur ces sols a été utilisée dans le moyen infrarouge ($4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$) pour caractériser les matières organiques et les composés minéraux. Les spectres infrarouges obtenus ont ensuite été utilisés pour (i) calculer plusieurs indices sur les matières organiques, (ii) croiser ces indices avec des paramètres Rock-Eval et (iii) croiser ces indices avec différents paramètres du milieu (végétation, matériaux parentaux, altitude, exposition, etc.). Enfin, par l'utilisation des dérivées secondes des spectres IR, nous avons tenté de prédire des données de pyrolyse Rock-Eval par des méthodes de PLS et *Random Forest*, et de les comparer avec des données déjà disponibles. Les résultats montrent que l'indice de stabilité du carbone possède une bonne corrélation négative avec le HI, et que l'indice d'hydrophobicité, l'indice d'oxydation et l'indice CH2 sont bien corrélés avec le OI. Également, les résultats montrent que, dans la plupart des cas, les évolutions des indices sont liées à la profondeur du sol, et dans certains cas, à l'exposition, aux matériaux parentaux et aux types de sol. Enfin, les spectres infrarouges semblent être un outil efficace pour prédire certains paramètres Rock-Eval, en particulier pour prédire l'indice HI. Les indices IR et les résultats des prédictions ne sont pas parfaits et peuvent être améliorés, mais ils renseignent sur les ordres de grandeur des paramètres RE et des caractéristiques des sols.

Mots-clefs

MOS • Sols de montagne • Toposéquences • DRIFT • PLS • Random Forest