



HAL
open science

La spectrométrie infrarouge comme outil de caractérisation des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques des Hautes Terres de Madagascar

Henintsoa Volaniaina Ramaroson

► **To cite this version:**

Henintsoa Volaniaina Ramaroson. La spectrométrie infrarouge comme outil de caractérisation des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques des Hautes Terres de Madagascar. Science des sols. Montpellier SupAgro; Université de Madagascar, 2017. Français. NNT : 2017NSAM0014 . tel-04549003

HAL Id: tel-04549003

<https://theses.hal.science/tel-04549003>

Submitted on 16 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **l'Institut national d'études
supérieures agronomiques de Montpellier
(Montpellier SupAgro)**

Préparée au sein des deux écoles doctorales :
GAIA – Sciences de la Terre et de l'Evolution

Et des deux unités de recherche :
**UMR Eco&Sols de Montpellier –
Laboratoire des RadioIsotopes d'Antananarivo**

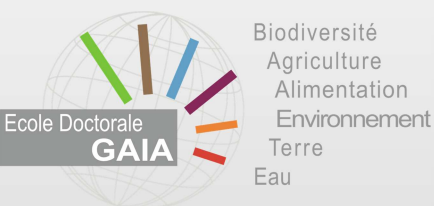
Spécialité : **Ecosystèmes et Sciences Agronomiques**

Présentée par **RAMAROSON Henintsoa
Volaniaina**

**La spectrométrie infrarouge comme outil de
caractérisation des constituants et des propriétés physico-
chimiques des sols ferrallitiques des Hautes Terres de
Madagascar**

Soutenue le 19 juin devant le jury composé de :

RAKOTONDRAZAFY Raymond , Professeur, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, MADAGASCAR	Président du jury
RAZAFINJARA Aimé Lala , Directeur de Recherche (HdR), Directeur Général de FOFIFA Antananarivo, MADAGASCAR	Rapporteur
MOREL Christian , Ingénieur de Recherche (HdR), INRA, UMR ISPA, Bordeaux, FRANCE	Rapporteur
RAZAKAMANANA Théodore , Professeur titulaire, Université de Tuléar, MADAGASCAR	Examineur
CECILLON Lauric , Chargé de Recherche, IRSTEA, Grenoble, FRANCE	Examineur
SALGADO Paulo , Chargé de Recherche, CIRAD, FRANCE	Examineur
RAKOTONDRAZAFY Amos Fety Michel , Professeur titulaire, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, MADAGASCAR	Directeur de thèse
BECQUER Thierry , Directeur de recherche (HdR), IRD UMR Eco&Sols, Montpellier, FRANCE	Directeur de thèse
RABEHARISOA Lilia , Professeur titulaire, Laboratoire des RadioIsotopes, Université d'Antananarivo, MADAGASCAR	Invité
MADARI Beata , Chercheuse EMBRAPA, BRESIL	Invité



REMERCIEMENTS

« Seigneur, je veux te louer de tout mon cœur ». Psaumes 138.1

« Quand je t'ai appelé, tu m'as répondu ; tu m'as rempli de courage et de force ». Psaumes 138.3

Cette thèse n'a pas pu être réalisée sans la contribution de nombreuses personnes et institutions et je tiens à leur faire part de ma profonde gratitude, en particulier : au Professeur RAKOTONDRAZAFY Amos Fety Michel, directeur de thèse et à Monsieur Thierry BECQUER, directeur de thèse. Je sais bien combien multiples sont leurs fonctions et combien précieux est leur temps ;

J'adresse mes sincères remerciements aux différentes institutions, qui m'ont apporté leur appui pendant mes années de recherche :

- au Laboratoire des RadioIsotopes (LRI) en partenariat avec l'Institut de Recherche pour le Développement et à l'UMR Eco&Sols de Montpellier, qui sont mes laboratoires d'accueils durant la thèse ;
- au Projet FABATROPIMED, coordonné par Monsieur Jean Jacques DREVON, Directeur de Recherche à l'INRA au sein de l'UMR Eco&Sols, financé par la Fondation Agropolis et l'IFS (*International Foundation for Science*).

Je ne remercierai jamais assez les personnes suivantes, qui ont poussé la conscience professionnelle jusqu'au bout en siégeant parmi les membres de notre jury : Monsieur Raymond RAKOTONDRAZAFY, Monsieur Lauric CECILLON, Monsieur RAZAKAMANANA Théodore, Monsieur Paulo SALGADO, Monsieur Christian Morel, Monsieur Aimé Lala RAZAFINJARA, Madame Lilia RABEHARISOA et Madame Beata MADARI.

Je ne remercierai jamais assez les personnes suivantes pour les conseils éclairés qu'elles m'ont donnés et pour la patience et l'attention qu'elles m'ont manifestées à mon égard :

- aux membres de mon comité de thèse à Montpellier : Madame Cathérine ROUMET, Monsieur Lauric CECILLON, Monsieur Jean Michel HARMAND, Monsieur Jean-Paul LACLAU; et à mes superviseurs à Montpellier (Monsieur Didier BRUNET, Monsieur Michael CLAIROTTE, Monsieur Didier BLAVET, Monsieur Philippe DELEPORTE) et à Madagascar (Madame Lilia RABEHARISOA et Madame Tantely RAZAFIMBELO), qui m'ont aidé et orienté sur le plan d'avancement de la recherche ;
- aux personnels administratifs de l'Ecole Doctorale GAIA et de Montpellier SupAgro ;
- à tous les chercheurs, plus particulièrement à Hery RAZAFIMAHATRATRA, Nantenaina RABETOKOTANY RARIVOSON, Sandra OLIVEIRA SA, Pedro VENDRAME, Robelio MARCHÃO, qui m'ont apporté leur appui pour l'analyse de mes résultats et la rédaction des articles ;
- à tous les techniciens et personnels administratifs des laboratoires, notamment Marie-Paule RAZAFIMANANTSOA et l'ensemble des techniciens du laboratoire d'analyse, Odette RASOARIMALALA, Modeste RAKOTONDRAMANANA, Fidy RAHARISON, au LRI, Jean LARVY DELARIVIERE, Agnès MARTIN, Philippe BENEZECH et Farid MEDACCI à l'UMR Eco&Sols ;
- aux étudiants que j'ai co-encadrés lorsqu'ils étaient en préparation de leur mémoire DEA pour la confiance qu'ils m'ont accordé, d'avoir réussi à obtenir leur diplôme et d'avoir contribué à cette thèse. Mademoiselle Henintsoa Laurencia ANDRIAMASY et Monsieur Mamisoa RAMANANJANAHARY ;
- aux stagiaires et doctorants qui ont participé aux travaux en laboratoire et du terrain : RAJAONARISON Naina, RAKOTOMANGA Noa, ANDRIANANTENAINA Damase, Fanjaniaina Marie Lucia et RAZAFINTSALAMA Harimenja ;
- à toute la famille en France et à Madagascar ;
- à la famille BECQUER, à la famille SCHAFER, Madame Suzanne RAYNAUD, Madame Samira ABIB, Madame Sophie CONFLITTI ;
- à tous les ami(es) doctorants ou docteurs ou stagiaires du LRI et de l'UMR Eco&Sols ;
- à toute ma famille (à Madagascar et en France) ;
- à nos parents ;

Un grand merci du fond du cœur pour mon cher époux Ando R.

mes fils Tiavina Aaron R. et Tiamarina Nolan R. pour leur

soutien, sacrifice et amour.



RESUME

Face à la pression démographique et la paupérisation affectant Madagascar, l'agriculture a pour défi d'augmenter la production agricole pour atteindre la sécurité alimentaire. L'accroissement de l'utilisation des sols des collines (nommées *tanety*) est une des alternatives développée pour faire face à ce défi. Les sols de *tanety* sont connus comme étant acides, riches en oxydes et hydroxydes de Fe et Al, avec de faibles teneur en matière organique, et avec une forte capacité de sorption du phosphore (P). Les formes minérales du phosphore sont associées aux minéraux du sol, en particulier aux oxydes et hydroxydes de fer (goethite et hématite) et d'aluminium (gibbsite), ce qui réduit fortement leur disponibilité et limite fortement la production agricole. Pour mieux gérer les sols en vue d'augmenter la production agricole sur les *tanety*, il est nécessaire de pouvoir estimer, rapidement et à moindre coût, la disponibilité ou la capacité de sorption du phosphore par le sol. Cette dernière est dépendante des constituants organiques et minéraux des sols et de certains paramètres physico-chimiques (pH...). Une méthodologie basée sur la spectrométrie infrarouge (proche et moyen infrarouge, ou SPIR et SMIR), a été développée pour modéliser la composition minéralogique des sols ferrallitiques (kaolinite, gibbsite, oxydes de Fe) (Cf. Chapitre 3). Une méthode chimiométrique classique, basée sur un modèle d'étalonnage multivarié (mPLS), permet de prédire les teneurs en oxydes de Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$) par SPIR. Une méthode nouvelle de prédiction de la kaolinite et de la gibbsite, à partir de leur pic d'absorption spécifique dans la région de NIRS, à 2205 nm pour la kaolinite et 2265 nm pour la gibbsite, a été proposée. A partir de la prédiction des constituants organiques (carbone) et minéraux (gibbsite, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$), ainsi que de la texture (teneur en sable), par spectrométrie SPIR et SMIR, une fonction de pédotransfert a été proposée pour prédire la capacité de sorption du phosphore par les sols (P_{rem}) (Cf. Chapitre 4). Néanmoins, nous n'avons pas réussi à proposer un modèle pour prédire la disponibilité du P ($P_{\text{résine}}$). Ce modèle de prédiction de la capacité de sorption du phosphore a été testé à une échelle locale, dans deux petites régions agricoles du Vakinankaratra (Cf. Chapitre 5).

Mots clés : *Tanety*, sol acide, oxydes et hydroxydes de Fe et Al, matière organique, sorption de P, spectrométrie infra-rouge.

ABSTRACT

Due to the demographic pressure and impoverishment affecting Madagascar, agriculture faces the challenge of increasing agriculture production to achieve food security. Increasing the land use of the hills (named locally *tanety*) is one of the alternatives developed to meet this challenge. The soils of *tanety* are known to be acidic, rich in Fe and Al oxides and hydroxides, with low organic matter content, and with a high sorption capacity of phosphorus (P). The mineral forms of phosphorus are associated with soil minerals, mainly with iron oxides and hydroxides (goethite and hematite) and aluminum oxides (gibbsite), which greatly reduces their availability and severely restricts agricultural production. In order to better manage soils and increase agricultural production on the *tanety*, it is necessary to be able to estimate, quickly and at low cost, the availability or the sorption capacity of phosphorus by the soils. The P sorption capacity is dependent on the organic and mineral constituents of soils and on certain physico-chemical parameters (pH, etc.). A methodology based on infrared spectroscopy (near and middle infrared, i.e. NIRS and MIRS) has been developed to model the mineralogical composition of ferrallitic soils (kaolinite, gibbsite, Fe oxides) (see Chapter 3). A classical chemometric method, based on multivariate calibration model (mPLS), makes it possible to predict the levels of Fe oxides ($\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$) by MIRS. A new method for predicting kaolinite and gibbsite from their specific absorption peaks in the NIRS region, at 2205 nm for kaolinite and 2265 nm for gibbsite, was proposed. From the prediction of organic (carbon) and inorganic constituents (gibbsite, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$), as well as texture (sand content), by spectrometry NIR and MIR, a pedotransfer function was proposed to predict the sorption capacity of phosphorus by soil (P_{rem}) (see Chapter 4). Nevertheless, we were unable to propose a model to predict the availability of P (P_{resin}). This model for the prediction of phosphorus sorption capacity has been tested at a local scale in two small agricultural regions of Vakinankaratra Province (see Chapter 5).

Key words: *Tanety*, acid soil, Fe and Al oxides and hydroxides, organic matter, P sorption, infrared spectrometry.

LISTE DES ABREVIATIONS

Al : Aluminium

Al₂O₃_{CBD} : oxyde d'aluminium lié aux oxydes de fer par l'attaque du CBD

Al₂O₃_{SA} : oxyde d'aluminium par attaque d'acide sulfurique

C : Carbone

CBD : Citrate bicarbonate dithionite

CPCS : Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols (Classification française)

FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations

Fe : Fer

Fe₂O₃_{CBD} : oxyde de fer par l'attaque du CBD

Fe₂O₃_{SA} : Oxyde de fer par attaque d'acide sulfurique

Gb: Gibbsite

Gt: Goethite

Hm: Hématite

Kt: Kaolinite

MIRS ou SMIR : Moyen infrarouge

mPLS: Middle Partial Least Square

NIRS ou SPIR : Proche infrarouge

P : Phosphore

PBI : Phosphorus Buffering Index

PLS: Partial Least Square

P_{rem}: P remanant ou P retenu dans le reste des solutions du sol

P_{resin} ou P_{res} : P inorganique disponible dans le sol

PTF : Fonction Pédotransfert

P_{tot} : P total

R_{KGb}: Rapport de la kaolinite et de la gibbsite

S : Sable

SA : Acide Sulfurique

Si : Silice

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Chapitre 1

Figure 1. Carte géologique de Madagascar (PGRM, synthèse Roig <i>et al.</i> , (2012) modifié par l'auteur).....	8
Figure 2. Représentation des sols ferrallitiques et ferrugineux de Madagascar (tiré à partir de la classification CPCS (1967)	9
Figure 3. Schéma de la particule de kaolinite (Truche, 2013).....	11
Figure 4. Fixation et disponibilité du phosphore suivant le pH.....	13
Figure 5. Mécanisme de la disponibilité de P dans les sols (basé à partir d'Andriamananjara, 2012 ; Waithaisong, 2015)	16
Figure 6. Compartimentation du phosphore et notion de disponibilité (A : adsorbé, B : soluble, C : séquestré, E : éléments totaux) (Becquer, 2005 ; Raous, 2011)	16
Figure 7. Distribution des charges, modèle Gouy-Chapman-Stern, d'après Pieri, 1975.....	18
Figure 8. Représentation schématique de l'origine des charges permanentes (a) et variables (b) des sols.....	19
Figure 9. Fixation du P aux bords des oxydes de Fe et Al	19
Figure 10. distribution des spectres électromagnétiques et mise en évidence de la partie visible – proche et moyen infrarouge (après McBratney <i>et al.</i> , 2003).....	21
Tableau 1. Principales différence entre les propriétés chimiques des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux	7
Tableau 2. Groupes des sols ferrallitiques et ferrugineux selon la classification CPCS (1967) et la classification FAO (IUSS Working Group WRB, 2015) (d'après Razafimahatratra, 2011 ; Andriamasy, 2015)	10
Tableau 3. Relation des longueurs d'ondes des spectres SMIR avec la liaison moléculaire de chaque constituants.....	22
Tableau 3. (Suite) Relation des longueurs d'ondes des spectres SMIR avec la liaison moléculaire de chaque constituant	23
Tableau 4. Relation de la spectrométrie infrarouge avec les constituants dans la région SPIR.....	24
Tableau 5. Exemple de présentation des tableaux sur des statistiques multivariées pour relier les résultats d'une analyse chimique à des données spectrales.....	24

Chapitre 2

Figure 1. Carré de prélèvement.....	33
Figure 2. Présentation de sites de prélèvement à l'échelle régionale, sur l'ensemble des sols ferrallitiques de Madagascar (a), à l'échelle locale dans le Moyen Ouest de la Région du Vakinankaratra (communes d'Ankazomiriotra et Vinany) (b), et l'Est de la Région du Vakinankaratra (commune d'Antsoatany) (c). Les zones de prélèvement des sols des sites (a) et (b) sont indiquées par une étoile en rouge sur la carte de Madagascar.....	35
Figure 3. Meilleurs ACP de NIRS (a) par SNVD 2441 et de MIRS (b) SNVD 0441 sur les 148 échantillons. Vert : Ferralsol, bleu : Cambisol et jaune : Nitisol.....	37
Tableau 1. Classes de distribution des facteurs de la pédogénèse : pédologie, géologie, climat (température, pluviométrie) et altitude.....	42

Chapitre 3

Figure 1. Sampling sites localization in Madagascar. The island is predominantly formed by strongly metamorphosed Precambrian meta-sedimentary units (crystalline basement) and Mesozoic sedimentary rocks.	51
Figure 2. Mean first derivative spectrum of the whole data set and three individual spectra in the 2150-2350 nm range. P1: peak of maximum reflectance of kaolinite, between 2212-2214 nm; P3: peak of maximum reflectance of gibbsite, between 2272-2284 nm; P2: point of minimum reflectance between P1 and P3, situated between 2234 and 2248 nm; P2*: intersection point of the spectra, situated between 2256 and 2268 nm.	56
Figure 3. SiO ₂ , Al ₂ O ₃ and Fe ₂ O ₃ (a) and kaolinite (Kt), gibbsite (Gb) and goethite + hematite (Gt+Hm) (b) relative contents for the Ferralsols, Cambisols and Nitisols studied in Madagascar.	57
Figure 4. Partial least square loading weights for the PCA transformed NIR reflectance values after the best pre-treatments for the prediction of soil minerals: (a) NONE 0011 for gibbsite; (b) NONE 2441 for kaolinite; (c) SNV 210101 for goethite; (d) NONE 210101 for hematite. NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (4, 5, 10); and number of point smoothing (4, 5, 10).	61
Figure 5. Correlation between absorption intensities of specific peaks for kaolinite (a) and gibbsite (b) and their contents analyzed by wet chemistry. IKt and IGb are the heights of the first derivatives of absorption peaks of kaolinite and gibbsite, respectively.	62
Table 1. Descriptive statistics for mineralogical constituents and ratios of the studied ferralitic soils.	58
Table 2. Calibration and validation statistics of modified partial least square (mPLS) regression for the models of prediction by SPIR of several mineralogical constituents and ratios.	59

Chapitre 4

Figure 1. Sampling sites localization in Madagascar. The island is predominantly formed by strongly metamorphosed Precambrian meta-sedimentary units (crystalline basement) and Mesozoic sedimentary rocks.	75
Figure 2. Correlation between absorption intensities of specific peaks for kaolinite (a) and gibbsite (b) and their contents analyzed by wet chemistry. IKt and IGb are the heights of the first derivatives of absorption peaks of kaolinite and gibbsite, respectively.	84
Figure 3. Partial least square loading weights for the PCA transformed NIR reflectance values after the best pre-treatments for the prediction of soil minerals: (a) NONE 1441 for Pres in NIRS; (b) SNV 1441 for Pres in MIRS; (c) SNV 1441 for P _{rem} in NIRS; (d) SNVD 0011 for P _{rem} in MIRS. NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate; SNVD : Standard Normal Variate and Detrend.	85
Figure 4. Relationships between the measured data and the predicted using the best-fit pedotransfert function (Eq 1, a), a simplified function without C and pH (Eq 3, b), a simplified function without C and pH (Eq 8, c).	89
Figure 5. Relationships between the P _{rem} predicted with PTF using chemically measured data (Eq 3) and PTF using spectrally predicted data (Eq 8).	90
Table 1. Summary statistics for constituents and physico-chemical properties of the ferralitic soils studied.	79
Table 2. Calibration and validation statistics of soil phosphorus properties, using NIRS and MIRS. .	82

Table 3. Calibration and validation statistics of physico-chemical and mineralogical soil properties, using NIRS and MIRS.....	83
Table 4. Pearson coefficients and significance levels for correlation between physico-chemical and mineralogical soil properties and P_{rem} or Pres of the ferrallitic soils studied.....	87
Table 5. Best-fit multiple regression analyses for P_{rem} or Pres of the ferrallitic soils studied using chemically analyzed or values predicted using spectrometry (except pH).....	88

Chapitre 5

Figure 1. Présentation de sites de prélèvement (a) à l'échelle régionale, sur l'ensemble des sols ferrallitiques de Madagascar, (b) à l'échelle agricole dans le Moyen Ouest de la Région du Vakinankaratra, communes d'Ankazomiriotra et Vinany, (c) à l'échelle agricole dans l'Est de la Région du Vakinankaratra, commune d'Antsoatany.	102
Figure 2. Classification des sols en fonction de la pédogenèse à partir des données spectrales : (I) Type des sols (Fer = Ferralsol, Cam = Cambisol, Nit = Nitisol) ; (II) Types de roche (RM = Roche Mafique, G_G = Granito-Gneiss, Gr = Granite, Gn = Gneiss, R_A = Roche d'Altération, R_D = Roche Détritique, R_C = Roche Carbonatée).	107
Figure 2 (Suite). Classification des sols en fonction de la pédogenèse à partir des données spectrales : (III) Pluviométrie (P1 = min-Q1, P2 = Q1-Q2, P3 = Q2-Q3, P4 = Q3-max) ; (IV) Température (T1 = min-Q1, T2 = Q1-Q2, T3 = Q2-Q3, T4 = Q3-max) ; (V) Altitude (A1 = min-Q1, A2 = Q1-Q2, A3 = Q2-Q3, A4 = Q3-max).....	108
Figure 3. Classification des sols en fonction des types de sols à partir des données spectrales (I) et des données analysées au laboratoire (II).Type des sols : Fer = Ferralsol ; Cam = Cambisol ; Nit = Nitisol).	110
Figure 4. Relations entre les constituants et les propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques de Madagascar et les facteurs de la pédogénèse : (I) ACP en PC1 et PC2 ; (II) ACP en PC1 et PC3 ; (III) PC1 et PC2 en fonction des types de sol ; (IV) PC1 et PC3 en fonction des types de sol (Fer=Ferralsol ; C_N=Cambisol et Nitisol).....	112
Figure 4 (suite). Relations entre les constituants et les propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques de Madagascar et les facteurs de la pédogénèse : (V) PC1 et PC2 en fonction de la température ; (VI) PC1 et PC3 en fonction de la température ; (VII) PC1 et PC2 en fonction des altitudes ; (VIII) PC1 et PC3 en fonction des altitudes.	113
Figure 5. Effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar : (a) Types de sol (C_N = Cambisol et Nitisol, Fer = Ferralsol) ; (b) Température (T1 = min-Q1, A2 = Q1-Q2, A3 = Q2-Q3, A4 = Q3-max) ; (c) Altitude (A1 = min-Q1, A2 = Q1-Q2, A3 = Q2-Q3, A4 = Q3-max).	115
Figure 6. Représentation de la distribution de P_{rem} prédit par NIRS à l'échelle régionale.....	117
Figure 7. Validation du modèle P_{rem} prédit par la chimiométrie : (I) NIRS ; (II) Fonction pédotransfert.....	119
Figure 8. Représentation de la distribution de P_{rem} prédit par la fonction pédotransfert à l'échelle locale de la Région du Vakinankaratra : (a) Moyen Ouest de la Région ; (b) Est de la Région.....	120
Figure 9. Utilisation des données spectrales pour la classification des sols en fonction des types de sols.Type des sols : Fer = Ferralsol ; Cam = Cambisol ; Nit = Nitisol).....	123

Tableau 1. Classes de distribution des facteurs de la pédogénèse : pédologie, géologie, climat (température, pluviométrie) et altitude.	101
Tableau 2. Récapitulation des variables utilisés pour le chapitre 4.....	104

ANNEXE 1

Tableau 1. Description des profils types (+++ : très abondant, ++ : abondant, + : faible).....I

ANNEXE 2

Tableau 2. Groupes de sol prélevés selon la classification FAO (2014) et CPCS (1967).....III

ANNEXE 3

Tableau 3. Caractérisation des sols ferrallitiques selon la classification FAO (2014).....VI

ANNEXE 4

Tableau 4. Tableau sur la description des 148 échantillons les plus représentatifs parmi les 600 échantillons (120 sites).....VII

ANNEXE 5

Tableau 5. Tableau sur les résultats d'analyses physico-chimiques et des constituants minéralogiques des 148 échantillons les plus représentatifs.....XIII

ANNEXE 6

Tableau 6. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par NIRS pour les différents constituants minéralogiques du sol (ancien lot).....XVI

Tableau 7. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différents constituants minéralogiques du sol (ancien lot).....XVII

Tableau 8. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différentes propriétés physico-chimiques du sol (ancien lot).....XVIII

Tableau 9. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différentes propriétés physico-chimiques du sol (ancien lot).....XIX

ANNEXE 7

Tableau 10. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différents constituants minéralogiques du sol.....XXI

Figure 1. Présentation de la déconvolution des spectres SMIR (400 – 4000 cm^{-1}).....XXII

Figure 2. Corrélation des constituants mesurés (Gt, Hm, Gb, Kt) en fonction des surfaces de pics (à partir des spectres SMIR).....XXIII

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
RESUME ET ABSTRACT.....	ii
LISTE DES ABREVIATIONS.....	iii
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX	v
TABLE DES MATIERES	ix

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 Les sols ferrallitiques, réactivité et disponibilité du phosphore, la spectrométrie infrarouge pour caractériser les sols : état de l'art

1 Les sols ferrallitiques de Madagascar.....	5
1.1 Genèse des sols ferrallitiques.....	5
1.2 Origine géologique des sols ferrallitiques malgaches	5
1.3 Répartition et diversité péologique des sols ferrallitiques malgaches	6
2 Constituants des sols ferrallitiques	10
2.1 Constituants minéraux.....	10
2.2 Constituants organiques.....	11
2.3 Contraintes agronomiques des sols ferrallitiques	12
3 Disponibilité du P dans les sols tropicaux.....	12
3.1 Le phosphore, un élément essentiel à la vie	12
4 Application de la spectrométrie infrarouge en Sciences du sol.....	20
4.1 Principes physiques de la spectrométrie infrarouge	20
4.2 Relation de la spectrométrie infrarouge avec les constituants.....	21
4.3 Principes physiques de la chimimétrie appliquée à la spectrométrie infrarouge	24
4.4 Relation de la spectrométrie infrarouge avec les propriétés physico-chimiques	25
5 Application des fonctions de pédotransfert (PTF) pour la prédiction de la sorption de P.....	26
Références bibliographiques.....	27

Chapitre 2 Matériel et Méthodes

1 Présentation de la zone d'étude.....	33
1.1 Zones d'études.....	33
2 Analyses des spectres.....	36
2.1 Scan des échantillons par NIRS et MIRS.....	36
2.2 Sélection du set de calibration et de validation à l'échelle régionale.....	36
3 Analyses du sol.....	37
3.1 Analyse de la rétention de P et de la disponibilité de P dans le sol.....	38
3.2 Analyse physico-chimique.....	38

3.3 Analyses des constituants minéralogiques.....	39
4 Construction des modèles de prédictions chimiométriques.....	40
5 Analyses statistiques.....	41
Références Bibliographiques.....	42
Chapitre 3 La spectrométrie infrarouge : un outil pour la prédiction des constituants minéraux des sols tropicaux	
Synthèse	44
Abstract	47
1 Introduction.....	48
2 Materials and methods.....	49
2.1 Study sites	49
2.2 Soil sampling and reference analyses	52
2.3 NIR spectral reflectance measurements	53
2.4 Analyses of specific diagnostic absorption peaks for kaolinite and gibbsite	54
3 Results	56
3.1 Reference soil analyses	56
3.2 NIR calibration and validation of mineralogical properties with chemometric methods	58
3.3. NIR calibration and validation of specific spectral peaks for kaolinite and gibbsite	60
4 Discussion	62
4.1 Representativity of the studied soils	62
4.2 Quantitative analysis of the mineralogy of ferrallitic soils with chemometric methods.....	63
5 Final considerations and conclusions	65
References.....	66
Chapitre 4 Prédiction de la sorption et de la disponibilité de P des sols ferrallitiques par la spectrométrie infrarouge	
Synthèse	69
Abstract	72
1 Introduction.....	72
2 Materials and methods.....	74
2.1 Study sites	74
2.2 Soil sampling and analysis	76
2.3 NIR and MIR spectrometry.....	76
2.4 Calibration of pedotransfer functions	78
3 Results	78
3.1 Reference soil analysis	78
3.2 NIR and MIR prediction of soil variables through chemometric approach.....	79

3.3 Development of a PTF for soil phosphorus using other soil variables prediction through chemometric approach	85
4 Discussion	90
4.1 Use of infrared spectroscopy to develop P availability indices with chemometric methods.....	90
4.2 Use of PTF to relate P availability indices to soil properties	91
5 Conclusion.....	92
References.....	93

Chapitre 5 Effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar et application du modèle chimiométrique de P_{rem} à l'échelle locale

1 Introduction	98
2 Matériels et Méthodes	100
2.1 Zone d'étude et facteurs de la pédogénèse	100
2.2 Modèles chimiométriques	103
2.3 Analyses au laboratoire.....	103
2.4 Analyses des données	105
3 Résultats	105
3.1 Classification des sols en fonction des facteurs de la pédogénèse à partir des données spectrales	105
3.2 Relations entre les constituants et les propriétés physico-chimiques des sols	111
3.3 Effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P	114
3.4 Application des modèles chimiométriques à une échelle locale.....	117
4 Discussion.....	120
4.1 Caractérisation de clusters de sols.....	120
4.2 Relation entre P_{rem} et les caractéristiques des sols.....	123
4.3 Application à l'échelle locale de modèles de P_{rem} développés à une échelle régionale.....	124
5 Conclusion.....	126
Références bibliographiques.....	127

Conclusion générale, limites et perspectives

1 Principales conclusions de l'étude.....	Erreur ! Signet non défini. 130
1.1 Analyse des constituants des sols ferrallitiques, notamment de la minéralogie, à Madagascar en utilisant la spectroscopie infrarouge MIRS et NIRS	130
1.2 Prédiction de la rétention de P et sa disponibilité dans les sols ferrallitiques à partir de la spectroscopie MIRS et NIRS.....	130
1.3 Effet des facteurs pédogénèses sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar et l'application du modèle chimiométrique de P_{rem} à l'échelle agricole Erreur ! Signet non défini.	131
2 Limites de l'étude.....	132

2.1 Travaux sur terrain	132
2.2 Travaux d'analyse en laboratoire	133
2.3 Travaux de traitement des données	133
3 Perspectives de l'étude	133

ANNEXES

ANNEXE 1 Description des profils types (+++ : très abondant, ++ : abondant, + : faible).....	I
ANNEXE 2 Groupes de sol prélevés selon la classification FAO (2014) et CPCS (1967).....	III
ANNEXE 3 Caractérisation des sols ferrallitiques selon la classification FAO (2014).....	IV
ANNEXE 4 Tableau sur la description des 148 échantillons les plus représentatifs parmi les 600 échantillons (120 sites).....	VII
ANNEXE 5 Tableau sur les résultats d'analyses physico-chimiques et des constituants minéralogiques des 148 échantillons les plus représentatifs.....	XIII
ANNEXE 6 Tableaux de calibration et de validation par le mPLS regression par NIRS et MIRS pour les propriétés physico-chimiques et constituants minéralogiques du sol (ancien lot).....	XVI
ANNEXE 7 Données complémentaires sur le SMIR pour le chapitre 2.....	XX
ANNEXE 8 Production scientifique de l'auteur	XXIV

Introduction générale

L'agriculture, qui constitue une des principales ressources pour assurer l'alimentation de l'ensemble de la population, doit poursuivre l'augmentation de la productivité des écosystèmes exploités, mais le faire de façon durable sur un plan environnemental et économique (Tilman *et al.*, 2002). En effet, le *développement durable* a pour objectif de préserver les ressources naturelles et de promouvoir des voies de développement qui répondent à la satisfaction des besoins présents sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire les leurs (Harlem et Khalid, 1987).

La population mondiale atteindra 9 milliards vers 2050 (UNPP, 2008). Selon l'estimation de la FAO (FAO, 2009), la production agricole mondiale devra augmenter de 70% d'ici à 2050 pour subvenir aux besoins de cette population grandissante. En Afrique Sub-saharienne, le besoin d'augmenter la production agricole est particulièrement important en raison d'une croissance de la production relativement faible comparée à la croissance démographique (Collomb, 1999).

A Madagascar, la malnutrition touche encore 76% de la population avec une grande prévalence dans les milieux ruraux (INSTAT, 2013 ; Sourisseau *et al.*, 2016) alors que les terres arables ne représentent qu'environ 20% de la superficie du pays (Rakotondravelo, 2003). L'agriculture est caractérisée par des systèmes de culture à faibles niveaux d'intrant de type familiaux (Filho et Yamada, 2002 ; Rasoamampionona *et al.*, 2008). Le riz constitue l'alimentation de base pour la population. Les systèmes agricoles actuels sont marqués par la dominance de la riziculture inondée sur des bas-fonds. Au regard de l'accroissement démographique, la production rizicole actuelle n'arrive à couvrir qu'une partie des besoins locaux.

La recherche actuelle s'oriente progressivement vers une extension de l'exploitation des terrains en pente sur les colines ou « *tanety* ». Les sols de ces *tanety*, sont dominés par divers types de sols tropicaux très altérés. Ils sont classés, selon les diverses classifications pédologiques, comme Oxisols et Ultisols (Grinand *et al.*, 2009) ou Ferralsols (Obaid-ur-Rheman, 2006 ; Andriamananjara, 2011), ou, plus communément, sols ferrallitiques, selon l'ancienne classification française des sols (CPCS, 1967; Delenne et Pelletier, 1981). Ils couvrent 46,5% de la superficie totale des sols malgaches. Ils sont caractérisés en particulier par un fort pouvoir de sorption du phosphore. Les formes minérales du phosphore sont associées aux minéraux argileux, comme la kaolinite, et plus particulièrement aux oxydes et hydroxydes de fer (goethite et hématite) et d'aluminium (gibbsite), ce qui réduit fortement leur disponibilité, limitant fortement la production agricole. Or, pour pouvoir augmenter la production agricole sur les *tanety*, il est impératif d'augmenter la disponibilité du phosphore.

Depuis plus de 60 ans, de nombreux travaux de cartographie pédologique ont été menés à Madagascar et, plus particulièrement, sur les Hautes Terres de Madagascar. L'absence de synthèse des données, souvent disponibles dans des documents issus de la littérature « grise », les difficultés d'utilisation de ces données, du fait des évolutions successives des connaissances pédologiques et des modes de classification, limitent l'utilisation des documents cartographiques pour une évaluation correcte des propriétés des sols à usage agricole. Or l'exploitation des sols nécessite une meilleure connaissance de leur fertilité. Cette connaissance demande des indicateurs de qualité des sols, notamment des analyses physico-chimiques. Toutefois, les déterminations des propriétés de ces sols demandent du temps et coûtent chères. Les paysans ou les services agricoles de l'Etat n'ont pas les moyens de financer des analyses à grande échelle. La spectrométrie infrarouge, une méthode rapide et non destructive pour évaluer certaines propriétés des sols, est considérée comme une alternative possible pour remplacer les méthodes classiques de laboratoire (Janik *et al.*, 1998). Par conséquent, l'association des données cartographiques en pédologie avec des caractérisations des sols par spectrométrie infrarouge pourrait fournir des outils simples de comparaison des sols et des systèmes de culture associés en vue d'un diagnostic agronomique.

Depuis quelques années, la spectrométrie infrarouge a été largement utilisée pour la prédiction des teneurs en carbone (C) organique du sol, en relation notamment avec des mesures de la séquestration du C (Viscarra Rossel *et al.*, 2006; Cécillon *et al.*, 2009). De nombreuses études ont permis de montrer que cette technique permettait de faire des prédictions précises des teneurs totales de C et azote (N) des sols. Beaucoup d'autres propriétés chimiques des sols ont été prédites correctement dans diverses conditions. Ceci est en partie lié au fait que ces propriétés sont corrélées avec les teneurs en matière organique des sols (Malley *et al.*, 2004). Des travaux récents ont également montré des résultats prometteurs pour caractériser la texture, notamment les teneurs en argile, ou la minéralogie des sols (Vendrame *et al.*, 2012). Hors les teneurs en matière organique, la texture et la minéralogie des sols conditionnent pour une grande part, les propriétés chimiques des sols, notamment la rétention des nutriments. En particulier, dans le cas du phosphore, sa rétention est largement conditionnée par la minéralogie des sols. Des recherches visant à déterminer les constituants des sols et leur influence sur la sorption de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar pourrait ainsi apporter des informations utiles pour une meilleure gestion du P par les agriculteurs.

Des recherches sur cette thématique ont été initiées dans le cadre du projet

FABATROPIMED, financé par Agropolis Fondation¹. Ce projet² a pour objectif général d'accroître les services écologiques des légumineuses dans les systèmes de cultures céréalières. Il vise à développer des recherches multidisciplinaires afin de comparer trois zones écologiques : les régions méditerranéennes (nord méditerranéenne avec la France et sud méditerranéenne avec le Maroc et la Tunisie), les zones soudano – sahéliennes (Burkina Faso) et les zones tropicales (Madagascar). Pour Madagascar, ce projet est conduit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des RadioIsotopes et le Département des Sciences de la Terre de l'Université d'Antananarivo, en partenariat avec l'UMR Eco&Sols (Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des sols & des Agro-écosystèmes) de l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD). Les recherches contribuent spécifiquement à étudier l'incidence de l'utilisation du phosphore (P) sur l'efficacité de la fixation symbiotique de l'azote dans des systèmes céréales-légumineuses. Dans un contexte de faible disponibilité des terres et de faible utilisation d'intrants une bonne gestion des sols est d'autant plus nécessaire. Ceci nécessite une bonne connaissance des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols, notamment sur la sorption de P dans les sols ferrallitiques qui sont très fixateurs. Face aux coûts des analyses au laboratoire, notre recherche vise à proposer des méthodes alternatives, rapides et peu coûteuses, pour caractériser les sols. L'utilisation de la spectrométrie infrarouge (proche et moyen infrarouge ou NIRS – MIRS) pour prédire et modéliser la composition minéralogique (kaolinite, gibbsite, goethite, hématite, oxyde de Fe et d'Al) et les propriétés physico-chimiques des sols (pH, carbone, texture, P_{rem} , P_{resin} , P_{total}) pourrait être une alternative.

Notre étude tente donc de répondre à cette question : « l'utilisation de la spectrométrie infrarouge permet-elle de caractériser les constituants minéraux des sols et d'estimer la sorption de P (ou sa disponibilité) dans les sols ferrallitiques de Madagascar ? ». Pour cela, les hypothèses suivantes ont été avancées :

- Hypothèse 1 : la spectrométrie infrarouge est un outil pour analyser les constituants minéraux des sols ;
- Hypothèse 2 : La rétention du phosphore (propriétés secondaires), principalement contrôlée par la minéralogie du sol et la teneur en matière organique (propriétés primaires), peut être estimée par spectrométrie infrarouge.

¹ Agropolis Fondation (<http://www.agropolis-fondation.fr/>), localisée à Montpellier, a été fondée en 2007. Elle a pour objet de soutenir et de promouvoir le développement de projets de niveau international (programmes de recherche et de formation par la recherche) dans le domaine de l'agronomie et du développement durable, en s'intéressant aux problématiques du Nord comme du Sud.

² <https://www6.inra.fr/fabatropimed/Home/News/Fabatropimed-Projet-federateur-d-Agropolis-Fondation>

A partir de ces hypothèses, notre étude se fixe les objectifs spécifiques suivants :

- développer des modèles de prédiction des teneurs des constituants minéraux des sols ferrallitiques basés sur des méthodes spectrales ;
- développer des modèles d'estimation de la sorption de P des sols ferrallitiques basés sur des méthodes spectrales ;
- appliquer les modèles de prédiction de la sorption du P dans les sols ferrallitiques, établis à une échelle régionale, à une échelle locale (petite région agricole).

Notre étude est donc divisée en 4 grands chapitres présentant les principaux résultats de notre travail :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des connaissances sur les sols ferrallitiques de Madagascar, les caractéristiques de ces sols expliquant la faible disponibilité du phosphore et un rapide état de l'art sur l'utilisation de la spectrométrie infrarouge pour caractériser les sols tropicaux.

Comme indiqué antérieurement, l'estimation de la disponibilité ou de la sorption du P est largement conditionnée par les teneurs des divers constituants minéraux. Le chapitre 2 présente nos résultats sur l'utilisation de la spectrométrie infrarouge comme outil pour la prédiction des constituants minéraux des sols tropicaux. Diverses méthodes spectrales utilisant des méthodes chimométriques classiques ou des analyses de zones du spectre caractéristiques de certains minéraux sont présentées ;

Par ailleurs, le P est souvent mal prédit par la spectrométrie infrarouge (Soriano-Disla *et al.*, 2014). Le chapitre 3 s'intéresse à la prédiction de la disponibilité ou du potentiel de sorption du phosphore par les sols de Madagascar en utilisant la spectrométrie NIRS ou MIRS. Des prédictions directes de ces variables par chimométrie seront comparées à des prédictions basées sur des fonctions de pédotransfert utilisant les propriétés primaires (teneurs en matière organique et minéraux) des sols.

Le chapitre 4 vise à utiliser les modèles développés dans les chapitres 2 et 3 afin de prédire la variabilité du potentiel de rétention et de la disponibilité du phosphore des sols de Madagascar en fonction des caractéristiques des sols à l'échelle locale, dans deux petites régions agricoles du Vakinankaratra, dans les Hautes Terres de Madagascar.

Chapitre 1 Les sols ferrallitiques, réactivité et disponibilité du phosphore, la spectrométrie infrarouge pour caractériser les sols : état de l'art

1 Les sols ferrallitiques de Madagascar

1.1 Genèse des sols ferrallitiques

Les sols ferrallitiques sont des sols profonds, caractérisés par une décomposition très poussée des minéraux primaires, sauf le quartz. Ces minéraux primaires sont transformés et remplacés par des minéraux néoformés, principalement de l'argile (kaolinite) et des hydroxydes de fer (goethite) et d'aluminium (gibbsite), qui sont à des teneurs élevées (Bourgeat et Aubert, 1971). Ces sols sont de couleur rouge, claire ou plus ou moins foncée selon le degré d'oxydation du fer (Andriamasy, 2015).

Ces sols se forment sous climat agressif, humide, chaud avec au moins 1200 mm de pluies et un bon drainage. Ils peuvent provenir de toutes les roches mères, soumises, à l'affleurement, à l'altération et à la pédogenèse. Pour Baldwin *et al.*, (1938, cité par Ségalen, 1994), les sols sont placés dans des conditions bioclimatiques pendant suffisamment de temps pour que les caractéristiques du sol puissent s'exprimer pleinement à partir d'un matériau originel de texture non extrême. Pour les sols ferrallitiques, le temps nécessaire à leur formation est de l'ordre de 10^6 années, lorsque les facteurs de la pédogenèse sont favorables (Duchaufour, 1988). L'estimation de l'âge relatif ou du degré de maturité d'un sol est basée universellement sur la différenciation de leurs horizons (Jenny, 1941). La formation de ces sols varie donc avec la roche mère et le temps disponible pour l'altération.

1.2 Origine géologique des sols ferrallitiques malgaches

Les sols ferrallitiques couvrent à Madagascar la côte Est et les Hauts Terres du centre, ce qui correspond à une zone climatique bien déterminée à pluviosité et température assez forte (Riquier, 1966). Ils sont distribués sous un climat perhumide à l'Est, sous un climat humide au centre et subhumide sur la partie Ouest (Razafimahatratra, 2011). Les 2/3 est de Madagascar sont formés par des roches granito-gneissiques tandis que le 1/3 ouest est formé par des roches sédimentaires continentales (grès sablo-argileux...) et marines (calcaires, marnes...) (Figure 1). Sur les roches du socle granito-gneissique, l'épaisseur des profils est importante, atteignant parfois plusieurs dizaines de mètres, formant ainsi des sols ferrallitiques très épais (Ségalen, 1994). Les reliefs caractéristiques sont formés par des plateaux, qui sont les restes d'anciennes surfaces pénéplanées dans la partie ouest, et par des collines en « demi-orange », qui sont le résultat de la fragmentation du relief et caractérisent les zones les plus humides, sur les Hautes Terres et à l'Est (Boyer, 1982).

1.3 Répartition et diversité péologique des sols ferrallitiques malgaches

La figure 2 montre que près de 75% de la superficie totale de Madagascar sont occupés par des sols tropicaux très évolués : des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux. Les sols ferrallitiques couvrent surtout les Hautes Terres et la partie orientale. Ils sont présents essentiellement sur socle cristallin et sur épanchements volcaniques. Le relief des Hautes Terres est marqué par des surfaces d'aplanissement, résultat de l'altération profonde des migmatites ou gneiss d'âge précambrien. De larges étendues de plateaux succédant à des vallons et des thalwegs forment le relief. Des sols ferrallitiques rajeunis se trouvent au sommet du relief et, sur les versants, des « lavaka » peuvent se former (CREAM, 2013). Sur les surfaces pénéplanées à l'ouest des Hautes Terres, deux types de sols ferrallitiques sont par ailleurs distingués : des sols de type ferrallitique brun jaune développés sur les surfaces d'aplanissement, généralement plus riches en goethite et ceux de type ferrallitique brun rouge formés à partir des glacis d'érosion quaternaire, qui correspondent à une évolution très poussée et récente du relief, sur la bordure occidentale des Hautes Terres. Ces derniers sont issus des formations quaternaires ayant une zone d'altération moins profonde et plus riches en minéraux primaires, généralement riches en hématite et en composés de fer amorphes non cristallisés (République de Madagascar, 2005). Les sols ferrugineux longent plutôt la côte Ouest et Sud-ouest de l'île. Ces sols sont, comme les précédents, des sols tropicaux très altérés, qui présentent certaines caractéristiques similaires aux sols ferrallitiques. Les sols hydromorphes, souvent aménagés en rizière de bas fond, sont très éparpillés et ne représentent que 2,6% de la superficie de Madagascar.

Les sols ferrallitiques sont des sols à profil A (B) C ou ABC, souvent très épais, répandus dans les Hautes Terres et la côte est (Roederer, 1971). Ils occupent environ 46,5 % de la superficie de l'île (Rasambainarivo *et al.*, 2003). Ce sont des sols rouges à sesquioxydes, sur roches acides granitoïdes (granites) et sur roches éruptives basiques (gabbros, dolérites) (Hervieu, 1967) ou ankaratrites (Roederer, 1971). Des formations singulières peuvent parfois exister dans ces sols comme la présence de « stonelines », qui sont des lignes de cailloux formés de quartz, qui se trouvent à peu près parallèlement à la surface topographique (Foucault et Raoult, 1984). Ces sols ferrallitiques sont parfois creusés par des « lavaka », des ravins à flancs escarpés. Ils peuvent avoir une origine géologique : dans les altérites des roches, il y a une zone où la circulation de l'eau est rapide et une zone où cette circulation est faible, favorisant la formation de nappes phréatiques perchées ; lorsque l'épaisseur de l'eau est importante les matériaux glissent sous l'effet de la masse de la nappe perchée, dont la mise en mouvement est favorisée par l'activité sismique (Cox *et al.*, 2009, 2010).

Les sols ferrugineux sont des sols à hydroxides, riches en sesquioxydes de Fe libre, qui sont observés sur roches mères acides. Ils sont également caractérisés par une altération intense des minéraux primaires sous une pluviométrie < 1200 mm avec une saison sèche marquée. Ils procèdent d'une évolution intermédiaire entre la fersiallisation et la ferrallitisation sous un climat plus sec. Néanmoins, les principaux minéraux présents sont peu différents de ceux des sols ferrallitiques, mais le drainage plus modéré conduit à une accumulation plus importante de kaolinite alors que la gibbsite est souvent peu abondante (Duchaufour, 1983). Des argiles 2:1 peuvent persister, même si elles sont généralement assez peu abondantes. Ces deux types de sol peuvent coexister dans les zones de transition climatique, en fonction de la position topographique (Chauvel et Pedro, 1978). Par ailleurs, des sols ferrallitiques peuvent se trouver dans la zone fersialitique par l'effet de paléoclimats (Riquier, 1966). Les principales différences entre les sols ferrallitiques et ferrugineux se trouvent au niveau des propriétés chimiques de l'horizon B. Le tableau 1 suivant présente les différentes caractéristiques de ces sols selon Riquier (1966).

Tableau 1. Principales différences entre les propriétés chimiques des sols ferrallitiques et des sols ferrugineux

Sols ferrallitiques	Sols ferrugineux
Pas de minéraux en voie d'altération ; Rapport de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 2$ dans la fraction d'argile ; Faible CEC et de la saturation des bases ;	Présence des minéraux en voie d'altération ; Rapport de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 2$ dans la fraction d'argile ; Faible CEC et de la saturation des bases près de la zone ferrallitique. Par contre, ils sont élevés à des latitudes plus hautes ; Kaolinite en forte proportion et présence d'autres types d'argile comme la montmorillonite et l'illite
Forte saturation en oxihydroxide d'aluminium ; Fe adsorbé sur l'argile et peu mobile ;	Fe libre en assez grosse quantité, peu adsorbé sur l'argile ;
Très peu de limon ; pH de 4 à 5,5 ; Couleur rouge et jaune avec un chroma > 4 à un horizon de 1 à 2 m ;	pH de 5,5 à 6,5 ; Couleur rouge et jaune plus sombre que les ferrallitiques avec un chroma < 4 à un horizon de 1 à 2 m ;
Roche mère passant brusquement à un magma argilo-limoneux.	Sol plus poreux, plus sableux, structure particulière ou poudreuse, plus friable grâce au fer pectisé.

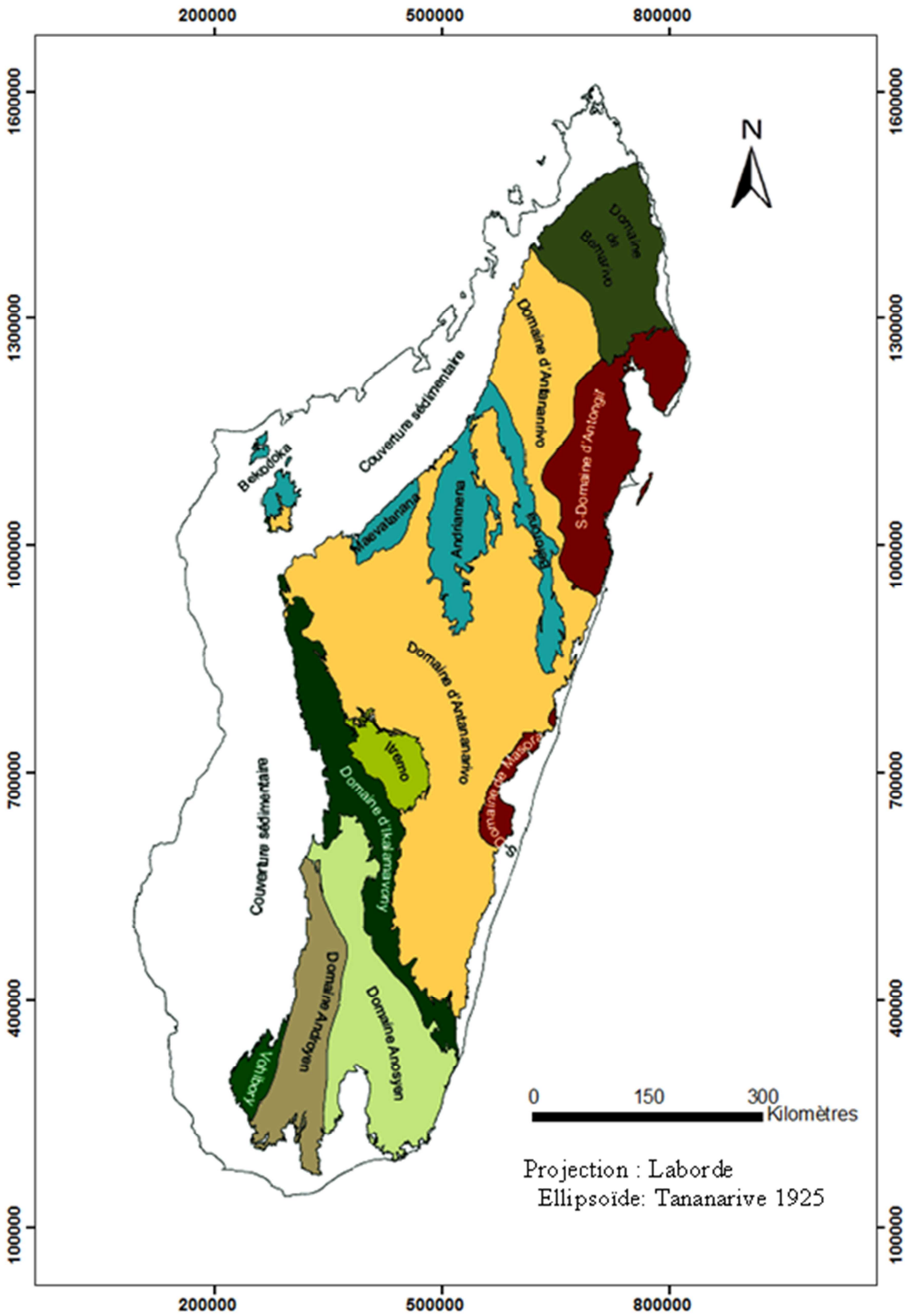


Figure 1. Carte géologique de Madagascar (PGRM, synthèse Roig *et al.*, (2012) modifié par l'auteur)

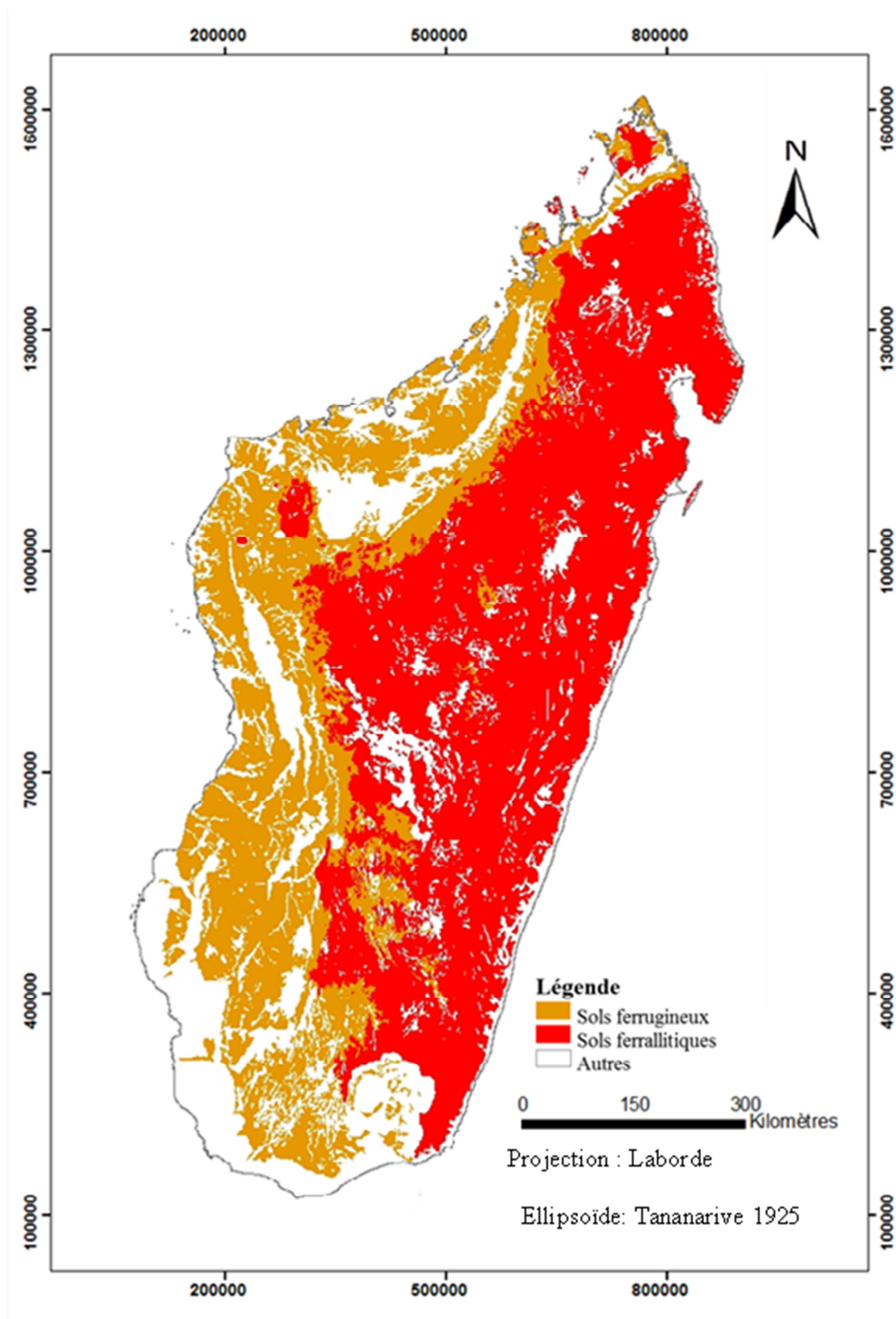


Figure 2. Représentation des sols ferrallitiques et ferrugineux de Madagascar (tiré à partir de la classification CPCS (1967))

Les sols ferrallitiques et ferrugineux sont classés selon la classification CPCS (1967). Les études de Razafimahatratra (2011) et Andriamasy (2015) ont permis de les associer aux classes de sols de la classification FAO (IUSS Working Group WRB, 2015) (Tableau 2).

Tableau 2. Groupes des sols ferrallitiques et ferrugineux selon la classification CPCS (1967) et la classification FAO (IUSS Working Group WRB, 2015) (d'après Razafimahatratra, 2011 ; Andriamasy, 2015)

Groupes de sol (FAO)	Classes de sol CPCS
Ferralsol	Sol ferrallitique typique,
Cambisol	Sol ferrallitique rajeuni,
Nitisol	Sol faiblement ferrallitique
Arenosols	Sols ferrugineux non lessivés, sols
Luvisols	Ferrugineux lessivés

La classification des sols de Madagascar, qui fait suite aux travaux de la CPCS (1967) et de la FAO (IUSS Working Group WRB, 2015), a permis de définir les types de sols dominants à Madagascar.

2 Constituants des sols ferrallitiques

2.1 Constituants minéraux

a) *Minéraux argileux* : les minéraux argileux sont dominés par la kaolinite (Giller et Wilson, 1991). La kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$) représente plus de 90% des minéraux argileux (Rakotomanga, 2013). Elle se présente sous la forme de phyllosilicates hydratés en forme de petits cristaux, qui sont constitués par une superposition de feuillets de 7 Å (Figure 3). Ces feuillets sont formés d'une couche de tétraèdres SiO_4 (couche T) et d'une couche d'octaèdres AlO_6 (couche O) en alternance (Ondo, 2011), l'association d'une couche T et d'une couche O constituant une argile de type 1:1. La liaison entre les couches se fait par l'intermédiaire des O_2 . La kaolinite provient de l'altération des roches acides riches en feldspaths (Foucault et Raoult, 1984), micas, pyroxènes et constituent donc l'essentiel du « complexe d'altération » (Duchaufour, 1960).

La kaolinite se caractérise par une CEC comprise entre 3 à 15 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ d'argile (Rabeharisoa, 2004; Andriamasy, 2015) et une surface spécifique à 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Fallavier, 1996). Ainsi, les feuillets de kaolinite chargés négativement peuvent complexer aussi bien les oxydes que les hydroxydes de fer qui sont chargés positivement. D'après Fripiat et Gastuche (1952), cité par Chatelin (1974), 12 à 15 % de Fe_2O_3 sont nécessaires pour obtenir la saturation des surfaces de la kaolinite. Des liaisons interfoliaires résultent de l'effet composé

de liaison hydrogène et de forces de Van der Waals (Truche, 2013). Par ailleurs d'autres types d'argile, notamment les halloysites, peuvent être présents dans des sols ferrallitiques (Segalen, 1995 ; Legros, 2007), principalement dans les sols ferrallitiques à caractère andique. Toutefois, les teneurs d'autres argiles, telles que le mica ou la montmorillonite, sont souvent négligeables dans les Ferralsols.

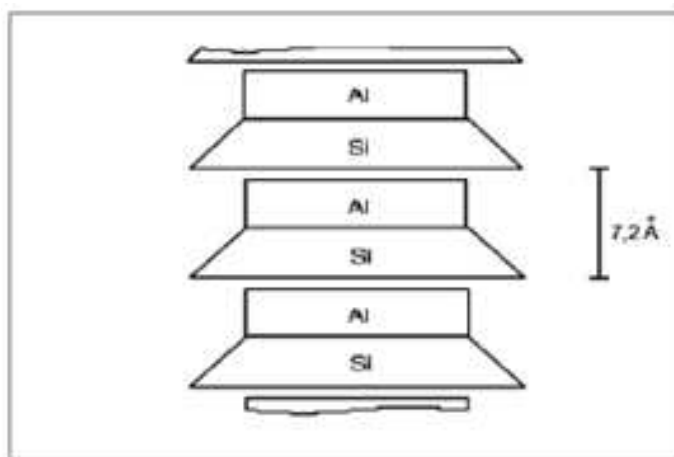


Figure 3. Schéma de la particule de kaolinite (Truche, 2013)

b) Oxyhydroxydes (ou sesquioxydes) : le Fe, l'Al, le Mn sont libérés au cours de l'altération sous forme soluble ou complexe et précipitent sous forme d'oxyhydroxydes (Ondo, 2011).

Les oxyhydroxydes de Fe sont issus de l'altération des roches basiques (gabbros, basaltes...) riches en minéraux ferromagnésiens (biotite, amphibole, pyroxène) (Drouet, 2010 ; Ondo, 2011). Les oxyhydroxydes de Fe correspondent à divers minéraux : la goéthite (α FeOOH) de couleur jaune à brunâtre, l'hématite (α Fe₂O₃) de couleur rouge sang et d'autres formes comme la maghémite (γ Fe₂O₃)... L'hématite est plus stable que la goéthite d'après Ségalen (1994).

Les oxyhydroxydes d'Al sont en quantité élevée dans les sols ferrallitiques (Rabeharisoa, 2004). Ils se présentent sous forme amorphe ou cristalline comme la gibbsite (Al(OH)₃) quand le drainage est bon et/ou le temps d'altération long (Drouet, 2010 ; Ondo, 2011).

2.2 Constituants organiques

Ils correspondent aux produits de la décomposition de la litière et des racines mortes. La matière organique est sous forme d'humus incorporé et lié à la matière minérale (Ségalen, 1994). La teneur en humus est généralement faible pour les sols ferrallitiques et l'activité

microbiologique est également souvent faible du fait de l'acidité du sol (Boissezon, 1973 ; Rabeharisoa, 2004 ; Rakotomanga, 2013). Mais, certains sols ferrallitiques sont relativement riches en matière organique avec un humus grossier en altitude ou sur roche basique (Boissezon, 1973). L'humus est composé d'acides humiques et fulviques provenant de la transformation des débris végétaux et de la biomasse microbienne (Drouet, 2010).

2.3 Contraintes agronomiques des sols ferrallitiques

Du fait de l'importance de leur superficie et de leurs caractéristiques physiques favorables, les sols ferrallitiques et ferrugineux sont très exploités pour l'agriculture à Madagascar. Sur les zones de *tanety* (collines) des Hautes Terres, outre des formations arbustives (savanes souvent fortement dégradées par le pâturage et l'exploitation du bois), les sols ferrallitiques sont surtout dédiés à des cultures de subsistance comme le maïs, le manioc, la patate douce, le riz pluvial,...

Ils présentent toutefois diverses contraintes agronomiques limitant leur utilisation. Ces sols sont caractérisés :

- par de faibles teneurs en P biodisponible, c'est-à-dire en ions phosphates qui peuvent être prélevés par la plante (Morel *et al.*, 2006), associée à une forte capacité de fixation de ces ions par les oxyhydroxydes de Fe et d'Al cristallisés et amorphes (Frossard *et al.*, 2006);
- par un niveau d'acidité du sol parfois élevé (pH entre 4 à 6), avec des teneurs en aluminium échangeable à la limite du seuil de toxicité pour la plante (1 cmol_c kg⁻¹ de sol pour le maïs) (Rabeharisoa, 2004) ;
- par une faible teneur en C organique dans les sols cultivés (1 à 2%) (Rabeharisoa, 2007).

Sur ces sols, le rendement en riz pluvial est faible, de l'ordre de 0,8 à 1 t ha⁻¹ en général (Rabeharisoa, 2007). Le phosphore est un des principaux facteurs limitant de la production (Pichot *et al.*, 1972).

3 Disponibilité du P dans les sols tropicaux

3.1 Le phosphore, un élément essentiel à la vie

3.1.1 Disponibilité de P en fonction de la minéralogie

La disponibilité du phosphore inorganique (Pi) dans la solution de sol dépend fortement du pH du sol (Waithaisong, 2015). A pH acide, la forme dominante de Pi est l'acide orthophosphorique. Pour un pH compris entre 2 à 12, les principales formes sont les anions

orthophosphates. Le pH de la solution de sol est généralement compris entre 4,5 et 8,2. En fonction du pH, les deux espèces ioniques les plus fréquentes sont sous formes $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} (Morel, 2002 ; Waithaisong, 2015).

La figure 4 ci-après présente deux grands ensembles de sols où la disponibilité de P est faible :

- Les sols calcaires (calciques), à $pH > 7$, où la fixation du P_i est contrôlée par le Ca (ces sols ne concernent pas notre étude) ;
- Les sols acides, riches en oxydes d'Al et Fe, à $pH < 6$, qui correspondent pour une large part aux sols tropicaux altérés (ces sols concernent notre étude), où la fixation du P_i est contrôlée par l'Al et le Fe ;
- La disponibilité du P est donc maximum dans la zone intermédiaire, proche de la neutralité ou légèrement acide ($pH 6-7$), où ces deux mécanismes de fixation du P agissent le moins.

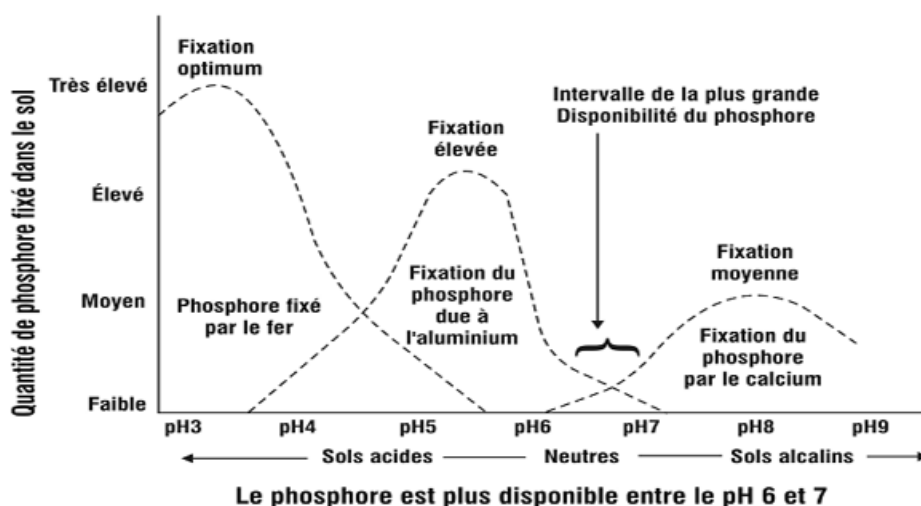


Figure 4. Fixation et disponibilité du phosphore suivant le pH (<http://www.ccse-swcc.nb.ca/CA-6FR>)

3.1.2 Mécanisme physico-chimiques contrôlant la disponibilité de P

Dans les sols ferrallitiques, la disponibilité du phosphore est largement déterminée par la minéralogie (contenu d'argiles et d'oxy-hydroxydes), les teneurs en matière organique et le pH (Fardeau et Conesa, 1994).

La plante puise le phosphore sous forme inorganique (P_i) dans la solution du sol (Andriamananjara, 2012 ; Waithaisong, 2015) (Figure 5). La concentration de P_i dans la solution du sol est contrôlée par les principaux processus d'adsorption et de désorption au

niveau des constituants du sol (Figure 5). L'adsorption est un phénomène physique d'attraction ou de fixation des ions phosphates de la solution du sol au niveau de la phase solide du sol. Elle a lieu à la surface des constituants du sol (Achat *et al.*, 2009a).

La source de P_i peut éventuellement être obtenue à partir de la minéralisation des apports des MO exogènes ou des litières. Il peut représenter jusqu'à 30 – 65% du P total du sol (Frossard *et al.*, 2000 in Waithaisong, 2015). Par ailleurs, il peut être fixé sur les minéraux ou les argiles (Figure 6) ou bien immobilisé sous forme de P microbien. L'immobilisation du P sous forme de P microbien ne sera pas détaillée dans ce travail.

Le P sous forme minérale (P_m) provient soit d'une roche parentale, soit de minéraux secondaires formés à partir du P_i de la solution du sol (par des processus de précipitation, ou d'adsorption de P_i) (Figure 6). Durant la formation d'un sol, l'altération de ces minéraux phosphatés peut libérer du P_i dans la solution de sol (Figure 5). Ce P_i est adsorbé à la surface des minéraux ou précipité pour former des minéraux phosphatés secondaires (Figure 5) (McBeath, 2006). L'altération de minéraux primaires silicatés donne les oxydes de fer ou d'aluminium. Ils sont associés à la MO ou aux argiles. S'ils ne représentent que 0 à 10% des composants de la plupart des sols, ils peuvent représenter près de 100% de la fraction fine de la phase minérale de certains Ferralsols (Dubus et Becquer, 2001). Lorsqu'ils sont présents dans le milieu hydraté, leur groupement OH est susceptible de s'ioniser (Dupont, 1995) et de conduire, en milieu acide, à l'apparition de charges de surface positives (voir § 2.1.4). Les anions phosphates de la solution du sol peuvent s'adsorber sur les charges électropositives des oxyhydroxydes ou s'échanger avec d'autres ligands organiques ou minéraux selon un processus d'échange de ligand (Figure 5). Ce mécanisme favorise l'adsorption de P_i sur les différents types d'oxydes (Figure 5) (Waithaisong, 2015). Ce mécanisme est d'autant plus important que le pH du sol est faible. Par exemple, à pH acide l'oxyde d'aluminium présente une grande force électrostatique pour attirer les ligands (Guan *et al.*, 2007). Par ailleurs, le P_i adsorbé peut être libéré de la phase solide vers la solution de sol par le phénomène de la désorption. Ainsi, une diminution de la concentration de P dans la solution ou une augmentation de la concentration des anions compétiteurs conduit à la désorption (Sharpley *et al.*, 1981; Barrow, 1983; Hinsinger, 2001 ; Randriamanantsoa, 2015). La désorption du P fixé au niveau des constituants solides du sol apparaît surtout au cours d'une réaction d'échange de ligand (Randriamanantsoa, 2015). Certains anions organiques comme le citrate peuvent jouer un rôle majeur dans la désorption du P_i (Henintsoa *et al.*, 2017). La liaison entre les anions phosphates et les différents types d'oxydes est plus ou moins énergétique et peut former des liaisons covalentes stables (Waithaisong, 2015). Après un certain temps, le P_i

adsorbé à la surface des constituants peut donc être emprisonné dans la phase solide ou dans les minéraux de façon plus ou moins cristallisée (Morel, 2002), par le phénomène de la précipitation - dissolution (Figure 5). La précipitation de minéraux phosphatés a tendance à conduire à la formation de minéraux de plus en plus stable au cours du temps (aeging).

Par contre dans les sols neutres ou alcalins, les ions phosphates précipitent sous forme de phosphate de Ca comme les hydroxyapatites ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), les phosphates dicalciques ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou octacalciques ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Toutefois, ils sont secondaires dans les sols ferrallitiques, et, par conséquent, nous ne détaillerons pas ces processus dans ce travail. La solubilité du phosphate de Fe, d'Al augmente avec le pH tandis que la solubilité du phosphate de Ca diminue avec le pH. En général, l'équilibre de la précipitation-dissolution contrôlant la solubilité des minéraux phosphatés dépend du pH et de la concentration du P_i et des métaux en question (Hammond *et al.*, 1986).

En termes de disponibilité, on peut alors proposer les différentes compartimentations du P à partir du modèle conceptuel (Figure 6) :

- Fraction non-labile (éléments séquestrés) qui correspond à la formation de minéraux très peu solubles, contrôlée par la solubilité des minéraux-P pour alimenter la fraction labile (éléments (ad)sorbés) et par la précipitation progressive au cours du temps (aeging...) (alimentation fraction non-labile).
- Fraction labile (adsorbée), qui alimente la fraction soluble, et contrôlée par processus d'échange sur les surfaces adsorbantes ;
- Fraction soluble, alimentée par fraction labile, où les racines des plantes puisent P.

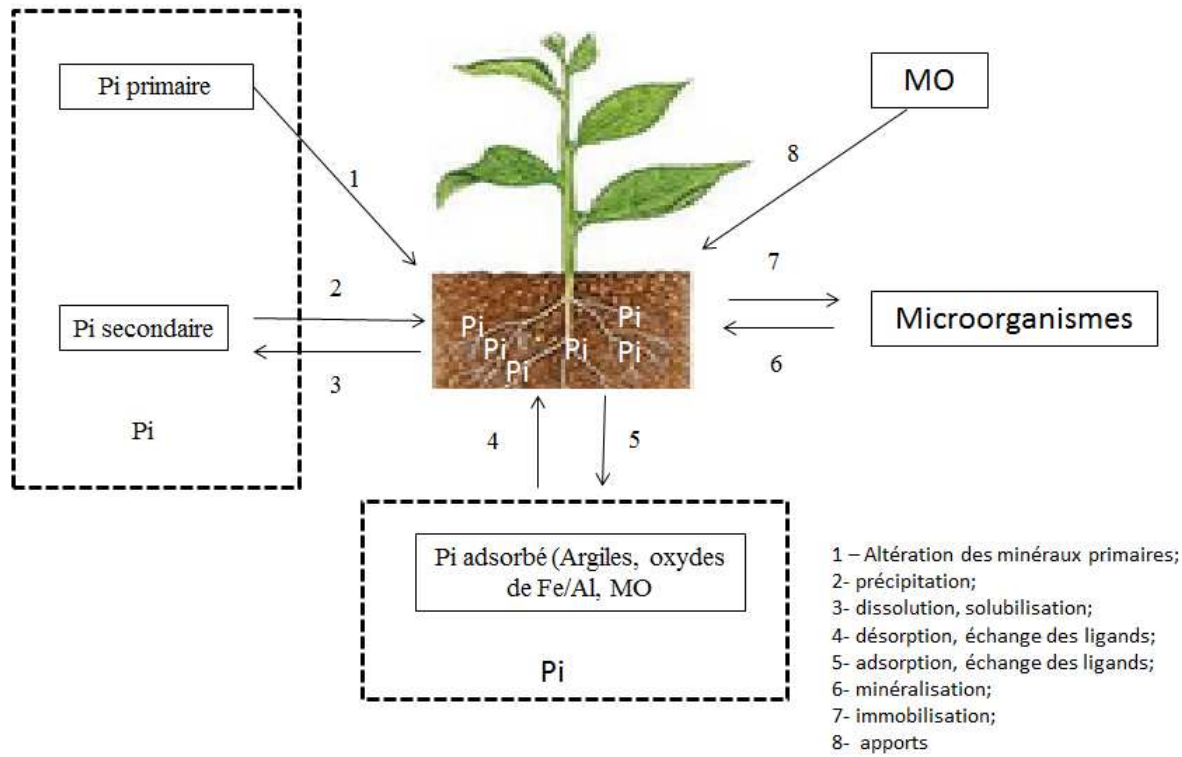


Figure 5. Mécanisme de la disponibilité de P dans les sols (basé à partir de Andriamananjara, 2012 ; Waithaisong, 2015)

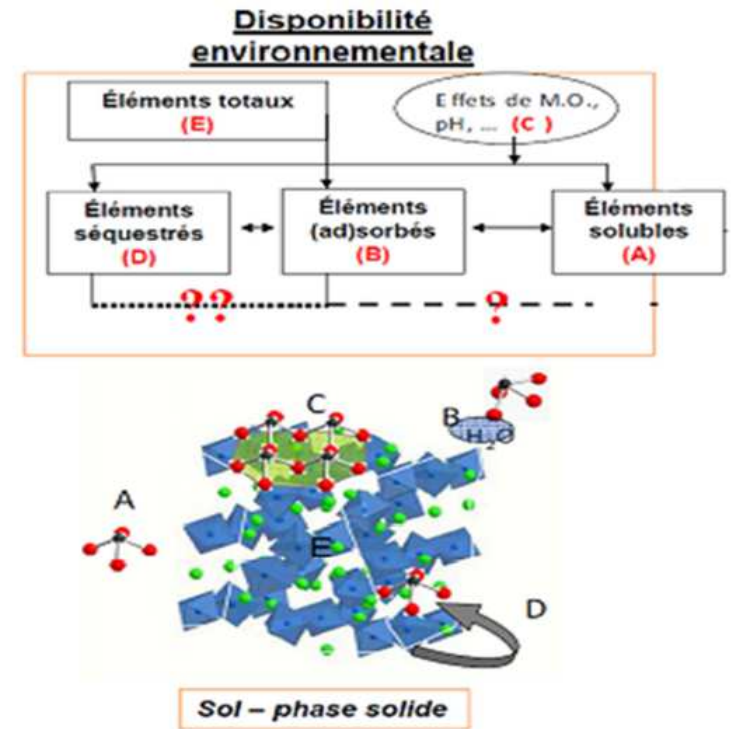


Figure 6. Compartimentation du phosphore et notion de disponibilité (A : adsorbé, B : soluble, C : séquestré, E : éléments totaux) (Becquer, 2005 ; Raous, 2011)

3.1.3 Disponibilité de P contrôlée par les propriétés d'échanges

Les particules d'un sol sont chargées électriquement. Les charges des particules sont en équilibre dans le sol avec des ions qui vont neutraliser les charges positives ou négatives. Dans le cas de charges négatives, ces ions supplémentaires sont des ions alcalins, alcalino-terreux ou de l'aluminium, retenus aux particules du sol par des liaisons ioniques. Ces ions peuvent être déplacés facilement, échangés contre d'autres, d'où leur nom d'ions échangeables. Les charges sont alors neutralisées par des cations ; on parlera de la capacité d'échange cationique ou CEC. Lorsqu'il s'agit de charges positives, elles sont neutralisées par des anions ; on parlera de la capacité d'échange anionique ou CEA (Olphen, 1977). Ces mécanismes sont illustrés par le modèle de Gouy-Chapman-Stern (Figure 7). Les charges de surface des minéraux sont neutralisées par les minéraux adsorbés à la surface des particules, les cations neutralisant les charges électronégatives (notamment à la surface des matières organiques et des argiles), les anions neutralisant les charges électropositives (notamment à la surface des sesquioxydes de Fe et Al).

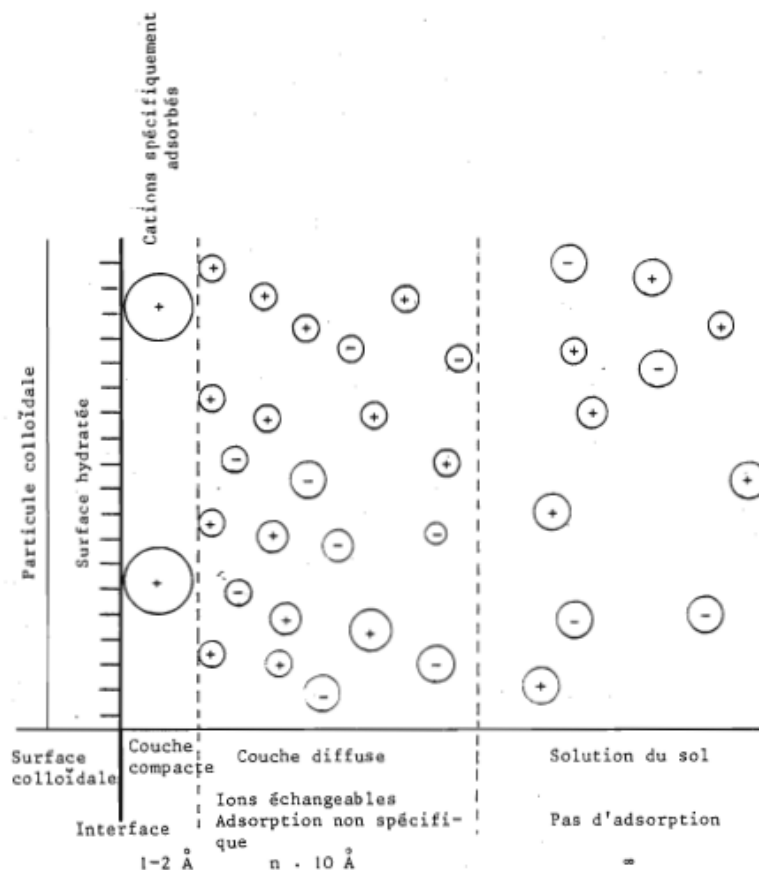


Figure 7. Distribution des charges, modèle Gouy-Chapman-Stern, d'après Pieri, 1975

Les charges des constituants des sols sont de deux types (Figure 8) : les charges permanentes (ou structurales) et les charges variables. Les charges permanentes sont dues à des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin des argiles : substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques ; substitution de Al^{3+} par des métaux divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...) dans la couche octaédrique des argiles (Figure 8a). Les charges permanentes, issues de substitution avec des cations de moindre charge ne peuvent donc générer que des charges négatives qui contribuent à la CEC. Les charges variables sont issues de la (dé)protonation de molécules amphotères (matières organiques, oxydes de fer et d'aluminium, dans une moindre mesure kaolinite), qui sont des composés importants des sols tropicaux (Uehara et Keng, 1975 ; Pieri, 1975, 1977). Ces charges variables sont donc dépendantes du pH (Figure 8b). Les charges positives sont dues à une protonation des groupes Si-OH , Al-OH et Fe-OH de la kaolinite et des oxydes d'Al et Fe. Ce sont ces charges positives et la protonation de ces constituants qui contrôlent pour une large part la sorption du P. La protonation et la création de charges positives étant d'autant plus importantes que le pH est faible, ceci explique la plus forte sorption de P dans les sols tropicaux acides. De ce fait, avec un pH acide ou inférieur au point de charge nul d'un minéral, l'adsorption est maximum lorsque les surfaces sont

chargées positivement. Le phosphate est fortement adsorbé sur les bordures des cristallites avec formation d'un complexe du P lié à l'aluminium (Figure 9a). Avec les oxydes et hydroxydes de Fe, l'adsorption est également forte à pH faible ou inférieur au point de charge nulle du constituant (Figure 9b) (Wey, 1953-1955).

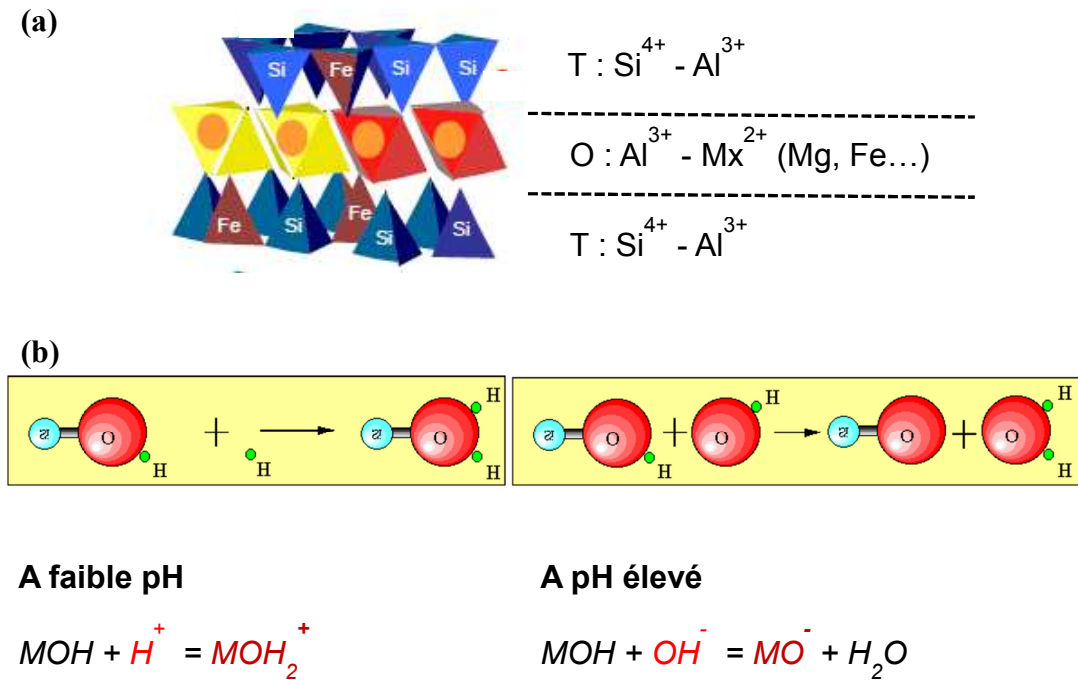
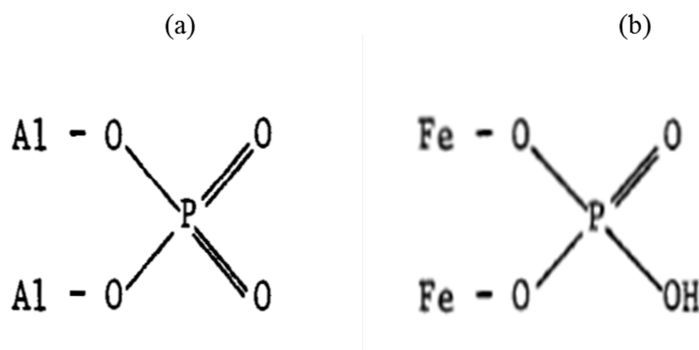


Figure 8. Représentation schématique de l'origine des charges permanentes (a) et variables (b) des sols.



Ou : O - Al - O - PO₂

Figure 9. Fixation du P aux bords des oxydes de Fe et Al

Le phosphore organique, qui représente une fraction importante du phosphore total (20 à 80%), peut également contribuer à la sorption du P. Divers travaux (Chaminade, 1944 ;

Levesque et Schnitzer, 1967 ; Sinha, 1971a et b ; Bidom, 1981) ont montré qu'il y avait des liaisons entre la matière organique et les ions phosphates à travers des cations métalliques. La présence de fer et d'aluminium dans les molécules d'acide humique ou fulvique conduit à la formation de complexes phospho-organo-métallique. Le phosphate agit alors comme un ligand dans les complexes et le métal (oxydes/hydroxydes de fer et d'aluminium) comme un pont entre l'acide fulvique et le phosphate. L'adsorption spécifique (échange de ligand) se produit alors lorsque les anions phosphates remplacent les groupes hydroxyl sur la surface des oxydes d'Al et de Fe et des oxydes hydratés (Parfitt, 1978 ; Waithaisong, 2015).

Ainsi, tous les sols fixent les phosphates à degrés divers. Ceux qui les fixent le moins énergiquement sont les plus riches en smectites. Ceux qui les fixent le plus sont les sols riches en sesquioxydes, kaolinite et matière organique (Wada, 1959 ; Amano, 1981).

4 Application de la spectrométrie infrarouge en Sciences du sol

4.1 Principes physiques de la spectrométrie infrarouge

Le principe de la spectrométrie infrarouge a été souvent détaillé (King, 2004; Roy 2007). Elle repose sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à différentes fréquences. Elle permet d'obtenir des informations cristallographiques sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement incident. Selon la fréquence de ce rayonnement (ultraviolet, visible, infrarouge...), des différents types de niveaux d'énergie se présentent.

La figure 10 présente la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge (IR). La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose habituellement en 3 parties : le proche (SPIR), le moyen (SMIR) et le lointain IR. Une intense fréquence moléculaire liée aux composants du sol, se produit dans le moyen infrarouge (MIR) entre les longueurs d'onde de 2500 et 25000 nm ou $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Une faible vibration correspondant à l'élongation ou la flexion des liaisons des groupes N-H, O-H et C-H est dominée dans la région de proche infrarouge (700 – 2500 nm) et une transition électronique est dominée dans la région de visible ou Vis (400 – 700 nm) (Truche, 2013). C'est pourquoi, nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du proche (SPIR) et du moyen infrarouge (SMIR) pour notre étude.

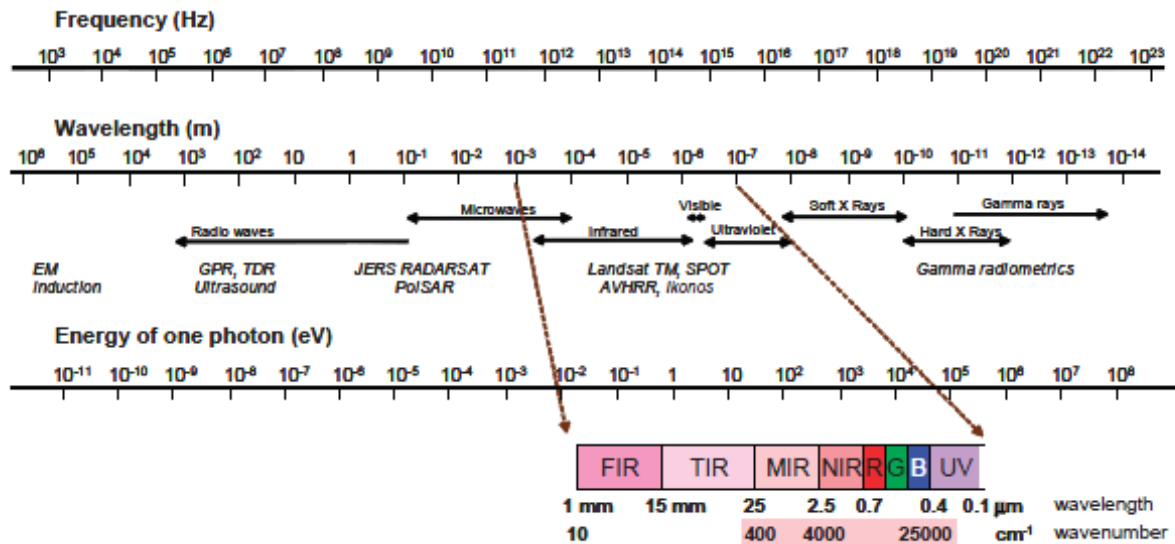


Figure 10. Distribution des spectres électromagnétiques et mise en évidence de la partie visible – proche et moyen infrarouge (après McBratney *et al.*, 2003)

4.2 Relation de la spectrométrie infrarouge avec les constituants

La relation de la spectrométrie infrarouge avec les constituants se trouve au niveau de la vibration de la molécule constituant les spectres. Lorsqu'une molécule est exposée au rayonnement IR, le rayonnement incident permet une vibration de la liaison de la molécule à la même fréquence que la composante spectrale. Ainsi, l'énergie absorbée est caractéristique de chacune des liaisons chimiques du composant analysé (Truche, 2013). Par conséquent, tout minéral ou constituant organique possède une signature spectrale qui lui est propre. Pour le cas du sol, ces signatures spectrales obtenues sont constituées par les bandes d'absorption des molécules des matériaux organiques et minéraux présents dans le sol (Truche, 2013). Les tableaux 3 et 4 présentent les relations des longueurs d'ondes des spectres SMIR et SPIR, respectivement, avec la liaison moléculaire de chaque constituant.

Tableau 3. Relation des longueurs d'ondes des spectres SMIR avec la liaison moléculaire de chaque constituant

Wavelength (cm ⁻¹) near of	Elements	Assignment	References
3695	Kaolinite/Halloysite	O-H vibration	White and Roth, 1986.
3694	Kaolinite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Bardy <i>et al.</i> , (2008).
3670	Kaolinite	Free O-H stretch	White and Roth, 1986.
3650	Kaolinite	Free O-H stretch	White and Roth, 1986.
3655	Kaolinite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Bardy <i>et al.</i> , (2008).
3625	Gibbsite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Balan <i>et al.</i> , (2006).
3622	Kaolinite/Gibbsite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Balan <i>et al.</i> , (2006).
3610	Gibbsite	Free O-H stretch	White and Roth, 1986.
3525	Gibbsite	O-H stretch	White and Roth, 1986.
3450	Gibbsite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Balan <i>et al.</i> , (2006).
3392	Gibbsite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Balan <i>et al.</i> , (2006).
3376	Gibbsite	OH stretching vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Balan <i>et al.</i> , (2006).
1116	kaolinite	Al-OH deformation vibration	Ip <i>et al.</i> , (2008).
1105	Kaolinite	Al-OH deformation vibration	Ip <i>et al.</i> , (2008).
1038	kaolinite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
1020	Kaolinite / Halloysite/Montmorillonite/muscovite	Al ₂ O-Si lattice vibration	Nguyen <i>et al.</i> , (1991) / Viscarra Rossel <i>et al.</i> , (2008) / White and Roth, 1986.
1012	Kaolinite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
975	Gibbsite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.

Note : tableau issu de la synthèse bibliographique de Razafimahatratra (2011), d'après Viscarra Rossel, 2006b et 2010.

Tableau 3. (Suite) Relation des longueurs d'ondes des spectres SMIR avec la liaison moléculaire de chaque constituant

Wavelength (cm ⁻¹) near of	Elements	Assignment	References
940	Kaolinite/Chlorite Al-rich	O-H Librations (dioctahedral)	White and Roth, 1986.
915	Kaolinite/ Montmorillonite	O-H Librations (dioctahedral)	White and Roth, 1986.
890	Goethite	O-H Librations (dioctahedral)	Schwertmann and Taylor, 1989 / White and Roth, 1986.
800	Gibbsite/Quartz	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
797	Goethite	Si-O vibration	Schwertmann and Taylor, 1989.
745	Gibbsite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
700	Kaolinite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
670	Gibbsite/Vermiculite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
560	Gibbsite	Si-O vibrations	White and Roth, 1986.
540	Hematite/Kaolinite/Gibbsite	Si-O vibration	Schwertmann and Taylor, 1989 / White and Roth, 1986.
472	Kaolinite	Si-O vibration	White and Roth, 1986.
470	Hematite / Montmorillonite	Si-O vibration	Schwertmann and Taylor, 1989.

Note : tableau issu de la synthèse bibliographique de Razafimahatratra (2011), d'après Viscarra Rossel, 2006b et 2010.

Tableau 4. Relation de la spectrométrie infrarouge avec les constituants dans la région SPIR

Wavelengths (nm) near of	Elements	References biblio
1100 and 1230	Goethite	Eisele et al., 2012
1400 (1395 and 1415)	Kaolinite	Stenberg et al., 2010
1700	Goethite	Stenberg et al., 2010 / Morris et al., 1985
1900	kaolinite	Stenberg et al., 2010
2079 - 2277	Kaolinite	Malone et al., 2014
2118 - 2287	Kaolinite - Smectite	Malone et al., 2014
2200 (2165 and 2207)	Kaolinite	Ben-Dor, et al., 1999/ Bellinaso et al., 2010 / Eisele et al., 2012 Vis-NIR
2205	Kaolinite	Madeira et al., 1995
2265	Gibbsite	Madeira et al., 1995
2208	Kaolinite	19th world congress of soil science
2160	Kaolinite	19th world congress of soil science, 2010
2242	Kaolinite	19th world congress of soil science, 2010
2290	Kaolinite	19th world congress of soil science, 2010
2260	Gibbsite	19th world congress of soil science, 2010
2265	Gibbsite	Madeira-Netto, 1996 / Bellinaso et al., 2010

Note : tableau issu de la synthèse bibliographique de Razafimahatratra (2011), d'après Viscarra Rossel, 2006b et 2010.

4.3 Principes physiques de la chimométrie appliquée à la spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode rapide et non destructive pour évaluer certaines propriétés des sols (Janik *et al.*, 1998; Viscarra Rossel *et al.*, 2006). Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative et quantitative d'une molécule (Viscarra Rossel *et al.*, 2006b). Les signatures spectrales des sols sont ainsi définies par la réflectance ou l'absorbance, comme une fonction de la longueur d'onde dans le spectre électromagnétique (Mutuo *et al.*, 2006). Les spectres d'un produit donné sont discrétisés, c'est-à-dire que les valeurs d'absorbance pour les diverses longueurs d'ondes du spectre, selon un pas défini, sont transformées en autant de variables. Des statistiques multivariées sont alors conduites afin de relier les résultats d'une analyse chimique à ces données spectrales (Tableau 5).

Tableau 5. Exemple de présentation des tableaux sur des statistiques multivariées pour relier les résultats d'une analyse chimique à des données spectrales

(a)	Abs _{1100nm}	Abs _{1102nm}	...	Abs _{2500nm}
éch 1	X ₁₋₁	X ₂₋₁	...	X ₇₀₀₋₁
éch 2	X ₁₋₂	X ₂₋₂	...	X ₇₀₀₋₂
...
éch 100	X ₁₋₁₀₀	X ₂₋₁₀₀	...	X ₇₀₀₋₁₀₀

(b)	%C
éch 1	C ₁
éch 2	C ₂
...	...
éch 100	C ₁₀₀

Il s'agit ensuite de prédire les propriétés du sol à partir d'un modèle obtenu par régression multivariée entre la variable à analyser (Figure 11b) et les variables spectrales (variables explicatives) (Figure 11a). La sélection du modèle est faite à partir des coefficients de détermination (R^2) et les RPD, qui sont présentés et expliqués dans Malley *et al.* (2004) et Chang *et al.* (2001). Les meilleurs modèles seront ainsi appliqués et utilisés dans différentes zones à différentes échelles.

4.4 Relation de la spectrométrie infrarouge avec les propriétés physico-chimiques

Diverses études ont été déjà réalisées dans les sols sur l'utilisation de la spectrométrie infrarouge. Des recherches ont été largement utilisées pour la prédiction des teneurs en carbone organique du sol, en relation notamment avec des mesures de la séquestration du C (Viscarra Rossel *et al.*, 2006 ; Cécillon *et al.*, 2009 ; Soriano-Disla *et al.*, 2014). De nombreuses études ont permis de montrer que cette technique permettait de faire des prédictions précises des teneurs totales de C et N des sols. Diverses autres propriétés chimiques des sols ont été prédites correctement dans diverses conditions. Ceci est en partie lié au fait que ces propriétés sont en partie corrélées avec les teneurs en matière organique des sols (Malley *et al.*, 2004). Des travaux récents ont également montrés des résultats prometteurs pour caractériser la texture, notamment les teneurs en argile, ou la minéralogie des sols.

Pour les sols tropicaux, hormis la détermination des teneurs en C et N, relativement peu de travaux sont disponibles. L'estimation des teneurs en P disponible reste encore rare. La plupart des études ont montré que la disponibilité du P est mal prédite par la spectrométrie infrarouge (Janik *et al.*, 1998). Cependant, Janik *et al.* (1998, 1999) et Minasny *et al.* (2009) ont montré que la sorption de P est bien prédite dans la région du moyen infrarouge (SMIR) et un peu moins dans la région de Vis-NIR. Cette bonne prédiction est reliée à une grande affinité des anions phosphates avec les minéraux tels que oxyhydroxyde de Fe et d'Al, les carbonates ou les matières organiques (Janik *et al.*, 1997), dont les bandes spectrales sont bien marquées. Cohen *et al.* (2005) et Bogrekci *et al.* (2007) sont les seuls auteurs qui montrent que la prédiction du P total est très bonne dans la région de Vis-NIR et proche infrarouge (SPIR).

5 Application des fonctions de pédotransfert (PTF) pour la prédiction de la sorption de P

Une fonction de pédotransfert (PTF) est une méthode statistique permettant d'estimer un paramètre à partir d'analyses par régression multiple de données facilement disponibles sur un ensemble des données indépendantes (Jeffrey, 1970; Manrique et Jones, 1991; Tamminen et Starr, 1994; Leonaviciute, 2000; Calhoun *et al.*, 2001; Heuscher *et al.*, 2005), ou à partir de modèles conceptuels (Stewart *et al.*, 1970; Adams, 1973; Rawls, 1983; Tranter *et al.*, 2007; Hollis *et al.*, 2012). Les fonctions de pédotransfert sont utilisées dans l'estimation des propriétés physico-chimiques des sols depuis les années 50 et 60 (Stirk, 1957; De Leenheer et Van Ruymbeke, 1960). Dans les années 70 et 80, de nombreux chercheurs se sont intéressés à la prédiction de la teneur en eau à la capacité au champ (MacLean et Yager, 1972; Pidgeon, 1972; Aina et Periaswamy, 1985). Lal (1979) a donné un aperçu de l'utilisation de ces fonctions de pédotransferts dans divers sols tropicaux. Des études ont été développées principalement dans les pays tempérés, mais Young *et al.* (1999) ont montré que les fonctions de pédotransferts développés pour les régions tempérées (Etats-Unis et Europe) ne sont pas fiables pour des sols tropicaux comme ceux de Tanzanie. Malgré des améliorations, les nombreuses méthodes publiées ont donc des limites si elles sont appliquées dans des échelles qui vont au-delà de l'échelle d'acquisition, comme à l'échelle européenne (Hollis *et al.*, 2012). Néanmoins, les PTFs sont intéressantes car, après le développement de modèles, elles permettent de prédire certaines propriétés des sols de façon rapide et peu coûteuse (Minasny et Hartemink, 2011).

Pour la sorption de P, les principaux prédicteurs sont la teneur en argile, le C organique et le Fe extractible par l'oxalate (Minasny *et al.*, 2011). Le Mare (1981) a développé des fonctions pédotransferts pour prédire la sorption de P dans les sols tropicaux (riche en oxydique de Fe et d'Al) à partir des teneurs de matière organique et de Fe extrait par l'oxalate d'ammonium. Des études ont également été développées au Brésil par Alves et Lavorenti (2006) pour prédire le P résiduel à partir du pH et d'argile. Par ailleurs, Borggaard *et al.* (2004) ont également menés des études sur des sols tempérés du Danemark et des sols tropicaux du Ghana et de Tanzanie. Ils ont montré que le Fe et l'Al extraits par l'oxalate d'ammonium et le Fe extrait par le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) étaient les meilleurs prédicteurs pour estimer la capacité d'adsorption du P des sols. Minasny et Hartemink (2011) suggèrent que les paramètres chimiques qui sont liés aux propriétés d'échange des sols (telle que la capacité d'adsorption) peuvent être prédits à partir d'autres propriétés du sol mesuré. Par contre, des indices de qualité des sols, tel que le P disponible, ne peuvent pas être

facilement prédits. Le développement de la fonction de pédotransfert pour l'estimation du P disponible ou du potentiel de sorption du sol dans les sols ferrallitiques reste encore très limité.

Références bibliographiques

- Achat, D. 2009. Biodisponibilité du phosphore dans les sols Landais pour les peuplements forestiers de pin maritimes. Université de Bordeaux 1, p. 291.
- Adams, W.A., 1973. The effect of organic matter on the bulk and true density of some uncultivated podzolic soils. *Journal of Soil Science*, 24, 10–17.
- Aina, P.O., Periaswamy, S.P., 1985. Estimating available water-holding capacity of western Nigerian soils from soil texture and bulk density, using core and sieved samples. *Soil Science*, 140, 55–58.
- Ainsworth, C.C., Sumner, M.E., 1985. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption. 2. Rate of adsorption. *Soil Science Society of America Journal*. 49 (5), 1149–1153.
- Ainsworth, C.C., Sumner, M.E., Hurst, V.J., 1985. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption. 1. Adsorption and isotopic exchange. *Soil Science Society of America Journal*, 49 (5), 1142–1149.
- Amano, Y., 1981. Phosphorus status of some andosols in Japan. *T.A.R.C. (Japan)*, 15,1. 14-21 p.
- Andriamananjara, A., 2011. Système de culture à rotation Vouandzou - Riz Pluvial (ORYZA SATIVA) sur les Hautes Terres de Madagascar. Rôle du Vouandzou (VIGNA SUBTERRANEA) sur la biodisponibilité du phosphore dans les ferralsols. Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences Agronomiques. Université d'Antananarivo - Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques (ESSA) de Madagascar. 186 p.
- Andriamaniraka, J. H., 2009. Etude de modélisation du phosphore dans un sol cultivé de Madagascar en fonction des pratiques culturales. Thèse de doctorat en Sciences Agronomiques. Université d'Antananarivo - ESSA. 186 p.
- Andriamasy, H.L., 2015. Etude de modélisation du phosphore dans un sol cultivé de Madagascar en fonction des pratiques culturales. Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master II. Université d'Antananarivo – Faculté des Sciences – Département Sciences de la Terre – Parcours : Ressources Minérales et Environnement. 102 p.
- Barrow, N.J., 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science* 34: 733-750.
- Bellinaso, H., Demattê J.A.M., Romeiro S.A., 2010. Soil spectral library and its use in soil classification. *Revista Brasileiro de Ciência do Solo*, 34(3), 861-870.
- Boissezon, P., 1973. Les matières organiques dans les sols ferrallitiques. *ORSTOM*, p 9-66.
- Borggaard, O.K., Szilas, C., Gimsing, a. L., Rasmussen, L.H., 2004. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. *Geoderma* 118, 55–61.
- Brydon, J.E., Kodama, H., Ross, G.J., 1968. Mineralogy and weathering of clays in orthic podzols. *C.R. 9th Internat. Soil Congo (Adélaïde)*. 3 p.
- Calhoun, F.G., Smeck, N.E., Slater, B.L., Bigham, J.M., Hall, G.F., 2001. Predicting bulk density of Ohio soils from morphology, genetic principles, and laboratory characterization data. *Soil Science Society of America Journal*. 65, 811–819.
- Camargo, L.A., Marques, J., Pereira, G.T., Alleoni, L.R.F., 2012. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. *Catena* 100, 100–106.
- Cécillon, L., Barthès, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V., Hedde, M., Stevens, a., Brun, J.J., 2009. Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *European Journal of Soil Science*. 60, 770–784.
- Chaminade, R., 1944. Les formes du phosphore dans les sols: nature et rôle des complexes phospho-humiques. Thèse de doctorat, Dunod. 53 p.
- Charlet, L., 2001. Les constituants des sols: signification de la charge électrique superficielle. L'acidification des sols: origine, approche, enjeux et maîtrise. 6–7.
- Chatelin, Y., 1974. Les sols ferrallitiques: L'altération. 24, 1-144.

- Clark, R.N., 1999. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. Remote sensing for the earth sciences. Manual of remote sensing, 3, 3-58.
- Collomb, P., 1999. Une voie étroite pour la sécurité alimentaire d'ici à 2050. *Economica*.
- Cox, R., Bierman, P., Jungers, M.C., et al., 2009. Erosion Rates and Sediment Sources in Madagascar Inferred from ¹⁰Be Analysis of Lavaka, Slope, and River Sediment. *The Journal of Geology*, vol. 117, p 363-376.
- Cox, R., Zentner, D.B., Rakotondrazafy A.F.M., Rasoazanamparany, C.F., 2010. Shakedown in Madagascar : Occurrence of lavakas (erosional gullies) associated with seismic activity. *Geology*, 38(2), 179-182.
- CPCS, 1967. Numérisé par l'Association Française pour l'Etude du Sol (www.afes.fr - 2011) pour mise à disposition de la communauté (avec corrections de Denis Baize) 100.
- CREAM, 2013. Monographie Alaotra Mangoro, 234 p.
- CREAM, 2013. Monographie Analamanga, 304 p.
- CREAM, 2013. Monographie Bongolava, 150 p.
- 19th World Congress of Soil Science, 2010. Soil sense: rapid soil measurements. *Soil Solutions for a Changing World*. Australia.135 p.
- Drouet, T., 2010. Pédologie. BING-F-302, 138 p.
- Dubus, G., Becquer, I., 2001. Phosphorus sorption and desorption in oxide rich Ferralsols of New Caledonia. *Soil Research*, 39, 403–414.
- Eisele, A.; Lau I.; Hewson, R.; Carter, D.; Wheaton, B.; Ong, C., Cudahy, T.J.; Chabrilat, S. and Kaufmann, H.; 2012. Applicability of the Thermal Infrared Spectral region for the Prediction of Soil Properties Across Semi-Arid Agricultural Landscapes. *Remote Sensing*, 4(11), 3265-3286.
- Fallavier P., 1996. Physico-chimie des sols tropicaux acides. pp. 23-39. In : Pichot J., Sibelet N., Lacoeuilhe J.J. (eds.). *Fertilité du milieu et stratégies paysannes sous les tropiques humides*. Montpellier, France, CIRAD.
- Fardeau, J., et Conesa, A. 1994. Le phosphore. Dans: *Bonneau et Souchier, Pédologie vol 2. Constituants et propriétés du sol*. Masson. 557 - 568 p.
- FAO, 1974. Carte pédologique de Madagascar.
- FAO, 2009. La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture 2014 Résumé.
- FAO, 2014. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *Soil resources reports*. 191 p.
- Fontes, M.P.F., Weed, S.B., 1996. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: Relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma* 72, 37–51.
- Gérard, F., 2016. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils - A myth revisited. *Geoderma* 262, 213–226.
- Gérard, F., 2016. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils — A myth revisited. *Geoderma* 262, 213–226.
- Grinand, C., Rajaonarivo, a, Bernoux, M., Pajot, V., Brossard, M., Razafimbelo, T., 2009. Estimation des stocks de carbone dans les sols de Madagascar. *Etude et Gestion des Sols*, 16(1), 23–33.
- Guan, X.H., Chen, G.H., and Shang, C., 2007. Adsorption behavior of condensed phosphate on aluminum hydroxide. *Journal of Environmental Sciences*, 19(3), 312–318 p.
- Hammond, L.L., Chien, S.H., Mokwunye, A.U., 1986. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. *Advance in Agronomy* 40, 89-140.
- Harlem, B.G., Khalid, M., 1987. Rapport Brundtland.
- Henintsoa, M., Becquer, T., Rabeharisoa, L., Gerard, F., 2017. Geochemical and microbial controls of the effect of citrate on phosphorus availability in a ferralsol. *Geoderma*, 291, 33–39.
- Hervieu, J., 1967. Géographie des sols malgaches. Essai synthétique. ORSTOM, p 39-82.
- Heuscher, S.A., Brandt, C.C. & Jardine, P.M. 2005. Using soil physical and chemical properties to estimate bulk density. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 51–56.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. *Plant Soil* 237, 173–195.
- Hollis, J.M., Hannam, J., Bellamy, P.H., 2012. Empirically-derived pedotransfer functions for predicting bulk density in European soils. *European Journal of Soil Science*, 63, 96–109.
- Huang, W.H., Keller, W.D., 1971. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. *American Mineralogist*. 56 p.

- IUSS Working Group WRB, 2015. World reference base for soil resources 2014 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports 106, FAO, Rome.
- Janik, L. j., Merry, R.H., J.O., S., 1998. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions?. *Animal Production Science*, 38(7), 681–696.
- Jeffrey, D.W. 1970. A note on the use of ignition loss as a means for the approximate estimate of bulk density. *Journal of Ecology*, 58, 297–299.
- Jenny, H., 1941. Factors of soil formation, a system of quantitative pedology. Dover publications, INC. New York, 191 p.
- King P.L., R. M. S., Swayze G.A, 2004. *Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing.*, Mineralogical Association of Canada.
- Kononova, M.M., Aleksandrova, I.V., Titova, N.A.A, 1964. Decomposition of silicates by organic substances the soil. *Sov. Soil Sci*, 63, 1005-1014p.
- Lal, R., 1979. Physical characteristics of soils of the tropics: determination and management. In: Lal, R., Greenland, D.J. (Eds.), *Soil Physical Properties and Crop Production in the Tropics*. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 7–44.
- Le Mare, P.H., 1981. Phosphorus sorption and release. In: Greenland, D.J. (Ed.), *Characterization of Soils*. Clarendon Press, Oxford, pp. 97–134.
- Legros, J.P., 2007. *Les grands sols du monde*. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Leonaviciute, N. 2000. Predicting soil bulk and particle densities by pedotransfer functions from existing soil data in Lithuania. *Geografijos Metraštis*, 33, 317–330.
- Les Complexes Adsorbants Du Sol, 2013. Chapitre V Chim. du sol 5ème versi, 110–137.
- Levesque, M., Schnitzer, M., 1967. Organo-métallique interactions in soils. 6. Préparation and properties of fulvic acid and metal phosphates. *Soil Science*, 103(3), 183-190.
- Madeira, J., Bedidi, A., Pouget, M., Cervelle, B., Flay, N., 1995. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 321(2), 119-127.
- Malley, D.F., Martin, P.D., Ben-Dor, E., 2004. Application in Analysis of Soils. Near-infrared spectroscopy in agriculture, (nearinfraredspe), 729-784.
- Malone B.P., Philip H., McBartney A.B., Minasny B., 2014. A model for the identification of terrons in the Lower Hunter Valley, Australia. *Geoderma Regional*, 1, 31 - 47.
- Manrique, L.A., Jones, C.A. 1991. Bulk density of soils in relation to soil physical and chemical properties. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 476–481.
- McBratney, A.B., Mendonca Santos, M.L, Minasny, B., 2003. On digital soil mapping. *Geoderma* 117, 3– 52.
- Minasny, B., Hartemink, A.E., 2011. Predicting soil properties in the tropics. *Earth-Science Reviews* 106(1), 52–62.
- Morel C. 2002. Caractérisation de la phytodisponibilité du phosphore du sol par la modélisation du transfert des ions phosphates entre le sol et la solution. Considérations théoriques et analyses du cycle de P et du comportement des plantes dans les parcelles de grandes cultures. Mémoire d'HDR à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 80 p
- Morel, C., Le Clech, B., Linères, M., Pellerin, S. 2006. Gare à la baisse de la biodisponibilité du phosphore. *Alter Agri*, 79(3), 21-23.
- Mutuo, P.K., Shepherd, K.D., Albrecht, A., Cadisch, G., 2006. Prediction of carbon mineralization rates from different soil physical fractions using diffuse reflectance spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(7), 1658–1664.
- Parfitt, R.S., 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. 30: 1-43.
- Parks, G. A., de Bruyn, P.L., 1962. The zero point of charge of oxides. *Journal of physical chemistry*, 66, 967-973.
- Pichot, J., et Roche, P., 1972. Phosphore dans les sols tropicaux. Communication au Séminaire sur la Fertilité des sols, Ibadan. 939-965 p.
- Pieri, C., 1975. Les propriétés électro-chimiques des colloïdes du sol et leurs conséquences agronomiques. 39 p.
- Pieri, C., 1977. Minéralogie et propriétés de surface de deux sols sableux du Sénégal. *Agronomic Tropical*, XXXII, 4, pp. 339-351.

- Olphen, V., 1977. Les charges du sol – La capacité d'échange. « The exchange capacity is a rather outstanding property of the clay ». 418 – 448 p.
- Ondo, J.A., 2011. Vulnérabilité des sols maraîchers du Gabon (région de Libreville) : acidification et mobilité des éléments métalliques. Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Science de l'Environnement Terrestre. Université de Provence, 304 p.
- Rabeharisoa, L., 2004. Gestion de la fertilité et de la fertilisation phosphatée des sols ferrallitiques des Hautes Terres de Madagascar. These de Doctorat de l'Université d'Antananarivo, specialite: Science de Sol. 202 p
- Rakotomanga, H.N.H., 2013. Evaluation des teneurs et du stock de phosphore (P) total et de son potentiel de rétention sur les sols d'une petite région agricole du Moyen Ouest de Madagascar. Mémoire pour l'obtention d'un diplôme de Master en Sciences Agronomiques. Athénée Saint Joseph Antsirabe, 96 p
- Ramaroson, H.V., 2012. Incidence des modes de gestion des sols et des restitutions organiques sur la disponibilité du phosphore dans un sol sur "Tanety" des Hautes Terres de Madagascar (cas d'Andranomanelatra). Mémoire de Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) en Pédologie Appliquée. Université d'Antananarivo - Faculté des Sciences. 89p.
- Randriamanantsoa, L., 2013. Effet d'apports de résidus de légumineuse et de fumier sur la phytodisponibilité du phosphore du sol dans un ferralsol du Moyen Ouest de Madagascar. Thèse de Doctorat de l'Université d'Antananarivo, spécialité: Sciences Agronomiques. 152 p
- Rawls, W.J., 1983. Estimating soil bulk density from particle size analysis and organic matter content. *Soil Science* 135, 123–125.
- Razafimahatratra, H., 2011. Sols Malgaches et spectroscopie dans le Moyen Infrarouge: classification, caractérisation et sensibilité au climat. Thèse de Doctorat de l'Université d'Antananarivo, spécialité: Sciences Agronomiques. 242 p.
- Riquier, J., 1966. Définition et classification des sols ferrallitiques de Madagascar. ORSTOM, p 75-88.
- Robert, M., Razzaghe-Karimi, M., 1975. Mise en évidence de deux types d'évolution minéralogique des micas trioctaédriques en présence d'acides organiques hydrosolubles. *CR Acad. Sci. Paris, Ser. D*, 280, 2175-2178.
- Robert, M., Razzaghe, M.K., Vivente, M.A., Veneau, G., 1979. Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Science du Sol*, 2-3, pp.
- Roederer, P., 1971. Les sols de Madagascar. ORSTOM, 56 p.
- Roy, R., 2007. Influence des altérations de surface naturelle sur la reconnaissance des roches par télédétection V-IR: application à la cartographie de l'ophiolite d'Oman et au programme d'étude des nouvelles AOC des Muscadet de la région nataise. sciences de la terre, télédétection. Nantes, Université de Nantes _ faculté des sciences et des techniques: 480.
- Sanchez, P.A., Shepherd, K.D., Soule, M.J., Place, F.M., Buresh, R.J., Izac, A.N., Mokwunye, A.U., Kwesiga, F.R., Ndiritu, C.G., Woome, P.L., 1997. Soil Fertility Replenishment in Africa: An Investment in Natural Resource Capital. *Replenishing soil Fertil. Africa* 1–47.
- Schofield, R.K., 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *Journal Soil Science*, 8 p.
- Sharpley, A.N., Ahuja, L.R., Yamamoto, M., Menzel, R.G., 1981. The kinetics of phosphorus desorption from soil. *Soil Science Society of America Journal* 45, 493-496
- Ségalen, P., Brion, J.C., 1981. Pédochimie 1^{ère} partie : les constituants minéraux des roches et des sols. Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre Mer – Services Scientifiques Centraux. 1184 p.
- Ségalen, P., 1994. Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique. Tome 1, 2, 3. Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération. ORSTOM. Paris, 198 p.
- Ségalen, P., 1995. Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique: les facteurs de formation et les sols ferrallitiques en Amérique. Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération., p. 169p.
- Sinha, M.K., 1971. Organo-metallic phosphates. I Interaction of phosphorous compounds with humic substances. *Plant Soil*, 35. 471-484 p.

- Soriano-Disla, J.M., Janik, L.J., Viscarra Rossel, R. a, MacDonald, L.M., McLaughlin, M.J., 2014. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. *Applied Spectroscopy Reviews*, 49(2), 139-186.
- Sourisseau, A.J., Rasolofo, P., Belieres, J., Guengant, J., 2016. Document de travail Diagnostic Territorial de la Région du Vakinankaratra à Madagascar.
- Stenberg, B., Viscarra Rossel, R.A., Mouazen, A.M., Wetterlind, J., 2010. Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. *Advances in agronomy*, 107, 163-215.
- Stewart, V.I., Adams, W.A. & Abdulla, H.H. 1970. Quantitative pedological studies on soils derived from Silurian mudstones. II. The relationship between stone content and apparent density of the fine earth. *Journal of Soil Science*, 21, 248-255.
- Tamminen, P., Starr, M. 1994. Bulk density of forested mineral soils. *Silva Fennica*, 28, 53-60.
- Tilman, D., Cassman, K.G., Matson, P.A., Naylor, R., Polasky, S., 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature* 418, 671-7.
- Tranter, G., Minasny, B., McBratney, A.B., Murphy, B., McKenzie, N.J., Grundy, M. et al. 2007. Building and testing conceptual and empirical models for predicting soil bulk density. *Soil Use & Management*, 23,437-443.
- Truche, C., 2013. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. *J. Chem. Inf. Model.* 53, 1689-1699.
- Uehara, G., Keng J., 1975. Management implications of soil mineralogy in Latin America. Publisher not identified. 351-363 p.
- UNPP, 2008. World Population Prospects The 2008 Revision Highlights. Popul. English Ed. 1-57.
- Vendrame, P.R.S., Marchão, R.L., Brunet, D., Becquer, T., 2012. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. *European Journal of Soil Science*, 63, 743-753.
- Viscarra Rossel, R.A., 2011. Fine-resolution multiscale mapping of clay minerals in Australian soils measured with near infrared spectra. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 116, 1-15.
- Viscarra Rossel, R.A. & Behrens, T. 2010. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. *Geoderma*, 158, 46-54.
- Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N., McBratney, A.B., 2006a. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* 137, 70-82.
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., Skjemstad, J.O., 2006b. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131, 59-75.
- Wada, K., 1959. Reaction of phosphate with allophane and halloysite. *Soil Science*, 87, 6 p.
- Waithaisong, K., 2015. Effet de l'introduction d'une essence fixatrice d'aote sur le cycle du phosphore en plantations forestières tropicales. Thèse en Ecosystèmes et Sciences Agronomiques. Collège Doctorale du Languedoc-Roussillon – SupAgro Montpellier – UMR Eco&Sols. 264 p.
- Wang, X.M., et al., 2013b. Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (Hydr)oxides. *Soil Sci.* 178 (1), 1-11.
- Wei, S., Tan, W., Liu, F., Zhao, W., Weng, L., 2014. Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. *Geoderma* 213, 478-484.
- Weng, L.P., Vega, F.A., Van Riemsdijk, W.H., 2011. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Environmental Science and Technology*. 45 (19), 8420-8428.
- Wey, R., 1953. Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite. *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences*, 236(12), 1298-1300.
- Wey, R., 1955. Sur l'adsorption, en milieu acide, d'ions PO₄H₂⁻ par la montmorillonite. *Bull. Group. Franç. Argiles*. 6 p.
- Young, M.D.B., Gowing, J.W., Hatibu, N., Mahoo, H.M.F., Payton, R.W., 1999. Assessment and development of pedotransfer functions for semi-arid sub-Saharan Africa. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* 24, 845-849

Chapitre 1. Les sols ferrallitiques, réactivité et disponibilité du phosphore, la spectrométrie infrarouge pour caractériser les sols : état de l'art.

Zhang, H.X., Dong, Z., Tao, Z.Y., 2006. Sorption of thorium (W) ions on gibbsite: effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1), 46-52.

Chapitre 2 Matériel et Méthodes

1 Présentation de la zone d'étude

1.1 Zones d'études

La Figure 2 présente les sites de prélèvement à l'échelle régionale (utilisés pour les Chapitres 3 et 4) et à l'échelle locale (utilisés pour le Chapitre 5). Les échantillons de sol de l'échelle régionale ont été prélevés sur 120 sites le long des principaux axes routiers, depuis Antananarivo vers Ambatondrazaka (RN44), vers Tamatave à l'Est (RN2), au-delà de Fianarantsoa au Sud (RN7) et vers le Nord sur la route de Diégo-Suarez (RN6) (Figure 2a). La distance entre les points de prélèvement est d'environ 20 km. Les prélèvements ont été réalisés sur les zones de collines ferrallitiques (*tanety*), en général à proximité de la partie sommitale des collines (tiers supérieur de la pente), afin d'éviter les zones colluviales et les bas-fonds. Ils ont été décalés de 100 m des zones de perturbations (culture,...) ou des routes nationales, pour limiter les effets anthropiques et ne considérer, dans notre étude, que des sols très peu anthropisés. Pour chaque point, des prélèvements de sol sont réalisés selon la méthodologie proposée par Razafimahatratra (2011), aux quatre angles d'un carré de 10 x 10 m à l'aide d'une corde.

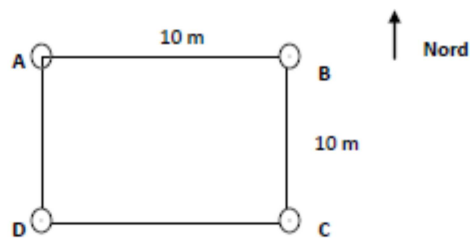


Figure 1. Carré de prélèvement

Les quatre extrémités du carré constituent les points de prélèvement. Sur le point B, toujours orienté vers le Nord, nous avons effectué la description des profils. Pour les 4 répétitions, les prélèvements ont été réalisés jusqu'à 1 m de profondeur et les 5 horizons prélevés sont 0-10, 10-20, 20-30, 50-60, 80-90 cm. Des échantillons composites des répétitions (correspondant aux 4 angles du carré) ont été préparés à partir des répétitions pour chaque profondeur de prélèvement. Les aliquotes, non mélangés, ont été gardés séparément. Ces échantillons ont été ensuite séchés à l'air libre durant quelques jours. Enfin, ils ont été tamisés à 2 mm puis broyés à 0,2 mm. Pour la présente étude, 148 échantillons sélectionnés à partir d'une représentativité spectrale ont été uniquement analysés à partir des analyses conventionnelles pour servir à la construction des modèles et les appliquer à l'échelle locale. La méthode de la sélection des spectres les plus représentatifs sont détaillés dans la section suivante.

La figure 2(b et c) présente les sites de prélèvement à l'échelle locale, dans des parcelles cultivées, dans le Moyen Ouest et dans la partie Est de la Région du Vakinankaratra. L'étude porte sur 240 points d'échantillonnage. 64 échantillons ont été prélevés dans le Moyen Ouest, dans un réseau de parcelles paysannes, dans le cadre du projet FABATROPIMED. Les prélèvements ont été effectués entre 2013 et 2015 par Razafintsalama dans le cadre de son travail de thèse (en cours). Les échantillons de l'horizon 0-10 cm ont été utilisés pour cette étude. 176 échantillons ont été prélevés dans la partie Est de la Région du Vakinankaratra. La collecte des échantillons a été réalisée au cours de la saison culturale 2010-2011 dans le cadre d'une étude menée par le FOFIFA et le CIRAD. Des parcelles de riz pluvial ont été suivies en milieu paysan. Les prélèvements ont été réalisés, en février 2010, au début de la phase reproductive du riz, à l'aide d'un cylindre et d'une tarière manuelle. Les prélèvements ont été effectués sur l'horizon 0-30 cm.

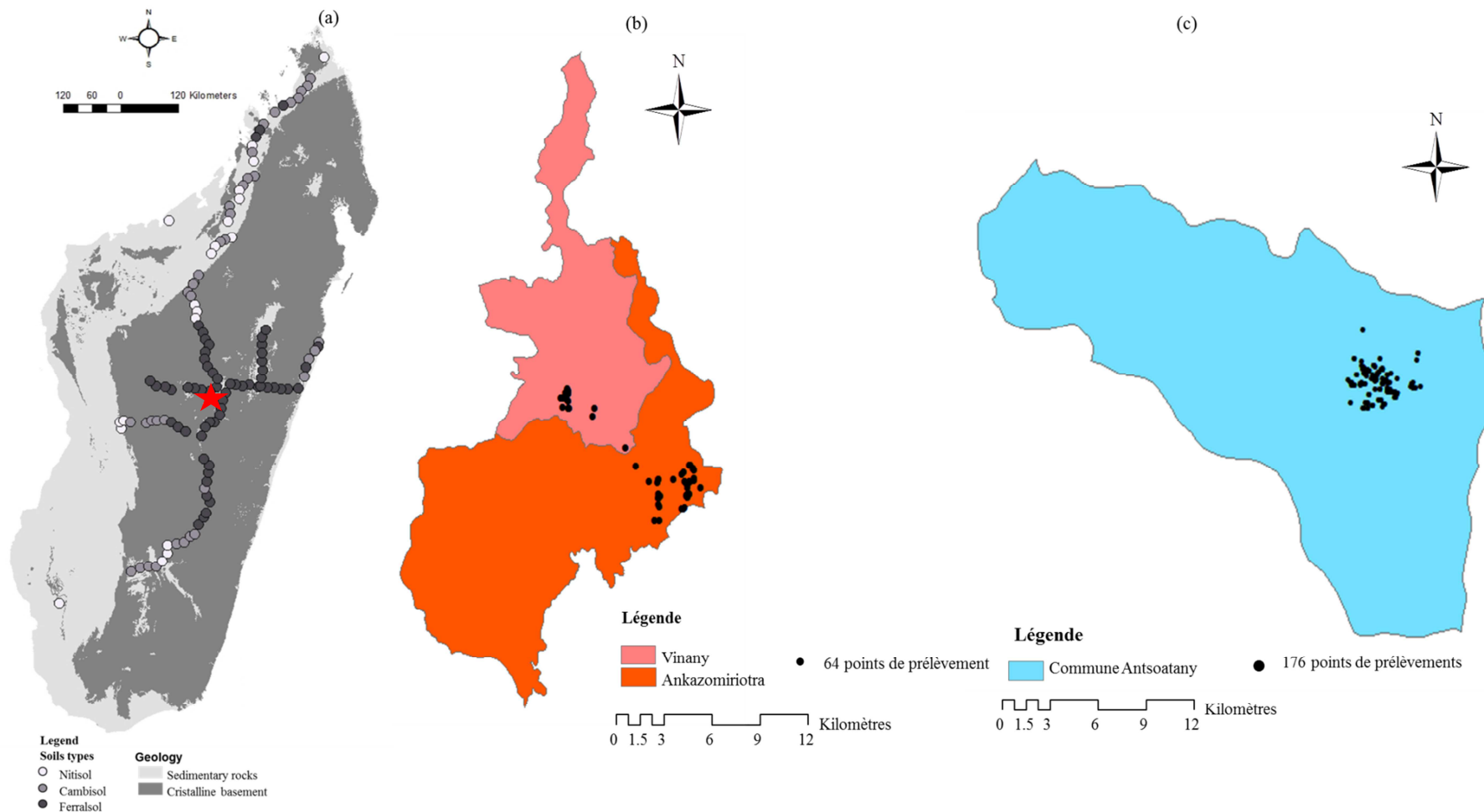


Figure 2. Présentation de sites de prélèvement à l'échelle régionale, sur l'ensemble des sols ferrallitiques de Madagascar (a), à l'échelle locale dans le Moyen Ouest de la Région du Vakinankaratra (communes d'Ankazomiriotra et Vinany) (b), et l'Est de la Région du Vakinankaratra (commune d'Antsoatany) (c). Les zones de prélèvement des sols des sites (a) et (b) sont indiquées par une étoile en rouge sur la carte de Madagascar.

2 Analyses des spectres

2.1 Scan des échantillons par NIRS et MIRS

Les analyses des spectres ont été effectuées dans la région de proche infrarouge (NIRS) en utilisant un spectrophotomètre Foss NIRSystems 5000 (Silver Spring, MD, USA) et dans la région de moyen infrarouge (MIRS) en utilisant un spectrophotomètre Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Instruments, Madison, WI, USA). Pour le NIRS, cinq grammes de sol broyé à 0,2 mm sont mis dans une capsule de quartz de 5 cm de diamètre. La capsule est ensuite placée dans le spectromètre et scannée tous les 2 nm dans la gamme de 1100 à 2498 nm. Le spectre d'un échantillon de sol est calculé à partir de la moyenne de 15 mesures spectrales. Il est enregistré comme le logarithme de l'inverse de la réflectance ($\text{Log} [1 / R]$). Pour le MIRS, la réflectance a été mesurée tous les $3,875 \text{ cm}^{-1}$ dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} (2500 – 25 000 nm). Les données ont été analysées à l'aide du logiciel WinISI III-V 1.63e (Foss NIR Systems / Tecator Infracsoft International, LLC, Silver Spring, MD, USA).

2.2 Sélection du set de calibration et de validation à l'échelle régionale

L'objectif de sélectionner le set de calibration et de validation est de pouvoir construire un modèle représentant les 600 échantillons dans le but de minimiser le coût des analyses conventionnelles. La sélection a été effectuée en deux étapes. La première étape consiste à une sélection du set de calibration et de validation à partir des 600 spectres NIRS représentant les cinq horizons de sol des 120 sites de prélèvement. Nous avons choisi de sélectionner 25% des 600 échantillons (soit 150 échantillons) pour constituer les sets de calibration et validation, qui seront analysés. Après l'élimination de 22 *outliers* ($T > 3$), le lot de calibration est constitué des 110 échantillons les plus représentatifs de l'ensemble des 600 spectres. La sélection du set de calibration a été faite à partir d'un prétraitement par défaut (SNV 1441). Le set de validation est constitué de 39 échantillons sélectionnés aléatoirement (par randomisation) sur les 468 échantillons restants. Les lots de calibration et de validation obtenu à partir des spectres NIRS ont été gardés pour les analyses MIRS. Toutefois, les modèles de prédictions des constituants et des propriétés physico-chimiques obtenus avec le set de validation sont assez mauvais (Cf. Annexe 6). Une deuxième sélection du lot de calibration et de validation a donc été effectuée pour améliorer les résultats.

La deuxième sélection du lot de calibration et de validation a donc concerné uniquement les 148 échantillons sélectionnés précédemment (149 échantillons moins un échantillon épuisé). Cette deuxième sélection a pour objectif d'avoir des nouveaux lots

de calibration et validation spécifique au NIRS et au MIRS. Pour le NIRS, le set de calibration est constitué des 109 échantillons les plus représentatifs des spectres après avoir enlevé 2 *outliers* spectraux ($T > 2,5$). La sélection du set de calibration a été faite à partir d'un prétraitement « SNVD 2441 » sur lequel la distribution de groupe de sol est bien réparti à partir d'un ACP (Cf. Figure 3a). Le set de validation est constitué des 39 échantillons restants. Pour le MIRS, le set de calibration est constitué des 104 échantillons les plus représentatifs des spectres après avoir enlevé 3 *outliers* spectraux ($T > 2,5$). La sélection du set de calibration a été faite après le prétraitement « SNVD 0441 » pour lequel la distribution des groupes de sol est bien réparti dans une ACP (Cf. Figure 3b). Le set de validation est constitué des 41 échantillons restants. Le traitement des données spectrales a été effectué à partir du logiciel WinISI III – V 1.63e. Les lots de calibrations et de validations obtenus sont alors utilisés pour les différentes analyses et traitements des données (Cf. Chapitre 3, 4 et 5).

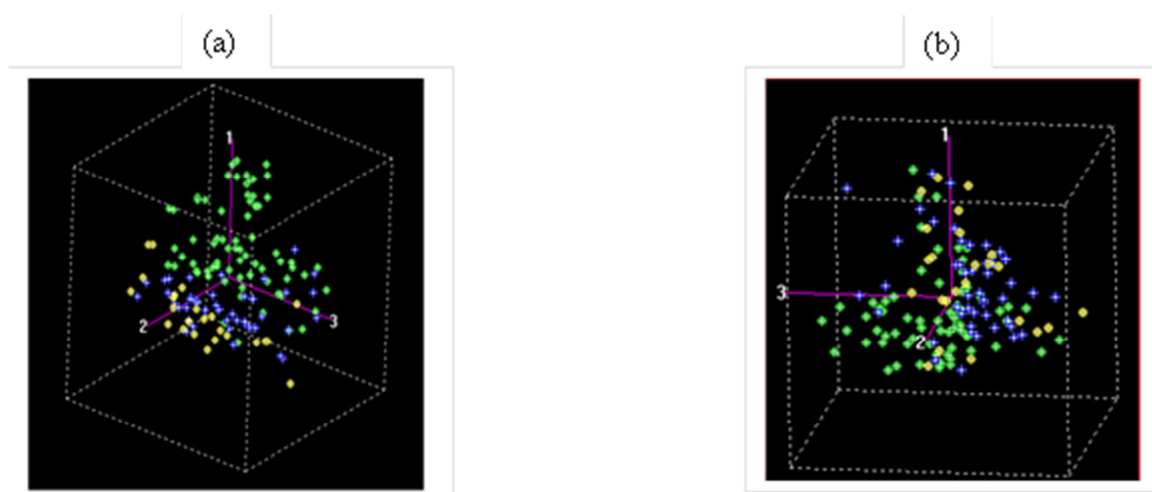


Figure 3. Meilleurs ACP de NIRS (a) par SNVD 2441 et de MIRS (b) SNVD 0441 sur les 148 échantillons. Vert : Ferralsol, bleu : Cambisol et jaune : Nitisol

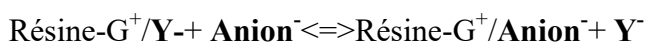
3 Analyses du sol

Parmi les 120 sites ou 600 échantillons à prélever, 148 échantillons ont été sélectionnés par une représentativité spectrale et analysés. Les analyses de la rétention de P, de la disponibilité de P, physico-chimiques du sol ont beaucoup été utilisées dans le chapitre 4 et servi au chapitre 5 de notre travail. Les analyses des constituants minéralogiques et la construction du modèle de ces constituants ont beaucoup été utilisées dans le chapitre 3 et servi les chapitres 4 et 5. Ces méthodes d'analyses se trouvent en détails dans ces chapitres correspondants.

3.1 Analyse de la rétention de P et de la disponibilité de P dans le sol

* Disponibilité de P ou $P_{résine}$

Le $P_{résine}$ correspond à la quantité de phosphate inorganique extractible du sol par une membrane de résine échangeuse d'anions. La résine anionique, chargée positivement, est saturée par un anion, qui s'échange avec les anions en solution selon la réaction suivante :



Où G^+ est un radical chargé positivement et Y^- , un ion saturant la résine pour maintenir son électroneutralité (HCO_3^- , dans notre cas).

Le principe de cette méthode repose sur le transfert de P présent en solution vers la surface d'une résine provoquant l'apparition d'un gradient de concentration entre la phase solide du sol et la solution et une désorption subséquente de P de la phase solide du sol (Frossard *et al.*, 2004).

Le $P_{résine}$ a été extrait par une membrane échangeuse d'anion (BDH no.55164, 6cm²) sous forme de bicarbonate de sodium (Kouno *et al.*, 1995). Les bandes de résine ont été éluées avec une solution de NaCl/HCl 0,1 M pendant 30 mn et la concentration du Pi dans l'extrait a été déterminée par colorimétrie en utilisant la méthode au vert de malachite (Van Veldhoven, 1987).

* Rétention de P ou P_{rem}

Le P_{rem} a été déterminé après une addition unique de 60 mg de $P\ l^{-1}$ (sous forme de KH_2PO_4) dans du CaCl_2 0,01 M dans un rapport sol / solution de 1 : 10 (Alvarez *et al.*, 2000). Les suspensions ont été équilibrées à partir d'une agitation transversale à 25°C pendant 16 h. Après une filtration, le P restant en solution (P_{rem}) a été mesuré à partir du dosage colorimétrique, de façon similaire au $P_{résine}$.

3.2 Analyse physico-chimique

* pH_{eau}

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau rend compte de la concentration en ions H_3O^+ à l'état dissocié dans le liquide surnageant. (Baize, 2000). Ainsi, une prise de 5 g de sol tamisé à 2 mm additionnée de 12,5 ml d'eau distillée a été agitée pendant 30 minutes. La mesure du pH_{eau} de la suspension de sol a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre électronique préalablement calibré avec une solution tampon à pH=7 et une à pH=4.

* C

Le carbone total a été analysé par combustion à sec dans un modèle LECO CHN 600 (Leco Corp., St Joseph, MI, USA). Le principe du CHN se base sur la combustion totale de l'échantillon sous courant d'oxygène et sous haute température. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur qui va emporter les différents gaz produits par la combustion, tout le long de l'analyse de la combustion au détecteur. Vingt milligramme de l'échantillon passe d'abord dans une colonne d'oxydation puis une colonne de réduction (catalyseur) ce qui transforme l'azote et carbone en dioxyde de carbone, en eau, en dioxyde d'azote. Les produits sont séparés sur une colonne chromatographique et mesurés ainsi sur un détecteur.

* *Fraction granulométrique*

La granulométrie a été réalisée selon la méthode de la pipette (méthode sur sol séché à l'air) après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée à chaud et dispersion à l'hexamétaphosphate de sodium. L'argile (0-2 μm) et les limons fins (2-20 μm) ont été prélevés à la pipette de Robinson et les autres fractions : sables grossiers (200-2000 μm), sables fins (50-200 μm), limons grossiers (20-50 μm) obtenues par tamisage (AFNOR, 2004b)

3.3 Analyses des constituants minéralogiques

* *Détermination des oxydes de fer par le CBD*

Les formes cristallisées du fer, de l'aluminium sont solubilisées à pH 7,3, en conditions réductrices. Le réactif combine l'effet réducteur du dithionite de sodium, l'effet complexant du citrate de sodium et l'effet tampon du bicarbonate de sodium. On le connaît sous le nom usuel de CBD ou encore réactif de Mehra et Jackson (1960). Ce réactif extrait toutes les formes de fer dites libres, soit les formes du fer non incluses dans les minéraux silicatés. Ce réactif est surtout actif par le dithionite qu'il contient, et qui est un puissant réducteur permettant de réduire les oxydes de fer et à la solubilisation de l'aluminium.

Pour cette analyse, $0,5000 \pm 0,0100\text{g}$ de sol broyé à 0,2 mm a été mis dans une série de tube Nalgène (pots à centrifuger) avec 25 ml de solution de citrate de sodium et de bicarbonate de sodium tamponnée à pH 7,3. Les tubes sont chauffés dans un bain marie à 40 °C durant 2 heures. Le mélange est agité en va-et-vient durant 16 heures à 25°C avant centrifugation pendant 15 min à 4000 tours/min. Après décantation et filtration, le surnageant sera conservé pour les analyses du fer (Fe) et de l'aluminium (Al) par spectroscopie d'absorption atomique (AAS) (Thermo Scientific ICE 3000 series).

** Détermination des teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 par l'attaque sulfurique*

L'extraction par l'acide sulfurique est une méthode utilisée pour faire une estimation quantitative de la minéralogie de sols tropicaux (Reatto et al., 2008, 2009). L'attaque par de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) dilué au $\frac{1}{2}$ conduit à la solubilisation d'une large fraction des échantillons de sol : les argiles, les oxy-hydroxydes de fer et les hydroxydes d'aluminium. Les minéraux très peu solubles, comme le quartz, ne sont pas affectés. Les teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 de la solution d'extraction sont déterminés. Les résultats de l'extraction sulfurique sont utilisés pour calculer les teneurs en kaolinite, gibbsite, goethite et hématite des sols (Cf. Chapitre 3). Pour cette étude, des échantillons de sol broyé à 200 μm (0,2 mm) ont été utilisés.

Le procédé consiste à chauffer à reflux un mélange de 100 ± 2 mg de sol broyé à 0,2 mm avec 2 ml d' H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ jusqu'à ébullition, pendant 30 minutes, (point d'ébullition d' H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ = 220°C) dans un bloc chauffant. Après avoir laissé refroidir l'extrait dans le bloc chauffant, 5ml d'eau distillée sont ajoutés avant filtration sur papier filtre, puis le volume de l'extrait est ajusté à 50ml dans une fiole jaugée (trait du jauge). Les dosages de fer, aluminium sont réalisés sur cet extrait par absorption atomique.

Le résidu solide présent sur le filtre, qui correspond à un précipité de silice amorphe qui se forme en conditions acides, est récupéré par un jet de pissette (environ 15 ml) dans des tubes en polyéthylène. Ensuite, on ajoute 4 ml de soude (NaOH) à 30% (30g de pastille de NaOH/ 100ml d'eau distillée), la silice étant soluble en conditions alcalines. Les tubes sont replacés dans le bloc chauffant et chauffé jusqu'au début d'ébullition. Après avoir laissé refroidir, l'extrait est transvasé dans une fiole jaugée de 50 ml et complété avec de l'eau distillée. Après une filtration lente, la silice est ainsi dosée sur cet extrait par la colorimétrie (méthode en bleu).

4 Construction des modèles de prédictions chimiométriques

Les modèles de prédiction chimiométriques sont construits à partir de lot de calibration et de validation de 148 échantillons sélectionnés par représentativité spectrale de NIRS et de MIRS (Cf. Section 2.2). La construction du modèle se trouve en trois étapes : mPLS ou la méthode classique pour les modèles des constituants minéralogiques à partir des spectres NIRS (Cf. Chapitre 3) et des spectres MIRS (Cf. Annexe 1) , analyse des spectres spécifiques de NIRS à partir de la hauteur des pics pour les modèles de la Kaolinite et de la Gibbsite (Cf. Chapitre 3), déconvolution des spectres MIRS pour le modèle des constituants minéralogiques (Kt, Gb, Gt, Hm) (Cf.

Annexe 1). Ces méthodes se trouvent plus en détails dans les chapitres et annexes correspondant.

5 Analyses statistiques

Cette étape est divisée en trois parties selon la division du chapitre. Les analyses statistiques se trouvent plus en détails dans les différents chapitres correspondants. Le premier type du traitement est une régression linéaire ou polynomiale pour la construction des modèles de la kaolinite et de la gibbsite suivant leurs intensités d'absorption respectives (Cf. Chapitre 3). Un premier modèle de régression a fourni un intervalle de prédiction ($p = 0,90$). Les échantillons en dehors de cet intervalle de prédiction ont été éliminés. Le modèle de régression finale a été évalué sur la base des échantillons restants. Le coefficient de détermination (R^2), l'erreur standard (SE) et la valeur p ont été utilisés pour déterminer le modèle. Le deuxième type du traitement est une régression multiple pour établir une fonction pédotransfert (PTF) dans laquelle les $P_{résine}$ et P_{rem} étaient des variables dépendantes sur les autres propriétés du sol déterminées en tant que variables indépendantes (Cf. Chapitre 4). Ces fonctions ont été construites pour :

- La prédiction de $P_{résine}$ et P_{rem} en fonction des propriétés minéralogiques et physico-chimiques des sols contribuant à la disponibilité et la rétention du P dans le sol ;
- Relier $P_{résine}$ et P_{rem} i) aux covariables minéralogiques et physico-chimiques mesurés chimiquement et ii) aux covariables minéralogiques et physico-chimiques prédites par la spectrométrie NIR ou MIR (à l'exception de l'eau de pH).

Le troisième type du traitement est un ACP qui consiste (i) à la classification des sols en fonction des facteurs pédogénèses, (ii) à la caractérisation des sols en fonction des facteurs pédogénèses (le type de sol, la roche mère, l'altitude et le climat : température et pluviométrie) (Cf. Tableau 1). Ces ACP correspondent à une méthode d'analyse des données numériques quantitatives visant à former des groupes homogènes (*clusters*), en fonction des facteurs de la pédogénèse, et analyser les liaisons entre les variables. Ensuite, des *box plots* ont été établis pour vérifier si le P_{rem} est affecté par les divers facteurs de la pédogénèse étudiés. Enfin, une régression linéaire simple a été utilisée pour vérifier si on peut appliquer à une échelle locale les modèles développés pour P_{rem} à une échelle régionale, en vue de valider le modèle de P_{rem} à l'échelle régionale à une échelle locale. Une échelle qui constitue à des parcelles de groupement de paysans situées dans le Moyen Ouest d'une part et dans la partie Est de la Région du

Vakinankaratra d'autre part (Cf. Chapitre 5). Dans ce chapitre, les données quantitatives utilisées ici sont des données prédites issues de modèles chimiométriques (Cf. Chapitre 3 et 4).

Ces différents traitements ont été analysés à partir d'un logiciel libre R, version 3.2. Les représentations cartographiques des données ont été établies à partir du logiciel ArcGis version 9.2.

Tableau 2. Classes de distribution des facteurs de la pédogénèse : pédologie, géologie, climat (température, pluviométrie) et altitude.

Sols	Roches mères	Altitude (en m)	Température (en °C)	Pluviométrie (en mm)
Ferralsol (Fer)	Gneiss (Gn)	12-81 (A1)	16,2-18,6 (T1)	612-1350 (P1)
Cambisol Cam)	Granite (Gr)	111-824 (A2)	18,7-21,6 (T2)	1354-1500 (P2)
Nitisol (Nit)	Granito-gneiss (G_G)	854-1234 (A3)	21,7-25,8 (T3)	1501-1681 (P3)
	Roche carbonatée (R_C)	1276-1659 (A4)	26,2-27,3 (T4)	1686-3203 (P4)
	Roche détritique (R_D)			
	Roche d'altération R_A)			
	Roche mafique (R_M)			

Classes de sols selon la classification FAO (IUSS Working Group WRB, 2014) ; Roches mères selon carte géologique de Madagascar (Tucker *et al.*, 2012) ; quatre quartiles pour altitude, température et pluviométrie.

Références Bibliographiques

- AFNOR, 2004b - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol (NF X 31 107). In: Evaluation de la qualité des sols. Volume 1 : Méthodes d'analyse chimique. AFNOR (Ed.). Paris.
- Alvarez V, V. H., Novais, R. D., Dias, L. E., Oliveira, J. D., 2000. Determinação e uso do fósforo remanescente. *B. Inf. SBCS*, 25(1), 27-32.
- Baize D., 2000. Guide des analyses en pédologie. 2ème Edition revue et augmentée. Institut National de Recherches Agronomiques. 257 p.
- Frossard, E., Julien, P., Neyroud, J.-A., et Sinaj, S. 2004 -Le phosphore dans les sols -Etat de la situation en Suisse. Le phosphore dans les sols, les engrais; les cultures et l'environnement. Cahier de l'environnement n°368. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEP), Berne, Suisse. 180 p.
- Kouno, K., Tuchiya, Y., Ando, T., 1995. Measurement of soil microbial biomass phosphorus by anion exchange membrane method. *Soil Biology & Biochemistry* 27, 1353-1357.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317-327.
- Razafimahatratra, H.M., 2011. Sols malgaches et spectroscopie dans le moyen infrarouge : classification, caractérisation et sensibilité au climat. Thèse de Doctorat en Sciences Agronomiques, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, Université d'Antananarivo, 200 p.
- Reatto, A., Bruand, A., Martins, E.S., Muller, F., Silva, E.M., Carvalho, O.A., Brossard, M., 2008. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. *C. R. Geosci.* 340

- Reatto, A., Bruand, A., Martins, E.S., Muller, F., Silva, E.M., Carvalho, O.A., Brossard, M., Richard, G., 2009. Development and origin of the microgranular structure in latosols of the Brazilian Central Plateau: significance of texture, mineralogy, and biological activity. *Catena* 76, 122–134.
- van Veldhoven, P.P., Mannaerts, G.P., 1987. Inorganic and organic phosphate measurements in the nanomolar range. *Analytical Biochemistry*, 161: 45-48.

Chapitre 3 La spectrométrie infrarouge :
un outil pour la prédiction des constituants
minéraux des sols tropicaux

Synthèse

Les coûts des analyses en laboratoire et les temps nécessaires aux manipulations constituent toujours une contrainte majeure à l'évaluation de la fertilité des sols via leurs propriétés physico-chimiques. Cette contrainte est de plus en plus importante dès qu'il s'agit de travailler sur un grand nombre d'échantillons. La caractérisation des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols par les techniques classiques nécessite des moyens coûteux en termes d'analyse. L'utilisation de techniques moins coûteuses, comme la Spectrométrie Moyen Infrarouge (SMIR) et Proche Infrarouge (SPIR), permettrait de multiplier les analyses des sols à réaliser. Ceci est particulièrement vrai pour les éléments minéraux des sols : les analyses minéralogiques nécessitent généralement l'utilisation d'équipements sophistiqués non disponibles dans la plupart des laboratoires d'analyses des sols. Toutefois, du fait de l'importance de ces éléments minéraux dans les processus d'échange, la rétention ou la (bio)disponibilité des nutriments, la quantification des teneurs des constituants minéraux serait d'un intérêt majeur.

Ce chapitre présente les résultats de nos recherches sur l'utilisation de la spectroscopie de réflectance infrarouge comme outil d'estimation des constituants minéraux du sol, évaluée sur une large gamme de sols fortement altérés à Madagascar.

À ce jour, seul un nombre limité d'études ont tenté de prédire quantitativement la composition minéralogique des sols tropicaux par la spectrométrie infrarouge (Soriano-Disla *et al.*, 2014 ; Vendrame *et al.*, 2012). Quelques résultats encourageants ont été obtenus pour quantifier les oxydes de fer (Ben-Dor *et al.*, 2006 ; Viscarra Rossel *et al.*, 2009). Pour la kaolinite et la gibbsite, les deux types d'argile les plus importants des sols tropicaux fortement altérés, Vendrame *et al.* (2012) ont fait des prédictions quantitatives du contenu minéralogique de sols brésiliens en utilisant des méthodes chimiométriques. Madeira *et al.* (1995) ont proposé une méthode utilisant des pics spécifiques de kaolinite et de la gibbsite. Néanmoins, des recherches sur ce thème sont encore nécessaires (Soriano-Disla *et al.*, 2014).

Les objectifs de cette étude étaient donc (i) d'étudier l'intérêt de la SMIR et de la SPIR pour mesurer la composition minéralogique sur une large gamme de sols fortement altérés à Madagascar ; (ii) de comparer l'utilisation de méthodes chimiométriques, qui utilisent l'ensemble de spectres en tant que données d'entrée, et celle de méthodes basées sur l'analyse de pics spécifiques de minéraux.

Pour estimer les constituants minéraux du sol, diverses méthodes ont été testées afin de les modéliser à partir de SMIR et SPIR. Les résultats obtenus avec la SPIR se sont révélés être plus intéressants que ceux obtenus avec la SMIR. Les résultats obtenus avec la SPIR ont ainsi fait l'objet d'un article accepté à la revue *Catena* (Cf. Annexe 10), présenté ci-dessous. Des résultats sur la SMIR ont été présentés en tant que données complémentaires, en annexe de la thèse (Cf. Annexe 7). Une déconvolution des spectres SMIR a été également testée pour les analyses qualitatives des teneurs en oxydes et hydroxydes de Fe et d'Al et en kaolinite. Les corrélations entre les teneurs des constituants minéraux et les surfaces des pics déconvolués sont mauvaises et ne sont pas exploitables. Les résultats de la déconvolution sont également présentés à titre d'information à la fin de la thèse (Cf. Annexe 7).

Article accepté par la revue *Catena* le 19 juillet 2017

La version finale, éditée et mise en forme par *Catena* est accessible sur le site de la revue (DOI :10.1016/j.catena.2017.07.016)

Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy

Heninstoa V. Ramarason^{a,b}, Thierry Becquer^c, Sandra Oliveira Sá^d, Hery Razafimahatratra^{e,b}, Jean Larvy Delarivière^c, Didier Blavet^c, Pedro R.S. Vendrame^f, Lilia Rabeharisoa^{e,b}, Amos F.M. Rakotondrazafy^a.

^a Université d'Antananarivo, Département des Sciences de la Terre, BP 906, 101 Antananarivo, Madagascar.

^b Université d'Antananarivo, Laboratoire des RadioIsotopes, BP 3383, Route d'Andraisoro, 101 Antananarivo, Madagascar.

^c IRD, UMR Eco&Sols, CIRAD-INRA-SupAgro, 2 place Viala, 34060 Montpellier Cedex 2, France.

^d Universidade Estadual do Maranhão, Centro de Ciências Agrárias, Cidade Universitária Paulo VI, Rua Lourenço Vieira da Silva, Tirirical, 65055-310 São Luis, MA, Brazil

^e Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, BP 175, 101 Antananarivo, Madagascar.

^f Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Geociências, Campus Universitario, CP 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

Abstract

The applicability of near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) as tool for estimating mineral soil constituents was assessed over a wide range of highly weathered soils in Madagascar. The predictions were based on two types of methods, chemometric methods using multivariate calibration models from partial least squares (PLS) regressions, and the use of spectral signatures of specific minerals. The predictions of mineralogical properties of soils using chemometric methods were poor, except for the quantification of iron oxides extracted with citrate-bicarbonate dithionite (CBD) ($R^2_{cv} = 0.80$). Soil minerals (kaolinite, gibbsite, goethite and hematite) were also estimated by NIRS but with less accuracy ($R^2_{cv} = 0.50 - 0.80$). The predictions of kaolinite and gibbsite contents were improved by the use of the peak intensity of the first derivative spectra, situated at around 2 205 nm for kaolinite and 2 265 nm for gibbsite. The results indicate that NIRS can be used as a rapid analytical technique to simultaneously estimate the main minerals of highly weathered ferralitic soils with acceptable accuracy.

Keywords: Diffuse reflectance spectroscopy; Chemometrics; Diagnostic absorption peak; Soil mineral composition; Highly weathered tropical soils.

Highlights

- NIR spectroscopy allowed estimating the main minerals of highly weathered tropical soils.
- Multivariate calibration with the full spectra was effective to predict iron oxide content.
- Derivatives of specific absorption peaks were effective to predict kaolinite and gibbsite contents.

1 Introduction

In highly weathered tropical soils, the dominant residual minerals, i.e. kaolinite, gibbsite, hematite and goethite, play a key role with organic matter, in soil behaviour through their effect on the sorption of nutrients, such as phosphorus (Eberhardt et al., 2008) or exchangeable cations and exchangeable aluminium (Vendrame et al., 2013). Information on soil mineralogical properties is important for effective and sustainable soil fertility management, basis for sustainable productivity. It is of utmost importance in sub-Saharan Africa (SSA), as well as in other tropical regions, where agricultural intensification becomes critical and imperative to overcome the prevailing food insecurity (Nziguheba et al., 2015). There is a great and urgent need for cost and time effective and relatively simple soil analytical methods or procedures that enable local institutions and authorities to obtain relevant information, such as soil quality index for different soils or agroecological regions, that support decision making for sustainable management for agriculture.

Soil analyses using traditional laboratory methodologies are generally expensive and often time consuming, restricting their use. The acquisition of large datasets on soil needs other technologies, such as sensing techniques (aircraft, satellite, on-the-ground spectroscopy etc.), to easily and accurately measure soil properties (Minasny and Hartemink, 2011). Infrared reflectance spectroscopy is accepted as a fast and non-destructive method to evaluate the components and properties of soils, and is considered as a possible alternative to improve or replace the conventional laboratory methods of soil analysis (Janik et al., 1998; Stenberg et al., 2010). Spectroscopy has also advantages over some of the conventional techniques, e.g. it is rapid, less expensive and more environmentally friendly (Viscarra Rossel et al., 2006b).

Extensive literature exploits spectroscopy to predict soil components, soil organic matter and minerals, using spectroscopic techniques (Cécillon et al., 2009; Nocita et al., 2015; Shepherd and Walsh, 2002; Soriano-Disla et al., 2014; Viscarra Rossel et al., 2006b). For tropical soils, a large number of studies deal with the prediction of soil organic carbon as a result of the interest in carbon sequestration. Numerous studies have reported accurate predictions of soil organic matter content (Brunet et al., 2007; Madari et al., 2005; Móron and Cozzolino, 2003; Viscarra Rossel et al., 2006b).

The quantitative prediction of the mineralogical composition of soils using spectroscopic techniques is, however, still limited. Nevertheless, spectral signatures for soil minerals in the visible, near- and mid-infrared regions, for clay and iron oxides, are

numerous (Farmer and Russell, 1964; Soriano-Disla et al., 2014). The lack of useful prediction models is partly due to the fact that conventional analytical data are often unavailable due to the impeding cost of mineralogical analyses that require sophisticated equipment not available in most soil laboratories. However, the type, the proportion, and the concentration of soil minerals determine soil properties, such as cation exchange capacity or phosphorus sorption, and they are important for soil classification (Soriano-Disla et al., 2014), especially in the case of tropical soils.

To date, only a limited number of studies have attempted to quantitatively predict the mineralogical composition of tropical soils with infrared spectrometry (Soriano-Disla et al., 2014; Vendrame et al., 2012). It has been shown that the quantification of iron oxides as well as the distinction between hematite and goethite are efficient (Ben-Dor et al., 2006; Viscarra Rossel et al., 2009) and successfully applied to soil surveys (Ben-Dor et al., 2009). For kaolinite and gibbsite, the two most important clay particles of highly weathered tropical soils, Madeira et al. (1995) proposed a methodology using specific peaks of kaolinite and gibbsite, produced by vibrations of hydroxyl ions (OH⁻) in their crystal lattice, situated between 2 200 and 2 300 nm. More recently, Vendrame et al. (2012) reported quantitative predictions for the mineralogical content of Brazilian soils using NIRS and chemometric methods. Coefficient of determination and ratio of performance to deviation (RPD) values as high as 0.86 and 2.5 (gibbsite) and 0.83 and 2.2 (kaolinite) were obtained from a diverse set of soils.

More research about the use of infrared reflectance spectroscopy are still needed to provide quantitative analyses of the mineralogical composition of soils (Soriano-Disla et al., 2014), a key component for highly weathered tropical soils. The objective of this study was to investigate the use of near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to estimate the mineralogical composition over a wide range of highly weathered soils in Madagascar. Two spectroscopic methods were compared: a method that use the entire near infrared spectra as input data and another that is based on diagnostic absorption peaks of minerals.

2 Materials and methods

2.1 Study sites

The study areas were located in different sites in Madagascar, corresponding mainly to the crystalline basement of the island (Fig. 1.). This basement is formed of strongly metamorphosed Precambrian meta-sedimentary units and is intruded by various

granitic, mafic and mafic-ultramafic rocks (Collins and Windley, 2002). The climate of the island is subtropical, characterized by a mean annual rainfall of more than 3 000 mm along the East Coast to less than 1 000 mm in the south-east region, and varying from 1 000 to 1 800 mm in the highlands. The mean annual temperature depends largely on the altitude, being above 25°C on the coasts and below 20°C in the highlands.

The studied soils were classified as Ferralsols, Cambisols and Nitisols (IUSS Working Group WRB, 2006) and were mostly classified as ferralitic soils in the former French classification system (Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols; CPCS, 1967). The selection of the soils was based on field observations, i.e. the presence of a ferralitic horizon, resulting from long and intense weathering.

According to Bond et al. (2008), the central plateau of Madagascar is dominated by grasslands and savannas with, for example, *Aristida rufescens*, *Loudetia simplex*, *Trachypogon spicatus*, *Hyperthelia dissoluta*, *Ctenium concinnum*, whereas the west is dominated by herbaceous savannas represented by species like *Heteropogon contortus*, *Hyparrhenia spp.*, *Loudetia spp.*, *Themeda quadrivalvis*, *Panicum spp.*

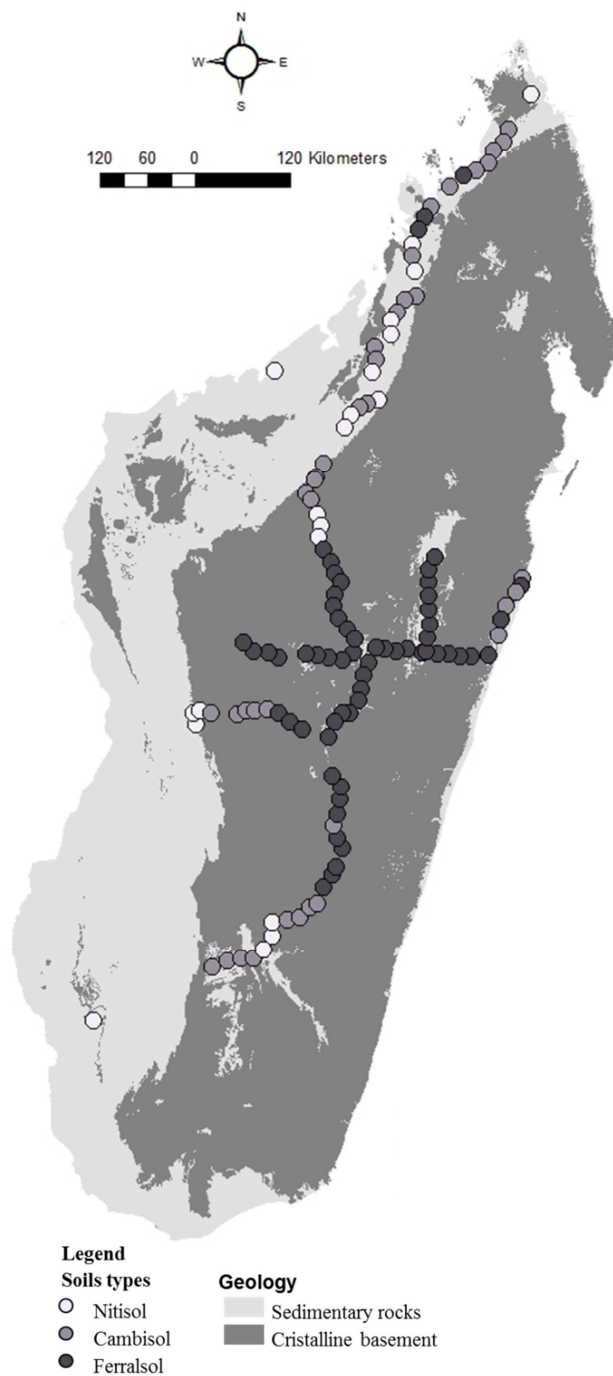


Figure 1. Sampling sites localization in Madagascar. The island is predominantly formed by strongly metamorphosed Precambrian meta-sedimentary units (crystalline basement) and Mesozoic sedimentary rocks.

2.2 Soil sampling and reference analyses

Soil samples were collected at 120 sites close to the main roads (Fig. 1.) at the top or upper third part of the hills. The sites selected were at least 100 m away from the road, and were relatively undisturbed by human activities, i.e. grasslands used by farmers for extensive grazing. At each of the 120 sites (Fig. 1.), composite samples were taken at 0-0.1, 0.1-0.2, 0.2-0.3, 0.5-0.6 and 0.8-0.9 m depth, using an auger (Edelman auger), resulting in 600 soil samples. The spectra of the 600 samples were acquired, and 148 of those were selected from all the five soil horizons, according to their spectral representativeness, and analyzed by reference methods.

Iron oxides were determined by the citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) deferrification method (Mehra and Jackson, 1960). One gram (1 g) of crushed (200 μm) soil was placed in a centrifuge tube and mixed with 1 g of dithionite and 50 mL of sodium citrate (78.43 g L^{-1}) and sodium bicarbonate (9.82 g L^{-1}) solutions. The mixture was warmed up and kept at 40°C for two hours in a water bath. Then, the samples have been being mixed continuously in an end-over-end shaker for 16 hours at 25°C. After that the supernatant was separated by centrifugation at 4 000 rpm for 15 minutes and reserved to determine iron (Fe) and aluminium (Al) by atomic absorption spectroscopy (AAS) (Thermo Scientific ICE 3000 series). The Fe_2O_3 content determined by the CBD extraction method ($\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$) represents the amount of free iron oxides and the Al_2O_3 content ($\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$) corresponds to the amount of Al substituting Fe in iron oxides. The ratio of Al substitution (Al_{sub} , %) was calculated from the amount of $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$ expressed in moles (Jeanroy et al., 1991). The goethite (Gt) and hematite (Hm) contents were computed by combining the two equations as follows (see Reatto et al., 2008, 2009, for more details):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}} = 0.8989 \times \text{Gt} + \text{Hm} \quad (1)$$

$$\text{Hm} / (\text{Hm} + \text{Gt}) = (\text{RI} - 3.50) / 8.33 \quad (2)$$

where Gt and Hm are the goethite and hematite contents (g kg^{-1}) of the sample, respectively, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$ is the Fe_2O_3 content of the sample determined with CBD extraction (in g kg^{-1}), 0.8989 the specific proportion of Fe_2O_3 in a goethite (for goethite assumed to be not Al substituted), RI is the red index according to (Santana, 1984) and equalled to $\text{RI} = \text{M} + \text{V}/\text{C}$, with M a parameter related to the hue, C the chroma and V the value of the Munsell notation.

Kaolinite (Kt) and gibbsite (Gb) were estimated after extraction with sulphuric acid (SA; 1:1 distilled water / conc. H_2SO_4 volume ratio, SA). The SA extraction is a widely

used method for the quantitative characterization of the mineralogy of highly weathered tropical soils (Reatto et al., 2008). This acid attack enables dissolution of the clays, Fe oxyhydroxydes and Al hydroxides (Schaefer et al., 2008). The SiO₂ and Al₂O₃ extracted with sulfuric acid were used to compute the kaolinite (Kt) and gibbsite (Gb) contents as follows (adapted from Reatto et al., 2008):

$$Kt = SiO_{2_SA} / Kt_{SiO_2} \quad (3)$$

where Kt is the kaolinite content (g kg⁻¹) of the sample, SiO₂_{SA} is the SiO₂ content of the sample determined with SA extraction (g kg⁻¹), and Kt_{SiO₂} is the specific proportion of SiO₂ of the kaolinite set equal to 0.465.

$$Gb = [Al_2O_{3_SA} - Al_2O_{3_CBD} - (Kt \times Kt_{Al_2O_3})] / Gb_{Al_2O_3} \quad (4)$$

where Gb is the gibbsite content (g kg⁻¹) of the sample, Al₂O₃_{SA} is the Al₂O₃ content of the sample determined with SA extraction (g kg⁻¹), Al₂O₃_{CBD} is the Al₂O₃ content of the sample determined with CBD extraction, Kt is the kaolinite content, Kt_{Al₂O₃} is the specific proportion of Al₂O₃ in the kaolinite, equal to 0.395 and Gb_{Al₂O₃} is the specific proportion of Al₂O₃ in the gibbsite, equal to 0.654. Eqs. (1) and (2) assume that kaolinite and gibbsite have no substitution in their formula.

The Ki, Kr and R_{KGb} molar ratios [Ki = SiO₂_{SA}/Al₂O₃_{SA}; Kr = SiO₂_{SA}/(Al₂O₃_{SA} + Fe₂O₃_{SA}); R_{KGb} = Kt/(Kt + Gb)] were also calculated ((Reatto et al., 2008; Vendrame et al., 2012). These indexes indicate the soil weathering degree (Demattê and da Silva Terra, 2014).

2.3 NIR spectral reflectance measurements

The reflectance of the soil samples was determined in the near-infrared region using a Foss NIRSystems 5000 spectrophotometer (Silver Spring, MD, USA). Samples (ca. 5g) were scanned using a ring cup of 5-cm diameter. Each sample spectrum, averaged from 15 spectra, was recorded as the logarithm of the inverse of the reflectance (Log [1/R]). Measurements were made from 1 100 to 2 498 nm. The data sets were reduced by keeping the wavelengths separated by 2 nm and removing the four first data points of the range, yielding 696 data points per spectrum. Data were analysed using the WinISI III – V 1.63e software (Foss NIR Systems/Tecator Infracsoft International, LLC, Silver Spring, MD, USA).

Multivariate calibration models were performed using modified partial least squares regression (mPLS) to link the spectra with the measured mineralogical parameters. To build the NIR calibration models we selected the most accurate spectral pre-processing

techniques of the software: gap over which the derivative is calculated, ranging from 0 to 10; first smoothing over 1 to 10 data points; no second smoothing; full cross-validation; two passes for the number of outlier elimination ($T > 2.5$). In the pre-processing step, classical background correction methods were used, such as first derivative, second derivative, standard normal variate (SNV) and multiplicative scatter correction (MSC). SNV scales each spectrum to have a standard deviation of 1.0 to help reduce particle size effects. MSC is a processing step that attempts to account for scaling and offset (baseline) effects. The notation of the pre-processing included the pre-treatment (NONE, MSC, SNV) and four successive numbers corresponding to the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively), the number of point gap (0, 4, 5, 10), the number of point for first smoothing (1, 4, 5, 10), and the number of point for second smoothing (always 1).

The performance of the calibration model was assessed using the coefficient of determination of cross validation (R^2_{cv}) and the ratio of performance to deviation (RPD_{cv}), which is the ratio of standard deviation to the standard error of cross validation (SECV), and was considered acceptable for $RPD_{cv} > 2$, and $R^2_{cv} > 0.75$ (Chang et al., 2001; Malley et al., 2004). The prediction accuracy of the model was evaluated on the validation subset (which had not been used for model development), using the validation R^2_v and RPD_v .

2.4 Analyses of specific diagnostic absorption peaks for kaolinite and gibbsite

Some attributes can be predicted directly from spectra, based on the presence of characteristic chemical bonds or molecules that absorb at specific wavelengths (Viscarra Rossel, 2011; Soriano-Disla et al., 2014). This means that we can measure their abundances directly from the spectra using their corresponding diagnostic absorption peaks. The main kaolinite and gibbsite reflectance bands, produced by vibrations of hydroxyl ions OH^- in their crystal lattice, are expressed in the near infrared range by two specific peaks situated at around 2 205 nm for kaolinite and 2 265 nm for gibbsite. Madeira et al. (1995) demonstrated the possibility of using the absorption intensity of these two peaks for quantitative determination of kaolinite and gibbsite in highly weathered soils. We, therefore, used the 2 150 to 2 350 nm range of the spectrum (Fig. 2). Two modifications were introduced in the original methodology of Madeira et al. (1995) to measure the heights of the derivative peaks of the two minerals: the use of derivate spectra; and the selection of normalized point for determination of the baseline

of the peaks of kaolinite and gibbsite. The first derivative was used to reduce baseline variation and enhance spectral features (Ben-Dor and Banin, 1994; Reeves et al., 2002). The first derivatives of the peak of maximum reflectance intensity were shifted by nearly 7-13 nm with respect to non-derivative spectra: i.e. between 2 212-2 214 nm for kaolinite (P1) and between 2 272-2 284 nm for gibbsite (P3) (Fig. 2.). A point of minimum variation of reflectance, situated between the peaks of kaolinite and gibbsite, was chosen as the baseline to measure the heights of the derivative peaks of the two minerals. Two points were tested (Fig. 2): the minimum variation of reflectance between P1 and P3, situated between 2 234 and 2 248 nm (P2) and the intersection point of the derivative spectra, situated between 2 256 and 2 268 nm (P2*). The points P2 and P2* were the best baseline points for kaolinite and gibbsite, respectively. Thus, the heights of the derivative peaks were calculated as follows:

$$I_{Kt} = P1 - P2 \quad (5)$$

$$I_{Gb} = P3 - P2^* \quad (6)$$

where I_{Kt} and I_{Gb} are the first derivatives of absorption intensities of kaolinite and gibbsite, respectively, P1 and P3 the maximum intensities of kaolinite and gibbsite peaks, respectively, and P2 and P2*, the best minimum reference points for kaolinite and gibbsite, respectively.

Linear or polynomial regressions were used to build the models relating kaolinite or gibbsite contents with their respective absorption intensities. A first regression model provided a prediction interval ($p = 0.90$). The samples outside this prediction interval were removed. The final regression model was assessed on the basis of the remaining samples and we computed the coefficient of determination (R^2), the standard error (SE) and the p-value. The data processing was performed by R software (R Core Team, 2015).

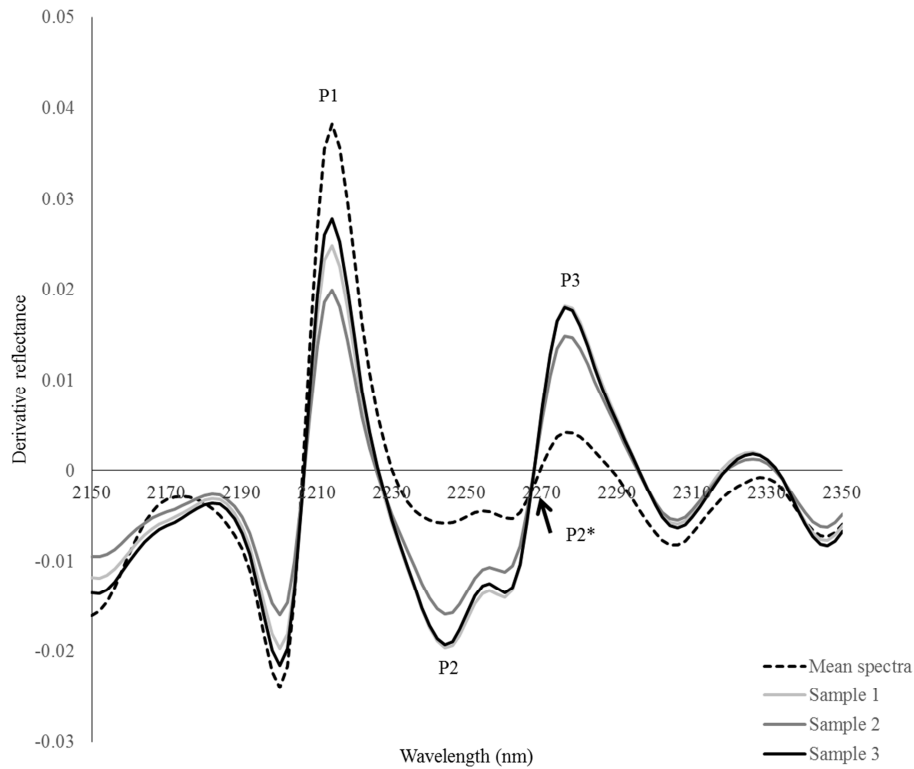


Figure 2. Mean first derivative spectrum of the whole data set and three individual spectra in the 2150-2350 nm range. P1: peak of maximum reflectance of kaolinite, between 2212-2214 nm; P3: peak of maximum reflectance of gibbsite, between 2272-2284 nm; P2: point of minimum reflectance between P1 and P3, situated between 2234 and 2248 nm; P2*: intersection point of the spectra, situated between 2256 and 2268 nm.

3 Results

3.1 Reference soil analyses

The descriptive statistical analyses of mineralogical characteristics of the soils are shown in Table 1. On average, aluminium was the major element ($197 \pm 83 \text{ g kg}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3_{\text{SA}}$), followed by silicon ($142 \pm 69 \text{ g kg}^{-1} \text{ SiO}_2_{\text{SA}}$) and iron ($80 \pm 49 \text{ g kg}^{-1} \text{ Fe}_2\text{O}_3_{\text{SA}}$). However, a large variability was observed among the studied soils (Fig. 3a). The mean Ki and Kr ratios, calculated from the SA extraction results, were 1.5 and 1.1, respectively. According to the CPCS (1967), the soils are classified as ferrallitic when $\text{Ki} < 2$. Therefore, 32 soil samples of the 148, including 3 Ferralsols, were not correctly classified based on field observations ($\text{Ki} > 2$).

Kaolinite was the dominant mineral of the clay fraction ($305 \pm 148 \text{ g kg}^{-1}$) (Table 1 and Fig. 3b). Crystalline iron oxides, estimated by the CBD extraction ($\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$), accounted for $43 \pm 30 \text{ g kg}^{-1}$. The amount of Al_2O_3 in the kaolinite was $227 \pm 110 \text{ g kg}^{-1}$.

, whereas the amount of Al_2O_3 substituted in the iron oxides was $12 \pm 12 \text{ g kg}^{-1}$. The chemical estimation of Al substitution of iron oxides was 33%, i.e. nearly the maximum theoretical Al substitution ratio (Cornell and Schwertmann, 1996). The goethite and hematite contents, calculated from the iron oxide content and Al substitution ratio, were $34 \pm 26 \text{ g kg}^{-1}$ and $12 \pm 18 \text{ g kg}^{-1}$, respectively. The gibbsite content, calculated from the remaining amount of Al_2O_3 , was $98 \pm 131 \text{ g kg}^{-1}$. The mean R_{KGB} ratio, calculated from the kaolinite and gibbsite contents, was 0.75 ± 0.25 .

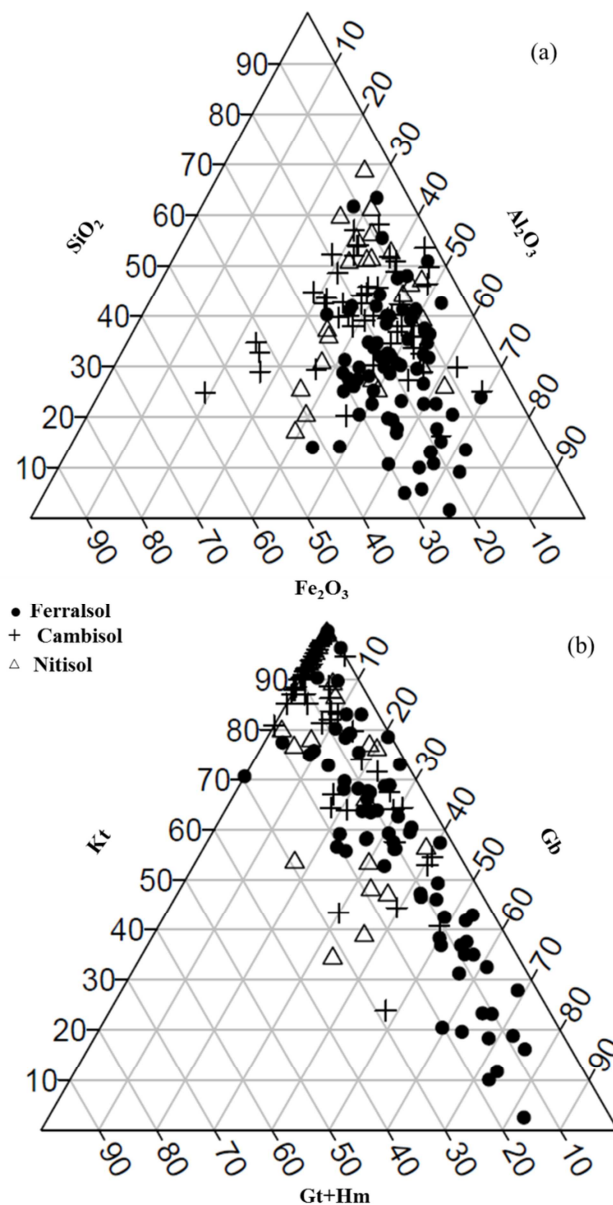


Figure 3. SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 (a) and kaolinite (Kt), gibbsite (Gb) and goethite + hematite (Gt+Hm) (b) relative contents for the Ferralsols, Cambisols and Nitisols studied in Madagascar.

Table 1. Descriptive statistics for mineralogical constituents and ratios of the studied ferralitic soils

Mineralogical constituents / ratios		min	max	mean	SD	median
Al ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	0.5	76.9	12.5	11.7	8.5
Fe ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	0.0	181.4	42.7	30.4	37.4
SiO ₂ _{SA}	g kg ⁻¹	6.2	314.9	141.8	68.8	134.2
Al ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	22.0	381.2	196.6	83.1	207.2
Fe ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	11.8	231.0	80.2	48.8	70.7
Ki		0.03	4.49	1.46	0.84	1.30
Kr		0.03	3.96	1.15	0.68	1.03
Kaolinite (Kt)	g kg ⁻¹	13.3	676.3	304.7	147.9	288.3
Gibbsite (Gb)	g kg ⁻¹	0.0	456.2	97.7	131.1	83.8
R _{KGb}		0.03	1.00	0.75	0.25	0.79
Goethite (Gt)	g kg ⁻¹	0.0	128.2	33.6	25.8	26.5
Hematite (Hm)	g kg ⁻¹	0.0	79.5	12.2	17.9	1.8

Al₂O₃_{CBD}: the amount of Al substituting Fe in iron oxides determined by the citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) deferrification method; Fe₂O₃_{CBD}: the amount of Fe determined by the CBD method; SiO₂_{SA}: the amount of silicon determined by the sulfuric acid extraction method (1:1 deionized water/cc. sulphuric acid; SA); Al₂O₃_{SA}: the amount of aluminium determined by the SA method; Fe₂O₃_{SA}: the amount of iron determined by the SA method; Ki: SiO₂_{SA}/Al₂O₃_{SA}; Kr: SiO₂_{SA}/(Al₂O₃_{SA} + Fe₂O₃_{SA}); Kaolinite, Gibbsite, Goethite and Hematite calculated according to Eqs. 1 to 4; R_{KGb}: Kt/(Kt + Gb); SD: standard deviation.

3.2 NIR calibration and validation of mineralogical properties with chemometric methods

The predictions of mineralogical properties of soils using chemometric methods were poorly effective (Table 2). Only Al₂O₃_{SA} and Fe₂O₃_{CBD} were satisfactorily calibrated, according to the classification of Chang et al. (2001) and Malley et al. (2004), with R²_{cv} = 0.74 and 0.80 and RPD_c = 2.0 and 2.2, respectively. All the other mineralogical properties were moderately calibrated (RPD_{cv} between 1.4 and 1.7). External validations also yielded poor results (RPD_v < 2). In the case of kaolinite and gibbsite, the values for the validation set are markedly lower than those of the calibration set (R²_v = 0.37 and 0.51 and RPD_v = 1.3 and 1.4, respectively).

Table 2. Calibration and validation statistics of modified partial least square (mPLS) regression for the models of prediction by SPIR of several mineralogical constituents and ratios

Mineralogical constituents Ratios	Pre-treatment of spectra	Calibration set									Validation set						
		N	out	n1	Mean	SD	SECV	R ² c	RPD _c	n2	Mean	SD	SEP(c)	Bias	Slope	R ² v	RPD _v
Al ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹ MSC 21010	104	7	97	9.9	6.9	4.62	0.56	1.5	42	13.3	5.5	7.98	1.50	1.25	0.43	1.3
Fe ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹ MSC 255	104	9	95	36.9	26.0	11.77	0.80	2.2	42	52.3	27.2	21.31	1.40	1.02	0.63	1.6
SiO ₂ _{SA}	g kg ⁻¹ NONE 244	104	5	99	144.0	68.8	44.22	0.60	1.6	42	140.2	59.2	58.42	-13.05	0.72	0.37	1.3
Al ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹ NONE 001	104	4	100	185.7	81.3	41.90	0.74	2.0	42	223.8	67.1	40.90	0.42	0.99	0.72	1.9
Fe ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹ SNV 144	104	6	98	74.6	46.8	28.00	0.65	1.7	42	86.3	42.5	45.23	-2.60	0.50	0.22	1.1
Ki	SNV 244	104	4	100	1.5	0.8	0.50	0.60	1.6	42	1.2	0.6	0.52	-0.01	0.94	0.53	1.5
Kr	MSC 001	104	6	98	1.1	0.6	0.40	0.50	1.4	42	1.0	0.4	0.43	-0.08	0.88	0.44	1.3
Kaolinite	g kg ⁻¹ NONE 244	104	5	99	309.3	147.8	94.98	0.60	1.6	42	301.2	127.1	125.48	-28.03	0.72	0.37	1.3
Gibbiste	g kg ⁻¹ NONE 001	104	34	70	138.4	107.1	67.77	0.60	1.6	34	184.3	92.9	83.51	10.51	0.90	0.51	1.4
R _{KGb}	g kg ⁻¹ NONE 001	104	1	103	0.8	0.3	0.20	0.57	1.5	42	0.7	0.3	0.21	-0.02	0.91	0.57	1.5
Goethite	g kg ⁻¹ SNV 21010	104	5	99	31.0	23.5	13.97	0.66	1.7	42	38.2	19.5	16.20	3.31	1.04	0.61	1.6
Hematite	g kg ⁻¹ NONE 21010	104	51	53	18.1	17.0	9.94	0.66	1.7	33	22.9	12.2	13.10	0.51	1.47	0.70	1.8

Pre-treatment: MSC: Multiplicative Scatter Correction; NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (0, 4, 5, 10); number of point for first smoothing (1, 4, 5, 10); and number of point for second smoothing (1); N: total number of samples; out: number of outliers; n1: number of samples in the calibration set (N – out); n2: number of samples in the validation set; Mean: mean of calibration or validation sets; SD: standard deviation; SECV: Standard Error of Cross Validation; R²_c: coefficient of determination of SECV; RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV); SEP: Standard Error of Prediction; R²_v: coefficient of determination of SEP. The abbreviations for the mineralogical constituents and ratios are specified in the footnote of Table 1

3.3. NIR calibration and validation of specific spectral peaks for kaolinite and gibbsite

The PLS loadings of the soils spectra (Fig. 4) were analysed after the best pre-treatments made for the four analyzed minerals (Table 2), i.e. NONE 0011 for gibbsite, NONE 2441 for kaolinite, SNV 210101 for goethite and NONE 210101 for hematite. The loadings corresponding to the NONE 0011 pre-treatment had a specific shape with weak and monotonous changes for PC1 and PC2 and a marked peak at nearly 2265 nm for PC3 (Fig. 3a.). For the three other pre-treatments the three loadings were closely identical, with high loadings at 1 350-1 550, 1 850-1 950 and 2 100-2 500 nm (Fig. 4b, 4c, 4d). The most specific spectral bands produced by the studied minerals in the near-infrared range were situated between 2 200 and 2 300 nm. The peak of gibbsite was clearly detected at nearly 2 270 nm with the NONE 0011 pre-treatment, whereas both kaolinite and gibbsite peaks were detected using the NONE 2441 pre-treatment, at nearly 2 205 and 2 270 nm, respectively (Fig. 4b.). Some specific loadings were observed for PC3 at 1 650-1 800 nm with the SNV 210101 pre-treatment that corresponds to the best pre-treatment for goethite (Fig. 4c.).

The correlation, obtained by linear regression between kaolinite content and intensities of its specific absorption peaks (I_{Kt}), and by polynomial regression, between gibbsite content and intensities of specific absorption peaks (I_{Gb}) are shown in Fig. 5. The coefficients of determination were satisfactory for kaolinite and gibbsite, with adjusted $R^2_c = 0.69$ and 0.71 , respectively (Fig. 5.). These coefficients are higher than R^2_c values obtained for kaolinite and gibbsite (0.60) by partial least square regressions (Table 2). The values obtained for the validation set ($R^2_v = 0.72$, for both kaolinite and gibbsite) are also similar to those of the calibration set.

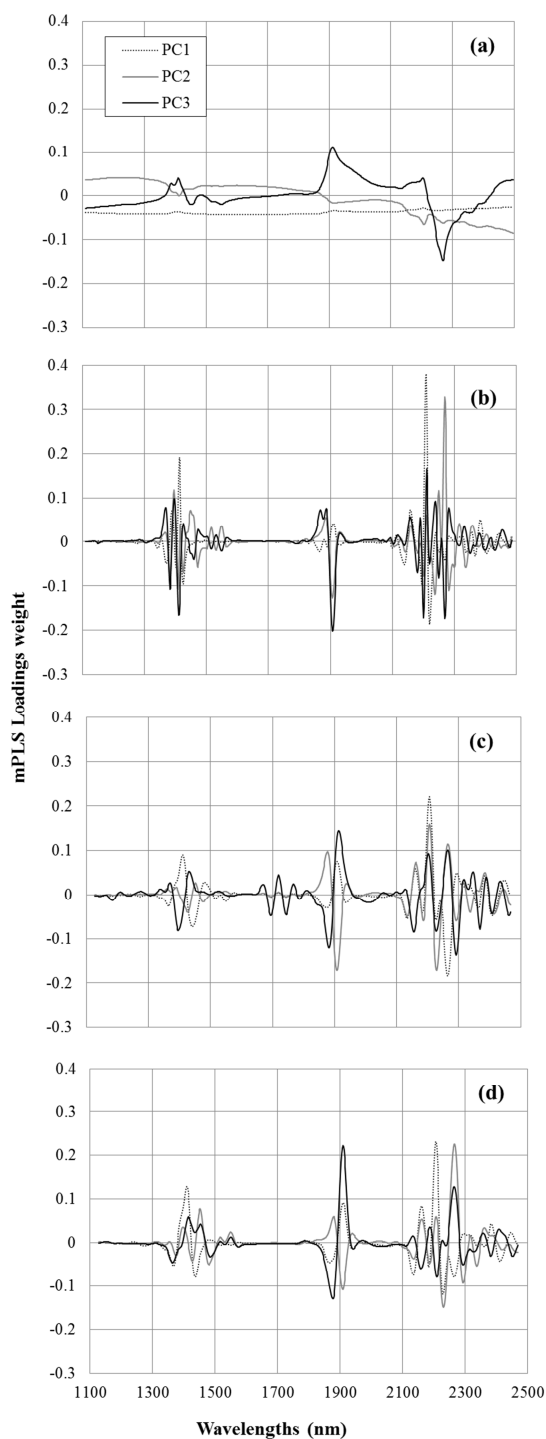


Figure 4. Partial least square loading weights for the PCA transformed NIR reflectance values after the best pre-treatments for the prediction of soil minerals: (a) NONE 0011 for gibbsite; (b) NONE 2441 for kaolinite; (c) SNV 210101 for goethite; (d) NONE 210101 for hematite. NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (4, 5, 10); and number of point smoothing (4, 5, 10).

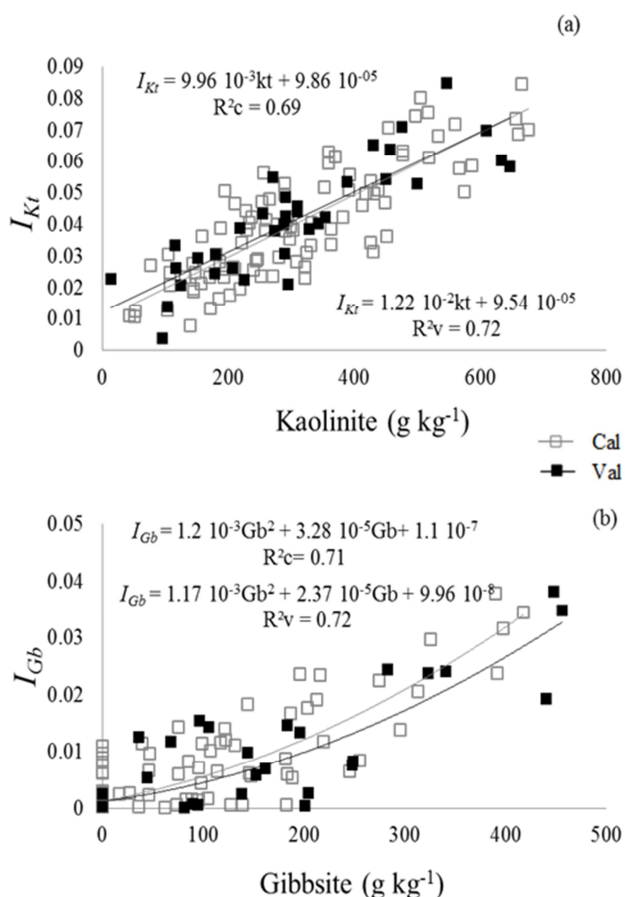


Figure 5. Correlation between absorption intensities of specific peaks for kaolinite (a) and gibbsite (b) and their contents analyzed by wet chemistry. I_{Kt} and I_{Gb} are the heights of the first derivatives of absorption peaks of kaolinite and gibbsite, respectively.

4 Discussion

4.1 Representativity of the studied soils

The studied soils correspond to ferralitic soils, one of the most common soils group occurring in areas under tropical climate (Adamoli et al., 1985; Dewitte et al., 2013) and represent around 40% of the soils of Madagascar (Roederer, 1971). They have a sand-loam to clayey texture ($332 \pm 151 \text{ g kg}^{-1}$ clay content), that is within the textural variability found in the majority of tropical soils. These soils were formed as the result of intense weathering and, consequently, were highly desilicified, as can be observed by the low K_i and K_r ratios of most of them (Table 1). Kaolinite was the dominant mineral of the clay fraction ($305 \pm 148 \text{ g kg}^{-1}$), followed by gibbsite, goethite and hematite (98 ± 131 ; 34 ± 26 and $12 \pm 18 \text{ g kg}^{-1}$, respectively). This is in accord with the main concept on ferralitic soils, that is, predominance of kaolinite, smaller presence of iron and aluminum oxides with minor proportions of other components in the clay fraction (IUSS Working Group WRB, 2014).

The mineralogical content of the studied soils was similar to those ferralitic soils (Latosols) of the central Brazilian Plateau that were studied by Vendrame et al. (2012). Those soils contained $243 \pm 92 \text{ g kg}^{-1}$ kaolinite, $71 \pm 60 \text{ g kg}^{-1}$ gibbsite, $60 \pm 39 \text{ g kg}^{-1}$ goethite and $40 \pm 41 \text{ g kg}^{-1}$ hematite. However, the iron contents in the Madagascar soils were lower than those observed in the central Brazilian Plateau but similar to other Brazilian tropical soils (Melfi et al., 1979), classified as hypo- to meso-ferric. In granite-derived soils of South Africa, Böhmann and Kirsten (1991) observed that kaolinite, halloysite, gibbsite and goethite were the most common secondary minerals. These authors emphasize the fact that kaolinite was the most common alteration product of granites and mafic rocks under most climatic conditions, from arid to humid. In West Africa, Dabin and Maignien (1979) found that kaolinite and illite were the main components of the ferralitic soils, however, the thickness of the oxic horizon and the losses of silicon and iron was less pronounced than for other tropical regions due to less current rainfall.

The $R_{K_{Gb}}$ ratio of the studied soils (0.75 ± 0.25) was also very similar to the that of the Brazilian Latosols studied by Vendrame et al (2012) ($R_{K_{Gb}} = 0.77 \pm 0.3$). Therefore, the variability of the kaolinite and gibbsite contents of the studied samples fairly well covered the variability of the mineralogical composition of highly weathered tropical soils. Therefore, the selected population of samples would be favorable to construct reliable calibrations with a limited number of samples.

4.2 Quantitative analysis of the mineralogy of ferralitic soils with chemometric methods

Infrared spectra of soils contain extensive information on soil minerals associated with vibrations of O-H, Al-O, Fe-O and Si-O groups. The main frequencies and wavelengths of spectral absorption in the MIR and Vis-NIR for major soil minerals, comprising quartz, clay minerals (kaolinite, smectite/illite), carbonates, aluminum (Al)/iron (Fe) oxyhydroxydes and Fe oxides, have been reviewed recently by Soriano-Disla et al. (2014). However, quantitative predictions of the mineralogical content (kaolinite, gibbsite, goethite, hematite) of soils using infrared spectroscopy are scarce.

Few studies have used infrared spectroscopic techniques as a tool for the quantifications of kaolinite in soils. A first attempt to determine the composition of mineral-organic mixes, made of pure minerals including kaolinite, illite and smectite, was carried out by Viscarra Rossel et al. (2006a). The prediction of the amount of kaolinite in the test mixtures were accurate ($R^2 = 0.94$; RPD = 4.1). Brown et al. (2006) were also able to predict kaolinite in a semi-quantitative manner (0-5 scale) using X-ray diffraction (XRD) as reference. The work

by Vendrame et al. (2012) is one of the first studies on tropical soils, where prediction of kaolinite content by NIRS was effective ($R^2 = 0.82$; RPD = 2.4). Our results ($R^2 = 0.60$; RPD = 1.6; Table 2), using a similar methodology, for the ferralitic soils of Madagascar are less promising than those of Vendrame et al. (2012) as they are slightly lower than what is considered acceptable according to Chang et al. (2001).

Results on the quantifications of gibbsite in soils are even scarcer than those for kaolinite. NIR-spectroscopy was used for quantitative analysis of the gibbsite of lateritic bauxite (Konrad et al., 2015), showing that it is an excellent method ($R^2 = 0.99$) and an efficient alternative to common X-ray methods at mining sites. However, except the work by Vendrame et al. (2012), we have not found other work using chemometric methods for quantifying soil gibbsite. For reference analyses, they used thermogravimetric analysis (TGA) and SA, and found better results for TGA ($R^2 = 0.90$; RPD = 3.2) than for SA ($R^2 = 0.64$; RPD = 1.7). Our results, using SA extraction for reference, are consistent with those of Vendrame et al. (2012), with $R^2 = 0.60$ and RPD = 1.6 (Table 2).

The iron oxide content of soils has been predicted from different spectral regions of the Vis-NIR, based on characteristic absorption features at 550–650, 750–950, 1 406 and 2 449 nm (Summers et al., 2011). The reference analyses were carried out using total elemental analyses (Ben-Dor and Banin, 1994), SA extraction (Vendrame et al., 2012; this study) or CBD extraction method (Ben-Dor and Banin, 1994; Ben-Dor et al., 2008; Summers et al., 2011; this study) of which the CBD extraction method proved to be the most effective (Ben-Dor and Banin, 1994; this study, Table 2). Our prediction of the iron oxide content ($R^2 = 0.80$ and RPD = 2.2) of soils using CBD extraction was based solely on NIR (1100-2500 nm), while the other studies used Vis-NIR (350 or 400-2 500 nm). The resulting coefficient of determination was still comparable ($R^2 = 0.61-0.98$) which is notable since the major absorption features of iron oxides appear generally in the Vis region (550–650 nm).

Quantitative analysis of the mineralogy of ferralitic soils with diagnostic absorption peaks has been of great concern for a long time. Except a few studies (Madeira et al., 1995), this methodology was rarely used due to the inhomogeneities of soil samples that preclude highly accurate quantitative analysis (White and Roth, 1986). In our study, this method, using the two diagnostic absorption peaks of kaolinite and gibbsite on the first derivative spectra, gave better results than those obtained previously with multivariate calibration on the whole spectra: the R^2_c between kaolinite or gibbsite contents and spectral data increased from 0.60 to 0.69 for kaolinite and from 0.60 to 0.71 for gibbsite; the R^2_v increased from 0.37 to 0.72 for kaolinite and from 0.51 to 0.72 for gibbsite.

The presence of interfering secondary peaks of other minerals in the diagnostic peak can also disrupt the quality of the results. The kaolinite spectrum is characterized by an absorption feature at approximately 2 200 nm, as well as illite or montmorillonite spectra (Dufréhou et al., 2015). The presence of significant levels of montmorillonite is unlikely in ferrallitic soils, but that of illite was observed (Dabin and Maignien, 1979). However, the peak of the kaolinite is generally located at around 2 205-2 208 nm, while the stronger peak of illite is located at smaller wavelength, i.e. 2 198-2 206 nm (Post and Noble, 1993). As in our study the peaks were always located at 2 206-2 208 nm, significant interference between kaolinite and illite was unlikely.

5 Final considerations and conclusions

Highly weathered ferrallitic soils cover large areas in the tropics. The reactive mineral constituents of soils, i.e. clay minerals (kaolinite) and Al/Fe oxides (gibbsite, goethite, hematite), play a key role, with organic matter, in the physico-chemical functioning of soils.

Soil mineral composition (type, proportion, and concentration) determine soil properties, such as texture, structure, and CEC, and are responsible for P sorption (Soriano-Disla et al., 2014). The use of spectroscopy-based analysis to estimate this composition in weathered tropical soils can be useful to assist soil survey and group soils with similar characteristics. It is particularly relevant in poor countries, such as Madagascar, where soil surveys are incomplete and mostly developed for great scales and where rapid and more cost-effective methodologies are required for the assessment of soil quality indicators (Mairura et al., 2007).

While numerous studies have been conducted to quantify the soil organic matter with infrared spectral methods (see Soriano-Disla et al., 2014), research on soil mineralogy using this approach is still scarce. In our study, multivariate calibration on the whole spectra failed to give models of good quality to predict kaolinite and gibbsite: the iron oxide content using CBD extraction was the only one which could be predicted with this method. However, we showed that reliable spectroscopy-based analyses of soil mineralogy can be obtained with NIR-spectrometry using diagnostic absorption peaks of kaolinite and gibbsite. These results are encouraging for the development of similar studies on larger data sets.

Acknowledgements

This research was supported by Agropolis Fondation (France) under the reference ID 1001-009 through the « Investissements d'avenir » programme (Labex Agro: ANR-10-LABX-0001-01) and by Agropolis Fondation and CAPES (Brazil) under the reference ID

1002-006. We would like to thank Dr. B. Madari, from Embrapa, Brazil, for her useful comments and revision of the English.

References

- Adamoli, J., Macedo, J., Azevedo, L.G., Madeira, J., 1985. Caracterização da região dos Cerrados, in, Goedert, W.J. (Ed.), Solos do Cerrado: tecnologias e estratégias de manejo, first ed. Nobel, São Paulo, pp. 33–74.
- Ben-Dor, E., Banin, A., 1994. Visible and near-infrared (0.4-1.1 μm) analysis of arid and semiarid soils. *Remote Sens. Environ.* 48, 261-274.
- Ben-Dor, E., Chabrillat, S., Demattê, J.A.M., Taylor, G.R., Hill, J., Whiting, M.L., Sommer, S., 2009. Using imaging spectroscopy to study soil properties. *Remote Sens. Environ.* 113, S38–S55.
- Ben-Dor, E., Heller, D., Chudnovsky, A., 2008. A novel method of classifying soil profiles in the field using optical means. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72, 1113-1123.
- Ben-Dor, E., Levin, N., Singer, A., Karnieli, A., Braun, O., Kidron, G.J., 2006. Quantitative mapping of the soil rubification process on sand dunes using an airborne hyperspectral sensor. *Geoderma* 131, 1–21.
- Bond, W.J., Silander, J.A., Ranaivonasy, J., Ratsirarson, J., 2008. The antiquity of Madagascar's grasslands and the rise of C4 grassy biomes. *J. Biogeogr.* 35, 1743–1758.
- Brown, D.J., Shepherd, K.D., Walsh, M.G., Mays, M.D., Reinsch, T.G., 2006. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* 132, 273–290.
- Brunet, D., Barthès, B.G., Chotte, J.L., Feller, C., 2007. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. *Geoderma* 139, 106–117.
- Bühmann, C., Kirsten, W.F.A., 1991. The mineralogy of five weathering profiles developed from Archaean granite in the eastern Transvaal, Republic of South Africa. *S. Afr. J. Plant Soil* 8, 146–152.
- Cécillon, L., Barthès, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V., Hedde, M., Stevens, A., Brun, J.J., 2009. Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Eur. J. Soil Sci.* 60, 770–784.
- Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh, C.R., 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy - principal components regression analyses of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 480-490.
- Collins, A.S., Windley, B.F., 2002. The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana. *J. Geol.* 110, 335-340.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH Publishers, Weinheim.
- CPCS, 1967. Classification des sols. Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols, ENSA, Grignon.
- Dabin, B., Maignien, R., 1979. Les principaux sols d'Afrique de l'Ouest et leurs potentialités agricoles. *Cah. ORSTOM, série Pédol.* 4, 235–257.
- Demattê, J.A.M., da Silva Terra, F., 2014. Spectral pedology: a new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. *Geoderma*, 217, 190-200.
- Dewitte, O., Jones, A., Spaargaren, O., Breuning-Madsen, H., Brossard, M., Dampha, A., Deckers, J., Gallali, T., Hallett, S., Jones, R., Kilasara, M., Le Roux, P., Michéli, E., Montanarella, L., Thiombiano, L., Van Ranst, E., Yemefack, M., Zougmore, R., 2013. Harmonisation of the soil map of Africa at the continental scale. *Geoderma* 211, 138–153.
- Dufréchu, G., Grandjean, G., Bourguignon, A., 2015. Geometrical analysis of laboratory soil spectra in the short-wave infrared domain: Clay composition and estimation of the swelling potential. *Geoderma* 243–244, 92–107.
- Eberhardt, D.N., Vendrame, P.R.S., Becquer, T., Guimarães, M.F., 2008. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 32, 1009–1016.

- Farmer, V.C., Russell, J.D., 1964. The infra-red spectra of layer silicates. *Spectroc. Acta* 20, 1149–1173.
- IUSS Working Group WRB, 2014. World reference base for soil resources 2014 International soil classification system. *World Soil Resources Reports* 106, 1-203.
- Janik, L.J., Merry, R.H., Skjemstad, J.O., 1998. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? *Aust. J. Exp. Agric.* 38, 681–696.
- Jeanroy, E., Rajot, J.L., Pillon, P., Herbillon, A.J., 1991. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma* 50, 79–94.
- Konrad, F., Stalder, R., Tessadri, R., 2015. Quantitative phase analysis of lateritic bauxite with NIR-spectroscopy. *Miner. Eng.* 77, 117–120.
- Madari, B.E., Reeves III, J.B., Coelho, M.R., Machado, P.L.O.A., De-Polli, H., Coelho, R.M., Benites, V.M., Souza, L.F., McCarty, G.W., 2005. Mid- and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian national soil collection. *Spectrosc. Lett.* 38, 721–740.
- Madeira, J., Bédidi, A., Pouget, M., Cerville, B., Flay, N., 1995. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* 321, 119-128.
- Mairura, F.S., Mugendi, D.N., Mwanje, J.I., Ramisch, J.J., Mbugua, P.K., Chianu, J.N. 2007. Integrating scientific and farmers' evaluation of soil quality indicators in Central Kenya. *Geoderma* 139, 134-143.
- Malley, D.F., Martin, P.D., Ben-Dor, E., 2004. Application in analysis of soils. *Near-infrared Spectrosc. Agric.* 26, 729–784.
- Mehra, O.P., Jackson, M., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min.* 7, 317–327.
- Melfi, A.J., Pedro, G., Volkoff, B., 1979. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 3, 47–54.
- Minasny, B., Hartemink, A.E., 2011. Predicting soil properties in the tropics. *Earth-Sci. Rev.* 106, 52–62.
- Móron, A., Cozzolino, D., 2003. Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. *J. Near Infrared Spectrosc.* 11, 145–154.
- Nocita, M., Stevens, A., Van Wesemael, B., Aitkenhead, M., Bachmann, M., Barthès, B., Ben Dor, E., Brown, D.J., Clairotte, M., Csorba, A., Dardenne, P., Demattê, J. A. M., Genot, V., Guerrero, C., Knadel, M., Montanarella, L., Noon, C., Ramirez-Lopez, L., Robertson, J., Sakai, H., Soriano-Disla, J.M., Shepherd, K.D., Stenberg, B., Towett, E.K., Vargas, R., Wetterlind, J., 2015. Soil spectroscopy: an alternative to wet chemistry for soil monitoring. *Adv. Agron.* 132, 139–159.
- Nziguheba, G., Zingore, S., Kihara, J., Merckx, R., Njoroge, S., Otinga, A., Vandamme, E., Vanlauwe, B., 2015. Phosphorus in smallholder farming systems of sub-Saharan Africa : implications for agricultural intensification. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 1-20. (On Line - DOI 10.1007/s10705-015-9729-y)
- Post, J.L., Noble, P.N., 1993. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. *Clays Clay Min.* 41, 639–644.
- R Core Team, 2015. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Reatto, A., Bruand, A., Martins, E.S., Muller, F., Silva, E.M., Carvalho, O.A., Brossard, M., 2008. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. *C. R. Geosci.* 340, 741–748.
- Reatto, A., Bruand, A., Martins, E.S., Muller, F., Silva, E.M., Carvalho, O.A., Brossard, M., Richard, G., 2009. Development and origin of the microgranular structure in latosols of the Brazilian Central Plateau: significance of texture, mineralogy, and biological activity. *Catena* 76, 122–134.
- Reeves III, J., McCarty, G., Mimmo, T., 2002. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils. *Environ. Pollut.* 116, 277–284.
- Roederer, P., 1971. Les sols de Madagascar. *Sciences de la Terre, Pédologie*, 5. ORSTOM, Tananarive.
- Santana, D.P., 1984. Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais, State, Brasil. Ph. D. Thesis. Purdue University, West Lafayette. 129 pp.

- Schaefer, C.E.G.R., Fabris, J.D., Ker, J.C., 2008. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Min.* 43, 137–154.
- Shepherd, K.D., Walsh, M.G., 2002. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 988.
- Soriano-Disla, J.M., Janik, L.J., Viscarra Rossel, R.A., MacDonald, L.M., McLaughlin, M.J., 2014. The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties. *Appl. Spectrosc. Rev.* 49, 139–186.
- Stenberg, B., Viscarra Rossel, R.A., Mouazen, A.M., Wetterlind, J., 2010. Chapter five - visible and near infrared spectroscopy in soil science. *Adv. Agron.* 107, 163-215.
- Summers, D., Lewis, M., Ostendorf, B., Chittleborough, D., 2011. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. *Ecol. Indic.* 11, 123–131.
- Vendrame, P.R.S., Brito, O.R., Martins, E.S., Quantin, C., Guimarães, M.F., Becquer, T., 2013. Acidity control in Latosols under long-term pastures in the Cerrado region, Brazil. *Soil Res.* 51, 253–261.
- Vendrame, P.R.S., Marchão, R.L., Brunet, D., Becquer, T., 2012. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 743–753.
- Viscarra Rossel, R.A., 2011. Fine-resolution multiscale mapping of clay minerals in Australian soils measured with near infrared spectra. *J. Geophys. Res.* 116, 1–15.
- Viscarra Rossel, R.A., Cattle, S.R., Ortega, A., Fouad, Y., 2009. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. *Geoderma* 150, 253–266.
- Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N., McBratney, A.B., 2006a. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* 137, 70–82.
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., Skjemstad, J.O., 2006b. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131, 59–75.
- White, J.L., Roth, C.B., 1986. Infrared spectrometry, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, 2nd edition. ASA and SSSA, Madison, pp. 291-330.

Chapitre 4 Prédiction de la sorption et de la disponibilité de P des sols ferrallitiques par la spectrométrie infrarouge

Synthèse

La population mondiale est estimée à 9 milliards vers 2050 (UNPP, 2008). Selon la FAO (FAO, 2009), la production agricole mondiale devra augmenter de 70% à cette date pour subvenir aux besoins de cette population grandissante. En Afrique sub-saharienne, il y a un besoin particulièrement important d'augmenter la production agricole qui est généralement faible comparée à la croissance démographique (Collomb, 1999). Cette production agricole insuffisante est liée principalement à la dégradation du sol et à la pression démographique (Drechsel *et al.*, 2001). A Madagascar, le problème de malnutrition touche encore 35% de la population avec une grande prévalence dans les milieux ruraux (FAO, 2009) alors que les terres arables ne représentent qu'environ 20% de la superficie du pays (Rakotondravelo, 2003). Le riz (*Oriza sativa*) occupe une place fondamentale dans la culture de la population. La riziculture malgache est limitée par le manque de plaines agricoles cultivables et de bas-fonds utilisables pour la riziculture irriguée. Le développement du riz pluvial sur *tanety*, les collines ferrallitiques, peut pallier ce problème d'insuffisance des bas-fonds. Cependant, la productivité du riz pluvial est encore faible, de l'ordre de 0,8 à 1 t ha⁻¹ à Madagascar (UPDR/FAO, 2001). Le P et le N sont parmi les facteurs limitants à la fois pour la riziculture irriguée et pluviale (Rabeharisoa, 2004; Rabeharisoa *et al.*, 2012). Les sols des *tanety* sont généralement des Ferralsols, avec une faible teneur en matière organique et en P phytodisponible, qui est la quantité d'ions phosphate en solution susceptible d'être prélevée par la plante. Les formes minérales du phosphore sont associées aux minéraux argileux, comme la kaolinite, et plus particulièrement aux oxydes et hydroxydes de fer (goethite et hématite) et d'aluminium (gibbsite), ce qui réduit fortement leur disponibilité limitant fortement la production agricole. Or, pour pouvoir augmenter la production agricole sur les *tanety*, il est impératif d'augmenter la disponibilité du phosphore. Par ailleurs, la matière organique et le pH des sols régulent l'adsorption des ions phosphates en modifiant la charge de surface des sols ou, dans le cas des anions organiques, par compétition avec les ions phosphates pour être adsorbés sur les charges de surface des sols (Frossard *et al.*, 1995).

Face aux coûts des analyses en laboratoire, ce chapitre vise à proposer des méthodes alternatives, rapides et peu coûteuses, pour prédire la disponibilité et la sorption de P du sol. L'utilisation de la spectrométrie infrarouge (proche et moyen infrarouge ou NIRS – MIRS) pour prédire et modéliser la composition minéralogique (kaolinite, gibbsite, goethite, hématite, oxyde de Fe et d'Al) (Chapitre 2) et les propriétés physico-chimiques des sols (pH, carbone, texture) pourrait être une alternative.

Ce chapitre présente alors une application des modèles chimiométriques de la prédiction

des constituants minéraux (Kt, Gb et $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$) (Chapitre 2) ou organiques (C), ou de la texture (argiles, limons, sables) des sols, pour la prédiction de la disponibilité et de la sorption de P à partir d'une fonction pédotransfert.

L'amélioration de la production agricole passe par la mise au point de systèmes de culture comme ceux actuellement en cours de développement et basés sur l'agriculture de conservation (Seguy *et al.*, 2006; FAO, 2008), afin de développer des approches intégrées pour améliorer la disponibilité des éléments nutritifs et la fertilité des sols (Frossard *et al.*, 2009; Vanlauwe *et al.*, 2006). Mais pour pouvoir répondre à ces objectifs, une meilleure connaissance des sols, de leurs constituants, de leurs propriétés physico-chimiques, d'indices permettant de caractériser leur qualité est également indispensable. La détermination des constituants des sols et de leur influence sur la sorption de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar à partir de méthodes spectrales est alors importante pour une meilleure gestion du P par les agriculteurs. Ce chapitre présente donc un grand intérêt pour le développement de l'agriculture malgache.

Article à soumettre à Geoderma en septembre 2017.

Prediction of phosphorus buffering index and phosphorus availability in soils in Madagascar

Henintsoa V. Ramarosan^{a,b}, Thierry Becquer^c, Didier Blavet^c, Hery Razafimahatratra^{b,d}, Jean Larvy Delarivière^c, Pedro R.S. Vendrame^e, Robélio L. Marchão^f, Tantely Razafimbelo^{b,d}, Amos F.M. Rakotondrazafy^a.

^a Université d'Antananarivo, Département des Sciences de la Terre, BP 906, 101 Antananarivo, Madagascar.

^b Université d'Antananarivo, Laboratoire des RadioIsotopes, BP 3383, Route d'Andraisoro, 101 Antananarivo, Madagascar.

^c IRD, UMR Eco&Sols, CIRAD-INRA-SupAgro, 2 place Viala, 34060 Montpellier Cedex 2, France.

^d Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, BP 175, 101 Antananarivo, Madagascar.

^e Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Geociências, CP 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

^f Embrapa Cerrados, CP 08223, 73301-970 Planaltina, DF, Brazil

Address for editorial correspondence:

Dr Thierry BECQUER

IRD (Institut de recherche pour le développement)

UMR 210 Eco&Sols (Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des Sols & des Agroécosystèmes).

2 place Viala, F-34060 Montpellier Cedex 2, France

E-mail: thierry.becquer@ird.fr

Highlights

- Chemometric methods failed to predict available P in this study.
- NIRS and MIRS allowed estimating a P buffering index (PBI).
- PBI was estimated from NIRS and MIRS predictions of Al/Fe oxides and sand contents.

Abstract

The development of techniques for the rapid, inexpensive and accurate determination of the phosphorus (P) buffer index (PBI) in soils is important for P management in highly weathered tropical soils. In this study, the applicability of near- and mid-infrared reflectance spectroscopy (NIRS and MIRS) as tools for estimating P availability and PBI was assessed over a wide range of highly weathered soils in Madagascar. The predictions were based on chemometric methods using multivariate calibration models with partial least squares (PLS) regressions, and pedotransfer functions (PTF). Chemometric methods failed to predict available P (P_{resin}). However, a P buffer index, determined as the P remaining in solution (P_{rem}), was estimated with low accuracy with both NIRS and MIRS ($R^2_{\text{cv}} = 0.70 - 0.73$; $R^2_{\text{v}} = 0.50 - 0.53$). The PTF showed that the PBI was well explained by iron oxide, gibbsite and sand contents, all of these compounds being well predicted by NIRS or MIRS ($R^2_{\text{v}} > 0.70$). These results indicate that NIRS and MIRS can be helpful for a rapid estimate of PBI of highly weathered ferrallitic soils.

Keywords: Diffuse reflectance spectroscopy; Chemometrics; Pedotransfer functions; Phosphorus sorption; Soil mineral composition; Highly weathered tropical soils.

1 Introduction

Phosphorus (P) is one of the main growth limiting nutrients for plants. The lack of adequate levels of available P in soils is one of the major constraints for crop production in tropical soils, e.g. in Madagascar (Rabeharisoa *et al.*, 2012). Consequently, crop yields remain low and far below their potential. Soil P deficiency may be due to the low P-status of the parent material, soil weathering, mismanagement through imbalance between nutrient input and export by harvested products and loss of P, e.g. through soil erosion. Moreover, many tropical soils are marked by a high P-fixing capacity. These soils have a predominance of 1:1 clay minerals, like kaolinite, and iron (Fe) and aluminium (Al) oxides. These minerals have a particularly strong affinity for the phosphate ion (Frossard *et al.*, 1995; Gérard, 2016). Whereas the demand for P is predicted to increase by 50-100% by 2050 to meet increasing

nutritional demand, phosphate reserves will be depleted in 50–100 years (Cordell *et al.*, 2009). Although this pessimistic view is not shared by all (Ulrich and Frossard, 2014), corrective fertilization of soils with large amounts of phosphate fertilizers is not feasible in most African countries. Thus, improving P use efficiency in highly weathered P-sorbing tropical soils is of great concern.

There are a number of standard chemical methods for the determination of available soil P (e.g., Bray, Mehlich, Olsen; see van Raij, 1998, and references cited therein). In many countries, recommendations for fertilizer P application are based on such P availability index. Phosphorus sorption or desorption methods have also been used for measuring fast and reversible P sorption (McGechan, 2002). According to Barrow (1978), the measurement of adsorption is also useful to predict the amount of fertilizer needed for plant growth. Desorption of soil P by anion-exchange resins mimic the process of P uptake by plant roots, which makes this method one of the most applied methods to assess plant-available P (McGechan, 2002). The P sorption in soils has traditionally been evaluated by the P buffer capacity (PBC; Ozanne 1980), i.e. determined as the slope of P sorption curve, which provides a useful tool for improved management of P in agricultural systems (Bolland *et al.*, 1996; Burkitt *et al.*, 2006). A simple, single-addition P-buffering index (PBI) was successfully developed as a surrogate of PBC in Australian and Brazilian soils (Burkitt *et al.*, 2002; Alves and Lavorenti, 2004).

Since a few years, Near and Mid Infrared Spectrometry (NIRS and MIRS) have been used extensively for the prediction of various soil properties (Viscarra Rossel *et al.*, 2006; Cécillon *et al.*, 2009; Soriano-Disla *et al.*, 2014). Various studies focus on the determination of the potentially available P fractions or on the ability of soil to bind P (P sorption). With a few exceptions of soil sets representing special or unusual conditions, most predictions of extractable P in soils resulted either in low R^2 values (0.5–0.7) or were considered to be completely unreliable ($R^2 < 0.50$) (Soriano-Disla *et al.*, 2014; Kruse *et al.*, 2015). However, some successful models for South African and Australian soils were reported for PBI by using NIR or MIR spectroscopy, with prediction R^2 values ranging from 0.69 to 0.87 (see Forrester *et al.*, 2015). Success in predictions of P sorption by infrared spectroscopy may be attributed to the response of the infrared spectra to the soil components in the soil matrix that present a great affinity for phosphate anions (i.e., certain minerals such as Al- and Fe-oxyhydroxydes and carbonates and SOM/Al complexes) (Soriano-Disla *et al.*, 2014).

According to Minasny *et al.* (2009), P adsorption capacity can be predicted from clay content, pH and soil colour, using pedotransfer function. Aluminium and iron oxide fractions,

such as oxalate-extractable aluminium and iron and dithionite-extractable iron (Borggaard *et al.*, 2004), have also been found to be useful predictors. As the predictions of soil minerals using spectral methods have been found to be effective in highly weathered tropical soils (Vendrame *et al.*, 2012), NIR and MIR spectrometry can be useful tools to predict some of the mineralogical properties of the soils and use them in PTF.

The main objective of this study was to investigate the use of NIR and MIR spectroscopy to predict desorption of soil P, using anion-exchange resins (P_{resin}), and sorption of soil P, using single-addition P-buffering index (PBI), over a wide range of highly weathered soils in Madagascar. We also built pedotransfer functions (PTF) for predicting PBI and compared the usefulness of applying spectrally predicted soil parameters in the PTF, compared to those determined by standard chemical methods.

2 Materials and methods

2.1 Study sites

The study areas were located in different sites in Madagascar, corresponding mainly to the crystalline basement of the island (Fig. 1.). This basement is formed of strongly metamorphosed Precambrian meta-sedimentary units and is intruded by various granitic, mafic and mafic-ultramafic rocks (Collins and Windley, 2002). The climate of the island is subtropical, characterized by a mean annual rainfall of more than 3000 mm along the east coast to less than 1000 mm in the south-east region, and varying from 1000 to 1800 mm in the highlands. The mean annual temperature depends largely on the altitude, being above 25°C on the coasts and below 20°C in the highlands.

The studied soils were classified as Ferralsols, Cambisols and Nitisols (IUSS Working Group WRB, 2015) and were mostly classified as ferralitic soils in the former French classification system (Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols; CPCS, 1967). The selection of the soils was based on field observations, i.e. the presence of a ferralitic horizon, resulting from long and intense weathering.

According to Bond *et al.* (2008), the central plateau of Madagascar is dominated by grasslands and savannas with, for example, *Aristida rufescens*, *Loudetia simplex*, *Trachypogon spicatus*, *Hyperthelia dissoluta*, *Ctenium concinnum*, whereas the west is dominated by herbaceous savannas represented by species like *Heteropogon contortus*, *Hyparrhenia spp.*, *Loudetia spp.*, *Themeda quadrivalvis*, *Panicum spp.*

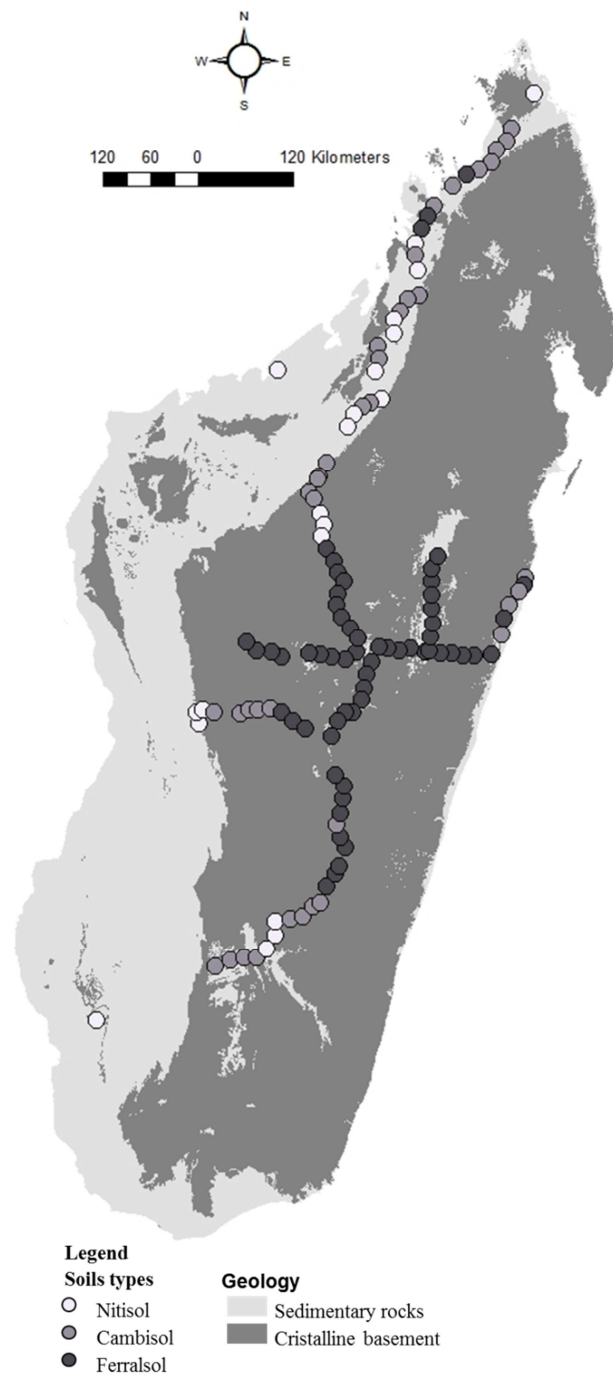


Figure 1. Sampling sites localization in Madagascar. The island is predominantly formed by strongly metamorphosed Precambrian meta-sedimentary units (crystalline basement) and Mesozoic sedimentary rocks.

2.2 Soil sampling and analysis

Soil samples were collected at 120 sites close to the main roads (Fig. 1.) at the top or upper third part of the hills. The sites selected were at least 100 m away from the road, and were relatively undisturbed by human activities, i.e. grasslands used by farmers for extensive grazing. At each of the 120 sites (Fig. 1.), composite samples were taken at 0-0.1, 0.1-0.2, 0.2-0.3, 0.5-0.6 and 0.8-0.9 m depth, using an auger (Edelman auger), resulting in 600 soil samples. The spectra of the 600 samples were acquired, and 148 of those were selected from all the five soil horizons, according to their spectral representativeness, and analyzed by reference methods.

For P_{resin} extraction, one 6-cm² strip of anion exchange membrane in bicarbonate form (Product 55164 2S; BDH Laboratory Supplies, Poole, England, anion exchange capacity: 0.037 cmol_c cm⁻²) were shaken with 2 g of soil and 30 mL of deionised water on an end-over-end shaker at 25°C for 16 h. The resin strip was removed and washed. The phosphate extracted by the resin was eluted by shaking for 30 mins with 30 mL 0.1 M NaCl / 0.1 M HCl. The PBI was determined after a single addition of 60 mg P L⁻¹ (as KH₂PO₄) in 0.01M CaCl₂ added at a 1:10 soil:solution ratio (Alvarez *et al.*, 2000). The suspensions were equilibrated by shaking in an end-over-end shaker at 25°C for 16 h. After equilibrium, P remaining in solution (P_{rem}) was determined. Total soil P (P_{total}) was determined after digestion of 0.1 g of soil with 2 mL HClO₄ at 205°C during 2 h. The extracted orthophosphate was determined spectrophotometrically using the blue molybdate-ascorbic acid method.

Total C was analysed by dry combustion in a LECO model CHN 600 (Leco Corp., St Joseph, MI, USA). The soil pH was measured in distilled water (pH_{water}) using a 1:2.5 (mass) soil:solution ratio. The particle size distribution was determined with the pipette method after dispersing with 1 M NaOH.

Iron oxides were dissolved using the citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) deferrification method of Mehra and Jackson (1960). The Fe₂O₃_{CBD} content represents the amount of free iron oxides components of soils. The kaolinite (Kt), gibbsite (Gb), goethite (Gt) and hematite (Hm) contents were computed according to the methodology of Reatto *et al.* (2008) after digestion with sulphuric acid (SA) (1:1 distilled water / conc. H₂SO₄ volume ratio) (see Reatto *et al.*, 2008; Vendrame *et al.*, 2012; Ramarosan *et al.*, 2016, for details).

2.3 NIR and MIR spectrometry

The reflectance of the soil samples was determined in the near-infrared region using a Foss NIRSystems 5000 spectrophotometer (Silver Spring, MD, USA) and in the mid-infrared

region using a Nicolet 6700 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific Instruments, Madison, WI, USA). For NIR spectrometry, approximately 5 g of finely ground soil (< 200 μm) was packed into a 5-cm diameter ring cup with a quartz window. The ring cup was subsequently placed into the spectrometer, and scanned in the 1100 to 2498 nm range with a resolution of 2 nm. Each sample spectrum, averaged from 15 spectra, was recorded as the logarithm of the inverse of the reflectance (Log [1/R]). MIR analyses were subsequently performed on the same samples. The reflectance was measured over the range of 400-4000 cm^{-1} (2500-25,000 nm) with a spectral resolution of 3.86 cm^{-1} . Data were analysed using the WinISI III– V 1.63e software (Foss NIR Systems/Tecator Infrasoft International, LLC, Silver Spring, MD, USA).

Multivariate calibration models were performed using modified partial least squares regression (mPLS) to link the spectra with the measured parameters. To build the NIR and MIR calibration models we selected the most accurate spectral pre-processing techniques of the software: gap over which the derivative is calculated, ranging from 0 to 10; first smoothing over 1 to 10 data points; no second smoothing; full cross-validation; two passes for the number of outlier elimination ($T > 2.5$). In the pre-processing step, classical background correction methods were used, such as first derivative, second derivative, standard normal variate (SNV), multiplicative scatter correction (MSC), and detrending. SNV scales each spectrum to have a standard deviation of 1.0 to help reduce particle size effects. MSC is a processing step that attempts to account for scaling and offset (baseline) effects. Detrend removes the linear or curvilinear trend of each spectrum. The notation of the pre-processing included the pre-treatment (NONE, MSC, SNV, SNVD, DETREND) and four successive numbers corresponding to the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively), the number of point gap (0, 4, 5, 10), the number of point for first smoothing (1, 4, 5, 10), and the number of point for second smoothing (always 1).

The performance of the calibration model was assessed using the coefficient of determination of cross validation (R^2_{cv}) and the ratio of performance to deviation (RPD_{cv}), which is the ratio of standard deviation to the standard error of cross validation (SECV), and was considered acceptable for $\text{RPD}_{cv} > 2$, and $R^2_{cv} > 0.75$ (Chang *et al.*, 2001; Malley *et al.*, 2004). The prediction accuracy of the model was evaluated on the validation subset (which had not been used for model development), using the validation R^2_v and RPD_v .

For kaolinite and gibbsite, we analysed specific diagnostic absorption peaks situated in the NIR range at around 2205 nm for kaolinite and 2265 nm for gibbsite (Madeira *et al.*, 1995). According to Ramaroson *et al.* (2016), we used the 2150 to 2350 nm range of the spectrum.

The first derivative was used to reduce baseline variation and enhance spectral features (Reeves *et al.*, 2002). The heights of the derivative peaks were calculated as follows (see Ramarosan *et al.* (2016), for details):

$$I_{Kt} = P1 - P2 \quad (5)$$

$$I_{Gb} = P3 - P2^* \quad (6)$$

where I_{Kt} and I_{Gb} are the first derivatives of absorption intensities of kaolinite and gibbsite, respectively, P1 and P3 the maximum intensities of kaolinite and gibbsite peaks, respectively, and P2 the minimum variation of reflectance between P1 and P3, situated between 2234 and 2248 nm and P2*, the intersection point of the derivative spectra, situated between 2256 and 2268 nm.

Linear or polynomial regressions were used to build the models relating kaolinite or gibbsite contents with their respective absorption intensities. A first regression model provided a prediction interval ($p = 0.90$). The samples outside this prediction interval were removed. The final regression model was built on the basis of the remaining samples and we computed the coefficient of determination (R^2), the standard error (SE) and the p-value. The data processing was performed by R software (R Core Team, 2015).

2.4 Calibration of pedotransfer functions

Pedotransfer functions were built for the prediction of P_{resin} and P_{rem} as a function of mineralogical and physico-chemical soil properties. Stepwise multiple linear regression analysis were carried out with the R software (R Core Team, 2015) for establishing a function in which P_{resin} or P_{rem} were dependent variables on the other determined soil properties as independent variables. PTF models were built to relate P_{resin} and P_{rem} i) to the chemically measured mineralogical and physico-chemical covariates and ii) to the mineralogical and physico-chemical covariates predicted by NIR or MIR spectrometry (except pH_{water}).

3 Results

3.1 Reference soil analysis

The mean values, standard deviation and variation range are shown in Table 1 for mineralogical characteristics, particle size distribution and chemical characteristics of the soils. A large variability was observed in the studied soils. Kaolinite was the dominant mineral of the clay fraction ($305 \pm 148 \text{ g kg}^{-1}$) followed by gibbsite ($98 \pm 131 \text{ g kg}^{-1}$) (Table 1). Crystalline iron oxides, estimated by CBD extraction ($Fe_2O_3_{CBD}$), amounted to $43 \pm 31 \text{ g kg}^{-1}$ (Table 1). The most common textural classes among all soil samples were coarse-loam to

clay. The clay content ranged from 1 to 766 g kg⁻¹ with a mean of 331 g kg⁻¹. The silt and sand means were 212 and 456 g kg⁻¹, respectively. These values are quite similar to those of Grinand *et al.* (2009) who found 300, 161 and 517 g kg⁻¹ for clay, silt and sand, respectively, for a large data base (618 samples) of soils from Madagascar. The total C content of the soils varied from 1.2 to 85.5 g kg⁻¹, with mean values of 14.1 g kg⁻¹, also very close to those of Grinand *et al.* (2009), i.e. 11.8 ± 7.2 g kg⁻¹. The soils were generally acidic, with a mean pH_{water} of 5.5 ± 0.6.

The total (P total), available (P res) and remaining (P rem) P contents varied considerably among samples (Table 1), with ranges of 13-1955, 0-4.4 and 1.2-47.4 g kg⁻¹, respectively. The means for P_{tot}, P_{resin}, and P_{rem} were 372 ± 319, 0.8 ± 0.9, and 23.0 ± 9.5 mg kg⁻¹, respectively.

Table 1. Summary statistics for constituents and physico-chemical properties of the ferrallitic soils studied.

Constituent	Unit	min	max	mean	SD	median
Kt	g kg ⁻¹	13.3	676.3	304.7	147.9	288.3
Gb	g kg ⁻¹	0.0	456.2	109.9	116.9	83.8
Fe ₂ O ₃ CBD	g kg ⁻¹	0.0	181.4	42.8	30.6	37.5
Clay	g kg ⁻¹	1.4	766.1	331.4	151.9	340.3
Silt	g kg ⁻¹	20.2	566.0	212.2	117.5	186.6
Sand	g kg ⁻¹	42.6	901.6	456.4	196.1	443.0
C	g kg ⁻¹	1.2	85.5	14.1	12.9	10.3
pH _{water}		2.4	7.1	5.5	0.6	5.5
P _{tot}	mg kg ⁻¹	12.7	1955.4	371.8	319.1	259.0
P _{resin}	mg kg ⁻¹	0.0	4.4	0.8	0.9	0.4
P _{rem}	mg kg ⁻¹	1.2	47.4	23.0	9.5	22.7

3.2 NIR and MIR prediction of soil variables through chemometric approach

The predictions of phosphorus of soils using both NIR and MIR spectrometry based on multivariate regression through principal components and partial least squares approaches were poorly effective (Table 2). Only P_{rem} was satisfactorily calibrated, according to the classification of Chang *et al.* (2001) and Malley *et al.* (2004), with R²_{cv} = 0.70 and 0.73, and RPD_{cv} = 1.8 and 1.9, respectively, for NIR and MIR spectrometry. However, the R²_v were lower (0.50-0.53) which limits the possibility to make a prediction. The predictions of P_{resin} and P_{tot} were completely unsatisfactory (R²_v < 0.40).

Calibration and validation statistics of physico-chemical and mineralogical soil properties, using mPLS methods on NIRS and MIRS spectra, were presented in Table 3. The accuracies of the prediction of the carbon content of the soils were considered successful using NIRS ($R^2_{cv} = 0.79$ and $RPD_{cv} = 2.1$) and excellent using MIRS ($R^2_{cv} = 0.85$ and $RPD_{cv} = 2.6$). For mineralogy and texture, most of the predictions resulted in low R^2 values (0.5–0.7), for both NIRS and MIRS. The best predictions were obtained for $Fe_2O_3_{CBD}$ with NIRS ($R^2_{cv} = 0.80$ and $RPD_{cv} = 2.2$) and sand ($R^2_{cv} = 0.66$ and $RPD_{cv} = 1.7$) with MIRS. The prediction of the main minerals of the soils, i.e. kaolinite and gibbsite, had R^2_c values between 0.5–0.6 and R^2_v still lower. The pH_{water} predictions were completely unreliable ($R^2_{cv} < 0.40$).

As the predictions of mineralogical properties of soils using chemometric methods were poorly effective (Table 3), we also used NIR calibration using the height of the second derivative of specific spectral peaks situated at nearly 2,205 nm for kaolinite and 2,265 nm for gibbsite. The relationships, obtained by polynomial regression, between gibbsite content and the height of the second derivative of gibbsite (I_{Gb}), and by linear regression between kaolinite content and the height of the second derivative of gibbsite (I_{Kt}) are shown in Figure 2. Coefficients of determination were satisfactory for gibbsite and kaolinite, with adjusted $R^2_{cv} = 0.71$ and 0.69, respectively (Fig. 2.). These coefficients were higher than R^2_{cv} values obtained for kaolinite and gibbsite (0.60) by partial least square regressions (Table 2). The results for the validation set were also very similar to those of the calibration set (Fig. 2.).

The PLS loadings of the soils spectra (Fig. 3.) were analyzed after the best pre-treatments made (Table 2), i.e. NONE 1441 for P_{resin} and P_{rem} with NIRS and SNV 1441 for P_{resin} and SNVD 0011 for P_{rem} with MIRS. For NIRS, the partial least square loading weights for the three first components showed high loadings at the same wavelengths: 1350-1550, 1850-1950 and 2100-2500 nm (Fig. 3a. and Fig. 3c.). The most specific spectral bands produced by the studied minerals in the near-infrared range were situated between 2,200 and 2,300 nm. The peak of kaolinite and gibbsite were detected at nearly 2,205 and 2,265 nm, respectively (Madeira *et al.*, 1995). The marked peak centered at 1,900 nm may be due to water absorption features, whereas gibbsite, kaolinite and water present multiple features centered at 1400 nm (Vicente and Souza Filho, 2011). For MIRS, the most influential regions for prediction appear to be in the range 400-2000 and 3300-3800 cm^{-1} . The 3300-3800 cm^{-1} range also corresponds to various specific peaks of kaolinite (3,620 and 3,695 cm^{-1}) and gibbsite (3,350, 3,400, 3,510 and 3,620 cm^{-1}) (Balan *et al.*, 2007). In the 400-2 000 cm^{-1} range it is not possible to detect highly specific loadings. Absorption peak of various minerals, including quartz (sand) was identified in this range. According to Kruse *et al.* (2015), certain absorption bands were also

characteristic for certain inorganic and organic P compounds, i.e. Al- and Fe-phosphate, humic P, phytic acid.

Table 2. Calibration and validation statistics of soil phosphorus properties, using NIRS and MIRS.

Constituent	Unit	preprocessing	Calibration set								Validation set							
			N	out	n1	Mean	SD	SECV	R ² _c	RPD _c	n2	Mean	SEP(c)	R ² _v	RPD _v	SD	Slope	Bias
NIRS																		
P _{tot}	mg kg ⁻¹	none 2441	104	4	100	318.0	236.1	184.8	0.38	1.3	42	424.4	295.8	0.32	1.2	163.4	1.1	84.8
P _{resin}	mg kg ⁻¹	none 1441	104	5	99	0.9	0.9	0.6	0.56	1.5	42	2.1	0.7	0.06	1.0	0.7	-3.3	1.4
P _{rem}	mg kg ⁻¹	none 1441	104	4	100	24.0	9.1	5.0	0.70	1.8	42	21.5	8.7	0.53	1.5	8.7	6.6	1.4
MIRS																		
P _{tot}	mg kg ⁻¹	none 1441	104	6	98	361.3	256.4	167.0	0.57	1.5	42	314.7	0.8	0.16	1.1	177.0	0.6	-29.9
P _{resin}	mg kg ⁻¹	snv 1441	104	8	96	0.7	0.8	0.6	0.43	1.3	42	1.0	6.4	0.36	1.3	0.8	0.7	0.0
P _{rem}	mg kg ⁻¹	snvd 0011	104	3	101	23.3	9.5	5.0	0.73	1.9	42	23.6	260.0	0.50	1.4	7.0	6.4	-1.1

none: without treatment / snv : Standard Normal Variate / snvd : Standard Normal Variate and Detrend / N : total nb of sample of calibration, out : nb of outlier, n1 : N – out, Mean of calibration: mean of prediction / SD : Standard deviation / SECV: Standard Error of Cross Validation / R²_c: Correlation of determination of SECV / RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV) / n2: number of validation set / Mean of validation : mean of measured value/ SEP(c): Standard Error of Prediction / R²_v: coefficient of determination of SEP / RPD_v: 1/[racine (1-R²)]

Table 3. Calibration and validation statistics of physico-chemical and mineralogical soil properties, using NIRS and MIRS.

Constituent	Unit	preprocessing	Calibration set								Validation set							
			N	out	n1	Mean	SD	SECV	R ² _c	RPD _c	n2	Mean	SEP(c)	R ² _v	RPD _v	SD	Slope	Bias
NIRS																		
Kt	g kg ⁻¹	None 2441	104	5	99	309.3	308.9	95.0	0.60	1.6	42	329.2	125.5	0.37	1.3	127.1	0.7	-28.0
Gb	g kg ⁻¹	None 0011	104	34	70	138.4	138.8	67.8	0.60	1.6	42	173.8	83.5	0.51	1.4	92.9	0.9	10.5
Fe ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	Msc 2551	104	9	95	36.9	37.0	11.8	0.80	2.2	42	50.9	21.3	0.63	1.6	27.2	1.0	1.4
C	g kg ⁻¹	none 1441	104	4	100	1.3	1.3	0.5	0.79	2.1	42	1.5	0.4	0.81	2.3	0.8	0.9	-0.2
Clay	g kg ⁻¹	None 0011	104	4	100	311.4	136.4	97.7	0.49	1.4	42	397.7	114.6	0.33	1.2	74.6	1.1	49.3
Silt	g kg ⁻¹	Snv 1441	104	3	101	214.9	127.2	99.0	0.39	1.3	42	208.0	132.4	0.02	1.0	99.9	0.1	-18.8
Sand	g kg ⁻¹	Snv 1441	104	4	100	480.1	182.5	127.9	0.58	1.5	42	431.6	143.7	0.40	1.3	133.1	0.9	-37.3
pH _{water}		snv 2441	104	4	100	5.46	0.4	0.3	0.37	1.3	42	5.5	0.7	0.27	1.2	0.3	1.5	0.2
MIRS																		
Kt	g kg ⁻¹	None 0011	104	6	98	298.9	140.1	90.3	0.59	1.6	41	312.3	126.4	0.30	1.2	93.1	0.9	8.5
Gb	g kg ⁻¹	None 0011	104	25	79	149.4	116.2	78.4	0.54	1.5	41	121.5	67.8	0.45	1.3	78.0	0.8	11.9
Fe ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	Detrend 1441	104	6	98	40.9	25.6	16.7	0.57	1.5	41	38.9	22.5	0.72	1.9	24.6	1.4	5.7
C	g kg ⁻¹	Snvd 1441	104	7	97	1.1	0.9	0.3	0.85	2.6	41	1.4	0.4	0.87	2.8	0.9	1.2	0.0
Clay	g kg ⁻¹	Snv 210101	104	6	98	349.4	131.1	87.3	0.56	1.5	41	334.4	117.5	0.55	1.5	105.6	1.2	6.2
Silt	g kg ⁻¹	Snv 2551	104	4	100	218.2	116.6	76.5	0.58	1.5	41	192.9	107.4	0.32	1.2	119.4	0.5	-39.6
Sand	g kg ⁻¹	Snv 0011	104	2	102	440.4	186.9	110.0	0.66	1.7	41	442.4	115.4	0.76	2.0	177.5	1.1	30.3
pH _{water}		Snvd 0011	104	7	97	5.5	0.4	0.4	0.24	1.1	41	5.4	0.5	0.38	1.3	0.3	1.2	0.1

none: without treatment / snv : Standard Normal Variate / snvd : Standard Normal Variate and Detrend / N : total nb of sample of calibration, out : nb of outlier, n1 : N – out, Mean of calibration: mean of prediction / SD : Standard deviation / SECV: Standard Error of Cross Validation / R²_c: Correlation of determination of SECV / RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV) / n2: number of validation set / Mean of validation : mean of measured value/ SEP (c): Standard Error of Prediction / R²_v: coefficient of determination of SEP / RPD_v: 1/[racine (1-R²)]

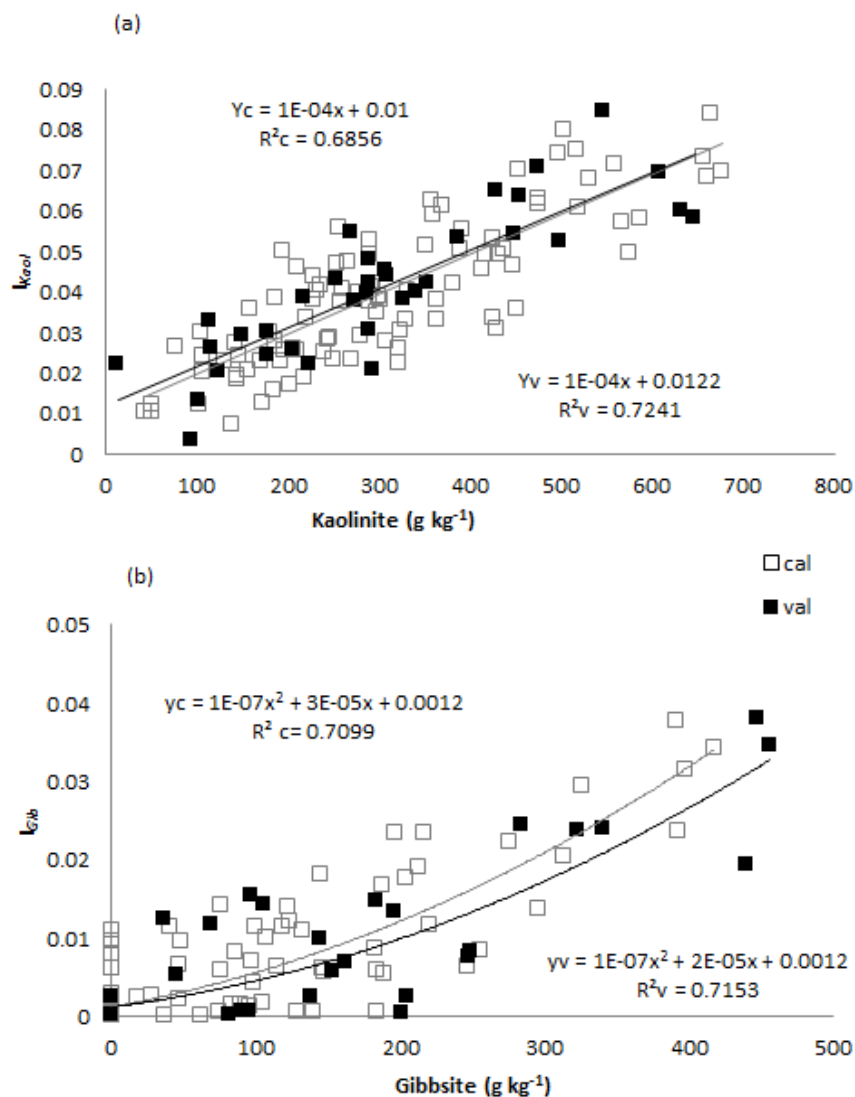


Figure 2. Correlation between absorption intensities of specific peaks for kaolinite (a) and gibbsite (b) and their contents analyzed by wet chemistry. I_{Kt} and I_{Gb} are the heights of the first derivatives of absorption peaks of kaolinite and gibbsite, respectively.

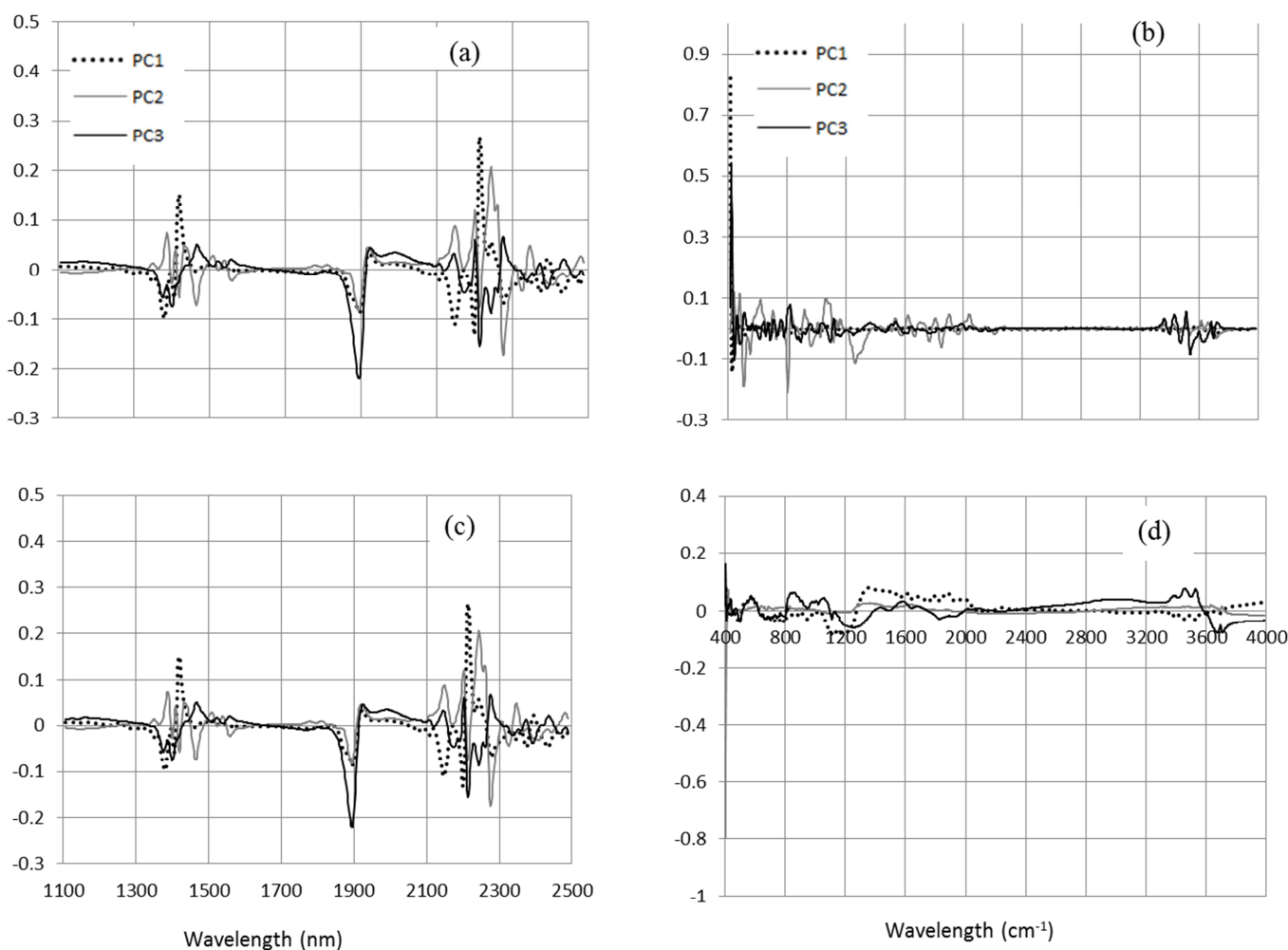


Figure 3. Partial least square loading weights for the PCA transformed NIR reflectance values after the best pre-treatments for the prediction of soil minerals: (a) NONE 1441 for Pres in NIRS; (b) SNV 1441 for Pres in MIRS; (c) SNV 1441 for P_{rem} in NIRS; (d) SNVD 0011 for P_{rem} in MIRS. NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate; SNVD : Standard Normal Variate and Detrend.

3.3 Development of a PTF for soil phosphorus using other soil variables prediction through chemometric approach

Simple regression statistics (Table 4) indicated a significant linear relationship between P_{rem} and C, clay, silt, sand, Fe₂O₃_CBDcbd and Gb, whereas pH_{water} and Kt were not significantly related to P_{rem}. Among the different soil properties, gibbsite content was the most closely and significantly correlated with P_{rem} ($r = -0.59$). The amount of crystallized oxides was also significantly correlated with P_{rem} ($r = -0.49$), however, the relationship with gibbsite was better than with iron oxides. Strong relationships between P_{rem} and the clay ($r = -0.53$) and sand ($r = 0.51$) contents were observed, with a negative coefficient for the former and a positive one for the latter. The clay fraction was highly correlated to gibbsite and iron oxide contents ($r = 0.35$ and 0.54 , respectively) which also had significant negative correlations with P_{rem}. The sand fraction behaved opposite to the clay fraction. The C content was negatively

correlated with P_{rem} , which was a surprising result, because organic matter is supposed to reduce phosphorus retention (Haynes and Mokolobate, 2001), and thus increase P_{rem} . Soil minerals (kaolinite, gibbsite, iron oxides) play a key role in the stabilization of organic matter (Kaiser and Guggenberger, 2003) and thus explain the significant correlation between C and Gb ($r = 0.24$). The chemical reaction of the soil (pH_{water}) does not seem to contribute much to the sorption of P, in line with the review paper of Gérard (2016), explaining that the binding capacity of Fe/Al oxides varies moderately in the pH range of Madagascar soils. Regression between P_{res} and soil properties showed that pH_{water} , silt and sand contents were the only significant variables (Table 4).

The multiple regression analyses developed are presented in Table 5, and illustrated graphically in Figure 4 for P_{rem} . For chemically analyzed variables, the strongest multiple regression ($P < 0.0001$) for P_{rem} included five factors (each significant at $\alpha = 0.05$), representing pH_{water} , texture and mineralogy variables (Eq. 1; Figure 4a). As expected, given their P sorption capacity, Fe/Al oxides (i.e. Gb and $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$) had a major effect on P_{rem} . The sand content (i.e. quartz), known for not having significant sorption capacity for P, counteracted the effects of Fe/Al oxides and was useful for the accurate prediction of P_{rem} . The pH_{water} , which was not correlated with P_{rem} (Table 4), was removed without a substantial reduction of the model efficiency (Eq 2). The C content had significant contributions (Eq 1), however, its inclusion in the model improved only the explanation of variability marginally (Eq 3, Figure 4b), presumably, because of collinearity of C with Al oxides ($r = 0.24$). The root-mean-square error (RMSE) was between 6.5 and 6.9 mg L^{-1} , depending on the models. A multiple regression equation was also obtained for P_{resin} ($R^2 = 0.42$, Eq. 4) using the same five factors than for P_{rem} , but the efficiency of the model was greatly reduced after removing pH_{water} and C content ($R^2 = 0.05$, Eq. 5). The goodness of fit of multiple regressions was lower for P_{resin} than for P_{rem} (Table 5).

We tested the same multiple regression analyses using the variables predicted with the PLS methods (carbon, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$, sand) and with the use of the intensity of the derivative of specific peaks (kaolinite, gibbsite). For pH_{water} we used measured values as it could not be predicted with spectral methods. For P_{rem} , the multiple regression equations were approximately of the same quality than those obtained with only the measured variables (Eq 7 to 8 in Table 5; Figure 4c). Moreover, the relationship between P_{rem} predicted with PTF using chemically measured data (Eq 3) and P_{rem} predicted with PTF using spectrally predicted data (Eq 8) were good (slope = 0.83; $R^2 = 0.74$) (Fig. 5.).

Table 4. Pearson coefficients and significance levels for correlation between physico-chemical and mineralogical soil properties and P_{rem} or P_{res} of the ferrallitic soils studied.

Variables	Unit	P_{rem} ($mg\ l^{-1}$)		P_{res} ($mg\ l^{-1}$)	
		Coefficient	Significance level	Coefficient	Significance level
Kt	$g\ kg^{-1}$	0.0277	0.7380	-0.050	0.5450
Gb	$g\ kg^{-1}$	-0.586	0.0000	-0.019	0.8230
$Fe_2O_3_{CBD}$	$g\ kg^{-1}$	-0.488	0.0000	-0.097	0.2430
pH_{water}		0.120	0.1470	0.482	0.0000
Clay	$g\ kg^{-1}$	-0.533	0.0000	0.010	0.9080
Silt	$g\ kg^{-1}$	-0.167	0.0423	0.260	0.0014
Sand	$g\ kg^{-1}$	0.507	0.0000	-0.167	0.0431
C	$g\ kg^{-1}$	-0.284	0.0005	-0.025	0.7600

Table 5. Best-fit multiple regression analyses for P_{rem} or P_{res} of the ferrallitic soils studied using chemically analyzed or values predicted using spectrometry (except pH).

Variables	Multiple regression equation	R^2_c	RMSE	
<i>Chemically analyzed variables</i>				
P_{rem}	$P_{rem} = 22.323 + 1.553pH_{water} - 0.127 C - 0.009Kt_{as} - 0.039 Gb_{cbd} - 0.065Fe_2O_3_{CBD} + 0.008 S$	0.52	6.49	Eq 1
	$P_{rem} = 25.775 - 0.13 C - 0.031 Gb_{cbd} - 0.062 Fe_2O_3_{CBD} + 0.012 S$	0.49	6.69	Eq 2
	$P_{rem} = 25.610 - 0.035 Gb_{cbd} - 0.072 Fe_2O_3_{CBD} + 0.010 S$	0.46	6.89	Eq 3
P_{res}	$P_{res} = - 0.208 + 0.053C - 0.001 Gb_{cbd} + 0.001S$	0.42	0.70	Eq 4
	$P_{res} = 0.284 + 0.001S$	0.05	0.90	Eq 5
<i>Spectrally predicted variables</i>				
P_{rem}	$P_{rem} = 20.787 + 1.285 pH_{water} - 0.290 C - 0.007 Kt_{as} - 0.029Gb_{cbd} - 0.105Fe_2O_3_{CBD} + 0.020 S$	0.50	6.61	Eq 6
	$P_{rem} = 24.897 - 0.261 C - 0.027 Gb_{cbd} - 0.099 Fe_2O_3_{CBD} + 0.019 S$	0.49	6.72	Eq 7
	$P_{rem} = 24.160 - 0.030 Gb - 0.111 Fe_2O_3_{CBD} + 0.015 S$	0.43	7.09	Eq 8
P_{res}	$P_{res} = 0.847 + 0.058 C - 0.001 Kt_{as} - 0.001 Gb_{cbd} - 0.007 Fe_2O_3_{CBD}$	0.41	0.71	Eq 9
	$P_{res} = 1.777 - 0.002 Kt_{as} - 0.001 Gb_{cbd} - 0.007 Fe_2O_3_{CBD}$	0.20	0.84	Eq 10

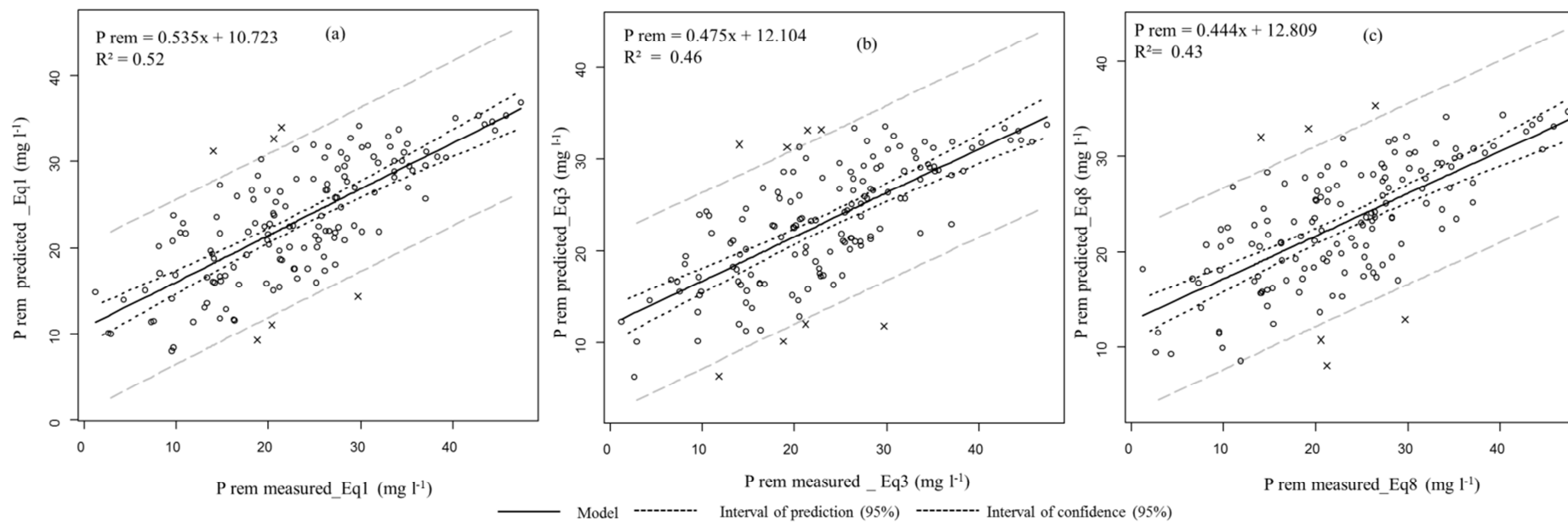


Figure 4. Relationships between the measured data and the predicted using the best-fit pedotransfert function (Eq 1, a), a simplified function without C and pH (Eq 3, b), a simplified function without C and pH (Eq 8, c).

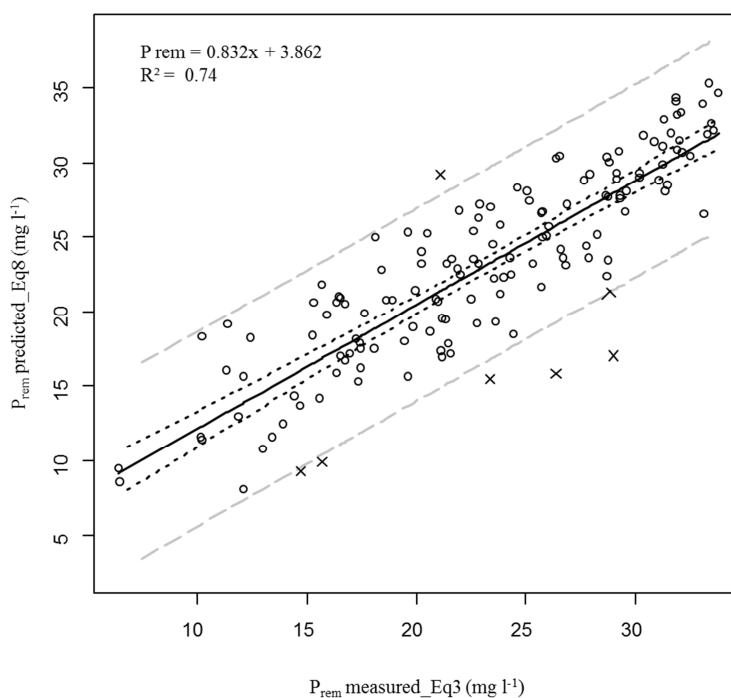


Figure 5. Relationships between the P_{rem} predicted with PTF using chemically measured data (Eq 3) and PTF using spectrally predicted data (Eq 8).

4 Discussion

4.1 Use of infrared spectroscopy to develop P availability indices with chemometric methods

Phosphorus is an essential nutrient required by crops in large amounts. Soil testing is one of the most cost-effective nutrient management tools available to farmers and crop advisers. Soil tests provide an index of the labile plant-available P by extracting a fraction of the P that is related to the yield response of crops (Fixen and Grove 1990).

Soriano-Disla *et al.* (2014) have recently reviewed the performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for the prediction of soil physical, chemical, and biological properties using multivariate chemometric regression modeling. For P availability indices, with few exceptions of soil sets representing special or unusual conditions, most predictions of extractable P in soils resulted either in low R^2_v values (0.5–0.7) or were considered to be completely unreliable ($R^2 < 0.50$). At regional or country scales, most of the results are unreliable with both NIRS (Chang *et al.*, 2001; Vendrame *et al.*, 2012) and MIRS (Shepherd and Walsh, 2002; Minasny *et al.*, 2009; Forrester *et al.*, 2015). An exception was reported by Morón and Cozzolino (2007) who found low accuracy prediction, using NIRS, for resin and Bray extractable P ($R_v^2 = 0.61$ and 0.58, respectively) for soils from Uruguay. Our

results, presenting even lower coefficients ($R_v^2 = 0.06$ for NIRS and 0.36 for MIRS), are comparable to the majority of studies conducted on a similar scale.

Sorption of P in the soil controls its chemical mobility and bioavailability (Hinsinger, 2001). The ability of soil to bind phosphorus (P sorption) can be also a useful index of P availability. Good predictions were reported in the study of Soriano-Disla *et al.* (2014) for P sorption with MIR (moderately successful predictions, median $R_v^2 = 0.83$). However, the number of studies and geographic area studied (i.e. west Australia) are very limited (Janik *et al.*, 2009; Minasny *et al.*, 2009; Forrester *et al.*, 2015). Studies using the Vis-NIR were less successful ($R_v^2 = 0.69$) (Cohen *et al.*, 2007). Our results showed lower accuracy prediction, with $R_v^2 = 0.53$ and 0.50 for NIRS and MIRS, respectively, than the reported studies. However, these predictions could be used as acceptable soil quality indices for evaluating soil quality or fertility by African farmers who have no access to the soil analysis due to high prices.

4.2 Use of PTF to relate P availability indices to soil properties

The extent to which a soil adsorbs P (buffering capacity or sorption capacity) differs widely among different soils. Factors controlling phosphate binding in soils have been the focus of research efforts in recent decades (e.g. McGechan and Lewis, 2002; Gérard, 2016). P sorption tends to be high in soils with high proportion of small-size particles such as clay and, hence, high specific surface area (McGechan and Lewis, 2002). Aluminium and iron oxides are considered as the main phosphate adsorbents in soils (Gérard, 2016 and references therein). Accordingly, close relationships were found between the amounts of adsorbed phosphate and certain aluminium and iron forms, which lead to the creation of pedotransfer functions for predicting adsorbed phosphate (Borggaard *et al.*, 2004). A substantial contribution of kaolinite to phosphate sorption have been also demonstrated recently (Gérard, 2016). The effect of pH and organic matter on phosphate sorption by clay minerals and Fe/Al oxides have been also extensively studied (Muljadi *et al.*, 1966; Haynes and Mokolobate, 2001).

Chemical properties that are related to the mineral and organic components can be predicted spectrometrically because of the interaction between the soil properties and the active soil components: organic matter, clay minerals and oxides (Minasny and Hartemink, 2011). Therefore, adsorption-desorption reactions, such as P availability or P sorption, can be predicted if quantitative mineralogy and chemical analysis of various properties are available. However, detailed mineralogical measurements and some specific analysis are expensive and

rarely made in soil surveys. There exist a few PTF that relates P sorption to aluminium and iron oxide contents (Borggaard *et al.*, 2004). Our results showed that, in addition to Fe/Al oxides, sand and carbon content are key parameters. These compounds have been predicted with a relatively good accuracy (Soriano Disla *et al.*, 2014). Demattê *et al.* (2006) and Vendrame *et al.* (2012) demonstrated the use of NIR spectroscopy for identifying major soil mineralogy in tropical Brazil. Numerous studies have reported accurate predictions of soil total C and N content (e.g. Madari *et al.*, 2005; Viscarra Rossel *et al.*, 2006; Brunet *et al.*, 2007). Accurate calibration for sand using MIRS or combined visible-NIR have been found, with R^2_v between 0.70 and 0.99 (Chang *et al.*, 2001; Schepherd and Walsh, 2002; Morón and Cozzolino, 2003; Madari *et al.*, 2006; Vendrame *et al.*, 2012).

Our results are in the range of most published results with reliable spectroscopy-based soil analysis for soil compounds used in our PTF, with R^2_v of 0.87 for C (with MIRS and PLS calibration); 0.76 for sand (MIRS-PLS); 0.72 for $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$ (MIRS-PLS); and 0.75 for gibbsite (NIRS, height of the first derivative of specific peak at 2,265 nm) (Table 3 and Figure 2.). The fit of multiple regression analyses for P_{rem} or P_{resin} , using data obtained by chemical analyses and predicted values through spectrometry, were similar (Table 5) and a good relationship between the PTFs obtained by the two approaches was shown for P_{rem} (Fig. 5.).

5 Conclusion

Highly weathered soils cover large areas in the tropics. The reactive minerals, i.e. clay minerals (kaolinite) and Al/Fe oxides (gibbsite, goethite, hematite), play a key role, together with organic matter, in the physico-chemical functioning of these soils, especially on P sorption. To overcome the widespread P deficiency in the agricultural soils of Sub-Saharan Africa and promote adequate soil P management, rapid and low cost soil testing for P availability or P sorption capacity are needed. While numerous studies have been conducted to quantify the soil organic matter with infrared spectral methods (see Soriano-Disla *et al.*, 2014), research on the prediction of P sorption capacity or P availability in soils using this approach is still scarce. Although these methods are ineffective in predicting available P (P_{resin}), we showed that reliable spectroscopy-based analyses of a P buffering index (P_{rem}) can be obtained with both NIR and MIR spectrometry using mPLS. The development of pedotransfer functions (PTF) based on carbon content, texture and mineralogical properties of soils predicted with chemometric methods is also useful for predicting P_{rem} and through that in the understanding of the effects of the most important soil components controlling P sorption. Therefore, the P sorption capacity of the soil can be predicted based on the amounts

of aluminium and iron oxides (gibbsite and $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$), that both increase P sorption, and the amount of sand, that counteract the effects of Fe/Al oxides. These soil components being fairly well predicted by IR-spectrometry, a rapid and low cost procedure for the estimation of P sorption capacity can be proposed. The hereby presented models represent encouraging results and foresee the need for similar studies on tropical soils in different environments to improve the method.

Acknowledgements

This research was supported by Agropolis Fondation (France) under the reference ID 1001-009 through the « Investissements d'avenir » programme (Labex Agro: ANR-10-LABX-0001-01) and by Agropolis Fondation and CAPES (Brazil) under the reference ID 1002-006. We would like to thank Dr. B. Madari, from Embrapa, Brazil, for her useful comments and revision of the text.

References

- Alves, M.E., Lavorenti, A., 2004. Remaining phosphorus and sodium fluoride pH in soils with different clay contents and clay mineralogies. *Pesqui. Agropecu. Bras.* 39, 241-246.
- Balan, E., Lazzeri, M., Mauri, F., Calas, G., 2007. Structure, reactivity and spectroscopic properties of minerals from lateritic soils: insights from *ab initio* calculations. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 870-881.
- Barrow, N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29, 447-462.
- Bolland, M.D.A., Gilkes, R.J., Brennan, R.F., Allen, D.G., 1996. Comparison of seven phosphorus sorption indices. *Soil Res.* 34, 81-89.
- Bond, W.J., Silander Jr, J.A., Ranaivonasy, J., Ratsirarson, J., 2008. The antiquity of Madagascar's grasslands and the rise of C4 grassy biomes. *J. Biogeogr.* 35, 1743-1758.
- Borggaard, O.K., Szilas, C., Gimsing, A.L., Rasmussen, L.H., 2004. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. *Geoderma* 118, 55-61.
- Brunet, D., Barthès, B.G., Chotte, J.L., Feller, C., 2007. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: effects of sample grinding and set heterogeneity. *Geoderma* 139, 106-117.
- Burkitt, L.L., Gourley, C.J.P., Hannah, M.C., Sale, P.W.G., 2006. Assessing alternative approaches to predicting soil phosphorus sorption. *Soil Use Manage.* 22, 325-333.
- Burkitt, L.L., Moody, P.W., Gourley, C.J.P., Hannah, M.C., 2002. A simple phosphorus buffering index for Australian soils. *Soil Res.* 40, 497-513.

- Cécillon, L., Barthès, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Génot, V., Hedde, M., Brun, J.J., 2009. Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Eur. J. Soil Sci.* 60, 770-784.
- Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh, C.R., 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 480-490.
- Cohen, M., Mylavarapu, R.S., Bogrekci, I., Lee, W.S., Clark, M.W., 2007. Reflectance spectroscopy for routine agronomic soil analyses. *Soil Sci.* 172, 469-485.
- Collins, A.S., Windley, B.F., 2002. The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana. *J. Geol.* 110, 325-339.
- Cordell, D., Drangert, J.O., White, S., 2009. The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Glob. Environ. Chang.* 19, 292-305.
- CPCS, 1967. Classification des sols. Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols, ENSA, Grignon.
- Demattê, J.A.M., Sousa, A.A., Alves, M.C., Nanni, M.R., Fiorio, P.R., Campos, R.C., 2006. Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing. *Geoderma* 135, 179-195.
- Fixen, P.E., Grove, J.H., 1990. Testing soils for phosphorus. In: Westerman, R.L., Baird, J.V., Christensen, N.W., Fixen, P.E., Whitney, D.A. (Eds.), *Soil testing and plant analysis*, Soil Science Society of America, Madison, pp 141-180.
- Forrester, S.T., Janik, L.J., Soriano-Disla, J.M., Mason, S., Burkitt, L., Moody, P., McLaughlin, M.J., 2015. Use of handheld mid-infrared spectroscopy and partial least-squares regression for the prediction of the phosphorus buffering index in Australian soils. *Soil Res.* 53, 67-80.
- Frossard, E., Brossard, M., Hedley, M.J., Metherell, A., 1995. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: Tiessen H. (Ed.), *Phosphorus in the global environment: transfers, cycles and management*, J. Wiley, Chichester, pp. 107-137.
- Gérard, F., 2016. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils - A myth revisited. *Geoderma* 262, 213-226.
- Grinand, C., Rajaonarivo, A., Bernoux, M., Pajot, V., Brossard, M., Razafimbelo, T., 2009. Estimation des stocks de carbone dans les sols de Madagascar. *Etude Gest. des Sols* 16, 23-34.
- Haynes, R.J., Mokolobate, M.S., 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 59, 47-63.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil* 237, 173-195.

- IUSS Working Group WRB, 2015. World reference base for soil resources 2014 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports 106, FAO, Rome.
- Janik, L.J., Forrester, S.T., Rawson, A., 2009. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* 97, 179-188.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 219-236.
- Kruse, J., Abraham, M., Amelung, W., Baum, C., Bol, R., Kühn, O., Lewandowski, H., Niederberger, J., Oelmann, Y., Rüger, C., Santner, J., Siebers, M., Siebers, N., Spohn, M., Vestergren, J., Vogts, A., Leinweber, P., 2015. Innovative methods in soil phosphorus research: A review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 178, 43-88.
- Madari, B.E., Reeves III, J.B., Coelho, M.R., Machado, P.L.O.A., De-Polli, H., Coelho, R.M., Benites, V.M., Souza, L.F., McCarty, G.W., 2005. Mid- and near-infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse set of soils from the Brazilian national soil collection. *Spectr. Lett.* 38, 721-740.
- Madari, B.E., Reeves III, J.B., Machado, P.L.O.A., Guimarães, C.M., Torres, E., McCarty, G.W., 2006. Mid-and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma* 136, 245-259.
- Madeira, J., Bedidi, A., Pouget, M., Cervelle, B., Flay, N., 1995. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in lateritic soils. *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* 321, 119-127.
- Malley, D.F., Martin, P.D., Ben-Dor, E., 2004. Application in analysis of soils. In: Roberts C.A. (Ed.), *Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*, Agronomy Monograph 44, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, pp. 729-784.
- McGechan, M.B., 2002. Sorption of phosphorus by soil, part 2: measurement methods, results and model parameter values. *Biosyst. Eng.* 82, 115-130.
- McGechan, M.B., Lewis, D.R., 2002. Sorption of phosphorus by soil, part 1: principles, equations and models. *Biosyst. Eng.* 82, 1-24.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317-327..
- Minasny, B., Hartemink, A.E., 2011. Predicting soil properties in the tropics. *Earth-Science Reviews* 106, 52-62.
- Minasny, B., Tranter, G., McBratney, A.B., Brough, D.M., Murphy, B.W., 2009. Regional transferability of mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic prediction for soil chemical properties. *Geoderma* 153, 155-162.
- Morón, A., Cozzolino, D., 2003. Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. *J. Near Infrared Spectrosc.* 11, 145-154.

- Morón, A., Cozzolino, D., 2007. Measurement of phosphorus in soils by near infrared reflectance spectroscopy: effect of reference method on calibration. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38, 1965-1974.
- Muljadi, D., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.* 17, 212-229.
- Ozanne, P.G., 1980. Phosphate nutrition of plants - a general treatise. In: Khasawneh, F.F., Sample, E.C., Kamprath, E.J. (Eds.), *The role of phosphorus in Agriculture*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, pp. 559-589.
- R Core Team, 2015. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Rabeharisoa, L., Razanakoto, O.R., Razafimanantsoa, M.P., Rakotoson, T., Amery, F., Smolders, E., 2012. Larger bioavailability of soil phosphorus for irrigated rice compared with rainfed rice in Madagascar: results from a soil and plant survey. *Soil Use Manage.* 28, 448-456.
- Ramaroson, H.V., Becquer, T., Oliveira, S.O., Razafimahatratra, H., Larvy-Delarivière, J., Blavet, D., Vendrame, P.R.S., Rabeharisoa, L., Rakotondrazafy, A.F.M., 2016. Mineralogical analysis of ferrallitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy. (Submitted to *Geoderma*)
- Reatto, A., Bruand, A., Martins, E.S., Muller, F., da Silva, E.M., de Carvalho, O.A., Brossard, M., 2008. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. *C. R. Geosci.* 340, 741-748.
- Reeves III, J., McCarty, G., Mimmo, T., 2002. The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils. *Environ. Pollut.* 116, 277-284.
- Shepherd, K.D., Walsh, M.G., 2002. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 988-998.
- Soriano-Disla, J.M., Janik, L.J., Viscarra Rossel, R.A., MacDonald, L.M., McLaughlin, M.J., 2014. The Performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties. *Appl. Spectrosc. Rev.* 49, 139-186.
- Ulrich A.E., Frossard, E., 2014. On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity. *Sci. Total Environ.* 490, 694-707.
- van Raij B., 1998. Bioavailable tests: alternatives to standard soil extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29, 1553-1570
- Vendrame, P.R.S., Marchão, R.L., Brunet, D., Becquer, T., 2012. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 743-753.
- Vicente L.E., Souza Filho C.R., 2011. Identification of mineral components in tropical soils using reflectance spectroscopy and advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer (ASTER) data. *Remote Sens. Environ.* 115, 1824-1836.

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.

Chapitre 5 Effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar et application du modèle chimiométrique de P_{rem} à l'échelle locale

1 Introduction

Le sol se forme sous l'influence de plusieurs facteurs tels que la roche mère, le climat, le temps, les organismes et la topographie, qui sont les facteurs de la pédogénèse selon Leveque (1976). La grande variabilité pédologique des sols résulte des interactions de ces divers facteurs, qui influencent la formation de différents profils (Baptista *et al.*, 2011). La connaissance des caractéristiques pédologiques des sols, de leur mode de formation, de leurs caractéristiques minéralogiques est d'une grande importance. Ces caractéristiques ont des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des sols, leurs potentialités nutritives et leurs fonctions biologiques. A Madagascar, comme partout dans le monde, la variabilité des sols est influencée par des facteurs climatiques et géologiques (Andriamasy, 2015). Dans le cas de Madagascar, où les sols peuvent être issus du socle cristallin, de formations sédimentaires ou de roches volcaniques (MEF, 2012), les effets de la roche mère dans des conditions climatiques diverses sur les caractéristiques des sols sont mal connus. Indirectement, les facteurs de la pédogénèse pourraient avoir une influence sur les caractéristiques physico-chimiques, les constituants des sols et aussi sur la dynamique des éléments nutritifs surtout le P.

Les sols ferrallitiques représentent une superficie de 274 561 km², soit environ 46,5% de la surface de Madagascar (Razafimahatratra, 2011). Les principales classes de sols ferrallitiques étudiées ici sont les ferralsols, les cambisols et les nitisols. Ils sont formés en climat chaud et humide et évoluent par suite d'une altération intense des roches mères. Les principales classes des roches mères étudiées ici sont les gneiss, granito-gneiss, granites, roches d'altération, roches carbonatées, roches mafiques et roches détritiques (Tucker *et al.*, 2012 ; Andriamasy, 2015). Selon l'intensité de l'altération et en fonction des processus d'érosion ou de rajeunissement qui affectent les sols, les caractéristiques pédologiques des sols varient, ce qui explique les trois classes de sols et les sept classes des roches observées. L'altération intense peut réduire la potentialité nutritive de ces sols, principalement le P, et induire une forte acidité, une augmentation de la concentration des oxydes de Fe et d'Al, des teneurs généralement faibles en matières organiques (Rabeharisoa, 2004). De nombreux facteurs conditionnent la disponibilité de P dans le sol, notamment les caractéristiques pédologiques (composition minéralogique, pH) (Chapitre 3), la nature de la roche mère ou du matériau parental et les conditions climatiques. Pour ce chapitre, ces facteurs vont être reliés à l'étude de la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar.

Cette étude porte sur les effets de la variabilité des caractéristiques pédologiques des sols ferrallitiques de Madagascar, c'est-à-dire la variabilité des teneurs des constituants

minéralogiques et organiques et des propriétés physico-chimiques, en particulier sur la rétention de P. Dans un contexte de faible disponibilité des terres et de faible utilisation d'intrants une bonne gestion des sols est d'autant plus nécessaire. Ceci nécessite une bonne connaissance des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols, notamment sur la sorption de P dans les sols ferrallitiques qui sont très fixateurs. Face aux coûts des analyses en laboratoire, notre recherche vise à proposer des méthodes alternatives, rapides et peu coûteuses, pour caractériser les sols. Par rapport à cette situation, notre recherche participe à l'utilisation de la spectrométrie infrarouge pour la caractérisation des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols.

Les Hautes Terres (zones des *tanety*) à l'échelle régionale, les parcelles agricoles de la zone du Moyen-Ouest et la partie Est de la Région du Vakinankaratra à l'échelle locale, font partie des zones étudiées. Une caractérisation des sols ferrallitiques recouvrant ces zones est nécessaire. Notre étude concerne l'« **Effet des facteurs pédogénèses sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar et l'application du modèle chimiométrique du P_{rem} à l'échelle locale** ». Elle tente de répondre à cette question : « *Quels sont les facteurs de la pédogénèse influençant la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar ?* ». Afin de répondre à cette question, des hypothèses de recherche ont été avancées :

Hypothèse 1 : est-ce que les analyses spectrales permettent de distinguer des groupes de sols ;

Hypothèse 2 : est-ce que ces groupes de sols sont caractérisés par des constituants et des propriétés physico-chimiques communes ;

Hypothèse 3 : est-ce que le P_{rem} est affecté par les constituants et les propriétés physico-chimiques caractéristiques de ces groupes de sols ;

Hypothèse 4 : est-ce qu'on peut appliquer à une échelle locale, les modèles développés pour P_{rem} à une échelle régionale.

Afin de vérifier ces hypothèses, les données quantitatives utilisées ici sont des données prédites issues de modèles chimiométriques (Chapitre 2 et 3). Ainsi, l'objectif principal est de mettre en relation l'étude de la rétention de P sur les caractéristiques des constituants (Chapitre 2) et les propriétés physico-chimiques des sols (Chapitre 3) en fonction des facteurs de la pédogénèse des sols ferrallitiques de Madagascar ; et d'appliquer le modèle chimiométrique de P à l'échelle locale, à des parcelles de groupement de paysans situées dans le Moyen Ouest d'une part et dans la partie Est de la Région du Vakinankaratra d'autre part.

Ces zones étaient suivies par le projet FABATROPIMED et le programme SCRiD³. Ces projets sont également conduits dans le cadre d'une collaboration entre le LRI, le Département des Sciences de la Terre, en partenariat avec l'UMR Eco&Sols (Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des sols & des Agro-écosystèmes) de l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD). Les travaux d'Andriamasy (2015) et de Ramananjahary (2016) ont servi de base analytique pour les travaux présentés dans ce chapitre.

2 Matériels et Méthodes

2.1 Zone d'étude et facteurs de la pédogénèse

* Zones d'études

La figure 1 présente les sites de prélèvement à l'échelle régionale (également les Chapitres 2 et 3). Les échantillons de sol utilisés ont été prélevés sur les 120 sites qui s'étendent depuis Antananarivo vers Ambatondrazaka (RN44), vers Tamatave à l'Est (RN2), au-delà de Fianarantsoa au Sud (RN7) et vers le Nord sur la route de Diégo-Suarez (RN6) (Figure 1). La distance entre les points de prélèvement est de 20 km, décalée de 100 m des zones de perturbations (culture,...) ou des routes nationales. Les sols prélevés sont situés sur les zones de *tanety*. Pour chaque profil, 5 profondeurs ont été prélevées : 0-10, 10-20, 20-30, 50-60, 80-90 cm. Des échantillons composites des répétitions ont été préparés pour chaque profondeur prélevée. Ces échantillons ont été ensuite séchés à l'air libre durant quelques jours. Enfin, ils ont été tamisés à 2 mm puis broyés à 0,2 mm. Pour la présente étude, les 120 échantillons composites de l'horizon de surface (0-10 cm de profondeur) ont été utilisés.

La figure 1(b et c) présentent les sites de prélèvement à l'échelle agricole, dans le Moyen Ouest et dans la partie Est de la Région du Vakinankaratra. L'étude porte sur 240 points d'échantillonnage. 64 échantillons ont été prélevés dans le Moyen Ouest, dans un réseau de parcelles paysannes, dans le cadre du projet FABATROPIMED. Les prélèvements ont été effectués entre 2013 et 2015 par Razafintsalama dans le cadre de son travail de thèse (en cours). Les échantillons de l'horizon 0-10 cm ont été utilisés pour cette étude. 176 échantillons ont été prélevés dans la partie Est de la Région du Vakinankaratra. La collecte des échantillons a été réalisée au cours de la saison culturale 2010-2011 dans le cadre d'une étude menée par le FOFIFA et le CIRAD. Des parcelles de riz pluvial ont été suivies en milieu paysan. Les prélèvements ont été réalisés, en février 2010, au début de la phase

³ Le programme SCRiD est un collectif pluridisciplinaire, issu de la collaboration entre le Fofifa, l'Université d'Antananarivo et le Cirad, dont le défi majeur porte sur l'augmentation durable de la production rizicole pluviale d'altitude, à Madagascar. (<http://www.dp-spad.org/recherche/programmes/scrid>)

reproductrice du riz, à l'aide d'un cylindre et d'une tarière manuelle. Les prélèvements ont été effectués sur l'horizon 0-30 cm. Notons que les effets des cultures sur la rétention de P ne vont pas être étudiés dans ce travail. Toutefois, les cultures n'ont reçu que des amendements organiques avec du fumier de ferme.

*Principaux facteurs de la pédogénèse influençant les sols

Les facteurs qui peuvent affecter les caractéristiques des sols de l'étude dont nous avons tenu compte sont : le type de sol, la roche mère, l'altitude et le climat (température et pluviométrie) (Tableau 1). Trois types de sols ont été distingués : des ferralsols, des cambisols et des nitisols, selon la classification FAO (IUSS Working Group WRB, 2014), l'ensemble de ces sols étant classé comme des sols ferrallitiques dans l'ancienne classification française (CPCS, 1967) (Razafimahatratra, 2011 ; Andriamasy, 2015). Sept groupes de roches mères ont été distingués : des gneiss, des granito-gneiss, des granites, des roches carbonatées, des roches détritiques, des roches d'altération et des roche mafique (Tucker, 2012 ; Andriamasy, 2015). Les facteurs climatiques, température et pluviométrie, ont été obtenus à partir des données de Razafimahatratra (2011) et subdivisés en quatre classes (T1 à T4 pour la température ; P1 à P4 pour la pluviométrie), correspondant aux quatre quartiles de la distribution de l'ensemble des données pour ces variables (Tableau 1). De même, l'altitude des points a été obtenue à partir des informations de Google Earth et aussi subdivisée en quatre classes (A1 à A4), correspondant aux quatre quartiles de cette variable.

Tableau 3. Classes de distribution des facteurs de la pédogénèse : pédologie, géologie, climat (température, pluviométrie) et altitude.

Sols	Roches mères	Altitude (en m)	Température (en °C)	Pluviométrie (en mm)
Ferralsol (Fer)	Gneiss (Gn)	12-81 (A1)	16,2-18,6 (T1)	612-1350 (P1)
Cambisol (Cam)	Granite (Gr)	111-824 (A2)	18,7-21,6 (T2)	1354-1500 (P2)
Nitisol (Nit)	Granito-gneiss (G_G)	854-1234 (A3)	21,7-25,8 (T3)	1501-1681 (P3)
	Roche carbonatée (R_C)	1276-1659	26,2-27,3 (T4)	1686-3203 (P4)
	Roche détritique (R_D)	(A4)		
	Roche d'altération (R_A)			
	Roche mafique (R_M)			

Classes de sols selon la classification FAO (IUSS Working Group WRB, 2014) ; Roches mères selon carte géologique de Madagascar (Tucker *et al.*, 2012) ; quatre quartiles pour altitude, température et pluviométrie.

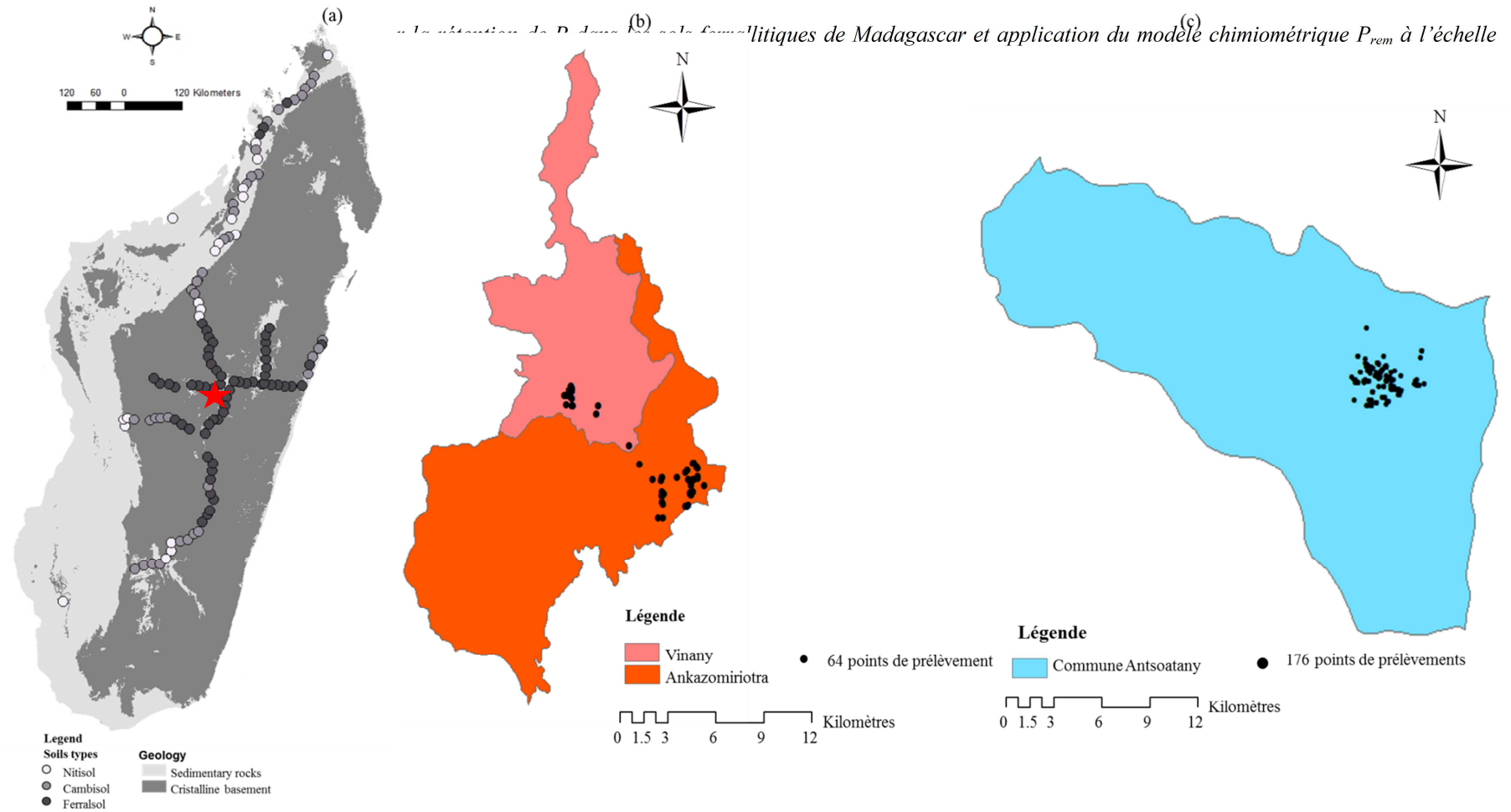


Figure 1. Présentation de sites de prélèvement (a) à l'échelle régionale, sur l'ensemble des sols ferrallitiques de Madagascar, (b) à l'échelle agricole dans le Moyen Ouest de la Région du Vakinankaratra, communes d'Ankazomiriotra et Vinany, (c) à l'échelle agricole dans l'Est de la Région du Vakinankaratra, commune d'Antsoatany.

2.2 Modèles chimiométriques

Les modèles chimiométriques utilisés pour prédire les teneurs des constituants ou le P_{rem} à l'échelle locale sont les modèles produits à partir des échantillons de sol prélevés à l'échelle régionale (voir Chapitres 2 et 3). Ces modèles ont été utilisés pour prédire divers constituants minéraux (la gibbsite (Gb), la kaolinite (Kt) et les oxydes de fer ($Fe_2O_3_{CBD}$) (Chapitre 2), ainsi que les teneurs en carbone (C), en sable (S) et le potentiel de rétention du phosphore par le sol (P_{rem}) (Chapitre 3). Seul le pHeau n'a pas été prédit par spectrométrie dans cette étude, le modèle de prédiction étant de mauvaise qualité (Chapitre 3) ; nous avons utilisé les données mesurées du pH pour ce chapitre, comme dans le chapitre 3. Les méthodes d'analyses chimiques et spectrales des constituants et des propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le Tableau 2. Ces variables vont être utilisées pour prédire les constituants et les propriétés physico-chimiques des 120 échantillons à l'échelle régionale et le P_{rem} à l'échelle locale.

2.3 Analyses au laboratoire

Les échantillons à l'échelle locale ont été analysés pour déterminer le potentiel de rétention du P (P_{rem}) des 240 points de l'échelle locale. P_{rem} est déterminé après addition d'une solution de KH_2PO_4 à une teneur de 60 mg P L^{-1} dans du $CaCl_2$ 0,01M ajouté dans un rapport sol:solution de 1:10 (Alvarez et al., 2000). La suspension est agitée pendant 16h à 25°C . A l'équilibre, le P restant en solution (P_{rem}) est déterminé par colorimétrie par la méthode au bleu de molybdène (Murphy and Riley, 1962). Les analyses des 64 échantillons du Moyen Ouest du Vakinankaratra ont été effectués cette année en collaboration avec Harimenja Razafintsalama (thèse en cours) ; les 176 échantillons de l'Est de la Région Vakinankaratra ont été analysés en 2012 par Rajaonarison (2012), dans le cadre de son mémoire d'ingénieur intitulé « caractérisation des propriétés chimiques des sols ferrallitiques dans le cadre du diagnostic agronomique des composantes du rendement en riz pluvial dans la zone d'Antsanimahazo (Hautes Terres de Madagascar). Parmi ces échantillons, 14 échantillons correspondent à des *outliers* de mesures.

Tableau 4. Récapitulation des variables utilisés pour le chapitre 4.

	Type ^a	Méthodes de calcul	R ² c	RPDc	RMSE	Ref	
Constituants	Kt	prédit	A partir de la dérivée de la hauteur des pics de kaolinite, à 2205 nm		0,69	Chapitre 2	
	Gb	prédit	A partir de la dérivée de la hauteur des pics de gibbsite, à 2265 nm		0,71	Chapitre 2	
	Fe ₂ O ₃ _CBD	prédit	Prédiction par NIRS et mPLS		0,80	2,2	Chapitre 2
	C	prédit	Prédiction par MIRS et mPLS		0,85	2,6	Chapitre 3
	Sable	Prédit	Prédiction par MIRS et mPLS		0,66	1,7	Chapitre 3
Propriétés physico-chimiques	Ph	mesuré	Analyse chimique avec une électrode pH dans une suspension de sol, avec un rapport sol : solution de 1 : 5			Chapitre 3	
	P _{rem}	Prédit	Prédiction par NIRS et mPLS		0,70	1,8	Chapitre 3
			Prédiction par la fonction pédotransfert*		0,49	6,72	Chapitre 3

Note : a = type des valeurs utilisés pour l'étude menée dans le chapitre 4 ; *= utilisé uniquement dans la section 2.4 ; R²c = coefficient de détermination du set de calibration ; RPDc = rapport de la performance à la déviation ; RMSE = Root mean Square Error

2.4 Analyses des données

Les traitements statistiques sont réalisés à partir d'un logiciel statistique libre R version 3.2.3 (R Core Team, 2015). Tout d'abord, des ACP ont été établis pour vérifier si les analyses spectrales permettent de distinguer des groupes de sols et de les relier à des caractéristiques spécifiques (constituants et des propriétés physico-chimiques du sol). Ces ACP correspondent à une méthode d'analyse des données numériques quantitatives visant à former des groupes homogènes (*clusters*), en fonction des facteurs de la pédogénèse, et d'analyser les liaisons entre les variables. Ensuite, des *box plots* ont été établis pour vérifier si le P_{rem} est affecté par les divers facteurs de la pédogénèse étudiés. Enfin, une régression linéaire simple a été utilisée pour vérifier si on peut appliquer à une échelle locale les modèles développés pour P_{rem} à une échelle régionale, en vue de valider le modèle de P_{rem} à l'échelle régionale à une échelle locale.

Les représentations cartographiques des données ont été établies à partir du logiciel ArcGis version 9.2.

3 Résultats

3.1 Classification des sols en fonction des facteurs de la pédogénèse à partir des données spectrales

Les spectres représentant les divers échantillons de sols ont été projetés dans le plan tridimensionnel d'une ACP afin de les classer en fonction de divers facteurs de la pédogénèse (Figure 2).

La figure 2 I montre la répartition des sols en fonction des types de sol (Ferralsols, Cambisols, Nitisols). Les trois groupes de sol forment des *clusters* assez bien distincts : de gauche à droite, selon l'axe PC3, on distingue les Ferralsols (Fer), qui sont bien différenciés d'un second *cluster* qui regroupe les Cambisols (Cam) et les Nitisols (Nit). Ces groupes distinguent les sols les plus altérés (Ferralsols) de ceux qui sont moins altérés (Cambisols et Nitisols). Ces deux derniers groupes (Cam et Nit) ne se distinguent pas à partir des analyses spectrales sur l'horizon 0-10 cm et seront regroupés pour la suite de l'étude.

La figure 2 II présente la répartition des sols en fonction des types de roche mère. Les roches mères n'ont pas un effet marqué sur la répartition des sols en *clusters* dans l'ACP. On observe des tendances peu marquées avec les sols sur roches mafiques (RM), qui sont très altérés et riches en fer, associés aux valeurs négatives de l'axe PC1 ; un gradient de sols le long de l'axe PC2, avec, depuis les valeurs négatives vers les valeurs positives, des sols issus de l'altération des granito-gneiss (G_G), des gneiss (Gn), des granites (G), des roches

d'altération (R_A) et des roches détritiques (R_D). Les sols développés sur les roches carbonatées (R_C) sont quant à eux associés aux valeurs négatives de l'axe PC3.

La figure 2 III montre la répartition des sols en fonction des niveaux de pluviométrie. Les quatre niveaux pluviométriques (P1 à P4) ne se traduisent pas par la formation de *clusters* bien distincts. Néanmoins, des valeurs négatives à positives, selon l'axe PC3, les sols se répartissent selon un gradient pluviométrique avec successivement les pluviométries élevées (P4), moyennes (P3 et P2) et faibles (P1).

La figure 2 IV est la répartition des sols en fonction des températures moyennes. Les quatre groupes de sol forment des *clusters* assez bien distincts : des valeurs négatives à positives, de gauche à droite, selon l'axe PC3, les sols sont répartis selon un gradient de température depuis les températures élevées (T1), en passant par les températures moyennes (T2 et T3), vers les températures faibles (T4) (Tableau 1). Par rapport aux groupes de sols, les sols les plus altérés correspondent aux températures les plus faibles alors que les sols les moins altérés correspondent aux températures les plus élevées.

La figure 2 V présente la répartition des sols en fonction de l'altitude. Les quatre groupes de sol forment des *clusters* assez bien distincts : des valeurs négatives à positives, selon l'axe PC3, les sols se répartissent selon un gradient allant des altitudes élevées (A1), en passant par les altitudes moyennes (A2 et A3), vers les altitudes faibles (A4) (Tableau 1). Par rapport aux groupes de sols, les sols les plus altérés correspondent aux altitudes les plus élevées alors que les sols les moins altérés correspondent aux températures les plus faibles.

En conclusion, on constate que les roches mères et la pluviométrie ont un effet peu marqué sur la répartition des sols dans l'ACP, ce qui ne permet pas de distinguer clairement des *clusters* de sols. L'altitude et la température ont des effets assez marqués, qui semblent similaires. Sachant que la pluviométrie est fortement impactée par l'altitude, nous estimons que ces deux facteurs agissent conjointement et ne sont pas distinguables dans notre étude. Par ailleurs, les types de sol ont un effet marqué sur la répartition des spectres de sols au sein de l'ACP. Ces trois facteurs pédogénétiques (type de sol, altitude et température) vont être étudiés pour analyser la variabilité des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques de Madagascar.

Figure 2

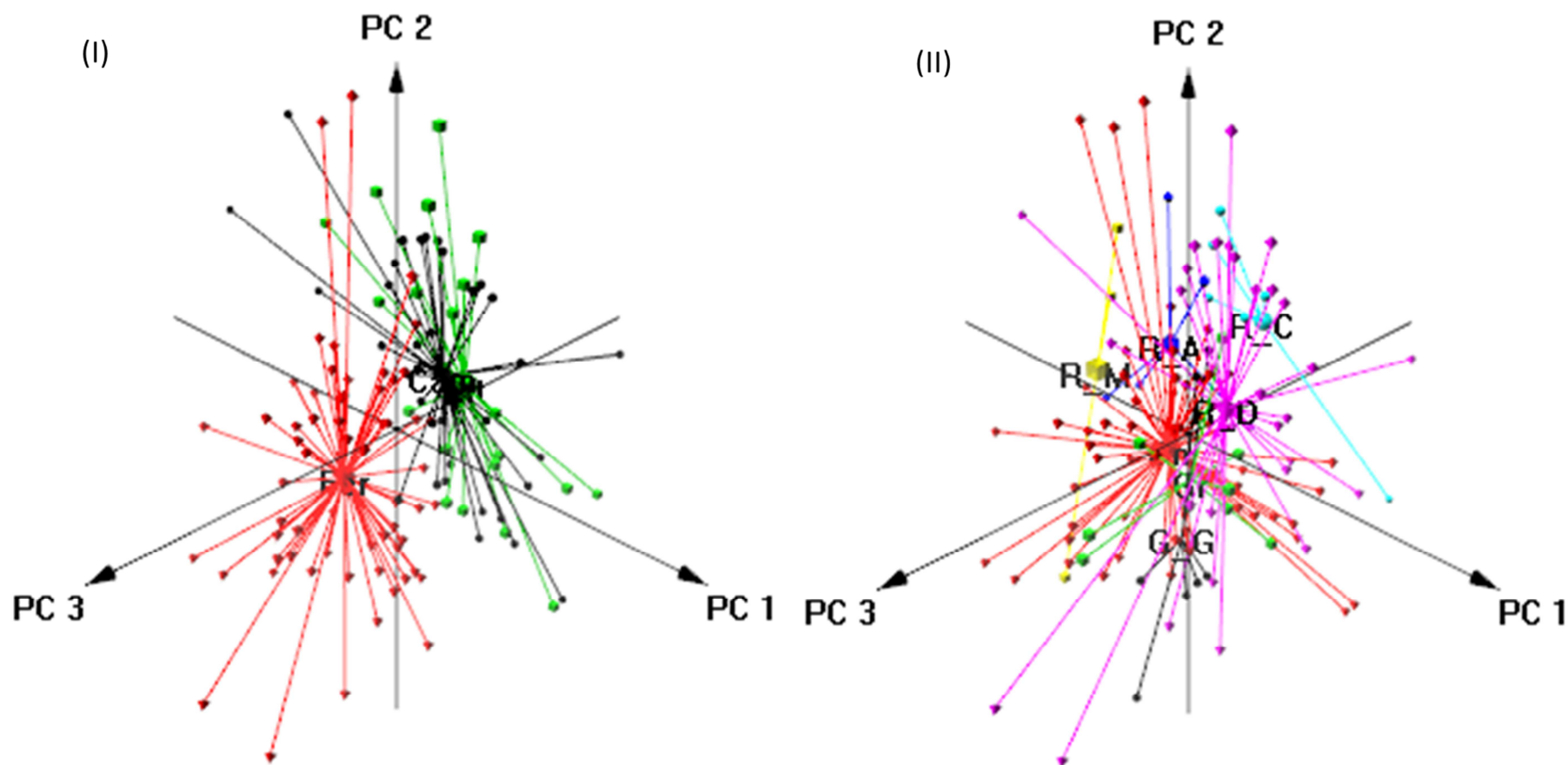


Figure 2. Classification des sols en fonction de la pédogénèse à partir des données spectrales : (I) Type des sols (Fer = Ferralsol, Cam = Cambisol, Nit = Nitisol) ; (II) Types de roche (RM = Roche Mafique, G_G = Granito-Gneiss, Gr = Granite, Gn = Gneiss, R_A = Roche d'Altération, R_D = Roche Détritique, R_C = Roche Carbonatée).

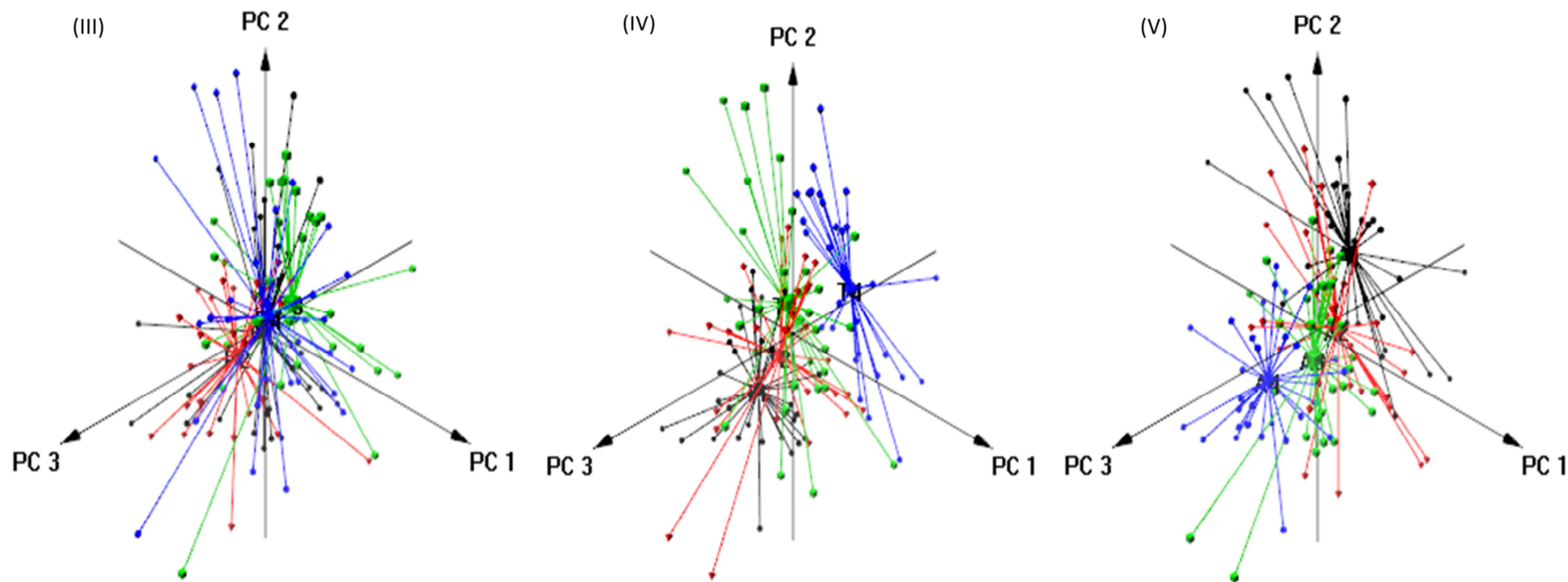


Figure 2 (Suite). Classification des sols en fonction de la pédogénèse à partir des données spectrales : (III) Pluviométrie (P1 = min-Q1, P2 = Q1-Q2, P3 = Q2-Q3, P4 = Q3-max) ; (IV) Température (T1 = min-Q1, T2 = Q1-Q2, T3 = Q2-Q3, T4 = Q3-max) ; (V) Altitude (A1 = min-Q1, A2 = Q1-Q2, A3 = Q2-Q3, A4 = Q3-max).

Les clusters obtenus à partir des données spectrales pour les variables qualitatives les plus représentatives (type de sol) sont comparées à ceux obtenus à partir des données analysées au laboratoire (Figure 2). On constate que les deux types d'analyses (spectrales, chimiques) donnent des *clusters* très similaires. Ceci justifie que l'on puisse traiter les sols soit à partir des données spectrales soit à partir des variables analytiques des échantillons.

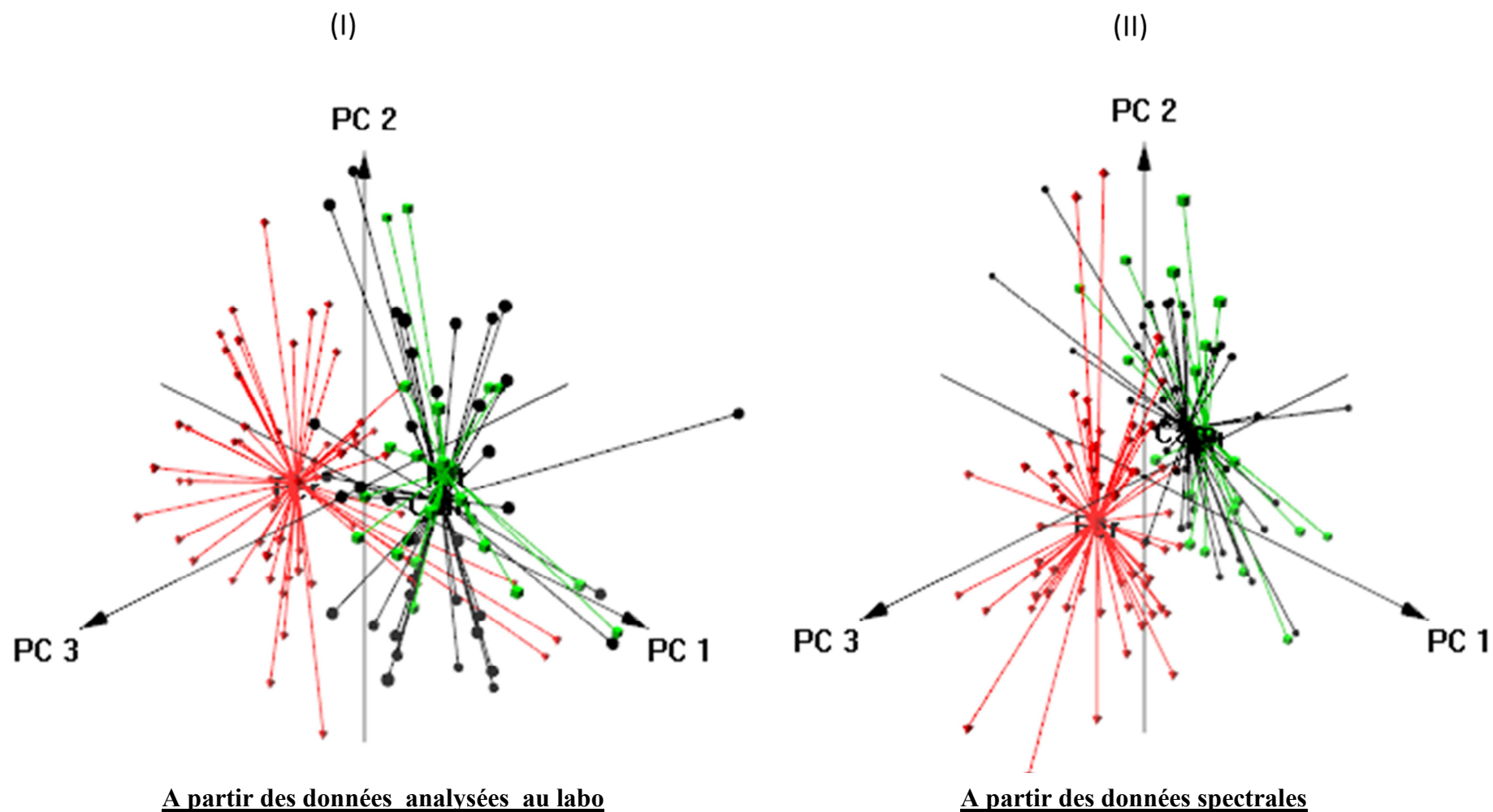


Figure 3. Classification des sols en fonction des types de sols à partir des données spectrales (I) et des données analysées au laboratoire (II). Type des sols : Fer = Ferralsol ; Cam = Cambisol ; Nit = Nitisol).

3.2 Relations entre les constituants et les propriétés physico-chimiques des sols

Les vecteurs correspondant aux analyses des constituants et des propriétés physico-chimiques des sols et la projection des divers échantillons de sols dans l'ACP sont présentés dans la Figure 4. Pour plus de lisibilité, les graphiques sont présentés en deux dimensions (2 axes de l'ACP), avec les axes PC1 et PC2, PC1 et PC3, respectivement. Les vecteurs seuls sont présentés sur les figures 4 I et II ; les projections des échantillons sont présentées en fonction des types de sols sur les figures 4 III et IV ; en fonction de la température sur les figures 4 V et VI ; en fonction de l'altitude sur les figures 4 VII et VIII.

Les variables analysées montrent une organisation forte en relation avec les axes de l'ACP. On observe une opposition, selon l'axe PC1, entre P_{rem} , associé aux valeurs positives de PC1, et Gb et Fe_2O_3 , qui sont associées aux valeurs négatives de PC1 (Figure 4 I et II). Ces deux variables, qui correspondent aux oxydes de Fe et Al, sont logiquement en opposition avec P_{rem} , qui donne la quantité de P non adsorbée par le sol, donc qui représente l'inverse du potentiel de sorption. La teneur en carbone est fortement reliée à celle de gibbsite. Il est connu que les oxydes de Fe et Al stabilisent les matières organiques et limitent leur minéralisation dans les sols (Kaiser et Guggenberger, 2003), ce qui peut expliquer cette relation. La teneur en sable est fortement associée à l'axe PC2, mettant en évidence une certaine indépendance de cette variable avec celles associées à l'axe PC1. Néanmoins, l'observation des axes PC1 et PC3 (Figure 4 II) montre une association étroite entre la teneur en sable et P_{rem} , indiquant que les sols sableux fixent moins le P. La teneur en kaolinite et le pH sont également assez indépendants de P_{rem} . Ces deux variables covarient comme l'indique la proximité de leurs vecteurs sur la Figure 4 I, mais de façon opposée selon l'axe PC3 (Figure 4 II), indiquant que l'augmentation des teneurs en kaolinite est associée à des sols plus acides.

Ces résultats sont cohérents et en relation avec les facteurs de la pédogénèse. Les figures 4 III et IV montrent une relation entre les constituants et des propriétés physico-chimiques bien distinctes selon les deux groupes de sols (Fer et C_N). La projection des sols sur les plans de l'ACP montrent que les Ferralsols, plus altérés que le groupe représenté par les Cambisols et les Nitisols, sont plus oxydiques, moins sableux et par conséquent plus fixateurs de P (Figures 4 III et IV). Il en va de même pour les sols de la température correspondant aux températures les plus faibles (Figure 4 V et VI) et aux altitudes les plus élevées (Figure 4 VII et VIII), en général plus altérés.

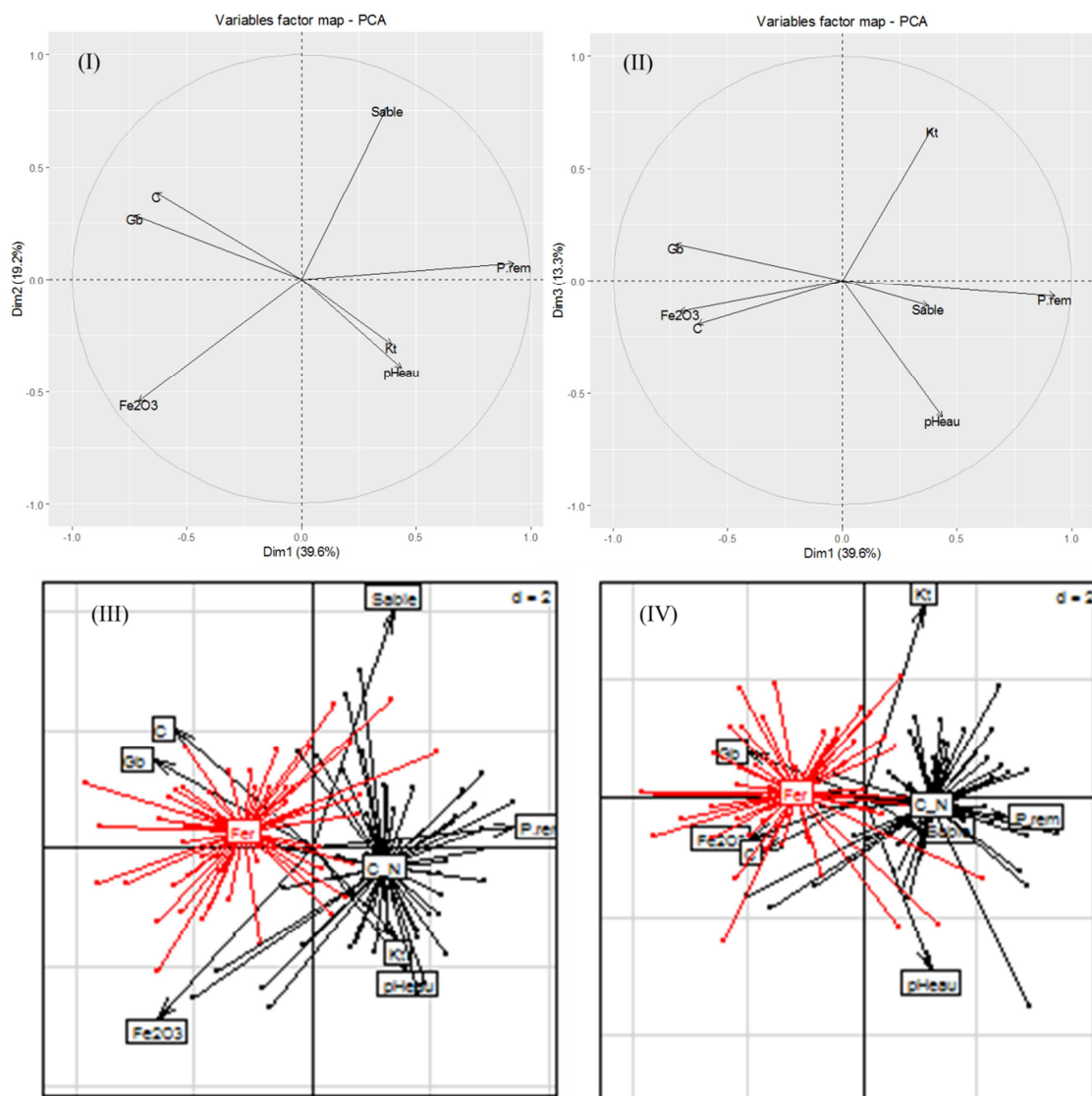


Figure 4. Relations entre les constituants et les propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques de Madagascar et les facteurs de la pédogénèse : (I) ACP en PC1 et PC2 ; (II) ACP en PC1 et PC3 ; (III) PC1 et PC2 en fonction des types de sol ; (IV) PC1 et PC3 en fonction des types de sol (Fer=Ferralsol ; C_N=Cambisol et Nitisol).

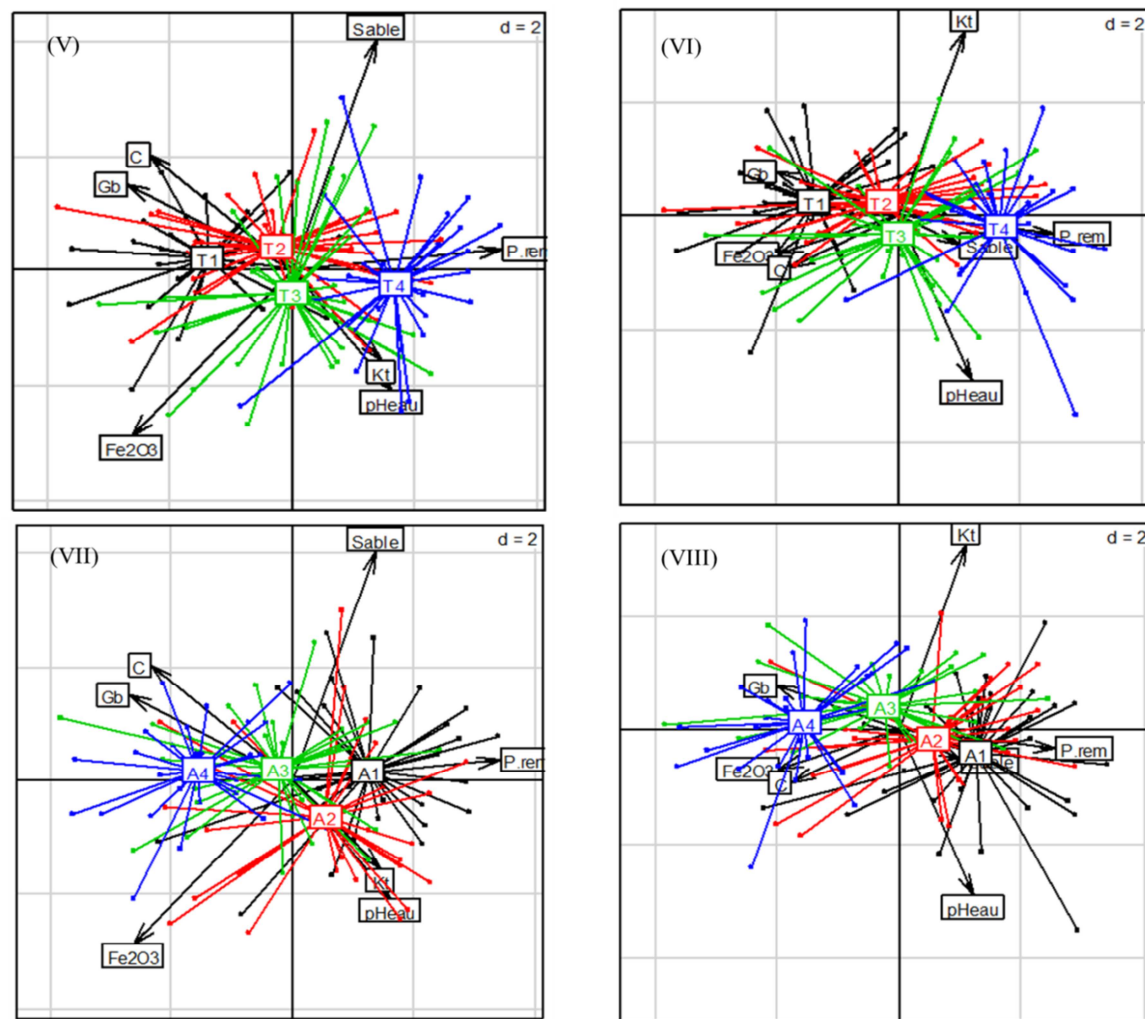


Figure 4 (suite). Relations entre les constituants et les propriétés physico-chimiques des sols ferrallitiques de Madagascar et les facteurs de la pédogénèse : (V) PC1 et PC2 en fonction de la température ; (VI) PC1 et PC3 en fonction de la température ; (VII) PC1 et PC2 en fonction des altitudes ; (VIII) PC1 et PC3 en fonction des altitudes.

3.3 Effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P

La figure 5 montre l'effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar.

Le type de sol a un effet important sur la teneur en P_{rem} (Figure 5a). Les Cambisols – Nitisols (C_N) ont une concentration min - max de 19,4 – 39,9 mg l⁻¹ de P_{rem} , avec une moy ± SD de 31,6 ± 4,7 mg l⁻¹ de P_{rem} . Les Ferralsols (Fer) ont une concentration de P_{rem} min - max qui varient de 10,7 – 36,4 mg l⁻¹, avec une moy ± SD de 22,2 ± 4,7 mg l⁻¹ de P_{rem} . Les teneurs de P_{rem} des Cambisols_Nitisols (C_N) sont significativement plus élevées que celles des Ferralsol (Fer) ($P < 0,0001$).

L'effet de la température est également très significatif ($P < 0,0001$) (Figure 5b). Les sols correspondant aux températures les plus faibles (T1) ont des concentrations de P_{rem} faibles avec min - max de 14,0 – 27,7 mg l⁻¹ et une moy ± SD de 21,6 ± 4,2 mg l⁻¹. Au contraire, les sols correspondant aux températures les plus élevées (T4) ont des concentrations de P_{rem} élevées avec min - max de 19,4 – 39,9 mg l⁻¹ et une moy ± SD de 33,6 ± 4,8 mg l⁻¹ de P_{rem} . Les températures intermédiaires correspondent à des niveaux de P_{rem} intermédiaires.

L'effet de l'altitude est également très significatif ($P < 0,0001$) (Figure 5c). Les sols correspondant aux altitudes les plus faibles (A1) ont des concentrations de P_{rem} élevées avec min - max de 19,2 – 39,9 mg l⁻¹ et une moy ± SD de 32,4 ± 5,5 mg l⁻¹. Au contraire, les sols correspondant aux altitudes les plus élevées (A4) ont des concentrations de P_{rem} faibles avec min - max de 14,0 – 27,5 mg l⁻¹ et une moy ± SD de 21,4 ± 4,0 mg l⁻¹ de P_{rem} . Les altitudes intermédiaires correspondent à des niveaux de P_{rem} intermédiaires.

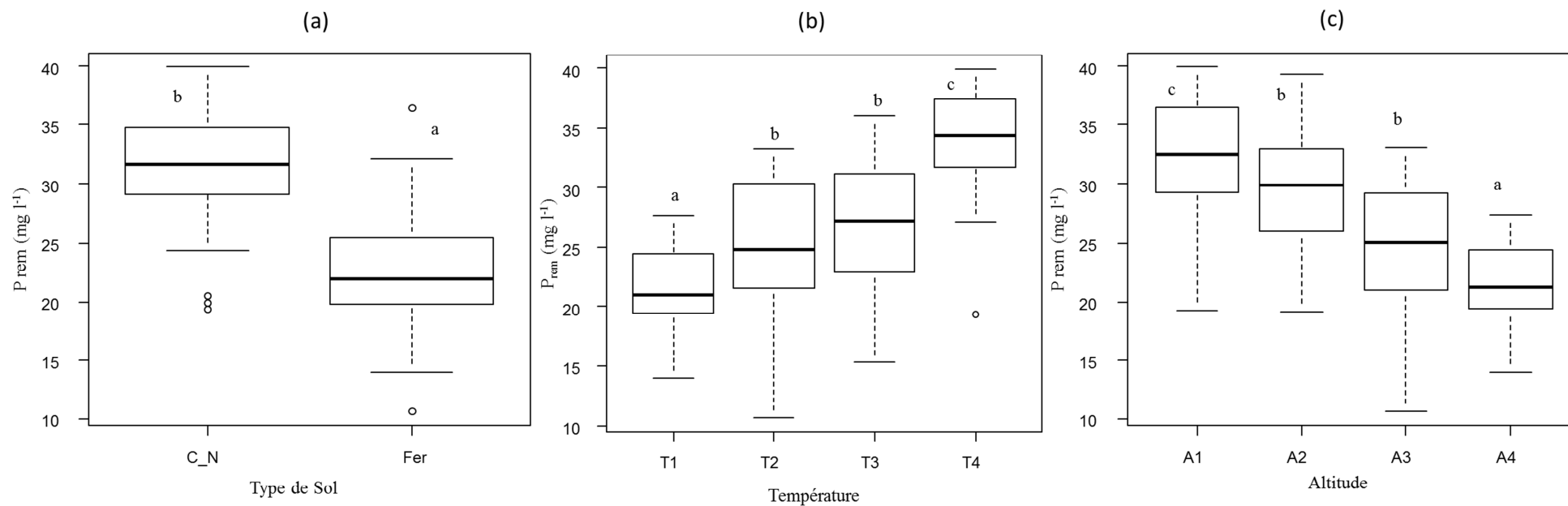


Figure 5. Effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar : (a) Types de sol (C_N = Cambisol et Nitisol, Fer = Ferralsol) ; (b) Température (T1 = min-Q1, A2 = Q1-Q2, A3 = Q2-Q3, A4 = Q3-max) ; (c) Altitude (A1 = min-Q1, A2 = Q1-Q2, A3 = Q2-Q3, A4 = Q3-max).

La figure 6 présente la distribution du P_{rem} selon les types de sol à l'échelle régionale. Cette distribution est faite en 6 classes selon les niveaux de concentrations de P_{rem} . Les Hautes Terres de Madagascar, dominés par des sols ferrallitiques fortement altérés en raison de l'altitude et de la pluviométrie, sont composés majoritairement par des Ferralsols. Ces sols présentent globalement des teneurs de P_{rem} faibles, indiquant un potentiel de fixation du P important. Les Hautes Terres sont caractérisées par (i) des reliefs formés de plateaux qui sont les restes d'anciennes surfaces pénéplanées, (ii) des collines en « demi-orange » qui sont le résultat de la fragmentation du relief et qui représentent les zones les plus humides, et (iii) des vallées caractérisent les sols ferrallitiques (Boyer, 1982). Ces sols ferrallitiques sont des sols profonds, caractérisés par une décomposition très poussée des minéraux primaires sauf le quartz. Les teneurs des hydroxydes d'aluminium (gibbsite) et de fer (goethite) sont généralement élevées dans ces sols, alors que les teneurs en kaolinite sont proportionnellement plus faibles (Figure 3b, Chapitre 2). La variation de la teneur en P_{rem} dans les sols ferrallitiques en présence de ces constituants oxydiques est largement expliqué par la capacité de sorption de ces constituants, comme nous l'avons montré par les fonctions de pédotransfert (Tableau 5, Chapitre 3). Les sols présentant le potentiel de sorption le plus important (P_{rem} entre 10 et 25 mg l⁻¹) sont situés dans la partie centrale des Hautes Terres, entre Antananarivo et Antsirabe.

Les sols situés sur les versants sont généralement classés comme des Ferralsols quand on se rapproche des zones d'altitude et généralement classés comme des Cambisols ou des Nitisols lorsque l'on est situé sur les zones de glacis correspondant au Moyen Ouest. Néanmoins, quel que soit la classification pédologique de ces sols, le potentiel de sorption de ces sols, présente des valeurs intermédiaires (P_{rem} entre 15 et 30 mg l⁻¹). Ces sols rajeunis par l'érosion et les apports provenant des Hautes Terres sont généralement relativement plus riches en kaolinite (322±101 g kg⁻¹) que les précédents (279±96 g kg⁻¹), ce qui limite la fixation du P sur les oxydes d'Al et Fe.

Les sols situés sur les roches sédimentaires fixent beaucoup moins le P que les autres sols avec des valeurs de P_{rem} atteignant souvent 25 à 40 mg l⁻¹. Ces sols sont généralement plus sableux (515±156 g kg⁻¹) que les précédents (483±130 g kg⁻¹).

Dans cette zone, les deux sols situés à l'extrême nord correspondent à une exception notable : ces sols ont des teneurs de P_{rem} très faibles, de 10-15 mg l⁻¹. Ils sont situés à proximité de la montagne d'Ambre, un massif basaltique ayant donné naissance à des sols ferrallitiques très riches en oxydes de fer, dont la capacité de sorption explique la forte rétention du P.

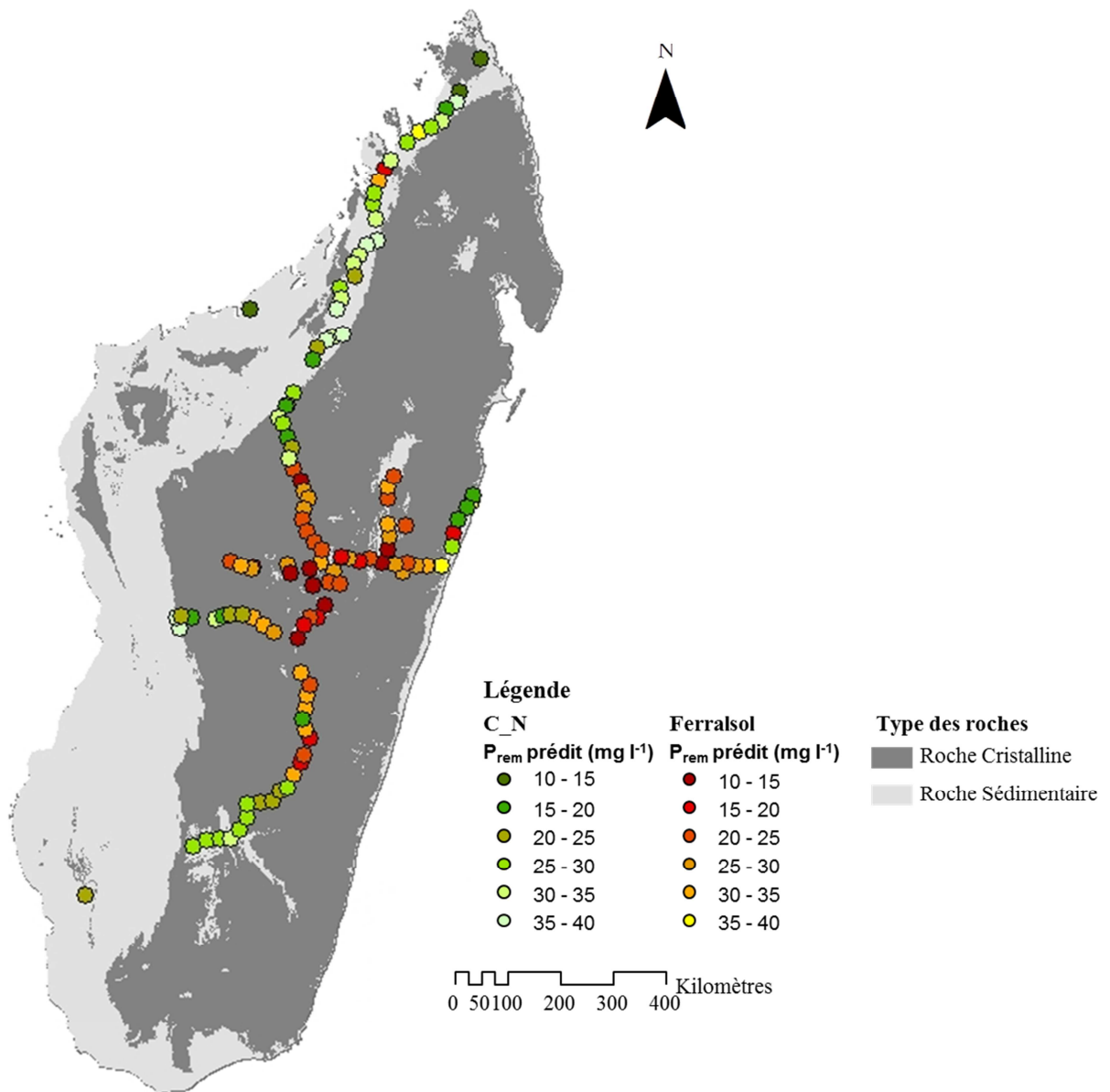


Figure 6. Représentation de la distribution de P_{rem} prédit par NIRS à l'échelle régionale.

3.4 Application des modèles chimiométriques à une échelle locale

a. Validation du modèle P_{rem} à l'échelle locale

Les modèles proposés à partir d'une échelle régionale au chapitre 3 ont été testés à une échelle locale. La figure 7 montre la validation du P_{rem} prédit par : (I) le modèle NIRS mPLS (Chapitre 3, Tableau 2), (II) une fonction de pédotransfert utilisant les teneurs prédites de texture (sable) et teneurs en minéraux (Chapitre 3, Tableau 5, Eq. 7). Cette validation correspond aux corrélations des valeurs mesurées par rapport aux valeurs prédites de P_{rem} .

Pour le modèle du P_{rem} prédit par NIRS (Figure 7a), 28 *outliers* ont été éliminés et le lot de validation est constitué finalement de 198 échantillons. La régression linéaire entre P_{rem} mesuré et prédit est hautement significative (p-value < 0,0001), avec un $R^2c= 0,70$ et une erreur standard (SE) de 3,909. Cette régression est toutefois bien distincte du modèle de P_{rem} obtenu à l'échelle régionale ($R^2c = 0,70$). Si les pentes des droites de régression sont assez similaires (1 et 0.93, respectivement), les ordonnées à l'origine sont sensiblement différentes (11.4 et 2.0, respectivement). Cette différence marquée pourrait être due au fait qu'à l'échelle régionale nous avons utilisé des sols qui n'ont a priori jamais été fertilisés (sous bozaka), alors qu'à l'échelle locale, les sols ont probablement reçu des apports de fertilisants organiques ou minéraux.

Concernant le modèle du P_{rem} prédit par la fonction pédotransfert (Figure 7b), le lot de des échantillons pour la validation du modèle est constitué uniquement sur les 225 échantillons après avoir enlevé les outliers des analyses. La corrélation entre P_{rem} mesuré et prédit est plus faible mais toujours hautement significative (p-value < 0,0001), avec un $R^2c= 0,43$, un SE de 5,793. Cette régression est peu distincte du modèle de P_{rem} obtenu à l'échelle régionale ($R^2c = 0,49$). Par ailleurs, la différence entre les deux pentes est peu marquée, du fait que le modèle à l'échelle locale tend à se rapprocher au modèle régionale. Malgré une corrélation moins bonne, le modèle du P_{rem} développé avec la fonction pédotransfert, pourrait être utilisé pour des estimations de la teneur en P_{rem} à des échelles locales.

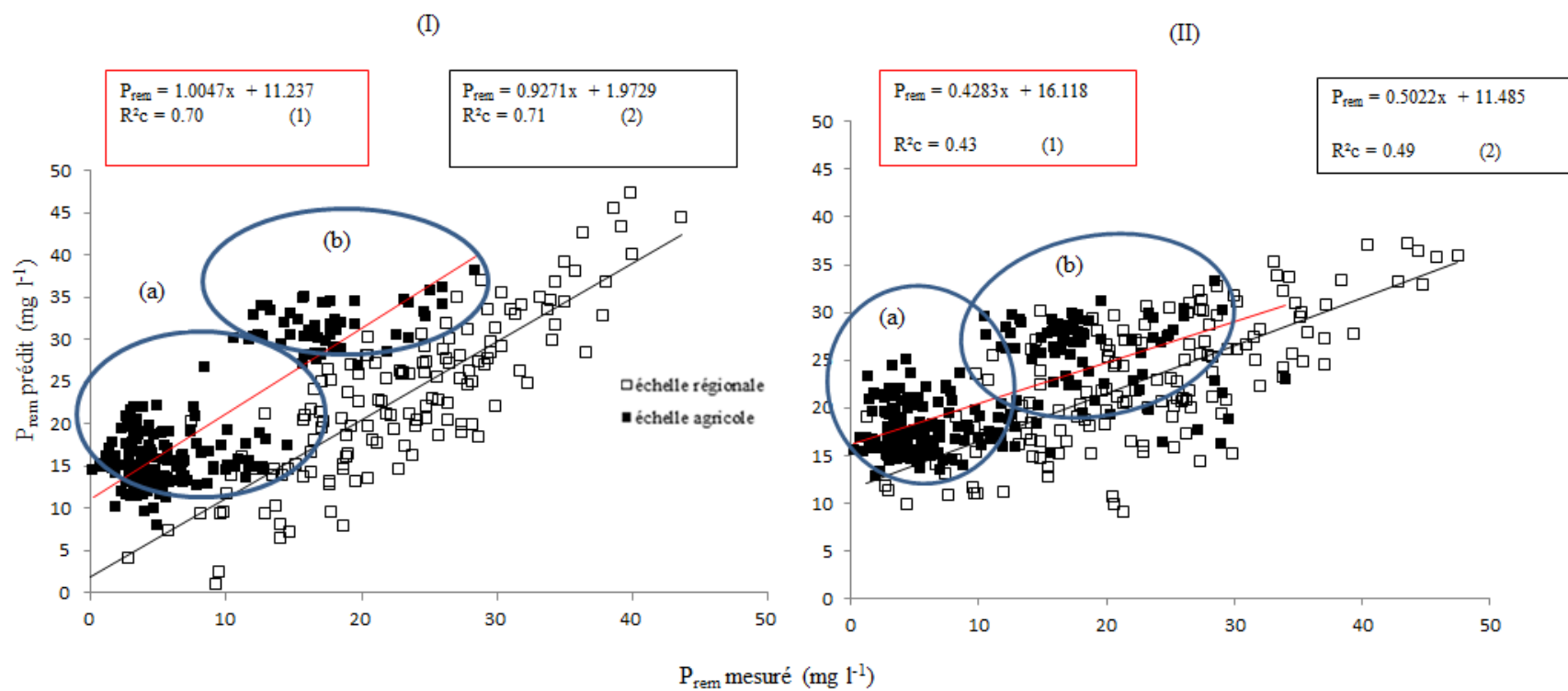


Figure 7. Validation du modèle P_{rem} prédit par la chimiométrie : (I) NIRS ; (II) fonction pédotransfert.

b. Application du modèle P_{rem} à l'échelle locale

Les deux lots d'échantillons étudiés à l'échelle locale, c'est-à-dire les échantillons dans la partie Est de Vakinankaratra (a) et ceux du Moyen Ouest du Vakinankaratra (b), correspondent à deux groupes bien distincts. Le premier groupe a des valeurs de P_{rem} faibles, ($16 \pm 3,0 \text{ mg l}^{-1}$ de moy \pm SD ; min-max de 4,2-23,6 mg l^{-1}), ce qui le rapproche des valeurs obtenues pour les Ferralsols très fixateurs. Le second groupe a des valeurs de P_{rem} plus élevées ($31,2 \pm 3,1 \text{ mg l}^{-1}$ de moy \pm SD ; min-max de 18-38,3 mg l^{-1}), ce qui le rapproche des valeurs obtenues pour les Cambisols ou les Nitisols, qui sont moins fixateurs. Les valeurs de P_{rem} à l'échelle locale sont présentées sur la figure 8.

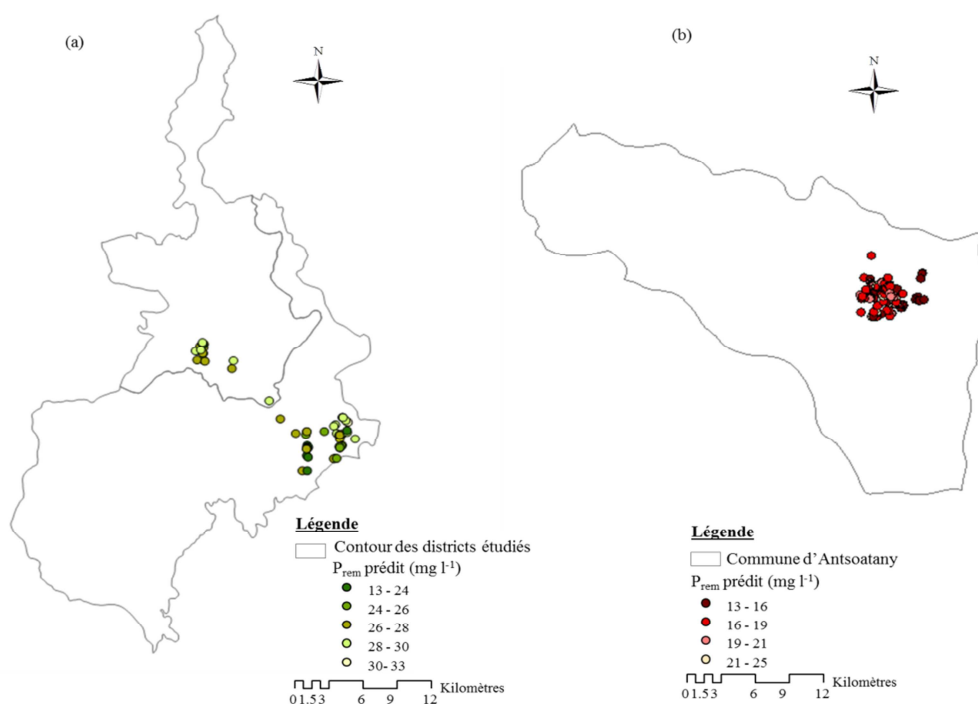


Figure 8. Représentation de la distribution de P_{rem} prédit par la fonction pédotransfert à l'échelle locale de la Région du Vakinankaratra : (a) Moyen Ouest de la Région ; (b) Est de la Région

4 Discussion

4.1 Caractérisation de clusters de sols

Les sols sont le résultat d'une altération chimique poussée de la roche mère, qui, lorsqu'elle est très poussée, se traduit par une dissolution de tous les minéraux et la lixiviation profonde de la plupart des éléments (Si, cations basiques, etc.) sauf du fer et de l'aluminium (Andriamasy, 2015). Cette altération poussée se traduit par la présence dominante d'oxydes de fer (goethite, hématite) et d'aluminium (gibbsite), alors qu'une altération plus modérée se traduit par la néoformation de kaolinite en quantité plus importante. La disposition des

vecteurs sur l'ACP de la figure 4 (III et IV) mettent bien en évidence ces variations minéralogiques observées, avec une opposition entre des sols très altérés et riches en oxydes d'aluminium et des sols moins altérés riches en kaolinite. Cette distinction se traduit par la formation de deux *clusters* regroupant les sols : un groupe correspondant principalement aux Ferralsols, riches en gibbsite, et un autre groupe correspondant principalement aux Cambisols et Nitisols, plus riches en kaolinite.

Philippon (2015) montre que l'on peut avoir deux types d'altération dans les sols tropicaux suivant le comportement du silicium et de l'aluminium libéré par l'hydrolyse des minéraux primaires des roches (quartz, feldspaths, micas, etc). La première est la monosiallisation, où la kaolinite et le fer migrent séparément à une altitude faible, une température élevée et une pluviométrie moyenne annuelle < 1500 mm, pour former des sols ferrugineux tropicaux (Philippon., 2015). Ces sols sont caractérisés par un rapport silice/alumine élevée, correspondant à une forte dominance de la kaolinite (Aubert, 1962 ; cité par Ségalen et Brion, 1981). Les cambisols et les nitisols (Figure 4, III et Figure 4, IV) ont les mêmes caractéristiques typiques que ces sols ferrugineux (selon la classification CPCS, 1967). Ils sont caractérisés par une forte concentration en kaolinite (327 g kg^{-1}) et sont riches en sable (497 g kg^{-1}). La seconde altération est l'allitisation où les oxydes et hydroxydes de Fe et d'Al se trouvent en forte concentration dans les sols tropicaux à une altitude élevée, une température plus faible et une pluviométrie moyenne annuelle > 1500 mm, pour former des Ferralsols (Philippon, 2015). Ces sols sont caractérisés par un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ où la kaolinite est moins abondante (Aubert, 1962 ; cité par Ségalen et Brion, 1981).

Nos résultats sont conformes aux propositions de Philippon (2015). Les sols très altérés ou Ferralsol sont formés à une altitude assez élevée (A4), à une température assez faible (T1) et une pluviométrie élevée (P4). Ces sols sont riches en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium. Les sols moins altérés, les Cambisols et Nitisols, sont formés à une altitude plus faible (A1), à une température plus élevée (T4) et avec une pluviométrie faible (P1). Le facteur déterminant semble ainsi être la pluviométrie, qui induit une lixiviation intense de la silice et des cations basiques. Les températures et l'altitude sont fortement reliées au niveau de la pluviométrie : en altitude, la pluviométrie augmente avec l'altitude alors que la température baisse. Le climat joue donc un rôle majeur dans l'altération chimique des sols ferrallitiques tropicaux (Chatelin, 1972, cité par Ségalen et Brion, 1981). Par contre, les roches mères n'ont pas un effet marqué sur la répartition des sols dans ces *clusters* (Figure 2, II). L'effet de la roche mère est généralement largement masqué par celui du climat dans les

sols tropicaux. Néanmoins, les sols développés sur roches mafiques, riches en fer, se distinguent des autres sols (Figure 2, II).

La première hypothèse : « *est-ce que les analyses spectrales permet de distinguer les groupements des sols* » est confirmée. En effet, les facteurs pédologiques (type de sol) et climatiques (pluviométrie, température et altitude) ont un effet marqué sur le sol (Figure 2, I et figure 2 (Suite)), se traduisant par la formation de *clusters* marqués (types de sols) ou de gradients entre les sols soumis à des facteurs d'intensité variables (facteurs climatiques). Néanmoins, il est à noter que quelques sols classés dans un groupe de sol à partir des observations pédologiques de terrain présentent des caractéristiques spectrales qui les rapprochent de l'autre groupe de sol (Figure 9). En effet, 47 des 61 échantillons de sols classés comme Ferralsols à partir des observations pédologiques correspondant uniquement au cluster des Ferralsols sont bien classés comme des Ferralsols (77%). De même, 46 des 59 échantillons de sols correspondant uniquement au cluster des Cambisols_Nitisols sont bien classés comme des Cambisols ou des Nitisols (78%). Néanmoins, 8 échantillons de sols (13%) classés comme des Ferralsols et 11 échantillons de sols (19%) classés comme des Cambisols ou des Nitisols se trouvent à l'intersection des deux clusters, ce qui rendrait leur classification sur des critères spectraux assez difficile. Enfin, 6 échantillons de sols (10%) classés comme des Ferralsols se trouvent dans la partie des Cambisols ou des Nitisols, et, 2 échantillons de sols (3%) classés comme des Cambisols ou des Nitisols se trouvent dans la partie des Ferralsols, sont mal classés par les spectres et entraînant leur positionnement dans un mauvais groupe .

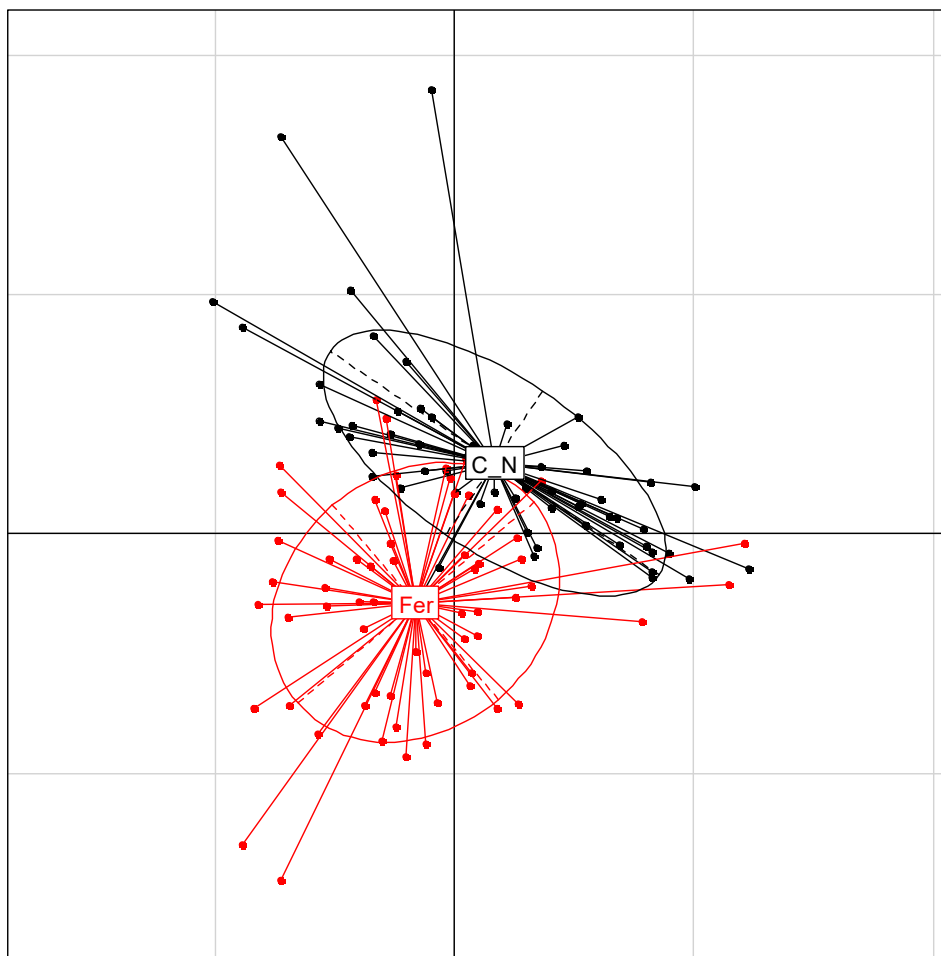


Figure 9. Utilisation des données spectrales pour la classification des sols en fonction des types de sols. Type des sols : Fer = Ferralsol ; C = Cambisol ; N = Nitisol).

La deuxième hypothèse : « est-ce que les types de sol sont reliés à des propriétés physico-chimiques et des constituants du sol » est aussi vérifiée. La formation de divers *clusters* de sols est en relation étroite avec les caractéristiques des sols, notamment leur minéralogie et leur texture (Figure 4, III et IV). L'opposition entre les deux principaux clusters de sols, les Ferralsols d'une part, les Cambisols et les Nitisols, d'autre part, est largement conditionnée par la proportion relative de gibbsite et de kaolinite dans ces deux groupes de sol. La texture, notamment l'importance de la fraction sableuse, intervient aussi dans la variabilité des sols.

4.2 Relation entre P_{rem} et les caractéristiques des sols

La forte sorption de P dans les Ferralsols est souvent liée à la présence de grandes quantités d'oxydes de Fe et d'Al (Uehara et Gilman, 1981 ; Dubus et Becquer, 2001). Par ailleurs, il y a une plus grande corrélation entre la capacité d'adsorption de P et le contenu en gibbsite

qu'entre la capacité d'adsorption P et le contenu en goethite (Hunt et al, 2007 ; Pozza et al, 2009 ; Rolim Neto *et al.*, 2004 ; Schaefer et al, 2004 ; cités par Camargo *et al.* (2013).

La teneur moyenne en P_{rem} prédit de nos sols est de 27 mg l⁻¹, ce qui est similaire à celles rencontrées dans des sols ferrallitiques (Latosols) au Brésil qui ont une teneur moyenne en P_{rem} de 24 mg l⁻¹ (Vendrame *et al.*, 2012 ; Ramarason *et al.*, 2013).

La sorption de P dans les sols ferrallitiques est souvent liée aux charges variables des surfaces d'adsorption. Ces charges variables sont issues de la (dé)protonation de molécules amphotères (matières organiques, oxydes de fer et d'aluminium, dans une moindre mesure kaolinite), qui sont des composés importants des sols tropicaux (Uehara et Keng, 1975 ; Pieri, 1975, 1977). Nos résultats montrent très clairement que la sorption de P est associée à l'importance des teneurs en gibbsite. En effet, les valeurs faibles de P_{rem} , qui indique une forte sorption du P, sont associées aux teneurs élevées de gibbsite et, inversement, les valeurs fortes de P_{rem} , qui indique une faible sorption du P, sont associées aux teneurs élevées de kaolinite (Figure 4, I et II). Dans les sols riches en fer (sols sur roches mafiques, notamment), l'effet des oxydes de fer peut s'ajouter à celui des oxydes d'aluminium pour favoriser la sorption du P. La texture (Figure 4, I et II), notamment la teneur en sable, a aussi un effet sur la sorption du P. La kaolinite, qui a assez peu de charges variables, semble être relativement indépendante de la sorption du P (Figure 4, I et II). Il en est de même du pH, qui est fortement dépendant de la teneur en kaolinite (Vendrame *et al.*, 2013).

La troisième hypothèse : « est-ce que le P_{rem} est affecté par les constituants et les propriétés physico-chimiques des divers types de sol » est vérifiée. C'est principalement les quantités d'oxydes d'aluminium et, dans une moindre mesure, d'oxydes de fer, c'est-à-dire les constituants porteurs de charges variables positives, relativement aux quantités de kaolinite et de sable (quartz), c'est-à-dire les constituants avec peu de charges variables, qui régulent la sorption de P et la teneur de P_{rem} .

4.3 Application à l'échelle locale de modèles de P_{rem} développés à une échelle régionale

L'objectif d'utilisation de la spectrométrie infrarouge est d'abaisser les coûts des analyses en laboratoire, permettant aussi un gain de temps et au nombre plus large d'acteurs intervenant dans le domaine de l'agriculture (agriculteurs, techniciens du développement) d'accéder à des analyses de sols. Notre étude avait donc pour objectif de trouver des méthodes de spectrométrie infrarouge pour pouvoir caractériser les constituants et les propriétés physico-chimiques du sol (Chapitre 2 et 3) et de proposer des modèles chimiométriques utiles aux bénéficiaires finaux (agriculteurs...).

Selon Williams (2004), la précision des modèles est déterminée à partir du rapport de performance de l'erreur type à l'écart type des données de référence, ou le RPD. Il est généralement admis que lorsque le RPD $< 1,5$, le modèle de prédiction est faible ; pour un RPD compris entre 1,5 et 2,0, le modèle de prédiction est acceptable et lorsque le RPD est supérieur à 2,0, il est considéré comme bon (Chang *et al.*, 2001 ; Dunn *et al.*, 2002 ; Cozzolino et Moron, 2003 ; Janik *et al.*, 2007). Malley *et al.* (2004) ont également montré que le R^2 est un autre paramètre d'évaluation du modèle. Pour un $R^2 < 0,50$, le modèle est faible ; pour un R^2 entre 0,50 – 0,64, le modèle est considéré acceptable ; pour un $R^2 > 0,65$, le modèle est plus qu'acceptable. Par rapport aux résultats obtenus, nos modèles de prédiction des constituants (Kt : $R^2 = 0,69$; Gb : $R^2 = 0,71$; $Fe_2O_3_{CBD}$: $R^2 = 0,80$ et RPD = 2,2) (Chapitre 2) et les propriétés physico-chimiques (C : $R^2 = 0,85$ et RPD = 2,6 ; P_{rem} : $R^2 = 0,70$ et RPD = 1,8 (exemple par NIRS); Sable : $R^2 = 0,66$ et RPD = 1,7) sont considérés comme bons ou acceptables. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur des sols ferrallitiques du Brésil qui sont développés aux mêmes latitudes que ceux de Madagascar, où les modèles de prédiction des constituants (kaolinite, gibbsite, carbone et Fe_2O_3) et des propriétés physico-chimiques (sable, P_{rem}) ont un $R^2 > 0,65$ et un RPD $> 2,0$ (détaillé dans : Vendrame *et al.*, 2012 ; Ramaroson *et al.*, 2013).

Par ailleurs, la validation d'un modèle est très importante pour qu'un modèle puisse être appliqué à une autre échelle de recherche. La corrélation entre le P_{rem} mesuré et le P_{rem} prédit à partir du modèle NIRS à l'échelle de deux petites régions agricoles du Vakinankaratra (Est du Vakinankaratra et Moyen Ouest du Vakinankaratra) montre que nous avons une corrélation acceptable ($R^2 = 0,70$). Néanmoins, ce modèle appliqué à l'échelle d'une région agricole diffère des résultats obtenus sur un plus grand ensemble régional, à l'échelle de l'ensemble des sols ferrallitiques de Madagascar (Figure 6). Cette divergence pourrait être liée au fait que certains sols étudiés à l'échelle locale ont été fertilisés. Ces apports de P pourraient ainsi avoir un impact sur les teneurs de P_{rem} . Néanmoins, ces mesures permettent de distinguer les deux groupes de sols étudiés dans le Vakinankaratra : des sols fortement fixateurs de P (P_{rem} faible) dans l'Est du Vakinankaratra ; des sols moins fixateurs de P (P_{rem} plus élevé) dans le Moyen Ouest du Vakinankaratra (Figure 8).

La corrélation entre le P_{rem} mesuré et le P_{rem} prédit à partir du modèle de la fonction pédotransfert à l'échelle de deux petites régions agricoles du Vakinankaratra (Est du Vakinankaratra et Moyen Ouest du Vakinankaratra) est plus faible ($R^2 = 0,43$). Néanmoins, cette régression est peu distincte du modèle de P_{rem} obtenu à l'échelle régionale ($R^2 = 0,49$; pentes similaires de 0,43 vs 0,50 ; ordonnées à l'origine similaires de 16,1 vs 11,5 $mg\ l^{-1}$). La

différence peu marquée entre les deux pentes pourrait être liée à la contribution des constituants (Gb, Kt, $Fe_2O_3_{CBD}$, sable, C) sur la disponibilité de P dans le sol. On peut dire que le modèle obtenu à partir de la fonction pédotransfert est plus proche de la réalité et peut être utilisé dans les différentes situations agricoles.

La quatrième hypothèse : «est-ce qu'on peut appliquer à l'échelle locale, les modèles développés de P_{rem} à l'échelle régionale» est donc partiellement vérifiée. Des travaux sont encore nécessaires pour utiliser des modèles développés à une échelle régionale sur des sols natifs (sous savanes de bozaka) et les utiliser à l'échelle d'une petite zone agricole sur des sols ayant déjà été cultivés et ayant probablement été amendés. Néanmoins, même à cette échelle, une distinction entre des sols très fixateurs et des sols moins fixateurs peut être faite à partir des modèles spectraux.

5 Conclusion

La classification des sols en fonction des facteurs de la pédogénèse a montré une bonne distinction de deux types de sol : les Ferralsols, d'une part ; les Cambisols et les Nitisols, d'autre part. Ces deux types de sols sont affectés par la pluviométrie, la température et l'altitude. Les ferralsols correspondent à une pluviométrie élevée et une température faible, en lien avec une altitude élevée. A l'inverse, on trouve plutôt les Cambisols et les Nitisols lorsque la pluviométrie est plus faible, ce qui correspond aussi à des altitudes faibles et des températures élevées. Les Ferralsols sont caractérisés par une forte corrélation avec la gibbsite et les oxyde de fer favorisant une forte sorption de P. Les Cambisols et les Nitisols sont caractérisés par une forte corrélation avec la kaolinite, avec la teneur en sable et avec le pHeau, contribuant à une sorption de P plus faible.

Cette étude nous a également permis de valider partiellement le modèle P_{rem} de l'échelle régionale à l'échelle locale. Grâce à son application à l'échelle locale, nous avons pu mettre en évidence deux zones bien distinctes : une zone avec des valeurs élevées de P_{rem} (cas du Moyen Ouest) et une zone avec des teneurs faibles de P_{rem} (cas de la partie Est du Vakinankaratra). Ces résultats peuvent aider les paysans ou les services de développement rural à mieux connaître le potentiel de sorption des sols malgaches et, ainsi, à mieux gérer les apports d'engrais afin que le P soit plus disponible pour les cultures sans avoir recours à des analyses coûteuses.

Ainsi, on peut conclure qu'on a atteint l'objectif principal de ce travail qui est « de mettre en relation l'étude de la rétention de P sur les caractéristiques des constituants et les propriétés

physico-chimiques des sols en fonction des facteurs de la pédogénèse des sols ferrallitiques de Madagascar, à partir de modèles chimiométriques ».

Références Bibliographiques

- Andriamasy, H.L., 2015. Relation entre les caractéristiques pédologiques des sols ferrallitiques de Madagascar et leurs propriétés d'échange. Mémoire en vue d'obtention du diplôme de DEA, Université d'Antananarivo, Faculté des Sciences. 102 p.
- Barbieri, D.M., Marques Jr., J., Alleoni, L.R.F., Garbuio, F.J., Camargo, L.A., 2009. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. *Scientia Agricola* 66(6), 819–826.
- Baptista, G.M.M., Corrêa, R.S., Dos Santos, P.F., 2011. Use of imaging spectroscopy for mapping and quantifying the weathering degree of tropical soils in Central Brazil. *Applied and Environmental Soil Science*, volume 2011, 7 p.
- Bigham, J.M., Golden, D.C., Buol, S.W., Weed, S.B., Bowen, L.H., 1978. Iron oxides mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Science Society of America Journal* 42, 825–830.
- Camargo, L.A., Junior, J.M., Pereira, G.T., Alleoni, L.R.F., 2013. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an oxisol at hillslope scale. *Catena*, 100, 100-106.
- Chapin, F.S., Shaver, G.R., Giblin, A.E., Nadelhoffer, K.J., Laundre, J.A., 1995. Responses of arctic tundra to experimental and observed changes in climate. *Ecology* 76(3), 694–711.
- Chatelin, Y., 1972. Les sols ferrallitiques historique - développement des connaissances et formations des concepts actuels. Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer. Tome 1, 99 p.
- CPCS, 1967. Numérisé par l'Association Française pour l'Etude du Sol (www.afes.fr - 2011) pour mise à disposition de la communauté (avec corrections de Denis Baize) 100.
- Curi, N., Franzmeier, D.P., 1984. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal* 48(2), 41–346.
- Delvigne, J., 1967. Bilans géochimiques de l'altération des roches basiques en Côte d'Ivoire ferrallitique. *Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique*, vol IX, (4) : 311-320.
- Dubus, G., Becquer, I., 2001. Phosphorus sorption and desorption in oxide-rich Ferralsols of New Caledonia. *Soil Research*, 39(2) 403–414.
- Duchaufour, P., 1960. Précis de pédologie. Masson & Cie. Paris, 438 p.
- Eberhardt, D.N., Vendrame, P.R.S., Becquer, T., Guimarães, M.F., 2008. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 32, 1009–1016.
- FAO, 1974. Carte pédologique de Madagascar.
- Foucart, T., 1997. L'analyse des données, mode d'emploi. Presse Universitaire de Rennes, 188p.
- Gérard, F., 2016. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils - A myth revisited. *Geoderma* 262, 213–226.
- Gudbrandsson, S., 2013. Experimental weathering rates of aluminium-silicates (Vitesses d'altération expérimentales des silicates d'aluminium). Thèse en vue de l'obtention du Doctorat. Geosciences Environnement. Université de Toulouse, 206 p.
- He, X., Hou, E., Liu, Y., Wen, D., 2016. Altitudinal patterns and controls of plant and soil nutrient concentrations and stoichiometry in subtropical China. Scientific report, volume 6. 9 p.
- Hunt, J., Ohno, T., He, Z., Honeycutt, C., Dail, D.B., 2007. Inhibition of phosphorus sorption to goethite, gibbsite, and kaolin by fresh and decomposed organic matter. *Biology and Fertility of Soils* 44, 277–288.
- Igwe, C.A., Zarei, M., Stahr, K., 2010. Fe Na Al oxides distribution in some ultisols and inceptisols of southeastern Nigeria in relation to soil total phosphorus. *Environment Earth Science* 60 (1103), 1111.
- IUSS, 2014. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. FAO. 203 p.

- Johnson, B.B., Quill, E., Angove, M.J., 2012. An investigation of the mode of sorption of inositol hexaphosphate to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 367, 436–442.
- Jonasson S, Michelsen A, Schmidt IK, Nielsen EV (1999) Responses in microbes and plants to changed temperature, nutrient, and light regimes in the arctic. *Ecology* 80: 1828–1843.
- Kusky, T., 2005. *Encyclopedia of Earth Science*. Fact On File. New York, 510 p.
- Lacarce, E., 2006. Evolution structurale, minéralogique et géochimique d'une séquence Vertisol-Alfisol: étude dans la zone de transition climatique du sud de l'Inde sur socle Archéen, Paris (6). 268 p.
- Leveque, A., 1976 - Pédogénèse sur le socle granito-gneissique du Togo. Différenciation des sols et remaniements superficiels. *Cahiers ORSTOM. Série Pédologie*, 14(1), 63-71.
- Mesquita Filho, M.V., Torrent, J., 1993. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). *Geoderma* 58, 107–123.
- Ministère de l'Environnement et des Forêts, 2012. Rapport sur l'Etat de l'Environnement à Madagascar. p 102-129.
- Motta, P.E.F., Curi, N., Siqueira, J.O., Van Raij, B., Furtini Neto, A.E., Lima, J.M., 2002. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: Influência da mineralogia e histórico de uso. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 26, 349–359
- Penn, C.J., Mullins, G.L., Zelazny, L.W., 2005. Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved phosphorus losses in runoff. *Soil Science Society of America Journal* 69, 1532–1540.
- Philippon, O., 2015. Climat, altération et diversité mondiale des sols. Une présentation organisée par SupAgro Montpellier et l'Intsitut des Régions Chaudes. 36p.
- Pozza, A.A.A., Curi, N., Guilherme, L.R.G., Marques, J.J.G.S.M., Costa, E.T.S., Zuiliani, D.Q., Motta, P.E.F., Martins, R.S., Oliveira, L.C.A., 2009. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. *Química Nova* 32, 99–105.
- RolimNeto, F.C., Schaefer, C.E.G.R., Costa, L.M., Corrêa, M.M., Fernandes Filho, E.I., Ibraimo, M.M., 2004. Adsorção de fósforo, superfície específica atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 28, 953–964.
- Rustad, L.E., Campbell, J.L., Marion, G.M., Norby, R.J., Mitchell, M.J., 2001. A meta-analysis of the response of soil respiration, net nitrogen mineralization, and aboveground plant growth to experimental ecosystem warming. *Oecologia* 126: 543–562.
- Schaefer, C.E.G.R., Gilkes, R.J., Fernandes, R.B.A., 2004. EDS/SEM study on microaggregates of Brazilian Latossols, in relation to P adsorption and clay fraction attributes. *Geoderma* 123, 1–33.
- Schmidt, I.K., Jonasson, S., Shaver, G.R., Michelsen, A., Nordin, A., 2002. Mineralization and distribution of nutrients in plants and microbes in four arctic ecosystems: responses to warming. *Plant and Soil*, 242(1), 93–106.
- Ségalen, P., 1994. Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique. Tome 1, 2, 3. Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération. ORSTOM. Paris, 198 p.
- Ségalen, P., Brion, J.C., 1981. Pédochimie : Les constituants minéraux des roches et des sols. ORSTOM. Services scientifiques centraux. 1184 p.
- Stark, S., 2007. Nutrient cycling in the tundra. In : *Nutrient cycling in terrestrial ecosystems*. Springer Berlin Heidelberg. 309–330 p.
- Strauss, R., Brümmer, G.W., Barrow, N.J., 1997. Effects of crystallinity of goethite: II rates of sorption and desorption of phosphate. *European Journal of Soil Science*, 48, 101–114.
- Torrent, J., Schwertmann, U., Barrón, V., 1992. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays and Clay Minerals* 40(1), 14–21.
- Torrent, J., Schwertmann, U., Barrón, V., 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *European Journal of Soil Science* 45, 45–51.
- Tucker, R. D., Peters, S. G., Roig, J. Y., Théveniaut, H., Delor, C., 2012. Notice explicative des cartes géologique et métallogéniques de la République de Madagascar à 1/1,000,000. Ministère des Mines, PGRM, Antananarivo, République de Madagascar.
- Uehara, G., et Gillman, G., 1981. The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview press. Boulder, CO.

- Velde, B., Meunier, A., 2008. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Springer-Verlag. Berlin, 406 p.
- Vendrame, P.R. S., 2008. relações entre a mineralogia, fertilidade, acidez e macrofauna em latossolos do cerrado sob pastagem. thèse en Sciences Agronomiques, da Universidade Estadual de Londrina. 115 p.
- Vendrame, P.R.S., Marchão, R.L., Brunet, D., Becquer, T., 2012. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. *European journal of soil science* 63(5), 743–753.
- Vendrame, P.R.S.A., Brito, O.R.B., Martins, E.S.C., Quantin, C.D., Guimarães, M.F.B., 2013. Acidity control in Latosols under long-term pastures in the Cerrado region , Brazil. *Soil research* 51(4), 253–261.
- Vincent, A.G., Sundqvist, M.K., Wardle, D.A., Giesler, R., 2014. Bioavailable soil phosphorus decreases with increasing elevation in a subarctic tundra landscape. *PLoS One* 9(3), e92942.
- Rabeharisoa, L., 2004. Gestion de la fertilité et de la fertilisation phosphatée des sols ferrallitiques des hautes-terres de Madagascar. Thèse de Doctorat d'Etat es-Sciences Naturelles, Département de Biologie et Ecologie végétales, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, 186 p.
- Ramaroson, H.V., 2012. Incidence des modes de gestion des sols et des restitutions organiques sur la disponibilité du phosphore dans un sol sur « tanety » des Hautes Terres de Madagascar (cas d'Andranomanelatra). Mémoire en vue de l'obtention d'un diplôme d'études approfondies en Pédologie Appliquée, Département des Sciences de la Terre, Université d'Antananarivo, 63 p.
- Ramaroson, H.V., 2013. Potencial da espectroscopia NIR na predição de carbono em solos do. XXXIV Congr. Bras. Cienc. do sol 4.
- Razafimahatratra, H.M., 2011. Sols malgaches et spectroscopie dans le moyen infrarouge : classification, caractérisation et sensibilité au climat. Thèse de Doctorat en Sciences Agronomiques, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, Université d'Antananarivo, 200 p.

Conclusion générale, limites et perspectives

1 Principales conclusions de l'étude

1.1 Analyse des constituants des sols ferrallitiques, notamment de la minéralogie, à Madagascar en utilisant la spectroscopie infrarouge MIRS et NIRS

L'analyse minéralogique des sols ferrallitiques à Madagascar par la spectrométrie infrarouge MIRS et NIRS est présentée dans le chapitre 2 de notre travail. Les sols ferrallitiques fortement altérés couvrent de vastes zones dans les régions tropicales, notamment à Madagascar, où ils couvrent 46,5% de la surface de l'Ile. Les constituants minéraux réactifs des sols, à savoir les minéraux argileux (kaolinite) et les oxydes d'Al / Fe (gibbsite, goéthite, hématite), jouent un rôle clé, avec la matière organique, dans le fonctionnement physico-chimique des sols. Alors que de nombreuses études ont été menées pour quantifier la matière organique du sol avec des méthodes spectrales infrarouges (voir Soriano-Disla *et al.*, 2014), les recherches sur la minéralogie des sols en utilisant cette approche sont encore rares (Soriano-Disla *et al.*, 2014). Nous avons montré que des estimations fiables de la minéralogie du sol peuvent être obtenues avec la SPIR à l'aide des méthodes chimiométriques en utilisant l'ensemble du spectre (oxydes de fer extraites avec la CDB) ou en se servant des pics diagnostic d'absorption spécifique des minéraux (kaolinite, gibbsite). Nos résultats confirment aussi que la spectrométrie infrarouge est bien adaptée à l'estimation des teneurs en matière organique des sols, comme l'ont montré diverses études antérieures. Cette méthode est aussi acceptable pour estimer la teneur en sable des sols par SMIR, l'estimation des teneurs en argile et limon étant par contre peu efficace. Ces résultats sont encourageants pour le développement d'études similaires sur de plus grands ensembles de données. Nos tentatives d'utiliser la déconvolution des spectres MIRS pour estimer les teneurs minérales des sols ont été un échec. Cette dernière méthode ne semble pas adaptée au traitement de nos spectres.

1.2 Prédiction de la rétention de P et sa disponibilité dans les sols ferrallitiques à partir de la spectroscopie MIRS et NIRS

La prédiction de la rétention de P et sa disponibilité dans les sols ferrallitiques à partir de la spectroscopie MIRS et NIRS se trouve dans le chapitre 3. Il est connu que les rendements des cultures sur les sols ferrallitiques sont faibles sur une grande partie des sols tropicaux du fait du manque de phosphate disponible, en lien avec une forte capacité de sorption du phosphate par les sols (Roche *et al.*, 1980). En effet, certains constituants minéraux des sols tropicaux, comme les oxydes de fer et d'aluminium, ont une affinité particulière avec les ions phosphates (Frossard *et al.*, 1995). La sorption du P varie en fonction des teneurs de divers constituants minéraux (argiles et oxydes), des teneurs en carbone et du pH des sols.

Historiquement notre compréhension des propriétés du sol a été acquise grâce à des analyses en laboratoire. Toutefois, ces déterminations nécessitent du temps et coûtent cher. Il a été montré que la spectrométrie infrarouge est un outil rapide et non destructif pour caractériser les propriétés minéralogiques et chimiques du sol. La prédiction de la disponibilité de P (P_i résine) et du P total est malheureusement assez mauvaise par NIRS ou MIRS, ce qui confirme diverses études antérieures. Un indice de sorption du P, déterminé à partir du P restant en solution à l'équilibre lors de l'expérience de sorption (P_{rem}) est estimé avec une validité acceptable à la fois par spectrométrie infrarouge NIRS et MIRS ($R^2_c = 0.70 - 0.73$; $R^2_v = 0.50 - 0.53$). Un ajustement des analyses de régression multiple par une fonction pédotransfert (PTF) a aussi été étudié en utilisant les meilleurs modèles de prédiction des constituants (Gb, Kt, $Fe_2O_3_{CBD}$) (Chapitre 2) et des propriétés physico-chimiques (C, Sable), avec des résultats similaires à ceux obtenus avec les variables mesurées. Ces résultats montrent que la NIRS et la MIRS peuvent être utilisés pour obtenir un indice de sorption du P utilisable de façon acceptable sur les sols ferrallitiques.

1.3 Effet des facteurs pédogénèses sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar et l'application du modèle chimiométrique de P_{rem} à l'échelle locale

L'effet des facteurs de la pédogénèse sur la rétention de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar et l'application du modèle chimiométrique de prédiction du P_{rem} à l'échelle agricole, sont traités dans le chapitre 4. L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en relation l'étude de la rétention de P sur les caractéristiques des constituants et les propriétés physico-chimiques prédites (Chapitre 2 et 3) des sols ferrallitiques en fonction des facteurs de la pédogénèse. La classification des sols sur les données spectrales en fonction des facteurs de la pédogénèse a montré une bonne distinction des types de sol « ferralsol et C_N » en fonction de l'altitude et de la température. Les ferralsols se répartissent dans une altitude élevée à une température faible (sols caractéristiques des Hautes Terres) et les Cambisols et Nitisols, regroupés en un seul cluster à partir des données spectrales, se trouvent à une altitude faible et à une température élevée (sols caractéristiques des zones moins élevées, à l'ouest des massifs). La vérification de la première hypothèse est atteinte. Les ferralsols sont caractérisés par une forte corrélation avec Gb et oxyde de Fe, et avec le C (stabilisé par les oxydes), favorisant une forte sorption de P. Les Cambisols et Nitisols sont caractérisés par une forte corrélation de la Kt avec le sable et le pH_{eau} contribuant partiellement à la sorption de P. Plus particulièrement, les cambisols sur les roches détritiques possèdent un pH_{eau} très acide par

rapport aux ferralsols et nitisols. Ce type de sol est aussi assez favorable à la sorption de P par l'effet de la concentration en Al^{3+} échangeable des roches détritiques.

Cette étude nous a également permis de valider le modèle de prédiction du P_{rem} de l'échelle régionale à l'échelle agricole. Le résultat nous a montré qu'avec le $R^2_c = 0,65$, le modèle peut être utilisable pour les agriculteurs. Son application à l'échelle agricole a permis de différencier deux zones bien distinctes : une zone particulièrement riche en P_{rem} (cas du Moyen Ouest) et une zone avec des teneurs plus faibles en P_{rem} (cas de la partie Sud du Vakinankaratra). Ces résultats vont aider les paysans à gérer la fertilité phosphatée des sols en leur permettant d'obtenir des estimations du potentiel de sorption des sols à partir de mesures spectrales beaucoup moins chères que les analyses chimiques classiques.

Ainsi, face au défi posé par le projet FABATROPIMED et au contexte des secteurs primaires, on peut conclure que notre travail a atteint l'objectif principal « Etudier l'utilisation des méthodes de spectrométrie infrarouge (NIRS, MIRS) pour prédire et modéliser la composition minéralogique et les propriétés chimiques des sols ». Ainsi, l'implication de nos modèles de prédiction sera mise en relation avec les rendements des cultures et la capacité de nodulation du haricot. Ces modèles sont des innovations pour la recherche sur les sols ferrallitiques des pays tropicaux.

2 Limites de l'étude

Etant donné qu'il s'agit d'un travail à l'échelle du pays et essentiellement basé sur des méthodes nouvelles pour Madagascar, des limites peuvent être mises en avant sur divers points des différentes démarches aboutissant à la réalisation de cette thèse. Nous avons classé ces limites dans trois catégories d'activité :

2.1 Travaux sur terrain

Les prélèvements de sol ont été effectués, d'une part, par Razafimahatratra (2011) dans le but de couvrir les différents gradients de température et de pluviosité de Madagascar et d'autre part par Ramaroson (2012) dans le but d'étudier la sorption de P dans les sols ferrallitiques de Madagascar. Cent vingt sites ont été prélevés sur des sols de *tanety*. La classification des sols ferrallitiques sur terrain était faite visuellement par rapport à la position des sols dans le paysage et à partir d'observations pédologiques réalisées lors des prélèvements à la tarière. Du fait de l'échelle des cartes utilisées, l'exportation des points sur la carte peut induire des discordances avec les observations de terrain. C'est pourquoi, la

combinaison de la classification CPCS (1967) et de la classification FAO a été très utile pour notre étude.

2.2 Travaux d'analyse en laboratoire

Pour la précision des mesures des constituants (Kt, Gb, Gt et Hm), les mesures devraient être faites à partir de la méthode plus sophistiquée comme l'ATG. Par ailleurs, vis-à-vis au coût de ces analyses par cette technique, la méthode de Reatto et al. (2008) qui est une méthode très classique, accessible et moins coûteux, pourrait bien être une alternative pour la détermination de ces constituants (Kt, Gb, Gt et Hm). Cette méthode est basée à partir des analyses de la Si, Al et le Fe total par l'attaque d'acide sulfurique et de CBD. Ainsi, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ serait un indicateur pertinent lors des travaux de caractérisation et de classification des sols.

2.3 Travaux de traitement des données

Des limites sur les possibilités de traitement des données spectrales peuvent être mentionnées. Les modèles de prédiction basées sur la spectrométrie infrarouge ne peuvent pas être utilisés à partir des spectres scannés par un autre appareil. En effet, chaque spectre est scanné et calculé différemment selon les types de spectres (exemple : scanné tous les 1 nm, 2 nm, 10 nm...). Pour le cas de nos modèles, les spectres ont été scanné tous les 2 nm pour le NIRS et tous les $3,857 \text{ cm}^{-1}$ pour le MIRS. L'utilisation de base de données spectrales plus complètes, obtenues avec divers appareils, nécessitera de tenir compte de ces contraintes et de voir quels traitement des données spectrales permettraient de rendre compatible des spectres issus de divers équipements.

3 Perspectives de l'étude

L'étude nous a permis de contribuer à la constitution d'une base de données analytique et spectrale sur les sols de Madagascar. Cette base de données devra être complétée et utilisée pour d'autres objectifs que notre travail de thèse.

Par ailleurs dans une optique d'augmentation de la production agricole, il serait intéressant de tester le modèle de prédiction de la sorption du P (fonction PTF) dans différentes situations (diverses petites régions agricoles) pour voir si nos modèles peuvent s'appliquer dans diverses conditions de gestion du sol (jachère, culture associée, SCV,...).

Tout en tenant compte des limites évoquées ci-dessus, les orientations suivantes pourront être développées pour des pistes de recherche émanant des résultats déjà obtenus dans la présente thèse :

- effectuer une intercalibration des appareils afin de pouvoir appliquer les modèles de rétention du P à l'échelle agricole et les modèles des constituants à grande échelle des sols tropicaux ;
- améliorer les méthodes chimiométriques pour la prédiction des constituants sur une plus large gamme de sols ;

Spatialiser et cartographier une large gamme de sols ferrallitiques et mettre à jour des cartes pédologiques des zones d'études à partir d'études spectrales.

ANNEXES

ANNEXE 1

Caractérisation des types de sol ferrallitiques

Le tableau suivant montre la caractérisation morphopédologique des profils pédologiques des trois types de sol (Ferralsol, Cambisol et Nitisol).

Tableau 1. Description des profils types (+++ : très abondant, ++ : abondant, + : faible)


Groupes	Horizon	Profondeur (cm)	Couleur	Texture	Structure	Racines	Porosité	Particularités
FERRALSOL	A	0 à 15	10YR 5-6 (brun jaunâtre)	Argileuse	Grumeleuse	+++	+++	Transition nette avec B1 Très peu d'éléments grossiers
	B1	15 à 55	7,5YR 5-8 (brun foncé)	Argileuse	Massive	++	++	Transition peu nette avec B2 Très peu d'éléments grossiers
	B2	55 à 100	7,5YR 5-8 (brun foncé)	Argileuse	Massive	++	+	
CAMBISOL	A	0 à 15	10YR 5-4 (brun jaunâtre)	Argilo-sableuse	Massive	++	++	Transition graduelle avec B1 Eléments grossiers nombreux
	B1	15 à 40	10YR 5-4 (brun jaunâtre)	Argilo-sableuse	Massive à débit polyédrique, friable	+	++	Transition graduelle avec B2 Eléments grossiers nombreux
	B2	40 à 90	10YR 6-8 (jaune brun)	Argilo-sableuse	Massive à débit polyédrique, friable	-	+	Transition graduelle avec B3 Eléments grossiers nombreux
	B3	90 à 100	10YR 6-8 (jaune brun)	Argilo-sableuse	Massive	-	+	
NITISOL	A	0 à 10	7,5 YR 5-6 (brun rouge)	Limono-argilo-sableuse	Massive et friable	++	+++	Transition peu nette avec B1
	B1	10 à 50	2,5 YR 3-6 (rouge foncé)	Limono-argilo-sableuse	Massive et friable	+	++	Transition nette avec B2
	B2	50 à 100	2,5 YR 3-6 (rouge foncé)	Limono-argilo-sableuse	Massive à débit subanguleuse	-	++	


Notes : selon RAZAFIMAHATRATRA, 2011. D'après l'examen des échantillons sur terrain.


ANNEXE 2

Le tableau ci-après montre le nombre de site de prélèvement par groupe de sol selon la classification FAO (2014) des sols et leur correspondance avec la classification française des sols CPCS (CPCS, 1967).

Tableau 2. Groupes de sol prélevés selon la classification FAO (2014) et CPCS (1967)

Groupes de sol (FAO)	Classes de sol CPCS	Nombre de site	Photo
FERRALSOL	Sol ferrallitique typique	61	

<p>CAMBISOL</p>	<p>Sol ferrallitique rajeuni</p>	<p>39</p>	
-----------------	----------------------------------	-----------	---

NITISOL	Sol faiblement ferrallitique	20	
---------	------------------------------	----	--

Notes : les photos son prises par RAZAFIMAHATRATRA et al., 2011 sur terrain

ANNEXE 3

Le tableau ci-après montre les principales caractérisations des sols ferrallitiques selon la classification FAO (2014)

Tableau 3. Caractérisation des sols ferrallitiques selon la classification FAO (2014)

Groupes de sol (FAO)	Caractérisation
FERRALSOL	<p>Sols très altérés, où <u>la réserve en minéraux altérables est très faible ou nulle</u>. Donc hormis les minéraux résiduels (non altérables), comme le quartz, tous les autres minéraux primaires ont été altérés et transformés en minéraux secondaires (kaolinite et sesquioxydes) ;</p> <p>Texture sablo-limoneux ou plus fine, < 80% des fractions grossières, « pisoplinthic concretions » ou des nodules ou des restes de « petroplinthic horizon » ;</p> <p>CEC < 16 cmolc kg⁻¹, avec une somme des bases échangeables + Al échangeable < 12 cmolc kg⁻¹ d'argile ;</p> <p>Rapport SiO₂/Al₂O₃ ≤ 2 ;</p> <p>< 10% d'eau dispersée dans l'argile ;</p> <p>≥ 1,4% du carbone organique dans le sol ;</p>
CAMBISOL	<p>Altération peu intense liée à l'érosion et au rajeunissement des sols ;</p> <p>Persistance de matériaux altérables (= minéraux primaires de la roche mère) en quantité non négligeable (3% minimum) ;</p> <p>Structure du matériau parental est encore visible ;</p> <p>Sablo-limoneux ou plu fin ;</p> <p>SiO₂/Al₂O₃ ≥ 2.</p>
NITISOL	<p>Développés sur des matériaux basiques (basalte,...) ;</p> <p>Sol assez argileux, avec une dominance de la kaolinite et une persistance d'halloysite ;</p> <p>Structure tubulaire plutôt que feuilletée. ;</p> <p>Altération est moins poussée que pour les Ferralsols (sols assez "jeunes") ;</p> <p>Présence des teneurs élevées en fer actif ;</p> <p>SiO₂/Al₂O₃ ≥ 2.</p>

ANNEXE 4

Tableau 4. Tableau sur la description des 148 échantillons les plus représentatifs parmi les 600 échantillons (120 sites)

MPL	LRI	Code	X	Y	Altitude (m)	T°C	Pluviométrie (mm)	Site de prélèvement	Type de sol	Type de roche
MPL41150	LRI35472	1_01a	47.377	-18.9449	1276	18.7	1 327.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41151	LRI35473	1_01b	47.377	-18.9449	1276	18.7	1 327.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41153	LRI35475	1_01d	47.377	-18.9449	1276	18.7	1 327.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41154	LRI35476	1_01e	47.377	-18.9449	1276	18.7	1 327.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41156	LRI35478	1_02b	47.2316	-19.0246	1375	17.8	1 320.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41159	LRI35481	1_02e	47.2316	-19.0246	1375	17.8	1 320.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41167	LRI35489	1_04c	46.9362	-18.9711	1392	18.6	1 520.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41181	LRI35503	1_07b	46.4836	-18.9955	922	22.2	1 394.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41182	LRI35504	1_07c	46.4836	-18.9955	922	22.2	1 394.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41183	LRI35505	1_07d	46.4836	-18.9955	922	22.2	1 394.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41194	LRI35516	1_09e	46.1811	-18.9233	814	22.8	1 515.00	Tsiroanomandidy	ferralsol	gneiss
MPL41201	LRI35523	7a_01b	47.5543	-19.0543	1370	17.5	1 342.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41209	LRI35531	7a_02e	47.4912	-19.1947	1394	17.1	1 358.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41215	LRI35537	7a_04a	47.4333	-19.4782	1562	16.2	1 479.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41217	LRI35539	7a_04c	47.4333	-19.4782	1562	16.2	1 479.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41219	LRI35541	7a_04e	47.4333	-19.4782	1562	16.2	1 479.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41221	LRI35543	7a_05b	47.3374	-19.6136	1610	16.2	1 445.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41228	LRI35550	7a_06d	47.242	-19.6215	1604	16.4	1 449.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41230	LRI35552	7a_07a	47.1478	-19.7189	1659	16.2	1 424.00	Antsirabe	ferralsol	roche d'altération
MPL41231	LRI35553	7a_07b	47.1478	-19.7189	1659	16.2	1 424.00	Antsirabe	ferralsol	roche d'altération
MPL41233	LRI35555	7a_07d	47.1478	-19.7189	1659	16.2	1 424.00	Antsirabe	ferralsol	roche d'altération
MPL41235	LRI35557	7a_08a	47.0736	-19.8866	1544	16.6	1 371.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41236	LRI35558	7a_08b	47.0736	-19.8866	1544	16.6	1 371.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41239	LRI35561	7a_08e	47.0736	-19.8866	1544	16.6	1 371.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41246	LRI35568	44_02b	48.2577	-18.7675	950	19.6	1 662.00	Ambatondrazaka	ferralsol	gneiss
MPL41247	LRI35569	44_02c	48.2577	-18.7675	950	19.6	1 662.00	Ambatondrazaka	ferralsol	gneiss

MPL41251	LRI35573	44_03b	48.2806	-18.6004	918	19.9	1 657.00	Ambatondrazaka	ferralsol	roche détritique
MPL41252	LRI35574	44_03c	48.2806	-18.6004	918	19.9	1 657.00	Ambatondrazaka	ferralsol	roche détritique
MPL41254	LRI35576	44_03e	48.2806	-18.6004	918	19.9	1 657.00	Ambatondrazaka	ferralsol	roche détritique
MPL41256	LRI35578	44_04b	48.2639	-18.4404	915	20	1 559.00	Ambatondrazaka	ferralsol	roche détritique
MPL41263	LRI35585	44_05d	48.2635	-18.1211	991	20	1 287.00	Ambatondrazaka	ferralsol	roche détritique
MPL41270	LRI35592	44_07a	48.2608	-17.979	854	20.9	1 226.00	Ambatondrazaka	ferralsol	granite
MPL41273	LRI35595	44_07d	48.2608	-17.979	854	20.9	1 226.00	Ambatondrazaka	ferralsol	granite
MPL41276	LRI35598	44_08b	48.3354	-17.8415	817	21.3	1 140.00	Ambatondrazaka	ferralsol	gneiss
MPL41279	LRI35601	44_08e	48.3354	-17.8415	817	21.3	1 140.00	Ambatondrazaka	ferralsol	gneiss
MPL41280	LRI17188	2_02a	49.35226	-18.14918	34	24	3 203.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41281	LRI17189	2_02b	49.35226	-18.14918	34	24	3 203.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41283	LRI17191	2_02d	49.35226	-18.14918	34	24	3 203.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41284	LRI17192	2_02e	49.35226	-18.14918	34	24	3 203.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41285	LRI17173	2_05a	49.12572	-18.54181	40	23.9	2 864.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41290	LRI17158	2_08a	48.98053	-18.95897	16	23.9	2 854.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41291	LRI17159	2_08b	48.98053	-18.95897	16	23.9	2 854.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41292	LRI17160	2_08c	48.98053	-18.95897	16	23.9	2 854.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41293	LRI17161	2_08d	48.98053	-18.95897	16	23.9	2 854.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41294	LRI17162	2_08e	48.98053	-18.95897	16	23.9	2 854.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41302	LRI17150	2_10c	48.63453	-18.96827	572	21.7	2 653.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41306	LRI17144	2_11b	48.51361	-18.94132	753	20.3	2 377.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41316	LRI17134	2_13b	48.02119	-18.88796	905	20	1 765.00	Tamatave	ferralsol	roche détritique
MPL41321	LRI17129	2_14b	48.18868	-18.93053	916	19.6	1 629.00	Tamatave	ferralsol	roche détritique
MPL41325	LRI17123	2_15a	47.88592	-18.9178	1416	16.9	1 453.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41326	LRI17124	2_15b	47.88592	-18.9178	1416	16.9	1 453.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41336	LRI17114	2_17b	47.63939	-18.87327	1390	17.9	1 350.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41337	LRI17115	2_17c	47.63939	-18.87327	1390	17.9	1 350.00	Tamatave	ferralsol	gneiss
MPL41342	LRI13255	34_21c	46.48443	-19.62188	1022	20.9	1 512.00	Ankazomiriotra	ferralsol	granite et gneiss
MPL41350	LRI13243	34_23a	46.7635	-19.80817	1290	18.6	1 479.00	Ankazomiriotra	ferralsol	gneiss

MPL41358	LRI12656	4_18d	47.01722	-17.75895	1030	22.1	1 686.00	Majunga	ferralsol	granite
MPL41362	LRI12650	4_19c	47.10414	-17.90982	1466	18.5	1 500.00	Majunga	ferralsol	granite
MPL41363	LRI12651	4_19d	47.10414	-17.90982	1466	18.5	1 500.00	Majunga	ferralsol	granite
MPL41367	LRI12645	4_20c	47.15256	-18.03479	1549	18.1	1 468.00	Majunga	ferralsol	granite
MPL41370	LRI12638	4_21a	47.21525	-18.13278	1551	17.6	1 431.00	Majunga	ferralsol	granite
MPL41376	LRI12634	4_22b	47.1425	-18.26671	1284	19.1	1 466.00	Majunga	ferralsol	gneiss
MPL41377	LRI12635	4_22c	47.1425	-18.26671	1284	19.1	1 466.00	Majunga	ferralsol	gneiss
MPL41384	LRI12632	4_23e	47.13725	-18.39691	1295	19.1	1 450.00	Majunga	ferralsol	gneiss
MPL41400	LRI15478	6_10a	48.6192	-13.4982	19	26.2	2 024.00	Diégo-Suarez	ferralsol	roche d'altération
MPL41402	LRI15480	6_10c	48.6192	-13.4982	19	26.2	2 024.00	Diégo-Suarez	ferralsol	roche d'altération
MPL41407	LRI15500	6_14c	48.1758	-13.98415	157	25.6	1 905.00	Diégo-Suarez	ferralsol	roche détritique
MPL41413	LRI15506	6_15d	48.10338	-14.12233	179	25.8	1 846.00	Diégo-Suarez	ferralsol	roche détritique
MPL41415	LRI13957	7_24a	47.01884	-21.59375	1170	18.6	1 171.00	Antsirabe	ferralsol	gneiss
MPL41423	LRI13955	7_25d	47.12374	-21.44521	1116	18.6	1 271.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41430	LRI13942	7_27a	47.24427	-21.15202	1122	17.8	1 352.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41434	LRI13946	7_27e	47.24427	-21.15202	1122	17.8	1 352.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41444	LRI13931	7_30e	47.18114	-20.76928	1696	15.5	1 381.00	Antsirabe	ferralsol	granite
MPL41448	LRI13925	7_31d	47.2096	-20.60154	1521	16.4	1 418.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41451	LRI13918	7_32b	47.232	-20.46124	1328	17.4	1 491.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41456	LRI13913	7_33b	47.12568	-20.32362	1382	17.4	1 441.00	Antsirabe	ferralsol	granite et gneiss
MPL41464	LRI17197	2_01e	49.37778	-18.07398	20	23.9	3 188.00	Tamatave	cambisol	roche détritique
MPL41466	LRI17184	2_03b	49.29453	-18.22372	21	24	3 104.00	Tamatave	cambisol	roche détritique
MPL41470	LRI17178	2_04a	49.18678	-18.38493	96	23.8	2 908.00	Tamatave	cambisol	gneiss
MPL41479	LRI17172	2_06e	49.10174	-18.72506	89	23.7	2 861.00	Tamatave	cambisol	gneiss
MPL41484	LRI13287	34_15e	45.66486	-19.61563	649	23.7	1 408.00	Ankazomiriotra	cambisol	gneiss
MPL41486	LRI13279	34_16b	45.78677	-19.64964	664	23.4	1 430.00	Ankazomiriotra	cambisol	gneiss
MPL41488	LRI13281	34_16d	45.78677	-19.64964	664	23.4	1 430.00	Ankazomiriotra	cambisol	gneiss
MPL41495	LRI13268	34_18a	46.08211	-19.60002	1017	21.9	1 492.00	Ankazomiriotra	cambisol	granite et gneiss

MPL41498	LRI13271	34_18d	46.08211	-19.60002	1017	21.9	1 492.00	Ankazomiriotra	cambisol	granite et gneiss
MPL41504	LRI13267	34_19e	46.18768	-19.58829	907	21.9	1 504.00	Ankazomiriotra	cambisol	gneiss
MPL41506	LRI13259	34_20b	46.33694	-19.57908	927	21.8	1 508.00	Ankazomiriotra	cambisol	gneiss
MPL41516	LRI12689	4_11b	46.92399	-16.9431	180	26.8	1 662.00	Majunga	cambisol	gneiss
MPL41521	LRI12684	4_12b	46.91164	-16.97124	200	26.8	1 668.00	Majunga	cambisol	gneiss
MPL41525	LRI12678	4_13a	46.80637	-17.11776	214	26.7	1 694.00	Majunga	cambisol	gneiss
MPL41529	LRI12682	4_13e	46.80637	-17.11776	214	26.7	1 694.00	Majunga	cambisol	gneiss
MPL41535	LRI15453	6_05a	49.13689	-12.97979	122	26	1 648.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche mafique
MPL41538	LRI15456	6_05d	49.13689	-12.97979	122	26	1 648.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche mafique
MPL41539	LRI15457	6_05e	49.13689	-12.97979	122	26	1 648.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche mafique
MPL41543	LRI15461	6_06d	49.08303	-13.11619	26	26.8	1 786.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41545	LRI15463	6_07a	48.96815	-13.21176	24	26.8	1 860.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche d'altération
MPL41549	LRI15467	6_07e	48.96815	-13.21176	24	26.8	1 860.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche d'altération
MPL41550	LRI15468	6_08a	48.9043	-13.36085	35	26.5	1 888.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41556	LRI15474	6_09b	48.7641	-13.44789	17	26.3	1 952.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41558	LRI15476	6_09d	48.7641	-13.44789	17	26.3	1 952.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41562	LRI15485	6_11c	48.46758	-13.63306	12	26	2 101.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41564	LRI15487	6_11e	48.46758	-13.63306	12	26	2 101.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41566	LRI15494	6_13b	48.24436	-13.86502	168	25.4	1 959.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41573	LRI15516	6_17d	48.03062	-14.41342	57	26.6	1 759.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41574	LRI15517	6_17e	48.03062	-14.41342	57	26.6	1 759.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41581	LRI15534	6_21b	47.94742	-14.92211	78	26.5	1 501.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41582	LRI15535	6_21c	47.94742	-14.92211	78	26.5	1 501.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41589	LRI15542	6_22e	47.86002	-15.06028	28	26.8	1 524.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche carbonatées
MPL41590	LRI15554	6_26a	47.59793	-15.46512	115	26.2	1 554.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41591	LRI15555	6_26b	47.59793	-15.46512	115	26.2	1 554.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41593	LRI15557	6_26d	47.59793	-15.46512	115	26.2	1 554.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique

MPL41596	LRI15560	6_27b	47.62303	-15.6051	77	26.4	1 557.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41597	LRI15561	6_27c	47.62303	-15.6051	77	26.4	1 557.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41599	LRI17022	6_27e	47.62303	-15.6051	77	26.4	1 557.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche détritique
MPL41605	LRI15593	6_32a	47.43197	-16.13511	96	26.7	1 538.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche carbonatées
MPL41607	LRI15595	6_32c	47.43197	-16.13511	96	26.7	1 538.00	Diégo-Suarez	cambisol	roche carbonatées
MPL41614	LRI14016	7_13e	45.67009	-22.49944	950	21.2	790	Antsirabe	cambisol	gneiss
MPL41623	LRI14005	7_15d	46.02678	-22.40221	1119	20.2	819	Antsirabe	cambisol	gneiss
MPL41625	LRI13997	7_16a	46.17303	-22.40903	750	21.8	773	Antsirabe	cambisol	roche détritique
MPL41626	LRI13998	7_16b	46.17303	-22.40903	750	21.8	773	Antsirabe	cambisol	roche détritique
MPL41630	LRI13977	7_20a	46.58571	-21.96292	765	21.1	926	Antsirabe	cambisol	gneiss
MPL41635	LRI13972	7_21a	46.73804	-21.93314	1002	19.6	990	Antsirabe	cambisol	gneiss
MPL41638	LRI13975	7_21d	46.73804	-21.93314	1002	19.6	990	Antsirabe	cambisol	gneiss
MPL41640	LRI13967	7_22a	46.85126	-21.81531	974	19.9	1 049.00	Antsirabe	cambisol	granite
MPL41646	LRI13963	7_23b	46.95271	-21.77533	1082	19.2	1 096.00	Antsirabe	cambisol	granite
MPL41652	LRI13934	7_29c	47.13682	-20.89513	1427	16.9	1 345.00	Antsirabe	cambisol	granite
MPL41657	LRI13300	34_12c	45.49541	-19.75262	111	26.8	1 256.00	Ankazomiriotra	nitisol	roche détritique
MPL41659	LRI13302	34_12e	45.49541	-19.75262	111	26.8	1 256.00	Ankazomiriotra	nitisol	roche détritique
MPL41660	LRI13293	34_13a	45.46685	-19.61272	68	27	1 324.00	Ankazomiriotra	nitisol	roche détritique
MPL41664	LRI13297	34_13e	45.46685	-19.61272	68	27	1 324.00	Ankazomiriotra	nitisol	roche détritique
MPL41668	LRI13291	34_14d	45.5332	-19.5973	360	25.5	1 359.00	Ankazomiriotra	nitisol	gneiss
MPL41671	LRI12724	4_04b	46.43244	-15.73892	36	27	1 503.00	Majunga	nitisol	roche détritique
MPL41672	LRI12725	4_04c	46.43244	-15.73892	36	27	1 503.00	Majunga	nitisol	roche détritique
MPL41680	LRI12663	4_16a	46.98696	-17.48772	636	24	1 776.00	Majunga	nitisol	granite
MPL41681	LRI12664	4_16b	46.98696	-17.48772	636	24	1 776.00	Majunga	nitisol	granite
MPL41690	LRI15438	6_02a	49.3923	-12.56588	202	25.3	1 294.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche mafique
MPL41691	LRI15439	6_02b	49.3923	-12.56588	202	25.3	1 294.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche mafique
MPL41692	LRI15440	6_02c	49.3923	-12.56588	202	25.3	1 294.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche mafique
MPL41694	LRI15442	6_02e	49.3923	-12.56588	202	25.3	1 294.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche mafique

Annexes

MPL41700	LRI15518	6_18a	48.06195	-14.59456	37	26.6	1 681.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche détritique
MPL41705	LRI15543	6_23a	47.78744	-15.16102	62	26.5	1 538.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche carbonatées
MPL41708	LRI16300	6_23d	47.78744	-15.16102	62	26.5	1 538.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche carbonatées
MPL41711	LRI15545	6_24b	47.79949	-15.31215	38	26.5	1 554.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche carbonatées
MPL41715	LRI15564	6_28b	47.56925	-15.74421	26	26.7	1 539.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche détritique
MPL41720	LRI15574	6_30b	47.64967	-16.0486	58	26.7	1 530.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche détritique
MPL41731	LRI15585	6_34c	47.26337	-16.37279	81	27	1 564.00	Diégo-Suarez	nitisol	roche détritique
MPL41734	LRI14062	7_04a	44.20253	-23.1048	423	23.4	612	Antsirabe	nitisol	roche d'altération
MPL41735	LRI14063	7_04b	44.20253	-23.1048	423	23.4	612	Antsirabe	nitisol	roche d'altération
MPL41739	LRI13992	7_17a	46.29153	-22.29997	743	21.6	780	Antsirabe	nitisol	gneiss
MPL41748	LRI13991	7_18e	46.40901	-22.1436	836	21.1	831	Antsirabe	nitisol	gneiss

Notes : MPL : enregistrement des échantillons à Montpellier, LRI et code : enregistrement des échantillons au Laboratoire des RadioIsotopes, X et Y : coordonnées GPS obtenus sur terrain, Altitude : données obtenus à partir de google earth, T°C et pluviométrie : données obtenus sur terrain, Type de sol : données obtenus à partir de la classification FAO 2014, Type de roche : données obtenus à partir de la carte PGRM géologique 2012.

ANNEXE 5

A

Tableau 5. Tableau sur les résultats d'analyses physico-chimiques et des constituants minéralogiques des 148 échantillons les plus représentatifs

Identifiant	ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES											ANALYSES DES CONSTITUANTS MINÉRALOGIQUES												
	MESUREES											CODE MUNSSELL	MESUREES						CALCULEES					
	pH _{eau}	pHKCl	C (g kg ⁻¹)	P _{tot} (mg kg ⁻¹)	P _{réac} (mg kg ⁻¹)	P _{rem} (mg kg ⁻¹)	Argile (g kg ⁻¹)	LF (g kg ⁻¹)	LG (g kg ⁻¹)	SF (g kg ⁻¹)	SG (g kg ⁻¹)	Code couleur	SiO _{2,SA} (g kg ⁻¹)	Al ₂ O _{3,SA} (g kg ⁻¹)	Fe ₂ O _{3,SA} (g kg ⁻¹)	Al ₂ O _{3,CND} (g kg ⁻¹)	Fe ₂ O _{3,CND} (g kg ⁻¹)	Al ₂ O _{3,OX} (g kg ⁻¹)	Fe ₂ O _{3,OX} (g kg ⁻¹)	Kt (g kg ⁻¹)	Gb (g kg ⁻¹)	RKGB _{SA}	Gt (g kg ⁻¹)	Hm (g kg ⁻¹)
MPL41150	5.01	4.27	5.59	469.12	2.94	18.77	387.80	174.95	52.96	102.45	281.84	2.5YR 4/8	48.75	306.18	99.40	8.71	73.48	8.16	3.00	104.72	391.74	0.21	21.15	54.46
MPL41151	6.32	5.68	2.12	387.55	0.04	16.36	411.59	250.14	42.88	72.22	223.18	7.5YR 5/6	119.79	364.85	100.24	6.64	20.63	3.38	2.80	178.53	440.07	0.29	14.58	7.52
MPL41153	5.42	4.96	10.53	262.45	0.04	22.83	470.34	155.90	67.64	84.97	221.15	2.5YR 6/6	153.98	263.10	91.74	4.53	60.40	7.66	3.09	330.73	195.71	0.63	23.59	39.20
MPL41154	6.48	5.38	35.08	907.53	0.11	14.79	510.81	150.51	78.17	82.22	178.29	7.5YR 4/6	127.31	335.96	99.62	5.36	23.23	5.49	1.52	273.46	340.48	0.45	6.69	17.22
MPL41156	5.26	4.59	32.74	724.39	0.65	2.87	370.52	183.92	72.08	128.61	244.86	5YR 5/8	72.46	341.87	111.20	11.71	60.21	5.97	1.78	145.21	417.29	0.26	40.37	23.93
MPL41159	5.95	5.72	16.83	1249.91	0.08	2.64	409.62	175.63	129.20	157.16	128.40	5YR 5/4	6.19	317.58	100.19	14.07	80.51	7.60	1.76	13.30	456.23	0.03	27.29	55.98
MPL41167	6.12	4.55	85.52	274.10	0.09	8.10	439.81	110.08	44.94	115.02	290.15	5YR 6/6	128.57	239.83	106.11	17.36	30.33	21.70	1.16	151.33	248.86	0.38	22.00	10.55
MPL41181	5.28	4.13	63.13	539.84	1.58	16.23	295.09	199.40	87.03	141.04	277.44	7.5YR 4/6	35.53	198.81	100.96	8.23	62.61	4.68	2.12	76.26	245.44	0.24	42.83	24.11
MPL41182	5.5	4.24	20.94	487.41	0.50	24.26	406.97	155.18	66.96	137.48	233.42	7.5YR 4/6	174.70	239.15	107.25	6.35	57.39	5.97	2.94	179.36	247.74	0.42	20.19	39.24
MPL41183	6.09	4.86	15.83	1093.20	0.76	21.48	401.05	162.51	80.71	133.51	222.22	5YR 4/4	91.16	195.80	118.36	8.09	57.89	5.85	2.71	195.80	255.25	0.43	22.61	37.56
MPL41194	5.71	4.72	8.69	851.97	0.35	26.59	380.19	124.08	39.93	121.02	334.78	7.5YR 4/6	194.37	243.53	120.84	8.76	73.03	3.85	2.39	417.50	106.86	0.80	21.02	54.13
MPL41201	5.01	4.27	28.49	789.93	1.68	21.26	383.26	56.38	46.84	146.83	366.69	7.5YR 5/6	143.86	253.77	55.46	11.78	51.65	6.37	1.15	309.00	183.46	0.63	55.93	1.38
MPL41209	5.91	4.99	6.24	924.94	0.03	23.18	341.09	261.95	87.44	87.09	222.43	10YR 5/6	274.06	381.22	73.55	8.26	49.83	2.62	1.80	586.68	216.03	0.73	20.76	31.17
MPL41215	4.48	4.07	20.52	412.74	0.84	7.28	356.54	318.76	111.58	133.76	79.35	10YR 5/6	118.10	232.50	146.99	42.00	94.10	18.64	12.29	287.98	117.41	0.71	97.74	6.24
MPL41217	4.61	4.34	8.00	447.03	0.22	20.43	445.75	288.66	96.00	105.41	64.17	7.5YR 5/8	134.81	283.49	146.45	32.28	78.09	22.13	6.36	311.77	195.89	0.61	52.35	31.03
MPL41219	4.46	5.12	14.32	227.15	0.23	4.34	601.14	143.72	83.54	121.75	49.85	10YR 5/4	149.83	250.76	165.08	29.54	103.32	12.86	10.61	321.83	143.95	0.69	80.70	30.78
MPL41221	4.59	4.07	38.39	210.41	1.74	13.35	509.11	107.09	55.34	71.18	257.27	10YR 5/6	177.64	310.37	218.58	16.10	37.45	9.81	1.81	381.57	219.58	0.63	28.21	12.09
MPL41228	5.57	4.08	19.05	216.58	0.16	18.57	193.02	168.69	83.46	193.68	361.16	10YR 6/4	110.31	239.06	65.30	6.72	28.38			236.94	212.25	0.53	29.48	1.88
MPL41230	4.57	3.97	10.25	447.03	2.60	13.03	451.22	322.38	41.79	77.81	106.79	2.5Y 6/3	257.21	300.94	110.37	18.78	42.65	10.87	2.70	552.47	97.82	0.85	44.30	2.83
MPL41231	4.56	3.97	2.09	171.85	2.07	16.23	498.60	303.26	39.06	66.96	96.13	7.5YR 6/8	169.18	281.46	102.47	15.02	56.13	12.36	2.48	363.38	188.01	0.66	58.31	3.72
MPL41233	5.28	4.62	10.06	218.39	0.15	14.73	575.33	224.12	69.33	82.70	48.52	7.5YR 6/8	97.81	315.40	137.53	13.08	50.14	10.00	3.19	210.09	335.50	0.39	37.76	16.19
MPL41235	5.05	3.98	7.34	143.47	2.66	8.22	531.93	248.99	109.50	76.79	32.80	7.5YR 6/8	189.02	248.02	166.77	76.86	91.97	9.69	6.63	406.01	16.51	0.96	95.52	6.10
MPL41236	5.12	4.04	9.05	722.87	1.01	6.64	571.03	230.24	104.43	63.66	30.65	10YR 5/6	171.26	250.72	174.52	15.27	65.09	11.24	3.89	367.87	137.90	0.73	70.48	1.73
MPL41239	5.38	4.54	3.95	875.30	0.20	1.22	558.17	194.74	154.65	72.36	20.08	7.5YR 5/8	73.26	253.90	193.67	4.31	54.03	8.46	3.23	157.37	286.70	0.35	60.10	0.00
MPL41246	5.15	4.48	27.41	94.69	0.06	15.32	636.12	124.63	26.23	106.81	106.20	10YR 4/3	190.73	222.70	147.26	28.42	85.85	8.80	1.35	302.86	114.18	0.73	95.50	0.00
MPL41247	5.3	4.72	8.39	147.29	0.06	14.16	640.31	120.02	27.17	106.75	105.74	10YR 4/3	133.12	263.56	159.11	22.80	78.10	7.17	2.00	342.69	161.22	0.68	79.98	6.21
MPL41251	4.91	4.11	37.19	37.64	1.43	25.48	368.80	97.08	38.11	220.16	275.84	7.5YR 6/6	114.46	186.87	81.32	25.29	38.76	7.45	1.23	245.86	98.62	0.71	43.12	0.00
MPL41252	5.16	4.32	1.90	76.66	0.26	18.34	373.07	85.43	35.66	197.18	308.66	5YR 5/6	134.88	199.96	88.41	61.82	50.86	7.52	2.34	289.73	36.26	0.89	56.58	0.00
MPL41254	2.35	5.02	2.03	454.35	0.21	13.30	320.97	170.91	90.15	194.41	223.56	10YR 5/6	154.46	273.17	112.65	19.83	27.37	4.63	0.40	331.78	187.05	0.64	30.44	0.00
MPL41256	4.97	4.21	6.34	254.33	1.14	21.28	292.95	33.51	34.00	232.69	406.86	10YR 5/1	267.62	172.18	62.30	10.79	26.00	8.46	1.06	574.82	-100.43	1.21	12.54	14.73
MPL41263	5.11	4.5	15.53	259.59	0.00	14.81	579.97	71.91	27.00	101.07	220.04	10YR 5/1	93.64	300.96	62.09	28.49	36.01	8.18	1.91	201.14	295.25	0.41	38.29	1.60
MPL41270	5.33	4.35	18.95	194.22	1.81	27.93	1.35	74.38	47.82	241.23	635.22	7.5YR 6/1	168.96	136.07	46.01	9.68	15.72	4.78	0.83	260.45	35.97	0.88	16.71	0.70
MPL41273	5.46	4	7.91	142.36	0.15	16.59	527.09	38.35	29.97	107.16	297.43	10YR 8/1	240.80	214.80	50.56	10.79	38.81	5.69	1.83	517.23	-0.45	1.00	41.26	1.72
MPL41276	5.38	4.48	22.24	230.21	0.63	10.43	214.09	205.75	89.18	155.83	335.15	7.5YR 6/6	106.86	201.50	117.02	28.62	41.95	19.73	8.50	290.32	89.04	0.77	46.67	0.00
MPL41279	5.68	4.5	47.49	434.47	0.65	23.93	531.70	94.95	32.00	112.58	228.77	10YR 4/3	91.33	283.04	79.57	18.57	53.04	9.99	1.66	425.90	147.23	0.74	54.32	4.22
MPL41280	5.64	4.46	3.99	259.65	2.16	34.19	93.90	26.03	17.97	174.74	687.36	10YR 5/4	23.63	56.51	35.01	6.10	10.57	3.47	1.42	50.76	46.44	0.52	11.76	0.00
MPL41281	5.46	4.47	2.76	424.04	1.95	29.90	88.34	38.46	18.53	159.36	695.31	7.5YR 6/6	55.45	72.05	42.68	7.80	8.99	4.31	1.92	171.98	-5.64	1.03	10.00	0.00
MPL41283	5.25	4.35	9.84	564.40	0.06	9.71	317.35	92.87	33.19	125.17	431.41	7.5YR 6/6	148.92	211.71	81.36	16.88	40.40	7.05	2.82	292.78	121.13	0.71	44.94	0.00
MPL41284	5.38	4.4	3.76	742.88	0.02	10.70	366.65	148.58	50.39	115.95	318.42	10YR 4/4	258.75	256.94	90.98	15.25	51.40	7.26	1.73	499.23	68.07	0.88	37.29	17.88
MPL41285	5.64	4.46	24.81	555.91	2.06	27.23	383.59	163.33	37.21	112.04	303.83	7.5YR 4/6	130.62	217.91	115.56	21.01	62.22	5.76	3.22	280.55	131.68	0.68	69.22	0.00
MPL41290	5.9	4.62	3.84	979.24	1.90	14.07	145.39	34.21	43.64	159.56	617.19	7.5YR 5/4	61.08	90.32	16.33	8.27	2.04	11.32	1.12	131.20	46.24	0.74	2.27	0.00
MPL41291	6.17	4.62	4.13	1076.42	0.87	19.22	186.05	37.10	198.73	60.91	517.21	7.5YR 5/6	113.45	103.94	18.99	9.26	1.84	13.47	1.32	243.68	-2.40	1.01	2.04	0.00
MPL41292	6.07	4.67	8.91	430.36	0.33	22.91	154.57	32.60	36.14	133.12	643.57	2.5YR 5/6	200.38	97.53	18.44	7.23	2.26	10.45	0.98	430.41	-121.91	1.40	2.51	0.00
MPL41293	5.45	4.63	5.92	463.41	0.11	23.05	318.12	42.93	50.97	166.72	421.26	7.5YR 4/6	167.01	207.18	17.74	2.85	2.36	9.06	0.93	358.74	95.82	0.79	2.62	0.00
MPL41294	5.34	4.5	2.88	222.70	0.08	20.76	446.89	45.46	64.41	68.45	374.78	7.5YR 6/6												

Annexes

MPL41325	5.79	4.81	3.45	742.88	1.34	9.69	220.21	165.96	46.89	110.74	456.19	10YR 4/4	20.45	267.89	123.53	46.36	67.10	39.91	9.25	42.95	312.91	0.12	74.65	0.00	
MPL41326	5.85	5.01	8.25	555.91	0.10	7.55	249.64	121.75	33.10	185.90	409.61	7.5YR 4/6	10.20	293.42	115.04	59.88	60.64	39.46	15.10	51.92	325.87	0.14	62.99	4.02	
MPL41336	5.15	4.63	3.27	979.24	1.34	25.21	383.00	95.07	38.63	124.43	358.86	7.5YR 5/4	115.02	323.31	31.34	48.99	44.58	8.59	1.65	239.61	274.84	0.47	49.59	0.00	
MPL41337	5.36	4.72	6.85	1076.42	0.53	19.77	384.32	84.10	34.49	115.48	381.61	7.5YR 5/6	53.98	270.65	87.05	13.61	53.01	9.07	1.23	115.94	323.12	0.26	57.40	1.41	
MPL41342	5.79	4.74	11.31	430.36	0.42	14.79	318.21	258.10	87.92	103.66	232.10	2.5YR 5/6	125.98	213.19	50.27	6.70	45.85	4.66	2.47	270.61	152.36	0.64	17.91	29.75	
MPL41350	5.29	4.41	3.05	463.41	3.30	25.99	301.14	291.57	69.10	116.11	222.09	7.5YR 4/6	188.01	207.00	80.41	13.37	30.79	7.07	2.27	186.15	183.71	0.50	31.98	2.04	
MPL41358	5.50	4.59	3.60	222.70	0.14	18.83	406.22	61.17	38.21	72.53	421.87	7.5YR 6/6	267.10	172.87	136.89	11.13	27.21	10.90	3.15	448.59	-23.63	1.06	30.27	0.00	
MPL41362	5.92	5.44	1.50	778.43	0.05	9.56	223.58	203.61	52.66	137.16	382.98	5YR 5/8	23.86	315.26	120.12	14.76	44.91	19.52	10.90	103.09	397.37	0.21	30.11	17.85	
MPL41363	5.54	5.10	13.86	1050.90	0.00	29.74	399.56	180.74	36.54	80.66	302.49	5YR 5/8	48.18	256.65	52.71	19.68	95.68	12.04	6.74	103.34	300.04	0.26	64.15	38.02	
MPL41367	5.54	4.80	4.38	277.99	0.32	20.49	354.77	138.08	47.79	102.68	356.67	7.5YR 7/4	238.86	261.47	92.80	6.35	16.18	10.70	1.72	504.31	85.55	0.85	18.00	0.00	
MPL41370	5.58	4.53	4.28	400.38	3.26	17.61	358.16	135.07	19.45	90.98	396.34	10YR 5/4	181.77	249.84	100.11	26.26	45.75	11.26	3.53	363.20	122.56	0.75	50.90	0.00	
MPL41376	5.43	4.69	4.37	340.58	0.46	25.28	184.91	49.70	12.09	88.80	664.50	7.5YR 5/4	106.74	285.69	71.40	11.82	26.58	8.72	1.68	224.51	283.28	0.44	29.57	0.00	
MPL41377	5.52	4.68	2.48	213.49	0.40	20.82	249.75	83.07	26.08	116.67	524.42	7.5YR 5/6	63.34	181.71	174.38	13.02	26.56	6.98	0.98	123.99	183.13	0.40	28.77	0.71	
MPL41384	5.79	5.46	2.95	188.74	0.20	18.24	490.14	122.41	42.68	57.03	287.74	5YR	231.31	228.35	91.70	8.00	19.33	4.31	1.17	496.84	36.88	0.93	14.18	6.59	
MPL41400	5.58	4.39	35.28	122.80	0.91	42.81	91.01	41.93	33.89	161.37	671.80	10YR 5/3	57.34	30.15	11.93	4.09	7.51	3.16	1.04	145.23	-47.87	1.49	8.36	0.00	
MPL41402	5.44	4.29	24.65	127.83	0.14	24.87	130.79	25.33	31.37	165.81	646.69	2.5YR 3/6	57.88	58.71	33.47	3.62	57.89	3.17	3.28	142.96	-2.10	1.01	16.66	42.91	
MPL41407	5.50	4.44	11.06	553.03	0.31	21.80	530.74	152.53	38.72	243.51	34.50	7.5YR 6/8	129.18	160.88	38.50	29.19	53.37	3.58	1.66	277.48	33.78	0.89	56.74	2.37	
MPL41413	5.43	4.45	8.63	167.29	0.06	26.09	159.00	200.09	37.21	337.10	266.59	7.5YR 6/8	63.15	122.38	31.96	3.78	21.66	3.25	0.65	233.26	40.47	0.85	23.03	0.96	
MPL41415	4.93	4.48	8.63	326.08	2.47	32.00	324.29	121.95	27.36	97.51	428.89	10YR 5/4	96.77	236.99	47.50	17.57	34.36	7.55	2.02	430.85	75.32	0.85	38.23	0.00	
MPL41423	4.92	4.59	6.49	1121.24	0.08	14.07	468.52	165.88	61.41	116.36	187.84	5YR 6/8	180.90	270.96	105.71	27.09	56.84	5.44	1.30	388.56	138.27	0.74	40.18	20.71	
MPL41430	4.95	4.55	4.74	1530.75	3.16	26.13	436.04	158.61	28.73	96.12	280.51	7.5YR 5/6	164.52	214.41	95.45	11.88	63.11	8.90	6.47	353.48	96.23	0.79	68.34	1.68	
MPL41434	5.91	5.08	2.19	1955.36	0.10	25.79	230.92	356.57	101.35	115.20	195.96	2.5YR 5/8	307.45	284.21	102.94	10.06	49.36	1.76	2.35	660.40	20.36	0.97	16.73	34.32	
MPL41444	6.27	4.86	2.76	965.87	1.50	28.93	110.52	85.51	85.54	213.73	504.71	2.5Y 8/2	65.71	120.74	33.98	1.52	4.91	6.86	8.86	139.21	98.26	0.59	2.53	2.64	
MPL41448	5.88	4.94	8.36	143.14	0.00	28.27	373.41	130.25	41.97	142.87	311.49	2.5YR 6/6	221.05	317.26	62.76	12.32	33.86	4.75	0.78	474.80	179.59	0.73	14.11	21.18	
MPL41451	6.20	5.16	21.87	290.72	0.37	16.76	434.85	324.29	50.66	124.03	66.16	7.5YR 6/6	219.95	328.60	66.96	6.85	44.00	8.55	6.33	450.21	220.14	0.67	48.95	0.00	
MPL41456	5.70	4.48	11.16	216.85	1.46	19.88	467.11	142.07	34.11	103.86	252.85	7.5YR 6/6	94.61	256.91	57.68	7.75	39.23	7.07	3.20	456.64	105.24	0.81	43.65	0.00	
MPL41464	5.3	4.71	18.42	581.52	0.00	9.87	519.52	154.88	49.42	65.42	210.76	10YR 5/8	113.38	247.18	173.84	22.46	74.92	4.66	1.89	230.59	204.43	0.53	83.35	0.00	
MPL41466	5.94	4.6	15.09	231.02	0.94	26.44	310.55	54.68	29.67	107.94	497.16	7.5YR 6/4	195.28	194.97	52.60	14.95	33.25	5.14	4.50	390.47	39.45	0.91	36.99	0.00	
MPL41470	5.43	4.08	3.70	254.80	3.57	30.17	373.37	55.29	35.24	130.20	405.90	10YR 6/3	81.99	174.97	51.55	7.66	27.36	5.07	7.14	299.32	75.09	0.80	30.43	0.00	
MPL41479	5.36	4.45	11.97	131.03	0.16	19.97	406.85	225.40	68.29	90.95	208.51	10YR 8/4	247.84	279.80	99.02	7.27	36.33	3.67	1.68	532.34	95.24	0.85	40.42	0.00	
MPL41484	5.95	5.44	11.15	337.37	0.78	20.62	315.55	230.74	62.28	152.74	238.70	2.5YR 4/6	159.78	246.34	230.77	17.06	9.77	71.29	4.17	4.64	559.14	24.05	0.96	25.08	48.75
MPL41486	5.17	4.85	10.37	186.36	0.16	26.18	303.45	292.38	75.68	140.82	187.67	2.5YR 3/6	272.03	168.22	154.17	5.44	66.70	3.69	4.24	289.77	73.91	0.80	19.20	49.44	
MPL41488	5.93	5.04	3.09	94.94	0.18	21.22	641.32	124.93	39.25	64.26	130.23	2.5YR 4/8	128.79	213.53	167.78	10.76	107.28	3.85	0.58	632.90	-72.23	1.13	30.88	79.52	
MPL41495	5.83	4.84	3.22	448.56	1.93	25.14	265.51	237.21	48.98	117.71	330.59	5YR 4/6	135.03	175.02	56.07	7.54	74.34	5.68	1.45	290.04	80.95	0.78	50.86	28.62	
MPL41498	5.95	5.16	5.83	396.72	0.19	17.84	196.87	312.78	123.21	97.73	269.42	2.5YR 4/8	313.68	284.89	141.73	6.58	81.65	3.83	4.69	676.28	17.13	0.98	23.50	60.52	
MPL41504	5.54	4.67	1.71	192.67	0.40	27.42	507.30	73.61	35.45	76.83	306.82	7.5YR 6/8	309.69	255.91	11.85	8.54	25.60	6.24	1.89	665.19	-23.49	1.04	27.22	1.13	
MPL41506	5.56	4.72	1.16	395.62	0.33	20.04	444.31	144.28	60.99	76.89	273.53	5YR 5/8	100.82	247.24	82.20	8.59	31.01	5.39	2.60	266.71	203.90	0.57	20.79	12.32	
MPL41516	6.16	4.70	16.68	165.95	0.16	30.41	68.25	223.79	135.84	344.06	228.06	5YR 5/6	136.89	292.34	77.09		0.00	0.00	3.46	294.02	17.14	0.94	0.00	0.00	
MPL41521	6.03	5.16	12.57	172.19	0.14	26.43	12.20	306.87	139.32	241.66	299.96	5YR 5/8	162.79	219.45	108.60	4.71	34.99	3.01	3.68	453.56	54.44	0.89	23.46	13.90	
MPL41525	5.96	4.27	14.22	218.97	0.98	34.52	11.20	286.01	97.28	247.78	357.72	2.5YR 4/8	167.33	138.69	59.35	3.32	30.42	2.39	3.28	359.42	-10.08	1.03	8.76	22.55	
MPL41529	5.96	4.93	8.92	165.95	0.16	35.26	170.87	193.07	137.10	299.68	199.27	5YR 5/8	221.90	188.10	44.34	3.56	26.28	2.12	2.41	476.62	-5.69	1.01	17.62	10.44	
MPL41535	5.43	5.04	28.65	702.81	0.56	13.68	25.03	358.57	173.55	299.25	143.60	10YR 4/4	86.02	178.44	22.95	22.03	102.65	6.89	4.67	184.77	127.63	0.59	114.20	0.00	
MPL41538	5.8	4.95	14.52	347.21	0.59	14.04	339.52	311.45	108.21	163.49	77.33	10YR 5/4	50.03	201.92	54.33	18.77	114.54	5.17	4.38	107.46	215.22	0.33	127.43	0.00	
MPL41543	5.6	4.26	8.71	236.77	2.40	44.63	115.74	71.62	67.79	62.12	123.43	7.5YR 6/8	134.86	86.28	56.12	1.89	13.55	1.43	4.84	289.68	-45.92	1.19	15.08	0.00	
MPL41545	5.32	4.15	2.91	29.70	0.65	35.07	279.87	49.94	65.04	239.84	365.31	10YR 6/4	50.79	111.01	76.22	13.72	6.04	2.42	0.76	265.37	-11.50	1.05	6.71	0.00	
MPL41549	5.28	4.06	4.19	293.07	0.03	14.40	353.38	72.55	63.70	153.96	356.41	10YR 5/4	138.91	244.14	63.61	3.23	28.69	4.57	0.73	369.22	145.44	0.72	31.92	0.00	
MPL41550	4.76	3.94	12.25	252.75	0.77	28.58	277.28	36.08	47.38	321.03	318.23	10YR 7/6	57.70	99.37	168.14	8.23	23.54	1.80	1.40	280.17	-29.87	1.12	26.19	0.00	
MPL41556	4.55	3.64	3.54	86.40	1.05	31.41	171.60	72.49	116.41	277.29	362.21	1													

Annexes

MPL41574	4.82	3.75	10.43	143.94	0.04	26.26	346.80	107.85	117.08	285.80	142.48	7.5YR 6/8	71.29	118.66	29.20	1.60	24.45	2.88	2.01	153.12	86.55	0.64	18.42	7.90
MPL41581	5.70	4.75	16.09	79.85	0.77	40.33	165.82	53.92	36.92	493.04	250.31	5YR 6/6	51.28	57.66	18.69	6.16	11.16	0.89	0.77	110.15	12.22	0.90	8.10	3.88
MPL41582	5.37	4.72	2.00	114.41	0.36	43.48	207.88	21.94	36.37	472.69	261.13	5YR 5/6	79.03	81.78	134.22	6.40	12.21	1.13	0.66	189.37	0.88	1.00	13.22	0.33
MPL41589	4.72	4.06	0.29	436.07	0.11	25.46	488.77	190.80	79.60	90.96	149.87	7.5YR 5/6	71.47	152.89	36.82	8.14	97.31	1.93	3.30	438.11	-43.28	1.11	65.24	38.67
MPL41590	5.45	4.26	3.53	241.60	1.31	26.46	78.22	15.22	4.94	67.12	834.50	5YR 5/8	68.57	56.23	36.02	6.11	18.20	6.05	3.74	147.28	-12.32	1.09	20.25	0.00
MPL41591	5.14	4.07	2.47	146.93	1.01	30.82	115.80	25.79	17.95	179.53	660.92	10YR 4/4	73.90	55.22	44.91	8.11	21.30	6.07	4.66	158.73	-23.85	1.18	23.70	0.00
MPL41593	5.47	4.53	1.11	141.59	0.21	21.41	125.84	15.80	12.98	152.59	692.80	10YR 4/4	39.63	55.14	38.04	6.09	13.48	7.21	3.41	218.84	-57.18	1.35	15.00	0.00
MPL41596	5.35	3.91	0.86	157.51	1.05	31.89	253.32	86.18	180.43	249.04	231.03	7.5YR 6/6	56.33	80.81	145.44	3.74	23.43	1.94	3.52	258.75	-38.44	1.17	26.06	0.00
MPL41597	5.24	3.90	0.86	160.47	0.80	33.71	266.61	93.36	197.25	217.32	225.46	7.5YR 5/6	64.83	90.25	39.91	3.57	31.75	1.58	2.91	327.67	-65.39	1.25	34.38	0.85
MPL41599	4.43	3.92	0.65	258.35	0.30	27.61	436.08	61.28	101.42	107.14	294.09	5YR 5/8	77.20	158.01	69.45	6.97	51.26	2.50	2.95	647.11	-159.92	1.33	34.37	20.37
MPL41605	5.86	4.32	0.47	80.70	1.52	45.77	163.86	40.19	73.80	627.82	94.34	7.5YR 5/8	52.62	41.30	121.26	2.86	13.71	0.86	2.20	115.51	-10.99	1.11	14.04	1.09
MPL41607	5.61	4.20	0.22	38.96	0.13	33.05	237.08	51.02	78.22	564.69	68.99	5YR 5/8	118.01	75.31	69.97	2.24	15.90	1.18	1.85	253.47	-41.37	1.20	10.66	6.32
MPL41614	4.84	4.57	0.28	150.00	0.04	27.12	428.19	62.35	51.37	126.14	331.95	5YR 6/8	102.07	255.97	66.85	7.68	23.34	3.09	0.73	282.05	209.39	0.57	16.50	8.51
MPL41623	4.60	4.27	0.84	327.05	0.24	19.55	447.84	99.93	46.90	106.51	298.82	10YR	254.66	265.51	28.16	20.39	38.35	4.36	1.86	547.00	44.47	0.92	42.67	0.00
MPL41625	5.27	4.61	2.19	87.11	2.76	39.29	186.61	58.41	46.24	219.24	489.50	10YR 6/3	106.60	109.80	64.14	9.81	13.22	2.82	0.84	228.97	14.61	0.94	14.71	0.00
MPL41626	4.91	4.53	1.12	150.21	0.76	37.15	183.66	67.58	46.03	206.17	496.55	5YR 4/6	139.24	114.54	24.30	3.53	10.83	2.43	1.63	309.96	-17.46	1.06	7.41	4.17
MPL41630	5.75	4.58	1.84	479.45	3.46	35.67	263.39	89.52	56.42	185.86	404.81	5YR 4/6	135.10	115.32	55.70	3.41	37.76	3.92	2.00	290.18	-4.14	1.01	25.83	14.54
MPL41635	5.94	5.17	1.51	339.50	0.92	27.88	257.00	310.47	67.66	122.60	242.28	5YR 5/8	241.48	207.75	92.08	17.63	48.87	5.05	1.64	518.68	-22.55	1.05	32.76	19.42
MPL41638	6.96	5.33	0.37	247.79	0.18	22.68	268.26	252.45	109.26	102.47	267.56	2.5YR 5/8	85.17	234.75	20.40	18.06	46.30	3.95	3.01	184.13	220.21	0.46	15.69	32.19
MPL41640	5.46	4.50	1.20	249.85	2.04	28.60	314.45	91.09	70.66	111.41	412.39	10YR 6/3	85.14	135.22	36.19	5.85	18.08	0.00	0.00	187.04	84.89	0.69	20.33	0.00
MPL41646	6.11	4.81	1.11	210.41	0.22	22.26	511.22	206.78	24.74	214.23	43.02	2.5YR 4/8	283.35	246.72	89.05	6.75	66.32	4.90	2.72	608.62	-0.64	1.00	19.09	49.16
MPL41652	6.00	4.61	1.04	473.78	0.21	29.25	443.49	219.40	59.44	124.08	153.60	5YR 5/8	121.01	231.68	100.06	12.84	58.43	13.35	5.95	476.28	47.00	0.91	39.17	23.22
MPL41657	5.65	4.74	0.31	12.67	0.34	44.28	109.19	84.07	38.47	142.14	626.12	7.5YR 8/3	226.97	68.06	17.57	1.08	3.55	1.17	0.69	288.69	-71.97	1.33	3.94	0.00
MPL41659	5.70	4.55	0.32	46.12	0.18	38.33	240.85	100.70	30.11	82.25	546.10	5YR 7/6	119.06	144.09	124.29	2.75	14.47	2.20	2.47	255.72	61.69	0.81	11.18	4.41
MPL41660	5.75	4.48	0.58	103.85	1.42	47.43	77.04	40.60	61.58	316.14	504.64	10YR 7/2	50.14	22.03	12.11	0.49	0.89	0.94	0.67	107.70	-32.12	1.42	0.99	0.00
MPL41664	5.77	4.35	0.17	41.66	0.33	33.71	128.28	465.43	17.73	68.44	320.10	7.5YR 7/4	226.10	75.13	15.72	1.43	5.71	2.11	2.60	426.01	-144.66	1.51	6.35	0.00
MPL41668	5.84	5.04	0.12	52.73	0.37	33.21	246.58	134.50	65.45	117.89	435.58	5YR 6/6	171.93	126.81	28.44	3.36	13.89	2.38	0.83	369.29	-34.29	1.10	10.46	4.49
MPL41671	6.85	5.56	1.67	159.01	0.11	13.94	548.97	114.50	30.75	79.35	226.42	5YR 4/6	108.43	215.34	105.98	4.79	76.00	6.43	0.00	232.90	181.35	0.56	51.99	29.26
MPL41672	7.13	5.70	1.26	149.80	0.05	9.58	663.63	88.63	20.94	187.13	39.67	2.5YR 4/6	259.47	208.84	107.80	14.48	76.22	6.07	3.80	253.92	143.88	0.64	26.82	52.12
MPL41680	5.61	4.69	1.42	198.06	1.18	29.42	263.65	73.65	28.42	113.26	521.03	5YR 4/6	263.92	184.90	66.23	3.93	37.48	4.53	3.16	566.89	-65.69	1.13	25.64	14.43
MPL41681	5.56	4.77	0.89	184.33	0.25	20.15	365.57	207.38	19.05	91.81	316.18	5YR 4/6	97.93	205.42	48.89	6.80	73.90	4.09	3.28	430.36	43.81	0.91	50.56	28.46
MPL41690	5.83	4.33	2.87	456.86	2.02	22.79	376.44	299.50	93.74	113.85	116.47	5YR 3/4	176.67	182.73	185.36	12.11	73.75	5.87	1.85	201.73	139.09	0.59	52.14	26.88
MPL41691	6.20	4.63	1.45	385.70	0.42	20.56	559.99	204.30	75.17	71.15	89.39	5YR 3/4	137.41	195.42	209.05	16.82	150.67	4.79	7.83	295.15	94.87	0.76	106.53	54.91
MPL41692	6.19	4.94	0.87	336.04	0.14	21.21	357.82	475.20	41.39	41.45	84.13	5YR 3/4	89.94	207.20	230.96	11.57	114.44	4.07	1.35	193.18	182.53	0.51	80.91	41.71
MPL41694	6.55	5.62	0.29	286.01	0.27	11.84	766.13	81.96	38.94	34.49	78.48	5YR 3/4	95.93	229.11	45.76	16.41	181.37	3.56	5.27	206.06	200.85	0.51	128.23	66.10
MPL41700	5.30	3.96	0.42	59.35	0.13	34.70	331.98	54.98	133.65	367.79	111.61	5YR 6/8	98.15	96.84	17.73	4.19	10.88	2.04	1.06	210.83	14.33	0.94	7.69	3.96
MPL41705	5.50	3.88	1.22	184.89	1.73	37.02	207.08	165.86	236.28	106.10	284.68	10YR 6/4	101.71	64.57	34.56	5.88	17.96	1.56	0.02	218.46	-42.22	1.24	19.98	0.00
MPL41708	5.22	3.91	0.35	151.91	0.11	24.95	457.56	125.39	156.10	95.27	165.69	10YR 7/6	144.89	89.13	27.55	7.19	20.05	2.12	1.58	321.24	-68.74	1.27	22.31	0.00
MPL41711	5.12	3.87	1.99	157.55	0.20	27.25	391.42	289.33	276.64	28.67	13.95	10YR 6/4	168.57	118.87	51.75	13.27	30.95	2.75	3.77	450.85	-110.85	1.33	34.43	0.00
MPL41715	5.84	4.70	0.84	426.47	0.03	37.01	357.69	214.21	280.38	84.94	62.78	10YR 8/3	84.06	116.51	27.30	3.35	26.64	1.80	10.64	180.57	64.01	0.74	29.63	0.00
MPL41720	5.70	4.10	0.48	52.21	0.34	30.13	195.54	77.60	45.85	209.89	471.12	5YR 5/8	128.07	125.68	49.33	2.59	19.33	1.66	2.90	392.62	-48.93	1.14	12.96	7.68
MPL41731	5.85	3.74	0.34	29.70	0.14	14.78	320.31	77.68	105.21	245.45	251.35	2.5YR 4/6	90.42	169.01	43.45	5.12	17.12	5.46	1.07	194.21	133.35	0.59	6.02	11.71
MPL41734	6.02	5.13	1.58	463.57	4.39	31.56	193.72	130.56	53.81	218.49	403.42	2.5YR 3/6	161.44	150.76	118.92	7.40	73.53	3.70	1.91	323.54	23.82	0.93	21.17	54.50
MPL41735	6.70	5.23	1.04	496.53	0.69	28.27	212.30	132.10	43.38	217.57	394.65	2.5YR 4/6	138.43	130.43	104.21	8.40	66.35	4.18	2.27	297.34	7.02	0.98	23.34	45.37
MPL41739	4.98	4.71	1.61	231.55	2.85	35.17	222.67	53.04	35.49	119.42	569.38	2.5YR 3/6	92.41	192.39	24.16	4.62	27.18	3.00	1.42	412.98	37.71	0.92	7.82	20.15
MPL41748	5.81	5.43	0.20	129.24	1.39	27.28	352.95	101.77	60.04	115.57	369.68	7.5YR 8/1	187.09	257.24	48.36	17.32	18.78	3.29	0.84	421.77	112.17	0.79	20.89	0.00

Notes : Colonnes colorées en grises sont présentées par des variables des constituants mesurées à partir des analyses conventionnelles ; colonnes colorées en bleus sont présentées par des variables des constituants calculées à partir des constituants mesurées au laboratoire.

ANNEXE 6

Tableau 6. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par NIRS pour les différents constituants minéralogiques du sol (ancien lot) (Cf. Chapitre 2 ; Section 2.2 ; 1^{er} paragraphe).

Mineralogical constituents ratios	Pre-treatment of spectra	Calibration set										Validation set							
		N	out	n1	Mean	SD	R ² _c	SECV	R ² _{cv}	RPD _{cv}	n2	Mean	SD	SEP(c)	Bias	Slope	R ² _v	RPD _v	
Al ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	None 0011	110	9	101	169.07	78.48	0.84	36.98	0.78	2.1	39	226.20	60.46	37.63	0.87	-8.00	0.67	1.6
Fe _{CBD}	mg kg ⁻¹	None 1441	110	13	97	25259.55	18067.95	0.83	8380.90	0.79	2.2	39	27833.91	14925.47	11535.41		0.92	0.59	1.3
SiO ₂ _{SA}	g kg ⁻¹	None 0011	110	4	106	136.84	68.20	0.41	55.98	0.33	1.2	39	149.94	52.35	67.53	-22.47	0.66	0.22	0.8
Al ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	None 0011	110	6	104	181.30	84.24	0.83	39.02	0.79	2.2	39	242.11	66.10	40.18	-7.50	0.82	0.67	1.6
Fe ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	SNV 2441	110	10	100	74.58	44.75	0.74	25.27	0.69	1.8	39	87.12	37.74	42.24	-2.17	0.83	0.36	0.9
Ki		SNV 2441	110	6	104	1.40	0.69	0.41	0.60	0.26	1.2	39	1.18	0.45	0.40	-0.25	0.72	0.42	1.1
Kr		SNV 2441	110	5	105	1.11	0.56	0.42	0.49	0.26	1.2	39	0.93	0.34	37.13	5.78	15.15	0.02	0.0
Kaolinite	g kg ⁻¹	None 0011	110	4	106	293.93	146.50	0.41	120.23	0.33	1.2	39	322.07	112.44	144.00	-58.27	0.68	0.23	0.8
Gibbiste	g kg ⁻¹	None 0011	110	4	106	98.72	108.82	0.54	74.77	0.53	1.5	39	162.56	86.90	79.50	9.90	1.12	0.60	1.1
R _{KGb}	g kg ⁻¹	None 0011	110	3	107	0.82	0.30	0.39	0.25	0.36	1.2	39	0.68	0.19	87.79	13.98	55.09	0.01	0.0
Goethite	g kg ⁻¹	SNV_1441	110	7	103	60.58	41.20	0.50	30.67	0.45	1.3	39	64.75	27.31	43.49	6.08	0.98	0.28	0.6
Hematite	g kg ⁻¹	SNV 210101	110	6	104	16.77	24.40	0.65	15.92	0.57	1.5	39	34.27	15.76	31.39	-7.22	1.68	0.44	0.5

Pre-treatment: NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (0, 4, 10); number of point for first smoothing (1, 4, 10); and number of point for second smoothing (1); N: total number of samples; out: number of outliers; n1: number of samples in the calibration set (N – out); n2: number of samples in the validation set; Mean: mean of calibration or validation sets; SD: standard deviation; SECV: Standard Error of Cross Validation; R²_c: coefficient of determination of SECV; RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV); SEP: Standard Error of Prediction; R²_v: coefficient of determination of SEP.

Tableau 7. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différents constituants minéralogiques du sol (ancien lot) (Cf. Chapitre 2 ; Section 2.2 ; 1^{er} paragraphe).

Mineralogical constituents ratios	Pre-treatment of spectra	Calibration set										Validation set							
		N	out	n1	Mean	SD	R ² _c	SECV	R ² _{cv}	RPD _{cv}	n2	Mean	SD	SEP(c)	Bias	Slope	R ² _v	RPD _v	
Al ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	None_0011	109	6	103	169.30	79.47	0.92	26.55	0.89	3.0	39	215.50	61.04	34.10	2.70	0.90	0.73	1.8
Fe _{CBD}	mg kg ⁻¹	SNV 2551	109	10	99	23808.06	16333.97	0.97	8264.97	0.74	2.0	39	27680.88	15833.81	18904.73		0.43	0.14	0.8
SiO ₂ _{SA}	g kg ⁻¹	None_0011	109	0	109	136.82	69.05	0.47	57.74	0.30	1.2	39	153.04	47.98	63.99	-25.57	0.80	0.27	0.7
Al ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	MSC 0011	109	5	104	180.85	82.20	0.93	27.35	0.89	3.0	39	232.66	60.76	34.53	1.96	0.93	0.73	1.8
Fe ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	SNVD 1441	109	9	100	74.51	45.95	0.87	23.58	0.74	1.9	39	87.81	35.56	48.64	-2.86	0.64	0.19	0.7
Ki		SNV 0011	109	6	103	1.43	0.72	0.36	0.58	0.34	1.2	39	1.30	0.32	0.46	-0.37	0.70	0.20	0.7
Kr		SNV 0011	109	7	102	1.11	0.55	0.40	0.45	0.34	1.2	39	0.98	0.34	37.16	5.72	4.14	0.00	0.0
Kaolinite	g kg ⁻¹	SNV 0011	109	1	108	295.31	148.26	0.47	123.11	0.31	1.2	39	329.02	95.79	136.36	-65.22	0.86	0.27	0.7
Gibbiste	g kg ⁻¹	SNV_1441	109	5	104	98.39	108.67	0.77	69.62	0.59	1.6	39	144.51	109.48	85.96	29.91	0.92	0.55	1.3
R _{KGb}	g kg ⁻¹	SNVD 1441	109	3	106	0.81	0.30	0.69	0.23	0.42	1.3	39	0.68	0.25	87.81	13.98	-3.09	0.00	0.0
Goethite	g kg ⁻¹	SNV 210101	109	9	100	59.19	39.50	0.73	26.05	0.57	1.5	39	69.41	30.84	49.79	1.42	0.57	0.12	0.6
Hematite	g kg ⁻¹	SNVD 1441	109	7	102	15.00	22.26	0.63	18.58	0.30	1.2	39	20.24	14.85	36.60	6.81	1.02	0.15	0.4

Pre-treatment: MSC: Multiplicative Scatter Correction; NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate, SNVD: Standard Normal Variate and Detrend. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (0, 4, 5, 10); number of point for first smoothing (1, 4, 5, 10); and number of point for second smoothing (1); N: total number of samples; out: number of outliers; n1: number of samples in the calibration set (N – out); n2: number of samples in the validation set; Mean: mean of calibration or validation sets; SD: standard deviation; SECV: Standard Error of Cross Validation; R²_c: coefficient of determination of SECV; RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV); SEP: Standard Error of Prediction; R²_v: coefficient of determination of SEP. The abbreviations for the mineralogical constituents and ratios are specified in the footnote of Table 1.

Tableau 8. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différentes propriétés physico-chimiques du sol (ancien lot) (Cf. Chapitre 2 ; Section 2.2 ; 1^{er} paragraphe).

Mineralogical constituents ratios	Pre-treatment of spectra	Calibration set									Validation set								
		N	out	n1	Mean	SD	R ² _c	SECV	R ² _{cv}	RPD _{cv}	n2	Mean	SD	SEP(c)	Bias	Slope	R ² _v	RPD _v	
pH _{eau}	MSC 2441	110	6	104	5.51	0.46	0.55	0.39	0.31	1.2	39	5.53	0.29	0.42	0.00	1.16	0.40	0.7	
pH _{KCl}	None_1441	110	5	105	4.52	0.42	0.69	0.28	0.55	1.5	39	4.73	0.31	0.32	-0.01	1.13	0.54	1.0	
P _{tot}	mg kg ⁻¹ None 2441	110	6	104	321.64	237.12	0.53	202.20	0.27	1.2	39	411.99	352.22	308.03	49.51	0.92	0.24	1.1	
P _{resin}	mg kg ⁻¹ None 2441	110	3	107	24.07	9.90	0.69	5.76	0.67	1.7	39	20.78	8.07	6.54	-0.92	0.76	0.38	1.2	
P _{rem}	mg kg ⁻¹ None_1441	110	7	103	0.75	0.83	0.57	0.62	0.45	1.3	39	0.71	0.97	0.74	0.20	1.12	0.43	1.3	
C	g kg ⁻¹ SNVD 1441	110	7	103	1.25	1.04	0.82	0.54	0.73	1.9	39	1.33	0.77	0.40	0.10	1.33	0.91	1.9	
Argile	g kg ⁻¹ None 0011	110	7	103	315.82	149.40	0.65	96.36	0.59	1.6	39	352.06	90.54	116.36	24.33	0.50	0.15	0.8	
Limon	g kg ⁻¹ SNV 0011	110	5	105	209.28	123.98	0.46	96.42	0.40	1.3	39	200.92	71.87	89.05	24.24	0.73	0.27	0.8	
Sable	g kg ⁻¹ None 1441	110	9	101	472.05	212.49	0.72	126.98	0.64	1.7	39	466.66	128.51	125.60	-79.35	0.63	0.33	1.0	

Pre-treatment: MSC: Multiplicative Scatter Correction; NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate, SNVD: Standard Normal Variate and Detrend. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (0, 4); number of point for first smoothing (1, 4); and number of point for second smoothing (1); N: total number of samples; out: number of outliers; n1: number of samples in the calibration set (N – out); n2: number of samples in the validation set; Mean: mean of calibration or validation sets; SD: standard deviation; SECV: Standard Error of Cross Validation; R²_c: coefficient of determination of SECV; RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV); SEP: Standard Error of Prediction; R²_v: coefficient of determination of SEP.

Tableau 9. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différentes propriétés physico-chimiques du sol (ancien lot) (Cf. Chapitre 2 ; Section 2.2 ; 1^{er} paragraphe).

Mineralogical constituents ratios	Pre-treatment of spectra	Calibration set									Validation set								
		N	out	n1	Mean	SD	R ² _c	SECV	R ² _{cv}	RPD _{cv}	n2	Mean	SD	SEP(c)	Bias	Slope	R ² _v	RPD _v	
pH _{eau}	None_1441	110	4	106	5.50	0.47	0.48	0.43	0.18	1.1	39	5.57	0.32	0.52	-0.04	0.60	0.13	0.6	
pH _{KCl}	SNVD_1441	110	3	107	4.53	0.44	0.90	0.26	0.64	1.7	39	4.70	0.47	0.53	0.02	0.36	0.13	0.9	
P _{tot}	mg kg ⁻¹ None_1441	110	6	104	322.39	237.08	0.88	143.94	0.63	1.6	39	325.44	187.90	306.72	86.55	0.93	0.24	0.6	
P _{resin}	mg kg ⁻¹ SNV_1441	110	7	103	0.73	0.82	0.83	0.64	0.39	1.3	39	0.55	0.75	0.79	0.35	0.78	0.36	0.9	
P _{rem}	mg kg ⁻¹ SNVD_0011	110	1	109	23.93	9.87	0.81	5.30	0.72	1.9	39	20.78	7.29	5.75	-1.59	0.80	0.53	1.3	
C	g kg ⁻¹ Detrend 1441	110	6	104	1.18	0.96	0.96	0.31	0.90	3.1	39	1.42	0.93	0.52	0.01	1.01	0.76	1.8	
Argile	g kg ⁻¹ SNVD 1441	109	8	101	316.19	141.47	0.80	87.50	0.62	1.6	39	337.35	74.74	103.24	39.04	0.76	0.24	0.7	
Limon	g kg ⁻¹ None_1441	109	5	104	205.80	119.78	0.77	76.58	0.60	1.6	39	193.47	85.00	94.12	31.69	0.60	0.25	0.9	
Sable	g kg ⁻¹ None_1441	109	4	105	485.74	206.61	0.83	105.26	0.75	2.0	39	484.24	129.92	112.26	-96.93	0.72	0.44	1.2	

Pre-treatment: NONE: no treatment; SNVD: Standard Normal Variate and Detrend, Detrend. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (0, 4); number of point for first smoothing (1, 4); and number of point for second smoothing (1); N: total number of samples; out: number of outliers; n1: number of samples in the calibration set (N – out); n2: number of samples in the validation set; Mean: mean of calibration or validation sets; SD: standard deviation; SECV: Standard Error of Cross Validation; R²_c: coefficient of determination of SECV; RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV); SEP: Standard Error of Prediction; R²_v: coefficient of determination of SEP.

ANNEXE 7

1- Mesure de réflectance spectrale par SMIR (données complémentaires sur le SMIR)

Les mesures sont faites dans la gamme de longueur d'onde du SMIR (400 - 4.000 cm^{-1} de longueur d'onde correspondant à 2.500 - 25.000 nm de fréquence). Les mesures sont faites sur les 934 nombres d'onde (en enlevant les dix premiers et trois dernières longueurs d'onde), calculés tous les 3.857 cm^{-1} , sans les 3 outliers spectraux. Les spectres sont scannés à partir d'un spectromètre Nicolet 6700 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific Instruments, Madison, WI, USA). Les traitements des spectres se font à partir de WinISI III – V 1.63e, comme pour les analyses SPIR.

Les résultats sur les constituants minéralogiques par SMIR (Tableau 3) sont moins satisfaisants que ceux obtenus par SPIR (Table 2). Pour le SMIR (Tableau 3), seul $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{SA}}$ présente un modèle de prédiction très satisfaisant selon la classification de Chang *et al.* (2001) et Malley *et al.* (2004), avec un $R^2_c = 0,85$ et un $\text{RPD}_c = 2,6$. Les autres constituants minéralogiques ($\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$, SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{SA}}$, Ki, Kr, Kaolinite, Gibbsite, R_{KGB} , Goethite) sont modérément calibrés avec un $1,4 < \text{RPD}_c < 1,7$. L'hématite est très mal calibrée avec un $\text{RPD}_c < 1,4$. Pour le set de validation, les valeurs de R^2_v et de RPD_v sont encore plus faibles que celles du set de calibration.

Tableau 10. Tableau de calibration et de validation par le mPLS regression par MIRS pour les différents constituants minéralogiques du sol.

Mineralogical constituents ratios		Pre-treatment of spectra	Calibration set								Validation set								
			N	out	n1	Mean	SD	R ² _c	SECV	R ² _{cv}	RPD _{cv}	n2	Mean	SD	SEP(c)	Bias	Slope	R ² _v	RPD _v
Al ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	msc 0011	104		96	10.70	6.92	0.69	4.30	0.61	1.6	41	9.88	5.31	10.87	1.81	1.25	0.27	1.2
Fe ₂ O ₃ _{CBD}	g kg ⁻¹	detrend 1441	104		98	40.86	25.56	0.79	16.72	0.57	1.5	41	38.92	24.56	22.50	5.72	1.35	0.72	1.9
SiO ₂ _{SA}	g kg ⁻¹	snv 1441	104		99	139.27	65.12	0.70	42.20	0.58	1.5	41	139.17	39.65	55.57	10.19	1.08	0.37	1.3
Al ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	snvd 0011	104		101	201.97	83.44	0.88	32.47	0.85	2.6	41	187.59	69.84	35.48	-6.89	1.04	0.81	2.3
Fe ₂ O ₃ _{SA}	g kg ⁻¹	none 0011	104		96	78.63	43.99	0.72	27.02	0.62	1.6	41	70.76	50.31	50.89	9.00	0.64	0.31	1.2
Ki		none 0011	104		96	1.33	0.71	0.71	0.40	0.68	1.8	41	1.57	0.57	0.66	0.09	0.94	0.39	1.3
Kr		snv 0011	104		97	1.05	0.55	0.60	0.37	0.53	1.5	41	1.20	0.40	0.56	0.11	1.04	0.36	1.2
Kaolinite	g kg ⁻¹	none 0011	104		98	298.90	140.12	0.70	90.34	0.59	1.6	41	312.28	93.13	126.37	8.53	0.89	0.30	1.2
Gibbiste	g kg ⁻¹	none 0011	104		79	149.41	116.15	0.62	78.44	0.54	1.5	41	121.51	77.97	67.75	11.92	0.75	0.45	1.3
R _{KGb}	g kg ⁻¹	snvd 0011	104		100	0.78	0.30	0.69	0.18	0.66	1.7	41	0.87	0.22	0.23	0.01	0.82	0.38	1.3
Goethite	g kg ⁻¹	none 210101	104		99	31.98	20.08	0.69	13.73	0.53	1.5	41	32.80	16.88	17.52	0.47	1.49	0.73	1.9
Hematite	g kg ⁻¹	snvd 1441	104		60	18.20	16.24	0.89	13.50	0.31	1.2	41	23.48	17.68	23.96	1.08	0.50	0.14	1.1

Pre-treatment: MSC: Multiplicative Scatter Correction; NONE: no treatment; SNV: Standard Normal Variate. The numbers indicate the derivatives (0, 1 and 2: no derivation, first and second derivatives, respectively); number of point gap (0, 4, 5, 10); number of point for first smoothing (1, 4, 5, 10); and number of point for second smoothing (1); N: total number of samples; out: number of outliers; n1: number of samples in the calibration set (N – out); n2: number of samples in the validation set; Mean: mean of calibration or validation sets; SD: standard deviation; SECV: Standard Error of Cross Validation; R²_c: coefficient of determination of SECV; RPD_c: Ratio Performance Deviation (SD/SECV); SEP: Standard Error of Prediction; R²_v: coefficient of determination of SEP. The abbreviations for the mineralogical constituents and ratios are specified in the footnote of Table 1.

2- Déconvolution des spectres SMIR

La déconvolution correspond à une méthode mathématique qui permet de décomposer un pic complexe en plusieurs pics simples de forme gaussienne, et ainsi de dissocier et d'identifier les constituants de chaque pic du spectre (Figure 6). Ces bandes correspondent soit à des composants organiques soit à des composants minéraux. Les longueurs d'onde caractéristiques des minéraux étudiés étant connues (Chapitre 1, Tableaux 1 et 2), les pics déconvolués situés à une longueur d'onde caractéristique d'un minéral susceptible d'être présent dans l'échantillon peut être attribué à ce minéral. Chaque pic déconvolué est caractérisé par son centre, son étendu et sa surface. La déconvolution a été réalisée avec le logiciel PEAKFIT. Les spectres utilisés pour la déconvolution sont alors les spectres SMIR de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Cette méthode a été testée afin de tenter d'identifier les éléments minéraux qui nous intéressent particulièrement : la kaolinite et les oxydes et hydroxydes de Fe et d'Al.

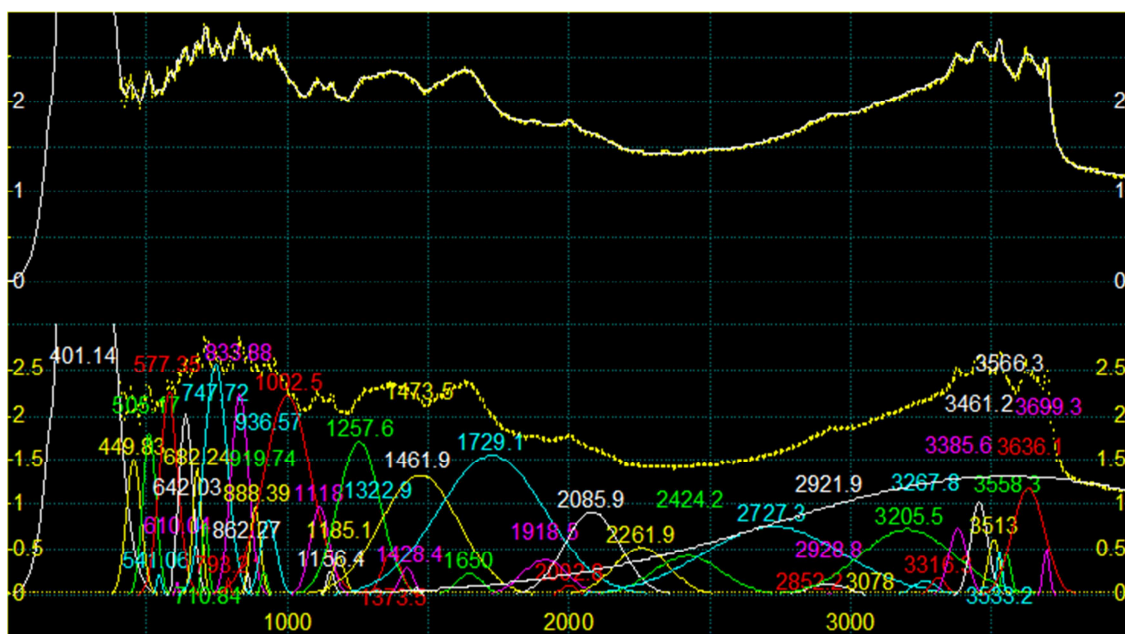


Figure 3. Présentation de la déconvolution des spectres SMIR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

La figure 2 présente la corrélation des constituants minéraux mesurés (Gt, Hm, Gb et Kt) en fonction des surfaces de pics déconvolués pour des longueurs d'onde caractéristiques des minéraux : 700 cm^{-1} pour la kaolinite ; 3695 cm^{-1} pour la gibbsite ; 797 cm^{-1} pour la goéthite ; 470 cm^{-1} pour l'hématite. Parmi les 148 spectres déconvolués, seulement 135 échantillons répondent au pic de la Kt à 700 cm^{-1} , 115 au pic de la Gb à 3695 cm^{-1} , 61 au pic de la Gt à 797 cm^{-1} et 22 au pic de l'hématite à 470 cm^{-1} . Ceci peut montrer la difficulté d'attribuer correctement des minéraux particuliers (Kt, Gb, Gt et Hm) aux nombreux pics proposés. Les

figures 2a, b, c et d, montrent aussi les corrélations entre les surfaces de ces pics déconvolués et les teneurs des minéraux. Les relations sont généralement mauvaises et ne sont pas significatives. La méthode de déconvolution n'est pas adaptée à la prédiction qualitative de ces constituants.

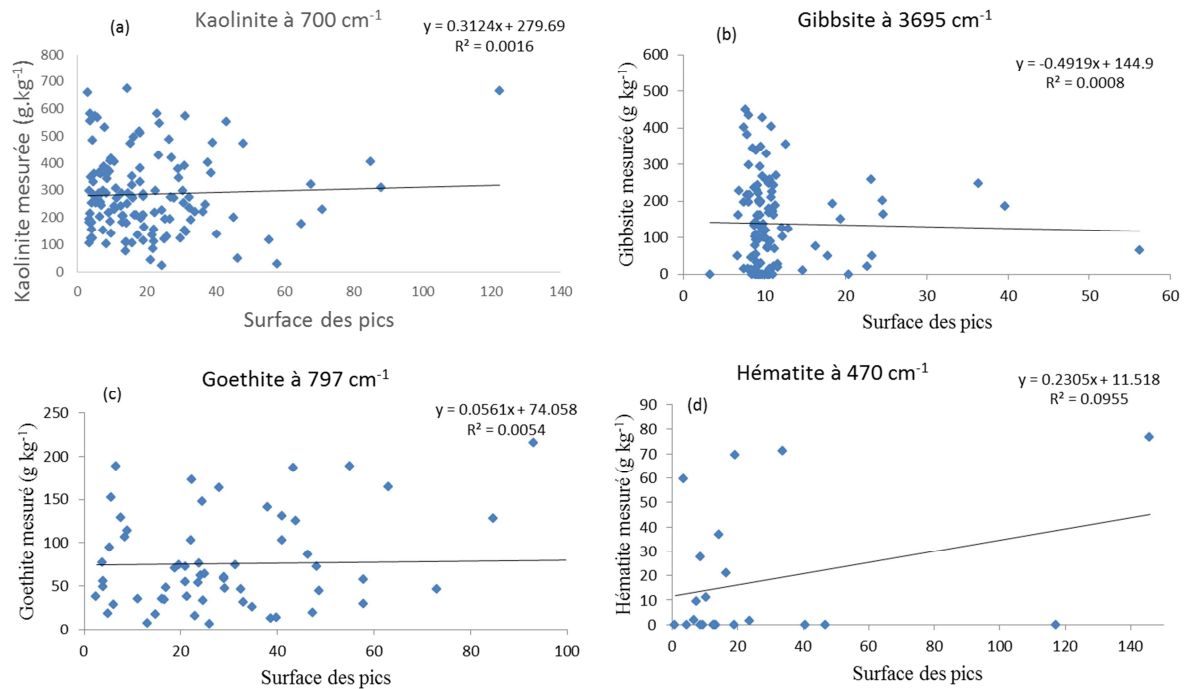


Figure 4. Corrélation des constituants mesurés (Gt, Hm, Gb, Kt) en fonction des surfaces de pics (à partir des spectres SMIR).

Bref, plusieurs études ont déjà été réalisées avec les spectres MIR pour le cas des sols tropicaux. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Reeves III (2010) sur l'utilisation des SMIR pour des analyses qualitatives des sols, Nguyen *et al.* (1991) sur l'identification de la nature des différentes bandes minérales de diverses signatures spectrales des sols et les éléments y correspondant. Par ailleurs, nos résultats montrent que la SMIR est moins bon que la SPIR (Tableau 3, table 2, respectivement). Ce qui peut expliquer le choix de SPIR pour notre premier article sur « *mineralogical analysis of ferralitic soils in madagascar using nir spectroscopy* ». En plus, la signature spectrale de SMIR présente beaucoup plus d'interférences que le SPIR ; et il est préalablement difficile à estimer les constituants minéraux à partir de la surface des pics.

ANNEXE 8

Production scientifique de l'auteur

Publication internationale

Volaniaina H. Ramaroson, Thierry Becquer, Sandra Oliveira Sá, Hery Razafimahatratra, Jean Larvy Delarivière, Didier Blavet, Pedro R.S. Vendrame Lilia Rabeharisoa, Amos F.M. Rakotondrazafy, 2017. Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy. CATENA. 8 p (article sous presse)



Contents lists available at ScienceDirect

Catena

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catena

Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy

Volaniaina H. Ramarason^{a,b}, Thierry Becquer^{c,*}, Sandra Oliveira Sá^d, Hery Razafimahatratra^{e,b}, Jean Larvy Delarivière^c, Didier Blavet^c, Pedro R.S. Vendrame^f, Lilia Rabeharisoa^{e,b}, Amos F.M. Rakotondrazafy^a

^a Université d'Antananarivo, Département des Sciences de la Terre, BP 906, 101 Antananarivo, Madagascar

^b Université d'Antananarivo, Laboratoire des Radiosotopes, BP 3383, Route d'Andraisoara, 101 Antananarivo, Madagascar

^c IRD, UMR Eco & Sols, CIRAD-INRA-SupAgro, 2 place Viala, 34060 Montpellier Cedex 2, France

^d Universidade Estadual do Maranhão, Centro de Ciências Agrárias, Cidade Universitária Paulo VI, Rua Lourenço Vieira da Silva, Têrrecal, 65055-310 São Luís, MA, Brazil

^e Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, BP 175, 101 Antananarivo, Madagascar

^f Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Geociências, Campus Universitário, CP 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Diffuse reflectance spectroscopy
Chemometrics
Diagnostic absorption peak
Soil mineral composition
Highly weathered tropical soils

ABSTRACT

The applicability of near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) as tool for estimating mineral soil constituents was assessed over a wide range of highly weathered soils in Madagascar. The predictions were based on two types of methods, chemometric methods using multivariate calibration models from partial least squares (PLS) regressions, and the use of spectral signatures of specific minerals. The predictions of mineralogical properties of soils using chemometric methods were poor, except for the quantification of iron oxides extracted with citrate-bicarbonate dithionite (CBD) ($R^2_v = 0.80$). Soil minerals (kaolinite, gibbsite, goethite and hematite) were also estimated by NIRS but with less accuracy ($R^2_v = 0.50$ – 0.80). The predictions of kaolinite and gibbsite contents were improved by the use of the peak intensity of the first derivative spectra, situated at around 2205 nm for kaolinite and 2265 nm for gibbsite. The results indicate that NIRS can be used as a rapid analytical technique to simultaneously estimate the main minerals of highly weathered ferralitic soils with acceptable accuracy.

1. Introduction

In highly weathered tropical soils, the dominant residual minerals, i.e. kaolinite, gibbsite, hematite and goethite, play a key role with organic matter, in soil behaviour through their effect on the sorption of nutrients, such as phosphorus (Eberhardt et al., 2008) or exchangeable cations and exchangeable aluminium (Vendrame et al., 2013). Information on soil mineralogical properties is important for effective and sustainable soil fertility management, basis for sustainable productivity. It is of utmost importance in sub-Saharan Africa (SSA), as well as in other tropical regions, where agricultural intensification becomes critical and imperative to overcome the prevailing food insecurity (Nziguheba et al., 2015). There is a great and urgent need for cost and time effective and relatively simple soil analytical methods or procedures that enable local institutions and authorities to obtain relevant information, such as soil quality index for different soils or agroecological regions, that support decision making for sustainable management for agriculture.

Soil analyses using traditional laboratory methodologies are generally expensive and often time consuming, restricting their use. The acquisition of large datasets on soil needs other technologies, such as sensing techniques (aircraft, satellite, on-the-ground spectroscopy etc.), to easily and accurately measure soil properties (Minasny and Hartemink, 2011). Infrared reflectance spectroscopy is accepted as a fast and non-destructive method to evaluate the components and properties of soils, and is considered as a possible alternative to improve or replace the conventional laboratory methods of soil analysis (Janik et al., 1998; Stenberg et al., 2010). Spectroscopy has also advantages over some of the conventional techniques, e.g. it is rapid, less expensive and more environmentally friendly (Viscarra Rossel et al., 2006b).

Extensive literature exploits spectroscopy to predict soil components, soil organic matter and minerals, using spectroscopic techniques (Cécillon et al., 2009; Islam et al., 2003; Nocita et al., 2015; Shepherd and Walsh, 2002; Soriano-Disla et al., 2014; Viscarra Rossel et al.,

* Corresponding author at: IRD (Institut de recherche pour le développement), UMR 210 Eco & Sols (Ecologie Fonctionnelle & Biogéochimie des Sols & des Agroécosystèmes), 2 place Viala, F-34060 Montpellier Cedex 2, France.

E-mail address: thierry.becquer@ird.fr (T. Becquer).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2017.07.016>

Received 10 April 2017; Received in revised form 10 July 2017; Accepted 19 July 2017
0341-8162/© 2017 Published by Elsevier B.V.

Please cite this article as: Ramarason, V.H., Catena (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2017.07.016>

Publication nationale

RAMAROSON Henintsoa Volaniaina, BECQUER Thierry, RAKOTONDRAZAFY Amos Fety Michel, RABEHARISOA Lilia² ; 2017. La spectrométrie infrarouge : une aide pour la classification des sols ferrallitiques de madagascar. En cours de sortir dans le bulletin de l'Académie Malagasy - Madagascar. 11p.

LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE : UNE AIDE POUR LA CLASSIFICATION DES SOLS FERRALLITIQUES DE MADAGASCAR

Par

RAMAROSON Henintsoa Volaniaina¹, BECQUER Thierry², RAKOTONDRAZAFY
Amos Fety Michel³, RABEHARISOA Lilia^{3,4}

(1) Laboratoire des Radiosotopes (LRI), Université d'Antananarivo – Faculté des Sciences

(2) IRD, UMR Eco&Sols

(3) Laboratoire des Radiosotopes (LRI), Université d'Antananarivo

(4) Université d'Antananarivo – Faculté des Sciences

Résumé

La caractérisation des sols et leur classification pédologique sont importantes pour mieux gérer l'utilisation et la fertilité des sols. La détermination des propriétés physico-chimiques ou des constituants minéralogiques est souvent très coûteuse et prend du temps. La spectroscopie de réflectance proche infrarouge (SPIR) est une technique rapide pour évaluer les divers constituants minéraux et organiques du sol. L'objectif de ce travail est de vérifier si les techniques spectrales peuvent apporter une aide pour la classification des sols ferrallitiques de Madagascar. Nos résultats ont montré que la classification du sol par SPIR est assez similaire à celle obtenue à partir des observations pédologiques de terrain et des analyses au laboratoire. La spectrométrie infrarouge est un outil utile pour caractériser et classer les sols et, plus généralement pour gérer la fertilité des sols.

Mots clés : caractérisation des sols, propriétés physico-chimiques, constituants minéralogiques, SPIR, sols ferrallitiques.

Abstract:

INFRARED SPECTROMETRY: A TOOL FOR THE CLASSIFICATION OF FERRALLITIC SOILS IN MADAGASCAR

Soil characterization and soil classification are important for better management of soil use and soil fertility. Soil analysis using traditional methodologies is expensive and often time consuming. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) has been accepted as a fast method to evaluate various soil mineral and organic constituents. The objective of this study was to verify if the spectral techniques can help to the classification of the ferrallitic soils of Madagascar. Our results showed that the classification of soil by NIRS was quite similar to that obtained from field soil observations and laboratory analyzes. Therefore, the infrared spectrometry is a

useful tool for characterizing and classifying soils and, more generally, for managing soil fertility.

Keywords: Soil characterization, physicochemical properties, mineralogical constituents, SPIR, ferrallitic soils.

Fintina

FITILIANA NY TANY AMIN'NY ALALAN'NY SONIA AVELANY REHEFA AVY TARAFINA : ANJARA BIRIKY HO FANASOKAJIANA IREO KARAZANA NY TANY MENA ETO MADAGASIKARA

Ilaina fantarina ny karazan-tany sy ny toetrany mba hahafahana mampiasa azy tsara sy mandrindra ny fahalonahany. Matetika anefa dia mitaky fotoana sady lafo ny saran'ny fitiliana any amin'ny labôratoara an'ireo toetra fizika, simikan'ny tany ary ny famantarana ireo akorambato ao aminy. Ny fitarafana ny tany amin'ny alalan'ny jiro akaiky ny faritra mena tsy taza-maso (NIRS) dia teknika iray hahafahana manafaingana ny hijerena ny singa mineraly sy organika ao aminy. Ny tanjon'ny fikarohana dia ny hanamarinana an'io teknika io raha mety ny fampiasana azy amin'ny fanasokajiana ireo karazana tany mena eto Madagasikara. Ny vokatra azo dia nampiseho fa ny fitiliana ny tany amin'ny alalan'ny NIRS dia mitovy raha hoarina amin'ireo vokatra azo avy amin'ny teknika mahazatra. Ny NIRS dia teknika manampy amin'ny fanadihadihana ny toe-tany sy ny fisokajiana ireo karazany noho ny sonia avelan'ny tany azo avy amin'io fomba fitarafana io. Heverina fa hanampy amin'ny fitantanana ankapobeny ny fahalonanan'ny tany izany.

Teny Fototra: fanadihadihana ny tany, toetra fizika simika, akorambato mineraly, NIRS, tany mena.

1. Introduction

Le sol se forme sous l'influence de plusieurs facteurs tels que la roche mère, le climat, le temps, les organismes et la topographie, qui sont les facteurs de la pédogénèse selon Leveque (1975). La grande variabilité pédologique des sols résulte des interactions de ces divers facteurs, qui influencent la formation de différents profils [2]. La connaissance des caractéristiques pédologiques des sols, de leur mode de formation, de leurs caractéristiques minéralogiques est d'une grande importance. Ces caractéristiques ont des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des sols, leurs potentialités nutritives et leurs fonctions biologiques. Dans le cas de Madagascar, où les sols peuvent être issus du socle cristallin, de formations sédimentaires ou de roches volcaniques [3], les effets de la roche mère dans des conditions climatiques diverses sur les caractéristiques des sols sont mal connus.

Les sols ferrallitiques représentent une superficie de 274 561 km², soit environ 46,5% de la surface de Madagascar [4]. Les principales classes de sols ferrallitiques sont, selon la classification internationale [5], des ferralsols, des cambisols et des nitisols. Ils sont formés en climat chaud et humide et évoluent par suite d'une altération intense des roches mères, les principales classes de roches mères étant des gneiss, des granito-gneiss, des granites, des roches d'altération, des roches carbonatées, des roches mafiques et des roches détritiques [6][7]. Selon l'intensité de l'altération et en fonction des processus d'érosion ou de rajeunissement qui affectent les sols, les caractéristiques pédologiques des sols varient, ce qui explique les trois classes de sols observées.

La distinction entre les diverses classes de sols est réalisée à partir d'observations de terrains, nécessitant l'implication d'un expert en pédologie, et à partir d'analyses de laboratoire permettant de caractériser les constituants minéralogiques et les propriétés physico-chimiques des sols. L'ensemble de ces observations et analyses sont longues et coûteuses. L'utilisation de techniques moins coûteuses, comme la Spectrométrie Moyen Infrarouge (SMIR) et Proche Infrarouge (SPIR), permettrait de multiplier les analyses des sols à réaliser. Ceci est particulièrement vrai pour les éléments minéraux des sols : les analyses minéralogiques nécessitent généralement l'utilisation d'équipements sophistiqués non disponibles dans la plupart des laboratoires d'analyses des sols. Une importante littérature scientifique récente montre l'intérêt et l'utilisation de ces techniques pour prédire les constituants minéraux, la matière organique ou les propriétés des sols [8][9][10][11][12].

L'objectif de ce travail est de vérifier si les techniques spectrales peuvent apporter une aide pour la classification des sols ferrallitiques de Madagascar. L'étude porte sur une large collection de sols ferrallitiques de Madagascar.

2. Méthodologie

2.1 Sites d'étude

Les zones d'étude ont été localisées dans différents sites à Madagascar, correspondant principalement au sol cristallin (Figure 1). Ces roches mères sont formées d'unités méta-sédimentaires précambriennes fortement métamorphisées

avec des intrusions de diverses roches granitiques, mafiques et mafiques-ultramafiques [13]. Le climat de l'île est subtropical, caractérisé par une pluviométrie annuelle moyenne de plus de 3 000 mm le long de la côte Est, à moins de 1 000 mm dans la région du Sud-Est et variant de 1 000 à 1 800 mm dans les Hautes Terres. La température annuelle moyenne dépend en grande partie de l'altitude, supérieure à 25 °C sur les côtes et inférieure à 20 °C dans les Hautes Terres.

Des échantillons de sol ont été prélevés sur 120 sites situés le long des routes principales (Figure 1). Ces 120 sites ont été prélevés en haut ou sur le tiers supérieur des collines. Les coordonnées géographiques de chaque site ont été mesurées avec un récepteur GPS (Global Positioning System).

Les sols étudiés ont été classifiés comme Ferralsols, Cambisols et Nitisols [5] et ont été classés comme sols ferralitiques dans l'ancien système de classification français [14]. La sélection des sols était basée sur des observations de terrain, c'est-à-dire sur la présence d'un horizon ferralitique, résultant d'une altération longue et intense.

Les sols étaient couverts de plantes herbacées naturelles avec quelques plantes ligneuses. Selon Bond et al. [15], le plateau central de Madagascar est dominé par des prairies et des savanes, avec, par exemple, *Aristida rufescens*, *Loudetia simplex*, *Trachypogon spicatus*, *Hyperthelia dissoluta*, *Ctenium concinnum*, tandis que l'ouest est dominé par des savanes herbacées représentées par des espèces comme *Heteropogon contortus*, *Hyparrhenia spp.*, *Loudetia spp.*, *Themeda quadrivalvis*. Ces zones sont utilisées par les agriculteurs pour le pâturage extensif.

2.2 Prélèvements et analyses des sols

La figure 1 présente les sites de prélèvement à l'échelle régionale. Les échantillons de sol utilisés ont été prélevés sur les 120 sites qui s'étendent depuis Antananarivo vers Ambatondrazaka (RN44), vers Tamatave à l'Est (RN2), au-delà de Fianarantsoa au Sud (RN7) et vers le Nord sur la route de Diégo-Suarez (RN6) (Figure 1). La distance entre les points de prélèvement est d'environ 20 km, décalée de 100 m des zones de perturbations (culture,...) ou des routes nationales. Les sols prélevés sont situés sur les zones de tanety. Pour chaque profil, 5 profondeurs ont été prélevées : 0-10, 10-20, 20-30, 50-60, 80-90 cm. Des échantillons composites des répétitions ont été préparés pour chaque profondeur prélevée. Ces échantillons ont été ensuite séchés à l'air libre durant quelques jours. Enfin, ils ont été tamisés à 2 mm puis broyés à 0,2 mm. Pour la présente étude, les 120 échantillons composites de l'horizon de surface (0-10 cm de profondeur) ont été utilisés.



Figure 1. Présentation des sites de prélèvement sur l'ensemble des sols ferrallitiques de Madagascar à l'échelle régionale

Concernant les analyses des sols, des constituants minéraux, comme les oxydes de fer (Fe_2O_3), la kaolinite (Kt), la gibbsite (Gb), des teneurs de carbone total, la texture (sable) et des propriétés physico-chimiques, comme le pH_{eau} , la rétention de P (P_{rem}), ont été mesurés au laboratoire. Concernant les mesures des constituants minéralogiques, le Fe_2O_3 a été mesuré par la méthode de déferrification au citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) [16]. La Kt et la Gb ont été obtenues par calcul à partir des teneurs de SiO_2 et Al_2O_3 obtenues lors d'une extraction avec de l'acide sulfurique [17][18][19]. Les calculs sont les suivants :

$$\text{Kt} = \text{SiO}_2_{\text{SA}} / \text{Kt}_{\text{SiO}_2} \quad (1)$$

où Kt est la concentration en kaolinite (g kg^{-1}), SiO_2_{SA} est la concentration de la SiO_2 obtenu à partir de l'attaque à l'acide sulfurique (g kg^{-1}), Kt_{SiO_2} est la proportion de SiO_2 dans la kaolinite qui est égal à 0,465.

$$\text{Gb} = [\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{SA}} - \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{CBD}} - (\text{Kt} \times \text{Kt}_{\text{Al}_2\text{O}_3})] / \text{Gb}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

où Gb est la concentration de la gibbsite (g kg^{-1}), $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{SA}}$ est la concentration d' Al_2O_3 obtenue à partir de l'extrait de l'attaque à l'acide sulfurique (g kg^{-1}), $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{CBD}}$ est la concentration de l' Al_2O_3 obtenu à partir d'une extraction CBD, Kt est la

concentration de la kaolinite, $Kt_{Al_2O_3}$ est la proportion de l' Al_2O_3 dans la kaolinite, égal à 0,395 ; et $Gb_{Al_2O_3}$ est la proportion spécifique de l' Al_2O_3 dans la gibbsite, égal à 0,654. Les équations 1 et 2 sont calculées sans substitution dans la formule de la kaolinite et de la gibbsite.

La teneur en C total a été analysé à partir d'une combustion à sec des échantillons dans un modèle LECO CHN 600 (Leco Corp., St Joseph, MI, USA).

Concernant les mesures des propriétés physico-chimiques des sols, le pH_{eau} a été mesuré dans de l'eau distillée en utilisant un rapport sol/solution de 1 : 2,5 (rapport massique). Le P_{rem} a été déterminé après une addition unique de 60 mg de $P\ l^{-1}$ (sous forme de KH_2PO_4) dans du $CaCl_2$ 0,01 M ajouté à un rapport sol / solution 1 : 10 [20]. Le sable a été déterminé à partir d'une analyse de la fraction granulométrique en utilisant la pipette pour le prélèvement après la dispersion des extraits avec du NaOH 1 M.

2.3 Analyses spectrales des sols

Les spectres des 120 sols ont été analysés dans la région du proche infrarouge de 1100 – 2498 nm. Ils sont mesurés avec un spectrophotomètre Foss NIRSystems 5000 (Silver Spring, MD, USA). Les échantillons sont des particules très fines avec une dimension < 200 μm . Ils sont mis dans une cuve en quartz de 5 cm de diamètre, qui est placée dans le spectromètre pour être scannée entre une longueur d'onde de 1100 à 2498 nm avec une résolution de 2 nm. Chaque spectre, calculé en moyenne à partir de 15 spectres, a été enregistré comme le logarithme de l'inverse de la réflectance ($\log[1/R]$). Les données spectrales sont récupérées à partir du logiciel Winisi 1.63.

2.4 Analyses statistiques

Les traitements statistiques sont réalisés à partir du logiciel statistique libre R version 3.2.3 [21]. Tout d'abord, des ACP ont été établis pour vérifier si les analyses spectrales permettent de distinguer des groupes de sols et de les comparer à partir d'une classification du groupe de sol issu des variables mesurées. Ces ACP correspondent à une méthode d'analyse des données numériques quantitatives visant à former des groupes homogènes (clusters), en fonction des types de sol. Enfin, une autre ACP avec une représentation des ellipses a été établi pour vérifier si l'utilisation des données spectrales permet de classer les sols en fonction des types de sol obtenus à partir des observations de terrain et des analyses physico-chimiques.

3. Résultats

3.1 Comparaison de la classification des sols basée sur des données analytiques et spectrales

La Figure 2 montre la répartition des sols en fonction des types de sol (Ferralsols, Cambisols, Nitisols). Les clusters obtenus à partir des données spectrales pour les variables qualitatives les plus représentatives (Figure 2 II) sont comparées à ceux obtenus à partir des données analysées au laboratoire (Figure 2 I). On constate que les deux types d'analyses (spectrales, chimiques) donnent des clusters très

similaires. Ceci justifie que l'on puisse traiter les sols soit à partir des données spectrales soit à partir des variables analytiques des échantillons.

Les trois groupes de sol forment des clusters assez bien distincts : de gauche à droite, selon l'axe PC3, on distingue les Ferralsols (Fer), qui sont bien différenciés d'un second cluster qui regroupe les Cambisols (Cam) et les Nitisols (Nit). Ces groupes distinguent les sols les plus altérés (Ferralsols) de ceux qui sont moins altérés (Cambisols et Nitisols). Ces deux derniers groupes (Cam et Nit) ne se distinguent pas à partir des analyses spectrales ou physico-chimiques.

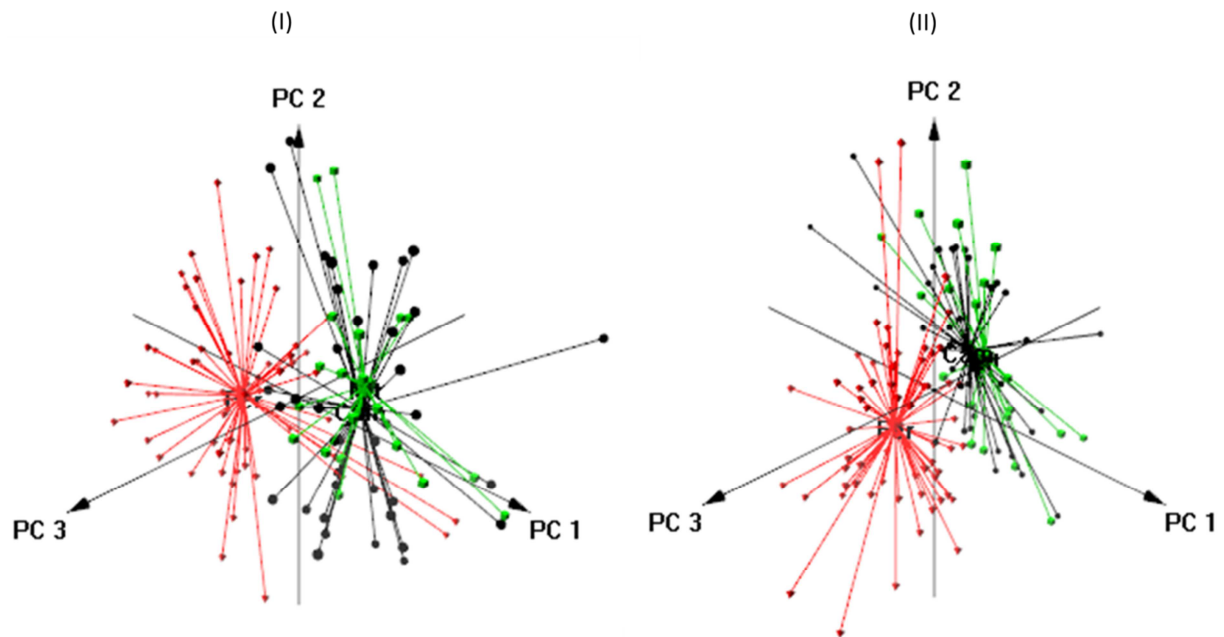


Figure 2. Classification des sols en fonction des types de sols à partir des données analysées au laboratoire (I) et des données spectrales (II). Type des sols : F = Ferralsol ; C = Cambisol ; N = Nitisol).

3.2 Utilisation des données spectrales pour la classification des sols

La Figure 3 montre la répartition des sols en fonction des types de sol (Ferralsols, Cambisols, Nitisols) à partir des données spectrales. Seules les projections des points de l'ACP en fonction des axes 1 et 2 sont présentées. On constate que la majorité des sols classés dans un groupe de sol à partir des observations pédologiques de terrain présentent des caractéristiques spectrales qui les rapprochent de ce groupe de sol (Figure 3). Néanmoins, quelques sols classés dans un groupe de sol à partir des observations pédologiques présentent des caractéristiques spectrales intermédiaires entre les deux groupes de sols ou bien qui les rapprochent de l'autre groupe de sol (Figure 3). En effet, 47 des 61 échantillons de sols classés comme Ferralsols à partir des observations pédologiques correspondant uniquement au cluster des Ferralsols sont bien classés comme des Ferralsols (77%). De même, 46 des 59 échantillons de sols correspondant uniquement au cluster des Cambisols_Nitisols sont bien classés comme des

Cambisols ou des Nitisols (78%). Néanmoins, 8 échantillons de sols (13%) classés comme des Ferralsols et 11 échantillons de sols (19%) classés comme des Cambisols ou des Nitisols se trouvent à l'intersection des deux clusters, ce qui rendrait leur classification sur des critères spectraux assez difficile. Enfin, 6 échantillons de sols (10%) classés comme des Ferralsols se trouvent dans la partie des Cambisols ou des Nitisols, et, 2 échantillons de sols (3%) classés comme des Cambisols ou des Nitisols se trouvent dans la partie des Ferralsols, sont mal classés par les spectres et entraînant leur positionnement dans un mauvais groupe .

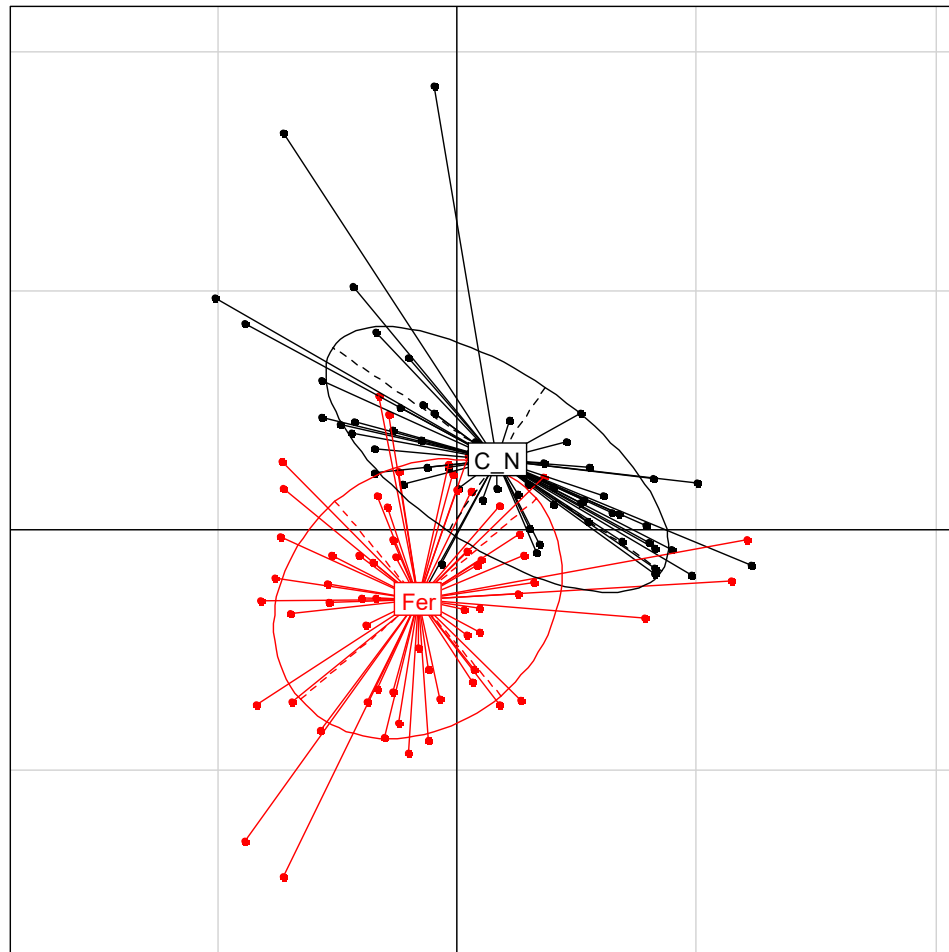


Figure 3. Utilisation des données spectrales pour la classification des sols en fonction des types de sols. Type des sols : Fer = Ferralsol ; Cam = Cambisol ; Nit = Nitisol).

4. Discussions

4.1 Classification de clusters de sols

Les sols sont le résultat d'une altération chimique poussée de la roche mère, qui, lorsqu'elle est très poussée, se traduit par une dissolution de tous les minéraux et la lixiviation profonde de la plupart des éléments (silice, cations basiques, etc.) sauf du fer et de l'aluminium [7]. Cette altération poussée se traduit par la présence dominante d'oxydes de fer (goéthite, hématite) et d'aluminium (gibbsite), alors qu'une altération plus modérée se traduit par la néoformation de kaolinite en quantité plus

importante. Les variations des constituants minéralogiques dans le sol peuvent expliquer les différents types de sol ferrallitiques se formant sur les diverses roches mères soumises à diverses conditions pédo-climatiques. La figure 2 met bien en évidence la distinction entre deux clusters regroupant les sols : un groupe correspondant aux Ferralsols, riches en gibbsite, et un autre groupe correspondant principalement aux Cambisols et Nitisols, plus riches en kaolinite.

Ségalen et Brion [22] montrent que l'on peut avoir deux types d'altération dans les sols tropicaux suivant le comportement du silicium et de l'aluminium libéré par l'hydrolyse des minéraux primaires des roches (quartz, feldspaths, micas, etc). La première est la monosiallisation, où la kaolinite et le fer migrent séparément à une altitude faible, une température élevée et une pluviométrie moyenne annuelle < 1500 mm, pour former des sols ferrugineux tropicaux [22]. Ces sols sont caractérisés par un rapport silice/alumine élevée, correspondant à une forte dominance de la kaolinite [23]. Les cambisols et les nitisols (Figure 2, 1) ont les mêmes caractéristiques typiques que ces sols ferrugineux (selon la classification [14]). Ils sont caractérisés par une forte concentration en kaolinite (327 g kg^{-1}) et sont riches en sable (497 g kg^{-1}). La seconde altération est l'allitisation où les oxydes et hydroxydes de Fe et d'Al se trouvent en forte concentration dans les sols tropicaux à une altitude élevée, une température plus faible et une pluviométrie moyenne annuelle > 1500 mm, pour former des Ferralsols [22]. Ces sols sont caractérisés par un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ où la kaolinite est moins abondante [23]. Nos résultats sont conformes aux propositions de Ségalen et Brion [22].

La comparaison de la classification des sols basés sur des données analytiques et spectrales donnent des clusters très similaires. Les groupes distinguent les sols les plus altérés (Ferralsols) de ceux qui sont moins altérés (Cambisols et Nitisols). Ces deux derniers groupes (Cambisol et Nitisol) ne se distinguent pas à partir des analyses spectrales ou physico-chimiques. La figure 2 justifie alors que l'on puisse traiter les sols soit à partir des données spectrales soit à partir des variables analytiques des échantillons. Par ailleurs, il est à noter que quelques sols classés dans un groupe de sol à partir des observations pédologiques de terrain présentent des caractéristiques spectrales qui les rapprochent de l'autre groupe de sol et qui les rendrait leur classification sur des critères spectraux assez difficile (Figure 3). C'est le cas des 19 échantillons qui se trouvent uniquement à l'intersection des deux clusters et des 8 échantillons qui sont mal classés à partir des spectres. On peut dire alors que 93 échantillons par rapport aux 120 échantillons (78%) sont bien classés à partir des données spectrales. Ceci nous permet de dire que les techniques spectrales peuvent apporter une aide très efficace pour la classification des sols ferrallitiques de Madagascar.

5. Conclusion

La classification des sols en fonction des types de sol a montré une bonne distinction de deux types de sol : les Ferralsols, d'une part ; les Cambisols et les Nitisols, d'autre part. Ces deux types de sols sont affectés à partir de leurs constituants minéralogiques, en lien avec la pluviométrie, la température et l'altitude.

L'étude nous a permis de (i) faire une comparaison de la classification des sols basés à partir des données analytiques et des données spectrales. Les résultats ont montré que les deux types d'analyses (spectrales, chimiques) donnent des clusters très similaires. Ceci justifie que l'on puisse traiter les sols soit à partir des données

spectrales soit à partir des variables analytiques des échantillons ; (ii) d'utiliser des données spectrales pour la classification des sols. Les résultats ont montré que 93 échantillons sont bien classés à partir des spectres par rapport aux 120 échantillons totaux (78%).

Ainsi, on peut conclure qu'on a atteint l'objectif principal de ce travail qui est « de vérifier si les techniques spectrales peuvent apporter une aide pour la classification des sols ferrallitiques de Madagascar ». Par ailleurs, il est toujours difficile à distinguer les Cambisols des Nitisol à partir des données des spectres ou des données analytiques.

6. Références bibliographiques

- 1 Leveque, A., 1975 - Pédogenèse sur le socle granito-gneissique du Togo. Différenciation des sols et remaniements superficiels. Thèse Doctorat. Strasbourg, 301 p.
- 2 Baptista, G.M.M., Corrêa, R.S., Dos Santos, P.F., 2011. Use of imaging spectroscopy for mapping and quantifying the weathering degree of tropical soils in Central Brazil. *Applied and Environmental Soil Science*, volume 2011, 7 p.
- 3 Ministère de l'Environnement et des Forêts, 2012. Rapport sur l'Etat de l'Environnement à Madagascar. p 102-129.
- 4 Razafimahatratra, H.M., 2011. Sols malgaches et spectroscopie dans le moyen infrarouge : classification, caractérisation et sensibilité au climat. Thèse de Doctorat en Sciences Agronomiques, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques, Université d'Antananarivo, 200 p.
- 5 IUSS, 2014. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. FAO. 203 p.
- 6 Tucker, R. D., Peters, S. G., Roig, J. Y., Théveniaut, H., & Delor, C. (2012). Notice explicative des cartes géologique et métallogéniques de la République de Madagascar à 1/1,000,000. *Ministère des Mines, PGRM, Antananarivo, République de Madagascar*.
- 7 Andriamasy, H.L., 2015. Relation entre les caractéristiques pédologiques des sols ferrallitiques de Madagascar et leurs propriétés d'échange. Mémoire en vue d'obtention du diplôme de DEA, Université d'Antananarivo, Faculté des Sciences. 102 p.
- 8 Cécillon, L., Barthès, B.G., Gomez, C., Ertlen, D., Genot, V., Hedde, M., Stevens, A., Brun, J.J., 2009. Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Eur. J. Soil Sci.* 60, 770–784.
- 9 Nocita, M., Stevens, A., Van Wesemael, B., Aitkenhead, M., Bachmann, M., Barthès, B., Ben Dor, E., Brown, D.J., Clairotte, M., Csorba, A., Dardenne, P., Dematté, J. A. M., Genot, V., Guerrero, C., Knadel, M., Montanarella, L., Noon, C., Ramirez-Lopez, L., Robertson, J., Sakai, H., Soriano-Disla, J.M., Shepherd, K.D., Stenberg, B., Towett, E.K., Vargas, R., Wetterlind, J., 2015. Soil spectroscopy: an alternative to wet chemistry for soil monitoring. *Adv. Agron.* 132, 139–159.
- 10 Shepherd, K.D., Walsh, M.G., 2002. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 988.
- 11 Soriano-Disla, J.M., Janik, L.J., Viscarra Rossel, R.A., MacDonald, L.M., McLaughlin, M.J., 2014. The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties. *Appl. Spectrosc. Rev.* 49, 139–186.

- 12 Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., Skjemstad, J.O., 2006b. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131, 59–75.
- 13 Collins, A.S., Windley, B.F., 2002. The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana. *J. Geol.* 110, 335-340.
- 14 CPCS, 1967. Classification des sols. Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols, ENSA, Grignon.
- 15 Bond, W.J., Silander, J.A., Ranaivonasy, J., Ratsirarson, J., 2008. The antiquity of Madagascar's grasslands and the rise of C4 grassy biomes. *J. Biogeogr.* 35, 1743–1758.
- 16 Mehra, O.P., Jackson, M., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min.* 7, 317–327.
- 17 Reatto, A., Bruand, A., Martins, E.S., Muller, F., Silva, E.M., Carvalho, O.A., Brossard, M., 2008. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in Latosols of the Brazilian Central Plateau. *C. R. Geosci.* 340, 741–748.
- 18 Vendrame, P.R.S., Marchão, R.L., Brunet, D., Becquer, T., 2012. The potential of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 743–753.
- 19 Ramarason, H.V., Becquer, T., Oliveira, S.O., Razafimahatratra, H., Delarivière, J.L., Blavet, D., Vendrame, P.R.S., Rabeharisoa, L., Rakotondrazafy, A.F.M., 2016. Mineralogical analysis of ferrallitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy Université d'Antananarivo, Département des Sciences de la Terre, BP 906, 101 Antananarivo, Madagascar. Université d'Antananarivo, Laboratoire des Radiosotopes, BP.UMR Eco&Sols. Article soumis à *Geoderma*. 36 p.
- 20 Alvarez V, Novais, V. H., Dias, R.F. de, Oliveira, J. D., 2000. Determinação e uso do fósforo remanescente. *B. Inf. SBCS*, 25(1), 27-32.
- 21 R Core Team, 2015. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- 22 Philippon, O., 2015. Climat, altération et diversité mondiale des sols. Une présentation organisée par SupAgro Montpellier et l'Institut des Régions Chaudes. 36p.
- 23 Ségalen, P., Brion, J.C., 1981. Pédochimie : Les constituants minéraux des roches et des sols. ORSTOM. Services scientifiques centraux. 1184 p.

Actes dans des congrès internationaux

Diogo Néia Eberhardt; Robélio Leandro Marchão; Hervé Quiquampoix; Christine Le Guernevé; Volaniaina Henintsoa Ramaroson; Takashi Muraoka; Luiz Francisco da Silva Souza Filho; Thierry Becquer, 2012. Characterization of Organic Phosphorus in Conservation Agriculture Systems by ³¹P Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. FERTBIO 2012 publishing. 4 p.

Ramaroson H.V., Rajaonarison N., Brunet D., Razakavololona A, Andriamalaza S , Rakotondrazafy A.F.M., Razafimbelo T., Rabeharisoa L., Marchão R.L., Becquer T. The potential of NIR and MIR spectroscopy to predict soil physical and chemical properties for uplands of the central Madagascar. ICNIRS 2013 - 16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy 2-7 june 2013, Convention Center, la Grande-Motte, France. Copyright IRSTEA - France. p. 8.

Ramaroson H.V., Marchão R.L., Vendrame P.R.S., Razafimahatratra H., Fanjaniaina M.L. , Andriamalaza S., Rakotondrazafy A.F.M., Razafimbelo T., Rabeharisoa L. and Becquer T. The potential of NIR and MIR spectroscopy to predict the P retention capacity of Malagasy and Brasilan uplands soils. The proceedings of the II Iberoamerican conference on beneficial plant-microorganism-environment interactions (IBEMPA), Espain. Microorganisms for Future Agriculture. From 2nd to 6th September, 2013. p. 2.

Ramaroson H.V., Brito O.R., Marchão R.L., Vendrame P.R.S., Rabeharisoa L., Becquer T. Potencial da Espectroscopia NIR na Predição da Retenção de Fósforo em Solos Tropicais. XXXIV Congresso Brasileiro De Ciencia Do Solo. 28 de julho a 2 de agosto de 2013. Brasil, Costao do Santinho Resort. Florianopolis SC.p. 4.

Ramaroson Henintsoa Volaniaina., Razafimahatratra H., Larvy Delarivière Jean^{2,4} , Razafimbelo Tantely² , Rakotondrazafy Amos Fety Michel¹, Becquer Thierry². The potential of NIR and MIR spectroscopy to predict carbon and mineral contents of upland soils of central Madagascar for characterization of soil fertility. Internationale Conference – Agroecology and sustainability of Tropical Rainfed Cropping Systems for Africa – AfA 2014. November 03 – 07, 2014 – Antananarivo - Madagascar. p. 4.

Communications et posters dans des congrès internationaux

Ramaroson H.V., Rajaonarison N., Brunet D., Razakavololona A, Andriamalaza S , Rakotondrazafy A.F.M., Razafimbelo T., Rabeharisoa L., Marchão R.L., Becquer T. The potential of NIR and MIR spectroscopy to predict soil physical and chemical properties for uplands of the central Madagascar. ICNIRS 2013 - 16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy 2-7 june 2013, Convention Center, la Grande-Motte, France. (Poster)

Ramaroson H.V., Marchão R.L., Vendrame P.R.S., Razafimahatratra H., Fanjaniaina M.L. , Andriamalaza S., Rakotondrazafy A.F.M., Razafimbelo T., Rabeharisoa L. and Becquer T. The potential of NIR and MIR spectroscopy to predict the P retention capacity of Malagasy and Brasilan uplands soils. The proceedings of the II Iberoamerican conference on beneficial plant-microorganism-environment interactions (IBEMPA), Spain. Microorganisms for Future Agriculture. From 2nd to 6th September, 2013. (Poster)

Ramaroson H.V., Brito O.R., Marchão R.L., Vendrame P.R.S., Rabeharisoa L., Becquer T. Potencial da Espectroscopia NIR na Predição da Retenção de Fósforo em Solos Tropicais. XXXIV Congresso Brasileiro De Ciencia Do Solo. 28 de julho a 2 de agosto de 2013. Costao do Santinho Resort, Brasil. Florianopolis SC. (Poster)

Ramaroson Henintsoa Volaniaina., Razafimahatratra H., Larvy Delarivière Jean^{2,4} , Razafimbelo Tantely² , Rakotondrazafy Amos Fety Michel¹, Becquer Thierry². The potential of NIR and MIR spectroscopy to predict carbon and mineral contents of upland soils of central Madagascar for characterization of soil fertility. Internationale Conference – Agroecology and sustainability of Tropical Rainfed Cropping Systems for Africa – AfA 2014. November 03 – 07, 2014 – Antananarivo - Madagascar. (Orale)

Ramaroson H.V., Sá S.O., Razafimahatratra H., Larvy Delarivière J., Deleporte P., Rakotondrazafy A.F.M., Razafimbelo T. Becquer T. (2015) Use of NIR spectroscopy as a tool to predict P availability of highly weathered uplands soils of Madagascar. Colloque “Ecological Services of Legumes in Agro-Ecosystems” (ECOLEG), 24-28 août 2015, Montpellier, France. (Orale)