

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_{cv}: 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_{cv}: 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_{cv}: 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 ($400 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ de longueur d'onde correspondant à $2.500 - 25.000 \text{ nm}$ 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 Win ISI 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 déconvolus 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.

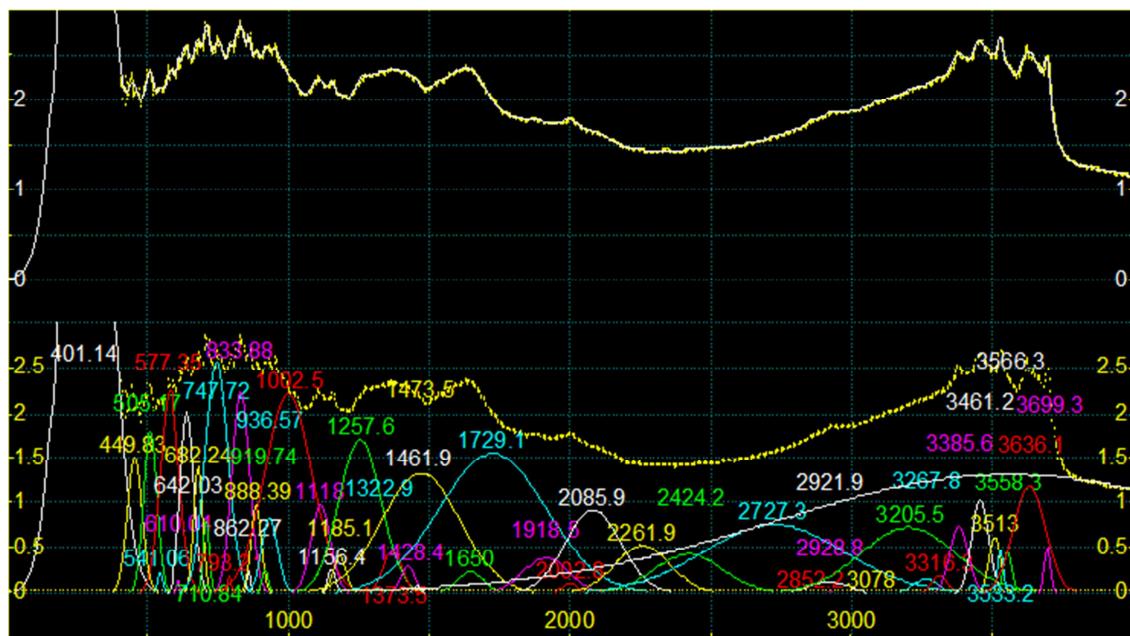


Figure 3. Présentation de la déconvolution des spectres SMIR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

La figure 2 présente la corrélation des constituants minéraux mesurés (Gt, Hm, Gb et Kt) en fonction des surfaces de pics déconvolus 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 goethite ; 470 cm^{-1} pour l'hématite. Parmi les 148 spectres déconvolus, 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 déconvolus 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.

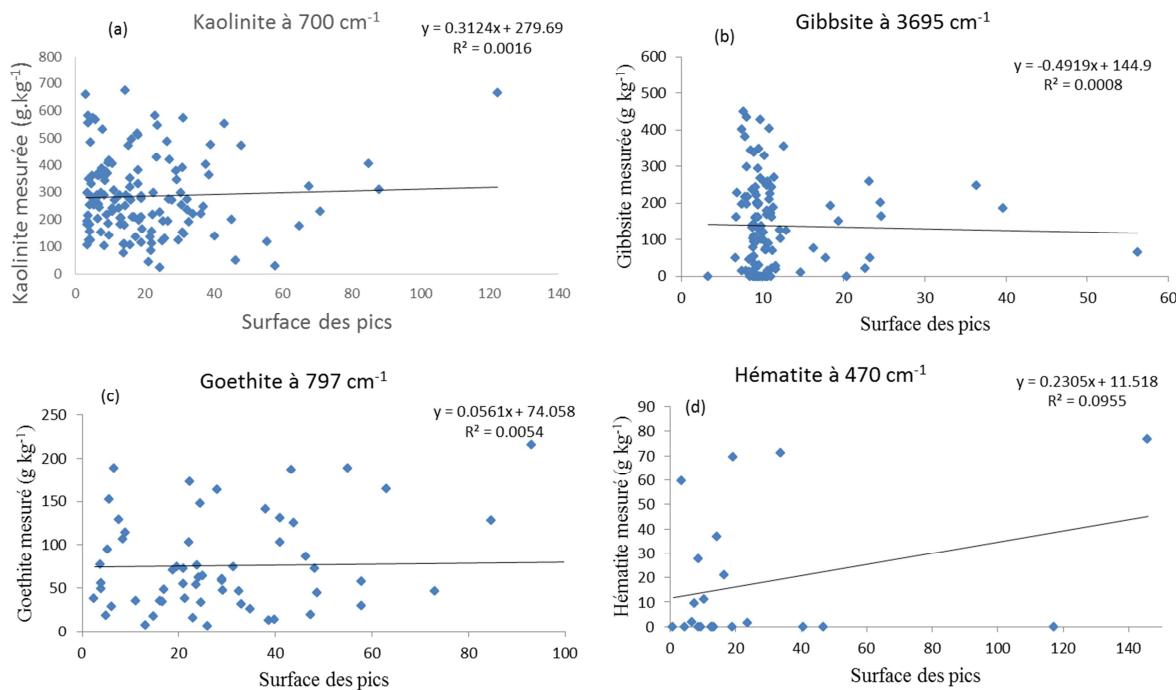


Figure 4. Corrélation des constituants mesurés (Gt, Hm, Gb, Kt) en fonction des surfaces de pics (à partir des spectres SMIR).

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 ferrallitic 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)



Mineralogical analysis of ferralitic soils in Madagascar using NIR spectroscopy

Volaniaina H. Ramaroson^{a,b}, Thierry Becquer^{c,*}, Sandra Oliveira Sá^d, Hery Razafimahatratra^{e,b}, Jean Larvy Delarivièr^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'Andrainoro, 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 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) ($R^2_{cv} = 0.80$). Soil minerals (kaolinite, gibbsite, goethite and hematite) were also estimated by NIRS but with less accuracy ($R^2_{cv} = 0.50\text{--}0.80$). 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, basic 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., 2006).

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: Ramaroson, 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.