

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Modèles, Méthodes et Algorithmes en Biologie, Santé et Environnement

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Anaïs SAENGER

Thèse dirigée par **Jean-Jacques BRUN**

préparée au sein de l'**Irstea de Grenoble**
dans l'**École Doctorale Ingénierie pour la Santé, la Cognition et l'Environnement**

Caractérisation et stabilité de la matière organique du sol en contexte montagnard calcaire : proposition d'indicateurs pour le suivi de la qualité des sols à l'échelle du paysage

Thèse soutenue publiquement le **16 avril 2013**,
devant le jury composé de :

Mme Claire CHENU

Professeure, AgroParisTech, Rapporteur

Mr Jean-Michel GOBAT

Professeur, Université de Neuchâtel, Rapporteur

Mr Samuel ABIVEN

Chercheur associé, Université de Zurich, Examineur

Mr Etienne DAMBRINE

Professeur, Université de Savoie, Examineur

Mr Eric VERRECHIA

Professeur, Université de Lausanne, Examineur

Mr Jean-Jacques BRUN

Directeur de recherche, Irstea Grenoble, Membre

Mr Lauric CECILLON

Chargé de recherche, Irstea Grenoble, Membre invité

*Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /
Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP*



Tendre trace silencieuse laissée par tous ceux qui ont marché là, depuis très longtemps, trace des vies et des pensées qui sont passées là, nombreuses, diverses, traces de bergers et de chasseurs d'abord – et il n'y a pas si longtemps encore –, puis de simples promeneurs, d'enfants, de rêveurs, de botanistes, d'amoureux peut-être... Le temps humain qui inscrit ses lignes souples dans le sol.

Couleur de terre - Philippe Jaccottet

Avant-propos et remerciements

Une thèse... Quel parcours... Quel cheminement intellectuel et personnel... Ce fut d'abord un énorme travail de terrain, une sacrée logistique... Mais quel régal d'avoir pu parcourir de long en large ce Haut Plateau sauvage, aux forêts profondes où résonnent le brâme rauque et le chant guttural du lagopède. Des rencontres magiques avec les cerfs, chamois et tétras-lyres. La chevêchette qui nous défie quand on la siffle. Le rouge-gorge curieux qui venait me tenir compagnie. Des rencontres moins magiques avec les patous aussi... Et puis cette flore particulière, ces sols noirs et ocres. Le souvenir des journées d'échantillonnage avec les uns et les autres, éprouvantes mais toujours joyeuses. Et au retour, les nombreuses heures d'analyses en laboratoire avec l'aide précieuse, là encore, des uns et des autres. Les premières difficultés et premiers ratages aussi. Les erreurs qu'on ne refera pas deux fois. Les nombreuses voies testées, puis abandonnées. Ce que l'on retient n'est finalement que la pointe de l'iceberg, un travail qui paraît parfois ingrat quand on doit laisser de côté des mois d'expérimentations, ou quand de longues études ne se résument qu'en quelques pages. Une thèse, c'est se confronter à la difficulté, à l'inconnu, à ses propres limites, à la solitude souvent... Mais c'est en même temps si gratifiant de sentir qu'on avance peu à peu dans la connaissance. Quoiqu'il en soit, l'aboutissement d'un projet de recherche est toujours le fruit d'un travail commun. Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans l'ensemble des personnes qui m'ont accompagné, épaulé, conseillé. C'est à elles que je tiens à exprimer ici ma reconnaissance.

Je remercie avant tout les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse, et tout particulièrement Claire Chenu, Professeure à AgroParisTech, et Jean-Michel Gobat, Professeur à l'Université de Neuchâtel, d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. J'en suis très honorée.

Merci à Jean-Jacques Brun, mon directeur de thèse, qui m'a fait confiance tout au long de ce travail et a su me guider à sa manière, humaine, sensible, attentive, tout en me laissant une grande liberté d'initiatives et d'actions. Je le remercie pour ses remarques pertinentes, pour sa capacité à resituer le sujet dans un contexte plus large, et pour avoir su trouver les mots justes à chaque étape, parfois réconfortants, parfois encourageants et remobilisants, parfois enseignants !

Merci aux membres de mon comité de thèse – Sonia Czarnes, Jean-Christophe Clément, Fabrice Bureau, Jérôme Poulenard et Lauric Cécillon pour leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier particulièrement Lauric Cécillon pour les orientations qu'il a suggéré à mon travail, pour ses conseils avisés, pour cette passion de la recherche qui l'anime et qu'il sait retransmettre, et pour ses relectures plus qu'attentives ! Cette thèse lui doit beaucoup.

Merci à Jérôme Poulenard, qui a lui aussi cette capacité à transmettre sa passion pour la pédologie et qui m'avait encouragé à suivre cette voie quand je n'étais qu'en licence ! Merci pour ses conseils toujours très pertinents et pour m'avoir suggéré un jour de tester la Rock-Eval !

Merci à Fabrice Bureau pour son accueil chaleureux à Rouen, ses suggestions et discussions qui m'ont fait avancer grandement.

Un grand merci également à Jean-Robert Disnar et David Sebag pour leur aide précieuse et ces discussions très enrichissantes autour de la pyrolyse Rock-Eval.

Je remercie chaleureusement Seb, Nathan, Armelle Monier et l'ensemble des techniciens ou ingénieurs qui m'ont aidé sur les manip. Un grand merci à mes stagiaires également, je garde de très bons souvenirs du terrain et des manip avec vous tous.

Je souhaite également remercier Philippe Cozic et Francois Véron, ainsi que toutes les personnes du centre Irstea de Grenoble (ex-Cemagref) qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Ce fut un plaisir de travailler 4 ans à vos côtés, dans des conditions de travail idéales et ce cadre si convivial et attachant.

Enfin, merci à mes amis que je ne vois presque plus depuis des mois !! Mais qui me soutiennent encore et toujours. Vous êtes précieux pour moi : Flo, Aude, Mik et So, Coco, Laure, Hélène, Minouche, PO (nonobstant le fait que je n'ai pas osé citer ce terme par la suite, je le cale ici ;), le carré magique, Marie scatterling, la coloc de la Tronche forever, Marie, Jean-Max, Mathilde, Walaa... et toutes les belles rencontres de ces dernières années !

Merci à toi, Yann, d'avoir été si patient et si confiant ces derniers mois. Merci pour tes choix de vie et tes engagements qui me touchent tellement. Et à toutes les belles expériences et recherches qu'on mènera, je l'espère, ensemble !

Enfin, merci à ma famille, ma grande famille que j'aime ! A mon grand-père, mes oncles et tantes, à mes cousins-cousines, à mon frère, ma sœur et Pierro ; à mes parents tout particulièrement, un infini merci ! Ce travail et mes études n'auraient jamais été possibles sans votre précieux soutien.

Ma famille, mes parents,
à vous qui êtes mes racines, ma force,
une source inépuisable de rires et de partages,
je vous dédie ce travail.

Table des matières

Introduction générale.....	9
Chapitre 1 Connaissances, enjeux et problématique	11
I. La matière organique du sol : ses fonctions, sa dynamique, sa complexité.....	12
I. 1. Les enjeux liés à la MOS	12
I. 1.1. Le sol et sa matière organique : une ressource précieuse	12
I.1.2. Le sol et sa matière organique : un capital fragile soumis aux changements globaux.....	14
I.1.3. Vers une rémunération des services écosystémiques assurés par les sols ?	15
I.1.4. Notion de qualité du sol et indicateurs liés à la MOS.....	16
I.1.5. Cas spécifique des sols de montagne : Quels services, quelles menaces, quels besoins?.....	20
I. 2. Les concepts liés à la MOS : une boîte noire à explorer	22
I.2.1. Caractérisation de la MOS : des pools opérationnels au continuum de particules	22
I.2.2. Processus de stabilisation de la MOS	26
I.2.3. Comment appréhender la dynamique de la MOS ?	38
I. 2.4. Rôle et importance des microorganismes et biologie des sols.....	40
I.2.5. Stocks, chimie et stabilité de la MOS en milieu de montagne : des connaissances limitées	42
I. 3. Les outils : quelles approches analytiques pour étudier la MOS à l'échelle du paysage ?.....	45
I.3.1. Critère de choix des outils analytiques.....	45
I.3.2. Fractionnement granulométrique de la MOS	49
I.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	51
I.3.4. La pyrolyse Rock-Eval.....	53
II/ La montagne, un laboratoire environnemental unique pour l'étude de la MOS.....	58
II. 1. Quel dispositif pour étudier la MO à l'échelle du paysage ?	58
II. 2. La Réserve Naturelle des Hauts plateaux du Vercors, un site d'étude privilégié	60
II.3. Histoire du milieu et dynamique actuelle du territoire	61
II.4. Contexte climatique régional	62
II. 5. Géologie, géomorphologie	62
II.6. Végétation.....	63
II.7. Pédologie	65
III/ Objectifs de ce travail de thèse.....	67
IV/ Hypothèses de travail	68
Chapitre 2 Approches comparées pour l'étude du COS dans un gradient d'écosystèmes des Préalpes calcaires	71
Point méthodologique : Echantillonnage et hétérogénéité des sols de la RNHPV.....	72
I. La pyrolyse Rock-Eval : un outil pour l'étude du COS à l'échelle du paysage ?	75
I.1. Contexte général et objectifs.....	75
I. 2. Contribution scientifique.....	76
I. 3. Principales avancées	91
II. Comparaison de la pyrolyse Rock-Eval et du fractionnement granulodensimétrique de la MOS pour l'estimation des pools de carbone à l'échelle de la RNHPV	92
II.1. Contexte général et objectifs.....	92
II.2. Contribution scientifique	93
II. 3. Principales avancées	125

III. Approche spectroscopique pour l'étude du COS.....	127
III. 1. Chimie des fractions de COS et du sol global.....	127
III. 1. 1. Contexte et objectifs de l'étude	127
III. 1.2. Méthodologie.....	129
III. 1.3. Résultats et discussion.....	132
III. 2. Approche spectroscopique pour l'étude du COS : aspects quantitatifs	146
IV. Etude des paramètres microbiens des sols de la RNHPV.....	147
IV. 1. Contexte et objectifs de l'étude	147
IV. 2. Méthodologie.....	148
IV. 2.1. Estimation de la biomasse microbienne par fumigation-extraction	148
IV. 2.2. Minéralisation potentielle de l'azote.....	149
IV. 2.3. Caractérisation des acides gras phospholipidiques membranaires (PLFA).....	149
IV. 3. Résultats et discussion.....	150
IV. 3.1. Biomasse microbienne et MPN des éco-unités prairiales et forestières.....	150
IV. 3.2. Biomasse microbienne et MPN des crêtes d'altitude, parcs de nuit et charbonnière.....	153
IV. 3.3. Structure des communautés microbiennes des éco-unités de la RNHPV	155
V. Perspectives : quantification du black carbon par pyrolyse RE.....	158
Chapitre 3 Proposition d'outils pour l'évaluation et le suivi de la qualité des sols à l'échelle du paysage.....	161
I. Contexte général et objectifs.....	162
II. Contribution scientifique.....	163
1. Introduction.....	164
2. Matériel et Méthodes.....	166
2.1. Site d'étude.....	166
2.2. Echantillonnage et analyses de sol	167
2.3. Construction des indices de qualité du sol (IQS).....	173
2.4. Analyses statistiques.....	176
3. Résultats et discussion.....	176
3.1. Choix des paramètres indicateurs	176
3.2. Caractérisation du sol des différentes éco-unités.....	177
3.3. Sélection des « minimum data set » (MDS)	180
3.4. Construction des indices de qualité du sol (IQS).....	183
4. Conclusion.....	189
Références.....	189
Chapitre 4 Discussion générale, conclusions, perspectives.....	191
1. Acquis méthodologiques.....	192
2. Acquis fondamentaux	199
Liste des principales abréviations.....	207
Liste des figures et tables.....	208
Annexes	211
Références.....	246
Résumé / Abstract	266

Introduction générale

Ce travail de thèse a fait l'objet de collaborations avec la Zone Atelier Alpes (CNRS-Irstea) et la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors (RNHPV). Il s'inscrit dans le cadre général de la biogéochimie du sol. La problématique retenue est l'étude du carbone organique du sol (COS) et de sa stabilité sur le vaste territoire montagnard de la RNHPV. Il s'agira également de rechercher des outils et indicateurs adéquats pour l'étude et le suivi du COS à l'échelle du paysage.

Le présent manuscrit s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre propose une synthèse des connaissances, concepts, enjeux et problématiques entourant notre sujet d'étude. Les grands objectifs et hypothèses de ce travail sont présentés à la fin de cette première section. Le deuxième chapitre correspond à des travaux à la fois méthodologiques et fondamentaux. Il consiste en des approches analytiques comparées – pyrolyse Rock-Eval, fractionnement granulodensimétrique de la MOS, spectroscopie FTIR, analyses biologiques – pour (1) le développement méthodologique de l'outil Rock-Eval et la vérification de son applicabilité pour l'étude du COS à l'échelle du paysage, et (2) l'approfondissement des connaissances sur les stocks de C, la structure chimique du COS, sa stabilisation et sa vulnérabilité dans ce gradient d'écosystèmes de montagne. Ce deuxième chapitre comprend deux articles rédigés en anglais, ainsi qu'une suite d'études complémentaires. Le troisième chapitre propose la construction et l'utilisation d'indices pour évaluer de manière rapide, fiable et accessible le statut organique des sols (service de stockage de COS, vulnérabilité du COS, service de recyclage nutritif de la MOS) sur notre zone d'étude. Ces indices intègrent différents paramètres de pyrolyse Rock-Eval développés dans la partie précédente. Ce chapitre fait l'objet d'un article rédigé en français pour faciliter son accessibilité à un public plus large. Pour finir, le quatrième chapitre est une discussion/conclusion sur les acquis méthodologiques et fondamentaux de la thèse.

Chapitre 1

Connaissances, enjeux, problématique

I. La matière organique du sol : ses fonctions, sa dynamique, sa complexité

I. 1. Les enjeux liés à la MOS

I. 1.1. Le sol et sa matière organique : une ressource précieuse

« *Le sol est essentiel à la vie ; il ne pourrait y avoir de vie sans sol et de sol sans vie* » écrivait le naturaliste Charles Kellogg (1938). Cette fine couche meuble entourant la croûte terrestre constitue en effet un milieu unique et indispensable au vivant. C'est un **système complexe, auto-organisé** dont la dynamique dépend des interactions entre organismes et environnement (Perry, 1995 ; Lavelle et al., 2007). Il présente la particularité de lier intimement l'organique et le minéral, ce qui lui confère des **propriétés émergentes**, dépassant la simple addition des propriétés géologiques et biologiques (Gobat et al., 2010).

La matière organique du sol (MOS) – et la façon dont celle-ci va évoluer et se complexer au minéral – va piloter la grande majorité des propriétés et fonctions du sol.

En position d'interface entre atmosphère, lithosphère, hydrosphère et biosphère, le sol et sa matière organique représentent un véritable « carrefour multifonctionnel » (Gobat et al., 2010) : ils jouent un rôle essentiel dans la productivité agricole mondiale (Lal et al., 2004) ; ils constituent l'habitat et le substrat indispensable pour une multitude d'être vivants ; ils contrôlent les flux des grands cycles biogéochimiques (cycle de l'eau, cycle du carbone, de l'azote, du phosphore...) ; ils participent à la régulation du climat via l'émission de gaz à effet de serre et la séquestration du carbone, stockant 3,3 fois plus de carbone dans le premier mètre de sol (2500 Gt) que l'atmosphère (760 Gt) ou 4,5 fois plus que la végétation terrestre (560 Gt) (Lal et al., 2004) ; ils protègent les ressources en eau par leur capacité à filtrer ou à retenir les polluants (Linn et al., 1993; Lal et al., 2004) ; ils jouent également un rôle essentiel dans la résilience des écosystèmes, pour ne citer que les principales fonctions et services rendus.

Ainsi, le sol et son carbone, renvoient à deux enjeux cruciaux : l'un de nature global, le changement climatique, et l'autre de portée locale, via la production alimentaire et l'ensemble des services écosystémiques assurés. Ils constituent une ressource vitale pour les sociétés (Blum et al., 2006) et un déterminant important du statut économique des États (Daily et al., 1997). A l'échelle de l'Europe, pourtant, l'importance du sol est encore peu reconnue du grand public ou des décideurs politiques et un important travail de sensibilisation et de médiation reste à réaliser (GESSOL, 2008). Dans cette optique, **de nombreux auteurs ont pointé la nécessité de préciser et d'harmoniser notre compréhension du « capital naturel sol » et des services écosystémiques qui en sont issus afin d'élaborer des politiques environnementales efficaces** (Daily et al., 1997; Robinson et al., 2009; Dominati et al., 2010). En effet, jusqu'à présent, aucun cadre conceptuel pour la définition de services écosystémiques assurés par les sols n'a fait consensus (Robinson et al., 2012). Nous pouvons cependant retenir la classification établie par le *Millennium Ecosystem Assessment* (MEA, 2005) où un ensemble de services rendus par les sols aux sociétés ont fait l'objet d'une première évaluation à l'échelle mondiale. Il s'agit : (1) des **services de régulation** tels que la régulation du climat, des flux d'eau et des inondations, la protection des plantes contre les maladies, l'assainissement des eaux et le traitement des déchets ; (2) des **services d'approvisionnement** via la production agricole, sylvicole et pastorale ; (3) des **services d'auto-entretien** tels que la pédogenèse, le recyclage des nutriments et la production primaire, sur lesquels reposent la production de tous les autres services ; et enfin (4) des **services culturels** : le sol est un héritage culturel, une mémoire de l'histoire des milieux, des activités humaines et civilisations passées ; en tant qu'élément constitutif du paysage à forte valeur esthétique et patrimoniale, il contribue également à l'attrait d'un territoire donné.

La matière organique du sol assure directement ou soutient indirectement de nombreux services écosystémiques indispensables à nos sociétés.

1.1.2. Le sol et sa matière organique : un capital fragile soumis aux changements globaux

La protection et la gestion du sol, **capital fragile et non renouvelable à l'échelle de la vie humaine**, représente un enjeu fort pour nos sociétés. Dans le contexte actuel, c'est une ressource de plus en plus convoitée, car limitée, qui fait l'objet de tensions fortes au niveau national et mondial (« *La ruée vers les terres arables* », Le Monde, 2009 ; « *L'accaparement des terres* » Rulli et al., 2013) et de conflits d'usage (agronomiques, urbanistiques ou environnementaux). Or sa dégradation s'accélère indiscutablement depuis 50 ans. La dernière estimation porte à 48% les terres européennes fortement dégradées, ce chiffre atteignant 70% si l'on considère les terres modérément dégradées (base de données GLASOD ; FAO, 2000). La Commission Européenne (EC, 2006a, 2006b) a identifié plusieurs menaces susceptibles d'affecter la biodiversité des sols et leurs fonctions : les activités humaines sont un facteur décisif avec les changements d'usages des sols et de pratiques, les pertes de teneurs en matière organique, la contamination, l'érosion, le tassement des sols, ou encore de la fragmentation des habitats. Le changement climatique exerce également une forte influence sur ces processus de dégradation (OMM, 2005). Avec des initiatives telles que la *Charte Européenne des sols* dès 1972 (CE, 1972), le *Millennium Ecosystem Assessment* (MEA, 2005), la *proposition d'une directive-cadre sur la protection des sols* (EC, 2006a), ainsi que la publication des *rapports d'évaluation du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur le Climat* (GIEC, 2007), la nécessité d'actions concertées pour enrayer la dégradation des sols s'est progressivement imposée. **Il est aujourd'hui urgent d'offrir au sol un cadre réglementaire ambitieux et harmonisé au niveau communautaire, au même titre que l'air et l'eau.** Cela permettrait de reconnaître le sol non plus seulement dans sa productivité ou en tant que support des activités humaines, mais également dans sa qualité et dans ses fonctions environnementales.

Pourtant, à l'échelle de l'Europe, aucun plan opérationnel de protection des sols n'a vu le jour depuis l'adoption de la Charte. Cette difficulté à instaurer une politique européenne cohérente tient à plusieurs raisons :

– d'une part, le sol relève du droit privé; son appropriation ne permet pas d'intégrer une protection de l'environnement et des écosystèmes. De plus, il soulève des enjeux économiques et industriels sensibles et reste soumis à un important lobbying.

– d'autre part, la grande variabilité des sols et d'usages des sols fait obstacle à la mise en place de normes de qualité des sols et de mesures de protection.

– enfin, il faut pointer le manque de connaissances, en particulier sur le plan de la biologie des sols (Chaussod, 1996), ainsi que le manque de valeurs seuils de référence et d'outils d'évaluation et de suivi (Feld et al., 2009).

Ces constats mettent l'accent sur la nécessité de clarifier la notion de qualité des sols ainsi que sur le besoin d'indicateurs de qualité des sols pertinents et de techniques d'acquisition des données fiables et abordables.

1.1.3. Vers une rémunération des services écosystémiques assurés par les sols ?

Face aux échecs de différentes politiques environnementales, la proposition de **rémunération des services environnementaux** (RSE) a été progressivement mise en avant par les économistes (Mayrand and Paquin, 2004). De nombreux projets de RSE sont actuellement mis en place à travers le monde, particulièrement dans les pays en développement touchés par la déforestation. Cette idée s'appuie sur le fait que la diminution, la dégradation ou la perte des services écosystémiques nécessite des alternatives coûteuses telles que leur restauration, voire leur remplacement (e.g. construction d'une station d'épuration). Ainsi, la rétribution de ces services dans le cadre de leur préservation ou l'obligation de les compenser financièrement en cas de destruction seraient autant de mesures incitatives en faveur de leur protection. Appliquée aux sols, il s'agirait en particulier d'évaluer le service de stockage de carbone, point central de nombreuses conventions internationales (ex. Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques), mais aussi les services d'épuration de l'eau ou de réservoir de biodiversité (Beretti, 2012). Le *Millennium Ecosystem Assessment* (MEA, 2005) a réalisé une première estimation des services fournis par

les sols et a ainsi chiffré la « valeur utile » de certains sols à plusieurs milliers d'euros par hectare.

La teneur en matière organique du sol pourrait être un bon indicateur de ce « capital naturel sol », par sa place centrale dans le fonctionnement du sol et son caractère intégrateur des qualités d'un sol (Ollivier, 2008).

Il convient toutefois de s'interroger sur les dangers de placer les sols ou les écosystèmes dans une logique économique. Le risque pourrait être de justifier la destruction de milieux par la mise en place d'un système de compensation financière, comme cela s'observe actuellement sur la vente de droit à polluer au sein du marché carbone (Le Monde, 2012). Ainsi, la question se pose de savoir s'il n'est pas préférable dans ce domaine d'établir des législations fortes plutôt que de raisonner de manière purement comptable. Le développement d'indicateurs capables de quantifier et de surveiller dans le temps et l'espace des services écosystémiques est néanmoins un point majeur des recherches actuelles sur les sols.

1.1.4. Notion de qualité du sol et indicateurs liés à la MOS

Pour protéger et gérer au mieux les sols, il est essentiel d'avoir une connaissance objective et scientifique de leur qualité. **Le concept de qualité des sols est dès lors un point central qu'il est nécessaire de préciser afin de rechercher des indicateurs appropriés.** A ses débuts, la notion de qualité du sol (QS) s'est apparentée au concept de fertilité et se définissait comme l'aptitude d'un sol à fournir à l'ensemble de la biomasse, et en particulier aux plantes, un milieu propice à son développement (Power and Myers, 1989). A partir des années 1990, la meilleure compréhension et reconnaissance des fonctions et services rendus par les sols a fait fortement évoluer le concept de QS (Warkentin, 1995). Les scientifiques sont passés d'une vision restrictive, purement agronomique, à une vision englobant l'ensemble des bénéfices que les sols peuvent apporter à leur environnement et aux sociétés humaines, établissant des définitions de QS assez proches (Larson and Pierce, 1991; Doran

and Parkin, 1994; Karlen et al., 1997; Eijsackers, 2004). Dans notre démarche, nous retiendrons celle de (Karlen et al., 1997) qui définit la qualité d'un sol comme sa *capacité à fonctionner dans des conditions naturelles ou gérées, afin d'assurer un ensemble de services : productivité végétale et animale, maintien ou l'amélioration de la qualité de l'air et de l'eau, stockage de carbone, zone tampon... etc.* Ainsi, la qualité d'un sol n'est pas « bonne » ou « mauvaise » dans l'absolu, elle n'a de sens que par rapport aux fonctions et aux services écosystémiques qui en sont attendus. Or il faut garder à l'esprit que pour un même sol les différents services ciblés peuvent se révéler antagonistes (e.g. stockage de carbone et productivité, dans une certaine mesure), et peuvent varier dans l'espace (e.g. rétention des polluants) et/ou dans le temps (évolution naturelle du sol, ou sous l'effet d'interventions humaines, qui modifie son aptitude à assurer durablement certaines fonctions).

Il s'agit ensuite de choisir les paramètres analytiques appropriés pour l'évaluation de ces services ou fonctions. Cette étape reste encore à l'heure actuelle un véritable défi scientifique face au nombre croissant d'indicateurs proposés (Cécillon, 2008). Dans la pratique, un paramètre analytique ne constitue un véritable indicateur qu'à condition de répondre à trois critères principaux (Hammond et al., 1995; Girardin et al., 1999) :

- **Etre représentatif** de la fonction du sol ou du service concerné (c.à.d. être étroitement corrélé à cette fonction ou service et permettre sa quantification).
- **Etre mesurable** de façon fiable, reproductible et à un coût accessible.
- **Etre interprétable**, ce qui nécessite de disposer d'un référentiel d'interprétation et de valeurs seuils de référence. En effet, sans valeurs seuil ou valeurs « d'objectif d'évolution », seules une comparaison relative des résultats et une description des tendances sont envisageables. Ainsi, un indicateur a pour but de simplifier l'information concernant des processus complexes du sol et constitue un outil de communication fort à visée des politiques ou gestionnaires. Son interprétation doit pouvoir donner des indications sur les pratiques, usage des sols ou paramètres environnementaux qu'il faudrait ou non modifier pour maintenir les fonctions du sol, corriger un dysfonctionnement ou améliorer le fonctionnement actuel (Hammond et al., 1995; Girardin et al., 1999).

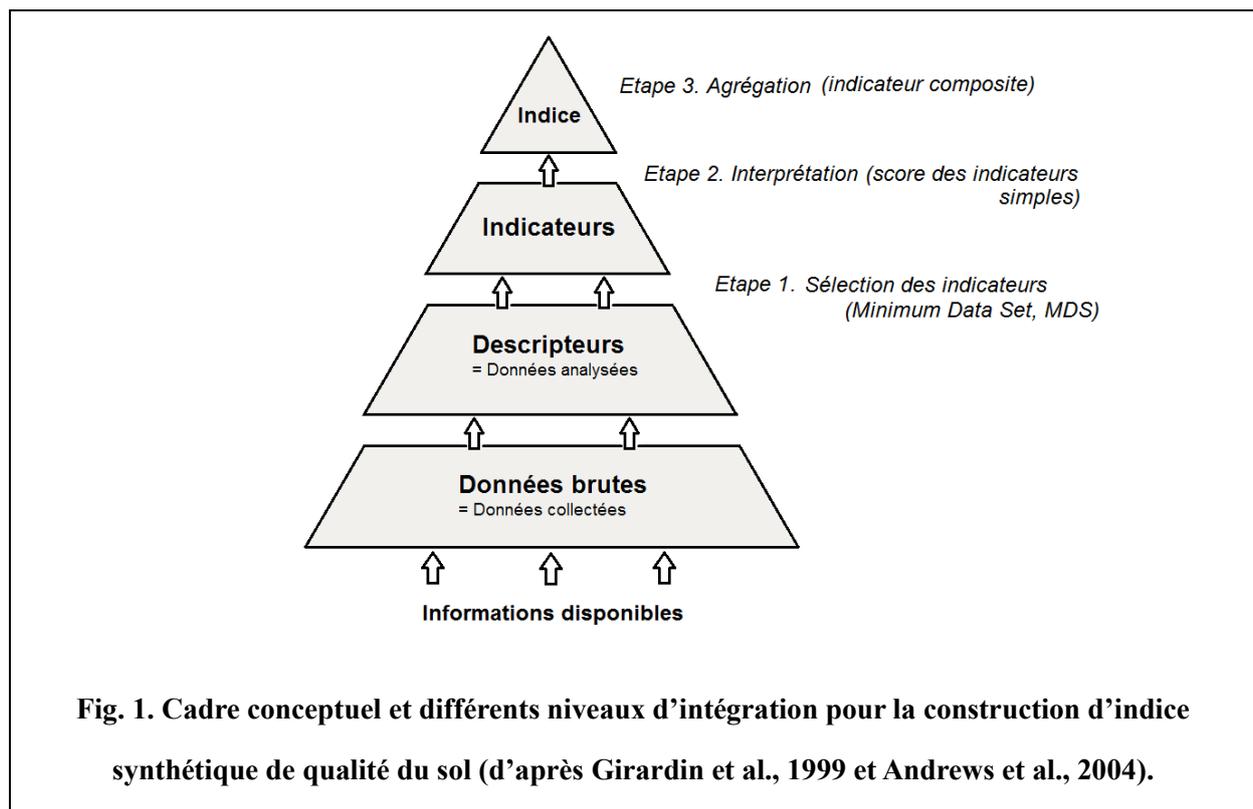
Toutefois, les démarches d'évaluation de la qualité des sols restent confrontées à de nombreuses difficultés. L'usage de certains paramètres en tant qu'indicateurs de QS a souvent été contesté du fait du manque de valeurs de références, de leur comportement contradictoire face à des pressions anthropiques ou climatiques, et de variations spatiales et/ou saisonnières trop importantes (Failing and Gregory, 2003; Chaer et al., 2009). En effet, les valeurs et valeurs seuils des paramètres suivis peuvent varier fortement selon le type de sol, le mode d'utilisation des terres, le contexte local et la saison d'échantillonnage, et cette variabilité reste souvent peu renseignée (Eijsackers, 2004). Par ailleurs, la plupart des indicateurs de QS sont définis à l'échelle parcellaire, en milieu agricole principalement, et restent difficilement généralisables à d'autres milieux. Enfin, le coût important et la longueur des analyses de sols limitent la répétition des investigations dans le temps ou leur extension à l'échelle d'un territoire, pourtant nécessaires à la détection précoces de modifications éventuelles de la qualité des sols.

Actuellement, les enjeux importants de la recherche sur la qualité des sols sont :

- ▶ **l'amélioration des référentiels existants** sur les indicateurs de QS par une extension de leur usage à différents milieux naturels, une meilleure prise en compte de leur hétérogénéité spatiale et/ou temporelle et de leur sensibilité à différents forçages.
- ▶ **le rassemblement de ces informations au sein de base de données harmonisées.**
- ▶ **le développement de méthodologies fiables, rapides et économiquement abordables** pour l'indication spécifique de la qualité des sols.

La prise en compte conjointe d'un ensemble d'indicateurs de QS au sein d'un « indice » final pour l'évaluation d'un service écosystémique particulier est un pas indispensable vers la conception d'outils pertinents et faciles à présenter au public ou aux décideurs (Fig. 1). C'est une approche proposée par de nombreux auteurs dès 1991 (Larson and Pierce., 1991; Haberern, 1992; Doran and Safley, 1997; Girardin et al., 1999; Andrews et al., 2004). La méthodologie générale de construction d'un indice synthétique de QS repose

sur trois étapes: la sélection des indicateurs, leur interprétation et leur agrégation (Fig. 1). Les indicateurs appropriés sont sélectionnés sur la base d'avis d'expert ; de nombreux auteurs ont attribué à chaque fonction ou service particulier rempli par les sols un ensemble minimum de variables (« minimum data set », MDS) (Doran and Safley, 1997; Andrews et al., 2002; Robinson et al., 2009; Faber and van Wensem, 2012). Une fois les variables sélectionnées et mesurées, leur interprétation consiste à transformer chacune d'elle en un score suivant différentes règles : transformation mathématique (e.g. standardisation des valeurs entre 0 et 1 en fonction de la distance à la référence, les valeurs les plus fortes indiquant une qualité du sol optimale pour le service ciblé ; Andrews et al., 2004), analyses multivariées (e.g. ACP, AFC, classement hiérarchique ; Velasquez et al., 2007). Enfin, l'agrégation de ces scores en un indice synthétique peut se faire, là aussi, selon différentes règles : simple addition, moyenne pondérée, multiplication, analyses multivariées, logique floue...etc.



Enfin, d'autres auteurs ont proposé l'agrégation de plusieurs indices, évaluant chacun un service particulier du sol, en un indicateur global de la qualité des sols (Haberern, 1992; Velasquez et al., 2007). Sachant qu'un même sol peut avoir une bonne qualité pour un service, mais une qualité insuffisante pour un autre service, l'interprétation d'un tel indicateur global

peut être difficile. Toutefois, le degré d'agrégation des indicateurs doit dépendre des objectifs de gestion du territoire et de l'outil de communication que l'on veut établir auprès des gestionnaires et décideurs (Hammond et al., 1995). Enfin, une dernière étape pour la recherche sur la QS est la normalisation de nouveaux indicateurs et indices pour leur utilisation en routine, comme c'est le cas pour beaucoup de méthodes analytiques de détermination des propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol (normes NF, ISO).

1.1.5. Cas spécifique des sols de montagne : Quels services, quelles menaces, quels besoins?

Les écosystèmes de montagne représentent environ un quart des terres émergées, et assurent les besoins en eau douce de plus de la moitié de l'humanité. Ils sont considérés à juste titre comme les « châteaux d'eau de la planète ». Ils fournissent également les moyens de subsistance directs de plus d'1/5 de la population mondiale (PNUE, 2004). Un grand nombre de services écosystémiques cruciaux en montagne – productivité des forêts et agro-systèmes, stockage temporaire et redistribution des eaux de pluies, stockage de carbone, protection des pentes contre l'érosion – sont directement liés au système « sol-plante » (Bardgett et al., 2002). Parmi ces services, un point majeur et largement mis en avant dans le contexte actuel de changements globaux est la séquestration du carbone organique dans le sol. **Les sols de montagne, bien que très hétérogènes, peuvent en effet constituer d'immenses réservoirs de carbone**, comparables aux sols de toundra et sols boréaux, avec des stocks moyens de l'ordre de 100 à 200 t C.ha⁻¹ (Jobbagy and Jackson, 2000; Sjögersten-Turner et al., 2011). Ils jouent donc un rôle important dans le cycle global du carbone et pourraient contribuer grandement à l'atténuation ou à l'amplification des changements climatiques (services de régulation ; section I.1.1.). Le **statut organique de ces sols** détermine également bon nombre de fonctions – production primaire, activité biologique, résilience et santé des écosystèmes – qui garantissent les services « d'auto-entretien » du sol et d'approvisionnement (section I.1.1.).

Le carbone organique du sol en montagne est à la base de nombreux services écosystémiques essentiels aux sociétés humaines.

Or les sols de montagne sont soumis à des enjeux forts et parfois divergents, qui peuvent générer des conflits d'usages : des zones de production agricole, pastorale et forestière à forte valeur ajoutée côtoient des espaces naturels protégés ou des zones touristiques. Dans les secteurs touristiques, le sol est soumis à une gestion très hétérogène (pression foncière, sites artificialisés, remaniés ou restaurés, maintien d'espaces à forte naturalité, sites protégés avec présence d'habitats remarquables). Par ailleurs, les milieux de montagne, et plus particulièrement les Alpes, ont connus d'importants changements d'usage des terres ces dernières décennies. Des espaces pâturés de manière extensive depuis des siècles, dont le paysage et les sols ont été profondément façonnés par ces activités traditionnelles, sont aujourd'hui progressivement abandonnés ou gérés de manière intensive dans les sites les plus accessibles (Tasser et al., 2005). Néanmoins, après un développement économique intensif des territoires de montagne, les décideurs semblent à présent adopter une vision différente et diriger leurs actions vers une plus grande préservation du capital naturel de ces milieux. Jean-Paul Legros (2009) souligne ainsi que l'intérêt des territoires montagnards ne s'exprime pas nécessairement en terme de productivité : « la richesse du milieu de montagne est avant tout écologique, patrimoniale, scientifique ». Cette prise de conscience a été marquée en 2004, au niveau international, par l'adoption du programme de travail sur la Diversité Biologique des Montagnes (PNUE, 2004) au sein de la Convention sur la Diversité Biologique (PNUE, 1992). Ce programme a pour but d'évaluer l'état actuel de la biodiversité en montagne, de favoriser le maintien de la capacité de ces écosystèmes à fournir des biens et services aux populations, et, entre autres objectifs, d'améliorer les méthodes d'évaluation et de surveillance de ces écosystèmes, et de prendre des mesures pour renforcer le rôle des montagnes en tant que régulateur naturel de l'eau et du carbone.

Toutefois, l'évaluation de la qualité des sols en montagne, face à ces besoins et usages variés, dans un paysage fortement hétérogène et dans ce contexte de changements globaux reste particulièrement complexe. Le manque d'outils de mesure adaptés limitent nos connaissances qui restent aujourd'hui très fragmentaires en ce qui concerne les stocks de SOC, la qualité du sol et la biodiversité du sol (Becker et al., 2007). Ces informations sont

pourtant essentielles pour appréhender l'évolution de ces sols et de leur C dans le contexte actuel de changements globaux.

Des recherches plus approfondies et harmonisées concernant la ressource « sol et matière organique » en région de montagne représentent un enjeu majeur pour le développement durable de ces territoires.

I. 2. Les concepts liés à la MOS : une boîte noire à explorer

Young and Crawford (2004), dans la revue *Science*, présentent la MOS comme « le biomatériau le plus complexe sur Terre » et pointent la nécessité de développer des approches physique et biochimique pour une meilleure caractérisation et compréhension des processus qui régissent sa dynamique. La structure et la stabilisation de la MOS, bien qu'abondamment étudiés depuis des décennies, ne sont pas encore entièrement élucidés du fait de cette grande hétérogénéité et complexité.

I.2.1. Caractérisation de la MOS : des pools opérationnels au continuum de particules

Au sens large, la MOS comprend les composés organiques résultant de la décomposition des résidus végétaux et animaux, les composés néo-synthétisés par les organismes vivants, ainsi que l'ensemble des organismes vivants du sol. Les quantités de MOS et de COS sont corrélées ; par convention, on admet que la MOS est égale à 1.727 fois la teneur en carbone organique (Stevenson, 1994). La majorité de la MOS est issue de la végétation (parties aériennes et souterraines) (Kögel-Knabner, 2002).

La **biomasse vivante du sol** représente entre 2 et 12% de la MOS (Schwenke, 2004; Gobat et al., 2010). Ces organismes vivants comprennent la macrofaune (e.g. lombrics, insectes) comptant pour environ 25% de la biomasse vivante totale, la mésofaune (e.g. nématodes, acariens, collemboles) et la microfaune (e.g. protozoaires), cet ensemble

représentant environ 5% de la biomasse vivante totale, et enfin les microorganismes (bactéries, champignons et algues), de loin les plus abondants, constituant près de 70% de la biomasse vivante du sol (Six et al., 2006). Toutefois, la plupart des études de sol ne considèrent que la MOS tamisée à 2 mm et négligent, de ce fait, une part de cette biomasse vivante (macrofaune et racines au diamètre supérieur à 2 mm).

Au sein de la MO « non-vivante » (c.à.d. la nécromasse), on distingue généralement plusieurs catégories de composés : **les MO dissoutes**, **les « substances non-humiques »**, **les « substances humiques »** et **les MO réfractaires**.

Les **MO dissoutes** (MO extractibles à l'eau) regroupent, par définition, l'ensemble des molécules à structure carbonée contenues dans l'eau du sol. Ce pool de C labile peut constituer un substrat important pour l'activité microbienne et conditionner fortement la formation du sol et le transport des métaux et polluants à travers le sol. Toutefois, selon la finalité de l'étude, cette fraction représentant souvent moins de 0,25% de la MOS totale (Kalbitz et al., 2000) peut être considérée comme négligeable.

Les « **substances non-humiques** » sont des composés aux structures chimiques identifiables provenant de résidus organiques végétaux ou animaux récemment apportés au sol ou partiellement décomposés (e.g. cellulose, hémicelluloses et lignines, les constituants les plus abondants des plantes, mais aussi lipides, composés azotés, tannins) (Calvet, 2003; Gobat et al., 2010). Ces substances non-humiques regroupent également des molécules synthétisées par les organismes du sol, tels que les polysaccharides microbiens ou les exsudats racinaires.

Les « **substances humiques** » sont une catégorie de molécules dont l'existence est admise depuis des décennies (Schnitzer and Khan, 1972), bien que leur identification soit strictement opérationnelle et ne repose sur aucune réalité biologique. Les définitions restent vagues et désignent les substances humiques comme une série de composés aux structures hétérogènes, de masse moléculaire élevée, formés d'un réseau de noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques et des groupements acides et alcools, de couleurs jaune à noire, résistants à la dégradation et hautement réactifs du fait de leurs nombreuses fonctions hydrophiles et hydrophobes (Stevenson, 1982, 1994; Aiken et al., 1985). L'« humification » est le processus de néosynthèse de ces macromolécules complexes aromatiques par polycondensation ou

transformation de fragments de la MO originelle, de manière plus ou moins aléatoire (MacCarthy, 2001; Calvet, 2003).

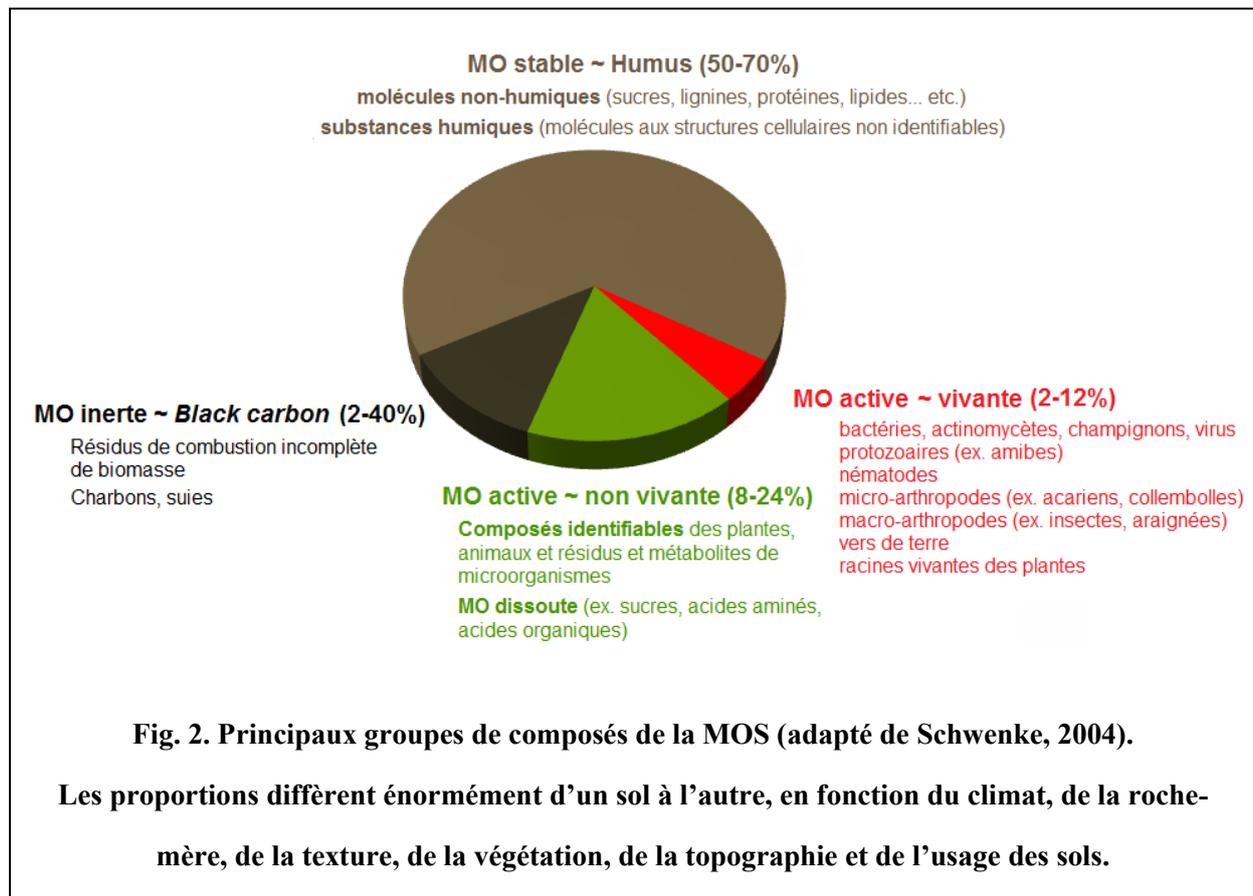
La distinction entre substances humiques et non humiques n'est pas aisée et repose sur des méthodes d'extraction alcalines et acides empiriques. Ces différents traitements permettent d'isoler trois catégories distinctes, purement opérationnelles, présentant différents degrés de polymérisation : (i) les acides fulviques (AF), sont solubles en milieu basique et ne précipitent pas en milieu acide ; ils présentent le poids moléculaire le plus faible (1000 à 30000 Da), (ii) les acides humiques (AH), sont solubles en milieu basique et précipitent en milieu acide ; ils présentent un poids moléculaire compris entre 10000 et 100000 Da ; et enfin (iii) l'humine, insoluble en solution aqueuse, de fort poids moléculaire. Malgré le grand nombre de travaux qui leur ont été consacrés (Schnitzer and Khan, 1972; Stevenson, 1994; MacCarthy, 2001; Schnitzer, 2001), aucun consensus n'a été trouvé quant à la structure chimique des substances humiques et de nombreux modèles ont été proposés pour décrire ces macrostructures moléculaires.

Dans la dernière décennie, le développement de nouvelles techniques analytiques permettant une observation in situ de la MOS – spectroscopies par résonance magnétique nucléaire (RMN), infrarouge (IR) ou d'absorption des rayons X (NEXAFS) – a remis en cause les concepts même de « substances humiques » et d'« humification ». S'appuyant sur ces techniques, différents auteurs ont émis l'hypothèse que cette fraction de la MOS serait plutôt constituée d'une **association supramoléculaire relativement lâche d'unités de petites tailles, stabilisée par des interactions hydrophobes et des ponts hydrogènes** (Piccolo, 2001; Sutton and Sposito, 2005; Schaumann, 2006a; Lehmann et al., 2008; Kleber and Johnson, 2010). Ces associations présentent des propriétés similaires à celle des macromolécules : la multitude de groupes fonctionnels présents et leurs interactions vont fortement conditionner la réactivité de la MO (e.g. liaison aux surfaces minérales, résistance à la biodégradation, rétention de polluants). Ces associations supramoléculaires, que l'on continuera de désigner par le terme de « substances humiques », sont dynamiques dans le temps et présentent une grande flexibilité de réactions face aux conditions environnementales (Sutton and Sposito, 2005; Schaumann, 2006b). Les liaisons faibles qui les agencent leur

confèrent les caractéristiques d'un verre, de nature amorphe, au comportement oscillant entre le solide et le liquide, et capable de former des micelles (Sutton and Sposito, 2005). Des cations multivalents pourraient également accroître la masse moléculaire de ces associations en établissant des liaisons avec des molécules de la MO fraîche (Schaumann, 2006b). Ainsi, dans cette nouvelle vision, la séparation entre le pool de substances humiques et le pool de molécules non humifiées est peu marquée. On considèrera plutôt la **MOS comme un "continuum" de particules de nature chimique variée, présentant des niveaux d'organisation et de stabilisation différents et dynamiques** (Crow et al., 2006; Kindler et al., 2009). La structure chimique intrinsèque des molécules, longtemps mis en avant comme premier facteur de stabilisation de la MOS ne jouerait finalement pas un rôle prépondérant (Kögel-Knabner et al., 2008 ; Dungait et al., 2012 ; Fig. 4, section I.2.2).

Les **MO réfractaires**, produits issus de la combustion incomplète de la biomasse, sont également désignées dans la littérature par les termes de "**black carbon**" (BC), charbons, carbone pyrolysé ou carbone inerte. On retrouve cette MO réfractaire dans de nombreux sols où elle peut constituer une part significative de la MOS (jusqu'à 40% de la MOS totale dans certaines prairies et forêts boréales, Preston and Schmidt, 2006). Du fait de sa structure chimique hautement récalcitrante (Schmidt and Noack, 2000; Pessenda et al., 2001; Preston and Schmidt, 2006) et de possible mécanismes de protection physique (Brodowski et al., 2007; Liang et al., 2008), ce pool de MO a un temps de résidence dans le sol extrêmement long – de l'ordre du millénaire – sans implications à court terme dans le cycle du C et représenterait ainsi un important puits de C (Czimczik and Masiello, 2007).

Il est probable que des macromolécules aromatiques, désignées dans de précédentes études comme substances humiques, aient été en réalité ces résidus de combustion (Trompowsky et al., 2005). De nombreuses méthodes ont été envisagées pour caractériser et quantifier ce black carbon (oxydation thermique, oxydation chimique, marqueur moléculaire), mais chacune de ces techniques ne quantifie pas exactement la même fraction de MO réfractaire (Poot et al., 2009) et il n'existe toujours pas de protocole standardisé. Des progrès restent à faire pour trouver des méthodes fiables et accessibles d'étude du « black carbon ».



1.2.2. Processus de stabilisation de la MOS

Le stockage de MO dans un sol dépend de deux processus fondamentaux : (1) son apport par la production primaire des végétaux, en terme de qualité et de quantité, et (2) sa décomposition. La **stabilisation de la MOS est définie comme l'ensemble des mécanismes qui protègent la MOS de sa dégradation par les microorganismes** (c.à.d. de la minéralisation) (Sollins et al., 1996). En effet, l'activité microbienne est le principal agent de contrôle de la décomposition avec plus de 80% de l'énergie carbonée du sol utilisée par les microorganismes, contre seulement 10 à 15% utilisés par la faune du sol (Wolters, 2000). Les processus abiotiques d'oxydation chimique de la MOS, quant à eux, interviendraient à hauteur de quelques pourcents seulement (Lavelle et al., 1993).

La structure chimique de la MOS a longtemps été avancée comme premier facteur de sa stabilisation via la récalcitrance intrinsèque de certaines molécules ou la formation dans le temps de structures aromatiques polycondensées résistantes à la dégradation (théorie de

l'humification ; Stevenson, 1994). Plusieurs études ont depuis démontré que des composés potentiellement labiles tels que des polysaccharides étaient pourtant stabilisés dans les sols en quantités importantes (Gleixner et al., 2002; Kiem and Kogel-Knabner, 2003). De même, des lignines ou des composés lipidiques, considérées comme récalcitrants se sont révélés très rapidement dégradables dans certains sols (Kiem and Kogel-Knabner, 2003). Ces observations récentes et la remise en cause du concept d'humification (voir section 1.2.1) ont fait fortement évoluer notre compréhension de la protection de la MO dans les sols. Il apparaît finalement que c'est une combinaison de mécanismes complexes de protection physique et chimique de la MOS, couplés à des facteurs environnementaux qui stabilisent cette MOS (Kiem and Kogel-Knabner, 2003; Ludwig et al., 2003; von Lützow et al., 2007; Torn et al., 2009; Kogel-Knabner and Kleber, 2011). La chimie des molécules, quand à elle, ne jouerait pas un rôle principal (Dungait et al., 2012).

Les travaux de von Lützow et al. (2006) et Trumbore (2009) ont permis d'établir quatre principaux mécanismes de stabilisation de la MOS :

1. les **interactions avec des surfaces minérales, organiques ou des ions métalliques (stabilisation physico-chimique)** : les MO sont protégées de la biodégradation par une série d'interactions (e.g. interactions faibles, formation de ponts cationiques entre molécules au sein de la MO, complexation avec des métaux et ligands, interactions avec des surfaces minérales...).
2. l'**inaccessibilité spatiale (stabilisation physique)** : la localisation de la MOS empêche leur accès aux microorganismes et aux enzymes extracellulaires. Cette inaccessibilité peut être causée par l'inclusion de la MO au sein des agrégats ou des feuillets de phyllosilicates, l'hydrophobicité ou l'encapsulation à l'intérieur de macromolécules.
3. la **préservation sélective (stabilisation chimique)** : la structure chimique spécifique des composés qui leur confère une résistance à la biodégradation. Ce mécanisme aboutit à l'accumulation de molécules récalcitrantes dans le sol.

4. la **stabilisation environnementale (ou stabilisation climatique)** : la MOS est préservée de la biodégradation par des températures extrêmement basses, l'anoxie et/ou l'engorgement des sols.

Ces quatre mécanismes et leurs conséquences sur le fonctionnement du sol sont développés ci-après.

(1) Stabilisation par interaction avec des surfaces minérales, organiques ou des ions métalliques

Le mécanisme d'interactions spécifiques entre MO et minéraux (et par extension entre MO et MO) ont été étudiées par différentes approches durant les deux dernières décennies : de manière expérimentale par ajout de MO au contact de minéraux particuliers (Schnitzer, 1986; Oades, 1989) ou séparation des constituants via des méthodes physiques ou chimique (Elliott and Cambardella, 1991; Eusterhues et al., 2003), par observation directe en spectroscopie ^{13}C RMN (Preston, 1996), par pyrolyse analytique (Schulten and Leinweber, 1996), par spectroscopies FTIR et NEXAFS (Solomon et al., 2005; Lehmann et al., 2007) ou encore par microscopie électronique à rayons X (Kinyangi et al., 2006; Lehmann et al., 2008). Ces associations font intervenir de nombreux mécanismes : échange de ligands, ponts cationiques, interactions faibles telles que les interactions hydrophobes, liaisons hydrogène ou les forces de van der Waals (Oades, 1989; Cheshire et al., 2000; von Lützow et al., 2006). Sur la base des précédentes recherches, Kleber et al. (2007) ont proposé un modèle illustrant les interactions entre MO et minéraux dans le sol et intégrant le nouveau concept de substances humiques (Fig. 3) : des fragments de molécules organiques s'organiseraient en couches successives "empilées" autour des minéraux avec une force d'association décroissante à mesure que l'on s'éloigne de ce support minéral (Kaiser and Guggenberger, 2003; Kleber et al., 2007). La MO au contact du minéral serait étroitement associée aux groupements de surface par des liaisons covalentes ou des interactions fortes. Les couches extérieures de molécules organiques resteraient au contraire dynamiques et flexibles, liées entre elles par des liaisons faibles et des ponts cationiques qui les protégeraient également de la biodégradation, dans une certaine mesure (Sollins et al., 2006; Kleber et al., 2007). Chenu and Stotzky (2002)

suggèrent que les particules organiques adsorbées à la surface des minéraux ne peuvent être utilisées par les microorganismes qu'à condition d'être préalablement désadsorbées. Or ce clivage, énergiquement défavorable pour les microorganismes, aurait peu de chances d'être réalisé (Torn et al., 2009). L'adsorption des composés organiques sur les minéraux est donc considéré comme non-réversible (Chenu and Stotzky, 2002). La déstabilisation de cette MO n'interviendrait que par dissolution ou transformation du minéral qui la supporte. De ce fait, la MO associée aux fractions argileuses et limoneuses fines présente un temps de résidence extrêmement long, de l'ordre de la centaine voire du millier d'années, contrairement à la MO associée aux fractions plus grossières du sol (Balesdent et al., 1988; Chenu and Stotzky, 2002; Ludwig et al., 2003). Cette forme de stabilisation MO-minéral semble être le mécanisme le plus à même d'assurer une protection efficace et à long-terme de la MOS, et domine durant la phase de décomposition avancée de la MOS (Fig. 4) et dans les sols profonds (Kögel-Knabner et al., 2008).

Néanmoins, le potentiel de stabilisation de la MO dans les fractions fines dépend de la minéralogie, et plus précisément de leur surface spécifique et de leur réactivité. Les argiles (< 2 μm) – dans l'ordre suivant : montmorillonite > vermiculite > illite > kaolinite – fournissent la plus grande surface spécifique pour l'adsorption de la MO, avec les sesquioxydes (5-100 nm), les oxydes de fer (3-10 nm) et les oxydes d'aluminium (< 3 nm) présents en grande quantité dans les sols acides (ex. podzols) (Schnitzer and Kodoma, 1992; Kaiser and Guggenberger, 2003; Kleber et al., 2005; Torn et al., 2009). Les dernières recherches montrent que ces mécanismes d'adsorption obéissent à un certain nombre de règles (Wershaw et al., 1995; Wolters, 2000; Simpson et al., 2006; Kögel-Knabner and Kleber, 2011) : (i) l'adsorption des MO augmente lorsque le pH diminue, avec un optimum d'adsorption à pH 4,5, les surfaces minérales se chargeant positivement en milieu acide favorisant l'échange de ligands entre les groupes carboxyles des composés organiques et hydroxyles des surface minérales ; (ii) le nombre de molécules adsorbées dépend de la concentration en MO ; (iii) certains composés sont préférentiellement adsorbés aux surface minérales (ex. composés à haut poids moléculaire, composés aromatiques).

Les ions métalliques (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} et métaux lourds) ont eux aussi le potentiel de stabiliser la MOS (Muneeer and Oades, 1989; Baldock and Skjemstad, 2000). On suppose que les changements de conformation, de masse moléculaire et de charge induits par la complexation métallique avec la MO diminuent son accessibilité aux enzymes du sol et aux microorganismes. Toutefois, l'importance de ce mécanisme pour la stabilisation de la MOS est difficile à préciser et encore peu compris. L'effet potentiellement toxique des métaux sur les microorganismes et les enzymes extracellulaires peut également entrer en compte (Kögel-Knabner and Kleber, 2011). De plus, il n'est pas aisé de distinguer le rôle complexant des cations métalliques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) de leur capacité à former des ponts cationiques entre deux éléments (Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

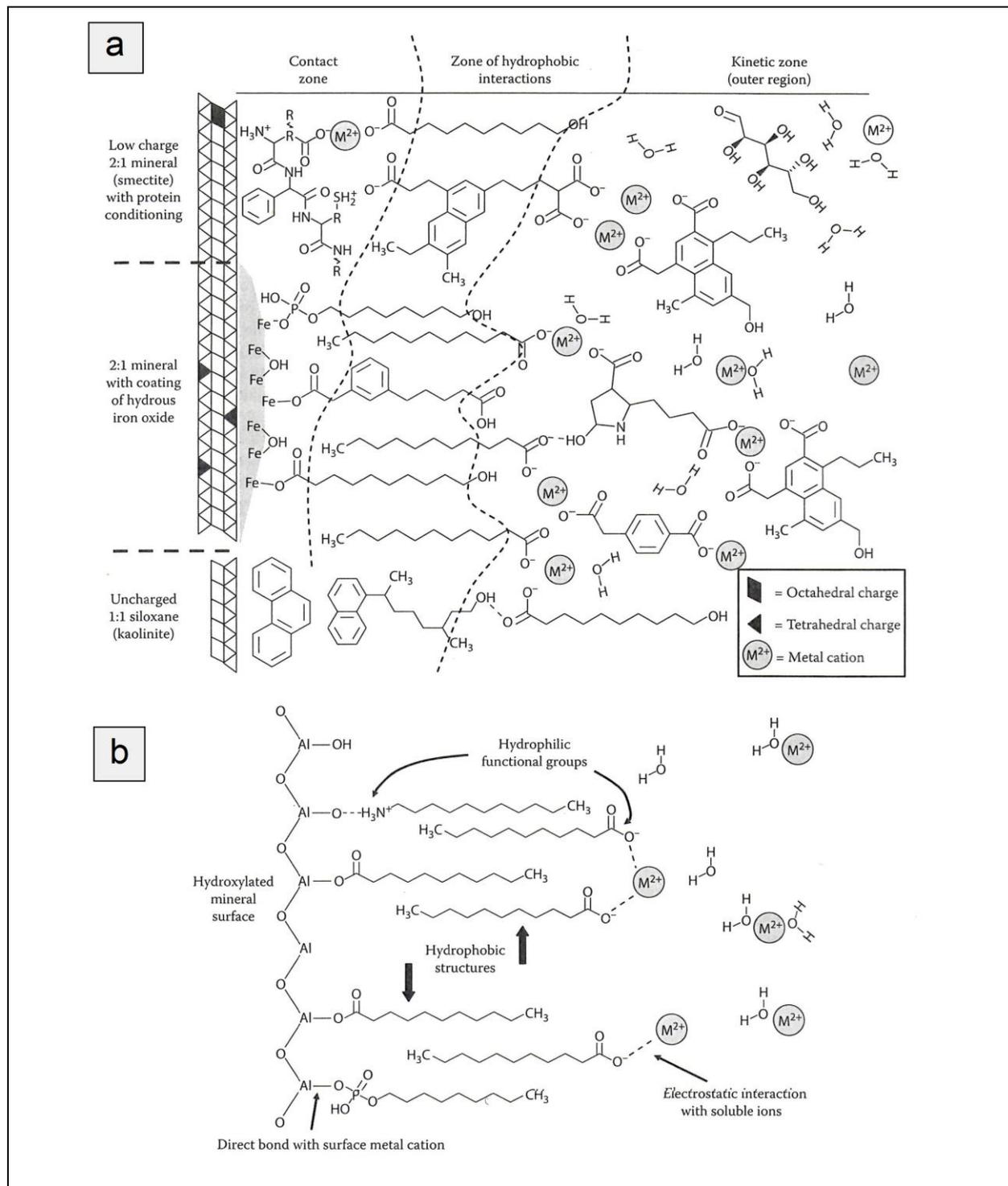


Fig. 3. (a). Modèle d'interactions OM-minéraux et OM-OM proposé par Kleber et al. (2007). (b). Modèle d'interactions OM-minéraux et OM-OM d'après Wershaw et al. (1996).

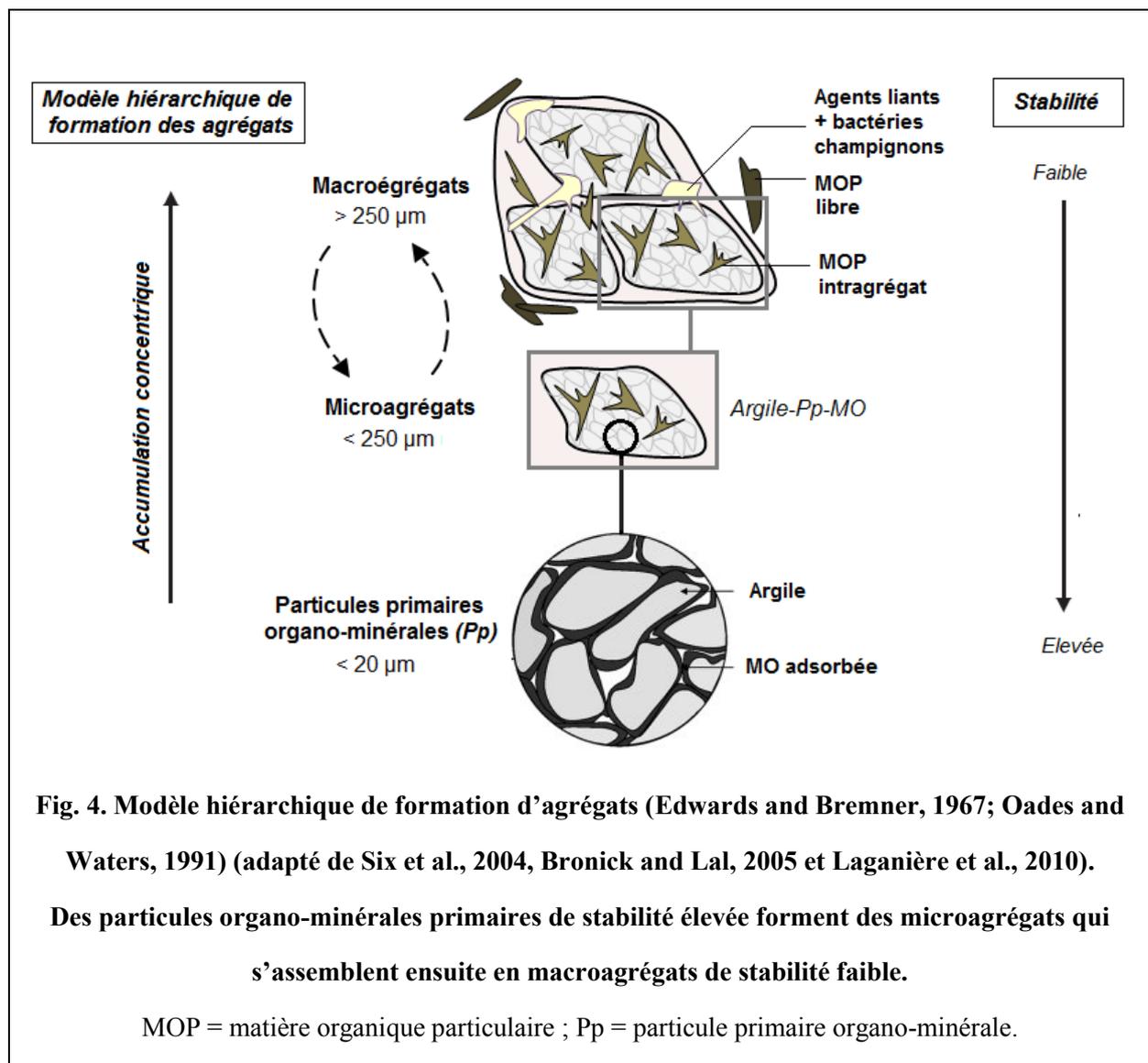
La variété de minéraux présents dans le sol est représentée ici par une smectite, un oxyde de fer hydroxylé et une surface hydrophobe de siloxane (surface de kaolinite) (Fig. 2a) et une surface minérale hydroxyle (Fig. 2b). Trois zones – la *zone de contact*, la *zone d'interactions hydrophobes* et la *zone cinétique* – jouent des rôles variés dans le turnover de la MOS. Dans la *zone de contact*, une première couche de fragments organiques amphiphiles s'accumulent sur les surfaces minérales chargées via des interactions électrostatiques, hydrophobes ou des liaisons ioniques ou covalentes (échanges de ligands). La *zone d'interactions hydrophobes* entre molécules organiques résulte en la

formation de couches de MO (Fig. 2a, b). La *région cinétique* représente une zone d'échanges de fragments de MO qui peuvent être stabilisés, dans une certaine mesure, par des cations multivalents (Fig. 2a, b). La conformation des molécules, le degré d'amphiphilie, la concentration de cations présents dans la solution de sol, le pH, la température, et de nombreux autres facteurs environnementaux, peuvent générer un grand nombre d'interactions différentes.

(2) Stabilisation par inaccessibilité spatiale

Plusieurs processus protègent la MOS en la rendant physiquement inaccessible aux microorganismes et aux enzymes extracellulaires, mais également en formant une barrière à la diffusion d'oxygène et/ou d'eau qui limite la décomposition aérobie. Ces processus de stabilisation par inaccessibilité spatiale comprennent : (i) l'inclusion de la MO au sein des agrégats ou (ii) des feuillets de phyllosilicates, (iii) l'hydrophobicité et (iv) l'encapsulation à l'intérieur de macromolécules (Von Lützwow et al., 2006).

Le phénomène **d'agrégation de la MO et des particules du sol (i)** occupe une place importante dans la pédogénèse des sols des régions tempérées (sols calcimagnésiques ou brunifiés). Selon la théorie hiérarchique d'agrégation, les microagrégats (< 250 µm) seraient formés de particules d'argile liées à des molécules organiques par des ponts cationiques qui stabilisent fortement et durablement la structure (Fig. 5 ; Edwards and Bremner, 1967; Oades and Waters, 1991). Ces microstructures contribueraient ainsi grandement au stockage à long terme du COS (Fazle Rabbi et al., 2010). Les macroagrégats (> 250 µm) seraient formés par l'association de microagrégats, stabilisés par des agents de liaison transitoires tels que des polysaccharides d'origine végétale ou microbienne, des hyphes fongiques ou des racines (Fig. 5 ; Six et al., 2004; Kong et al., 2005). En conséquence, le stock de MOS augmente avec la taille des agrégats, et les macroagrégats contribueraient ainsi de manière importante à la stabilisation du COS sur des temps de résidence moyen. Cependant, cette structure macroagrégée est très sensible aux changements de gestion des sols (ex. labour) et de nombreux auteurs ont montré que la minéralisation était fortement accélérée lors de la rupture des macroagrégats du sol (Tisdall and Oades, 1982; Gupta and Germida, 1988; Reicosky et al., 1997; Six et al., 1998). Certains auteurs avancent que la macroagrégation n'exercerait finalement qu'une protection physique minimale, étant une propriété transitoire du sol, les macroagrégats se détruisant et se reformant continuellement au contraire des microagrégats stables (Six et al., 2004 ; Kong et al., 2005)



L'intercalation de la MOS entre les feuillets de phyllosilicates (ii) est un processus qui impliquerait uniquement les argiles expansibles 2/1 (ex. smectites, montmorillonite, vermiculites). Par ailleurs, ce processus n'interviendrait qu'à un pH < 5, l'acidité modifiant les charges des groupements de surface (protonation), favorisant l'adsorption de composés organiques anioniques (Violante and Gianfreda, 2000; Kögel-Knabner and Kleber, 2011). Ce serait donc une forme importante de stabilisation de la MOS dans les sols acides (Kennedy et al., 2002). La solubilité et la flexibilité des molécules organiques, ainsi que la présence d'ions métalliques complexant permettant des changements conformationnels de la MO seraient des facteurs déterminants pour l'intercalation de la MO dans l'espace interfoliaire des argiles (Schnitzer et al., 1988). De petites molécules telles que des enzymes, des protéines, des acides gras ou des acides organiques pourraient être ainsi stabilisées. Toutefois, la caractérisation

chimique et la quantification de la MO incluse dans les feuillets d'argile constituent un véritable défi (Eusterhues et al., 2003; Fazle Rabbi et al., 2010) et nécessite des techniques de pointe telles que la diffraction des rayons X combinée à la microscopie électronique en transmission (Schoonheydt and Johnston, 2006; Qiu et al., 2012). Jusqu'à présent, ce processus n'a jamais été attesté comme un mécanisme de stabilisation de la MO important d'un point de vue quantitatif (Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

L'hydrophobicité (iii) conduit à l'exclusion des résidus apolaires (ex. alkyl C) du milieu aqueux et à un regroupement de ces composés hydrophobes, par exemple en structures micellaires (Wershaw, 1999), qui réduiraient l'accessibilité à la MO pour les microorganismes (Jandl et al., 2004; von Lützow et al., 2006). C'est donc une propriété fortement liée aux propriétés chimiques initiales des composés organiques. Pour cette raison, ce mécanisme peut être considéré comme une combinaison de protection physique par inaccessibilité spatiale et de protection chimique par préservation sélective (voir paragraphe suivant). Des propriétés hydrophobes ont été décrites pour des acides humiques, l'association MO-argile et des résidus de plantes et résidus microbien (Chenu et al., 2000). Par ailleurs, l'hydrophobicité favoriserait la stabilité des agrégats, contribuant ainsi à stabiliser la MO par inclusion intra-agrégats (i) (Piccolo and Mbagwub, 1999).

L'encapsulation de molécules labiles de faible poids moléculaire au sein de polymères récalcitrants ou de pseudo-macromolécules humiques (iv) est un dernier mécanisme réduisant l'accessibilité de la MO pour les microorganismes (Zang et al., 2000; von Lützow et al., 2006). Ces molécules seraient liées à ces macrostructures organiques par des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des interactions hydrophobes. Toutefois, ici encore, ce mécanisme reste difficile à mettre en évidence et à évaluer (Von Lützow et al., 2006).

(3) Mécanisme de préservation sélective de la MOS

La préservation sélective de la MOS est la capacité de certaines classes de composés à résister à la dégradation biotique ou abiotique (c.à.d. à être récalcitrants) du fait de leur composition chimique. Des caractéristiques moléculaires, telles que la polarité, l'aromaticité,

l'aliphaticité, la taille ou la complexité moléculaire, ou encore certains groupements fonctionnels, confèreraient ainsi des propriétés réfractaires aux composés organiques (Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

La structure moléculaire de la MO a longtemps été considérée comme le déterminant principal de sa biodégradabilité dans le temps. Toutefois, il existe aujourd'hui un fort débat autour de la pertinence du concept de récalcitrance (Kleber, 2010; von Lützow and Kögel-Knabner, 2010). Des recherches récentes montrent en effet que des molécules considérées comme récalcitrantes, tels que les lipides ou les lignines, présentent un turn-over plus rapide que la MO globale, tandis que des composés potentiellement labiles, tels que les sucres, peuvent persister sur plusieurs décennies (Amelung and Brodowski, 2008; Marschner et al., 2008; Schmidt et al., 2011). **La structure chimique intrinsèque des composés organiques ne contrôlerait donc pas leur décomposition à long-terme** (Von Lützow and Kögel-Knabner, 2010 ; Schmidt et al., 2011).

Ce processus interviendrait néanmoins comme facteur de stabilisation dans les premières phases de la décomposition (Fig. 5 ; Kögel-Knabner and Kleber, 2011). Des auteurs ont ainsi observé une accumulation de composés aliphatiques (alkyl C) et des changements de composition de la MO à l'issue des premières étapes de la décomposition (Baldock et al., 1997; Marschner et al., 2008). Mais ici encore, il n'est pas aisé de déterminer si cette résistance à la biodégradation des composés aliphatiques est liée à leur structure chimique intrinsèque, à leur hydrophobicité, à leur adsorption sur des surfaces argileuses et/ou à leur intercalation entre les feuillets de phyllosilicates. C'est probablement un ensemble de mécanismes qui concourraient à stabiliser ces molécules.

Une résistance à la biodégradation a été néanmoins mise en évidence pour certains composés spécifique du sol : (i) des résidus microbiens, (ii) les substances humiques et (iii) les résidus de pyrolyse (black carbon). Les **résidus microbiens (i)** renferment des molécules spécifiques tels que la muréine, la chitine, des lipides ou des pigments mélaniques, dont l'accumulation dans le sol a été largement démontrée (Guggenberger et al., 1994; Kiem and Kogel-Knabner, 2003; Simpson et al., 2007). Les parois cellulaires polysaccharidiques des microorganismes seraient au contraire rapidement dégradées. On admet généralement que ce

carbone microbien représente 0.3 à 7% du C total du sol (Wardle, 1992), mais certains auteurs ont montré que la biomasse microbienne pouvait contribuer de manière extrêmement importante (> 50%) à l'accumulation de Corg dans le sol (Simpson et al., 2007). Toutefois, la part de la récalcitrance intrinsèque dans ces mécanismes de stabilisation n'est pas encore totalement élucidée et nécessite des études plus poussées (Kögel-Knabner, 2002; Kelleher and Simpson, 2006). **Les substances humiques (ii)** pourraient, elles aussi, présenter une récalcitrance intrinsèque à la décomposition. La nouvelle vision de ces composés proposée par Piccolo (2001), reprise par Sutton and Sposito (2005) et Kleber and Johnson (2010 ; voir section I.2.1), les considère comme une association supramoléculaire de molécules hétérogènes et de petite taille. Selon ce modèle conceptuel, ces molécules seraient stabilisées par des interactions hydrophobes, des ponts hydrogènes ou des ponts cationiques qui aboutiraient à la formation de « pseudo-macromolécules » dont la structure complexe leur conférerait une certaine résistance à la biodégradation. Pourtant, les mécanismes exacts de stabilisation ne sont, là non plus, pas totalement élucidés (Von Lützow et al., 2006). **Les charbons et autres résidus de combustion (« black carbon ») (iii)** (voir section I.2.1.) seraient les seuls composés du sol réellement stables sur le long-terme du fait de leur structure chimique aromatique hautement condensée (Schmidt and Noack, 2000). Leur temps de résidence dans le sol est estimé entre 300 et 7000 ans selon leurs caractéristiques moléculaires, les propriétés du sol et les conditions environnementales (Preston and Schmidt, 2006; Czimczik and Masiello, 2007). Ainsi, sans être totalement inertes, leur voie de décomposition dans le sol reste à l'heure actuelle énigmatique (Schmidt et al., 2011) et impliquerait des phénomènes d'oxydation et de solubilisation aboutissant à leur biodégradation (Bischofberger and Kretzschmar, 2008). Outre leur récalcitrance intrinsèque, leurs interactions avec les minéraux, leur inclusion dans les agrégats et microagrégats particulièrement, ainsi que leur hydrophobicité contribuent à stabiliser les particules de black carbon (Brodowski et al., 2005, 2007).

(4) Stabilisation climatique et environnementale

Un dernier mécanisme de stabilisation ni physique, ni chimique mais climatique et environnemental a été proposé par Torn et al. (2009) et Trumbore (2009). La MOS serait préservée de la dégradation du fait de froids extrêmes et prolongés (ex. sols de haute altitude ou de haute latitude), d'une teneur réduite en oxygène (ex. engorgement du sol), d'une dessiccation des sols (ex. sols de déserts), de pH extrêmement haut ou bas (ex. sols salins), ou encore d'un statut nutritif du sol inapproprié (ex. dépôt excessif d'azote ; Waldrop and Zak, 2006). Ces facteurs ne vont pas empêcher l'accès de la MO aux microorganismes mais plutôt supprimer toute activité biologique. Une inquiétude majeure face au changement climatique concerne la levée possible des mécanismes de protection de la MOS par le froid dans certaines zones climatiques, rendant le milieu plus favorable à l'activité microbienne et pouvant conduire à la déstabilisation d'importantes quantités de MO (Torn et al., 2009; Sjögersten-Turner et al., 2011).

La figure 5 illustre notre compréhension actuelle de l'importance des trois mécanismes majeurs de stabilisation du C en fonction du temps de résidence de la MO dans le sol (Kögel-Knabner and Kleber, 2011). La protection chimique (récalcitrance) n'interviendrait que dans les premières étapes de la décomposition pour stabiliser la MOS, tandis que la protection physique (agrégation et interactions avec les minéraux) serait le principal facteur de stabilisation à long terme. Toutefois, la contribution relative de ces mécanismes doit vraisemblablement varier selon le type de sol, la minéralogie, le climat ou encore l'usage des sols. Dans les régions où le climat est un facteur de stabilisation supplémentaire de la MOS (ex. milieux alpins), on peut s'interroger sur l'effet de conditions stationnelles particulières (alternance gel/dégel, fortes amplitude de températures) sur la part relative des mécanismes de stabilisation physique et chimique (processus d'agrégation/désagrégation, évolution biochimique de la MO).

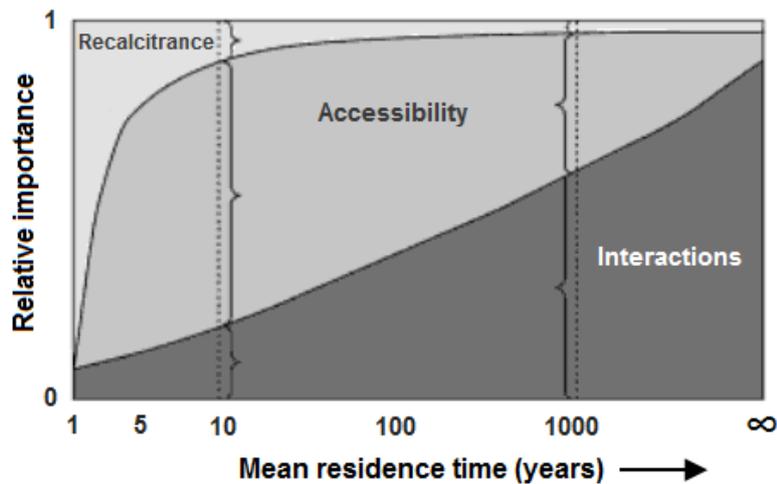


Fig. 5 : Compréhension actuelle de l'importance relative des trois mécanismes majeurs de stabilisation de la MOS en fonction du temps de résidence de la MO dans le sol (d'après Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

C'est principalement la MO physiquement protégée (par interaction avec les minéraux ou agrégation/inaccessibilité) qui atteint les temps de résidence les plus longs.

1.2.3. Comment appréhender la dynamique de la MOS ?

Comme nous l'avons vu précédemment, la MOS est une entité dynamique et complexe (Six et al., 2002). Ainsi, même si le stock de MO d'un sol est à l'équilibre, celui-ci représente dans les faits un flux continu entre des apports de C via la productivité primaire et des pertes de C via le processus de décomposition (dépendant de la stabilité de la MO). Par conséquent, la mesure du stock total de MO d'un sol n'est pas suffisamment sensible pour évaluer le service de stockage de C ou la vulnérabilité de ce C à plus ou moins long terme. Un moyen de prendre en compte cette dynamique de la MO est l'utilisation de « **pools cinétiques** » de C pouvant constituer des indicateurs sensibles de changement au sein du stock global de MO (Six et al., 1998; Leifeld and Kögel-Knabner, 2005). Ces différents pools (ou compartiments), strictement opérationnels, sont caractérisés par des temps de résidence (ou turnovers) du COS distincts. La dynamique du C est définie comme son transfert d'un compartiment à l'autre ou en dehors du système (Fig. 6 ; Parton et al., 1988; Jenkinson,

1990). De nombreuses méthodes ont été développées afin de d'identifier et d'isoler ces pools cinétiques : fractionnement chimique, fractionnement granulométrique ou densimétrique, parmi le plus communes (Denef, Plante, et al., 2009). Deux ou trois pools sont généralement considérés dans les modèles de dynamique du COS (ex. trois pools du modèle Century, Parton et al., 1988) : **(1) un compartiment « labile » ou « actif »** de MO facilement décomposable et/ou non protégée physiquement, **(2) un compartiment « intermédiaire » ou « lent »**, et **(3) un compartiment « stable » ou « passif »** de MO protégée par récalcitrance et/ou physiquement par microagrégation ou interaction avec les surfaces minérales.

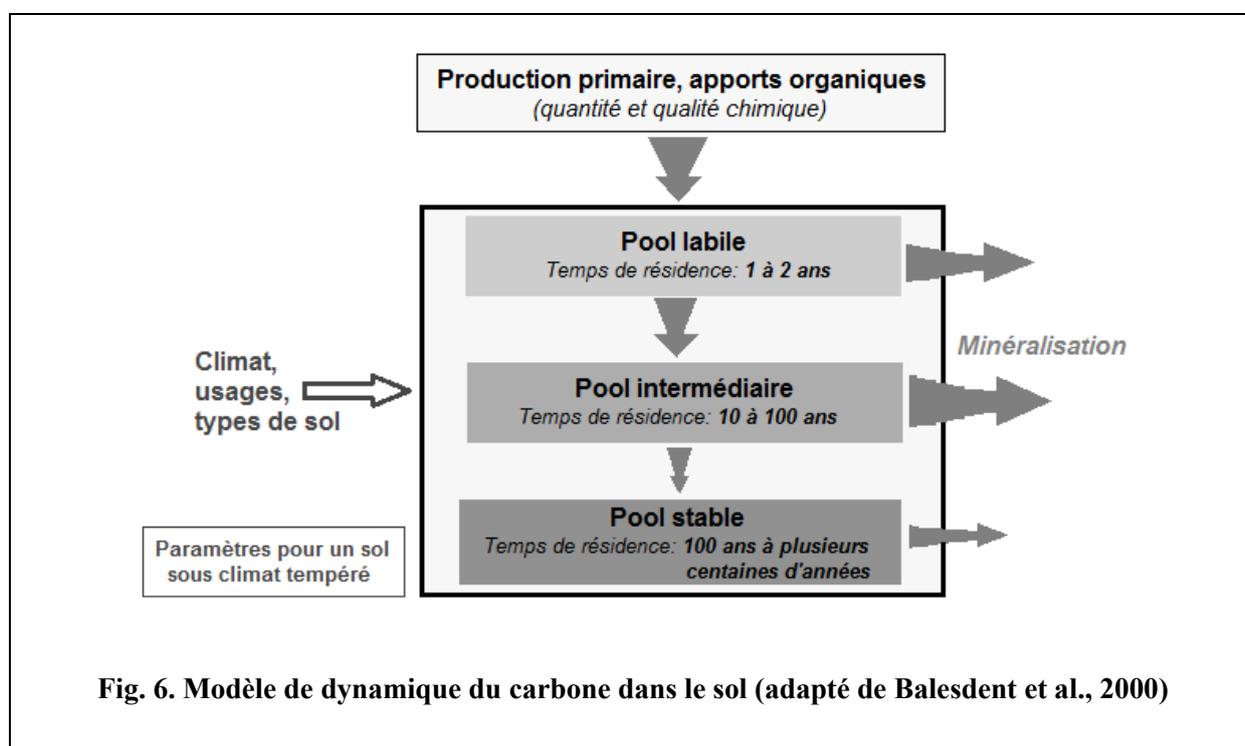


Fig. 6. Modèle de dynamique du carbone dans le sol (adapté de Balesdent et al., 2000)

Toutefois, chaque méthode se base sur une approche différente pour délimiter les compartiments de MO et ne prend pas en compte spécifiquement tous les mécanismes biologiques, chimiques et physiques qui concourent à stabiliser la MO. Les pools définis peuvent ainsi varier fortement d'une technique à l'autre du point de vue de leur turnover ou de leur biochimie (Gregorich et al., 2006; Sollins et al., 2006). Par ailleurs, ces méthodes s'appuient sur l'hypothèse que les pools de C définis présentent des turnovers connus et distincts : le C des fractions fines (ou de forte densité) étant supposé avoir un temps de résidence plus long que celui des fractions grossières (ou de faible densité), pour le

fractionnement physique par exemple. Or, même si cette hypothèse est fondée pour de nombreux sols, différentes études ont montré que le turnover des fractions pouvait varier considérablement d'un sol à l'autre en fonction des conditions climatiques (Budge et al., 2010, 2011), des propriétés minéralogiques du sol (Kleber et al., 2004; Schoning et al., 2005), de la végétation ou de l'usage des sols (Denef, Plante, et al., 2009). L'interprétation de ces pools dans des contextes pédologiques particuliers doit donc être menée avec précaution.

Les recherches visant à développer des méthodes d'identification des pools de MOS basé sur plusieurs mécanismes et degrés de stabilisation doivent être encouragées.

Une meilleure compréhension des mécanismes de stabilisation et de la dynamique de la MO dans des contextes pédologiques particuliers (ex. milieux de montagne) est également essentielle.

I. 2.4. Rôle et importance des microorganismes et biologie des sols

Nous avons vu précédemment (section I.2.1.) que la biomasse microbienne représentait la grande majorité de la biomasse vivante du sol (Six et al., 2006) et contribuait de manière importante au pool total de MOS (Kögel-Knabner, 2002). La biomasse microbienne et les résidus microbiens sont en effet un **compartiment de stockage d'énergie et de nutriments** (Tate, 2000; Kögel-Knabner, 2002) : ils constituent une source importante de carbone et d'azote pour les sols (1 gramme de biomasse microbienne par kg de sol représente par exemple un stock de 450 kg azote/ha ; Vertès et al., 2007). Mais la biomasse microbienne est également un **compartiment transformateur**, premier catalyseur des processus biogéochimiques (cycles du carbone, de l'azote, de l'oxygène, du phosphore, du soufre ; Zak et al., 2003) et soutiennent grandement la productivité primaire du milieu. Par ailleurs, les microorganismes et les produits dérivés de leur métabolisme jouent un rôle important dans la formation des agrégats et la structuration du sol (Fig. 4 ; Kögel-Knabner, 2002; Six et al., 2004). Young and Crawford (2004) suggèrent ainsi que les microorganismes seraient les premiers architectes du sol, agençant l'ensemble des composants du sol et

définissant sa microstructure. En contribuant à la protection physique de la MOS par occlusion intra-agrégats, les microorganismes influencent directement le cycle du C. Tout changement dans l'abondance et la composition de la biomasse microbienne pourrait donc modifier grandement le fonctionnement d'un sol et la stabilisation du C (Zak et al., 2003).

La décomposition de la biomasse microbienne dans les sols, bien qu'encore peu comprise, semble se dérouler en deux temps : les parois cellulaires polysaccharidiques des microorganismes seraient rapidement dégradées, tandis que certains résidus microbiens (ex. muréine, chitine, liposaccharides, pigments mélaniques) seraient plus résistants à la dégradation du fait de leur structure chimique et s'accumuleraient dans le sol (Derenne and Knicker, 2000; Kiem and Kogel-Knabner, 2003; Kindler et al., 2006, 2009; Simpson et al., 2007). Toutefois, les mécanismes exacts de stabilisation des composés microbiens dans le sol ne sont pas encore totalement élucidés (Spence, 2010). On admet généralement que ce carbone microbien représente 0.3 à 7% du Corg total du sol (Wardle, 1992), bien que certains auteurs aient récemment mis en évidence que la biomasse microbienne pouvait représenter une part majeure du Corg accumulé dans le sol (Kindler et al., 2006, 2009; Simpson et al., 2007). Des recherches plus approfondies sur la quantification du compartiment microbien dans les sols et la dynamique de dégradation de ce compartiment sont aujourd'hui nécessaires.

Parmi l'ensemble de la biomasse vivante du sol, les microorganismes sont sans conteste les plus abondants, les plus divers et jouent le rôle le plus central dans le fonctionnement du sol.

Des recherches plus approfondies sur la quantification du compartiment microbien dans les sols et la dynamique de dégradation de ce compartiment sont aujourd'hui nécessaires.

Une meilleure compréhension du rôle des microorganismes dans les sols reste à l'heure actuelle un véritable défi et permettrait d'améliorer nos prédictions des effets des changements globaux sur les stocks de COS (Kelleher et al., 2006).

1.2.5. Stocks, chimie et stabilité de la MOS en milieux de montagne : des connaissances limitées

Les milieux de montagne sont caractérisés par une grande variabilité à l'échelle spatiale (gradients altitudinaux, topographie complexe qui génère des microclimats locaux et engendre une forte hétérogénéité des sols, différences marquées de substrat rocheux et de conditions climatiques d'un massif à l'autre) et à l'échelle temporelle (fortes variations journalières et saisonnières de température et d'humidité). Cette variabilité inhérente associée à la faible accessibilité de ces milieux ainsi qu'au manque d'outils de mesure appropriés limitent nos capacités de suivi et nos connaissances qui restent généralement très fragmentaires en ce qui concerne la quantité, la structure chimique et la réactivité du COS (Becker et al., 2007; Cotrufo et al., 2011; Sjögersten-Turner et al., 2011).

Du point de vue du **stockage de C**, les sols de montagne apparaissent comme d'**exceptionnels réservoirs de C**, sur substrat calcaire particulièrement (ex. organosols et sols humifères du Jura ; Gobat et al., 2010). Sjögersten-Turner et al. (2011), sur la base d'une quinzaine d'études portant sur les sols de montagne, ont relevé des stocks compris entre 54 et 278 t C. ha⁻¹ avec une médiane située autour de 100 t C. ha⁻¹ sur l'ensemble du profil, ce qui est comparable aux stocks des sols boréaux ou des sols de toundra (Jobbagy and Jackson, 2000 ; Fig 7). Localement, des facteurs tels que la végétation, la roche mère et le climat peuvent fortement influencer ces quantités de COS (Garcia-Pausas et al., 2007; Sebastià and Puig, 2008). Il apparaît que ces stocks de C augmentent significativement avec l'altitude, de l'ordre de 3.5 t C. ha⁻¹/ 100 m pour les prairies et 4.5 t C. ha⁻¹/ 100 m pour les forêts, horizons organiques inclus (Sjögersten-Turner et al., 2011). Au contraire, la productivité primaire diminue avec l'altitude et réduit de façon marquée les apports de C au sol. Ceci souligne l'importance des facteurs limitant la décomposition de la MO (tels que les conditions climatiques froides) pour le stockage de C en montagne.

Jusqu'à présent, la grande majorité des études conduites sur les sols de montagne se sont concentrées sur l'estimation des stocks de C (ex. Garcia-Pausas et al., 2007; voir Sjögersten-Turner et al., 2011 pour une synthèse) mais très peu de travaux se sont penchés sur la caractérisation et la dynamique de ce C. Or ces stocks apparaissent comme très dépendants

de la **qualité et de la stabilité du COS**, et ces dernières informations sont essentielles pour appréhender l'évolution des sols et de leur C dans le contexte actuel de changements globaux (Sjögersten-Turner et al., 2011). De récents travaux ont mis en évidence une forte corrélation entre altitude et labilité du COS : la MOS en altitude serait constituée de fortes proportions de matière organique particulaire (MOP), non protégée et facilement décomposable par les microorganismes (Leifeld et al., 2009; Budge et al., 2010, 2011). Budge et al. (2010, 2011) relèvent ainsi des proportions de MOP de l'ordre de 40 à 60% entre 2200 m et 2700 m pour des prairies alpines, contre des proportions deux fois moindre (10 - 30%) entre 400 m et 1600 m. Ceci suggère que l'évolution de la MOP libre en matière organique liée au minéral (c.à.d. fortement stabilisée) est entravée en altitude. Les raisons de cette accumulation de POM et absence de stabilisation forte peuvent être diverses : (i) diminution des taux de décomposition liée à une suppression des organismes du sol du fait de conditions climatiques plus froides en altitude (« stabilisation climatique »; Torn et al., 2009; Sjögersten-Turner et al., 2011), (ii) litière de qualité plus récalcitrante (riche en cires et en composés aromatiques) qui limiterait sa décomposition et son humification (Cornelissen et al., 2007; De Deyn et al., 2008; Baptist et al., 2010), et/ou enfin (iii) apports de C au sol d'origine majoritairement endogée qui limitent son turnover. Le C provenant des parties racinaires ou aériennes présente en effet des taux de décomposition distincts, le carbone issu des parties endogées s'accumulant préférentiellement dans le sol tandis le carbone issu de la litière épigée est plus rapidement dégradé (Loya-Johnson and Nadelhoffer, 2004; Rasse et al., 2005; Garcia-Pausas et al., 2011). Ce dernier mécanisme pourrait donc être particulièrement important pour le stockage de C dans les écosystèmes alpins ou arctique (toundra) où la majeure partie de la biomasse des plantes est endogée (Garcia-Pausas et al., 2011).

Quoi qu'il en soit, ces larges stocks de C labile en montagne impliquent une forte vulnérabilité de ces sols face à des changements de conditions climatiques et des changements d'usage (Sjögersten-Turner et al., 2011). Les sols de montagne sont ainsi classés comme « hot-spots » potentiels d'émission de gaz à effet de serre (Jandl et al., 2007).

D'autres études apportent toutefois un éclairage différent. Des auteurs ont montré que le CO₂ de sols soumis à des précipitations importantes (Pansu et al., 2007) et en contexte

calcaire (Aranda and Oyonarte, 2006) pourrait être plus stable du fait d'un plus haut degré de transformations microbiennes de la MOS (Grandy et al., 2007). Il est à noter que dans l'étude de Grandy et al. (2007), contrairement à ce qui a été exposé précédemment, la MOP (fraction légère) du sol, litière exclue, est remarquablement moins abondante dans les sites alpins (arbustes et végétation herbacée) que dans les sites forestiers (forêt mixte) à plus basse altitude.

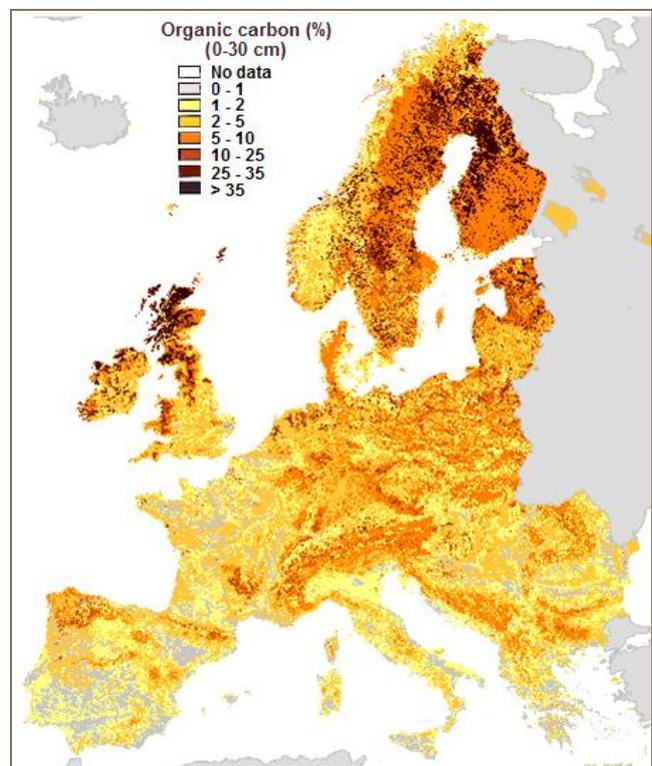
Des recherches plus approfondies seraient nécessaires quant à la caractérisation du COS en montagne et la compréhension des mécanismes de stabilisation du C en lien avec les facteurs stationnels (Messerli and Ives, 1997).

Le développement de techniques analytiques et d'indicateurs fiables et applicables à large échelle pour mesurer et suivre ces caractéristiques du sol s'avère essentiel.

Ces outils permettraient de mieux appréhender la vulnérabilité des ces milieux face aux changements globaux actuels et attendus.

Fig. 7. Carte des stocks de COS dans les sols de surface (0-30 cm) en Europe (Jones et al., 2004, 2005).

Les stocks de C en montagne peuvent être comparables aux stocks des sols boréaux ou aux sols de toundra (Jobbagy and Jackson, 2000).



I. 3. Les outils : quelles approches analytiques pour étudier la MOS à l'échelle du paysage ?

I.3.1. Critère de choix des outils analytiques

Il existe de nombreuses méthodes analytiques permettant l'étude de la dynamique et de la stabilité du COS à l'échelle parcellaire (ex. méthodes isotopiques par datation au ^{14}C ou au ^{13}C sur sols bruts ou fractions isolées, fractionnement des agrégats, fractionnements densimétrique ou fractionnement granulométrique de la MOS). Différents modèles de dynamique de la MOS permettent également de prédire, à une échelle globale, l'évolution du COS face à des changements climatiques ou changements d'usage. **Cependant, il manque des méthodes appropriées pour l'étude du COS à l'échelle de la gestion, c'est-à-dire à un niveau intermédiaire tel que l'échelle régionale ou l'échelle d'une réserve naturelle.** Il s'agirait, pour le gestionnaire, de pouvoir étudier le COS sur un large nombre d'échantillons et d'aller au-delà de la simple estimation de stocks de C, en incluant des informations sur la chimie et la stabilité de ce COS. Ces méthodes devraient permettre une surveillance en routine du service de stockage de C ou de la vulnérabilité du C, de manière fiable, simple et abordable.

Les outils testés dans ce travail de thèse ont été sélectionnés sur la base de ces critères et représentent un compromis entre la qualité de l'information apportée et le temps et le coût investis pour les analyses. Nous avons ainsi sélectionné trois approches, détaillées ci-après : (1) le fractionnement granulodensimétrique de la MOS, couramment utilisé et faisant l'objet d'une norme (Feller, 1979; NF X 31-516, 2007), (2) la spectroscopie infrarouge qui s'est largement développé ces dernières années en sciences du sol (Solomon et al., 2005; Cécillon et al., 2012) et (3) la pyrolyse Rock-Eval, encore peu usitée dans notre discipline mais dont les premières applications semblent prometteuses (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). La Table 1 fait état des principales méthodes d'étude de la dynamique et de la stabilisation du COS et positionne nos trois techniques du point de vue du coût/temps nécessaire, de l'information retirée et de leurs limites.

Table 1 : Principales méthodes de caractérisation du COS et d'étude de sa stabilisation et/ou de sa dynamique

Méthode	Procédure	Informations			Avantages	Inconvénients	
		Caractérisation Quantification de la MO	Stabilité de la MOS	Dynamique de la MOS			
FRACTIONNEMENT PHYSIQUE	Fractionnement granulométrique (granulo-densimétrique) de la MOS	Désagrégation du sol en milieu aqueux et étude de la MO associée aux différentes classes granulométriques	C, N et C/N des fractions	Isolation de pools fonctionnels de MO associés à différentes classes granulométriques : Pools labile et intermédiaire (POM), pool(s) stable(s)	Dynamique supposée. Se base sur l'hypothèse (vérifiée sur sols cultivés tempérés) que le turnover de la MO augmente à mesure que la granulométrie diminue.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Méthode standardisée (NF-X 31-516, 2007) ▪ Peu coûteux ▪ Permet d'isoler des pools de MO de façon non destructive 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Protocole analytique long et complexe (1h/échantillon) ▪ Les pools de MOP peuvent contenir des charbons ▪ La MO associée au minéral (< 50 µm) peut contenir de la MOP fine ▪ La protection de la MO par macroagrégation n'est pas considérée
	Fractionnement densimétrique de la MOS	Désagrégation du sol en milieu aqueux et étude de la MO associée aux différentes classes densimétriques	C, N et C/N des fractions	Isolation de pools fonctionnels de MO sur la base de classes densimétriques : Pool labile (fraction légère), pool intermédiaire (MOP intra-agrégats), pool stable (fraction associée aux minéraux)	Dynamique supposée. Se base sur l'hypothèse (vérifiée) que le turnover de la MO diffère en fonction de son association aux particules du sol et de son arrangement spatial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Permet d'isoler des pools de MO de façon non destructive ▪ Protection par la macroagrégation peut être considérée 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Protocole analytique long et complexe ▪ Les pools de fraction légère peuvent contenir des charbons ▪ Assez coûteux ▪ Appareillage
Fractionnements chimiques de la MOS	Extraction de pools de MO à l'aide de différents solvants (ombres méthodes)	–	Isolation de pools de MO de différentes stabilités chimiques ou physico-chimiques présumées	Dynamique supposée de la MO.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Méthodes rapides ▪ Non destructive (généralement) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Protocoles peuvent être longs ▪ Appareillage 	
Méthodes isotopiques	Datation par le ¹⁴ C ou étude des profils isotopique ¹³ C/ ¹⁴ C	–	Stabilité globale réelle du COS ou des fractions analysées	Evaluation réelle du turnover de la MOS	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Turnover exact de la MOS ▪ Non destructif 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Extrêmement coûteux ▪ Appareillage 	

Méthode	Procédure	Informations			Avantages	Inconvénients	
		Caractérisation Quantification de la MO	Stabilité de la MOS	Dynamique de la MOS			
Etude de décomposition de la MOS – Incubation de la MOS	Etudes <i>in situ</i> ou en laboratoire de la décomposition de la MOS	–	Minéralisation potentielle de la MOS ou des fractions étudiées – Stabilité potentielle (ou minéralisation réelle, <i>in situ</i>)	Estimation du turnover potentiel (ou réel, <i>in situ</i>) de la MOS ou des fractions étudiées	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mesure directe de la capacité de minéralisation des microorganismes / stabilité réelle de la MOS 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difficultés de mise en œuvre ▪ Long ▪ Mesures peuvent être coûteuses 	
METHODES THERMIQUES	Thermogravimétrie couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (TG-DSC)	Enregistrement des changements de masse et d'énergie en fonction de la température	–	Définition de pools de COS sur la base de leur stabilité thermique	Lien avec la dynamique réelle du C vérifié (expérience d'incubation)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rapide ▪ Peu coûteuse une fois le matériel acquis ▪ Permet de décrire le continuum complet de stabilité de la MOS ▪ Pas de prétraitement de l'échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Appareillage ▪ Méthode destructive ▪ Changement d'énergie et de masse perturbée par le signal minéral ▪ Méthode en développement
	Pyrolyse Rock-Eval (RE)	Craquage thermique de l'échantillon et analyse des effluents gazeux (HC, CO et CO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quantification du COS ▪ Indices de maturité / Caractérisation globale de la MOS ▪ Proportion relative de classes de composés 	Définition de pools de COS sur la base de leur stabilité thermique	Lien avec la dynamique réelle du C à vérifier	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rapide ▪ Peu coûteuse une fois le matériel acquis ▪ Pas de prétraitement de l'échantillon ▪ Permet de décrire le continuum complet de stabilité de la MOS 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Méthode destructive ▪ Méthode en développement, encore peu employée pour le sol ▪ Appareillage
	Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse (Pyrolyse-GC/MS)	Craquage thermique de l'échantillon suivi d'analyses des composés produits par GC et MS.	Caractérisation fine de la MOS (polysaccharides, lignines, lipides, aromatiques non-ligneux, phénols)	Définition de pools de COS basé sur leurs caractéristiques chimiques	–	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rapide ▪ Pas de prétraitement de l'échantillon ▪ Caractérisation fine de la MOS 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difficulté d'interprétation des spectres ▪ Méthode destructive ▪ Appareillage ▪ Création de nouveaux composés avec la pyrolyse qui perturbent les analyses ▪ Relativement coûteux

Méthode	Procédure	Informations			Avantages	Inconvénients
		Caractérisation Quantification de la MO	Stabilité de la MOS	Dynamique de la MOS		
Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	Analyses basées sur l'absorbance (ou transmission) à chaque longueur d'onde d'un échantillon soumis à un rayonnement IR (400-4000 cm ⁻¹)	Caractérisation structurale globale de la MOS : identification de fonctions chimiques spécifiques	Indices pour évaluer la stabilité chimique de la MOS (aromaticité, réticulation, hydrophobicité)	–	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Peu coûteuse une fois le matériel acquis ▪ Rapide ▪ Permet des analyses quantitatives et qualitatives de la MOS 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Perturbation du signal par les minéraux à certaines longueurs d'onde ▪ Broyage fin nécessaire (< 250 µm) ▪ Appareillage ▪ Semi-quantitatif
Résonance magnétique nucléaire (¹³C RMN)	Analyses basées sur les propriétés magnétiques du ¹³ C d'un échantillon soumis à un champ électrique	Caractérisation structurale fine de la MOS ou de fractions de MOS	Indices pour évaluer la stabilité chimique de la MOS (aromaticité)	–	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rapide ▪ Non destructif ▪ Informations à haute résolution 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Extrêmement coûteux ▪ Appareillage ▪ Semi-quantitatif ▪ Difficulté d'interprétation des spectres Prétraitement nécessaire (HF) pour les sols organo-minéraux
Spectroscopie par absorption de rayons X NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)	Etude de l'absorption d'un matériau au voisinage proche de son front d'absorption dans la région des rayons X	Caractérisation structurale fine de la MOS ou de fractions de MOS	Evaluation de la stabilité de la MOS sur la base de pools de structure chimique différente	–	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rapide ▪ Non destructif ▪ Informations à haute résolution ▪ Permet d'établir des cartographies de la distribution du carbone organique dans le sol 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Extrêmement coûteux ▪ Appareillage

1.3.2. Fractionnement granulométrique de la MOS

Parmi les nombreuses techniques de fractionnement disponibles (Table 1), et conscients des avantages et limites de chacune d'elles, nous avons opté pour le fractionnement granulométrique (ou "granulodensimétrique") de la MOS. En effet, cette méthode a fait l'objet d'un récent effort de normalisation en France (NF X 31-516, 2007) et constitue une technique de référence, largement utilisée pour l'évaluation de la dynamique et de la stabilité du COS. Par ailleurs, elle reste relativement simple à mettre en œuvre et abordable pour l'étude d'un grand nombre d'échantillon.

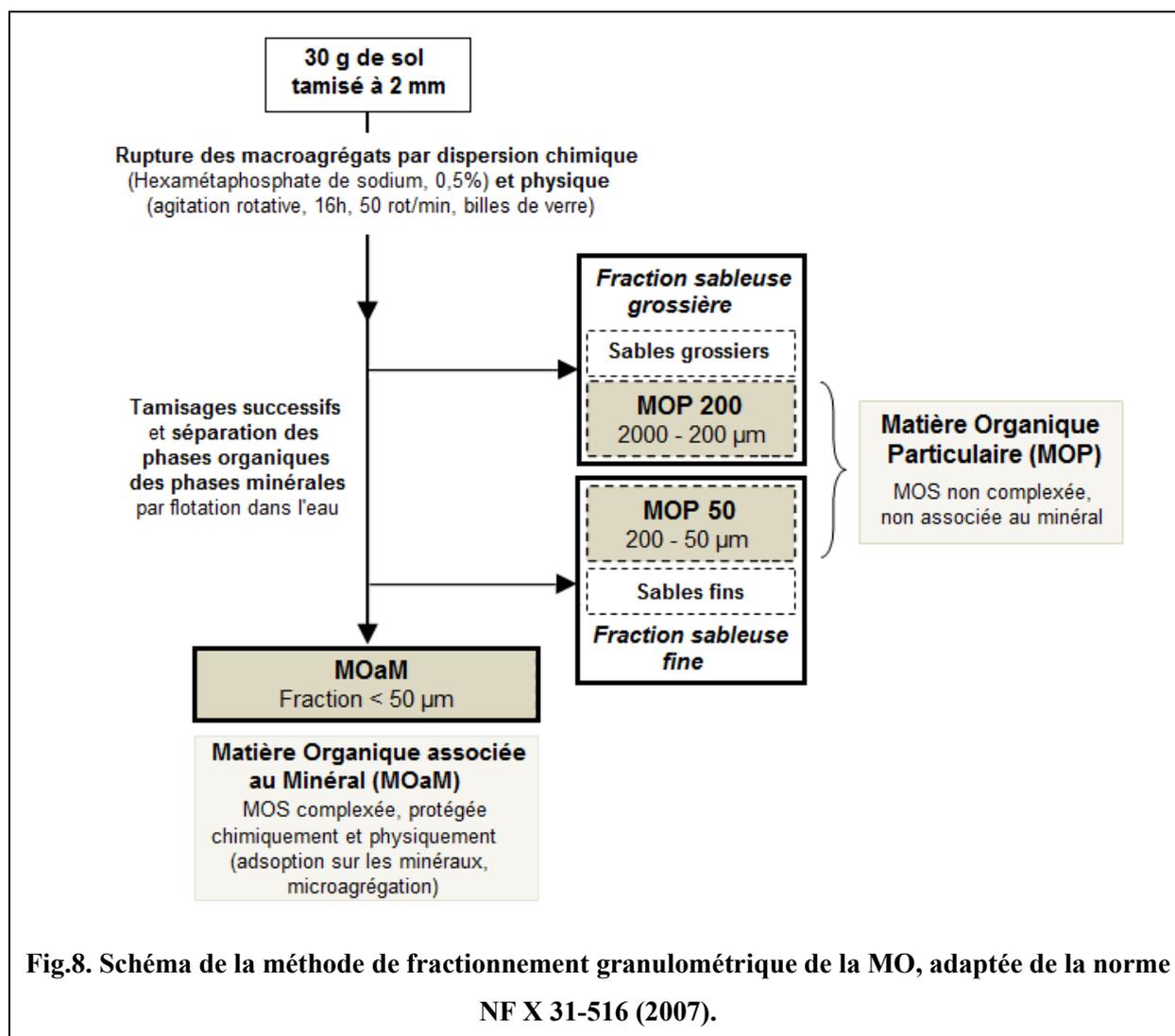
Principe

Le fractionnement granulométrique de la MOS a pour but de séparer des pools homogènes de MO en termes de propriétés et de turnover. Cette méthode se base sur l'hypothèse que le temps de résidence de la MOS dépend principalement de son association aux particules du sol de différentes granulométries (et donc également de différentes compositions minéralogiques ; Christensen, 1992) : la matière organique particulaire, non complexée au minéral (fraction sableuse, supérieure à 50 μm) est ainsi isolée de la fraction organo-minérale (fraction argilo-limoneuse, inférieure à 50 μm) et des MO plus fines. Le temps de résidence moyen du C dans chaque fraction a été mesuré dans des sols cultivés tempérés (Balesdent, 1996b) :

- > 2 mm : moins de 1 an
- 200 μm à 2 mm : 2 à 5 ans
- 50 μm à 200 μm : 10 à 20 ans
- 0 à 50 μm : plus de 50 ans
- (fraction hydrosoluble : 5 à 10 ans)

Dans cette thèse, nous nous sommes basés sur le protocole de la norme NF X 31-516, légèrement adaptée (Fig. 8). Brièvement, un échantillon de 30g de sol tamisé à 2 mm est soumis à une agitation rotative (50 rotations/ minute), pendant 16h, dans 125 ml de solution d'hexamétaphosphate de sodium à 0.5% en présence de billes de verre, qui permet la rupture des macroagrégats. La méthode vise le meilleur compromis entre destruction maximale des

agrégats argileux de taille supérieure à 50 μm et respect de l'intégrité des débris végétaux. La fraction de MOP liée aux sables grossiers (MOP 200 : 2000-200 μm) est ensuite séparée de la fraction de MOP liée aux sables fins (MOP 50 : 200-50 μm) et de la fraction de MO associée au minéral (MOaM, < 50 μm) par tamisages successifs à l'eau. Les MOP, non complexées et composées en majorité de débris végétaux plus ou moins fragmentés, sont isolées des particules minérales par flottation dans de l'eau. Enfin, la MOaM (ensemble de MO fines, de MO adsorbées au minéral et de MO incluses dans les microagrégats ; Chenu and Plante, 2006) est floculée à l'aide d'1g.L⁻¹ de chlorure de calcium (CaCl₂) puis récupérée. La fraction de C soluble dans l'eau est considérée comme négligeable et éliminée. Les fractions MOP 50, MOP 200 et MOaM sont ensuite séchées à l'étuve à 50°C et broyées homogènement à 0,25 mm. Les concentrations en C et N (g.kg⁻¹) de chacune de ces fractions sont déterminées à l'aide d'un analyseur élémentaire (FLASH 2000 NC Analyzer, Thermo Scientific, France).



1.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Présentation et principe de la spectroscopie infrarouge

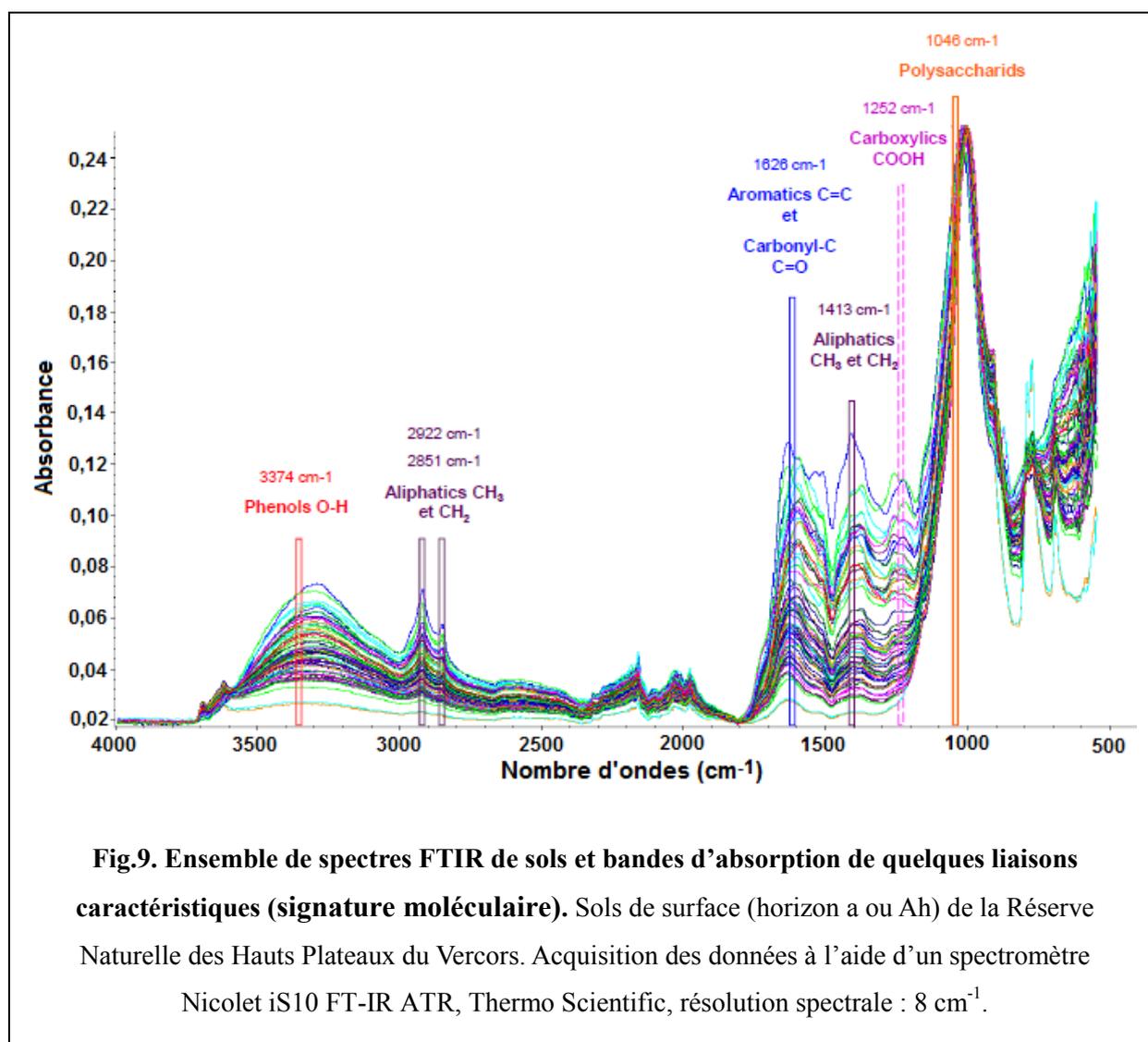
La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique utilisée de longue date dans l'industrie agroalimentaire pour l'analyse rapide de la qualité des produits (ex. fourrages, produits laitiers, céréales ; Williams and Norris, 2001). Son utilisation pour l'étude des sols s'est largement répandue dans les années 90 (Malley et al., 2004). D'abord uniquement dévolu aux **prédictions quantitatives et semi-quantitatives de paramètres physico-chimiques ou biologiques du sol**, les avancées technologiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR) et le développement de la chimiométrie (statistiques appliquées à l'infrarouge pour le traitement du signal et l'analyse des données) ont permis d'étendre l'outil IR à des **études qualitatives des sols** (Reeves et al., 2006; Cécillon et al., 2012).

Brièvement, la technique consiste à soumettre un échantillon de sol à un rayonnement IR (dans le domaine de l'IR proche : entre 12500 et 4000 cm^{-1} , de l'IR moyen : entre 4000 et 400 cm^{-1} ou de l'IR lointain : au-delà de 400 cm^{-1}) qui communique une certaine quantité d'énergie aux molécules. Si l'énergie transmise est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, celle-ci va absorber le rayonnement IR et entrer en vibration. Chaque famille de composés caractérisée par ses fonctions chimiques et sa structure moléculaire (ex. aliphatiques, aromatiques, phénols), entre dans mode vibratoire qui lui est propre – étirement, cisaillement, agitation, torsion ou bascule – à une ou plusieurs fréquences particulières. L'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par l'échantillon à chaque longueur d'onde est alors enregistrée par le spectromètre et constitue un spectre IR (ex Fig. 9). L'analyse de ce spectre permet des prédictions quantitatives de teneurs en composés de l'échantillon (ex. C ou N) et/ou une analyse qualitative de l'échantillon via l'identification de fonctions chimiques spécifiques (position de bandes d'absorption ; Fig. 9).

Choix de la FTIR

Le moyen infrarouge (MIR ; nombre d'onde 4000 à 400 cm^{-1} ou longueur d'onde 2500 à 25000 nm), correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (bandes d'absorption fondamentale pour la plupart des composés). A chaque bande d'absorption fondamentale dans le MIR correspond une série d'harmoniques ou de combinaisons de bandes d'absorption, 10 à 1000 fois moins intenses, apparaissant dans le domaine du proche infrarouge (PIR ; nombre d'onde 12500 à 4000 cm^{-1} ou longueur d'onde 800 à 2500 nm). Par exemple, la bande d'absorption fondamentale due à l'étirement des liaisons C-H dans le MIR à 2900 cm^{-1} (3448 nm), correspond à une première harmonique à 5800 cm^{-1} (1724 nm) et une deuxième harmonique à 8700 cm^{-1} (1150 nm) dans le PIR, d'après Bellon-Maurel et al. (2003). **La spectroscopie moyen infrarouge (SMIR) est donc bien plus adaptée aux analyses qualitatives de la MOS**, chaque bande d'absorption fondamentale constituant une véritable signature moléculaire, contrairement au signal SPIR plus difficilement interprétable. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que la **SMIR pouvait dépasser la SPIR du point de vue de la capacité de prédictions quantitatives des constituants du sol** (McCarty et al., 2002; Pirie et al., 2005; Reeves et al., 2006).

Dans cette étude, **nous avons donc fait le choix d'utiliser l'outil moyen infrarouge**. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier monté en réflexion totale atténuée (ATR) sur diamant (spectromètre Nicolet iS10 FT-IR ATR, Thermo Scientific), au laboratoire Sol de l'Irstea de Grenoble. La plage spectrale utilisée était de 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} . Le spectre moyen de chaque échantillon (sur la base de 16 mesures successives) a été enregistré à une résolution spectrale de 8 cm^{-1} . Avant leur passage au spectromètre, les échantillons de sol ont été séchés pendant 24h à 50° C. Les spectres ont été mesurés à 25°C \pm 5°C, avec l'option correction atmosphérique afin de minimiser l'influence de la température et de l'humidité de l'environnement.



1.3.4. La pyrolyse Rock-Eval

Historique

La pyrolyse Rock-Eval (pyrolyse RE), technique initialement développée par l'industrie pétrolière pour les analyses géochimiques des roches sédimentaires (Espitalié et al., 1977), permet une caractérisation rapide de la matière organique. Du fait de sa facilité d'utilisation et de la qualité des informations apportées, son application a été étendue cette dernière décennie à différents matériaux organiques : étude de la MO des sols et des humus (Di-Giovanni et al., 1998; Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006; Soto, 2009), des sédiments lacustres et marins (Ariztegui et al., 1996; Jacob et al., 2004; Botz et al., 2007), des tourbières (Gogo et al., 2010), de la végétation et des sédiments de mangrove (Marchand et al., 2008) ou évaluation

de l'état d'oxydation des charbons (Copard et al., 2002). **Feller et al. (2010), dans un article de synthèse consacré aux "travaux pionniers en sciences du sol et des sédiments durant le 20^{ème} siècle", ont mis en avant la pyrolyse Rock-Eval comme outil prometteur pour les études de sol et encouragent son développement.**

Principe pour l'étude du sol

La méthode consiste en un craquage thermique de la matière organique en deux étapes successives (Fig. 10), suivies de la quantification des composés produits lors de ce craquage. Dans un premier temps, 30 à 100g d'échantillon sont pyrolysés sous atmosphère inerte (N₂) entre 200°C et 650°C à température croissante régulière (30°C.min⁻¹). Les effluents produits durant cette première étape sont quantifiés en continu par un détecteur à ionisation de flamme "FID" (Flame Ionization Detector) pour les composés hydrocarbonés (ou hydrocarbure, HC) et deux cellules infrarouge pour les composés oxygénés (CO et le CO₂). La seconde étape est une oxydation du résidu de pyrolyse sous atmosphère oxygénée (air) entre 400 et 700°C à température croissante régulière entre 400°C et 700°C (30°C.min⁻¹). Le CO et le CO₂ émis sont là encore détectés en continu par les cellules infrarouge. Le processus résulte en la production de différentes courbes d'émission d'effluents de pyrolyse et d'oxydation, obtenues entre des bornes de température déterminées : HC libres (courbe S1), HC produits lors du craquage thermique (courbe S2), CO et CO₂ produits lors de la première phase de craquage (courbe S3), et CO et CO₂ produits lors de la phase d'oxydation (courbes S4 et S5). L'intégration de ces courbes permet pour chaque échantillon (i) la quantification du COT ainsi que des proportions de C organique et inorganique, (ii) la caractérisation de la MO globale via les taux de composés hydrocarbonés et oxygénés (état de maturité de la MO) (Espitalié et al., 1985a,b; Peters, 1986), et enfin (iii) la mesure de la stabilité thermique de la MOS via l'étude des courbes S2 et/ou S3 (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). Dans cette thèse, les analyses ont été réalisées avec un pyrolyseur Rock-Eval 6 ("Turbo" model, Vinci Technologies®, France) à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), sur des sols préalablement tamisés (2 mm) et broyés de manière homogène (0,25 mm). La méthode est

semi-automatisée et permet d'étudier la MOS sans besoin de traitement préalable (ex. décarbonatation, purification ou extraction ; (Espitalié et al., 1985b, 1985c).

Définition des paramètres Rock-Eval

Les paramètres classiques du Rock-Eval sont basés sur l'intégration et l'étude des courbes de composés hydrocarbonés et oxygénés. Les définitions suivantes se basent sur les notes techniques des équipes de l'IFP (Espitalié et al., 1977b, 1985b, 1985c; Lafargue et al., 1998; Behar et al., 2001).

- Le signal **S1 (en mg HC.g⁻¹ échantillon)** correspond à la quantité de composés hydrocarbonés libérés lors de la phase isotherme (200° C) du cycle de pyrolyse. Ce signal S1 correspond aux hydrocarbures libres thermovaporisés (gaz et huiles) et n'a d'intérêt que pour l'étude du potentiel pétrolier des roches ; il n'est pas pris en compte dans cette étude (les valeurs de S1 étant d'ailleurs négligeables).

- le signal **S2 (en mg HC.g⁻¹ échantillon)** correspond à la quantité de composés hydrocarbonés libérés lors du cycle de pyrolyse après la phase isotherme à 200°C. L'ensemble des composés hydrocarbonés de l'échantillon étudié se retrouvent donc dans ce signal S2, qui sera largement étudié dans ce travail.

- Le signal **S3CO** et le signal **S3CO2 (en mg CO g⁻¹ échantillon et mg CO₂.g⁻¹ échantillon, respectivement)** correspondent aux quantités de CO et CO₂ produites par la matière organique en cycle de pyrolyse. Selon Lafargue et al. (1998) et Behar et al. (2001), la borne supérieure d'intégration du S3CO pour le calcul du COT est fixée aux environs de 550°C: ceci permet d'éviter la prise en compte du C issu de la décomposition des carbonates libérés au-delà de cette température sous forme de CO via la réaction de Boudouard ($C+CO_2=2CO$). Le S3CO est ainsi divisé en S3aCO, d'origine organique, et S3bCO, d'origine minérale (Fig. 10). De même, la borne supérieure d'intégration du S3CO2 est fixée à 400°C afin d'éviter la prise en compte du CO₂ issu des carbonates fragiles, se décomposant précocement durant la montée en température (divisant le S3CO2 en S3aCO2 d'origine organique et S3bCO2 d'origine minérale et organique ; Fig. 10).

- Les signaux **S4CO** et **S4CO2** (en mg CO g^{-1} échantillon et $\text{mg CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$ échantillon, respectivement) correspondent aux quantités de CO et de CO2 libérées pendant le cycle d'oxydation du C résiduel, jusqu'à 700°C. Les signaux S4CO et S4CO2 sont entièrement attribués au C d'origine organique. Le CO2 récupéré au-delà de 650°C (**S5**) est, quant à lui, attribué au C d'origine minérale (Behar et al., 2001 ; Fig. 10).

- Le **TpS2** (en °C) est la température du four de pyrolyse mesurée au sommet du pic S2. Le Tmax ne concerne que les géochimistes : il correspond au TpS2 corrigé ($T_{\text{max}} = \text{TpS2} - 30^\circ\text{C}$) permettant la comparaison des données actuelles (TpS2) avec celles fournies par les précédentes versions du Rock-Eval (Tmax). Nous n'utilisons dans la présente étude que le paramètre TpS2.

- Le **TpS3CO** et **TpS3CO2** (en °C) correspondent aux températures mesurées aux sommets des pics S3aCO et S3aCO2 (bornes d'intégration corrigées) provenant de la matière organique émise durant la phase de pyrolyse.

- Le **carbone pyrolysé (PC ; en $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)** est la quantité de carbone issu de la MO, mesuré pendant la première phase de pyrolyse. Il correspond à la somme des quantités de carbone mesurées dans le S2, S3aCO et S3aCO2 et est calculé comme suit :

$$\text{PC} = \text{S2} \times 83/100 + (\text{S3aCO} + \frac{1}{2} \text{S3bCO}) \times 12/28 + \text{S3aCO2} \times 12/44$$

Où 83/100, 12/28 et 12/44 sont les proportions moyennes de carbone dans les composés hydrocarbonés, le CO et le CO2 respectivement.

- Le **carbone résiduel (RC ; en $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)** est la quantité de C produit pendant la phase d'oxydation de la matière organique résiduelle. Il correspond à la somme des quantités de C mesurées dans le S4CO et S4CO2 et est calculé comme suit :

$$\text{RC} = \text{S4CO} \times 12/28 + \text{S4CO2} \times 12/44$$

Où 12/28 et 12/44 sont les proportions moyennes de carbone dans le CO et le CO2 respectivement.

- Le **carbone organique total (COT ; en $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)** correspond à la somme de carbone organique obtenu en phase de pyrolyse et d'oxydation : $\text{COT} = \text{PC} + \text{RC} = \text{S2} \times 83/100 + (\text{S3aCO} + \frac{1}{2} \text{S3bCO} + \text{S4CO}) \times 12/28 + (\text{S3aCO2} + \text{S4CO2}) \times 12/44$

- Le **carbone minéral (C_{min} ; en g.kg⁻¹)** correspond à la somme des quantités de carbone enregistrées sous forme de CO₂ et CO au-delà de certain seuil de température, en phase de pyrolyse et d'oxydation, et se calcule comme suit :

$$C_{min} = \frac{1}{2} S_{3bCO} \times \frac{12}{28} + S_{3bCO_2} \times \frac{12}{44} + S_5 \times \frac{12}{44}$$

Où 12/28 et 12/44 sont les proportions moyennes de carbone dans le CO et le CO₂ respectivement.

- L'**indice d'Hydrogène (IH ; en mg HC.g⁻¹ COT)** est la proportion d'effluents hydrocarbonés émis durant la pyrolyse (S₂) rapportée au COT. L'IH est connu pour sa bonne corrélation avec le ratio atomique H/C des molécules (Espitalié et al., 1977; Vandenbroucke and Largeau, 2007).

- L'**Indice d'Oxygène (IOCO ; en mg CO.g⁻¹ COT)** est la proportion de CO d'origine organique (S_{3aCO}+ ½ S_{3bCO}) émis en pyrolyse rapportée au COT.

- L'**Indice d'Oxygène (IOCO₂ ; en mg CO₂.g⁻¹ COT)** est la proportion de CO₂ d'origine organique (S_{3aCO₂}) émis en pyrolyse rapportée au COT.

- L'**Indice d'Oxygène (IORE₆, en mg O₂.g⁻¹ COT)** est la quantité d'oxygène provenant de la matière organique (S_{3aCO} et S_{3aCO₂}) rapportée au COT et calculé comme suit :

$$IORE_6 = [(16/28 \times IOCO) + (32/44 \times IOCO_2)]$$

Où 16/28 et 32/44 sont les proportions moyennes d'oxygène dans les indices IOCO et IOCO₂, respectivement.

$$\text{Avec } IOCO = 100 \times (S_{3aCO} + \frac{1}{2} S_{3bCO})/TOC \text{ et } IOCO_2 = 100 \times S_{3aCO_2}/TOC$$

L'IORE₆ est connu pour sa bonne corrélation avec le ratio atomique O/C des molécules (Espitalié et al., 1977; Vandenbroucke and Largeau, 2007)

- L'**indice R₄₀₀** (sans unité ; Disnar et al., 2003) est défini comme le rapport entre la surface du pic S₂ intégrée avant 400°C sur la surface totale du pic S₂ (R₄₀₀ = S_{2 < 400°C} / S₂) et est considéré comme un indice de maturité de la MOS.

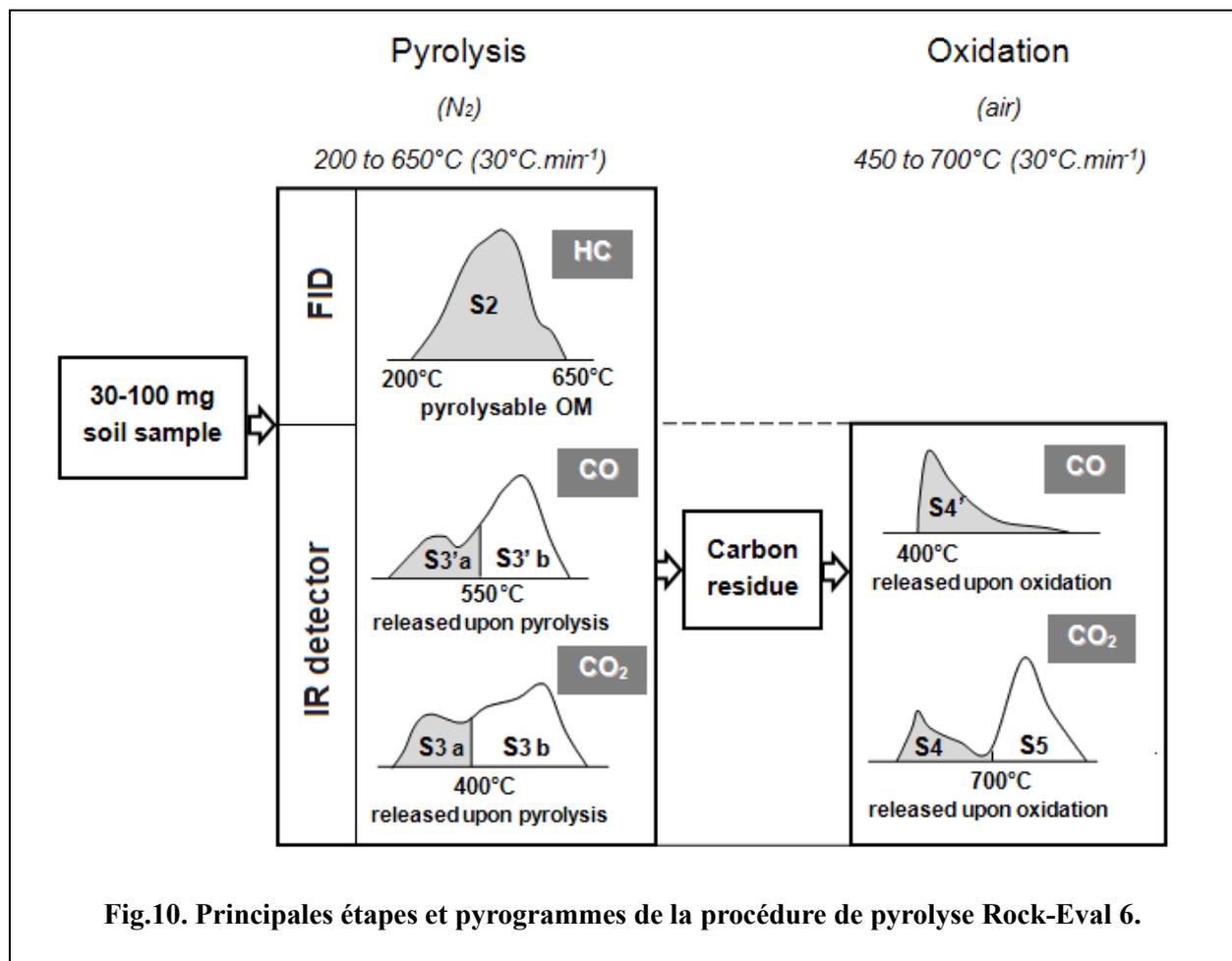


Fig.10. Principales étapes et pyrogrammes de la procédure de pyrolyse Rock-Eval 6.

II/ La montagne, un laboratoire environnemental unique pour l'étude de la MOS

II. 1. Quel dispositif pour étudier la MO à l'échelle du paysage ?

Les milieux de montagne apparaissent comme des **terrains privilégiés, "grandeur nature"**, pour l'étude et le suivi de la MOS. En effet, l'**exceptionnelle diversité des systèmes anthropo-écologiques**, la **possibilité de faire varier les facteurs environnementaux (gradients de températures, précipitations, végétation, pH du sol...)** sur un **minimum d'espace**, ainsi que l'**extrême sensibilité de ces milieux aux changements globaux** (Beniston, 2005; Sjögersten-Turner et al., 2011) permettent d'aborder les questions de stabilité et de réactivité de la MOS sous des angles variés. Toutefois, certains facteurs

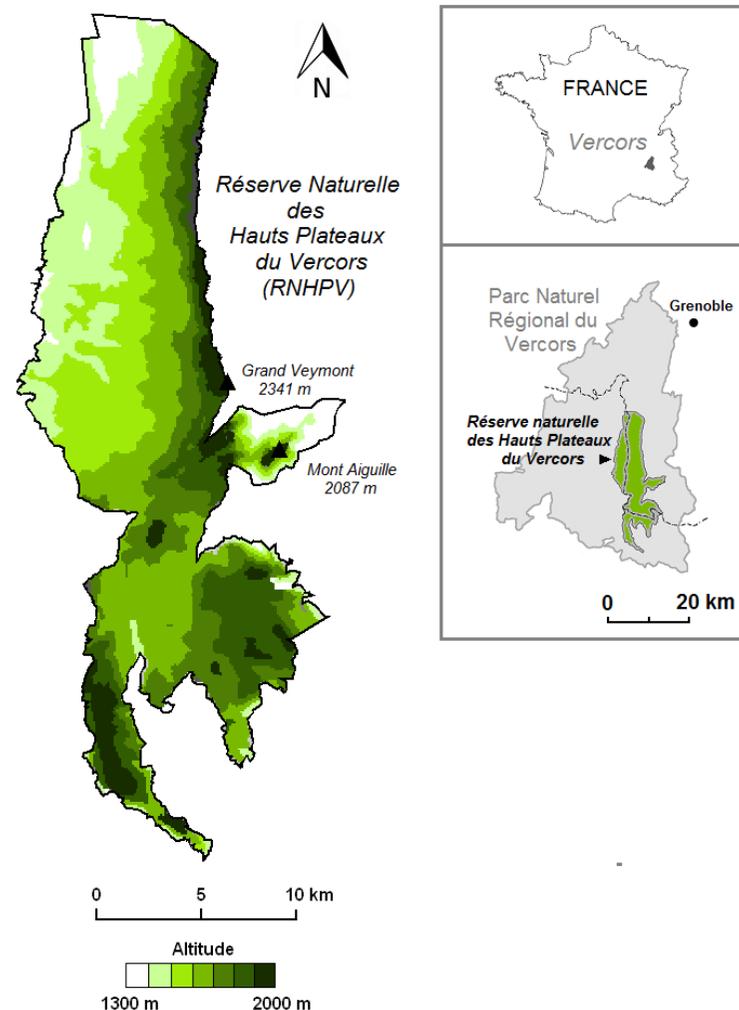
inhérents au milieu peuvent entraver les démarches scientifiques : il est parfois difficile d'identifier les facteurs qui structurent l'évolution du sol au sein de la grande variabilité de paramètres écologiques qui caractérisent ces espaces ; les difficultés d'accès (reliefs escarpés, longues distances) et les conditions climatiques (enneigement) entraînent également, bien souvent, une impraticabilité temporaire qui restreint les possibilités de suivi sur l'année.

Tenant compte de ces opportunités et de ces difficultés, nous avons choisi dans cette thèse d'étudier l'état de la MOS et sa stabilité à l'échelle de la plus grande réserve naturelle française : **le site des Hauts Plateaux du Vercors** (cf. section II.2.). La réalisation d'études au sein d'espaces protégés nous garantit un contrôle étroit et un maintien à long terme de certains forçages et mode d'occupation des sols (intensité du pastoralisme et de l'exploitation forestière, mises en défens de certaines parcelles, mise en place de réserve biologique intégrale). Par ailleurs, ses conditions contrastées entre des espaces à fort degré de naturalité et des zones anthropisées, ainsi que la grande diversité de ses systèmes écologiques, font de la réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors (RNHPV) un site de choix pour la recherche scientifique. Elle constitue ainsi l'un des sites majeurs de la « Zone Atelier Alpes » du CNRS-Irstea, plateforme de recherche interdisciplinaire sur la « dynamique couplée des écosystèmes alpins, de leurs usages et du climat ». Dans un contexte international, la RNHPV est également intégrée au réseau européen d'excellence en biodiversité Alter-Net et au LTER, consacré à la recherche de longue durée sur les relations entre écosystèmes, biodiversité et société. Nous disposons donc actuellement d'une riche base de données concernant le climat, l'écologie et l'historique des milieux qui composent la réserve.

II. 2. La Réserve Naturelle des Hauts plateaux du Vercors, un site d'étude privilégié

Classés réserve naturelle nationale depuis 1985, les **Hauts Plateaux du Vercors** restent à l'heure actuelle la **plus vaste réserve naturelle terrestre de France métropolitaine** (Fig. 11). Situés au cœur du Parc naturel régional du Vercors, les Hauts Plateaux s'étendent sur près de 30 kilomètres du nord au sud et 6 kilomètres d'est en ouest, soit environ **17000 hectares**, à cheval entre les départements de l'Isère et de la Drôme. La réserve est administrée par le Parc naturel régional du Vercors (PNR Vercors). Véritable carrefour bioclimatique et biogéographique entre les Préalpes du nord et celles du sud, ce territoire se compose d'une mosaïque de forêts, de prairies et de pelouses d'altitude reposant sur un immense plateau karstique. L'altitude s'y échelonne de 1050 à 2341 mètres avec pour point culminant le Grand Veymont. A cet assemblage diversifié de systèmes écologiques s'ajoute l'**influence des activités pastorales et d'une occupation humaine qui ont façonné le paysage et sa biodiversité depuis des siècles**. La création de la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors (RNHPV) est née de la volonté de protéger cet équilibre fragile entre richesses naturelles et activités traditionnelles sur ce territoire unique.

Fig. 11 : Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors



II.3. Histoire du milieu et dynamique actuelle du territoire

Les premières traces de transhumance ovine sur les Hauts Plateaux remontent à une période comprise entre le 12^{ème} et le 14^{ème} siècle. L'exploitation du bois et le charbonnage s'y pratiquent également depuis le Moyen Age (Billet, 2004). Mais si le pastoralisme et les activités forestières perdurent depuis plusieurs siècles, le territoire est parcouru et utilisé par l'homme depuis la préhistoire. Cette occupation humaine séculaire a profondément façonné le paysage où alternent alpages, espaces semi-ouverts et milieux boisés. De nos jours, le pastoralisme et l'exploitation forestière continuent de s'exercer. La Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors reçoit près de 15 000 brebis et 1 troupeau de bovins, répartis sur 12 alpages, mais les contraintes économiques actuelles tendent à faire évoluer les pratiques d'exploitation (déprise agricole et reboisement, et localement, regroupement et intensification du pâturage) ce qui entraîne certains problèmes de gestion dans cet environnement protégé (Hatem, 2010).



*Photo 1 : Mosaïque de milieux sur les Hauts Plateaux du Vercors ;
Ci-dessous, alpage de la grande Cabane, vue de crêtes.*



*Photo 2 : Paysage des Hauts Plateaux du Vercors, vue des crêtes ; mosaïque
de milieux.*

II.4. Contexte climatique régional

Situé à un carrefour biogéographique et bioclimatique exceptionnel, le massif du Vercors est soumis à de **multiples influences climatiques** : le climat montagnard est modulé par les régimes méditerranéens au sud, océaniques à l'ouest et continentaux à l'est. Sur les Hauts Plateaux, l'influence océanique se traduit par une **pluviométrie annuelle élevée** (de 1200 mm de précipitations par an pour les parties les plus sèches au sud, à 1800 mm pour les parties les plus arrosées, au nord et sur les crêtes d'altitude). Les influences méditerranéennes se manifestent par de **fortes sécheresses estivales**, tandis que l'hiver est marqué par la rudesse du climat continental (Delannoy, 1991). La température moyenne annuelle est inférieure à 5°C et l'enneigement perdure de novembre à mai. Le manteau neigeux, pouvant atteindre parfois plusieurs mètres, connaît une **grande variabilité spatiale et temporelle** (Rothschild, 2009).

II. 5. Géologie, géomorphologie

Les Hauts Plateaux forme un vaste synclinal, très peu marqué, d'axe nord-sud, qui constitue une **large table calcaire** dominant le massif du Vercors à une altitude moyenne de 1 600 m. La bordure orientale se redresse en une chaîne de crêtes qui surplombe l'ensemble. Au nord et jusqu'au Grand Veymont, affleurent des **Calcaires Urgoniens, blancs, massifs**, principalement formés de calcaires à rudistes. Plus au sud, l'érosion progressive des Calcaires Urgoniens laisse place aux **Calcaires bioclastiques de Glandasse** (« calcaires à débris », calcaires oolithiques, petits récifs coralliens), lités, de couleur beige, d'âge barrémien supérieur. Au cours du dernier épisode glaciaire, la calotte qui recouvrait les Hauts Plateaux bougeait peu du fait de la platitude du relief et a modelé la surface en une **topographie de « fjell » : alternance de surfaces bosselées, de reliefs raclés ou polis par la glace et des petites dépressions**. Enfin, l'altération de la roche par l'eau de pluie a créé un relief karstique exceptionnel, avec plus de 20% de surface cartographiée en lapiaz et de nombreuses dolines.

II.6. Végétation

La géomorphologie typique des Hauts Plateaux, la grande variabilité du climat et la rareté de l'eau en surface induisent des contraintes écologiques très fortes qui confèrent au milieu des **potentialités écologiques originales**. Tout cela a engendré une **biodiversité exceptionnelle**. La Réserve possède ainsi la plus vaste forêt de pins à crochets (*Pinus uncinata*) des Alpes calcaires, espèce reliquaire des dernières ères glaciaires, et une flore riche de quelques 738 espèces (sources : PNR Vercors). Le paysage se compose d'une mosaïque de prairies montagnardes et subalpines (prairies xériques à *Globularia cordifolia* et *Festuca ovina*, prairies mésiques à *Globularia nudicaulis*, *Carex sempervirens* et *Festuca nigrescens*, prairies acides à *Nardus stricta*), de forêts de conifères et de forêts mixtes parsemées de semi-clairières (*Fagus sylvatica*, *Picea abies*, *Abies alba*), et de pelouses d'altitude (*Festuca rubra*) (cf. Fig. 12).

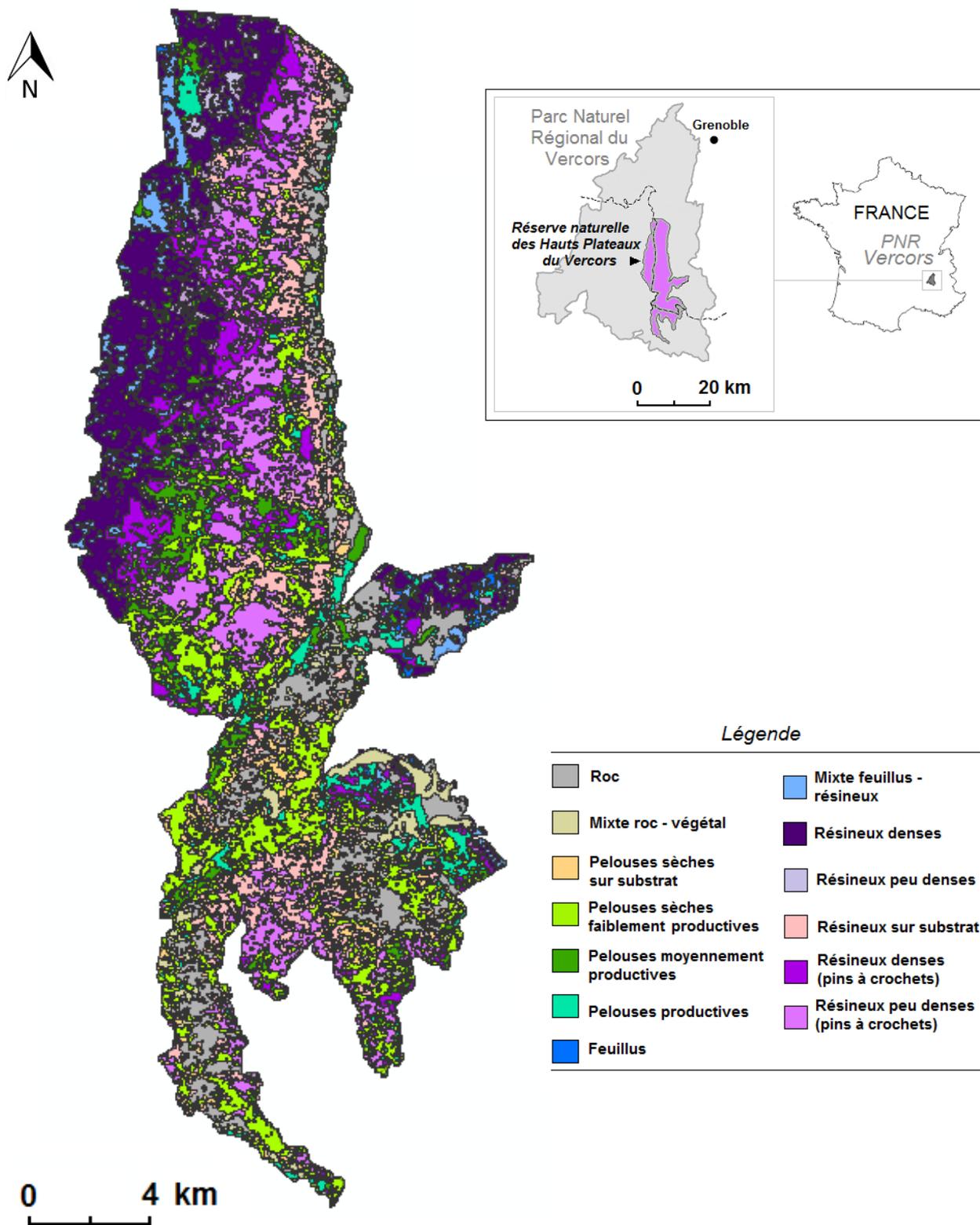


Fig. 12. Cartographie des principaux faciès de végétation sur la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors d'après Véron et al. (2004).

II.7. Pédologie

L'étagement bioclimatique, la nature de la roche mère (calcaires plus ou moins pur, libération d'argiles de décarbonatation) et l'état d'évolution du karst déterminent le développement de plusieurs types de sols (Marnezy, 1980). La désignation des sols ici présente est basée sur la typologie du Référentiel pédologique français (AFES, 2009). Les principaux sols observés sont (Fig. 13) :

- des **Lithosols** (« Lithic Leptosols » selon la WRB, 2006) : limités en profondeur (moins de 10 cm) par un calcaire dur et non altéré, sols souvent très humifères ; sous prairies ou sous forêt résineuse sur lapiaz avec présence d'un humus acide.
- des **Rendosols**, carbonatés, et des **Rendisols**, décarbonatés en surface mais dont le solum reste saturé en ions Ca^{2+} (« Rendzic Leptosols » selon la WRB, 2006), sur roche calcaire friable, sols très caillouteux et humifères, de profil réduit (moins de 35 cm d'épaisseur) ; sous prairies subalpines ou alpines.
- des **Calcosols**, carbonatés, et des **Calcisols**, décarbonatés en surface mais dont le solum reste saturé en ions Ca^{2+} (« Cambisols, calcaric ou hypereutric » selon la WRB, 2006), avec présence d'un horizon S structural profond, souvent caillouteux, sur roche calcaire tendre, riche en argiles et en oxydes de fer ; sous prairies.
- des **Brunisols** (« Cambisols » selon la WRB, 2006), décarbonatés, brunifiés ; l'horizon A est biomacrostructuré, on note la présence d'un horizon S structural profond souvent mal différencié, sur roche calcaire tendre, riche en argiles et en oxydes de fer ; sous forêts ou prairies. Ces sols représentent le stade le plus avancé de la pédogenèse sur calcaire de montagne.

- des **Organosols insaturés** sur lapiaz (ou gros blocs de lapiaz), extrêmement humifères, acidifiés (pH 5 - 6,3), à horizon A hémiorganique insaturé en ions Ca^{2+} (S/CEC < 80%) ; des **Organosols saturés** (pH \approx 7) ou **calcaires** (pH > 7), extrêmement humifères, à horizon A hémiorganique saturé en ions Ca^{2+} et souvent à forte charge calcaire. Ces deux profils sont de profondeur variable (10-50 cm), (« Folie Umbrisols » selon la WRB, 2006). On observe également des **Organosols holorganiques à tangel (Lithoamphimus)**, caractéristiques de l'étage subalpin calcaire, constitués uniquement d'horizons O, sur lapiaz, sous forêts résineuses, ainsi que des **Lithomoders** et **Lithomors** sur lapiaz.

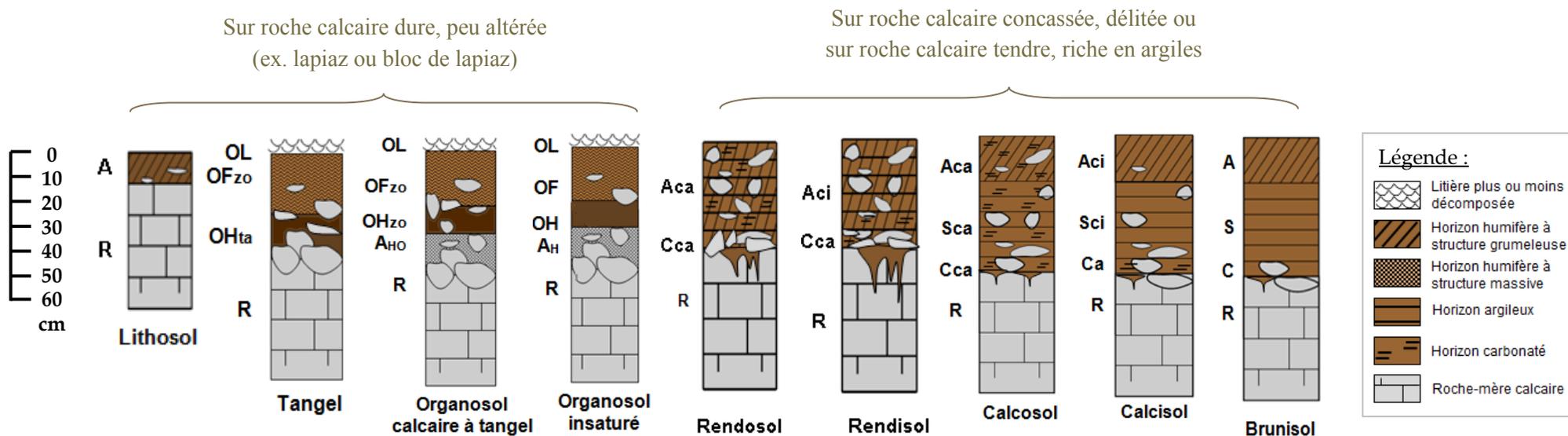


Fig. 13. Représentation schématique des principaux types de sols développés sur la Réserve Naturelle les Hauts Plateaux du Vercors

III/ Objectifs de ce travail de thèse

Après avoir resitué le contexte et les connaissances entourant notre sujet, nous présentons ici les objectifs généraux de ce travail de recherche, qui sont à la fois méthodologiques et fondamentaux.

Du point de vue méthodologique, il s'agit d'**identifier des outils et indicateurs (ou indices) appropriés pour l'étude du COS à l'échelle du paysage (échelle de la gestion)**. Ces outils doivent permettre une surveillance en routine du service de stockage de C et de la vulnérabilité du C, allant au-delà de la simple estimation des stocks de C et prenant en compte la structure chimique du COS ainsi que des pools fonctionnels de COS, de manière fiable et abordable.

Du point de vue théorique, il s'agit d'**approfondir nos connaissances sur les stocks de COS, la structure chimique de la MO et sa stabilisation dans les sols**, dans un gradient d'écosystèmes d'une vaste réserve naturelle des Préalpes calcaires, choisi comme site d'étude. Les **déterminants stationnels de ces schémas d'organisation de la MOS** seront discutés. La **quantification du compartiment microbien et sa caractérisation** seront également réalisés afin d'éclairer notre compréhension de la dynamique du COS.

IV/ Hypothèses de travail

Nous avons testé plusieurs hypothèses dans notre démarche de recherche :

- (i) L'importance relative des principaux mécanismes de stabilisation du COS en contexte montagnard calcaire répondrait à des règles différentes des sols de plaine. Des facteurs environnementaux particuliers (froid, gel/dégel, humectation/dessiccation) favoriseraient des processus de stabilisation chimique du COS mais limiteraient sa stabilisation physique.
- (ii) Le COS en montagne serait plus vulnérable au changement climatique du fait d'une proportion de MO peu stabilisée augmentant avec l'altitude (cf. travaux de Budge et al., 2011).
- (iii) La pyrolyse Rock-Eval, technique d'étude de la MO encore peu développée en sciences du sol, serait un outil approprié pour l'étude de larges jeux de données « sol », de façon abordable, rapide et informative. La stabilité thermique du COS serait un proxy de sa résistance à la décomposition microbienne prenant en compte des mécanismes de stabilisation à la fois physique et chimique (stabilité biogéochimique globale).

Chapitre 2

Approches comparées pour l'étude du COS dans un gradient d'écosystèmes des Préalpes calcaires

Point méthodologique : Echantillonnage et hétérogénéité des sols de la RNHPV

Lors de l'établissement de notre stratégie d'échantillonnage des sols à l'échelle de la RNHPV, nous avons fait l'hypothèse, en nous appuyant sur un certain nombre d'études antérieures (Marnezy, 1980; Delannoy, 1991; Billet, 2004; Véron et al., 2004), que les facteurs 'altitude', 'végétation', 'intensité du pâturage' et 'géomorphologie' étaient déterminants pour appréhender la variabilité des ces sols et leur fonctionnement biogéochimique. Nous avons alors découpé le paysage en différentes strates homogènes basées sur (1) les grands types de végétation (Véron et al., 2004), (2) des aspects géomorphologiques (3) un gradient altitudinal et (4) un gradient d'intensité pastorale. Pour le gradient altitudinal, nous avons considéré 4 strates : 1300-1450m ; 1450-1600m ; 1600-1850m ; >1850m, correspondant à la limite supraforestière. Pour le gradient d'intensité pastorale, nous avons considéré 5 strates : des *parcs de nuit* (lieu de parcage des moutons, à proximité de la bergerie) ; des *prairies fortement pâturées*, dans un périmètre défini autour de la bergerie, des *prairies faiblement pâturées*, en limite extérieure de l'unité pastorale ; des *prairies non pâturées* en dehors des unités pastorales et enfin des *placettes mises en défens, non pâturées depuis 20 ans* (clôturées pour éviter tout pâturage, au sein de l'alpage). Nous avons ensuite sélectionné aléatoirement le nombre de sites à échantillonner dans chaque strate en fonction de la couverture spatiale de celle-ci. Suivant cet **échantillonnage aléatoire raisonné**, nous avons collecté un ensemble de 129 échantillons de sol de surface (129 placettes) durant les étés 2009, 2010 et 2011 (de juillet à fin septembre). Nous avons également inclus dans cet échantillonnage quelques situations pédologiques particulières rencontrées sur le terrain (ex. placette correspondant à un ancien site de charbonnage).

Par la suite, une série d'analyses de variance, d'analyses en composantes principales et d'analyses discriminante (ANOVAs, ACP-AD ; données non fournies) intégrant les résultats des analyses physico-chimiques et biologiques de nos échantillons de sol, nous ont obligé à

revoir notre « découpage » du milieu. **Le facteur ‘type de végétation’ (fortement corrélé au facteur ‘altitude’) est de loin le premier déterminant du fonctionnement biogéochimique de ces sols, du point de vue des problématiques de stabilisation et de stockage du COS.** Le facteur ‘pâturage’ a un effet peu marqué et non significatif sur la majorité des paramètres physico-chimiques et biologiques mesurés (à l’exception de l’extrémité du gradient – les placettes ‘parcs de nuit’, extrêmement riches en restitutions animales, se démarquant significativement des autres unités). Ainsi, nous avons considéré que le pâturage est mené de manière suffisamment extensive, et régulièrement réparti sur les milieux prairiaux ou sylvo-pastoraux de la RNHPV, pour ne pas influencer significativement les paramètres pédologiques suivis, à l’échelle de travail considérée. Par ailleurs, le broutage du milieu par la faune sauvage pourrait être non négligeable dans des secteurs que nous avons considérés comme non pâturés, rendant la "signature pâturage" difficile à distinguer.

Ainsi, **pour répondre aux objectifs principaux de cette thèse sur la caractérisation du COS et l’étude de sa stabilité à l’échelle de la RNHPV, le découpage retenu prend en compte uniquement le critère ‘végétation’,** mais inclut néanmoins deux situations pédologiques particulières que sont l’‘ancienne charbonnière’ et les ‘parcs de nuit’. Les onze unités écologiques (éco-unités) distinguées dans les études qui suivront sont donc :

- (1) les **parcs de nuit** (végétation rase ou absente)
- (2) les **prairies xériques subalpines** (*Globularia cordifolia*, *Festuca ovina*, *Carex sempervirens*)
- (3) les **prairies mésiques subalpines** (*Globularia nudicaulis*, *Carex sempervirens*, *Festuca nigrescens*)
- (4) les **prairies acides** (*Nardus stricta*)
- (5) les **forêts de conifères subalpines** (*Pinus uncinata*, *Picea abies*)
- (6) les **forêts de conifères montagnardes** (*Picea abies*, *Abies alba*)
- (7) les **forêts mixtes** (*Abies alba*, *Fagus sylvatica*)

- (8) les **landes à genévriers** (*Juniperus nana*)
- (9) les **pelouses alpines** (*Festuca rubra*, *Agrostis alpina*)
- (10) les **crêtes d'altitude** (végétation rase)
- (11) une **ancienne charbonnière** (graminées, bryophytes)

Ces éco-unités sont détaillées dans l'annexe 1.

Sur chacune des 129 placettes d'échantillonnage, nous avons établi une surface d'échantillonnage de 4 m × 4 m sur laquelle nous avons prélevé systématiquement 9 sous-échantillons de sol de surface, regroupés ensuite en un seul échantillon composite afin de s'affranchir de la variabilité locale. Nous n'avons collecté que l'épisolum humifère (0-10 cm, horizon A ou Ah) en éliminant les horizons de litière (O), lorsqu'ils étaient présents, pour permettre la comparaison de l'ensemble des placettes. Cependant, une description fine de l'ensemble du profil de sol (y compris des horizons O) a été réalisée sur chaque placette. La faible profondeur générale des sols (moins de 20 cm en moyenne sur l'ensemble de la RNHPV) justifie cette profondeur réduite d'échantillonnage. L'épisolum humifère est également le meilleur intégrateur de l'ensemble des conditions environnementales et a une importance capitale en termes de remobilisation potentielle du COS face à des changements d'usage ou changements climatiques (Lal et al., 1998).

I. La pyrolyse Rock-Eval : un outil pour l'étude du COS à l'échelle du paysage ? Application aux sols de la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors

I.1. Contexte général et objectifs

Comme nous l'avons précédemment évoqué, les sols de montagne peuvent constituer d'exceptionnels réservoirs de C mais possiblement vulnérables aux changements climatiques et changements d'usage actuels et attendus. Nos connaissances, encore très rudimentaires en ce qui concerne les stocks, la chimie et la stabilité du CO dans ces sols d'altitude, doivent être approfondies. L'étude de ces paramètres à l'échelle paysage, dans un milieu d'une telle hétérogénéité, nécessite toutefois l'analyse d'un grand nombre d'échantillon. On touche ici aux limites principales de la recherche sur le COS et la qualité des sols : le temps d'échantillonnage/ d'analyse et le coût des analyses de sol.

Dans ce premier article, nous testons l'application de la pyrolyse Rock-Eval pour l'étude du COS à l'échelle du paysage sur une large variété d'écosystèmes et de situations topographiques de la réserve naturelle des Hauts Plateaux du Vercors (109 échantillons de sols de surface répartis sur les 11 éco-unités).

Nos objectifs sont les suivants :

- (1) Dans un premier temps, il s'agit de vérifier la capacité de l'outil Rock-Eval à mesurer les teneurs en CO des sols, en contexte calcaire, afin de quantifier les stocks de CO dans les sols de surface de chaque unité écologique.
- (2) Il s'agit ensuite de caractériser globalement la structure chimique de la MOS via deux paramètres : l'indice d'hydrogène (HI) et l'indice d'oxygène (OI_{RE6}).
- (3) Nous étudierons la stabilisation biogéochimique du COS à l'aide de nouveaux indices développés sur la base de précédentes études (Schulten and Leinweber, 1996; Disnar et al., 2003; Hetényi et al., 2006).
- (4) Enfin, nous nous attacherons à comprendre les déterminants stationnels des 'patterns' de stabilisation du COS observés.

I. 2. Contribution scientifique

Cette étude a fait l'objet de l'article suivant :

Saenger, A., Cécillon, L., Sebag, D., Brun, J.-J. 2013. Soil organic carbon quantity, chemistry and thermal stability in a mountainous landscape: A Rock–Eval pyrolysis survey. *Organic Geochemistry* 54. 101–114

Annexes 2 et 3



Soil organic carbon quantity, chemistry and thermal stability in a mountainous landscape: A Rock–Eval pyrolysis survey

Anais Saenger^{a,*}, Lauric Cécillon^a, David Sebag^{b,c}, Jean-Jacques Brun^a

^a Irstea, UR EMGR Ecosystèmes Montagnards, 2 rue de la Papeterie, BP 76, F-38402 Saint-Martin-d'Hères, France

^b CNRS, UMR 6143, Morphodynamique Continentale et Côtière, Département de Géologie, Université de Rouen, F-76821 Mont Saint Aignan Cedex, France

^c IRD, UMR 5569, HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier 2, F-34095 Montpellier Cedex 5, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2012

Received in revised form 19 October 2012

Accepted 19 October 2012

Available online 26 October 2012

ABSTRACT

Mountain soils store huge amounts of carbon which may be highly vulnerable to the strong land use and climate changes that mountain areas currently experience worldwide. Here, we tested the Rock–Eval (RE) pyrolysis as a proxy technique to (i) quantify soil organic carbon (SOC) stocks, (ii) bring insights into SOC bulk chemistry and (iii) investigate biogeochemical stability at the landscape scale in a mountain area of the French calcareous Prealps. A total of 109 soils from 11 eco-units representing the variety of ecosystems of the study area were analyzed with RE pyrolysis. RE pyrolysis showed an excellent predictive performance ($R^2 = 0.99$) for SOC content even in calcareous soils. The technique revealed specific chemical fingerprints for some eco-units and soil types, with decreasing hydrogen index values from Anthrosoles (425 ± 62 mg HC/g SOC) to Umbrisols, Leptosols (311 ± 49 mg HC/g SOC) and to Cambisols (278 ± 35 mg HC/g SOC), associated with an increase in SOC maturation. Newly developed RE pyrolysis indices revealed the high stability of SOC in most eco-units developed on Cambisols (acidic grasslands, alpine meadows, bushy facies) and a significantly lower stability of SOC in mountain ridges, sheepfold areas and coniferous forest soils. The persistence of SOC in this mosaic of ecosystems may depend not only on its chemistry or thermal stability, but also on local environmental factors such as climatic conditions or pH, especially for high altitude soils. Overall, RE pyrolysis appears as an appropriate tool for landscape scale carbon inventories and could become a standardized proxy for assessing the vulnerability of SOC stocks.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Soil organic matter (SOM) is a key component of the global carbon (C) cycle. It is by far the largest terrigenous carbon reservoir, containing three times more C than is stored in land plant vegetation and twice as much as the atmosphere (Eswaran et al., 2000). So far, the persistence of organic matter in soils is a largely unknown and much debated phenomenon and appears to be ecosystem specific (Schmidt et al., 2011). Moreover, strong uncertainties remain regarding the vulnerability of SOM stocks to changes in climate, land use and management (Cotrufo et al., 2011). Here, a SOC pool is considered highly vulnerable to a disturbance if the physical, chemical and/or biological change in soil characteristics results in a SOC loss over the long term (Grosse et al., 2011), according to the definition of Chapin et al. (2010). Furthermore, carbon stocks of mountain soils, although highly variable, are among the major SOM pools, of the same magnitude as boreal and tundra soils (Jobbagy and Jackson, 2000). These soils and their C stocks may be particularly vulnerable to the strong land use or climate changes that they are currently experiencing, but the huge heterogeneity of

mountain landscapes makes it difficult to generalize such statements (Sjögersten–Turner et al., 2011). To date, very few studies have addressed SOM vulnerability at the landscape scale in mountain regions, as most soil C inventories focus only on stocks (e.g. Garcia-Pausas et al., 2007; see Sjögersten–Turner et al. (2011) for a review). Soil C inventories in mountain areas should now go a step further, including information on SOC vulnerability to current and future environmental changes, so as to infer its mid and long term persistence (Messerli and Ives, 1997; Becker et al., 2007; Schmidt et al., 2011; Sjögersten–Turner et al., 2011). Basic information on soil C vulnerability could be accessed through the chemical characterization of SOM and the quantification of its various stabilization mechanisms. Four main mechanisms controlling SOM stability have been identified, although poorly documented in mountain soils: (i) selective preservation of compounds chemically resistant to decomposition (i.e. recalcitrant), (ii) physical stabilization by surface interactions with minerals (e.g. oxides, clays), (iii) spatial inaccessibility through aggregation, and (iv) climatic stabilization due to freezing temperatures, low oxygen content and/or waterlogging of soils (von Lutzow et al., 2006; Torn et al., 2009).

The implementation of soil C survey including information on its vulnerability requires the use of reliable techniques adapted to large scale monitoring, allowing for fast, easy and non-costly

* Corresponding author. Tel.: +33 4 7676 2797; fax: +33 4 7651 3803.

E-mail address: anais.saenger@gmail.com (A. Saenger).

handling of important sets of samples. Rock–Eval (RE) pyrolysis is a technique that fulfills these criteria. This method was initially developed for the oil industry and broadly used for the geochemical analyses of organic matter in sedimentary rocks (Espitalié et al., 1977). This technique gives a rapid and thorough assessment of carbon contents, including the apportioning of the organic and inorganic C fractions, and information on the maturation and stoichiometry of organic C (i.e. atomic H/C and O/C ratios), without any need for preliminary sample preparation (Espitalié et al., 1977, 1985a,b; Sebag et al., 2006). Because of its simplicity and reliability, RE pyrolysis has recently been used for a variety of materials it had not originally been intended for, such as soils (e.g. Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006; Gogo et al., 2010). In a recent review on pioneering works on SOM, Feller et al. (2010) pointed out the great value of RE pyrolysis for soil scientists and biogeochemists.

Recent research has shown that the stability of SOM to thermal treatment can be used as an overall approximation of the biogeochemical stability of SOM (i.e. its persistence in ecosystems; Plante et al., 2009, 2011). Thus, thermal analysis such as thermogravimetry (TG, a technique which records mass changes of SOM as a function of temperature) or RE pyrolysis could be efficient proxies to assess soil C vulnerability. But RE pyrolysis has the advantage over TG to be rather more free from direct interfering signal of the mineral matrix (potential dewatering of clays and minerals) and to provide Supplementary information on bulk SOM chemistry. Mid infrared spectrometry (MIRS), a technique which measures absorption of soil constituents in the mid infrared region, is another powerful tool providing a detailed information on the molecular structure of SOM (Cécillon et al., 2012). However, MIRS is not relevant to assess SOM stabilization processes aside from selective preservation of biochemical components resistant to decomposition. Consequently, RE pyrolysis appears to be the only proxy technique providing reliable information on both SOM chemical composition and stability at the same time. Furthermore, the semi-automation of the Rock–Eval apparatus that permits the handling of large numbers of samples is very suitable for monitoring over large temporal and spatial scales.

Here, we present the results of a landscape scale soil carbon inventory based on RE pyrolysis covering a large variety of ecosystems and topographic situations in a calcareous mountain of the French Alps. The objectives of this study were to (i) assess the accuracy of RE pyrolysis in measuring soil organic C (SOC) concentration in calcareous soils and quantifying SOC stocks in topsoils of each ecosystem of the area; (ii) bring insights into SOM bulk chemistry using RE pyrolysis parameters linked to SOM elemental composition (i.e. hydrogen and oxygen indices); (iii) investigate the stability of SOC at the landscape scale using indices derived from RE pyrolysis (variants of R400 index; Disnar et al., 2003), and (iv) infer the main drivers of SOC stabilization and soil C vulnerability in each ecosystem unit.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The study was conducted in the Vercors High Plateaus Natural Reserve (VHPNR; Fig. 1), a protected mountainous area that is part of the French long term ecological research site “Zone Atelier Alpes” (LTER-ZAA; CNRS-Irstea). The VHPNR is located in the Vercors Mountains (French calcareous Prealps; 5°42′–5°53′N, 44°97′–44°71′E). This area is the largest natural reserve of France, covering 17,000 ha and extending 30 km along a north–south axis. The altitude ranges from 1300–2340 m above sea level (a.s.l.). The VHPNR is subject to multiple bioclimatic conditions due to its location: its

mountainous climate is influenced by the transition between the Northern Alps climate and the Mediterranean climate, and between continental and Atlantic influences. There is no mean annual temperature difference between the north and south of the VHPNR, but the northernmost part (continental influence) recorded higher thermal amplitudes than the southernmost part (Mediterranean influence). Mean annual temperature is +4.7 °C, with mean seasonal temperature ranging from –2.3 °C in winter to +12.1 °C in summer. Rainfall is regularly distributed throughout the year, but is more abundant in the central area of the VHPNR (mean annual precipitation of 1552 mm) than the northern (1171 mm) and the southern part (811 mm). In winter, the snow cover usually persists from November to the end of May, with a great variability of snow coverage and thickness depending on local geomorphology and altitude (Bigot et al., 2010). The vegetation of VHPNR ranges from mixed forests (mountain stage; 900–1500 m a.s.l.) to coniferous forests and subalpine grasslands (subalpine stage; 1500–1900 m a.s.l.) and alpine meadows (alpine stage; above 1900 m a.s.l.). Soils of the VHPNR developed on Urgonian limestones and are generally neutral or basic. They comprise humiferous and very shallow Cambisols, Leptosols, Umbrisols and Anthrosols (FAO/IUSS/ISRIC, 2006). Detailed information on vegetation and soil types of the study area are provided below and in Table 1 (see also the Supplementary material for detailed information on each of the 109 soil profiles). The only economic activities within the study area are logging (low intensity) and extensive sheep grazing.

2.2. Soil sampling strategy

The VHPNR was divided into eleven eco-units, defined according to the main types of vegetation (based on the analysis of vegetation maps; Véron et al., 2004), altitude and land use. The eleven eco-units included: (i) sheepfold areas; (ii) coniferous forests (subalpine stage); (iii) coniferous forests (mountain stage); (iv) mixed forests; (v) bushy facies; (vi) xeric calcareous grasslands; (vii) mesic calcareous grasslands; (viii) acidic grasslands; (ix) alpine meadows; (x) mountain ridges; and (xi) a former coal kiln site (see Table 1 and A1 for detailed information on vegetation and soil types of each eco-unit). A total of 109 soil profiles were randomly sampled in summer 2009 and 2010 within all eco-units ($n=1–34$ per eco-unit, depending on its importance in the VHPNR). In each sampling site, we established a 4 m × 4 m plot for soil sampling. Each soil sample is a composite of 8–10 subsamples taken randomly from each plot. Topsoil (0–10 cm) material was collected from the A horizon (organo-mineral layer). We only focus on this layer because topsoil is known for its propensity to mobilize significant amounts of C under land use or climate changes and because soil is generally very shallow throughout the VHPNR. The litter layer, when it was present, was removed prior to sampling. The soil samples were sieved (<2 mm) on the field and visible roots and animals were removed. Soil samples were then stored at 4 °C until analysis.

2.3. Basic soil characteristics

Basic soil properties were analyzed using standardized methods. Soil pH (in water) was determined on air dried samples in a 1:5 soil–water suspension using a glass electrode, according to NF ISO 10390. Total organic carbon (TOC_{EA}) and total nitrogen were measured by dry combustion after decarbonation according to NF ISO 10694, using a N/C-Analyzer (Thermo Scientific, FLASH 2000 NC Analyzer, France). Bulk density of topsoil (2.5–7.5 cm) was determined by the core method (Blake and Hartge, 1986), taking into account the stoniness. The particle size distribution (i.e. soil texture) was determined by wet sieving and sedimentation using the Robinson pipette method, according to NF X31-107.

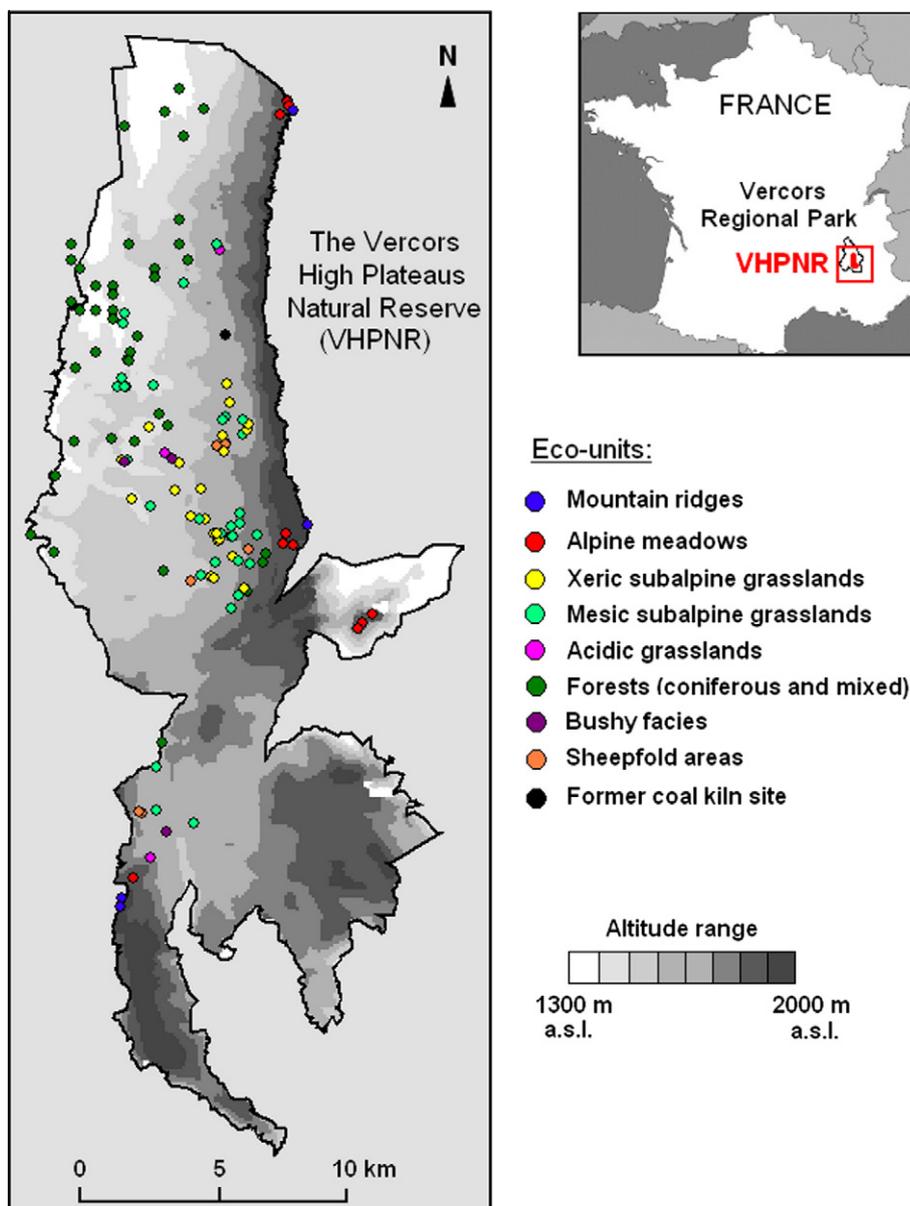


Fig. 1. Map of the Vercors High Plateaus Natural Reserve (VHPNR; French calcareous Prealps) and location of the 109 soil profiles.

2.4. Rock–Eval pyrolysis analysis

2.4.1. Rock–Eval for quantification of TOC and hydrocarbons

RE pyrolysis analysis was performed using a RE6 pyrolyser (“Turbo” model, Vinci Technologies®, France). Soils were sieved (<2 mm), oven dried at 50 °C and homogeneously crushed to 0.25 mm prior to analysis, without any other pre-treatment. The RE method consists of a thermal cracking of organic matter involving two successive analytical steps performed with a temperature increase of 30 °C/min (Fig. 2). The first step consists of pyrolysis in an oven, under an inert atmosphere (N₂), of 30–100 mg of sample. The release of pyrolysis effluents over a temperature range of 200–650 °C are measured continuously by a flame ionization detector (FID) for hydrocarbons and an infrared detector (IR) for oxygenated compounds. The second step consists of the oxidation under an oxygenated atmosphere (air) of the residual carbon over a temperature range of 400–750 °C. The process results in the production of five pyrograms which correspond to free hydrocarbons (S1 pyrogram, absent in our study), hydrocarbons (HC; S2 pyrogram), CO₂

and CO (S3 pyrograms) jointly produced during thermal cracking of SOM under N₂ atmosphere, and finally to the CO and CO₂ (S4 and S5 pyrograms) produced during the oxidation cycle (Fig. 2). The complete description of the method can be found in Espitalié et al. (1985a,b) and Lafargue et al. (1998).

In this study, we only focused on total organic carbon (TOC_{RE}; g/kg), obtained from summing all pyrograms (S1–S5) and corresponding to the sum of the carbon moieties (HC, CO and CO₂) released during N₂ pyrolysis and the oxidation stage and a detailed analysis of the S2 pyrogram (hydrocarbons; mg HC/g sample) corresponding to the amount of HC released during pyrolysis (N₂ atmosphere).

2.4.2. Deconvolution of S2 pyrograms

The signal of the S2 pyrogram was deconvoluted using Peakfit software (SPSS®), which uses automatic iterations reproducing the best adjustment to the signal (i.e. R² determination coefficient close to 1). Deconvolution of the S2 pyrogram resulted into five to six Gaussian signals (F1, F2, F3, F4, F5 and F6) representing the best

Table 1
Summary of the basic soil characteristics and C stocks of topsoils (0–10 cm) from the Vercors High Plateaus Natural Reserve (VHPNR), classified by eco-unit and soil type. All abbreviations are defined in the text.

Eco-unit	Soil type	n	Altitude (m)	pH _{H2O}	C/N ratio	Soil texture (%)			Soil profile depth (cm)	BD* (g/cm ³)	Stone content (%)	TOC _{EA} (g/kg)	TOC _{RE} (g/kg)	OC stocks 0–10 cm depth (g OC/m ²)
						Clay	Silt	Sand						
Acidic grasslands	Dystric Cambisol	4	1435–1577	5.2 ± 0.4	11.9 ± 1.2	43.1 ± 10.1	33.3 ± 9.8	23.6 ± 16.2	50 ± 16	0.71 ± 0.11	0	92.3 ± 37.2	77.8 ± 31.2	6244 ± 1808
Mesic calcareous grasslands	Lithic Leptosol (Humic)	11	1361–1725	6.3 ± 0.3	13.4 ± 1.6	54.1 ± 4.1	36.4 ± 4.7	9.5 ± 3.6	10 ± 2	0.51 ± 0.06	20	163.6 ± 28.7	125.7 ± 23.1	6690 ± 1992
	Lithic Leptosol Hyperhumic	3	1464–1716	6.2 ± 0.6	15.2 ± 2.7	57.0 ± 8.9	37.9 ± 8.8	5.2 ± 4.7	12 ± 3	0.33	30	257.0 ± 27.0	194.5 ± 27.0	6014 ± 2628
Xeric calcareous grasslands	Eutric Cambisol	15	1308–1734	6.1 ± 0.5	12.8 ± 1.6	51.1 ± 5.5	39.9 ± 6.0	9.0 ± 4.0	35 ± 15	0.62 ± 0.10	3	116.9 ± 35.7	91.7 ± 26.0	7008 ± 1683
	Lithic Leptosol (Humic)	14	1455–1651	6.4 ± 0.3	12.6 ± 1.5	47.7 ± 5.6	39.1 ± 6.8	13.2 ± 4.5	8 ± 2	0.55 ± 0.08	40	170.5 ± 57.5	138.8 ± 47.3	5391 ± 2569
Bushy facies	Eutric Cambisol	2	1610–1716	6.0 ± 0.1	13.1 ± 0.1	51.6 ± 1.8	37.5 ± 5.8	10.8 ± 4.0	25 ± 0	0.60 ± 0.11	15	112.0 ± 12.7	87.8 ± 11.7	5738 ± 1194
	Cambisol	3	1605–1693	5.8 ± 0.7	14.3 ± 2.5	56.1 ± 3.0	37.0 ± 4.9	6.9 ± 5.3	38 ± 20	0.59 ± 0.04	10	141.7 ± 55.9	110.0 ± 52.4	7014 ± 1033
Mixed forests	Folic Umbrisol	6	1395–1467	6.4 ± 0.2	18.5 ± 1.8	48.7 ± 7.2	44.0 ± 2.9	7.2 ± 7.3	14 ± 4	0.32 ± 0.03	35	258.0 ± 30.8	201.7 ± 23.7	5465 ± 2167
	Eutric Cambisol (Lithic)	5	1373–1447	6.2 ± 0.3	17.1 ± 2.0	48.2 ± 1.7	44.9 ± 2.7	6.8 ± 2.7	22 ± 12	0.57 ± 0.06	20	157.1 ± 41.3	124.4 ± 33.8	7013 ± 1617
Coniferous forests – mountain stage	Leptic Cambisol	6	1377–1634	5.8 ± 0.6	18.2 ± 2.3	45.7 ± 8.2	43.5 ± 7.8	10.8 ± 8.2	18 ± 9	0.57 ± 0.09	20	141.0 ± 49.9	114.3 ± 41.9	5627 ± 3057
	Folic Umbrisol	11	1309–1534	6.9 ± 0.4	18.4 ± 2.0	48.4 ± 6.5	48.5 ± 6.3	3.0 ± 3.6	12 ± 3	0.33 ± 0.01	55	321.2 ± 39.7	244.9 ± 32.0	4414 ± 2751
Coniferous forests – subalpine stage	Lithic Leptosol Humic	2	1555–1780	6.4 ± 0.2	15.5 ± 1.8	49.5 ± 2.4	35.3 ± 7.1	15.1 ± 4.7	10 ± 0	0.54*	65	188.0 ± 22.6	149.5 ± 41.5	3478 ± 287
	Leptic Cambisol	2	1518–1560	6.0 ± 0.2	19.3 ± 1.9	48.8 ± 1.9	42.6 ± 4.9	8.5 ± 6.8	16 ± 1	0.61*	25	191.0 ± 46.7	140.2 ± 35.8	8586 ± 1303
Mountain ridges	Folic Umbrisol	4	1510–1830	6.6 ± 0.9	19.0 ± 5.6	51.0 ± 7.4	45.6 ± 8.0	3.4 ± 3.5	10 ± 0	0.33*	65	296.7 ± 74.3	226.6 ± 52.5	3565 ± 1949
	Folic Umbrisol Calcaric	4	1980–2341	7.3 ± 0.4	12.0 ± 0.5	44.7 ± 4.0	48.9 ± 5.3	6.3 ± 3.4	12 ± 5	0.30 ± 0.05	65	190.7 ± 61.7	148.4 ± 48.7	2674 ± 2024
Alpine meadows	Lithic Leptosol (Humic)	5	1937–2122	6.8 ± 0.4	12.2 ± 0.4	50.4 ± 4.8	42.0 ± 6.7	7.6 ± 2.0	9 ± 2	0.53 ± 0.00	40	136.9 ± 51.6	105.7 ± 37.7	3951 ± 1110
	Eutric Cambisol	5	1980–2341	6.1 ± 0.4	12.3 ± 0.7	53.2 ± 5.6	39.3 ± 4.3	7.5 ± 5.5	20 ± 6	0.59 ± 0.03	3	117.6 ± 39.4	94.1 ± 32.1	6728 ± 2235
Former coal kiln site	Lithic Cambisol Anthropic	1	1664	5.9	22.7	42.7	46.5	10.8	12	0.57	0	205.0	163.8	11,685
Sheepfold area	Leptic Anthroposol Humic	6	1562–1648	6.7 ± 0.4	10.2 ± 0.6	48.8 ± 1.8	46.3 ± 3.0	4.9 ± 3.0	10 ± 0	0.54*	40	293.8 ± 78.4	230.2 ± 69.7	4528 ± 1657

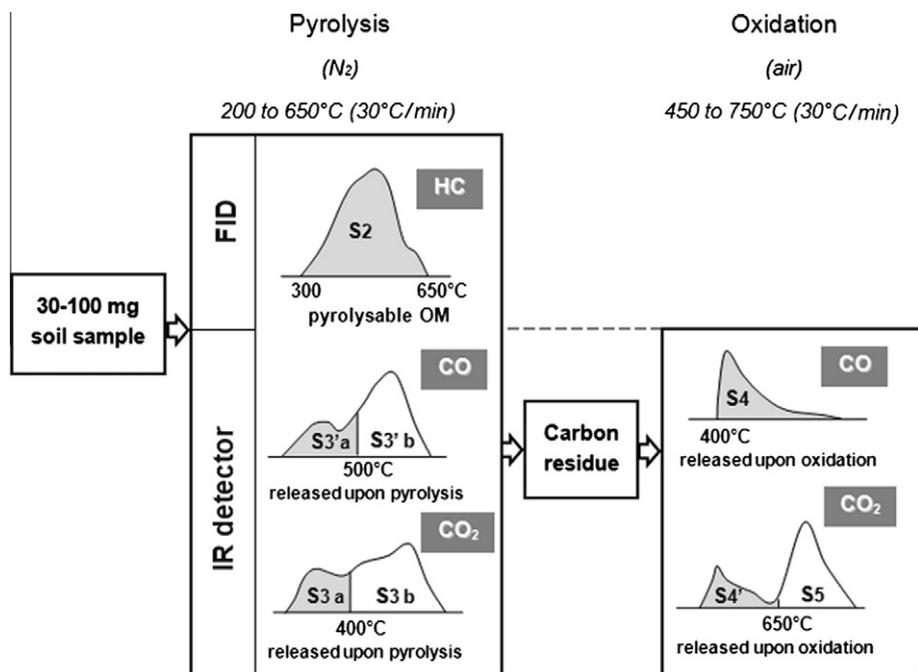


Fig. 2. Main steps and outputs of the Rock-Eval 6 pyrolysis.

fit to initial S2 curves (Fig. 3). The relative contribution of each Gaussian to the S2 pyrogram was computed by dividing Gaussian areas to the one of the entire S2 pyrogram (Fig. 3). Using RE pyrolysis of pure compounds, F1 to F6 Gaussian curves of the S2

pyrogram have been attributed to organic compounds with increasing complexity (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). F1 has a typical signal of easily decomposable (i.e. labile) fresh plant material and soil litter, such as simple sugars. F2 has been

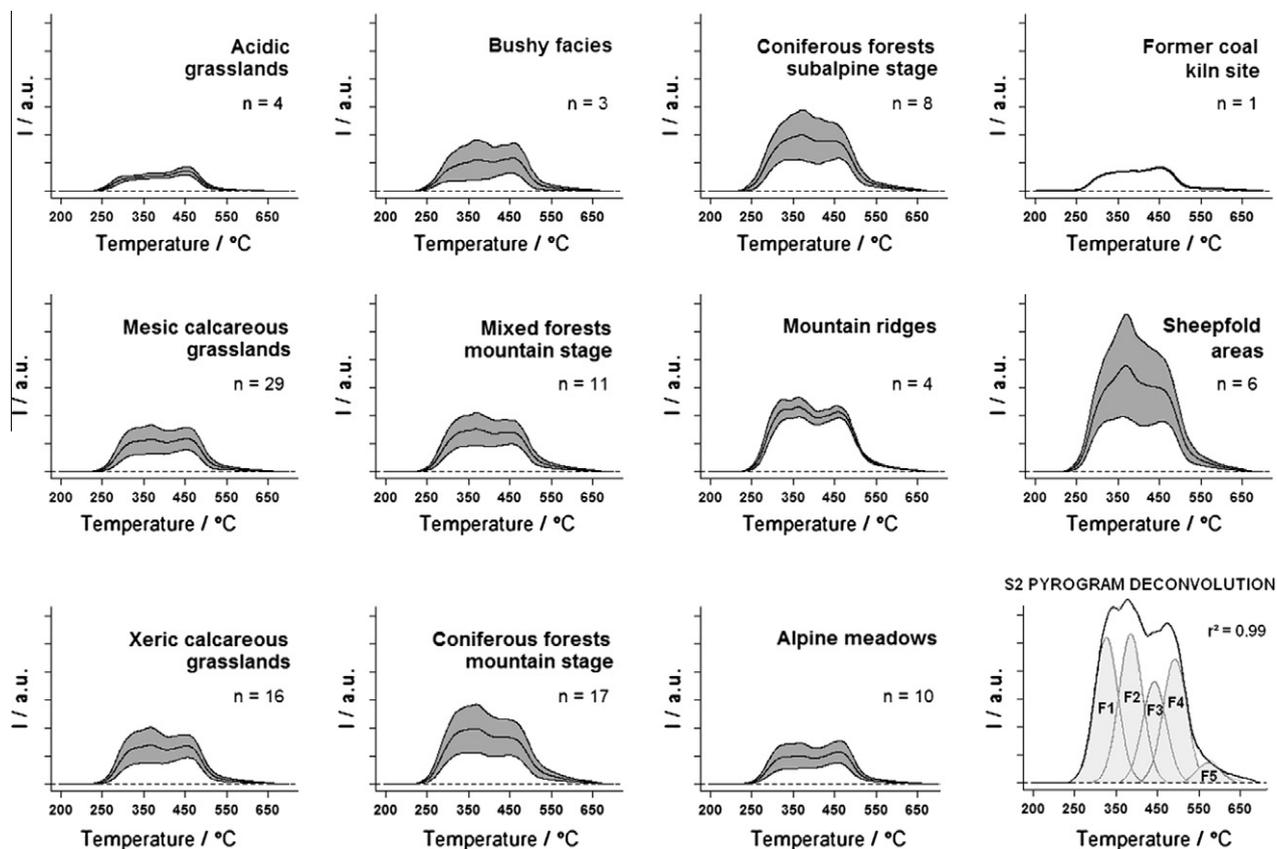


Fig. 3. S2 pyrograms of the 11 eco-units. The central curve represents the mean of the S2 signal, the external curves represent the standard deviation. The last insert shows the deconvolution of a S2 pyrogram, giving the relative contributions of F1–F6 hydrocarbon peaks (Gaussian elementary signals) to the S2 signal.

attributed to rather resistant biopolymers such as lignin and cellulose from litter horizons. F3 and F4 have been respectively attributed to geo-macromolecules, while F5 and F6 Gaussian curves may be caused by the presence of charcoal and/or highly mature SOM (Espitalié et al., 1985a,b; Disnar et al., 2003).

2.4.3. Calculation of Rock–Eval indices

Here, we hypothesized that thermal stability of SOM is related to its biogeochemical stability. Based on previous RE studies (Disnar et al., 2003; Hetényi et al., 2006; Sebag et al., 2006) and following the increasing use of thermal analysis to infer SOM biogeochemical stability (Schulten and Leinweber, 1993; Plante et al., 2009, 2011), we propose to divide the S2 pyrogram into three thermally defined SOM pools of increasing stability (i.e. their susceptibility to biological decomposition): (i) a thermolabile C pool corresponding to HC compounds pyrolyzed below 380 °C (F1 and F2 signals); and two thermostable C pools pyrolyzed above 380 °C (Disnar et al., 2003; Hetényi et al., 2006) with (ii) an intermediate C pool corresponding to HC compounds pyrolyzed between 380 °C and 450 °C (F3 signal); and (iii) a more resistant C pool pyrolyzed above 450 °C (F4, F5 and F6 signals), following the work of Schulten and Leinweber (1993). Our conceptual approach with three thermally defined C pools goes beyond the classic theory with pools of varying biochemical complexity, encompassing the three main mechanisms of SOM stabilization described above: (i) the selective preservation of organic compounds chemically resistant to decomposition; (ii) the protection of SOM by the mineral matrix; and to a certain extent, (iii) the protection of SOM within soil aggregates, considering that SOM within micro-aggregates (20–250 µm) is highly stabilized (Six et al., 2002; von Lutzow et al., 2006).

Finally, using TOC_{RE} and the whole or deconvoluted S2 signal, we computed several RE pyrolysis indices linked to SOM bulk chemistry (hydrogen and oxygen indices, see below) and SOM biogeochemical stability (TpS2, C_L, C_i, C_p and HS, see below):

- Hydrogen Index (HI; mg HC/g TOC_{RE}), corresponding to the quantity of HC released relative to TOC_{RE} (i.e. S2/TOC_{RE}), and known to be well correlated with the elemental H/C ratio of SOM of the sample studied (Espitalié et al., 1977; Vandenbroucke and Largeau, 2007).
- Oxygen Index (OI_{REG}; mg O₂/g TOC_{RE}), corresponding to the quantity of oxygen released as CO and CO₂ during pyrolysis, relative to TOC_{RE} and known to be well correlated with the elemental O/C ratio of SOM of the sample studied (Espitalié et al., 1977; Vandenbroucke and Largeau, 2007). OI_{REG} is calculated as follows, according to Lafargue et al. (1998):

$$OI_{REG} = [(16/28 \times OI_{CO}) + (32/44 \times OI_{CO_2})]$$

With $OI_{CO} = 100 \times S3_{CO}/TOC_{RE}$ and $OI_{CO_2} = 100 \times S3_{CO_2}/TOC_{RE}$.

- TpS2, corresponding to the temperature at which the maximal quantity of hydrocarbon is released during pyrolysis (maximum of the S2 pyrogram, in °C). Thus TpS2, as an overall assessment of the energy of the C bonds of molecules or of the C mineral bonds, can be regarded as proxy of the energy required for microorganisms to decompose SOM. The standard deviation of RE parameters has been estimated as: HI: ±6%; OI_{REG}: ±10%; TpS2: ±5 °C (Disnar et al., 2003).
- ‘C_L index’, derived from S2 deconvoluted pyrograms, which evaluates the proportion of the thermolabile C pool (i.e. poorly stabilized SOC) represented by F1 and F2 Gaussians. C_L is a variant of the R400 index, established by Disnar et al. (2003), integrating the proportion of the S2 signal approximately below 380 °C (Fig. 3). C_L index is calculated as follows:

$$C_L \text{ index} = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5 + F6}$$

With components F1 to F6 obtained from the deconvolution of S2 pyrograms.

- ‘C_i index’, derived from S2 deconvoluted pyrograms, which evaluates the proportion of intermediate thermostable C pool (moderately stabilized SOC) represented by the F3 Gaussian (corresponding approximately to an integration of the S2 signal between 380 °C and 450 °C; Hetényi et al., 2006), and calculated as follows:

$$C_i \text{ index} = \frac{F3}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5 + F6}$$

- ‘C_p index’, which evaluates the proportion of the highly thermostable C pool represented by the F4 to F6 Gaussians (corresponding approximately to an integration of the S2 signal above 450 °C). This highly thermostable C pool is stabilized by several processes, such as mineral protection and/or chemical recalcitrance to decomposition according to the results of Schulten and Leinweber (1993). C_p index is calculated as follows:

$$C_p \text{ index} = \frac{F4 + F5 + F6}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5 + F6}$$

- ‘HS index’, which measures the highly stabilized part of the C pool in the fraction considered as thermostable (above 380 °C). HS index is calculated as follows:

$$HS \text{ index} = \frac{C_p \text{ index}}{C_i \text{ index} + C_p \text{ index}} = \frac{F4 + F5 + F6}{F3 + F4 + F5 + F6}$$

These indices are summarized in Table 2.

2.5. Statistical analyses

For all investigated variables and indices, comparisons of means between the different eco-units were performed using one-way analysis of variance (ANOVA), after verification of the normal distribution of the data. ANOVA were followed by Bonferroni post hoc tests, at significance levels of 0.05 (significant, *), 0.01 (very significant, **), and 0.001 (extremely significant, ***). These statistical analyses were conducted using Statistica 8.0 software (StatSoft, 2008) and the program R version 2.13 (R Development Core Team, 2008).

3. Results and discussion

3.1. Basic soil properties and soil organic carbon stocks

Basic soil characteristics and SOC stocks of topsoils (0–10 cm) from the VHPNR are reported in Table 1. The soils are clay loam or silty clay (fine silts predominantly). Soil pH values were quite comparable in most eco-units, with a mean of 6.4 ± 0.5 ($n = 105$), except for acidic grasslands showing significantly different pH values (5.2 ± 0.4 , $n = 4$; one-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.05^*$; Table 1). This results confirmed that topsoils of the Vercors mountain are largely and quickly decarbonated due to the humid climate and the karstic relief that favors a rapid and vertical drainage (Gobat et al., 2010). However, there are some exceptions, such as the carbonated forest soils and mountain ridge soils exhibiting high pH values (up to pH = 7.7). Mean soil C/N ratio decreased from 18.2 ± 2.6 under forests (mixed and coniferous, $n = 36$) to 12.8 ± 1.6 under grasslands (acidic, mesic, xeric and alpine meadows, $n = 60$), 12.0 ± 0.5 in mountain ridge soils ($n = 4$), and 10.2 ± 0.6 ($n = 6$) in

Table 2
Summary of RE indices.

Indices	Correspondence	Measurement units	Formulas
TOC _{RE}	Total Organic Carbon	g/kg	TOC _{RE} = S1 + S2 + S3 + S4 + S5 (see Fig. 2 for RE pyrograms)
HI	Hydrogen Index	mg HC/g TOC _{RE}	HI = S2/TOC _{RE}
OI _{REG}	Oxygen Index	mg O ₂ /g TOC _{RE}	OI _{REG} = [(16/28 × OI _{CO}) + (32/44 × OI _{CO2})] = [(16/28 × 100 × S3 _{CO} /TOC _{RE}) + (32/44 × 100 × S3 _{CO2} /TOC _{RE})]
TpS2	S2 peak temperature	°C	TpS2 = maximum of the S2 pyrogram
C _L index	Proportion of the thermolabile C pool	–	C _L index = (F1 + F2)/(F1 + F2 + F3 + F4 + F5 + F6)
C _i index	Proportion of the intermediate thermostable C pool	–	C _i index = F3/(F1 + F2 + F3 + F4 + F5 + F6)
C _p index	Proportion of the highly thermostable C pool	–	C _p index = (F4 + F5 + F6)/(F1 + F2 + F3 + F4 + F5 + F6)
HS index	Highly stabilized part of the thermostable C pool	–	HS index = C _p index/(C _i index + C _p index) = (F4 + F5 + F6)/(F3 + F4 + F5 + F6)

sheepfold areas soils (Table 1). The importance of these simple indicators (pH and C/N) for SOM bulk chemistry and C stabilization processes is discussed later (Sections 3.3 and 3.4).

Topsoil bulk density (BD) was mainly driven by soil type, with a mean of $0.61 \pm 0.14 \text{ g/cm}^3$ ($n = 41$) for Cambisols, $0.54 \pm 0.12 \text{ g/cm}^3$ ($n = 40$) for Leptosols and $0.33 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$ ($n = 28$) for Umbrisols in the 0–10 cm layer (Table 1). All soils were remarkably humiferous, with SOC concentration in the A (Ah, or Aho) horizon ranging from 6.4–39.2% (as determined by an elemental analyzer; TOC_{EA}; Table 1). However, the low bulk soil density, the high stone content (Table 1) and the presence of a stony layer at depth as shallow as 10 cm tend to moderate C stocks, especially for some Umbrisols and Leptosols under forest, yet remain particularly humiferous (Table 1). Yet, SOC stocks in the surface layer remain relatively important compared to those measured on CarboEurope sites in Europe (Schrumpp et al., 2011). In the present study, Cambisols and Leptosols stored an average of $6890 \pm 2203 \text{ g OC/m}^2$ (approximately 69 t C/ha; $n = 40$) and $5848 \pm 2601 \text{ g OC/m}^2$ (approximately 58 t C/ha; $n = 38$) in the 0–10 cm layer, respectively. These values obtained from TOC_{EA} and bulk density measurements are nearly twice the average surface stocks assessed in plains for the same soil types, at the same depth (Schrumpp et al., 2011). Sjögersten-Turner et al. (2011) compiled the mean C stocks for European grasslands and forests soils in the Alps: mean C stocks tend to increase with altitude, ranging from 75 t/ha above 600 m, to 130 t/ha between 1800 and 2200 m, in the 0–30 cm surface layer under grasslands, and from 125 t/ha to 160 t/ha in mineral soils of forest, down to the bedrock. In the present study, mean C stocks (0–10 cm) are about $53 \pm 30 \text{ t/ha}$ under grasslands ($n = 52$) and $54 \pm 26 \text{ t/ha}$ ($n = 36$) under forests, which can be roughly considered the same order of magnitude as the results of Sjögersten-Turner et al. (2011), considering the lower sampling depth of our study.

Folic Umbrisols (Hyperhumic, Calcaric) under forests stored about $48 \pm 25 \text{ t/ha}$ (0–10 cm; $n = 17$). Although very stony, these soils can develop in great depths, without decreases in C concentration in their profile (Duchaufour, 1977). Therefore, C stocks of such soils until bedrock must be even more important. Nonetheless, the persistence of these SOC stocks over time depends on the biogeochemical stability of SOM as well as on abiotic factors (Sections 3.3 and 3.4).

3.2. Rock-Eval TOC measurements

TOC values determined by RE pyrolysis (TOC_{RE}) show a strong correlation ($R^2 = 0.99$) with TOC_{EA} values (Fig. 4; Table 1, see also the Supplementary material for detailed information on each of the 109 soil samples). However, there is a systematic divergence

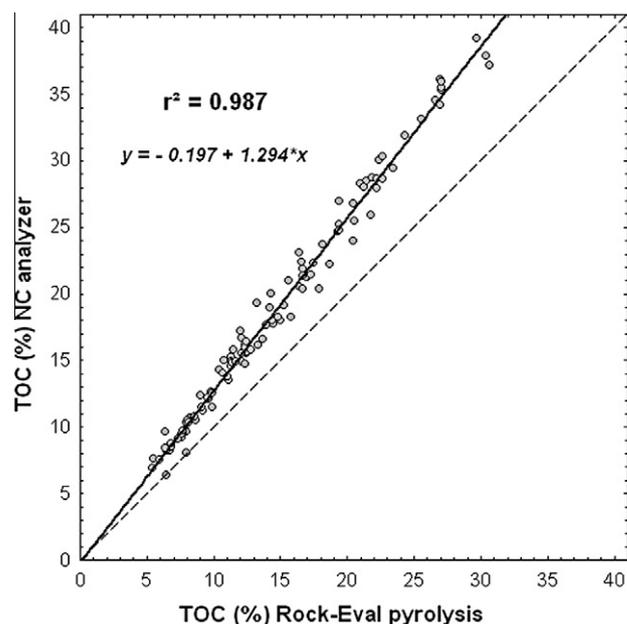


Fig. 4. Correlation between soil organic carbon contents (%) determined by RE pyrolysis (TOC_{RE}) or by classical combustion with an elemental analyzer (TOC_{EA}).

between the two measurements, RE pyrolysis underestimating TOC values (using TOC_{EA} as a reference), as already reported in previous studies (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). In the present study, the shift is important, with TOC_{RE} values being underestimated at 27.7% on average compared to TOC_{EA}. Such a difference could be explained by a less sensitive response of the FID to hydrogen-poor SOM compounds than to those of the IFP standard (Disnar et al., 2003). However, this divergence between TOC_{RE} and TOC_{EA} measurements can be easily solved by a linear correction of TOC_{RE} data (i.e. $\text{TOC}_{EA} = 1.294 \times \text{TOC}_{RE} - 0.197$; Fig. 4) as proposed by Disnar et al. (2003). Once the model is calibrated, results are very satisfying with a mean error rate of 0.5% relative to the reference TOC_{EA} values.

An interesting result is that the carbonate content of soils does not appear to be an amplification factor of the error for TOC_{RE} (no increasing trend of OI_{REG} values with higher levels of CaCO₃, similarly to results reported by Noël, 2001; data not shown). This allows us to confirm that the C of S2 plus S3 pyrograms represents SOC accurately. Thus, RE pyrolysis can be recommended as a useful tool allowing a fast, inexpensive and reliable measurement of SOC concentration, after a prior calibration effort, even in carbonated soils. However, we must mention that the initial cost for the

acquisition RE6 pyrolyser is rather high compared to the one of elemental CHN analyzer for example.

3.3. SOM bulk chemistry

Results for the two RE parameters associated with SOM bulk chemistry (hydrogen and oxygen indices; HI and OI_{RE6}) are presented in Table 3 (see also the Supplementary material for detailed information on each of the 109 soil samples). Previous studies on kerogen have established that the HI and OI_{RE6} indices correlate well with atomic H/C and O/C ratios, respectively, and that the HI: OI_{RE6} plot can be comparable to a classic van Krevelen diagram (Espitalié et al., 1977; Vandembroucke and Largeau, 2007). We therefore used a scatter plot representation of HI and OI_{RE6} to examine the bulk C/O/H stoichiometry of organic matter in our soil samples (Fig. 5). To compare SOM chemistry of our samples with the one of pure biochemical components, we set out a reference van Krevelen and pseudo-van Krevelen diagram (H/C vs. O/C and HI vs. OI_{RE6} , respectively; Fig. 5c) reviewing the approximate position of the main soil organic molecules (biopolymers such as carbohydrates, proteins, lignins, lipids, humic and fulvic acids) and biological compounds (leaf, wood and bark) (Visser, 1983; Preston and Schmidt, 2006; Balaria et al., 2009; Falsone et al., 2012). Each biochemical component is characterized by a particular location in the diagram according to its C/O/H stoichiometry. However, the biopolymers could vary in composition depending on their sub-structures. Therefore, the values presented in our diagram must be considered as approximate values that indicate bulk chemistry of SOM (Carrie et al., 2012). Moreover, the correlations between the H/C molar ratio and HI index, and between O/C molar ratio and OI_{RE6} index, are poorly documented. They are mainly based on kerogen analysis, with a reduced range of HI and OI_{RE6} values compared to those of soil components (Vandembroucke and Largeau, 2007), or based on the analysis of a few pure biochemical compounds and biological standards which may differ from natural components that interact with the soil matrix and are subjected to decomposition (Carrie et al., 2012). We suggest that the relative location of the samples in the diagram is the most important information allowing the assessment of their bulk chemical structure and/or molecular composition.

Furthermore, previous studies have established that OI_{RE6} and HI are relevant indicators of the degree of evolution or maturation of SOM (Hetényi et al., 2006; Klavins et al., 2008; Lee, 2011; Carrie et al., 2012). A high HI implies a major contribution of hydrogen rich compounds (long alkyl chains such as lipids or 'alkyl-C', and 'O-alkyl-C' compounds such as cellulose; Fig. 5c), whereas a low HI corresponds to a greater part of aromatic and dehydrogenated structures (e.g. black carbon and humic like substances; Fig. 5c). Hence, HI can be compared to the aromaticity ratio (aromaticity = aromatics/(alkyl + O-alkyl-C + aromatic)), commonly used in solid state ^{13}C NMR (Solomon et al., 2007), or to aromaticity index obtained from mid infrared spectrometry (Chefetz et al., 1996; Dick et al., 2006, 2011). OI_{RE6} index is more difficult to relate to SOM maturation. Indeed, some authors have shown that SOM maturation involves a slow oxidation of plant material that results in the enrichment of organic matter in oxygen-containing functional groups, particularly -COOH and -OH groups (Zech et al., 1997; von Lütow and Kogel-knabner, 2010). However, other authors noticed deoxidation reactions during SOM maturation, such as decarboxylation or demethoxylation coupled to an aromatization of C structure (e.g. Dec et al., 2001).

We must mention that HI and OI_{RE6} could be influenced by matrix mineralogy and by SOC enrichment (Katz, 1983; Espitalié et al., 1985a,b) although we consider that cracking of the mineral matrix or carbonates in RE pyrolysis that could affect the S2 or S3 pyrograms is minor (contrary to TG; Plante et al., 2009, 2011). In this

Table 3 Main Rock-Eval parameters, relative contribution of F1–F6 hydrocarbon peaks (Gaussian elementary signals; %) to the S2 signal, and RE pyrolysis indices computed for each eco-unit (presented as mean \pm standard deviation). All abbreviations are defined in the text.

Eco-unit	n	Relative contribution of F1–F6 hydrocarbon peaks to the S2 signals (%)						Tps2 (°C)	HI (mg HC/g TOC _{RE})	O _{lco} (mg CO/g TOC _{RE})	O _{lco2} (mg CO ₂ /g TOC _{RE})	O _{lre6} (mg O ₂ /g TOC _{RE})	C _i index	C _r index	HS index	
		F1	F2	F3	F4	F5	F6									
Acidic grasslands	4	21.1 \pm 2.1	22.2 \pm 0.8	19.1 \pm 1.8	34.5 \pm 2.2	3.2 \pm 0.8	0.0	453 \pm 5	277 \pm 23	50 \pm 11	193 \pm 13	169 \pm 11	0.43 \pm 0.03	0.19 \pm 0.02	0.38 \pm 0.02	0.66 \pm 0.03
Mesic calcareous grasslands	29	24.8 \pm 2.0	25.3 \pm 2.1	19.2 \pm 2.0	27.4 \pm 4.0	3.4 \pm 0.7	0.0	426 \pm 42	298 \pm 27	47 \pm 11	196 \pm 10	170 \pm 8	0.50 \pm 0.03	0.19 \pm 0.02	0.31 \pm 0.04	0.62 \pm 0.05
Xeric calcareous grasslands	16	24.2 \pm 1.9	25.5 \pm 2.9	19.9 \pm 0.7	27.0 \pm 4.6	3.4 \pm 0.6	0.0	405 \pm 46	313 \pm 28	47 \pm 10	193 \pm 12	167 \pm 11	0.50 \pm 0.05	0.20 \pm 0.01	0.30 \pm 0.04	0.60 \pm 0.03
Bushy facies	3	21.9 \pm 1.7	25.0 \pm 4.9	17.9 \pm 3.2	31.8 \pm 3.7	3.4 \pm 0.4	0.0	425 \pm 48	304 \pm 24	51 \pm 14	178 \pm 7	159 \pm 12	0.47 \pm 0.07	0.18 \pm 0.03	0.35 \pm 0.03	0.66 \pm 0.02
Mixed forests – mountain stage	11	24.5 \pm 1.7	25.8 \pm 2.4	19.2 \pm 1.3	25.2 \pm 3.6	4.4 \pm 0.7	0.8 \pm 1.0	400 \pm 43	266 \pm 32	42 \pm 6	198 \pm 15	168 \pm 11	0.50 \pm 0.04	0.19 \pm 0.01	0.30 \pm 0.04	0.61 \pm 0.04
Coniferous forests – mountain stage	17	27.0 \pm 1.7	26.5 \pm 5.9	19.8 \pm 1.8	21.7 \pm 6.1	4.3 \pm 0.8	0.6 \pm 0.9	378 \pm 34	284 \pm 32	43 \pm 8	194 \pm 11	165 \pm 8	0.54 \pm 0.06	0.20 \pm 0.02	0.27 \pm 0.06	0.57 \pm 0.06
Coniferous forests – subalpine stage	8	24.8 \pm 2.3	26.7 \pm 4.3	19.3 \pm 2.1	25.0 \pm 4.7	3.7 \pm 0.6	0.5 \pm 0.8	405 \pm 44	307 \pm 37	38 \pm 5	188 \pm 15	159 \pm 11	0.52 \pm 0.05	0.19 \pm 0.02	0.29 \pm 0.05	0.60 \pm 0.05
Mountain ridges	4	26.3 \pm 1.4	26.7 \pm 0.7	19.5 \pm 1.2	24.0 \pm 1.1	3.5 \pm 0.3	0.0	352 \pm 21	372 \pm 7	36 \pm 2	196 \pm 4	162 \pm 2	0.53 \pm 0.02	0.20 \pm 0.01	0.28 \pm 0.01	0.59 \pm 0.02
Alpine meadows	10	24.0 \pm 1.7	23.4 \pm 1.9	19.1 \pm 1.1	29.8 \pm 3.7	3.6 \pm 0.5	0.0	449 \pm 30	317 \pm 23	46 \pm 10	195 \pm 8	168 \pm 7	0.47 \pm 0.03	0.19 \pm 0.01	0.33 \pm 0.04	0.64 \pm 0.04
Former coal kiln site	1	21.8	23.2	20.6	30.4	3.9	0.0	449	136	36	128	114	0.45	0.21	0.34	0.62
Sheepfold areas	6	23.6 \pm 2.0	30.5 \pm 3.8	21.2 \pm 1.7	21.4 \pm 4.0	3.4 \pm 0.3	0.0	367 \pm 6	425 \pm 62	33 \pm 2	177 \pm 12	148 \pm 9	0.54 \pm 0.04	0.21 \pm 0.02	0.25 \pm 0.04	0.54 \pm 0.05

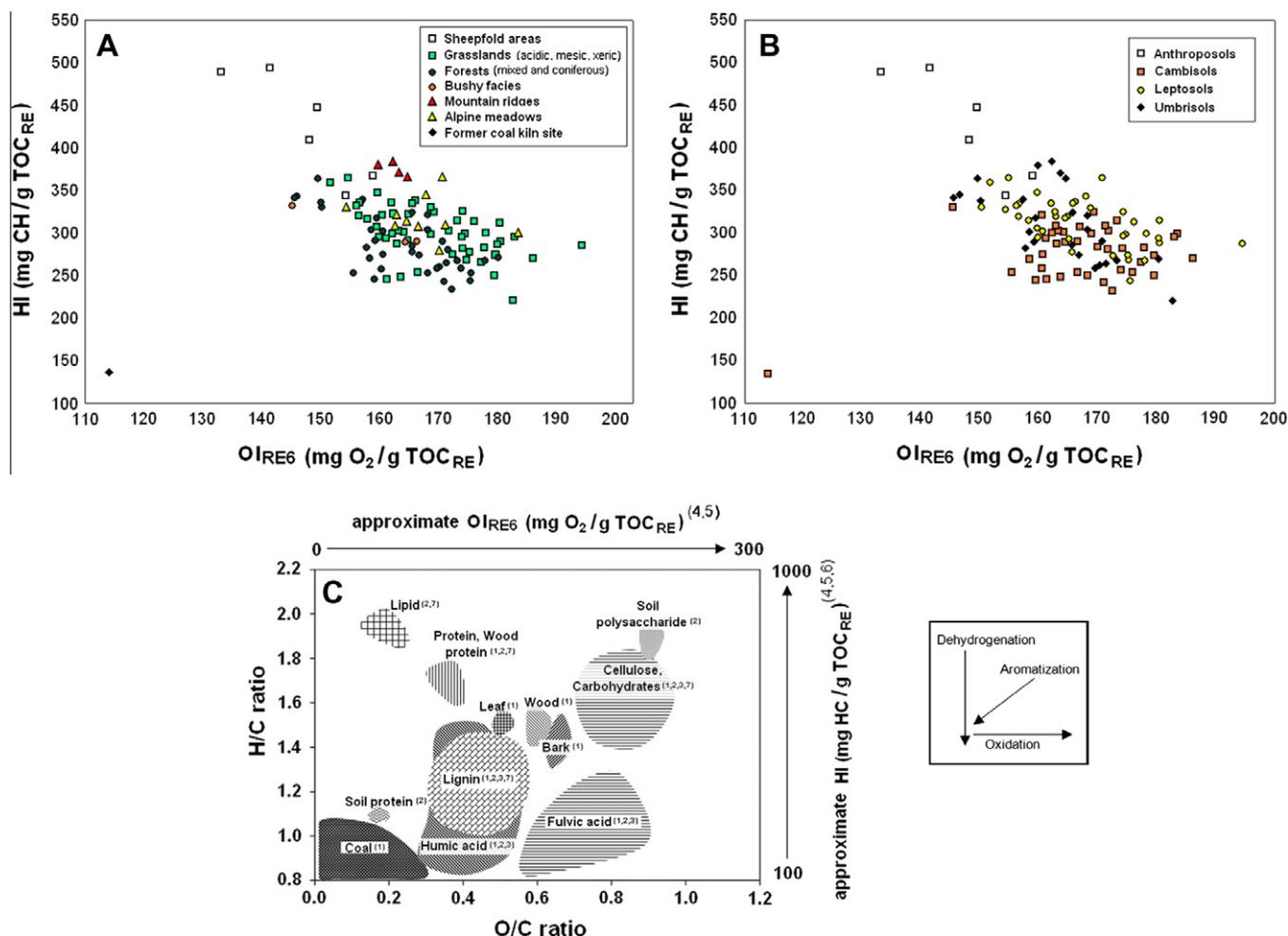


Fig. 5. Position of soil samples in the pseudo-van Krevelen diagram (HI vs. OI_{REG}) according to (a) the eco-units, (b) the main soil types; (c) location of soil molecules and biological compounds in the van Krevelen diagram (H/C vs. O/C) and approximate correspondence in the pseudo-van Krevelen (HI vs. OI_{REG}). References: (1) Visser, 1983; (2) Balaria et al., 2009; (3) Falsone et al., 2012; (4) Vandembroucke and Largeau, 2007; (5) Carrie et al., 2012; (6) Lee, 2011; (7) Preston and Schmidt, 2006.

study, the S2 area vs. TOC_{RE} correlation line tends towards the origin (data not shown). Thus, there is no evident modification of HI values due to SOC content for our sample set, as shown by Disnar et al. (2003) for other soils.

3.3.1. Bulk SOM chemistry of Anthrosols

The detailed observation of the van Krevelen diagram shows the highly specific chemical fingerprint of sheepfold area soils (Anthrosols; Fig. 5a and b). Those soils were characterized by a significantly higher HI (425 ± 62 mg HC/g TOC_{RE}, $n = 6$, one-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.001^{***}$; Table 3) and a significantly lower OI_{REG} (148 ± 9 mg O₂/g TOC_{RE}, $n = 6$, one-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.001^{***}$; Table 3) than the other eco-units and soil types (Fig. 5). These HI and OI_{REG} values are characteristic of soils rich in lipids, proteins and fresh SOM and correspond here to an enrichment in sheep dropping.

3.3.2. Bulk SOM chemistry of mountain ridges

Mountain ridge soils, sampled in the northernmost part, the southernmost part and the center part of VHPNR (Fig. 1), exhibited particularly similar HI and OI_{REG} fingerprints (372 ± 7 mg CH/g TOC_{RE}, and 162 ± 2 mg O₂/g TOC_{RE}, respectively), significantly different for other eco-units (ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.05^*$ or $p < 0.01^{**}$ depending on the different eco-units). According to the reference van Krevelen diagram, such high HI and OI_{REG} values

would correspond preferentially to fresh SOM (leaf; poorly evolved SOM), with compounds easily metabolized by microorganisms: cellulose, carbohydrates (Fig. 5). This particular chemical fingerprint of altitude soils could be explained by (i) a slow decomposition rate due to the harsh climate of mountain ridges, and/or (ii) a blockage of SOM maturation at an early stage due to the high pH of those soils (Table 1). Indeed, a high content of active calcium carbonate (CaCO₃) could promote “humification by inheritance” where slightly evolved biochemical components, released during litter fragmentation (cellulose, lignins, phenolic acids), would be directly incorporated into the clay–humus complex and closely bound to clays by Ca²⁺ ions. This encapsulation process, specific to calcareous soils, would lead to the formation of very stable complexes, inaccessible to microorganisms and highly resistant to further decomposition (Duhaufour, 1977; Derenne and Knicker, 2000; Gobat et al., 2010). The existence of this C stabilization process by CaCO₃ for mountain ridge soils should provide to their SOM an important stability that will be assessed in Section 3.4.

3.3.3. Bulk SOM chemistry of grasslands and forest soils

Grasslands and forests of the VHPNR were characterized by three main soil types: Cambisols, Leptosols and Umbrisols (Table 1). When considering chemical differences between soil types (Fig. 5b), we observed that Cambisols under forests or grasslands have significantly lower HI than Leptosols, Umbrisols or

Anthrosols, (HI: 278 ± 35 mg HC/g TOC_{RE}, one-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.01^{**}$), with a specific fingerprint of aromatic SOM (lignin monomers, polymerized lignins, and humic like substances; Fig. 5). Such low HI values could reflect an advanced degree of SOM maturation for Cambisols, which could be promoted by balanced edaphic conditions (circumneutral), with a possible formation of complex humic like substances (Calvet, 2003) even if the presence of such macromolecules in soils has been recently challenged (Kelleher and Simpson, 2006), and/or stabilization of microbial metabolites and necromass (Gobat et al., 2010). This specific aromatic fingerprint of Cambisols could suggest a relatively high stability of SOM for this soil type, which will be assessed in Section 3.4.

OI_{REG} values of Cambisols (167 ± 12 mg O₂/g TOC_{RE}) did not show statistically significant differences with Leptosols or Umbrisols, or depending on the type of vegetation (one-way ANOVA: Bonferroni test, $p = 1.00$). However, Umbrisols (mainly under forests) have a lower OI_{REG} than Leptosols (mainly under grasslands) although not significantly different (one-way ANOVA: Bonferroni test, $p > 0.05$, except between subalpine coniferous forests and mesic grasslands, one-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.05^*$). According to the reference van Krevelen diagram, the slightly lower values for OI_{REG} of forest SOM suggest that forest soils may be richer in aromatic compounds derived from fresh litter, such as lignins (Fig. 5c).

SOM of alpine meadow soils display a chemical fingerprint similar to grassland soils except for two samples which present a C/O/H stoichiometry that is close to the one of mountain ridge soils. Lastly, we noticed that the former coal kiln site presented a chemical fingerprint typical of black carbon with low HI and OI_{REG} (i.e. highly aromatic SOM from charcoal; Fig. 5).

3.4. SOM thermal stability

The deconvolution of the 109 S2 pyrograms into six Gaussian distributions showed rather constant mean temperature for each Gaussian signal: 312 ± 6 °C for F1, 369 ± 5 °C for F2, 423 ± 8 °C for F3, 471 ± 6 °C for F4, 555 ± 9 °C for F5 and 610 ± 6 °C for F6

(Fig. 3; Table 3). These values are rigorously comparable to those found in other studies on soil materials (Di-Giovanni et al., 1998; Noël, 2001; Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006) and correspond to the successive cracking of organic components of different thermal stabilities (that may be stabilized by the three main C stabilization mechanisms detailed above). Results for the RE new indices associated with SOM biogeochemical stability (TpS2, C_L, C_i, C_p and HS) are presented in Table 3 (see also the Supplementary material for detailed information on each of the 109 soil samples).

Fig. 6 depicts C_L, C_i and C_p indices according to the main eco-units. These three indices reflect the importance of the three C pools with different biogeochemical stability. Fig. 7a and b represent HS index (reflecting the potential of soil to highly stabilize SOM) according to the main eco-units and the main soil types.

3.4.1. SOM thermostability of sheepfold areas

Sheepfold area soils, with a very low TpS2 (367 ± 6 °C; Table 3) were particularly rich in fresh and easily decomposable SOM which confirms our initial findings from the pseudo-van Krevelen diagram (Section 3.3.1). They also exhibited the lowest proportion of highly protected SOM (C pyrolyzed above 450 °C according to Schulten and Leinweber (1993)) within the thermostable C pool (C pyrolyzed above 380 °C), with the lowest HS index (Fig. 7 and Table 3). However, these Anthrosols had a slightly larger intermediate C pool (C_i index) than other soils (Fig. 6 and Table 3; although not significantly different, Bonferroni test, $p > 0.05$). This indicates that SOC stocks of sheepfold areas are poorly stabilized. Selective preservation of biochemical components resistant to decomposition and/or SOM maturation (i.e. transition from fresh OM of F1 and F2 clusters to humic like substances of F3), may be the preferential way of SOM stabilization in these soils.

3.4.2. SOM thermostability of coniferous forests

We observed a similar trend for coniferous forest soils (mountain and subalpine stages). In these eco-units, SOM is essentially constituted of easily decomposable biopolymers, poorly stabilized (high C_L index, low HS index; Figs. 6 and 7; Table 3). This result confirms that the aromatic chemical fingerprint of SOM under

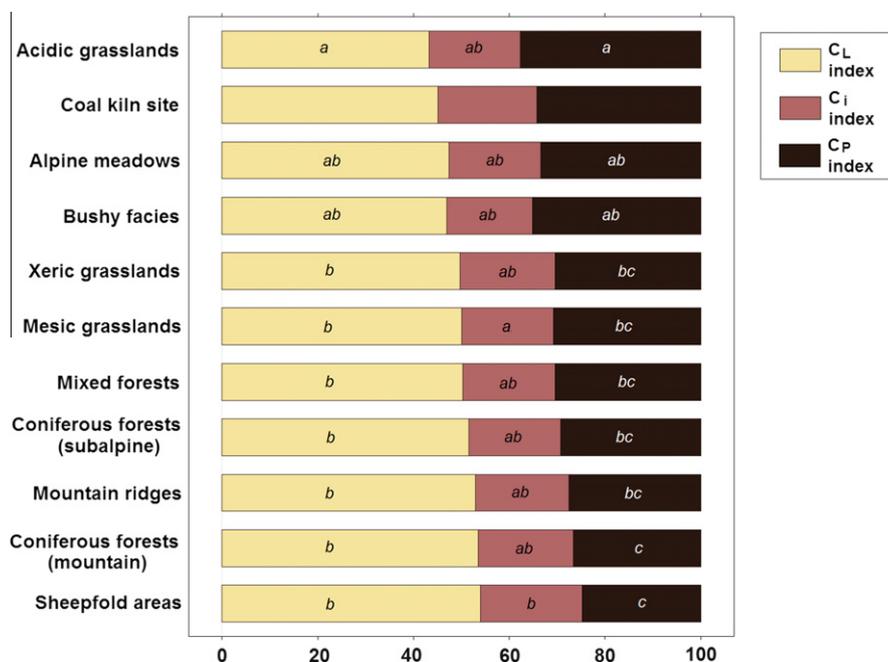


Fig. 6. Proportions of labile, intermediate and passive carbon pools for each eco-unit of the Vercors High Plateaus Natural Reserve. Abbreviations: (a–c) Refer to significant differences according to Bonferroni post hoc tests ($p < 0.05$).

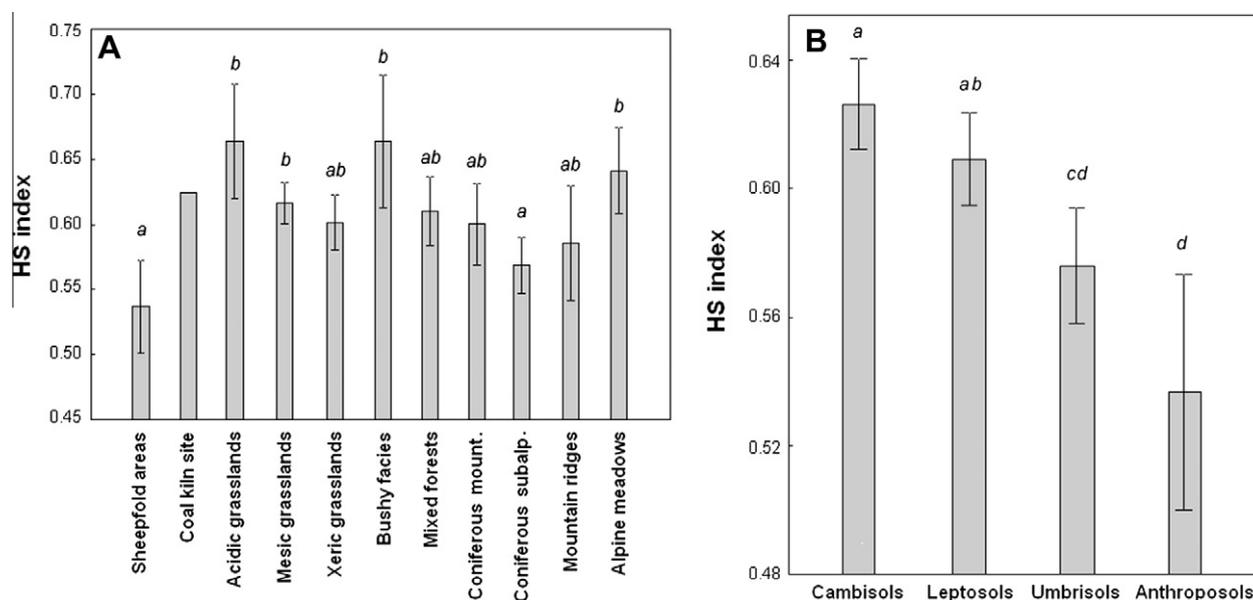


Fig. 7. HS index according to (a) the eco-units, (b) the main soil types. Significant differences are given according to Bonferroni tests ($p = 0.05$). Vertical bars denote 0.95 confidence intervals.

forests observed in the pseudo-van Krevelen diagram could thus be dominated by high proportions of lignins and aromatic compounds originating from fresh litter (F2 contribution). Conversely, we also noted the presence of a F6 component for many forest soils profiles (Table 3 and A2). The sum of the F5 + F6 contributions to S2 pyrograms of forest soils is significantly greater than those of other eco-units (one-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.01^{**}$), F5 + F6 reaching 8% of S2 total area for some of them. This corresponds to a relatively important passive C pool (highly protected C) for forest soils. Such result could be due to (i) an important black carbon content due to wildfires; or (ii) a high maturation of lignins and tannins, abundant in forests soils (Section 3.3.3), challenging the current view of an hampered SOM maturation in these ecosystems. Indeed, the development of these soils on pure and hard limestones with a rapid and vertical drainage is supposed to limit pedogenesis and SOM maturation (i.e. Gobat et al., 2010).

3.4.3. SOM thermostability of mountain ridges

For mountain ridge soils, RE pyrolysis indices confirm previous information from pseudo-van Krevelen diagram (Section 3.3.2): a large proportion of SOM is composed of thermally labile biopolymers (high C_t , low C_p , and low HS indices, lowest TpS2: 352 ± 21 °C; Figs. 6 and 7; Table 3). Such a high lability of SOM (e.g. strong content in particular organic matter, POM) in the uppermost layers of high altitude soils with remarkably long mean residence times has been evidenced in recent studies (Wagai et al., 2008; Leifeld et al., 2009; Budge et al., 2011; Sjögersten-Turner et al., 2011). These observations suggest a slow litter decomposition rate and a hampered physical protection of C at higher altitudes. Regarding our two hypotheses from Section 3.3.2, the weak SOM stability for mountain ridge soils implies that active calcium carbonate (CaCO_3) and Ca^{2+} ions may not play an important role of binding agents (Section 3.3.2; Duchaufour, 1977; Derenne and Knicker, 2000; Gobat et al., 2010). Therefore, the harsh climatic conditions (alternating freezing and thawing, strong variations of temperature, frequent desiccation), and the high pH (Table 1) may be the primary factors stabilizing C in this eco-unit, through the fourth C stabilization mechanism put forward by Torn et al. (2009) and Trumbore (2009): climatic stabilization and biotic suppression. The persistence of SOM in mountain ridge soils is

probably poorly dependent on its chemistry or physical stabilization, but depends on local environmental and edaphic factors. The important C content of these high altitude soils (Table 1), which is a general trend (e.g. Sjögersten-Turner et al., 2011), raises concerns about the future of these major C pools. Indeed, as conditions may become more favorable to microbial and faunal activity with climatic changes, large quantities of high altitude SOM currently protected by biotic suppression could be rapidly destabilized (Torn et al., 2009; Schmidt et al., 2011).

3.4.4. SOM thermostability in other eco-units

The highest values of SOM thermostability were observed for acidic grassland, on Cambisols, with the highest TpS2 (453 ± 5 °C), C_p (0.38 ± 0.02) and HS (0.66 ± 0.03) indices (Table 3). Alpine meadow soils, bushy facies soils and the former coal kiln site (mainly on Cambisols) were also characterized by a high SOM thermostability (high TpS2, C_p and HS indices; Figs. 6 and 7, Table 3). Their C_p and HS indices are significantly higher than that of mountain ridge soils, coniferous mountain soils and sheepfold area soils (Fig. 6). Therefore, Cambisols dominating all these eco-units are characterized by a high SOM thermostability, supporting our assumption described above (Section 3.3.3). The high SOM thermostability of Cambisols may be explained by a more advanced pedogenesis that enhances two mechanisms of C stabilization: association to the mineral matrix and physical protection within soil aggregates. From a chemical perspective, these soils did not exhibit a significantly different chemical fingerprint (HI or OI_{REG} indices; Fig. 5, Table 3) from other eco-units. Then, knowing whether selective preservation of recalcitrant organic compounds plays a significant role in SOM stability in these ecological contexts remains an open question, and would require complementary studies using other SOM characterization techniques. Regarding the coal kiln site, the high SOM stability could be attributed to the intrinsic biochemical recalcitrance of the sample, rich in charcoal residues (which was confirmed by the SOM aromatic chemical signature; Fig. 5). However, the F5 Gaussian signal was rather low and the F6 signal absent for this sample (Table 3). In fact, most of the charred C ended up in the residual carbon fraction (i.e. pyrograms S4 and S4'; see Fig. 2), and is not detected in the S2 pyrogram.

Intermediate values of SOM thermostability were observed for subalpine grasslands and mixed forests (intermediate values for C_p , HS and TpS2; Figs. 6 and 7, Table 3). Here, mixed forests presented a higher thermostability than coniferous forests, and alpine meadows showed a higher SOM thermostability than subalpine grasslands (although differences were not significant). This last observation is contrary to that of Leifeld et al. (2009) and Budge et al. (2010) who found a more abundant labile soil C (i.e. unprotected and uncomplexed C) in alpine grasslands compared to their subalpine or mountain counterparts. Here, we can make the assumption of a “grazing effect” to explain these differences: alpine meadows could benefit from greater protection of SOM as they were less grazed, less trampled and eroded than subalpine grasslands, which may promote C stabilization through a greater organo-mineral association and aggregation (Ganjugunte et al., 2005).

Overall, the eco-units can be classified according to their SOM thermostability as follows: acid grasslands^(a) > bushy facies^(ab) > coal kiln site > alpine meadows^(ab) > mesic grasslands^(bc) > xeric grasslands^(bc) > mixed forest soils^(bc) > coniferous subalpine soils^(bc) > mountain ridges soils^(bc) > coniferous mountain soils^(c) > sheepfold areas soils^(c) (a–c representing the significant differences between eco-units for the C_p index according to Bonferroni test, $p > 0.001$; Fig. 6).

3.5. Stocks of the three C pools

Using information on SOM biogeochemical stability derived from RE pyrolysis (Section 3.4) and the quantification of C stocks (Section 3.1), we attempted to assess the vulnerability of C stocks in the 11 eco-units of the VHPNR. Considering that the S2 pyrogram is a representative portion of the overall SOC, we estimated the amount of C for each pool (labile, intermediate and passive) reported to the total SOC stock (0–10 cm) for each plot (Fig. 8). Large confidence intervals are mainly due to large uncertainties on the SOC concentration and bulk density.

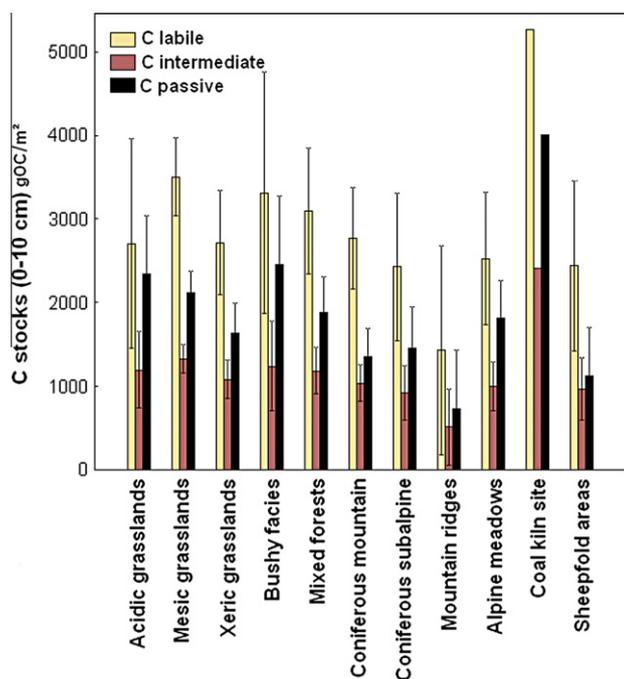


Fig. 8. Contribution of labile pool, intermediate pool, and passive pool to SOC stocks, according to the main eco-units.

We observed that despite their intermediate values of SOM thermostability (Section 3.4.4 and Fig. 6), grassland and mixed forest soils stored large amounts of highly stable C (passive C pool; Fig. 8). Bushy facies, acidic grasslands, mesic grasslands and the former coal kiln site presented the highest passive C stocks (Fig. 8), suggesting a low vulnerability of SOC stocks for these eco-units. Anyway, regarding grasslands, climate change impacts are difficult to predict as below ground losses of SOC might be compensated by above ground carbon gain, and depend on many factors (Sjögersten-Turner et al., 2011). Furthermore, according to Allewell and Bebi (2010), land use changes such as reduced grazing pressure and pasture abandonment, can play an even more important role than climate change on SOC stocks. Here, pasture abandonment that would result in an encroachment, leading to the bushy facies, would be associated with a similar SOC storage (Table 1) in both quantity (Table 1) and bulk chemistry (Fig. 8), except for encroachment of xeric grasslands. In this particular case, SOC storage would be enhanced in quantity (Table 1), alongside an increase in passive SOC stocks. With respect to the former coal kiln site, passive C stock may be even more important as most charred materials could not be revealed in S2 pyrogram (Section 3.4.4). Therefore, the black C fraction of soils is probably underestimated by our approach focusing on the S2 pyrogram only. Further research using the percentage of residual carbon from RE pyrolysis (i.e. the S4, S4' and S5 pyrograms) should be carried on for a better quantitation of this highly stable C pool as proposed by Poot et al. (2009). However, the residual carbon probably contains significant amounts of newly charred C that may be difficult to distinguish from the original black C.

Conversely, mountain ridge and coniferous forests soils presented a small amount of stabilized C and important stocks of easily decomposable C (Fig. 8), indicating a high potential vulnerability of C stocks to climate or land use changes in these eco-units. Indeed, remobilization of labile C could be driven by milder winter temperature and increased precipitations for alpine soils (Sjögersten-Turner et al., 2011). On the other hand, decreased precipitation during summer would be likely to reduce soil respiration rates (Mühr and Borken, 2009).

Overall, we argue that the stability of C stocks estimated with this approach based on RE pyrolysis indices should be complemented by other analytical tests (e.g. laboratory incubations, SOM physical fractionation) and field experiments for a better understanding of the way these eco-units will respond to global change.

4. Conclusions

Rock-Eval pyrolysis seems to be an exhaustive method, providing valuable information about quantity, elemental composition, and thermostability of SOM in an easy, rapid and inexpensive way. The present RE approach allowed an accurate quantitation of soil C content, even in calcareous soils. In addition, the hydrogen and oxygen indices provided relevant insights on SOM chemistry. The technique revealed specific SOM chemical fingerprints for soils from different eco-units, reflecting the heterogeneity of SOM composition and maturation processes in this landscape mosaics. We especially noted the high lability of SOM (potentially easily decomposable) in mountain ridge soils and sheepfold areas contrasting with the apparent high maturity of SOM in Cambisols. Lastly, new indices of thermostability, established on the shape of the S2 pyrogram of RE pyrolysis, have been used to consider three C pools (labile, intermediate and passive) and assess the vulnerability of C stocks. We argue that RE pyrolysis enables the identification of a ‘thermostable’ fraction (intermediate and passive C pools), revealing several mechanisms of SOM stabilization: (i)

biochemical recalcitrance, (ii) physical stabilization by adsorption onto clays, retention by the mineral matrix, and (iii) to a certain extent, protection through spatial inaccessibility by inclusion into aggregates (von Lutzow et al., 2006; Trumbore, 2009). Acidic grasslands, bushy facies and alpine meadows were eco-units showing the highest thermostability, probably through a greater organo-mineral association and aggregation, while coniferous forests, mountain ridges and sheepfold areas soils exhibited a significantly lower thermostability (i.e. a higher labile SOC pool, more vulnerable to disturbance such as climatic modifications). In addition, we found that the persistence of SOM may depend not only on its chemistry or biogeochemical stability, but also on local environmental and edaphic factors such as climatic conditions or pH, especially for high altitude soils. This underlines the importance of considering climatic factors and biotic suppression as a fourth important SOM stabilization mechanism in mountain areas. We conclude that the Rock–Eval method is particularly appropriate for landscape scale studies or routine analysis, and could become a standardized proxy for soil C vulnerability assessment. This study also suggests the need for further investigations with coupling of RE pyrolysis to other analytical techniques (solid state NMR spectroscopy, FTIR spectroscopy, fractionation procedures). These combined techniques would foster a better understanding of the complexity and variability of SOC patterns in these mountain ecosystems.

Acknowledgements

This study was conducted on the 'Zone Atelier Alpes' (ZAA) Vercors site, included in the Long Term Ecological Research (LTER) Network. We would like to acknowledge the Rhône-Alpes region for funding this project. We thank the ZAA, the 'Réserve Naturelle des Hauts Plateaux' du and the 'Parc Naturel Régional du Vercors' for their support of our research. We also want to express our great gratitude to Dr. Jean-Robert Disnar (ISTO Orléans) for his help with the Rock–Eval analysis, data acquisition, and his valuable advice. We thank all of the people who helped with the field work, and Allison Sanders for her English revision help. Finally, we are grateful to editors and the two reviewers, Alain Plante and Neal Gupta, whose comments have substantially improved the manuscript.

Appendix A. Supplementary material

The individual basic characteristics, C stocks and Rock–Eval parameters of the 109 topsoils (0–10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) accompanies. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.10.008>.

Associate Editor—Ken Peters

References

- Allewell, C., Bebi, P., 2010. Forest development in the European Alps and potential consequences on hydrological regime. In: Bredemeier, M. et al. (Eds.), Forest Management and the Water Cycle: An Ecosystem-Based Approach. Ecological Studies, vol. 212, pp. 111–126.
- Balaria, A., Johnson, C.E., Xu, Z., 2009. Molecular-scale characterization of hot-water-extractable organic matter in organic horizons of a forest soil. Soil Science Society of America Journal 73, 812.
- Becker, A., Körner, C., Brun, J., Guisan, A., Tappeiner, U., 2007. Ecological and land use studies along elevational gradients. Mountain Research and Development 27, 58–65.
- Bigot, S., Rome, S., Biron, R., Laurent, J.-P., Lebel, T., Dedieu, J.-P., 2010. Geophysical Measures on a Grassland of the High Plateaus in the Vercors Mountain (French Prealps): Analysis of the Local and Regional Hydroclimatic Variations. Geophysical Research Abstracts, Vienne: Autriche.
- Blake, G.R., Hartge, K.H., 1986. Bulk density. In: Klute, A. (Ed.), Methods of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Madison, WI, pp. 363–375.
- Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J., 2010. Litter quality and pH are strong drivers of carbon turnover and distribution in alpine grassland soils. Biogeochemistry Discussions 7, 6207–6242.
- Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J., 2011. Alpine grassland soils contain large proportion of labile carbon but indicate long turnover times. Biogeochemistry 8, 1911–1923.
- Calvet, R., 2003. Le Sol: Propriétés et Fonctions. Edition France Agricole et Dunod, Paris. Tome 1&2, 235 p.
- Carrie, J., Sanei, H., Stern, G., 2012. Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. Organic Geochemistry 46, 38–53.
- Cécillon, L., Certini, G., Lange, H., Forte, C., Strand, L.T., 2012. Spectral fingerprinting of soil organic matter composition. Organic Geochemistry 46, 127–136.
- Chapin, F.S.I., Jorgenson, M., Kielland, K., Kofinas, G., Turetsky, M., Yarie, J., Lloyd, A., Taylor, D., McGuire, A., Ruess, R., Hollingsworth, T., Mack, M., Johnstone, J., Kasischke, E., Euskirchen, E., Jones, J., 2010. Resilience of Alaska's boreal forest to climatic change. Canadian Journal of Forest Research 40, 1360–1370.
- Chefetz, B., Hatcher, P.G., Hadar, Y., Chen, Y., 1996. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. Journal of Environmental Quality 25, 776–785.
- Cotrufo, M.F., Conant, R.T., Paustian, K., 2011. Soil organic matter dynamics: land use, management and global change. Plant and Soil 338, 1–3.
- Dec, J., Haider, K., Bollag, J.-M., 2001. Decarboxylation and demethoxylation of naturally occurring phenols during coupling reactions and polymerization. Soil Science 166, 660–671.
- Derenne, S., Knicker, H., 2000. Chemical structure and preservation processes of organic matter in soils and sediments. Organic Geochemistry 31, 607–744.
- Dick, D.P., Benvenuti Leite, S., Dalmolin, R.S.D., Cesar Almeida, H., Knicker, H., 2011. Pinus afforestation in South Brazilian highlands: soil chemical attributes and organic matter composition. Soils and Plant, Nutrition 68.
- Dick, D.P., Knicker, H., Ávila, L.G., In da Jr., A.V., Giasson, E., Bissani, C., 2006. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil. Organic Geochemistry 37, 1537–1545.
- Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Bichet, V., Campy, M., Guillet, B., 1998. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a post detrital organic supply (Chailloux lake, France). Earth Surface Processes and Landforms 23, 1057–1069.
- Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebagn, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock–Eval pyrolysis: scope and limitations. Organic Geochemistry 34, 327–343.
- Duchaufour, P., 1977. Pédologie. 1. Pédogénèse et Classification, Tome 1, 477 p.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Revue de l'Institut Français du Pétrole 32, 23–42.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock–Eval et ses applications. 2ème partie. Revue de l'Institut Français du Pétrole 40, 755–784.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock–Eval et ses applications. 1ère partie. Revue de l'Institut Français du Pétrole 40, 563–579.
- Eswaran, H., Reich, P.F., Kimble, J.M., Beinroth, F.H., Padmanabhan, E.M.P., 2000. Global carbon stocks. In: Lal, R., Kimble, J.M., Eswaran, H., Stewart, B.A. (Eds.), Global Change and Pedogenic Carbonate. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 15–25.
- Falson, G., Celi, L., Caimi, A., Simonov, G., Bonifacio, E., 2012. The effect of clear cutting on podzolisation and soil carbon dynamics in boreal forests (Middle Taiga zone, Russia). Geoderma 177–178, 27–38.
- FAO/IUSS/ISRIC, 2006. W.R.B. (World Reference Base for Soil Resources), Rapport F.A.O. No. 103, Rome.
- Feller, C., Brossard, M., Chen, Y., Landa, E.R., Trichet, J., 2010. Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20th century: a retrospective look from the International Humic Substances Society view. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 35, 903–912.
- Ganjegunte, G., Vance, F., Preston, C., Schuman, C., Ingram, L., Stahl, P., Welker, J., 2005. Soil organic carbon composition in a northern mixed-grass prairie: effects of grazing. Soil Science Society of America Journal 69, 1746–1756.
- García-Pausas, J., Casals, P., Camarero, L., Huguet, C., Teresa Sebastia, M., Thompson, R., Romanyà, J., 2007. Soil organic carbon storage in mountain grasslands of the Pyrenees: effects of climate and topography. Biogeochemistry 82, 279–289.
- Gobat, J., Aragno, M., Matthey, W., 2010. Le Sol Vivant: Bases de Pédologie, Biologie des Sols. Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 3ème éd., 817 p.
- Gogo, S., Laggoun-Défarge, F., Delarue, F., Lottier, N., 2010. Invasion of a Sphagnum-peatland by *Betula* spp and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implications for carbon and nutrient cycling. Biogeochemistry 106, 53–69.
- Grosse, G., Harden, J., Turetsky, M., McGuire, A.D., Camill, P., Tarnocai, C., Froking, S., Schuur, E.a.G., Jorgenson, T., Marchenko, S., Romanovsky, V., Wickland, K.P., French, N., Waldrop, M., Bourgeau-Chavez, L., Striegl, R.G., 2011. Vulnerability of high-latitude soil organic carbon in North America to disturbance. Journal of Geophysical Research 116, 1–23.
- Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó, C., Brukner-Wein, A., 2006. Heterogeneous organic matter from the surface horizon of a temperate zone marsh. Organic Geochemistry 37, 1931–1942.
- Jobbagy, E.G., Jackson, R.B., 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. Ecological Applications 10, 423–436.
- Katz, B.J., 1983. Limitations of "Rock–Eval" pyrolysis for typing organic matter. Organic Geochemistry 4, 195–199.

- Kelleher, B.P., Simpson, A.J., 2006. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? *Environmental Science & Technology* 40, 4605–4611.
- Klavins, M., Sire, J., Purmalis, O., Melecs, V., 2008. Approaches to estimating humification indicators for peat. *Mires and Peat* 3, 15p.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 53, 421–437.
- Lee, H.-T., 2011. Analysis and characterization of samples from sedimentary strata with correlations to indicate the potential for hydrocarbons. *Environmental Earth Sciences* 64, 1713–1728.
- Leifeld, J., Zimmermann, M., Fuhrer, J., Conen, F., 2009. Storage and turnover of carbon in grassland soils along an elevation gradient in the Swiss Alps. *Global Change Biology* 15, 668–679.
- Messerli, B., Ives, J., 1997. *Mountains of the World. A Global Priority*. Parthenon, New York, London, 495p.
- Muhr, J., Borken, W., 2009. Delayed recovery of soil respiration after wetting of dry soil further reduces C losses from a Norway spruce forest soil. *Journal of Geophysical Research* 114.
- Noël, H., 2001. Caractérisation et calibration des flux organiques sédimentaires dérivant du bassin versant et de la production aquatique (Annecy, le Petit Lac) – Rôles respectifs de l'Homme et du Climat sur l'évolution des flux organiques au cours des 6000 dernières ann. PhD, Université d'Orléans, 279 p.
- Plante, A.F., Fernández, J.M., Leifeld, J., 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* 153, 1–10.
- Plante, A.F., Fernández, J.M., Haddix, M.L., Steinweg, J.M., Conant, R.T., 2011. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 1051–1058.
- Poot, A., Quik, J.T.K., Veld, H., Koelmans, A., 2009. Quantification methods of black carbon: comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of Chromatography A* 1216, 613–622.
- Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., 2006. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences* 3, 397–420.
- R Development Core Team, 2008. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <<http://www.R-project.org>>.
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D.A.C., Nannipieri, P., Rasse, D.P., Weiner, S., Trumbore, S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49–56.
- Schrumpf, M., Schulze, E.D., Kaiser, K., Schumacher, J., 2011. How accurately can soil organic carbon stocks and stock changes be quantified by soil inventories? *Biogeosciences* 8, 1193–1212.
- Schulten, H.-R., Leinweber, P., 1993. Influence of the mineral matrix on the formation and molecular composition of soil organic matter in a long-term, agricultural experiment. *Biogeochemistry* 22, 1–22.
- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, A., 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by “Rock-Eval pyrolysis”: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57, 344–355.
- Six, J., Conant, R.T., Paul, E.A., Paustian, K., 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* 241, 155–176.
- Sjögersten-Turner, S., Alewell, C., Cécillon, L., Hagedorn, F., Jandl, R., Leifeld, J., Martinsen, V., Schindlbacher, A., Sebastià, M.-T., Van Mieghroet, H., 2011. Mountain soils in a changing climate; vulnerability of carbon stocks and ecosystem feedbacks. In: Jandl, R. et al. (Eds.), *Soil Carbon in Sensitive European Ecosystems: From Science to Land Management*. Wiley-Blackwell, Oxford, pp. 118–148.
- Solomon, D., Lehmann, J., Kinyangi, J., Amelung, W., Lobe, I., Pell, A., Riha, S., Ngoze, S., Verchot, L., Mbugua, D., Skjemstad, J., Schafer, T., 2007. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems. *Global Change Biology* 13, 511–530.
- StatSoft, 2008. *STATISTICA (Data Analysis Software System)*, Version 8.0. StatSoft, Tulsa. Maisons-Alfort, France.
- Torn, M.S., Swanston, C.W., Castanha, C., Trumbore, S.E., 2009. Storage and turnover of organic matter in soil. In: Senesi, N., Xing, B., Huang, P.M. (Eds.), *Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental System*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 215–269.
- Trumbore, S., 2009. Radiocarbon and soil carbon dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 37, 47–66.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* 38, 719–833.
- Véron, F., Bornard, A., Bernard Brunet, C., Bernard Brunet, J., Favier, G., Dorée, A., 2004. Dynamiques respectives des pelouses et de la pinède de Pins à crochets (*Pinus uncinata* Miler ex Mirbel in Buffon) sous l'influence du pâturage ovin. Conséquences pour la gestion de la biodiversité dans la réserve naturelle des Hauts-Plateaux du Vercors. Rapport d'étude MEED/Irstea (Cemagref), 157 p.
- Visser, S.A., 1983. Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material. *Environmental Science & Technology* 17, 412–417.
- von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., 2010. Response to the concept paper: “What is recalcitrant soil organic matter?” by Markus Kleber. *Environmental Chemistry* 7, 333–335.
- von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science* 57, 426–445.
- Wagai, R., Mayer, L.M., Kitayama, K., Knicker, H., 2008. Climate and parent material control on soil organic matter storage, dynamics, and partitioning into physical fractions in undisturbed tropical forest soils. *Geoderma* 147, 23–33.
- Zech, W., Senesi, N., Guggenberger, G., Kaiser, K., Lehmann, J., Miano, T.M., Miltner, A., Schroth, G., 1997. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma* 79, 117–161.

I. 3. Principales avancées

- La pyrolyse Rock-Eval se révèle être une méthode exhaustive pour les inventaires de COS : après un premier effort de calibration des mesures, elle permet une prédiction fiable de teneurs en COS, même en contexte calcaire ; elle apporte des informations relatives à la composition élémentaire du COS ainsi qu'une signature chimique globale de la MOS ; enfin, elle permet d'évaluer la stabilité thermique du COS et d'isoler des pools fonctionnels de COS prenant en compte les principaux mécanismes de stabilisation chimique et physique.
- Ces mesures sont réalisées sans prétraitements ni nécessité de manipulations longues et coûteuses. La pyrolyse Rock-Eval constitue ainsi une « méthode proxy » simple, abordable et appropriée pour les inventaires de COS ou l'évaluation de la vulnérabilité du COS à l'échelle du paysage.
- Les stocks moyens de COS à l'échelle de la RNHPV sont extrêmement importants, de l'ordre de 6 kg Corg.m^{-2} (60 T.ha^{-1}) dans les 10 premiers centimètres du sol, avec des concentrations en COS de l'ordre de 20% (200 g.kg^{-1} sol). De telles quantités de C soulèvent d'autant plus l'importance des recherches sur leur devenir (c.à.d. leur persistance dans le sol et leur vulnérabilité potentielle).
- Le COS des prairies acides, des pelouses alpines et des landes à genévriers présentent la plus grande stabilité thermique, probablement liée à des processus d'agrégation et d'associations organo-minérales plus poussés (pédogenèse avancée). Le COS des forêts de conifères, des crêtes d'altitude et des parcs de nuit présentent la plus faible thermostabilité (fort pourcentage de C thermolabile) vraisemblablement liée à des processus de stabilisation physique entravés pour les deux premières éco-unités. Ces résultats nous informent sur la forte vulnérabilité de ces milieux et de leur COS aux changements climatiques actuels et à venir.
- Les fortes accumulations de C labile dans ces sols suggèrent que la persistance de la MOS en montagne ne dépend pas seulement de sa structure chimique ou de sa stabilité, mais également de facteurs climatiques et édaphiques, particulièrement pour les sols de crêtes.

Les résultats et les perspectives de cette étude seront discutés dans le chapitre 4.

II. Comparaison de la pyrolyse Rock-Eval et du fractionnement granulodensimétrique de la MOS pour l'estimation des pools de carbone à l'échelle de la RNHPV

II.1. Contexte général et objectifs

Notre première étude a démontré l'efficacité de la pyrolyse Rock-Eval pour évaluer la chimie globale et la stabilité biogéochimique du COS à l'échelle du paysage (Saenger et al., 2013). Cet outil nous a permis de distinguer trois pools fonctionnels de COS au sein du stock total de MOS, sur un ensemble de 109 échantillons de sol de la RNHPV : un pool "thermolabile" et deux pools "thermostable" (intermédiaire et passif). Nous supposons que ces trois pools correspondent aux trois compartiments cinétiques de COS, classiquement établis par fractionnement physique, et caractérisés par leur temps de résidence estimés dans le sol (pools labile, intermédiaire et passif; Von Lützow et al., 2007). Toutefois, la pyrolyse Rock-Eval n'a jamais été comparée à des méthodes établies et couramment utilisées pour estimer la dynamique de la MOS.

Par ailleurs, nous avons vu que les sols de la RNHPV constituaient d'immenses réservoirs de COS, avec une proportion de C thermolabile non négligeable qui leur confère une vulnérabilité potentielle aux changements climatiques ou changements d'usage (Saenger et al., 2013). Ces résultats demandent à être confirmés par d'autres approches et approfondis. Le couplage de différentes méthodes analytiques pourrait apporter des informations nouvelles et permettre d'accéder à différents angles de compréhension de la chimie et de la stabilisation du CO dans ces sols.

Les objectifs de cette seconde étude sont les suivants :

- (1) Nous nous attacherons à caractériser la dynamique du COS sur un ensemble de 58 placettes répartis sur 7 éco-unités de la RNHPV, par la méthode de fractionnement granulodensimétrique, largement utilisée et désormais standardisée en France (NF X 31-516, 2007).

- (2) Nous comparerons les pools de COS obtenus par fractionnement avec ceux précédemment établis par pyrolyse Rock-Eval (Saenger et al., 2013).
- (3) Enfin, la structure chimique de certaines fractions granulodensimétriques sera explorée par l'outil Rock Eval.

Nous discuterons de connaissances apportées par le couplage et la comparaison de ces deux méthodes sur la chimie et la stabilité des pools de COS.

II. 2. Contribution scientifique

Cette étude a fait l'objet de l'article suivant :

Saenger, A., Cécillon, L., Poulénard, J., Bureau, F., De Daniéli, S., Brun, J.-J. Comparing physical fractionation with Rock-Eval pyrolysis to survey carbon pools of mountain soils.

Soumis à European Journal of Soil Science.

Annexes 4, 5 et 6

Comparing physical fractionation with Rock-Eval pyrolysis to survey carbon pools of mountain soils

A. SAENGER^a, L. CECILLON^a, J. POULENARD^b, F. BUREAU^c, S. DE DANIELI^a, J.-J. BRUN^a

^aIrstea, UR EMGR Ecosystèmes Montagnards, 2 rue de la Papeterie - BP 76, F-38402 Saint-Martin-d'Hères, France, ^bLaboratoire EDYTEM, UMR CNRS 5204, Université de Savoie, F-73376 Le Bourget du Lac Cedex, France, ^cLaboratoire d'Ecologie, EA 1293 ECODIV, UFR Sciences et Techniques, Université de Rouen, F-76821 Mont Saint Aignan Cedex, France.

Correspondence: A. Saenger. E-mail: anais.saenger@gmail.com

Summary

Accurate studies of soil organic carbon (SOC) pools with contrasted turnover times are essential to evaluate the vulnerability of SOC stocks in the face of global changes. To obtain this information in heterogeneous landscapes such as mountain areas, there is an urgent need for fast and reliable methods for assessing SOC biogeochemical stability. Recently, Saenger et al. [Saenger A, Cécillon L, Sebag D, Brun JJ, 2013. Soil organic carbon quantity, chemistry, and thermal stability in a mountainous landscape: a Rock-Eval pyrolysis survey. *Organic Geochemistry* 54: 101-114] showed that Rock-Eval (RE) pyrolysis enables a fast quantification of three SOC pools with different thermostability.

The aim of this study was to compare RE pyrolysis with a normalized SOC physical fractionation method for the landscape-scale characterization of SOC pools in a mountainous area of the calcareous French Alps. The physical fractionation revealed large quantities of particulate organic matter (POM, i.e. labile SOC) for all samples, suggesting a high overall vulnerability of mountain SOC stocks to environmental changes. Organic C stocks of mountain ridges topsoils (0-10 cm) may be the most vulnerable with ca. 76% consisting of POM, while alpine and subalpine grasslands developed on Cambisols presented more stabilized forms of SOC (ca. 64% of SOC stocks being associated to minerals, MaOM fraction). Based on SOC thermostability, RE pyrolysis gave results similar to the physical fractionation method for the identification of the dominant SOC pools (labile vs. stable). However, some discrepancies between the two techniques were observed for the absolute quantification of SOC pools, with slightly higher correlations between the physically and thermally derived stable SOC pool than for the labile pool ($R^2 = 0.59$ and 0.50 , respectively). Additionally, RE pyrolysis provided information on the hydrocarbon chemistry of SOC pools, suggesting a greater maturity of SOC in the MaOM than in the POM fractions. Overall, this study confirms that RE pyrolysis could become a standardized proxy for surveying SOC pools at the landscape-scale, although it will require further comparison with other methods on several soil and land-use types.

Keywords: Particle size and density fractionation; Rock-Eval pyrolysis; Mountain soils; Soil organic matter (SOM); Soil organic carbon (SOC) pools; SOC biogeochemical stability; SOC vulnerability; Chemistry of SOC pools

Introduction

Comprising more than 60% of the terrestrial carbon (C) pool, soil organic matter (SOM) is a key determinant of the global C cycle. The high uncertainty on the vulnerability of SOM stocks to global change raises questions on the sink/source net character of soils for atmospheric carbon in the 21st century (Reth et al., 2009; Grosse et al., 2011; Schmidt et al., 2011). In mountain soils, C stocks represent a major SOM pool that can be of the same magnitude as boreal and tundra soils (Jobbagy and Jackson, 2000). Yet, carbon stocks of mountain soils may be particularly vulnerable to the strong modifications of land use and climate already occurring in those areas, that could affect their biogeochemical stability (i.e. their persistence in mountain ecosystems; Plante et al., 2011; Schmidt et al., 2011). To date, most studies on soil organic carbon (SOC) in mountain soils have addressed C stocks rather than the biogeochemical stability of these stocks (Sjögersten-Turner et al., 2011). Soil C surveys in mountain regions should now go a step further and include basic information on the biogeochemical stability of SOC, such as an estimation of its mean turnover rate and/or its sensitivity to current and future environmental changes (Messerli and Ives, 1997; Schmidt et al., 2011; Saenger et al., 2013).

Physical fractionation is a routinely used method to roughly estimate the turnover of organic matter in soils (Feller, 1979; Balesdent et al., 1991; Christensen, 2001; von Lützow et al., 2007). The underlying concept is based on the assumption that the spatial arrangement of soil particles play a key role in SOM turnover (von Lützow et al., 2007). Multiple physical fractionation techniques have been proposed, most of them isolating three functional SOM pools with different turnover rates (Parton et al., 1993; Balesdent, 1996; NF X31-516; 2007): (i) a labile pool and an intermediate pool of particular organic matter (i.e. easily decomposable) consisting in coarse (2000-200 μm) and fine (200-50 μm) sand size SOM fractions, with respective mean turnover rates of 2 year to 5 years, and of 10 to 20 years, as well as (ii) a passive SOM pool (mean turnover rate generally exceeding 50 years) associated to the silt-clay size soil fraction (< 50 μm). Silt and clay sized mineral particles provide a broad specific surface area and a great number of reactive sites where SOM can be sorbed by strong ligand and polyvalent cation bridges protecting SOM from microbial degradation (Sposito et al., 1999). To cope with the multiplicity of existing soil physical fractionation techniques, an important effort of standardization has been done in France with the

recent delivery of a standardized method based on particle size and density (PSD) separation isolating the three above-mentioned C pools (NF X31-516, 2007). However, all physical fractionation methods are extremely time-consuming, and therefore not adapted for surveying C pools at the landscape scale in heterogeneous areas such as mountains. New techniques allowing a reliable assessment of C pools, with a fast, easy, and affordable handling of important sets of samples are needed.

In a recent study, Saenger and colleagues (2013) proposed Rock-Eval (RE) pyrolysis as a proxy technique to assess the biogeochemical stability of SOC at the landscape scale. This technique consists of a thermal cracking of SOM and the subsequent analysis of evolved gas, which provide valuable information on bulk SOM chemistry and thermostability (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006; Saenger et al., 2013). Using RE pyrolysis, they derived three SOC pools with specific thermostability for a range of 109 soils across a mountainous landscape in the French calcareous Alps: a “thermolabile” pool and two “thermostable” C pools. These pools were assumed to simulate the three SOC pools commonly defined in the literature according to their turnover rates, using various soil fractionation procedures such as PSD fractionation (labile, intermediate and passive SOC pools; von Lützow et al., 2007; Saenger et al., 2013). However, the use of thermal analyses such as RE pyrolysis to assess SOM biogeochemical stability is based on the assumption that SOM thermostability is a correct proxy for its resistance to microbial decomposition. Plante et al. (2011) recently showed that SOM thermostability (as assessed from thermogravimetry, TG a technique which records mass changes of SOM as a function of temperature) was related to its biological stability (as assessed from long term soil incubation), even if soil mineral components could alter the measured thermostability. RE pyrolysis has the advantage over TG to be rather free from direct interfering signal of the mineral matrix (potential dewatering of clays and minerals) and to provide supplementary information on bulk SOM chemistry (Saenger et al., 2013). However, RE pyrolysis has never been compared to well-established techniques for quantifying the main C pools in soils.

The objectives of this study were (i) to quantify the three main SOC pools in a mountainous landscape of the calcareous French Prealps by the normalized PSD fractionation method NF X31-516, (ii) to compare the SOC pools obtained by PSD fractionation with those derived from RE

pyrolysis recently presented in Saenger et al. (2013) and (iii) to get insights into the chemistry of PSD derived SOC pools using RE pyrolysis. Using this information, we tried to infer the main mechanisms of SOC stabilization across this mountainous landscape and discuss the vulnerability of its SOC stocks to the ongoing environmental changes.

Materials and methods

Study area

The study was conducted in the Vercors High Plateaus Natural Reserve (VHPNR), a protected mountainous area that is part of the French long-term ecological research site “Zone Atelier Alpes” (LTER-ZAA; CNRS-Irstea). The VHPNR is located in the Vercors massif (French calcareous Prealps; 5°42′–5° 53 ′N, 44° 97–44 ° 71E). This area is the largest natural reserve of France, covering 17,000 ha and extending 30 km along a north-south axis. The altitude ranges from 1,300 m to 2,340 m above sea level (a.s.l.). Mean annual temperatures are +4.7°C, with mean seasonal temperatures ranging from -2.3°C in winter to +12.1°C in summer. Rainfall is regularly distributed throughout the year, but is more abundant in the central area of the VHPNR (mean annual precipitation of 1,552 mm) than the northern (1,171 mm) and the southern part (811 mm). In winter, the snow cover usually persists from November until the end of May, with a great variability of snow coverage and thickness depending on local geomorphology and altitude (Bigot et al., 2010). The vegetation of VHPNR ranges from mixed forests (mountain stage; 900 m to 1,500 m a.s.l.) to coniferous forests and subalpine grasslands (subalpine stage; 1,500 m to 1,900 m a.s.l.), and alpine meadows (alpine stage; above 1,900 m a.s.l.). Soils of the VHPNR developed on Urgonian Limestones and are generally neutral or basic. They comprise humiferous and very shallow Cambisols, Leptosols and Umbrisols (FAO/IUSS/ISRIC, 2006). Detailed information on vegetation and soil types of the study area are provided in Table 1. The only economic activities within the VHPNR are logging (low-intensity) and extensive sheep grazing.

Soil sampling strategy

For this study, seven eco-units, defined according to the main types of vegetation (based on the analysis of vegetation maps; Véron et al., 2004), altitude and land-use were selected in the VHPNR.

The seven eco-units included: (1) sheepfold areas, (2) coniferous forests (mountain and subalpine stages), (3) xeric calcareous grasslands, (4) mesic calcareous grasslands (5) acidic grasslands, (6) alpine meadows, and (7) mountain ridges (see Table 1 for detailed information on vegetation and soil types of each eco-unit). A subset of 51 out of 109 soil profiles from the study of Saenger et al. (2013) plus seven additional new soil profiles were used for this work. All 58 soil profiles were selected based on a stratified random sampling in summers 2009 and 2010. From 2 to 21 sites per eco-unit were selected depending on its importance in the VHPNR. In each sampling site, we established a 4 × 4 m plot for soil sampling. Each soil sample is a composite of 8-10 subsamples taken randomly from each plot. Topsoil (0-10 cm) material was collected from the A or Ah horizon (organo-mineral layer). We only focus on this layer since topsoil is known for its propensity to mobilize significant amounts of C under land use or climate changes, and because soil is generally shallow throughout the VHPNR (less than 20 cm on average). The litter layer, when it was present, was removed prior to sampling. The soil samples were sieved (< 2 mm) on the field and visible roots and animals were removed. Soil samples were then stored at 4°C until analysis.

Basic soil characteristics

Basic properties of the 58 bulk soil samples were analyzed using standardized methods (Table 1). Soil pH (in water) was determined on air-dried samples in a 1:5 soil–water suspension using a glass electrode, according to NF ISO 10390. Soil organic carbon (SOC) was measured by dry combustion after decarbonation using a N/C-Analyzer (Thermo Scientific, FLASH 2000 NC Analyzer), according to NF ISO 10694. The bulk density (BD) of the surface soil (2.5-7.5 cm) was determined by the core method (Blake and Hartge, 1986), taking into account the stoniness. The particle-size distribution was determined by wet sieving and sedimentation using the Robinson pipette method, according to NF X31-107. The C stocks of the bulk soil ($\text{g SOC}\cdot\text{m}^{-2}$, in the 0-10 cm) are estimated based on SOC concentration from N/C-Analyzer, the bulk density and the depth as follow:

$$C\ stock_{bulk\ soil} = C\ concentration_{bulk\ soil} \times BD \times depth \times 1000$$

where SOC stock is given in $\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}$, C concentration is in $\text{gC}\cdot\text{kg}^{-1}$, BD is in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and depth is in m, taking into account the stoniness correction (%).

Particle size and density fractionation procedure

The 58 bulk soil samples were subjected to the standardized soil PSD fractionation method NF X31-516 (2007; Fig. 1), which is adapted from the PSD fractionation methods proposed by Feller (1979) and Balesdent et al. (1991). The fractionation steps and the general principle are the following: 30g of sieved (< 2 mm) and oven-dried (50°C) soil were first placed in 125 ml of hexametaphosphate sodium (0.5%) and shaken with a rotator agitator (REAX 2, Heidolph Instrument, Schwabach, Germany) with 20 glass beads (2 mm diameter) for 16 hours, at an approximate speed of 50 rev / min, causing the mechanical rupture of soil macroaggregates. Then, we separated the coarse sand fraction (2000-200 µm) and the fine sand fraction (200-50 µm) by successive sieving (Fig. 1). We isolated the particulate organic matter from the sand by flotation in water (i.e. the light fraction). We obtained (i) a coarse POM fraction (cPOM) associated to coarse sand, and (ii) a fine POM fraction (fPOM) associated to fine sand. Finally, a mineral associated organic matter fraction (MaOM, < 50 µm, associated to silt and clay sized particles) was flocculated and collected using 1g/L of CaCl₂ (Fig. 1). The granulometry of our soil samples revealed a larger proportion of fine silts (< 20 µm) and clays particles than coarse silts (75 ± 9 % of fine silts/total silts, on average, data not shown); thus, MaOM can be mainly considered here as SOM associated to very fine soil particles. The water-soluble fraction of SOM during fractionation was discarded.

The POM and MaOM fractions obtained were then dried at 50°C, weighed, and crushed (0.25 mm). For 65 out of the 174 PSD fractions, organic C concentrations were determined by combustion after decarbonation using the same procedure than for bulk soil (see above). Organic C concentrations of the remaining PSD fractions were determined using diamond attenuated total reflectance mid infrared spectroscopy (MIRS-ATR), in order to reduce the cost of analysis. Briefly, the 174 oven-dried and crushed soil fractions were scanned using a Nicolet iS10 FT-IR spectrometer (Thermo Scientific) over the spectral range 4000-500 cm⁻¹, using a spectral resolution of 8 cm⁻¹ and 16 scans per sample. Organic C content was then predicted using a partial least squares regression (PLSR) model built with 196 bulk soils and soil fractions from the Vercors massif (data not shown), and additionally spiked with 38 soil fractions (POM and MaOM) out of the 65 measured with the reference method in this study (NF ISO 10694; see above). The validation of the PLSR model on the remaining 27 POM and MaOM fractions with reference organic C

content yielded the following performance statistics: $R^2 = 0.99$; root mean square error of prediction = $16.8 \text{ gSOC kg}^{-1}$; ratio of performance to deviation = 7.1; ratio of performance to inter-quartile distance = 12.1; bias = $-3.6 \text{ gSOC kg}^{-1}$).

To facilitate the comparison of SOC concentrations in particle size and density fractions, and eliminate the effects of differences in the OM content of soils, we calculated the C enrichment factor (E_c) for each size class (Christensen, 1992; Table 2) as follows:

$$E_c = C \text{ concentration of the fraction} / C \text{ concentration of bulk soil}$$

where C concentrations are given in gSOC.g^{-1} fraction, and in gSOC.g^{-1} dry soil, respectively.

Besides, based on the bulk soil density and stoniness known for each sample, we estimated the C stocks of the three SOC fractions (g SOC.m^{-2} , in the 0-10 cm, Fig.1a, Table 2) as follows:

$$C \text{ stock}_{\text{fraction}} = C \text{ stock}_{\text{soil}} \times \text{proportion of the fraction}$$

where SOC stocks are given in gSOC.m^{-2} (0-10 cm, taking into account the stoniness correction), and proportion of the fraction relative to the whole soil is in %.

According to NF X31-516 (2007) mean age of SOC in cPOM, fPOM and MaOM are respectively 2 to 5, 10 to 20 and > 50 years (as determined in temperate croplands). Indeed, Buyanovsky et al. (1994) studied the dynamics of degradation of different PSD fractions and showed that the residence time of SOM increases as the size of fractions decreases. This result was confirmed by various methods (^{14}C dating, Paul et al., 1997 and isotopic labeling, Balesdent et al., 1988; Roscoe et al., 2001). Accordingly, many studies present cPOM as an active pool, consisting of fresh MO, with a general turnover rate of 1 to a few years, fPOM as an intermediate pool with a general turnover rate of 10 years to several decades, and MaOM as a passive pool with a general turnover rate that exceeds 50 years up to several century, wherein the MOS is physically and/or chemically protected from degradation (e.g. Balesdent et al., 1988; Kögel-Knabner and Kleber, 2011). However, Budge and colleagues (2011) recently showed turnover times up to 90 years for POM in Alpine grassland soils. These results underline the potential discrepancies between C pools determined by the PSD method and actual turnover times of SOC in cold ecosystems.

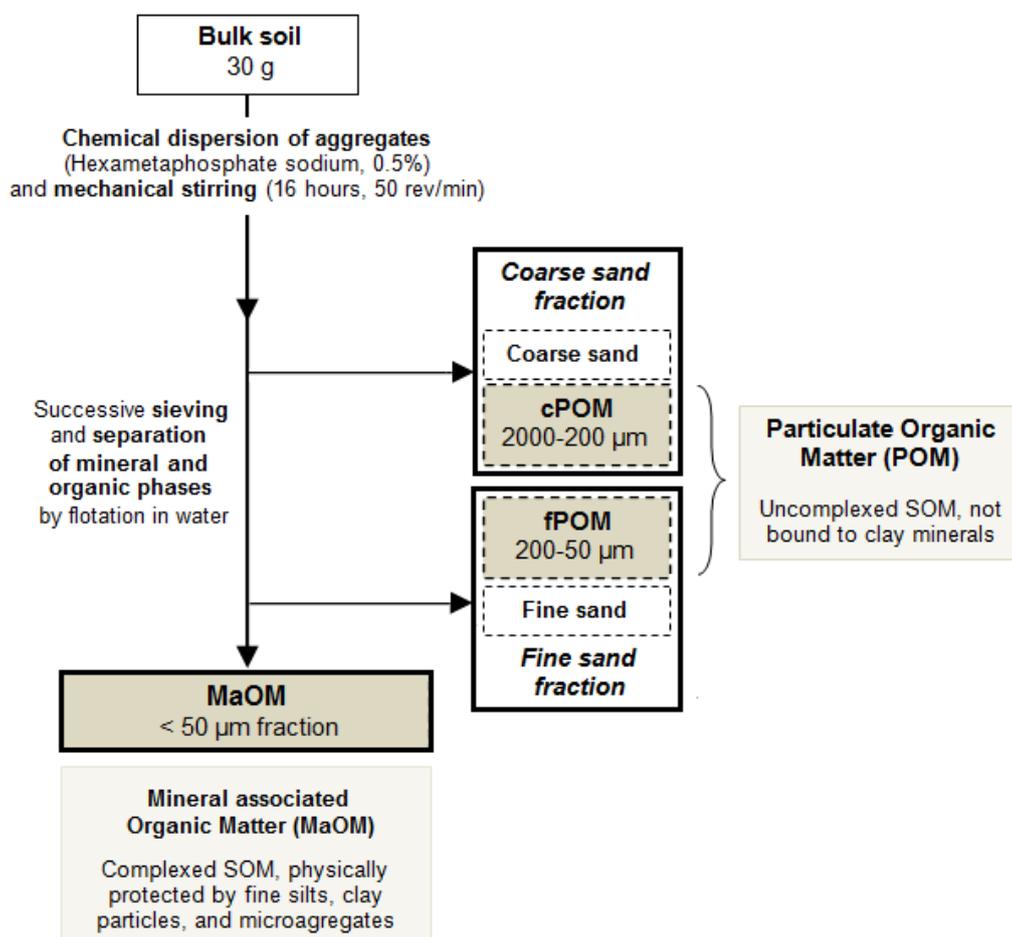


Fig.1. Scheme of the standardized soil PSD fractionation method NF X31-516 (2007)

Abbreviation: PSD = particle size and density

Rock-Eval pyrolysis

RE pyrolysis analyses were performed on 51 bulk soils (data from Saenger et al., 2013), and additionally on the three PSD fractions of 13 soil samples (i.e. a total of 39 fractions) using a RE6 pyrolyser (“Turbo” model, Vinci Technologies®, France). Bulk soils were sieved (< 2 mm), homogeneously crushed (0.25 mm), oven-dried (50°C), and PSD soil fractions were crushed and oven-dried prior to analysis. There is no need for other pre-treatment (e.g. decarbonation). The RE method consists of a thermal cracking of organic matter involving two successive analytical steps performed with a temperature increase of 30°C min⁻¹ (Fig. 2a). The first step involves a pyrolysis in an oven under an inert atmosphere (N₂) of 30 to 100 mg of sample. The release of pyrolysis effluents over a temperature range of 200–650 °C are measured continuously by a flame ionization detector (FID) for hydrocarbons and an infrared detector (IR) for oxygenated compounds. The

second step consists of the oxidation, under oxygenated atmosphere (air), of the residual carbon over a temperature range of 400°C to 750°C. The process results in the production of five pyrograms which correspond to free hydrocarbons (S1 pyrogram, absent in our study), hydrocarbons (HC; S2 pyrogram), CO₂ and CO (S3 pyrograms) jointly produced during thermal cracking of SOM under N₂ atmosphere, and finally to the CO and CO₂ (S4 and S5 pyrograms) produced in the oxidation cycle. A comprehensive description of the method can be found in Espitalie et al. (1985a,b) and Lafargue et al. (1998).

In this study, we only focused on a few RE parameters (Saenger et al., 2013):

- (i) total organic carbon (TOC_{RE}; g.kg⁻¹), obtained from summing all pyrograms (S1 to S5), and corresponding to the sum of the carbon moieties (HC, CO and CO₂) released during N₂ pyrolysis and the oxidation stage;
- (ii) a detailed analysis of the S2 pyrogram (mg HC. g⁻¹ sample, corresponding to the amount of HC, released during pyrolysis under N₂ atmosphere). The signal of the S2 pyrogram was deconvoluted using Peakfit software (SPSS®), which proceeds to automatic iterations reproducing the best adjustment to the signal (i.e. r² determination coefficient close to 1). Deconvolutions of the S2 pyrogram resulted into five to six Gaussian elementary signals representing the best fit to initial curves (Fig. 2b). These Gaussians, named F1, F2, F3, F4, F5 and F6, presented a specific temperature range that was rather constant for all soil samples of this study. Thus, each Gaussian can be attributed to a particular class of biochemical components, distinguished by its pyrolysis temperature (see also Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006). The relative contribution of each Gaussian to the S2 pyrogram was computed by dividing Gaussian surface areas to the one of the entire S2 pyrogram.
- (ii) Using TOC and the whole or deconvoluted S2 signal, we computed several RE pyrolysis indices linked to SOM bulk chemistry (hydrogen index, HI; see below) and SOM stability (TpS2, C_L and C_i, C_P; see below; Fig. 2b):
 - TpS2, corresponding to the temperature at which the maximal quantity of hydrocarbon is released during pyrolysis (maximum of the S2 pyrogram, in °C).
 - Hydrogen Index (HI; mg HC.g⁻¹ Corg), corresponding to the quantity of HC released relative to TOC (i.e. S2/TOC), and known to correlate with the elemental H/C ratio of the

bulk sample (Espitalié et al., 1977; Vandenbroucke and Largeau, 2007). The standard deviation of RE parameters has been estimated as: HI: $\pm 6\%$; TpS2: $\pm 5^\circ\text{C}$ (Disnar et al., 2003). - ‘ C_L -index’, derived from S2 deconvoluted pyrograms, which evaluates the proportion of the labile C pool (i.e. poorly stabilized SOC, according to Hetényi et al., (2006)) represented by F1 and F2 Gaussians. Thus, C_L is a variant of the R400-index, established by (Disnar et al., 2003), integrating the proportion of the S2 signal approximately below 380°C . C_L -index is calculated as follows:

$$C_L\text{-index} = \frac{F1 + F2}{\sum_{i=1}^{n=6} F_i}$$

With components F1 to F6 obtained from S2 curve deconvolutions.

- ‘ C_i -index’, derived from S2 deconvoluted pyrograms, which evaluates the proportion of intermediate C pool (moderately stabilized SOC) represented by the F3 Gaussian (corresponding approximately to an integration of the S2 signal between 380°C and 450°C), and calculated as follows:

$$C_i\text{-index} = \frac{F3}{\sum_{i=1}^{n=6} F_i}$$

- ‘ C_P -index’, which evaluates the proportion of the highly protected C pool represented by the F4 to F6 Gaussians (corresponding approximately to an integration of the S2 signal above 450°C). This highly protected C pool is stabilized by several processes, such as mineral protection and/or high SOM maturation, according to (Schulten and Leinweber, 1993). C_P -index is calculated as follow:

$$C_P\text{-index} = \frac{F4 + F5 + F6}{\sum_{i=1}^{n=6} F_i}$$

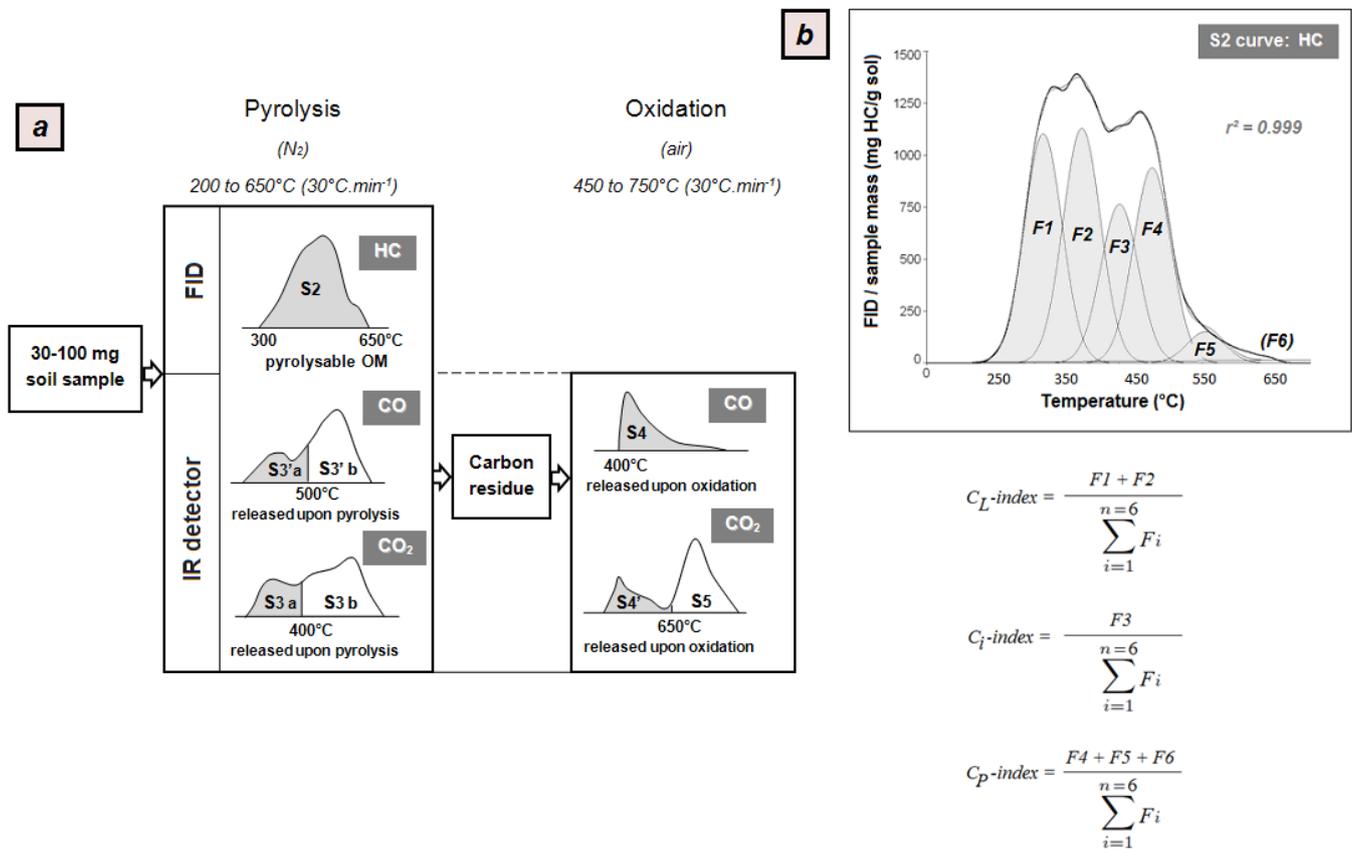


Fig. 2. (a) Main steps and outputs of the Rock-Eval 6 pyrolysis; (b) Example of deconvolution of a S2 pyrogram, giving the relative contributions of F1 - F5 (or F6) hydrocarbon peaks (Gaussian elementary signals) to the S2 signal, and calculation of indices.

Statistical analyses

For all investigated variables and indices, comparisons of means between the different eco-units were performed using one-way or factorial analysis of variance (ANOVA), after verification of the normal distribution of the data. ANOVA were followed by Bonferroni post-hoc tests, adapted to comparison of groups of unequal size, at significance levels of 0.05 (significant, *), 0.01 (very significant, **), and 0.001 (extremely significant, ***). These statistical analyses were conducted using Statistica 8.0 software and the program R version 2.13 (R Development Core Team, 2008). Infrared spectral data were processed and analyzed using R software version 2.15 (R Development Core Team, 2012), with the following R packages: hyperSpec (Beleites and Sergio 2011), pls (Mevik and Wehrens, 2007).

Results and discussion

Basic characteristics and C stocks of topsoils

Basic soil characteristics and SOC stocks of topsoils (0-10 cm, horizon A or Ah) from the VHPNR are reported in Table 1 and A1, and were discussed in depth in Saenger et al. (2013). Briefly, the soils were clay loam or silty clay (fine silts predominantly). Soil pH values were quite comparable in most eco-units, with a mean of 6.3 ± 0.4 ($n = 55$), except for acidic grasslands showing significantly different pH values (5.3 ± 0.5 , $n = 3$; One-way ANOVA: Bonferroni test, $p < 0.05^*$; Table 1). This results confirmed that topsoils of the Vercors mountain are largely and quickly decarbonated due to the humid climate and the karstic relief that favors a rapid and vertical drainage (Gobat et al., 2010). Topsoil bulk density (BD) was mainly driven by soil type, with a mean of $0.61 \pm 0.14 \text{ g/cm}^3$ ($n = 18$) for Cambisols, $0.54 \pm 0.12 \text{ g/cm}^3$ ($n = 14$) for Leptosols and $0.33 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$ ($n = 5$) for Umbrisols in the 0-10 cm layer (Table 1; Saenger et al., 2013). All soils were remarkably humiferous, with SOC concentration in the A (Ah, or Aho) horizon ranging from 6.4% to 37.9% as determined by an elemental analyzer (Table 1). The Cambisols and Leptosols stored an average of $6,471 \pm 1,503 \text{ g OC.m}^{-2}$ (approximately 65 t C.ha^{-1} ; $n = 21$) and $5,397 \pm 2,467 \text{ g OC.m}^{-2}$ (approximately 54 t C.ha^{-1} ; $n = 33$) in the 0-10 cm layer, respectively. Follic Umbrisols (Hyperhumic, Calcaric) under grasslands or on mountain ridges stored about $45 \pm 23 \text{ t.ha}^{-1}$ (0-10 cm; $n = 4$). Yet, SOC stocks are nearly twice the average surface stocks assessed in plains, at the same depth, for Cambisols of CarboEurope sites (Schrumpf et al., 2011). Sjögersten-Turner et al. (2011) compiled the mean C stocks for European grasslands and forests soils in the Alps: mean C stocks tend to increase with altitude, ranging from 75 t.ha^{-1} above 600 m, to 130 t.ha^{-1} between 1800 and 2200 m, in the 0-30 cm surface layer under grasslands, and from 125 t.ha^{-1} to 160 t.ha^{-1} in mineral soils of forest, down to the bedrock. In the VHPNR, mean C stocks (0-10 cm) are about $61 \pm 22 \text{ t.ha}^{-1}$ under grasslands ($n = 43$) and $49 \pm 20 \text{ t.ha}^{-1}$ ($n = 10$) under forests, which can be roughly considered the same order of magnitude (Saenger et al., 2013).

Eco-unit	n	Altitude	pH H ₂ O	Soil texture (%)					BD* (g.cm ⁻³)	Corg (g.kg ⁻¹)	C/N	OC stocks 0-10 cm depth (g.soc.m ⁻²)**
				Clays (< 2 μm)	Fine silts (2- 20 μm)	Coarse silts (20-50 μm)	Fine sands (50-200 μm)	Coarse sands (200- 2000 μm)				
Acidic grasslands (<i>Nardus stricta</i>)	3	1477 ± 50	5.26 0.49	38.3 ± 4.0	21.3 ± 11.4	10.9 ± 1.8	29.2 ± 13.6	0.3 ± 0.2	0.73 ± 0.11	74.1 ± 9.5	12.0 ± 1.5	5354 ± 386
Alpine meadows (<i>Festuca rubra</i> , <i>Agrostis alpina</i>)	5	2061 ± 68	6.54 ± 0.51	49.6 ± 6.3	28.8 ± 9.0	13.1 ± 4.3	7.2 ± 4.8	1.3 ± 0.7	0.53 ± 0.06	121.2 ± 28.9	12.1 ± 0.2	4857 ± 1735
Coniferous forests - mountain and subalpine stages (<i>Abies alba</i> , <i>Picea abies</i> , <i>Pinus unicata</i>)	10	1596 ± 114	6.31 ± 0.46	47.1 ± 9.1	31.7 ± 8.2	9.5 ± 5.2	10.0 ± 6.9	1.7 ± 2.2	0.51 ± 0.12	177.3 ± 67.0	14.6 ± 2.3	4861 ± 2024
Mesic calcareous grasslands (<i>Globularia nudicaulis</i> , <i>Carex sempervirens</i> , <i>Festuca nigrescens</i>)	21	1567 ± 113	6.18 ± 0.40	53.0 ± 6.1	28.5 ± 5.5	9.6 ± 2.9	8.1 ± 4.2	0.8 ± 0.6	0.55 ± 0.14	147.5 ± 51.4	13.3 ± 1.7	6936 ± 1986
Xeric calcareous grasslands (<i>Globularia cordifolia</i> , <i>Festuca ovina</i> , <i>Carex sempervirens</i>)	14	1602 ± 70	6.35 ± 0.42	47.0 ± 5.0	31.1 ± 7.0	9.8 ± 2.7	11.0 ± 5.1	1.1 ± 0.7	0.56 ± 0.12	156.8 ± 52.7	12.7 ± 1.5	5322 ± 2473
Mountain ridges (scarce vegetation)	2	2161 ± 255	7.10 ± 0.59	45.9 ± 6.4	31.1 ± 4.4	14.0 ± 9.3	6.3 ± 1.1	2.6 ± 2.5	0.3 ± 0.10	229.0 ± 26.9	12.2 ± 0.6	3890 ± 2452
Sheepfold areas (scarce vegetation)	3	1616 ± 47	6.52 ± 0.27	50.1 ± 1.5	35.5 ± 2.1	9.7 ± 3.4	3.4 ± 1.7	1.2 ± 1.5	0.48 ± 0.10	282.3 ± 90.3	10.2 ± 1.0	4972 ± 2249

Table 1: Summary of the basic soil characteristics and C stocks of topsoils (0-10 cm) from the Vercors High Plateaus Natural Reserve (VHPNR), classified by eco-unit and soil type. All abbreviations are defined in the text.

SOC pools defined by soil physical fractionation

Results of the PSD fractionation are shown in Table 2 and A2. We observed rather important losses of SOC during the fractionation procedure, with a SOC loss representing 16% of the total SOC stock on average (i.e. a mean loss of 976 gSOC m⁻² for a mean stock of 6106 gSOC m⁻²). The mean organic C content differed across the three fractions: the coarse sand fraction stored 297 ± 65 g SOC.g⁻¹ fraction, the fine sand fraction contained 158 ± 67 g SOC.g⁻¹ fraction and the MaOM fraction contained 119 ± 56 gSOC.g⁻¹ fraction (Table 2). The high C enrichment factors (Ec) in the sandy fractions (2.14 ± 0.97 in the coarse sand fraction, and 1.02 ± 0.34 in the fine sand fraction), compared to the one of the MaOM fraction (0.75 ± 0.23) revealed the importance of POM for C accumulation in these mountain ecosystems (Fig. 3). Such a reduced Ec in the fine fraction is

contrary to what is classically observed in agricultural soils, where the organomineral fraction is usually enriched in C in comparison to coarse fractions (Feller et al., 1991; Christensen, 1996; Schmidt et al., 1999).

This is also reflected in terms of C stocks for which we observed extremely high quantities of POM (cPOM + fPOM) in the mountain ecosystems of the VHPNR (POM stocks ranging from 23.4% for alpine meadows, up to 69.0% for mountain ridges, relative to total SOC stocks, Table 2, Fig. 4), compared to plain systems. Indeed, the proportions of POM in soils with permanent vegetation are known to vary widely according to land use, vegetation type, and other ecological factors, in a general range of 15% to 40% of the SOM, and represent less than 10% of the SOM in the tilled layer of cultivated soils (Feller et al., 1991; Christensen, 2001).

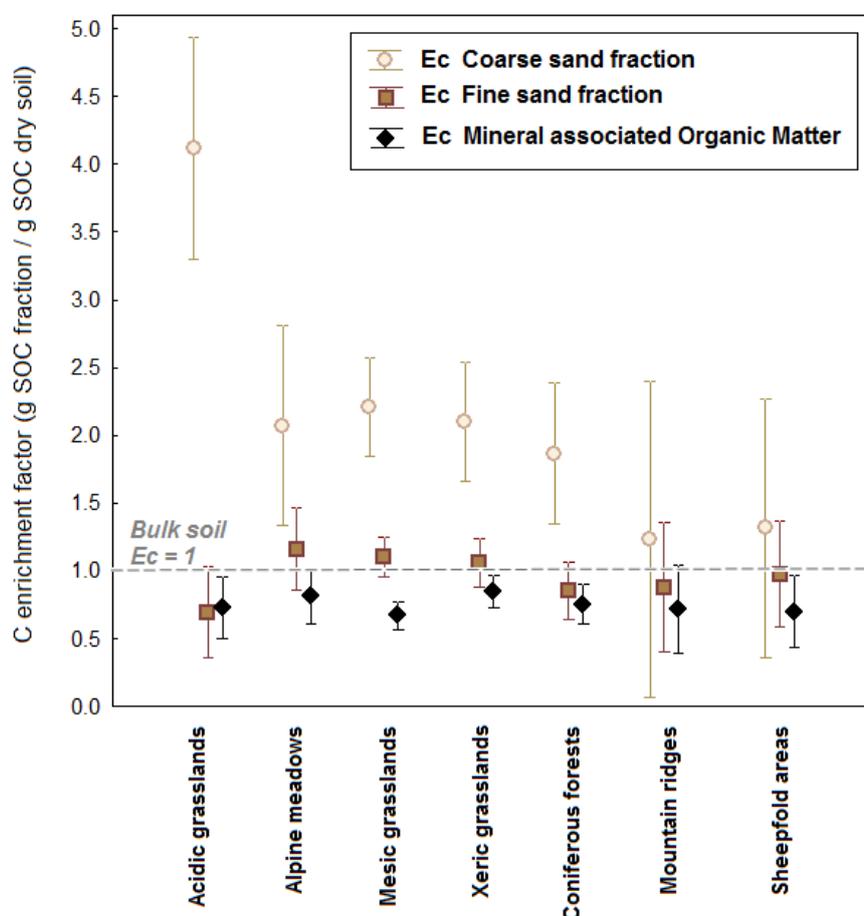


Fig. 3. Carbon enrichment factor (Ec) of PS fractions (coarse sand, fine sand and MaOM) according to eco-units. The dashed line represents the average Ec of bulk soil (Ec = 1). Vertical bars denote 0.95 confidence intervals.

Our results are consistent with the findings of recent studies which stressed the large contents of POM in the uppermost layers of high altitude soils, from about 40 to 60% in the top 20 cm (Wagai et al., 2008; Leifeld et al., 2009; Budge et al., 2011; Sjögersten-Turner et al., 2011). The accumulation of POM in mountainous regions may be favored by the harsh climatic conditions (snow cover a large part of the year over the whole area, strong amplitude of soil temperature and moisture, with alternation of desiccation and rewetting and freeze-thaw events), soil pH and residue quality, which slow down the litter decomposition by soil organisms and lead to a remarkably long mean residence times of SOM, although potentially easily decomposable (Cassagne et al., 2008; Torn et al., 2009; Budge et al., 2011). Interestingly, soil pH (with rather high values) was not the main driver of POM accumulation across the mountain ecosystems of the VHPNR on calcareous bedrock. Indeed coefficient of determination of pH with POM stocks and POM stocks relative to total SOC were 0.03 and 0.13, respectively. This contrasts with recent findings from Budge et al. (2011) and Leifeld et al. (2012) in the Swiss Alps on acidic bedrock, who showed that C mean residence time (MRTs) of POM were significantly associated to soil pH, for a lower soil pH range. However, real MRTs of SOC fractions were not measured in our study.

Soil physical fractionation: vulnerability of SOC pools across the eco-units

Following the classical view of POM, we assume that the PSD derived POM fraction is mostly an active SOM pool with a relatively low potential biogeochemical stability, even though it may contain significant amounts of charcoals and exhibit high MRTs in mountain areas under the current environmental conditions (von Lützow et al., 2007; NF X31-516, 2007; Budge et al., 2011). Therefore, according to their high proportion of POM (cPOM + fPOM; Table 2; Fig. 3 and Fig. 4), C stocks of the mountain soils of the VHPNR could be considered as highly vulnerable to destabilization under changing environmental conditions.

With the highest PSD fractionation derived POM stocks relative to total SOC stocks, mountain ridges and sheepfold areas displayed the lowest potential stability of SOC (respective ratios of 0.76 and 0.67; Table 2; Fig.4). The important supply of sheep droppings can explain these high rates of POM in the sheepfold areas.

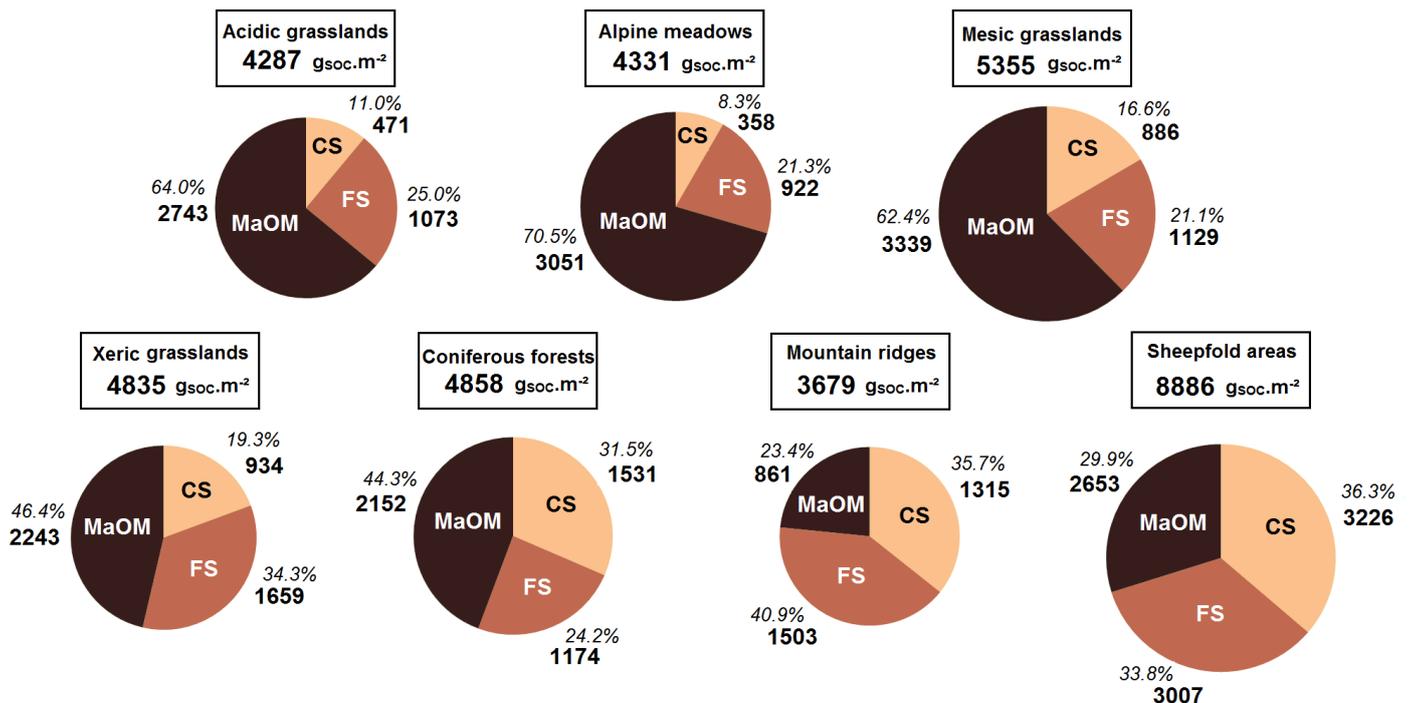


Fig. 4. Mean proportions (% , in *italic*) and quantity (g SOC.m⁻², in **bold**) of SOC stocks of coarse sand fraction (CS), fine sand fraction (FS), and MaOM fraction, defined by PSD fractionation, for each eco-unit of the Vercors High Plateaus Natural Reserve. Total SOC stocks of soils are given in boxes. The circle surface area is proportional to the total SOC stock.

Conversely, the restitution of litter to soil is probably lower for mountain ridges with scarce vegetation. Therefore the high POM content in mountain ridges could suggest a slow litter decomposition rate and a hampered physical protection of C. We hypothesize that the persistence of SOM in mountain ridge soils is probably poorly dependent on its chemistry or physical stabilization, but may depend on local environmental and edaphic factors. Indeed, the climatic conditions, more rigorous than in other eco-units (alternating freezing and thawing, strong variations of temperatures, no protection of the snow cover in winter, frequent desiccation in summer) and high pH (Table 1) may be the primary factors stabilizing C in this eco-unit, through the fourth C stabilization mechanism put forward by Torn et al. (2009): climatic stabilization and biotic suppression. Accordingly, Budge et al. (2011) have measured mean residence times (MRTs) of POM fractions of high-elevation soils of about 90 years while the MRTs usually measured in plain for the same soil fraction is about a few years (NF X31-516, 2007). Hence, these important

POM stocks in high altitude soils raise concerns about their future in the context of global changes. Indeed, if environmental conditions become more favorable over the long-term to microbial and faunal activities with climatic changes, especially in winter, the MRTs of the POM fraction could decrease dramatically, with large quantities of POM being rapidly mineralized (Sjögersten-Turner et al., 2011).

The highest values of SOC stability were observed for alpine meadows, mesic grasslands, and acidic grasslands, with the lowest PSD fractionation derived POM stocks relative to total SOC stocks (respective ratios of 0.33, 0.38 and 0.36; Table 2; Fig.4). These higher proportions of stabilized SOC may be explained by the nature of soils (clay loam Eutric Cambisols) and their advanced pedogenesis that enhances two mechanisms of C stabilization: association to the mineral matrix through a large specific surface area and/or physical protection within soil aggregates through an advanced aggregation of soils (Von Lützow et al., 2006). Thus, these eco-units would be less vulnerable to potential loss of C under global changes comparatively to other eco-units, even if they show significant amounts of POM.

Intermediate values of SOC stability (i.e. intermediate PSD fractionation derived POM stocks relative to total SOC stocks) were measured for xeric grasslands and coniferous forests (ratios of 0.54 and 0.51 respectively; Table 2; Fig. 4). This can be explained by a lower aggregation of these soils and the early pedogenesis (Leptosols with soil profiles (O)/A/R). The lower degradation of the bedrock (pure limestone) releasing small amounts of clay may not permit to protect SOC in large proportions.

	Proportion C S Fraction (%)	Proportion F S Fraction (%)	Proportion MaOM (%)	SOC Concentration C S Fraction (g _{soc} ·kg ⁻¹ fraction)	SOC Concentration F S Fraction (g _{soc} ·kg ⁻¹ fraction)	SOC Concentration MaOM (g _{soc} ·kg ⁻¹ fraction)	Ec factor C S Fraction	Ec factor F S Fraction	Ec factor MaOM	Stock SOC C S Fraction (g _{soc} ·m ⁻²)	Stock SOC F S Fraction (g _{soc} ·m ⁻²)	Stock SOC MaOM (g _{soc} ·m ⁻²)
Acidic grasslands	1.8 ± 0.3	27.1 ± 16.8	71.1 ± 16.5	315.3 ± 31.2	55.2 ± 41.1	56.4 ± 11.8	4.31 ± 0.76	0.72 ± 0.47	0.78 ± 0.25	471 ± 110	1073 ± 338	2743 ± 368
Alpine meadows	3.9 ± 2.0	19.5 ± 8.5	76.6 ± 10.2	248.7 ± 73.1	141.6 ± 43.9	97.1 ± 17.8	2.07 ± 0.44	1.16 ± 0.20	0.81 ± 0.07	358 ± 228	922 ± 39	3051 ± 1393
Coniferous forests	18.0 ± 16.2	25.4 ± 13.1	56.6 ± 20.2	285.9 ± 81.6	152.3 ± 83.3	133.5 ± 57.3	1.86 ± 1.01	0.85 ± 0.29	0.75 ± 0.14	1531 ± 1344	1174 ± 832	2152 ± 1335
Mesic calcareous grasslands	7.4 ± 5.1	16.6 ± 6.9	76.1 ± 9.8	296.7 ± 72.5	156.5 ± 54.6	102.2 ± 49.8	2.21 ± 0.87	1.11 ± 0.34	0.67 ± 0.16	886 ± 409	1129 ± 518	3339 ± 1303
Xeric calcareous grasslands	13.5 ± 14.0	32.5 ± 12.9	53.9 ± 21.2	308.6 ± 47.6	163.0 ± 53.9	130.8 ± 48.5	2.10 ± 0.78	1.05 ± 0.40	0.85 ± 0.37	934 ± 696	1659 ± 1119	2243 ± 1343
Mountain ridges	25.1 ± 5.7	43.9 ± 1.7	31.0 ± 3.9	288.8 ± 39.5	205.3 ± 29.2	168.7 ± 36.3	1.23 ± 0.06	0.88 ± 0.05	0.72 ± 0.09	1315 ± 1094	1503 ± 966	861 ± 545
Sheepfold areas	26.8 ± 17.1	29.8 ± 10.9	43.4 ± 18.7	347.5 ± 14.6	268.6 ± 56.6	201.9 ± 83.0	1.31 ± 0.41	0.98 ± 0.13	0.70 ± 0.12	3226 ± 2012	3007 ± 2308	2653 ± 913

Table 2: PSD fractionation results of soils of the VHPNR. All abbreviations are defined in the text.

Eco-unit	<i>n</i>	TpS2 (°C)	HI (mg _{HC} .g ⁻¹ C _{org})	C _L index	C _i index	C _P index	Stocks of RE thermolabile pool (C _L + C _i)	Stocks of RE thermostable pool (C _P)
Acidic grasslands	3	451 ± 4	268.8 ± 18.9	0.43 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.38 ± 0.03	3321 ± 338	2032 ± 122
Alpine meadows	5	462 ± 3	308.4 ± 15.6	0.46 ± 0.02	0.19 ± 0.01	0.35 ± 0.05	3038 ± 995	1681 ± 683
Coniferous forests	10	430 ± 40	268.8 ± 42.9	0.46 ± 0.10	0.21 ± 0.03	0.33 ± 0.07	3124 ± 811	1657 ± 951
Mesic calcareous grasslands	21	424 ± 44	297.4 ± 26.1	0.50 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.30 ± 0.04	4800 ± 1427	2058 ± 571
Xeric calcareous grasslands	14	407 ± 47	309.1 ± 27.3	0.49 ± 0.04	0.20 ± 0.01	0.31 ± 0.04	3768 ± 1776	1709 ± 771
Mountain ridges	2	344 ± 31	376.6 ± 5.8	0.53 ± 0.02	0.19 ± 0.00	0.28 ± 0.02	2831 ± 1841	1059 ± 611
Sheepfold areas	3	365 ± 8	402.0 ± 80.7	0.51 ± 0.01	0.21 ± 0.02	0.28 ± 0.03	7200 ± 3283	2744 ± 1243

Table 3: RE pyrolysis analysis on bulk soils of the VHPNR. All abbreviations are defined in the text.

Comparison of SOC pools derived from physical fractionation and RE pyrolysis

S2 pyrograms and TpS2 values (maximum temperature of the S2 pyrogram) for the cPOM, fPOM and MaOM fractions of 13 soil samples from different eco-units (i.e. a total of 39 fractions) are presented in Fig. 5. The mean TpS2 values of cPOM, fPOM and MaOM were respectively 375 ± 3°C, 398 ± 43°C and 462 ± 23°C, the latter being significantly different from TpS2 values of cPOM and fPOM (Fig. 5a). These TpS2 values could be assigned to lignin and cellulose for cPOM, lignin, cellulose and “immature geo-macromolecules” for fPOM (Disnar et al., 2003), and to highly mature SOM and/or mineral protected OM for MaOM (Schulten and Leinweber, 1993; Saenger et al., 2013).

The thermal response of SOC pools derived from soil PSD fractionation was therefore in good agreement with the thermal signature of SOC pools derived from RE pyrolysis by Saenger et al. (2013). Indeed, TpS2 values of cPOM, fPOM and MaOM PSD fractions (Fig. 5a) were highly similar to the temperature ranges of the three RE pyrolysis SOC pools, with a thermolabile,

intermediate thermostable and thermostable pools corresponding respectively to the S2 signal below 380°C, between 380 and 450°C and above 450°C (Saenger et al., 2013).

For alpine meadows, xeric grasslands and coniferous forests, the TpS2 of fPOM were higher than the one of cPOM, even if differences were not significant (Fig. 5b). However, for other eco-units, the intermediate SOC pool defined by PSD fractionation (fPOM) is not clearly identified, with a mean TpS2 value similar to the labile PSD SOC pool (cPOM; Fig. 5b).

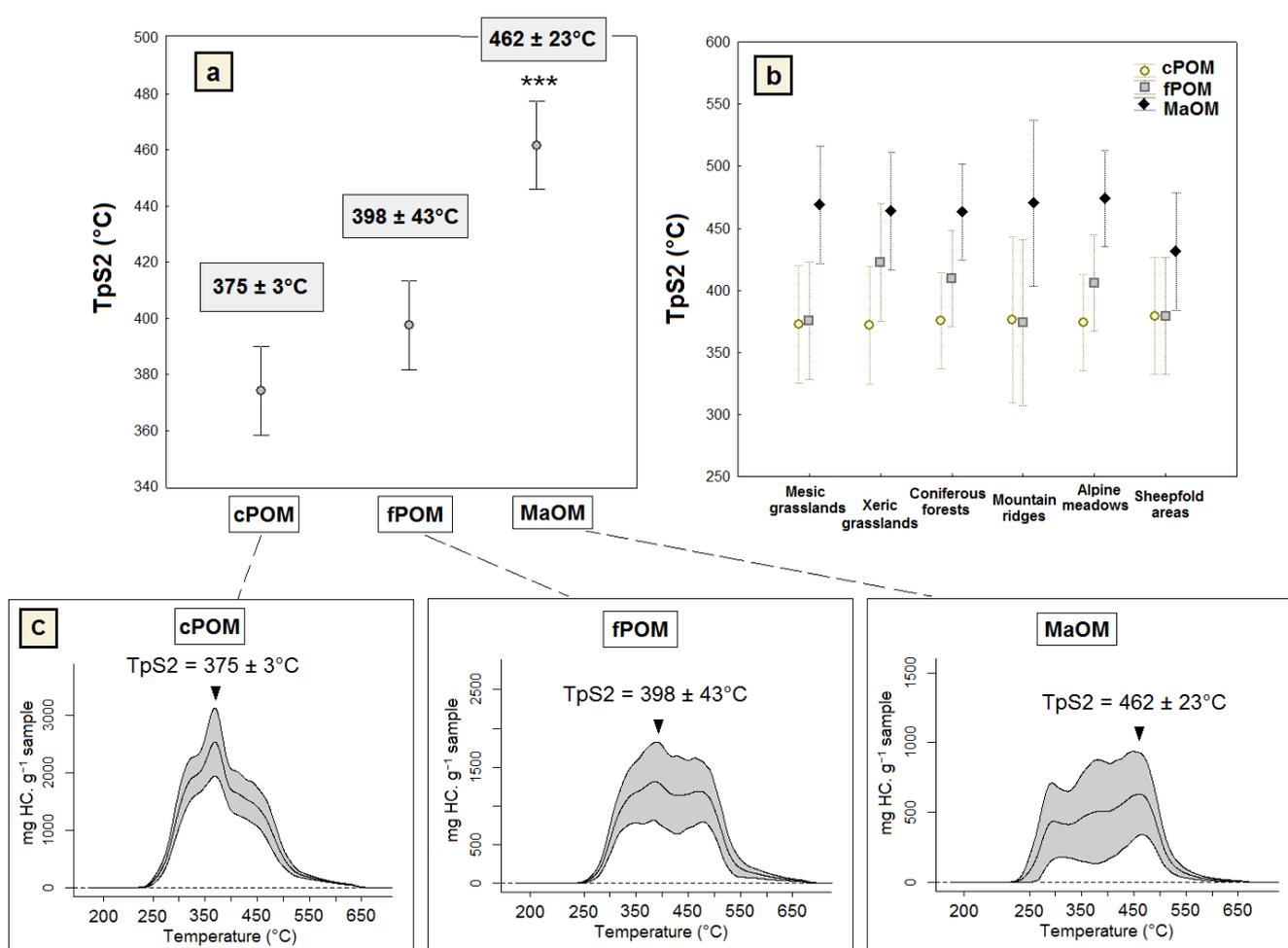


Fig. 5. (a) TpS2 (°C) of cPOM, fPOM and MaOM fractions (n = 13). Vertical bars denote 0.95 confidence intervals; (b) TpS2 (°C) of cPOM, fPOM and MaOM fractions for 6 eco-units of the VHPNR (n = 1 to 3; acidic grasslands were not considered); (c) Shape of the S2 Rock-Eval pyrograms of cPOM, fPOM and MaOM fractions. The central curve represents the mean of the S2 signal, the external curves represent the standard deviation (n = 13).

Therefore, the significant increase in SOM thermostability from [cPOM + fPOM] to MaOM suggests that the soil PSD fractionation procedure isolated two functional SOC pools rather than three: (i) a labile POM pool (cPOM + fPOM) with weak thermostability and (ii) a stable pool (MaOM) with high thermostability. Consequently, we chose to consider below only those two significantly different PSD derived SOC pools, each one displaying specific thermostability (TpS2 of ca. 390°C for the labile POM pool vs. TpS2 of ca. 460°C for the stable MaOM SOC pool) and structural characteristics (pure organic debris vs. organo-mineral complexes). For further comparisons between PSD fractionation and RE pyrolysis techniques, we then also merged the “thermolabile” and “intermediate thermostable” SOC pools derived from RE pyrolysis (corresponding to F1, F2 and F3 gaussian curves of the S2 pyrogram, as defined by Saenger et al., 2013; see above) into one single thermolabile RE pyrolysis SOC pool.

Overall, the identification of the dominant SOC pool (labile vs. stable) as assessed by soil PSD fractionation (cPOM+fPOM and MaOM SOC pools respectively; Table 2; Fig. 4) was in good agreement with the one assessed by RE pyrolysis on the same bulk soils (thermolabile and thermostable SOC pools; Table 2 and 3; for a wider assessment on 109 soil profiles, see also Fig. 6 p.110 in Saenger et al., 2013). Both techniques showed a dominance of the labile SOC pool in mountain ridges and sheepfold areas, and a low proportion of the labile SOC pool in eco-units on soils with more advanced pedogenesis such as Cambisols (Table 1, 2, 3 and A1, A2, A3). However, the results obtained with PSD fractionation for the forested eco-unit contrasted with RE pyrolysis results (Table 2 and 3; see also Fig. 6 p.110 in Saenger et al., 2013): the relative importance of the labile SOC pool assessed by physical fractionation was underestimated compared to the ratio observed with RE pyrolysis. This could be due to artifacts of the PSD fractionation method, underestimating the POM pool. Indeed, we observed significant amounts of free POM (very small plant debris) remaining in the MaOM fraction of forest soil profiles after sieving at 50 µm.

Despite the strong methodological differences, the stocks of the labile (POM) and stable (MaOM) SOC pools derived from PSD fractionation showed satisfying correlations with their counterparts defined by RE pyrolysis (thermolabile and thermostable SOC pools; Fig. 6a and b). Coefficients of determination between physical fractionation and RE pyrolysis techniques were 0.50 for the labile and 0.59 for the stable SOC pools. These correlations underline some important

discrepancies between the two techniques (physical fractionation vs. thermal cracking of SOM) for quantifying SOC pools (Fig. 6a and b). However, such differences between the two methods are rather logical, since both techniques isolate slightly different SOC pools. Indeed, the PSD fractionation method erroneously isolates soil charcoals within the POM fraction (labile SOC pool), which is unlikely, and not the case for RE pyrolysis. Charcoals show elevated cracking temperatures, and a significant amount of charcoal would not be quantified at all by RE pyrolysis in the S2 pyrogram (most charcoals being burnt during the oxidation step rather than under an N₂ atmosphere). Furthermore, the MaOM fraction (stable PSD pool) contains significant amount of free POM as fine plant debris (labile SOC; see above), which could lead to an overestimation of the stable SOC pool by the PSD fractionation method. Lastly, the stable SOC pool defined by RE pyrolysis (corresponding to the F4, F5 and F6 gaussian curves of the S2 pyrogram, as defined by Saenger et al., 2013; see above) is certainly more closely correlated with the 0-20 µm size-fraction (i.e. fine silt-size and clay-size particles) than with the 0-50 µm size-fraction isolated by the normalized PSD fractionation method NF X31-516. Indeed, many authors generally consider that the 20-53 µm fraction (SOM associated to coarse silts) is a third pool of POM with an intermediate turnover rate, and regard the passive SOC pool as the 0-20 µm fraction (Cambardella and Elliott, 1992; Christensen, 1996; Six et al., 1998). It would be interesting to pursue the research and isolate this latter fraction to assess its correlation with the stable SOC pool derived from RE pyrolysis.

Therefore, these correlations between the normalized physical fractionation method NF X31-516 and RE pyrolysis pinpoint the usefulness of RE pyrolysis as a fast and reliable method to evaluate quickly and inexpensively two major SOC pools related to different potential stabilities and reactivities.

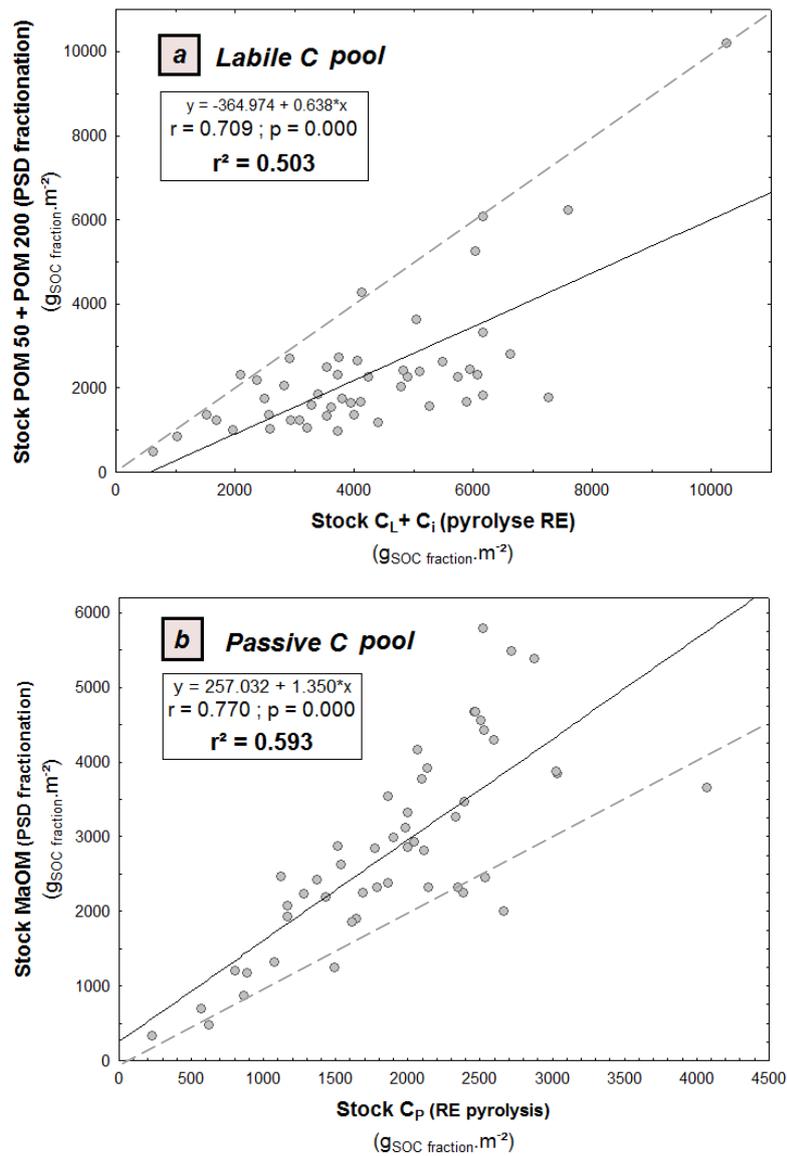


Fig. 6. (a) Correlation between C stocks of labile pool (POM) defined by PS fractionation, and C stocks of labile pool ($C_L + C_i$) defined by RE pyrolysis; (b) Correlation between C stocks of passive pool (MaOM) defined by PS fractionation, and C stocks of passive pool (C_P) defined by RE pyrolysis. The continuous line represents the trend of the correlation, the dotted line represents the correlation with coefficient equal to 1.

Chemistry of SOC fractions: RE pyrolysis insights

Following the work of Saenger et al. (2013) on bulk soils of the VHPNR, RE pyrolysis hydrogen index (HI) was used in this study to gain information on the bulk chemistry of hydrocarbons (i.e. H/C ratio) in PSD soil fractions. Based on the quantification of CH evolved gas during pyrolysis

under N₂ atmosphere, the HI-index is weakly affected by the soil mineral matrix. Therefore, high HI values imply a major contribution of hydrogen rich organic compounds (e.g. long aliphatic chains such as lipids/‘alkyl’, carbohydrates/‘O-alkyl-C’ compounds such as cellulose). Conversely, low HI values correspond to a greater part of aromatic dehydrogenated structures like black carbon and humic like substances, respectively regarded as stable and mature SOM (Hetényi et al., 2006; Sebag et al., 2006).

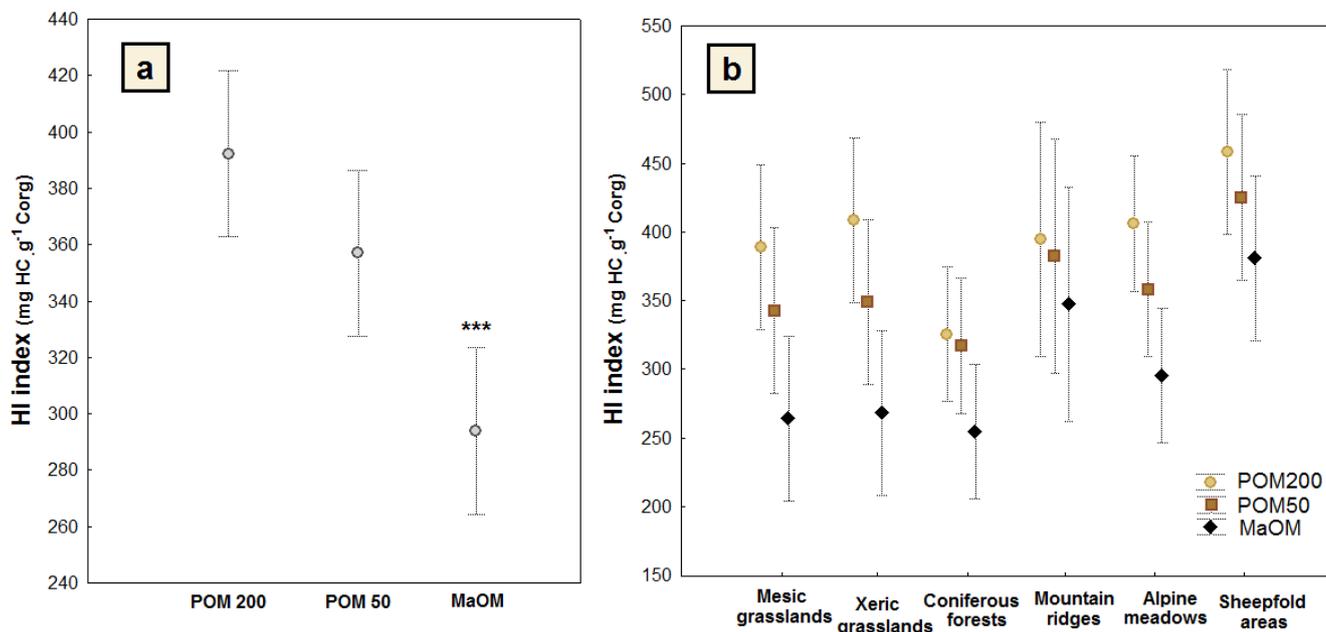


Fig. 7. (a) Mean HI-index derived from RE pyrolysis analysis according to particle size fractions (n = 13); (b) Mean HI-index according to particle size fraction for 6 eco-units of the Vercors High Plateaus Natural Reserve (n = 1 to 3; acidic grasslands were not considered). Vertical bars denote 0.95 confidence intervals.

Sample	Eco-unit	HI (mg _{HC} /g C _{org})		
		cPOM	fPOM	MaOM
4	Alpine meadows	356	339	300
6		429	361	281
8		432	375	304
9	Coniferous forests	302	289	210
12		353	318	256
18		321	343	297
35	Mesic grasslands	359	315	231
36		419	370	297
40	Xeric grasslands	388	374	251
47		429	323	285
55	Mountain ridges	394	382	347
56	Sheepfold areas	499	494	419
57		417	356	342

Table 4: RE pyrolysis Hydrogen Indices (HI) for 13 PSD fractions of VHPNR soils

Figure 7 exhibits the mean HI values according to PSD fractions (Fig. 7a) and to PSD fraction for 6 eco-units (Fig. 7b). We observed a significantly lower HI-index for the mineral associated fraction compared to the POM fractions ($p < 0.001$), indicating a modification in the bulk chemistry of hydrocarbons (i.e. a relative dehydrogenation of organic carbon in the MaOM fraction; Fig. 7a). The lower HI-index of the MaOM fraction may reflect a greater maturity of SOC as the particle-size of fractions decreases. This result is in agreement with the findings Oades et al. (1987), Guggenberger et al. (1995) and Chen and Chiu (2003), who characterized the SOM of PSD fractions with ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance and showed an increased contribution aromatic compounds in the finest soil fraction whereas O-alkyl groups were decreasing. However, those studies also showed an increase in alkyl compounds in fine soil fractions, which contrasts with our results. Baldock et al. (1997) and Golchin et al. (1997) also studied the composition and distribution of SOM compounds in PSD fractions and showed that POM fractions consisted mainly of partially decomposed litter residues, whereas SOM contained in the fine fractions had a higher degree of degradation. However, this accumulation of dehydrogenated structure in the fine fraction can be due another process: the selective sorption of dehydrogenated compounds such as aromatic C to minerals, which was highlighted by Kaiser et al. (1996) and McKnight et al. (1997). The authors showed that hydrophobic aromatic structures were strongly adsorbed to iron oxides while more labile polysaccharides were only slightly adsorbed (Kaiser and Guggenberger, 2000). Hence, dehydrogenated compounds like aromatic C could be preferentially stabilized by this selective sorption to the mineral matrix in the calcareous mountain soils of the VHPNR.

Nevertheless, we observed some differences in HI values of PSD fractions between the different eco-units (although not significant certainly due to the low number of replicates: $n = 1$ to 3 per eco-unit; Fig 7b). Mountain ridges and sheepfold areas displayed a greater HI-index for all PSD fractions than other eco-units. This could reflect a SOM less mature in those eco-units with longer hydrocarbon chains, even in the fine fraction. The high HI-index of MaOM in those eco-units could also reflect an artifact of the PSD fractionation method; with significant amount of free POM (with high HI-index) remaining in the MaOM fraction of these soils which were characterized by very high POM stocks (Fig. 4). Conversely, all PSD fractions of soils under forest showed a low HI-index. The low HI-index values of the POM fraction were probably due to lignin monomers or

polymerized lignins, which are the major compounds of litter in this eco-unit. However, this trend for the HI-index of forest PSD fractions was not systematically observed for bulk forest soils in the wider sample set of Saenger et al. (2013).

Conclusions

Following the increased use of thermal analysis for SOC characterization (Plante et al., 2009), Rock-Eval pyrolysis was recently proposed as a proxy method for the assessment of SOC pools with different turnover rates (Saenger et al., 2013). In this study, we provided the first comparison of a thermal analysis method (RE pyrolysis) with a normalized physical fractionation procedure based on size and density separation of soil particles (NF X31-516, 2007).

PSD fractionation revealed different turnover times and stability of SOC for the various eco-units of a mountainous landscape in the calcareous French Alps. The high lability of the SOC stocks in mountain ridges and sheepfold areas contrasted with the higher stability of SOC in acidic grasslands, mesic and alpine meadows, mostly located on Cambisols with a more advanced pedogenesis. However, the globally high proportion of POM (labile SOC pool) for all investigated soils suggested that the persistence of SOM may strongly depend on local environmental and edaphic factors such as climatic conditions or pH, especially for high altitude soils. In agreement with recent findings (Sjögersten-Turner et al, 2011), our results therefore underline the high vulnerability of mountain SOC stocks to the ongoing environmental changes occurring in mountainous areas worldwide.

Overall, RE pyrolysis showed satisfying correlations with the normalized physical fractionation method for the quantification of a labile and a stable SOC pools. Therefore, RE pyrolysis seems to be an accurate method providing valuable information about the biogeochemical stability of SOC pools comparable to physical fractionation, but in a much more easy, rapid and inexpensive way. Further comparisons of RE pyrolysis with other methods are needed on a wider diversity of soil types and land-uses, so as to fully validate this technique as a universal proxy for SOC vulnerability survey.

Acknowledgements

This study was conducted on the Long Term Ecological Research (LTER) site Zone Atelier Alpes (ZAA, France). We would like to acknowledge the Rhône-Alpes region for funding this project. We thank the ZAA, the Vercors High Plateaus Natural Reserve and of the Vercors Regional Natural Park for their support to our research. We also thank all of the people who helped with the field and laboratory works, and Allison Sanders for his English revision help.

Appendices : A1 (Annexe 4 dans la thèse) ; A2 (Annexe 5 dans la thèse) ; A3 (Annexe 6 dans la thèse)

References

- Balesdent, J., 1996. Fractionnement granulométrique de la matière organique du sol. Note Technique n°2.0. Jérôme Balesdent. INRA Unité Science du Sol, Versailles.
- Balesdent, J., Wagner, G.H., Mariotti, A., 1988. Soil organic matter turnover long term field experiments as revealed by carbon-13 natural abundance. *Soil Science Society American Journal* 52, 118–124.
- Bigot, S., Rome, S., Biron, R., Laurent, J.-P., Lebel, T., Dedieu, J.-P., 2010. Geophysical measures on a grassland of the high plateaus in the Vercors mountain (French Prealps): analysis of the local and regional hydroclimatic variations. *Geophysical Research Abstracts*, Vienne: Autriche.
- Blake, G.R., Hartge, K.H., 1986. Bulk density. In: A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1*. 2nd ed. Soil Sci. Soc. Am. Monograph 9. SSSA, Madison, WI. 363–375.
- Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J., 2011. Alpine grassland soils contain large proportion of labile carbon but indicate long turnover times. *Biogeosciences* 8, 1911–1923.
- Buyanovsky, G.A., Aslam, M., Wagner, G.H., 1994. Carbon turnover in soil physical fractions. *Soil Science Society of America Journal* 58, 1167–1173.
- Cambardella, C.A., Elliott, E.T., 1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Science Society American Journal* 56, 777–783.
- Christensen, B., 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science* 20, 1–90.
- Christensen, B., 1996a. Matching measurable soil organic matter fractions with conceptual pools in simulation models of carbon turnover: Revision of model structure. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models* (eds Powlson DS, Smith P, Smith JU), NATO ASI Series 1, Vol. 38. Springer-Verlag, Berlin.

- Christensen, B.T., 1996b. Carbon in primary and secondary organomineral complexes. In M.R. Carter and B.A. Stewart (ed.) *Structure and organic matter storage in agricultural soils*. Adv. Soil Sci. CRC Press, Boca Raton, FL. 97–165.
- Christensen, B.T., 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science* 52, 345–353.
- Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34, 327–343.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 1ère partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563–579.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 2ème partie. *Revue Institut Français Pétrole* 40, 755–784.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23–42.
- FAO/IUSS/ISRIC, 2006. W.R.B. (World Reference Base for Soil Resources), Rapport F.A.O. no 103. Rome.
- Feller, C., 1979. Une méthode de fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. *Cah. ORSTOM Sér. Pédol.* 17, 339–346.
- Feller, C., Frisch, E., Poss, R., Valentin, C., 1991. Effets de la texture sur le stockage et la dynamique des matières organiques dans quelques sols ferrugineux et ferrallitiques (Afrique de l'Ouest en particulier). *Cah. ORSTOM Sér. Pédol.* 26, 25–36.
- Gobat, J., Aragno, M., Matthey, W., 2010. *Le sol vivant: Bases de pédologie, Biologie des sols*. Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 3ème éd., 817 p.
- Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó, C., Brukner-Wein, a., 2006. Heterogeneous organic matter from the surface horizon of a temperate zone marsh. *Organic Geochemistry* 37, 1931–1942.
- Jobbagy, E.G., Jackson, R.B., 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecological Applications* 10, 423–436.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry* 31, 711–725.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Zech, W., 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* 74, 281–303.
- Kögel-Knabner, I., Kleber, M., 2011. Mineralogical, Physicochemical, and Microbiological Controls on Soil Organic Matter Stabilization and Turnover. in: *Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts*, Second Edition; CRC Press. 830 pp.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l'Institut français du Pétrole* 53, 421–437.
- Leifeld, J., Zimmermann, M., Fuhrer, J., Conen, F., 2009. Storage and turnover of carbon in grassland soils along an elevation gradient in the Swiss Alps. *Global Change Biology* 15, 668–679.

- Von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Flessa, H., Guggenberger, G., Matzner, E., Marschner, B., 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 2183–2207.
- Von Lützow, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions—a review. *European Journal of Soil Science* 57, 426–445.
- McKnight, D.M., Harnish, R., Wershaw, R.L., Baron, J.S., Schiff, S., 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochemistry* 36, 99–124.
- Messerli, B., Ives, J., 1997. *Mountains of the World. A Global Priority*. Parthenon, New York, London 495p.
- Parton, W., Scurlock, J., Ojima, D., Gilmanov, T., Scholes, R., Schimel, D., Kirchner, T., Menaut, J.-C., Seastedt, T., Garcia Moya, E., Kamnalrut, A., Kinyamario, J., 1993. Observations and modeling of biomass and soil organic matter dynamics for the grassland biome worldwide. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 785–809.
- Paul, E., Follett, R., Leavitt, S., Halvorson, A., Peterson, G., Lyon, D., 1997. Radiocarbon dating for determination of soil organic matter pool sizes and dynamics. *Soil Science Society American Journal* 61, 1058–1067.
- R Development Core Team, 2008. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria, URL <http://www.R-project.org>.
- Reth, S., Graf, W., Reichstein, M., Munch, J.C., 2009. Sustained stimulation of soil respiration after 10 years of experimental warming. *Environmental Research Letters* 4.
- Roscoe, R., Buurman, P., Velthorst, E.J., Vasconcellos, C.A., 2001. Soil organic matter dynamics in density and particle size fractions as revealed by the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio in a Cerrado's oxisol. *Geoderma* 104, 185–202.
- Saenger, A., Cécillon, L., Sebag, D., Brun, J.J., 2013. Soil organic carbon quantity, chemistry, and thermal stability in a mountainous landscape: A Rock-Eval pyrolysis survey. *Organic Geochemistry* 54, 101–114.
- Schmidt, M.W.I., Rumpel, C., Koegel-Knabner, I., 1999. Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils. *European Journal of Soil Science* 50, 87–94.
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I. a, Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D. a C., Nannipieri, P., Rasse, D.P., Weiner, S., Trumbore, S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49–56.
- Schrumpf, M., Schulze, E.D., Kaiser, K., Schumacher, J., 2011. How accurately can soil organic carbon stocks and stock changes be quantified by soil inventories? *Biogeosciences* 8, 1193–1212.
- Schulten, H., Leinweber, P., 1993. Influence of the mineral matrix on the formation and molecular composition of soil organic matter in a long-term, agricultural experiment. *Biogeochemistry* 1–22.
- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, a., 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by “Rock-Eval pyrolysis”: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57, 344–355.
- Six, J., Elliott, E.T., Paustian, K., Doran, J.W., 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Science Society American Journal* 62, 1367–1377.

- Sjögersten-Turner, S., Alewell, C., Cécillon, L., Hagedorn, F., Jandl, R., Leifeld, J., Martinsen, V., Schindlbacher, A., Sebastià, M.-T., Van Mieghroet, H., 2011. Mountain soils in a changing climate; vulnerability of carbon stocks and ecosystem feedbacks. in: Soil carbon in sensitive European ecosystems. From science to land management. Ed. Jandl, R. (et al.), Wiley-Blackwell. Oxford 118–148.
- Sposito, G., Skipper, N.T., R., S., S.H., P., Soper, A.K., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 96, 3358–3364.
- Torn, M.S., Swanston, C.W., Castanha, C., Trumbore, S.E., 2009. Storage and Turnover of Organic Matter in Soil. In: Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental System. (eds N. Senesi, B. Xing and P. M. Huang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 215–269.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. Organic Geochemistry 38, 719–833.
- Véron, F., Bornard, A., Bernard Brunet, C., Bernard Brunet, J., Favier, G., Dorée, A., 2004. Dynamiques respectives des pelouses et de la pinède de Pins à crochets (*Pinus uncinata* Miler ex Mirbel in Buffon) sous l'influence du pâturage ovin. Conséquences pour la gestion de la biodiversité dans la réserve naturelle des Hauts-Plateaux du Vercors. Rapport d'étude MEED/Irstea (Cemagref) 157 p.
- Wagai, R., Mayer, L.M., Kitayama, K., Knicker, H., 2008. Climate and parent material control on soil organic matter storage, dynamics, and partitioning into physical fractions in undisturbed tropical forest soils. Geoderma 147, 23–33.

II. 3. Principales avancées

- Cette étude a effectué la première comparaison entre une méthode d'analyse thermique de la MOS (pyrolyse Rock-Eval) et une procédure de fractionnement physique de la MOS (fractionnement granulodensimétrique de la MOS ; NF X31-516, 2007).
- Le fractionnement granulodensimétrique de la MO des sols de la RNHPV révèle des stocks importants de matière organique particulaire (MOP ; c.à.d. pool labile de COS) pour l'ensemble des éco-unités. En accord avec les recherches récentes (Sjögersten-Turner et al, 2011), ces résultats confirment le caractère vulnérable de ces sols et de leurs stocks de C face aux changements environnementaux qui touchent les écosystèmes de montagne de manière amplifiée.
- Cette forte proportion de MOP pour l'ensemble des profils de sol étudiés suggère une persistance de la MOS fortement dépendante des conditions environnementales et facteurs édaphiques spécifiques aux milieux de montagne (pH, protection climatique pas le froid, alternances gel/dégel, humectation/dessiccation).
- Les sols superficiels de crêtes (0-10 cm) apparaissent comme particulièrement vulnérables avec environ 76% de MOP, tandis que les prairies alpines et subalpines développées sur Brunisols (pédogenèse plus avancée) présentent un COS plus stabilisé avec environ 64% du stock de COS associé à la matière minérale (fraction fine, < 50 μm).
- Basée sur des mesures de stabilité thermique du COS, la pyrolyse RE apporte des résultats similaires au fractionnement granulodensimétrique de la MOS pour l'identification des pools majeurs de COS – labile vs. stable – avec des coefficients de détermination satisfaisants ($r^2 = 0.50$ et 0.59 , pour le pool labile et stable, respectivement). Toutefois, des écarts entre les deux techniques ont été observés pour la

quantification absolue de ces pools de COS, le pool labile déterminé par fractionnement étant surestimé par pyrolyse RE, le pool stable déterminé par fractionnement étant sous-estimé par pyrolyse RE.

- La pyrolyse RE a également permis d'obtenir des informations sur la chimie globale du C des fractions granulométriques (étude de l'indice IH). Les résultats montrent une plus forte maturité du COS avec la diminution de la taille granulométrique des fractions (c.à.d. avec l'augmentation de la stabilité du COS) pour l'ensemble des éco-unités de la RNHPV. Ces résultats sont toutefois moins marqués pour les sols des crêtes et des parcs de nuit. Ceci suggère l'existence de mécanismes de préservation sélective de la MOS.
- Au final, cette étude confirme que la pyrolyse RE pourrait devenir une méthode performante pour l'évaluation des pools de COS à l'échelle du paysage. Toutefois, des comparaisons supplémentaires avec d'autres techniques d'étude du COS, et son application sur différents types de sol ou d'usages du sol sont nécessaires.

Les résultats et les perspectives de cette étude seront discutés dans le chapitre 4.

III. Approche spectroscopique pour l'étude du COS

III. 1. Chimie des fractions de COS et du sol global : approches comparées par pyrolyse RE et spectroscopie FTIR

III. 1. 1. Contexte et objectifs de l'étude

Dans la précédente étude (Saenger et al., soumis ; Chap. 2 section II), nous avons estimé de manière fiable la stabilité de la MOS via deux approches comparées : la pyrolyse Rock-Eval et le fractionnement granulodensimétrique de la MOS. Toutefois, ces méthodes ne permettent d'accéder qu'à une connaissance de la stabilité physico-chimique et physique du COS (pour le fractionnement GD) ou de la stabilité biogéochimique globale du COS (pour la pyrolyse RE). Ainsi, il est difficile d'évaluer la contribution de la stabilisation chimique du COS dans la protection de ces pools de MO (protection qui interviendrait, néanmoins, à une échelle de temps sans doute plus réduite que la stabilisation physique ; Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

En milieu de montagne, le turnover de la MO peut être particulièrement lent, même dans fractions de MOP (temps de résidence estimé à 90 ans ; Budge et al., 2011) et l'on peut en effet s'attendre à rencontrer des processus particuliers de maturation de la MOS. De ce point de vue, des auteurs ont suggéré que les sols de montagne, en contexte calcaire et soumis à des précipitations importantes, pourraient être plus stables du fait d'un plus haut degré de transformations microbiennes (c.à.d. d'humification) de la MOS (Aranda and Oyonarte, 2006; Grandy et al., 2007).

Dans la section II du manuscrit (Saenger et al., soumis), l'analyse d'un petit nombre de fractions granulométriques par pyrolyse RE nous a permis néanmoins d'accéder à de premières informations sur la chimie de ces pools de C, via l'indice IH (indice d'hydrogène). Le IH est considéré comme un indice de maturité de la MOS (Disnar et al., 2003; Sebag et al.,

2006) : un fort IH impliquerait une contribution majeure de MO "jeune" (cellulose, longues chaînes hydrocarbonées d'aliphatiques), tandis qu'un faible IH correspondrait à une plus grande part de structures aromatiques déshydrogénées ("substances humiques", charbons). Dans cette précédente étude, nous avons observé que le IH diminuait avec la taille des fractions (c.à.d. avec la stabilité du COS) et était significativement plus faible dans la fraction MOaM que dans les fractions MOP. Ceci suggère une humification/maturation de la MOS dans les fractions fines. Toutefois, ces valeurs diffèrent selon les éco-unités, indiquant que des facteurs stationnels peuvent influencer l'évolution de la MOS dans les différents pools considérés. Il serait intéressant d'explorer plus en détail ces différences stationnelles de chimie de la MOS, au regard d'une autre technique analytique.

Nous avons suggéré que l'indice IH pouvait être comparé au ratio d'aromaticité utilisé en RMN du solide (aromaticité = aromatics / (alkyl + O-alkyl-C + aromatics) ; Solomon et al., 2007), ou à un indice d'aromaticité obtenu par spectroscopie FTIR (AI = insaturés₁₆₃₀ / saturés₂₉₂₀ ; Chefetz et al., 1996 ; Dick et al., 2011). Nous ajoutons ici un rapprochement possible du IH avec deux indices obtenus par spectroscopie FTIR : (1) l'indice de réticulation (RI = CH₃/CH₂ ; Barré et al., 2012), évaluant l'importance des ramifications de chaînes carbonées (riches en groupements CH₃) et la longueur des chaînes aliphatiques, la diminution du RI étant associée à une maturation de la MOS ; (2) un indice d'aliphaticité (ALIPH = CH₂/COT) évaluant la proportion d'aliphatiques (alkyl C) au sein de la MOS et dont l'augmentation, via une préservation sélective de ces composés, peut être associée à une maturation de la MOS (Lorenz et al., 2007). Toutefois, de telles comparaisons n'ont jamais été effectuées jusqu'ici.

Le premier objectif de ce travail est d'approfondir nos connaissances sur la chimie du CO global du sol et des fractions granulométriques issus du jeu de données de l'étude précédente (58 échantillons de sols et fractions correspondantes ; Saenger et al., soumis), via un ensemble d'indices obtenus par FTIR : aromaticité (AI), réticulation (RI), aliphaticité (ALIPH), taux de polysaccharides (POLY) ou d'aromatiques-CH (ARO-CH). Nous

comparerons ensuite l'indice IH obtenu par pyrolyse RE avec les trois indices AI, RI et ALIPH.

III. 1.2. Méthodologie

Analyses spectrales

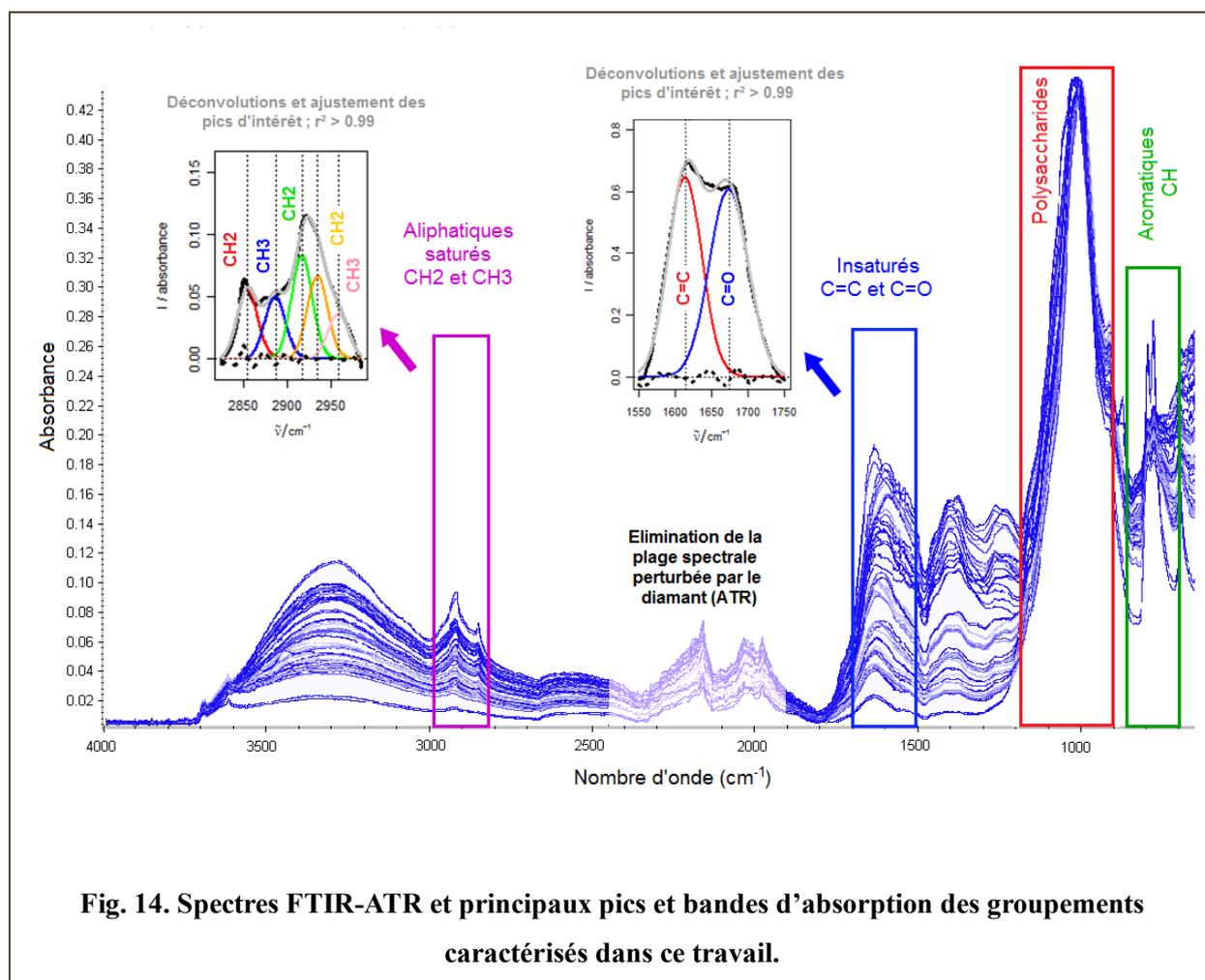
Les spectres MIR des 58 échantillons de sol de l'étude précédente (Saenger et al., soumis) et de leurs fractions granulodensimétriques (58 fractions MOaM, 53 fractions MOP grossière et 53 fractions MOP fine), soit un total de 222 échantillons (Annexe 7), ont été mesurés par spectroscopie FTIR monté en réflexion totale atténuée (résolution spectrale : 8 cm^{-1} – 16 spectres moyens ; spectromètre Nicolet iS10 FT-IR, Thermo Scientific ; cf. Chap.1 section I.3.3 pour plus de détails sur la méthode). Les groupes fonctionnels de la MOS présentent des bandes d'absorptions caractéristiques sur le spectre FTIR-ATR (Fig. 14) :

- (1) La région spectrale entre 2985 cm^{-1} et 2820 cm^{-1} est liée à l'étirement symétrique et asymétrique des liaisons C-H des composés aliphatiques saturés (CH_2 et CH_3). L'intensité des pics est proportionnelle au nombre de liaisons C-H (Sherman Hsu, 2000). Nous dérivons de l'étude de cette région spectrale la proportion totale d'aliphatiques saturés (SAT), ainsi que la proportion de CH_2 et de CH_3 (cf. Annexe 7).
- (2) La large bande spectrale entre 1525 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} est principalement attribuée aux vibrations des doubles liaisons C=C et C=O des groupements insaturés. Le pic centré entre 1525 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} est lié aux étirements des doubles liaisons C=C des groupements aromatiques (Baes and Bloom, 1989; Derrick et al., 1999). Le pic centré entre 1600 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} est lié aux déformations planes des groupements aromatiques C=C et, dans une certaine mesure, à des étirements des liaisons C=O des ions carboxylate, des amides, des quinones et des cétones (Stevenson, 1994; Solomon et al., 2005). La bande située autour de 1700 cm^{-1} est liée aux vibrations des doubles liaisons C=O au sein des groupements cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, amides et esters (Sherman Hsu, 2000). Nous dérivons de l'étude de cette région

spectrale la proportion d'insaturés C=C (INSAT C=C), estimés à 60% de la proportion totale d'insaturés (Annexe 7). Nous devons toutefois noter qu'un pic lié aux vibrations des liaisons OH de l'eau constitutive des argiles ainsi qu'un pic lié aux oxydes de fer à 1650 cm^{-1} peuvent amplifier le signal mesuré dans cette région (cf. Annexe 8 : spectres FTIR d'argiles, oxydes de fer et calcite).

- (3) La large bande entre 1200 cm^{-1} and 905 cm^{-1} est liée à l'étirement des liaisons C-O des polysaccharides (POLY ; Stevenson, 1994; Solomon et al., 2005). Toutefois, cette région correspond également aux bandes d'absorption des argiles (vibrations des liaisons Si-O à 1080, 1033, 1012 et 914 cm^{-1} ; Stevenson, 1994) et oxydes de fer qui peuvent modifier l'intensité du pic et sa ligne de base (Annexe 8).
- (4) Enfin, les pics entre 820 cm^{-1} et 700 cm^{-1} sont attribués à la flexion des liaisons C-H des cycles des composés aromatiques et hétéroaromatiques (ARO-CH), bien que certaines structure non-aromatiques puissent également contribuer au signal enregistré (Derrick et al., 1999).

Nous avons choisi dans ce travail de ne pas exploiter le signal spectral des fractions MOaM dans les régions POLY et ARO-CH, probablement perturbé par le signal minéral, et de ne comparer que le signal des fractions POM 50 et POM 200 (exclusivement organiques).



Calcul des indices FTIR

A l'aide du logiciel R (version 2.13, R Development Core Team, 2008), nous avons normalisé les spectres par l'intensité de la bande à 3350 cm⁻¹ (liée à l'étirement des liaisons OH de l'eau) et éliminé la ligne de base. Les bandes spectrales sélectionnées ont été déconvoluées pour retrouver les pics d'intérêt (CH₂, CH₃, INSAT C=C ; pics gaussiens ajustés sous la courbe initiale, coefficients de détermination $r^2 > 0.99$; Fig. 14). Pour chacun de ces groupements fonctionnels, l'aire totale sous pic depuis la ligne de base a été calculée et a servi à la construction des indices : pics de CH₂ centré à 2850, 2900 et 2920 cm⁻¹ ; pics de CH₃ à 2875 et 2970 cm⁻¹, pic SAT correspondant à l'aire totale des saturés entre 2820 à 2985 cm⁻¹, pic INSAT C=C estimé à 60% de l'aire totale des insaturés, entre 1525 et 1700 cm⁻¹ (Annexe 7). Les indices d'aromaticité (AI ; basé sur les travaux de Chefetz et al., 1996 et Dick et al.,

2011), de réticulation (RI ; basé sur les travaux de Barré et al., 2012) et d'aliphaticité (ALIPH) sont calculés comme suit :

$$AI = \text{INSAT } C=C / \text{SAT}$$

$$RI = \text{CH}_3 / \text{CH}_2$$

$$ALIPH = \text{CH}_2 / \text{COT}$$

Des indices supplémentaires estimant les teneurs en polysaccharides (POLY) et en aromatiques-CH (ARO-CH) ont été calculés par simple intégration de l'aire totale sous pic depuis la ligne de base.

Analyses statistiques

Pour toutes les variables analysées, les comparaisons de moyenne entre différentes fractions ou éco-unités ont été réalisées par ANOVAs à un facteur ou ANOVAs factorielles, après vérification de la normalité des données. Les ANOVAs ont été suivies du test de Bonferroni, adapté à la comparaison de moyennes de groupes d'effectifs inégaux. Les niveaux de significativité considérés sont : 0,05 (significatif, *), 0,1 (très significatif, **) et 0,001 (extrêmement significatif, ***). Les tests ont été effectués à l'aide du logiciel Statistica (version 8.0, StatSoft, France).

III. 1.3. Résultats et discussion

Chimie de l'ensemble des sols et fractions

Les figures 15, 16 et 17 présentent les indices AI, RI et ALIPH, respectivement, en fonction des fractions granulométriques ou du sol total (Fig. 15a, 16a et 17a) et des fractions granulométriques ou du sol total, selon les éco-unités (Fig. 15b, 16b et 17b). La figure 18 reprend les résultats de l'article précédent relatifs à la caractérisation chimique des fractions via l'indice IH de la pyrolyse RE (Saenger et al., soumis) ; cette figure présente l'indice IH en

fonction des fractions granulométriques ou du sol total (Fig. 18a) et des fractions granulométriques ou du sol total, selon les éco-unités (Fig. 18b).

L'**indice AI** est significativement différent entre toutes les fractions granulométriques et le sol total ($p < 0,001$), l'aromaticité augmentant avec la diminution de la granulométrie (Fig. 15a). L'aromaticité du COS dans la fraction MOaM est largement supérieure à celle des autres fractions. L'**indice RI** est lui aussi significativement différent entre les 3 fractions granulométriques ($p < 0.001$), la réticulation se réduisant avec la diminution de la granulométrie (Fig. 16a). Ici encore, la fraction MOaM présente une réticulation de la MO largement inférieure aux autres fractions ou au sol global. L'**indice ALIPH** est significativement différent entre la fraction MOaM et la fraction MOP 200 ($p < 0,001$), l'aliphaticité augmentant avec la diminution de la granulométrie (Fig. 17a). Enfin l'**indice IH** de la fraction MOaM est significativement inférieur à celui des fractions MOP réunies ($p < 0,001$), le ratio H/C diminuant avec la diminution de la granulométrie (Fig. 18a).

Ces résultats vont tous dans le sens d'une plus grande récalcitrance du COS (résistance à la décomposition microbienne) avec la diminution de la granulométrie de nos fractions, c'est-à-dire avec l'âge croissant du COS. Cette maturation chimique du COS, caractérisée par une augmentation de l'aromatisation, une accumulation de composés aliphatiques et une diminution de la réticulation et du ratio atomique H/C, est en accord avec ce qui est généralement rapporté dans la littérature. En effet, différents auteurs ont caractérisé la MOS de fractions granulométriques de différents sols (dont des sols alpins) par RMN du ^{13}C à l'état solide et ont relevé une augmentation des contributions d'alkyl C (aliphatiques) et d'aromatiques entre les fractions grossières et les fractions fines, conjointement à une diminution des groupements O-alkyl (Oades et al., 1987; Guggenberger et al., 1995; Chen and Chiu, 2003). Plus généralement, une accumulation de composés aliphatiques est observée dans les fractions de MOS biochimiquement récalcitrantes (Baldock et al., 1997; Lorenz et al., 2007; Marschner et al., 2008). Par ailleurs, Barré et al. (2012), dans des expériences de suivi à long terme de jachères nues, sans apport de MO depuis des durées déterminées, ont constaté une augmentation de l'aromaticité de la MO et une diminution de la réticulation de la MO

diminuait dans la plupart des sites, en fonction du temps de mise en jachère, c'est-à-dire avec l'âge de la MO.

Pour les sols de la RNHPV, nous pouvons conclure qu'il existe effectivement une voie de stabilisation chimique du COS, conjointe aux mécanismes de stabilisation physique et physico-chimiques révélés par le fractionnement granulodensimétrique (Chap. 2, section II). Ce changement de structure chimique de la MOS pourrait être lié à différents processus :

(1) une « préservation sélective » ou « humification par héritage » (Gobat et al., 2010), où des composés récalcitrants – molécules aromatiques, cires, résines – libérés lors de la fragmentation de la litière, seraient incorporés directement et sans grandes transformations aux particules primaires organo-minérales et/ou adsorbés sur les surfaces minérales (mécanisme facilité par une adsorption préférentielle des structures aromatiques et aliphatiques sur les argiles ou par l'hydrophobicité de ces composés ; Kaiser et al., 1996; McKnight et al., 1997; Simpson et al., 2006). Cette forme d'« humification » serait favorisée par de fortes teneurs en calcaire actif des sols (Gobat et al., 2010). Par ailleurs, la présence de litières de qualité plus récalcitrante en milieu de montagne, riches en tannins et phénols (Cornelissen et al., 2007; De Deyn et al., 2008; Baptist et al., 2010) pourraient conforter cette théorie.

(2) une humification due à une décomposition avancée des composés organiques dans les fractions fines, avec réarrangement de molécules existantes et néosynthèse de molécules récalcitrantes (formation de « substances humiques » associées aux minéraux). Cette forme d'humification serait favorisée par des conditions édaphiques moyennes (pH proche de 7 ; Calvet, 2003; Gobat et al., 2010) comme c'est le cas pour les sols de la RNHPV. Dans les sols de montagne, l'activité microbienne peut en effet être importante (King et al., 2008), même en conditions hivernales (Baptist et al., 2010), et particulièrement dans les profils développés sur substrat calcaire et soumis à un fort taux de précipitations (Grandy et al., 2007). Dans notre étude, un haut degré de transformations microbiennes de la MOS dans les fractions fines pourrait ainsi expliquer les modifications chimiques observées (diminution de la réticulation,

préservation sélective de composés aromatiques et aliphatiques, diminution du ratio H/C et condensation/polymérisation de la MO).

N.B. L'importance du compartiment microbien des sols de la RNHPV est commentée dans la section suivante (Chap. 2, section IV).

Chimie des fractions selon les éco-unités de la RNHPV

Si l'on considère l'évolution des différents indices entre les fractions granulométriques ou le sol total, en fonction des éco-unités (Fig. 15b, 16b, 17b, 18b), on observe des différences marquées selon les milieux. Globalement, l'**indice AI** augmente à mesure que la granulométrie diminue dans toutes les éco-unités (Fig. 15b). L'aromaticité est extrêmement importante dans les fractions MOaM des prairies acides, des prairies mésiques, des pelouses alpines et des forêts de conifères, et significativement différente du AI des fractions MOP ($p < 0,001$). Il n'y a pas différence significative d'aromaticité entre les fractions MOP 200 et MOP 50, sauf pour les prairies xériques ($p < 0,05$). Les crêtes d'altitude et les parcs de nuit ont une signature aromatique particulière et présentent des différences moins marquées d'AI entre les fractions (différences non significatives pour les parcs de nuit) ; l'aromaticité de la fraction MOaM des parcs de nuit et crêtes d'altitude est remarquablement plus faible que dans les autres éco-unités, ce qui pourrait traduire une maturation moins poussée de la MO dans ces sols. Le sol total présente une aromaticité intermédiaire entre les fractions MOP et MOaM pour toutes les fractions, sauf pour les crêtes d'altitude ($n = 2$ placettes) où l'aromaticité est plus faible que dans les fractions mesurées ($n = 1$ placette).

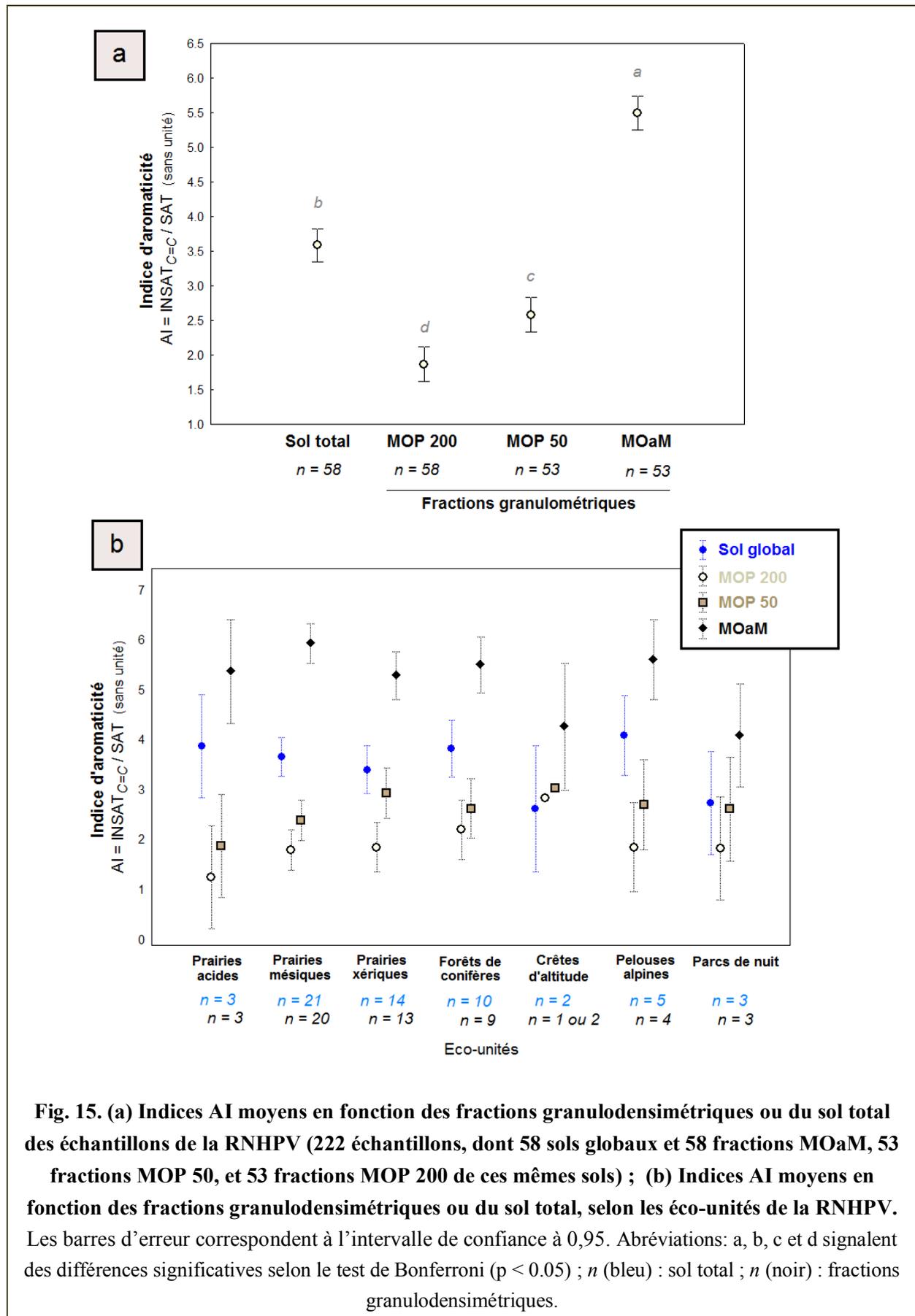


Fig. 15. (a) Indices AI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol total des échantillons de la RNHPV (222 échantillons, dont 58 sols globaux et 58 fractions MOaM, 53 fractions MOP 50, et 53 fractions MOP 200 de ces mêmes sols) ; (b) Indices AI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol total, selon les éco-unités de la RNHPV. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 0,95. Abréviations: a, b, c et d signalent des différences significatives selon le test de Bonferroni ($p < 0.05$) ; n (bleu) : sol total ; n (noir) : fractions granulodensimétriques.

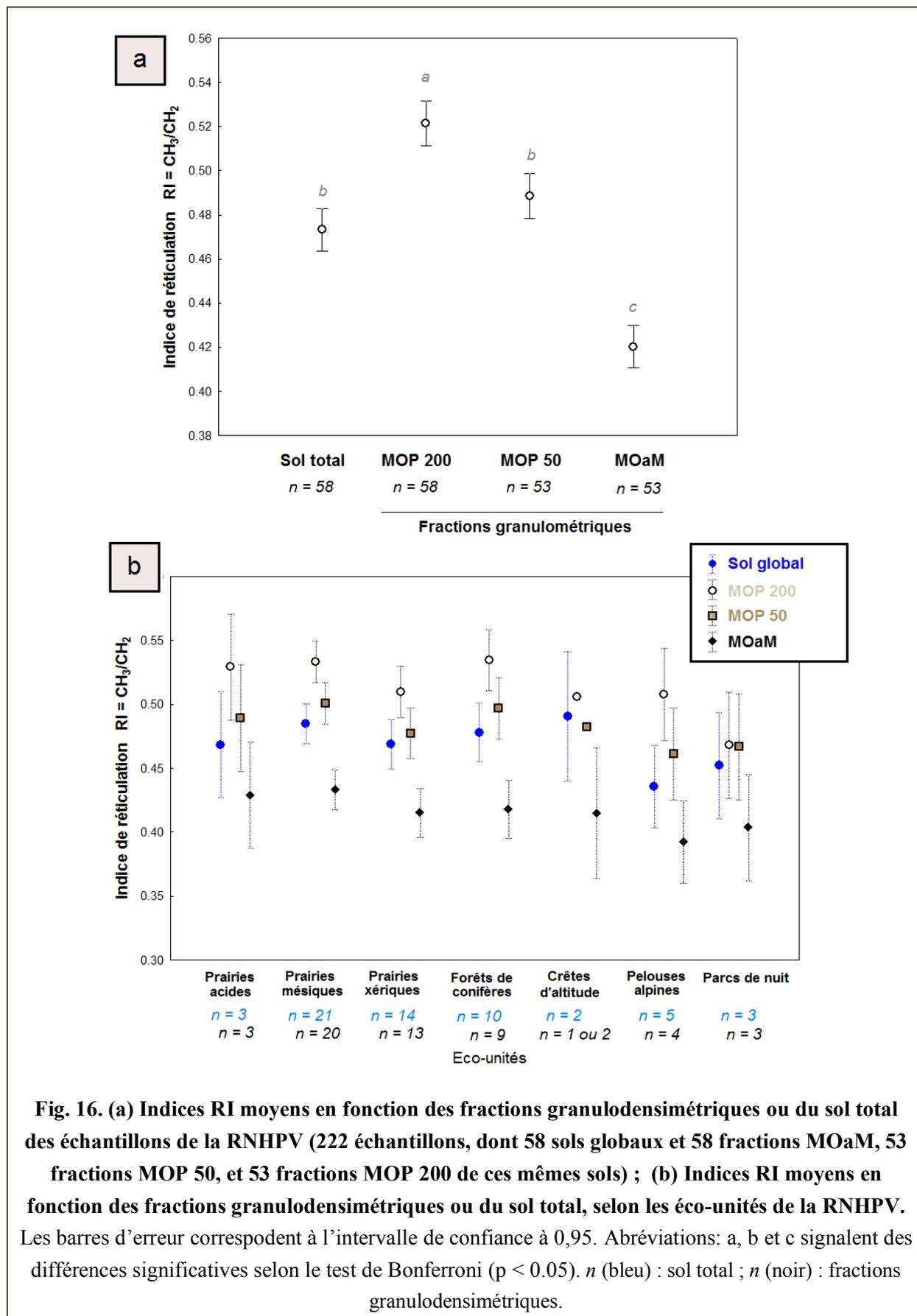
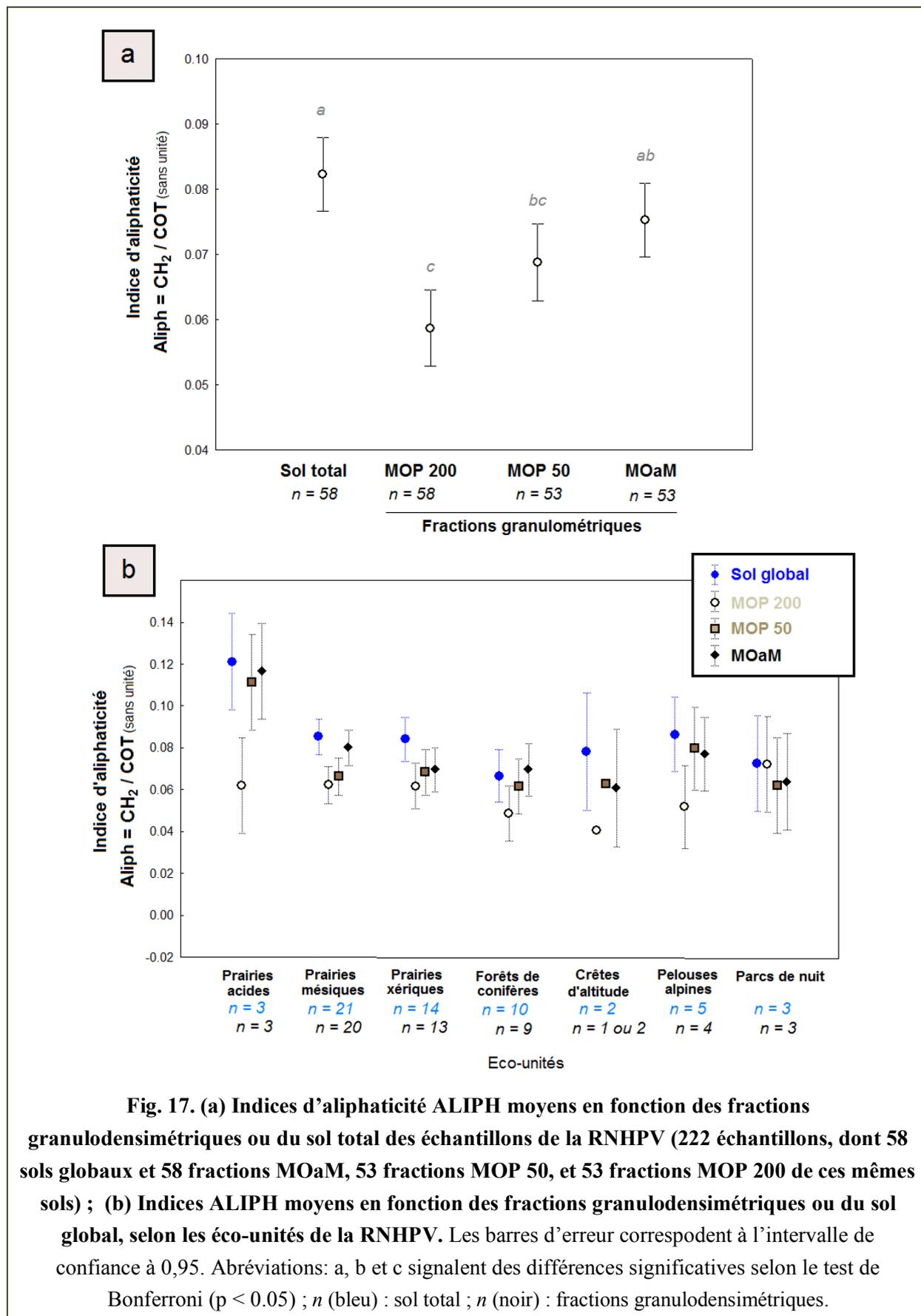


Fig. 16. (a) Indices RI moyens en fonction des fractions granulométriques ou du sol total des échantillons de la RNHPV (222 échantillons, dont 58 sols globaux et 58 fractions MOaM, 53 fractions MOP 50, et 53 fractions MOP 200 de ces mêmes sols) ; (b) Indices RI moyens en fonction des fractions granulométriques ou du sol total, selon les éco-unités de la RNHPV. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 0,95. Abréviations: a, b et c signalent des différences significatives selon le test de Bonferroni ($p < 0.05$). n (bleu) : sol total ; n (noir) : fractions granulométriques.



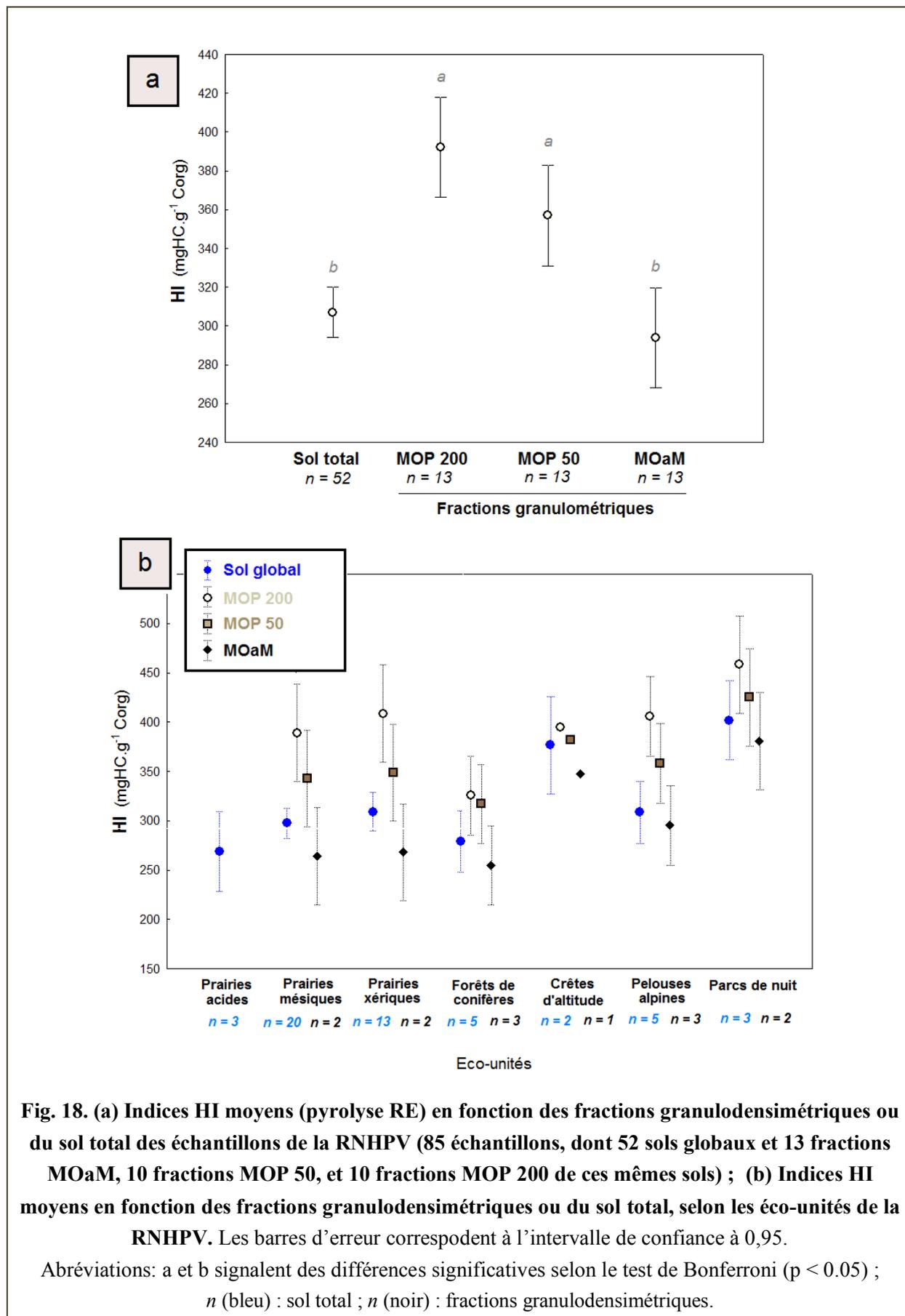


Fig. 18. (a) Indices HI moyens (pyrolyse RE) en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol total des échantillons de la RNHPV (85 échantillons, dont 52 sols globaux et 13 fractions MOaM, 10 fractions MOP 50, et 10 fractions MOP 200 de ces mêmes sols) ; (b) Indices HI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol total, selon les éco-unités de la RNHPV. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 0,95.

Abréviations: a et b signalent des différences significatives selon le test de Bonferroni ($p < 0.05$) ; n (bleu) : sol total ; n (noir) : fractions granulodensimétriques.

Toutefois, le faible nombre de réplicats ($n = 1$ à 2 placettes pour les sols de crête ; $n = 3$ placettes pour les parcs de nuit et prairies acides) limite nos interprétations. Il convient également d'être prudent avec l'examen de l'indice AI : un faible pic lié à l'eau constitutive des argiles, à 1700 cm^{-1} sur le spectre FTIR (cf. Annexe 7), pourrait avoir amplifié le signal mesuré dans les fractions argileuses MOaM (donc augmenté l'indice AI), et expliquerait cette différence marquée d'« aromaticité supposée ». La comparaison du signal FTIR de fractions purement organiques (MOP 200 et MOP 50) au signal FTIR de fractions argileuses (MOaM) peut ainsi être sujette à caution. Toutefois, nous supposons ici que cette possible perturbation minérale n'explique qu'en partie les différences d'aromaticité observées et que la tendance à l'augmentation d'aromaticité dans les fractions fine est réelle.

Globalement, l'**indice RI** diminue à mesure que la granulométrie diminue dans toutes les éco-unités (Fig. 16b). Ceci se traduit par une préservation sélective de longues chaînes aliphatiques (riches en CH_2) dans les fractions fines, et une disparition des chaînes aliphatiques courtes et des ramifications (riches en CH_3) préférentiellement minéralisées par les microorganismes. Ainsi, la réticulation de la MO des fractions fines des prairies mésiques, des prairies xériques, des pelouses alpines et des forêts de conifères est significativement inférieure à la réticulation des fractions MOP ($p < 0,05$ à $<0,001$). Malgré une tendance similaire aux autres éco-unités, on ne note pas de différences significative de RI entre les fractions MOaM et MOP des prairies acides, crêtes d'altitude et parcs de nuit, certainement due au faible nombre de réplicats ($n = 1$ à 3 placettes). On ne constate pas de différences significatives de RI entre les fractions MOP 200 et MOP 50, sauf pour les prairies mésiques ($p < 0,05$), cette fois sans doute grâce à un nombre suffisant de réplicats ($n = 20$ placettes). Il est à noter que la réticulation est plus faible pour les fractions MOP des parcs de nuit, que pour les fractions MOP des autres éco-unités : ceci peut être dû à un apport de litière correspondant principalement à des restitutions animales, de qualité différente de la litière des autres placettes (majoritairement végétale, plus riches en longues chaînes aliphatiques ?). Dans toutes les éco-unités, le sol total présente des valeurs de RI intermédiaires entre celles des fractions POM et MOaM.

L'**indice ALIPH** augmente globalement dans toutes les éco-unités à mesure que la granulométrie diminue (Fig. 17b). L'augmentation générale d'aliphaticité entre les fractions MOP 200 et MOP 50 suggère que la préservation sélective des groupements alkyls n'est pas seulement due à leur adsorption sur les minéraux, mais également à une récalcitrance intrinsèque ou à un piégeage de ces molécules au sein de macromolécules organiques (Jandl et al., 2004; Von Lützow et al., 2006). L'aliphaticité n'est toutefois significativement supérieure que pour les prairies acides entre la fraction MOP 200 et les fractions MOP 50 et MOaM réunies ($p < 0,001$), ce qui indiquerait une plus grande préservation des alkyls C en conditions acides (pH moyen = 5.2 pour les prairies acides). Pour les parcs de nuit, il ne semble y avoir aucune différence marquée d'aliphaticité entre les fractions granulométriques, ce qui suggère que ces molécules ne suivent pas la même voie de préservation, en conditions fortement amendées (apport régulier de MO fraîche). De manière surprenante, le sol total présente, dans toutes les éco-unités, des valeurs d'indice ALIPH supérieures à celles des fractions (et non intermédiaire). La première hypothèse est que la procédure de fractionnement granulométrique aurait entraîné la perte d'une partie des composés aliphatiques. La seconde hypothèse est que le signal spectral du sol total serait amplifié dans cette région et qu'il ne corresponde pas à la résultante du signal spectral des fractions.

L'**indice d'hydrogène IH** (pyrolyse RE) diminue globalement dans toutes les éco-unités à mesure que la granulométrie diminue (Fig. 18b). On observe des différences significatives d'IH entre la fraction MOP 200 et la MOaM ($p < 0,001$) pour les prairies mésiques, xériques et les pelouses alpines (absence de données pour les prairies acides). Pour les forêts de conifères, l'IH de la fraction MOP 200 est remarquablement plus faible que celui des fractions MOP 200 des autres éco-unités. Ceci est sans doute lié aux fortes proportions de lignines dans ces litières forestières. Pour les sols de crête et les parcs de nuit, l'indice IH de la fraction MOaM est remarquablement plus élevé que pour les autres placettes (IH_{MOaM} des parcs de nuit significativement supérieur au IH_{MOaM} des prairies mésiques, xériques et des forêts de conifères, $p < 0,05$). Ces résultats correspondent à ce qui a été précédemment

observé pour l'indice AI et suggère que ces éco-unités suivent une maturation/humification de la MO moins avancée.

Les **indices POLY et ARO-CH**, bien que diminuant légèrement entre les fractions MOP 200 et MOP 50, ne présentent pas de différences significatives entre ces deux fractions, pour toutes les éco-unités (données non fournies). Les indices POLY et ARO-CH des fractions MOaM sont ininterprétables du fait de perturbations du signal FTIR par les minéraux.

En conclusion, bien que certains auteurs aient montré que les pools de MOS stable ne présentent pas nécessairement de structures chimiques récalcitrantes (Kleber, 2010; Kleber et al., 2011), il existe dans les sols de la RNHPV des processus de préservation sélective ou d'humification qui confèrerait au COS une certaine résistance à la biodégradation (accumulation de composés aromatiques et d'alkyls C, diminution de la réticulation et du ratio H/C). Cette récalcitrance pourrait contribuer à stabiliser le COS dans les fractions fines, conjointement aux mécanismes de stabilisation physico-chimiques et physique révélés par fractionnement granulométrique (Chap. 2 section II). Cette stabilisation chimique pourrait également contrôler en partie la persistance dans le sol des fractions de MOP (Christensen, 2001; Swanston et al., 2002), notamment des fractions de MOP fines (MOP 50). Ceci pourrait expliquer, dans une certaine mesure, les fortes teneurs de MOP observées dans ces sols de montagne, sans négliger pour autant l'importance probable d'une stabilisation climatique de ces pools de C. Toutefois, cette stabilisation chimique du COS ne s'exercerait que sur des temps courts à intermédiaires (de l'ordre de quelques décennies ; Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

Malgré la grande hétérogénéité des profils pédologiques de la RNHPV, cette maturation chimique/humification du CO est comparable dans les sols des prairies mésiques, des prairies xériques, des prairies acides, des pelouses alpines et des forêts de conifères.

Certains facteurs locaux pourraient néanmoins favoriser des mécanismes particuliers (ex. préservation des structures aliphatiques à pH bas, dans les prairies acides).

Cependant, l'évolution chimique du COS des crêtes d'altitude et des parcs de nuit est moins marquée que dans les autres éco-unités : l'aromaticité et l'indice IH varie peu entre les fractions MOP et les fractions fines (différences non significatives, contrairement aux autres éco-unités). L'indice IH des fractions fines conserve ainsi une signature de MO « fraîche », au rapport H/C élevé (IH_{MOaM} des parcs de nuit significativement différent de l' IH_{MOaM} des prairies mésiques, xériques et des forêts de conifères, $p < 0,05$; n.b. pas de répliquats pour les fractions de sol de crête). L'aromaticité des fractions fines est également nettement plus faible que dans les fractions fines des autres éco-unités (AI_{MOaM} des parcs de nuit et des crêtes d'altitude significativement différent du AI_{MOaM} des prairies mésiques, $p < 0,05$). Seule une diminution de la réticulation s'observe pour les crêtes d'altitude. La part de protection chimique de la MOS interviendrait donc peu dans ces deux éco-unités pour stabiliser le COS.

Il est intéressant de noter que les sols de crêtes et de parcs de nuit présentent une signature chimique et des profils de pyrolyse Rock-Eval ou de fractionnement granulométrique fortement similaires (proportions de MOP parmi les plus élevées entre toutes les éco-unités ; cf. Chap. 2 sections I et II). Pourtant, les sols de crête ont des apports de litière réduits (faible production primaire et végétation rase), tandis que les parcs de nuit bénéficient d'apports importants et réguliers de MO (restitutions animales). Dans le cas des parcs de nuit, nous supposons qu'un apport régulier de MO fraîche favoriserait une « surminéralisation » de l'ensemble du COS, sans distinction entre composés facilement ou plus difficilement métabolisables via un « priming effect ». Dans le cas des sols de crêtes, nous supposons que la MOS est en quelque sorte « figée », une grande partie de l'année, par une protection climatique (crêtes ventées, peu protégées par l'enneigement, soumises à des températures très négatives et de fortes amplitudes thermiques). Ces conditions extrêmes entraveraient pendant plusieurs mois la minéralisation du COS, son humification/maturation chimique et ses mécanismes de stabilisation physique ou physico-chimique, favorisant l'accumulation de POM. Concernant la signature chimique particulière des fractions de sols de crête, une

explication pourrait venir du compartiment microbien. En effet, une étude de Baptist et al. (2008) sur la microbiologie de sols d'altitude a montré que des températures négatives (de l'ordre de -6°C) pouvaient sélectionner une microflore fongique capable de dégrader des composés tanniques (fortement aromatiques) à ces faibles températures. Les conditions locales de température, la qualité de la litière et le pH élevé des sols de crêtes pourraient ainsi avoir sélectionné des communautés microbiennes spécifiques (Zinger, 2009), différentes de celles des autres éco-unités et présentant une voie distincte de biodégradation du COS.

Comparaison de l'indice IH avec les indices AI et RI

La figure 19 présente les corrélations de Pearson entre les indices IH et AI (Fig 19a), IH et RI (Fig. 19b) et IH et ALIPH (Fig. 19c). La corrélation entre les indices d'aromaticité et d'hydrogène est très satisfaisante, avec un coefficient de détermination $r^2 = 0,63$ ($n = 33$ fractions MOP 200, MOP 50 et MOaM). Par ailleurs, l'indice d'aromaticité AI est également positivement corrélé au ratio aryl C/alkyl C obtenu à partir de données RMN et couramment utilisé (Dick et al., 2006). Nous concluons donc que l'indice d'hydrogène IH, obtenu par pyrolyse RE, est un bon proxy pour rendre compte des processus d'aromatisation et de maturation de la MOS. Ceci confirme également notre interprétation initiale de l'indice IH (Saenger et al., 2013). Au contraire, il n'existe pas de corrélation entre les indices IH et RI ou IH et ALIPH. Nous en concluons que le dispositif Rock-Eval ne révèle qu'une signature chimique globale du COS et n'est pas suffisamment sensible pour mettre en évidence un processus de réticulation ou une accumulation de composés aliphatiques.

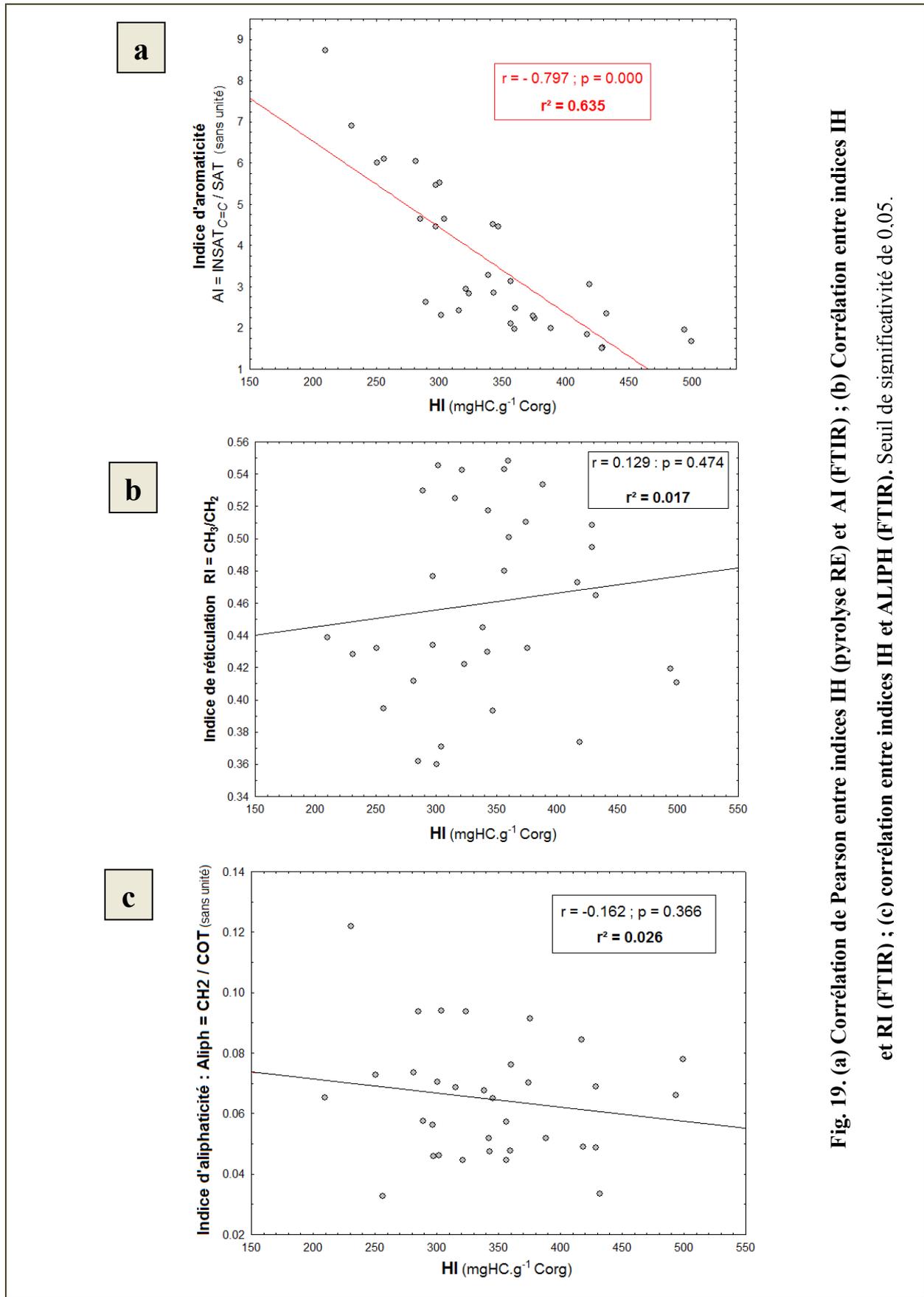
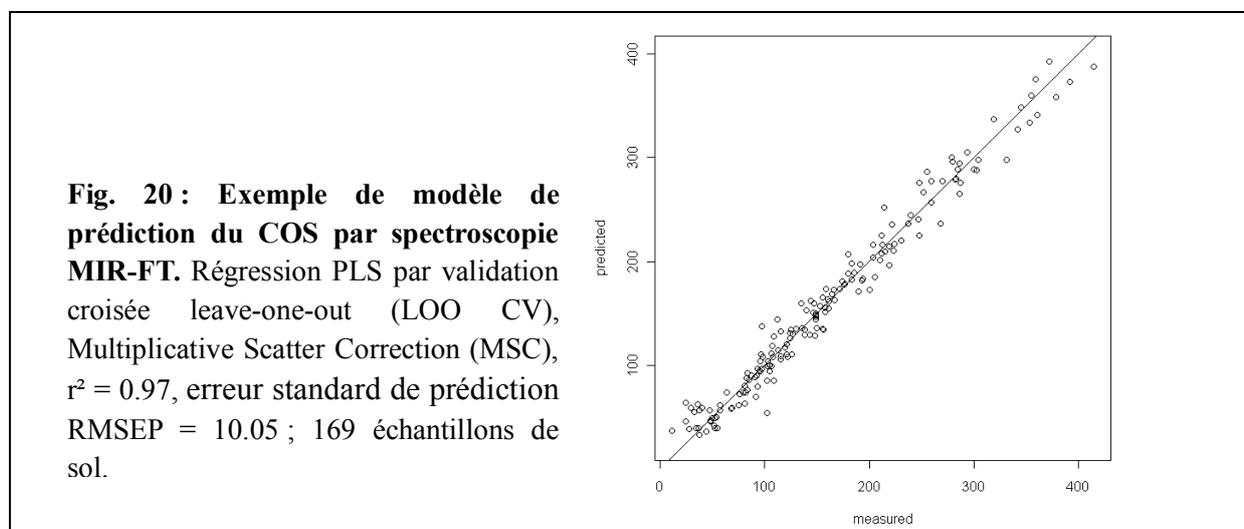


Fig. 19. (a) Corrélation de Pearson entre indices IH (pyrolyse RE) et AI (FTIR) ; (b) Corrélation entre indices IH et RI (FTIR) ; (c) corrélation entre indices IH et ALIPH (FTIR). Seuil de significativité de 0,05.

III. 2. Approche spectroscopique pour l'étude du COS : aspects quantitatifs

A côté des études qualitatives de la MOS, l'intérêt de la spectroscopie IR est de pouvoir prédire de nombreuses propriétés physico-chimiques du sol, à moindre coût, directement à partir de l'information spectrale d'un échantillon de sol, en s'appuyant sur des modèles statistiques (régression des moindres carrés partiels, PLS) et des méthodes chimiométriques (outils statistiques pour le traitement et l'amélioration du signal spectral) (Viscarra Rossel et al., 2006; Cécillon and Brun, 2007; Reeves, 2010).

Dans notre précédente étude, l'outil FTIR nous a permis par exemple de prédire de manière extrêmement fiable les teneurs en CO des fractions granulodensimétriques, afin de réduire les coûts de l'étude (Chap. 2 section II ; Fig. 20).



Des modèles de prédiction construits à partir de données spectrales de sols de la RNHPV et de différents sites du massif du Vercors (jeu de données de $n = 169$ échantillons de sol) nous permettent actuellement de prédire avec précision le COS ou l'azote total du sol (r^2 de 0.96 à 0.98) à l'échelle du parc naturel du Vercors. Ces quantifications à moindre coût permettent d'envisager des cartographies fines et une spatialisation des données de COS à large échelle. Par ailleurs, le développement d'une large base de données spectrales sur les sols, tourbes et composés organiques au laboratoire Irstea de Grenoble, dans le cadre du réseau européen MOLTER (European Science Foundation) facilitera à terme ces démarches d'évaluation et de surveillance de la qualité des sols à grande échelle.

IV. Etude des paramètres microbiens des sols de la RNHPV

IV. 1. Contexte et objectifs de l'étude

Lorsque l'on s'intéresse à la dynamique du COS, le compartiment microbien est un élément essentiel à intégrer du fait de son rôle primordial dans le cycle du C et tous les processus biogéochimiques du sol (Tate, 2000; Kögel-Knabner, 2002; Morales and Holben, 2011). La biomasse microbienne du sol est en effet le premier acteur de la minéralisation du COS et soutient ainsi grandement la productivité primaire du milieu. Mais les microorganismes sont également les premiers agents de l'"humification", *sensus lato*, via la fragmentation et le réarrangement des molécules organiques du sol, l'apport de produits néoformés dérivés de leur métabolisme et la favorisation des associations organo-minérales. Ils contribuent à la définition de la structure du sol et à la protection physique de la MOS par inclusion intra-agrégats (Kögel-Knabner, 2002; Six et al., 2004). Enfin la persistance des résidus microbiens dans le sol est certainement sous-estimée, cette biomasse pouvant représenter une part non négligeable du pool total de MOS (Kögel-Knabner, 2002 ; Simpson et al., 2007). Aussi, tout changement environnemental qui modifierait l'abondance, l'activité métabolique et/ou la structure des communautés microbienne pourrait entraîner d'importants changements dans le fonctionnement du sol et la stabilisation du COS (Zak et al., 2003). Toutefois les liens quantitatifs et les rétroactions entre fonctions de l'écosystème et activité microbienne restent à l'heure actuelle mal connus (Raes and Bork, 2008; Morales and Holben, 2011).

Comprendre le rôle exact des microorganismes dans la dynamique du COS et leur réponse à des perturbations nécessiterait la mise en place de plans d'expériences complexes, longs et coûteux, et cette étude représenterait, à elle seule, un second travail de thèse. De plus, à notre échelle d'étude, nous nous heurtons aux contraintes de la grande variabilité temporelle et spatiale des microorganismes (Bardgett et al., 2005; Zinger, 2009). Ainsi, nous n'ambitionnons pas ici d'étudier finement le compartiment microbien, mais d'apporter un

premier aperçu de son importance globale, de sa répartition spatiale et de la structure des communautés microbiennes. Nous tenterons de dégager quelques clés de compréhension de leur rôle dans la stabilisation /déstabilisation potentielle du COS, et des facteurs environnementaux qui contrôlent leur répartition à l'échelle de la RNHPV.

Les objectifs de l'étude sont (1) de quantifier la biomasse microbienne du sol par fumigation-extraction (Chaussod and Nicolardot, 1982) (2) de mesurer son activité potentielle par minéralisation potentielle de l'azote (MPN ; Waring and Bremner, 1964; Hart et al., 1994), et enfin (3) de caractériser la structure des communautés microbiennes (estivales) par analyse des profils d'acides gras phospholipidiques membranaires (PLFA ; Frostegård et al., 1993) au sein des différentes éco-unités de la RNHPV.

IV. 2. Méthodologie

IV. 2.1. Estimation de la biomasse microbienne par fumigation-extraction

Nos mesures de biomasse microbienne (C_{micr}) par fumigation-extraction se sont basées sur le protocole de Chaussod et Nicolardot (1982) et fait l'objet d'une norme internationale depuis 1997 (ISO 14240-2, 1997). Les analyses ont été réalisées sur sol frais, moins de 7 jours après échantillonnage et conservés à 4°C dès le prélèvement. Au total, 126 échantillons de sol, répartis sur les 11 éco-unités de la RNHPV ont été analysés durant les été 2009 et 2010 (Annexe 9). La méthode consiste à fumer 10g de sol frais pendant 10 jours avec des vapeurs de chloroforme qui solubilisent les micro-organismes du sol. L'azote organique total du sol fumigé (t_{10}) et de son témoin non fumigé (t_0) est ensuite extrait avec 20 ml de KCl 2M. Après réaction à la ninhydrine, l'azote organique est dosé par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre (absorbance à 570 nm), en utilisant la leucine comme standard. La différence d'azote organique soluble entre les deux traitements t_0 et t_{10} fournit la quantité d'azote extractible d'origine microbienne. Aucune correction supplémentaire n'est appliquée. La quantité de carbone microbien est estimée à l'aide d'un facteur de conversion de 21

(Amato and Ladd, 1988). Les résultats sont exprimés en $\text{mg C}_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1}$ sol sec ou rapporté au CO du sol ($\text{mg C}_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$).

IV. 2.2. Minéralisation potentielle de l'azote

Nos mesures de la minéralisation potentielle de l'azote (MNP) se sont basées sur les protocoles de Waring et Bremner (1964) et Hart et al. (1994). Les analyses ont été réalisées moins de 7 jours après échantillonnage, sur des échantillons conservés à 4°C dès le prélèvement. Au total, 56 échantillons de sol répartis sur 10 éco-unités de la RNHPV ont été analysés durant l'été 2010 (Annexe 9). La MPN est déterminée sur des échantillons de sol frais, par incubation anaérobie : 10 g de sol sont placés dans un récipient en verre de 50 ml rempli d'eau ultra pure. Le récipient scellé est placé à incuber à l'obscurité pendant 7 jours à 40°C. L'azote organique se minéralise sous forme d'ammonium (N-NH_4^+). Au bout de 7 jours, le N-NH_4^+ est extrait à l'aide de 50 ml de K_2SO_4 (0,5 M), sous agitation pendant 1h (150 rotations par minutes, rpm), puis dosé par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre. La différence de concentration en ammonium entre l'échantillon incubé et son témoin non incubé (t_0 et t_{10}) fournit la quantité d'azote organique minéralisé. Les résultats des mesures sont exprimés en unités de $\text{N-NH}_4^+ \cdot \text{jour}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ sol sec.

IV. 2.3. Caractérisation des acides gras phospholipidiques membranaires (PLFA)

La caractérisation des acides gras phospholipidiques membranaires (PLFA) s'est basée sur le protocole de Frostegård et al. (1993). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons lyophilisés moins de 7 jours après échantillonnage puis congelés à -15°C. Au total, 62 échantillons de sol répartis sur 9 éco-unités de la RNHPV ont été analysés durant les étés 2010 et 2011 (Annexe 9). La méthode comprend 4 étapes résumées ici :

1. l'extraction des lipides à l'aide de différentes phases d'un extractant aqueux, de chloroforme (CHCl_3) et de méthanol (MeOH).

2. la séparation des acides gras phospholipidiques (PLFAs) du reste des lipides (lipides neutres et glycolipides) sur une colonne de silice par éluations successives de chloroforme, d'acétone et de méthanol.
3. Une hydrolyse alcaline suivie de la méthylation des acides gras qui aboutit à la formation d'esters d'acides gras méthylés (FAMES).
4. L'analyse des FAMES au chromatographe en phase gazeuse (GC).

Un standard interne, de concentration connue, permet d'estimer la quantité de PLFA (en $\mu\text{mol FAME}\cdot\text{g}^{-1}$ sol sec). Nous avons retenus la classification des taxons microbiens suivante : bactérie Gram+ (*i15:0* ; *a15:0* ; *i16:0* ; *i17:0* ; *10Me16* ; *10Me18*), bactéries Gram- (*16:1w7c* ; *cy17:0* ; *cy19:0*), actinomycètes (*10Me16* ; *10Me18*), mycorhizes vésiculaires arbusculaires (AMF : *16:1w5*) et champignons (*18:2w6*) (Fierer et al., 2003; Denef, Roobroeck, et al., 2009; Frostegård et al., 2011).

IV. 3. Résultats et discussion

IV. 3.1. Biomasse microbienne et MPN des éco-unités prairiales et forestières

Le taux moyen de C_{micr} varie non significativement entre 1,19 et 2,21 $\text{mg } C_{\text{micr}}\cdot\text{g}^{-1}$ sol sec pour la plupart des éco-unités prairiales et forestières (prairies acides, prairies mésiques, prairies xériques, pelouses alpines, genévriers, forêts mixtes, forêts de conifères subalpines ; Fig. 21a). Seules les forêts de conifères montagnardes présentent un taux moyen de C_{micr} (2,6 $\text{mg } C_{\text{micr}}\cdot\text{g}^{-1}$ sol) significativement supérieur aux taux de C_{micr} des forêts subalpines, des prairies mésiques ou des prairies xériques. Ces taux relativement élevés (à titre d'exemple, les taux de biomasse microbienne des sites RMQS varient largement entre 0,13 et 1,90 $\text{mg } C_{\text{micr}}\cdot\text{g}^{-1}$ sol ; Cluzeau et al., 2009) sont attribués aux forts taux de C_{org} des échantillons de sol.

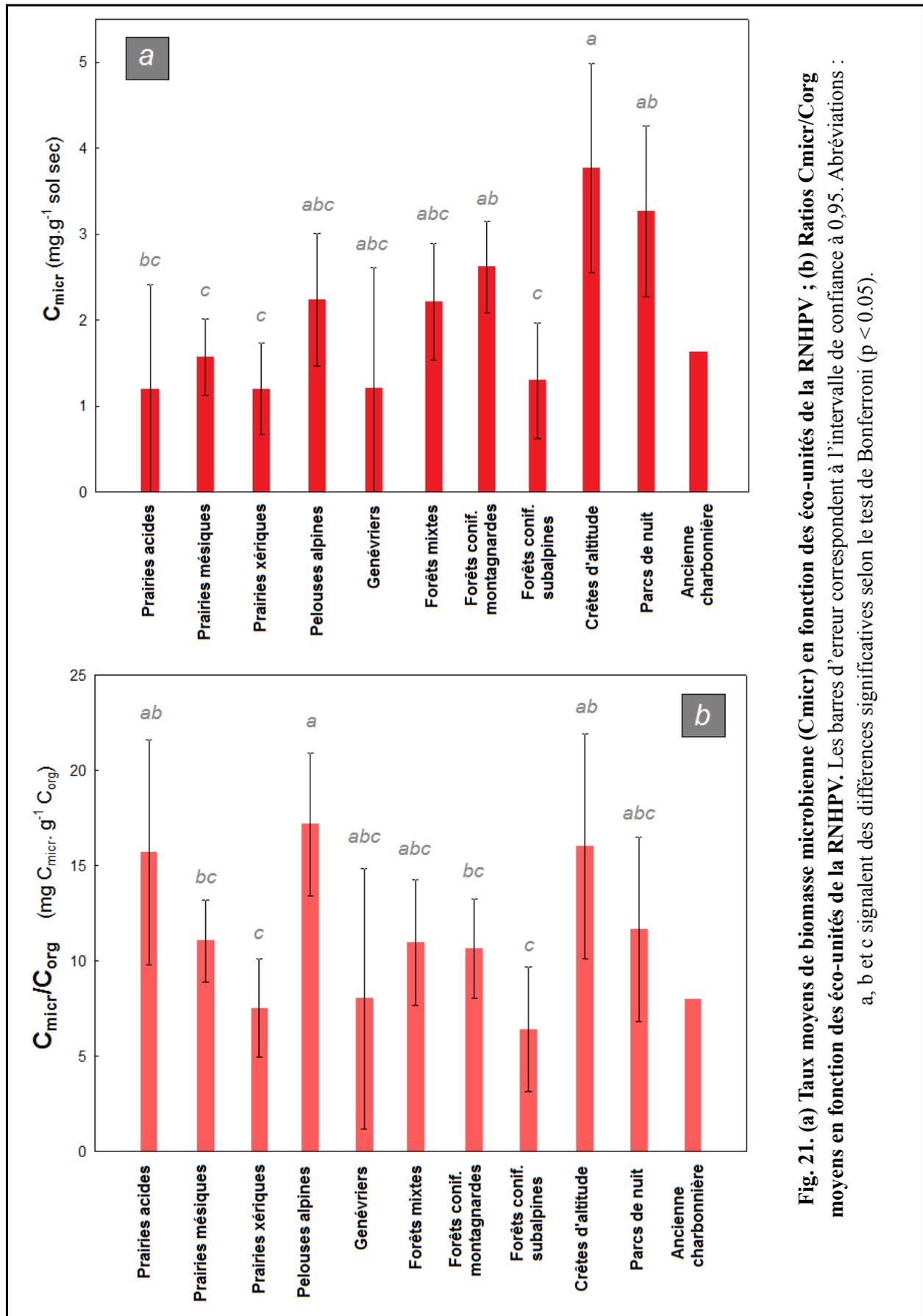


Fig. 21. (a) Taux moyens de biomasse microbienne (C_{micr}) en fonction des éco-unités de la RNHPV ; (b) Ratios C_{micr}/C_{org} moyens en fonction des éco-unités de la RNHPV. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 0,95. Abréviations : a, b et c signalent des différences significatives selon le test de Bonferroni ($p < 0.05$).

Ainsi, les ratios moyens $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ de ces éco-unités varient entre 6,41 et 17,17 $\text{mg } C_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1} C_{\text{org}}$ ce qui correspond aux taux moyens relevés dans des écosystèmes naturels en milieu tempéré (Kutsch et al., 2009 ; Fig. 21b). Les prairies acides et les pelouses alpines présentent des ratios $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ parmi les plus élevés, respectivement de 15,69 $\text{mg } C_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1} C_{\text{org}}$ et 17,17 $\text{mg } C_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1} C_{\text{org}}$, présentant des différences significatives avec la plupart des autres éco-unités prairiales ou forestières (Fig. 21b). D'après Anderson (2003), un fort ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ traduit l'efficacité des communautés microbiennes du sol à utiliser les ressources énergétiques, c'est-à-dire leur activité catabolique rapide, à bas coût, ainsi que leur faible métabolisme basal. De forts ratios $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ sont caractéristiques des populations microbiennes à l'équilibre, en conditions pédologiques stables ; au contraire, des populations microbiennes perturbées ou stressées nécessitent de fortes proportions de ressources pour leur respiration et présenteraient un ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ bas (Bardgett, 2005; Dilly, 2005). En cela, cette mesure est considérée comme un bon indicateur de la qualité globale du sol.

Il est surprenant de mesurer des ratios $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ élevés pour les prairies acides et les pelouses alpines qui sont, par ailleurs, les éco-unités présentant le COS le plus fortement stabilisé (forte taux de C thermostable et forte proportion de MOaM ; Chap. II sections 1 et 2). Les proportions de MOP restent néanmoins relativement importantes dans toutes les éco-unités (Chap. II section 2) et la quantité de MO disponible pour les microorganismes est sans doute non limitante. La qualité chimique de cette MO peut être une seconde explication à ces forts ratios $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$. Par ailleurs, la grande qualité physique des sols de ces éco-unités pourrait expliquer le maintien de telles proportions de microorganismes : pédogénèse la plus avancée (Brunisols), sols de texture limono-argileuse avec une bonne réserve hydrique et bien micro- et macrostructurés, qui constitueraient des microhabitats favorables pour les microorganismes (Young and Crawford, 2004; Hansel et al., 2008). Par ailleurs, ces éco-unités ne sont que faiblement soumises au pâturage, ou non pâturées, à la différence des autres éco-unités prairiales, donc moins sujettes au piétinement et à l'érosion qui peuvent avoir un effet délétère sur la vie microbienne (Ganjugunte et al., 2005).

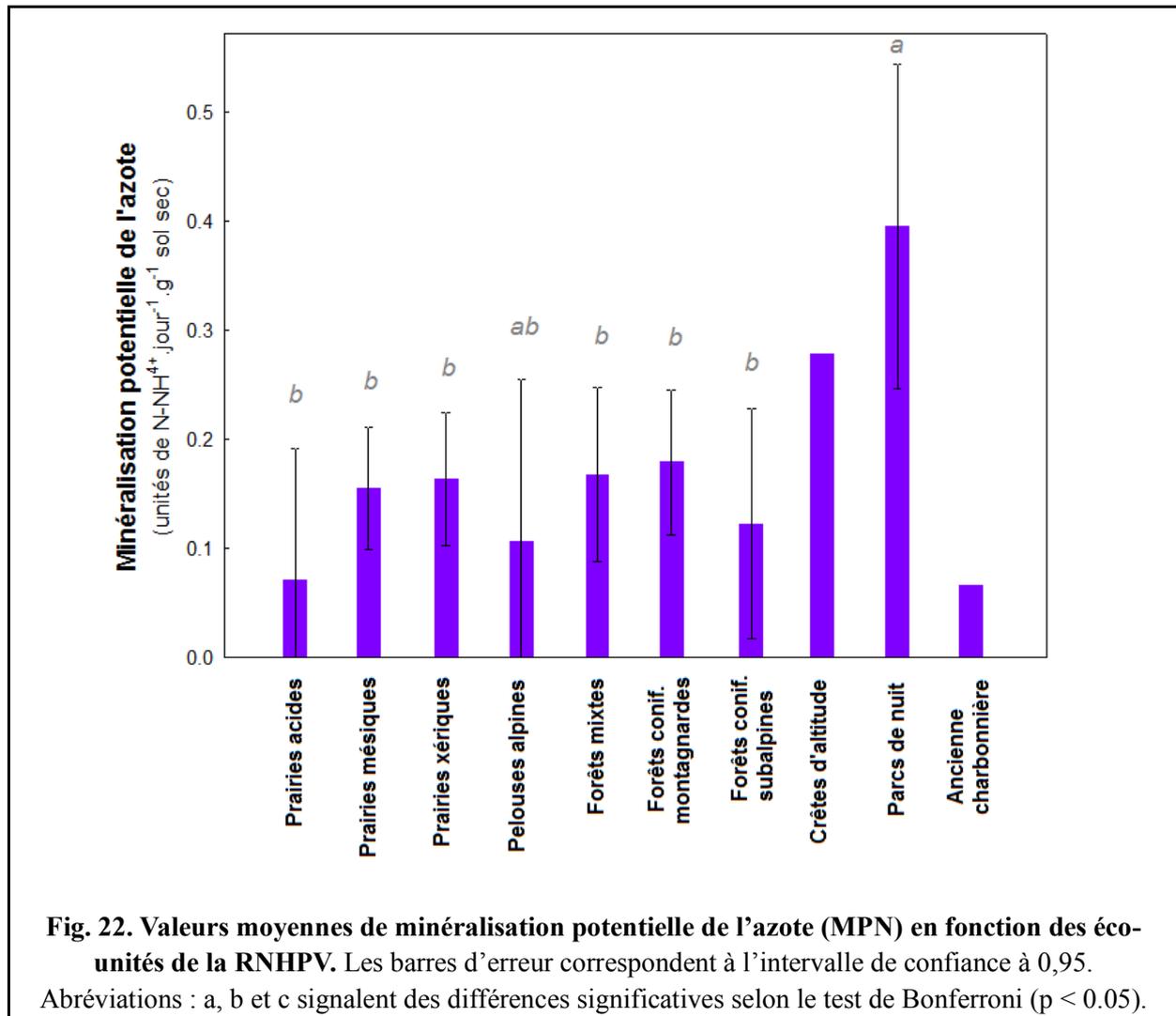
Le taux de minéralisation de l'azote (MPN, Fig. 22) est bien corrélé au taux de biomasse microbienne (coefficient de corrélation $r = 0,67$; $r^2 = 0,45$), ce qui témoigne dans une certaine mesure de la justesse des résultats. La quantification de la MPN permet la comparaison relative de la qualité de la MOS et de la dégradabilité du substrat disponible pour les microorganismes. Pour toutes les éco-unités prairiales ou forestières, nous observons des taux de MPN comparables, sans différences significatives, suivant la tendance observée pour les taux de C_{micr} (Fig. 21a). Les taux de biomasse microbienne peu différents entre éco-unités prairiales ou forestières et leur réponse similaire en termes de MPN pourraient suggérer une vulnérabilité comparable de ces écosystèmes à des perturbations, telles que des changements climatiques ou changement d'usage.

Nous notons que pour les prairies acides et pelouses alpines, la MPN n'est pas particulièrement élevée malgré la grande aptitude apparente des microorganismes à utiliser le substrat (fort ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$). Le ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ n'est pas nécessairement corrélé avec les mesures de MPN dans le sens où ces dernières mesures ne révèlent qu'une partie de la minéralisation potentielle de la MO via l'ammonification (processus réalisé toutefois par un grand nombre de bactéries et champignons ; Tate, 2000).

IV. 3.2. Biomasse microbienne et MPN des crêtes d'altitude, parcs de nuit et charbonnière

Ici encore, les crêtes d'altitude et parcs de nuit se distinguent de façon marquée des autres éco-unités par des valeurs élevées de C_{micr} (Fig. 21a), de ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ (Fig. 21b) et de MPN (Fig. 22). Si de telles valeurs ne sont pas surprenantes pour les parcs de nuit (milieux fortement enrichis), ces résultats sont plus inattendus concernant les crêtes d'altitude. Le taux moyen de C_{micr} dans cette dernière éco-unité est significativement plus élevé que celui des prairies acides, mésiques, xériques ou des forêts subalpines ($p < 0,05$), avec des valeurs moyennes de $3,77 \text{ mg } C_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1} \text{ sol sec}$. Le ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ des crêtes, parmi les plus élevés, est

significativement plus important que celui des prairies xériques ou des forêts subalpines ($p < 0,05$), avec des valeurs moyennes de $16,02 \text{ mg } C_{\text{micr}} \cdot \text{g}^{-1} C_{\text{org}}$, traduisant la grande efficacité d'utilisation des ressources énergétiques de ces communautés microbiennes. Le taux de MPN est également deux fois plus élevé que celui des autres placettes prairiales ou forestières (pas de réplication, $n = 1$ sol de crête) et témoigne d'une forte capacité des communautés microbiennes à minéraliser le substrat.



Ces taux importants de C_{micr} , ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ et MPN pour les sols de crêtes et des parcs de nuit pourraient s'expliquer par la disponibilité de forts taux de COS thermolabile et de MOP facilement métabolisable par les microorganismes, révélés dans nos précédentes études (Bardgett et al., 2005; Schmidt et al., 2007 ; Chap. II, sections 1, 2 et 3). Le taux de

C_{micr} est en effet positivement corrélé avec les stocks de C thermolabile (stocks $C_L + C_i$; $r = 0.37$, significatif à $p < 0,05$).

Concernant les sols de crêtes, nous avons avancé l'hypothèse d'une suppression biotique, en période hivernale et aux saisons de transition, due à des épisodes de gel/dégel récurrents et des températures très négatives sur ces milieux non protégés par l'enneigement (Bardgett, 2005 ; Chap. 2 sections 1 et 2). Sans remettre en cause cette hypothèse, il est possible d'expliquer les taux élevés de biomasse microbienne estivale mesurés sur les sols de crêtes par la recolonisation rapide et en grand nombre d'espèces microbiennes de stratégie r , capable de s'adapter à des conditions variables (fortes amplitudes de températures diurnes/nocturnes, même en été) et d'utiliser de manière optimale les forts taux de MO labile, dès le retour de conditions favorables (fin des périodes de forts gels). En saison estivale, ces milieux bénéficient par ailleurs d'une plus forte humidité des sols que les autres éco-unités en contrebas (nuages et brouillards orographiques sur les crêtes, pluviométrie importante), ce qui peut être un facteur supplémentaire expliquant ces grandes quantités de microorganismes. Enfin, il est fortement probable qu'au retour des températures très négatives, cette biomasse soit supprimée et ses constituants préservés dans le sol, contribuant de manière importante au pool de MO global du sol (Kögel-Knabner, 2002; Simpson et al., 2007). Des recherches plus poussées seraient à mener sur ce dernier point.

Il est intéressant de remarquer également que malgré le fort taux de COS de l'ancienne charbonnière, le rapport $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ et la MPN sont peu importants, sans doute du fait de la faible qualité du substrat (riche en composés récalcitrants).

IV. 3.3. Structure des communautés microbiennes des éco-unités de la RNHPV

L'abondance totale en PLFAs ne varie pas significativement entre les différentes éco-unités de la RNHPV (Fig. 23a), mais les valeurs plus importantes mesurées dans les sols des crêtes d'altitude et des parcs de nuit corroborent une fois de plus nos précédents résultats (biomasse microbienne plus abondante dans ces éco-unités). La structure des communautés

microbiennes ne présente pas non plus de différences significatives selon les éco-unités (Fig. 23b). Ces communautés sont dominées par les bactéries (Gram+ et Gram-, dont Actinomycètes) ; le ratio fongique/bactérien ne varie pas significativement selon les éco-unités (Annexe 9). Ces observations pourraient concorder avec la dynamique saisonnière des microorganismes du sol en milieu alpin, proposée par Bardgett et al. (2005) : les communautés microbiennes estivales seraient essentiellement bactériennes, utilisant les ressources carbonées issues du renouvellement ou de la rhizodéposition des racines ; en hiver, l'activité métabolique des microorganismes est maintenue sous le manteau neigeux qui les protège des gels hivernaux. Au fur et à mesure de l'utilisation des ressources, la préservation sélective des molécules les plus récalcitrantes favoriseraient la dominance des communautés fongiques. De telles dynamiques microbiennes ont été confirmées dans le massif alpin par Baptist et al. (2008, 2010) et Zinger (2009).

Ainsi, les taux de biomasse estivaux mesurés dans notre étude persistent probablement en hiver, la configuration en plateau de notre zone d'étude favorisant le maintien d'un important manteau neigeux sur toutes les éco-unités prairiales et forestières. Les microorganismes pourraient donc suivre cette même dynamique. Il est possible que cette activité microbienne hivernale (bien que réduite) explique en partie l'accumulation des composés aromatiques et le faible indice IH mesurés dans les fractions fines du sol (c.à.d. dans les fractions de sol plus âgées ; Chap. II section 3).

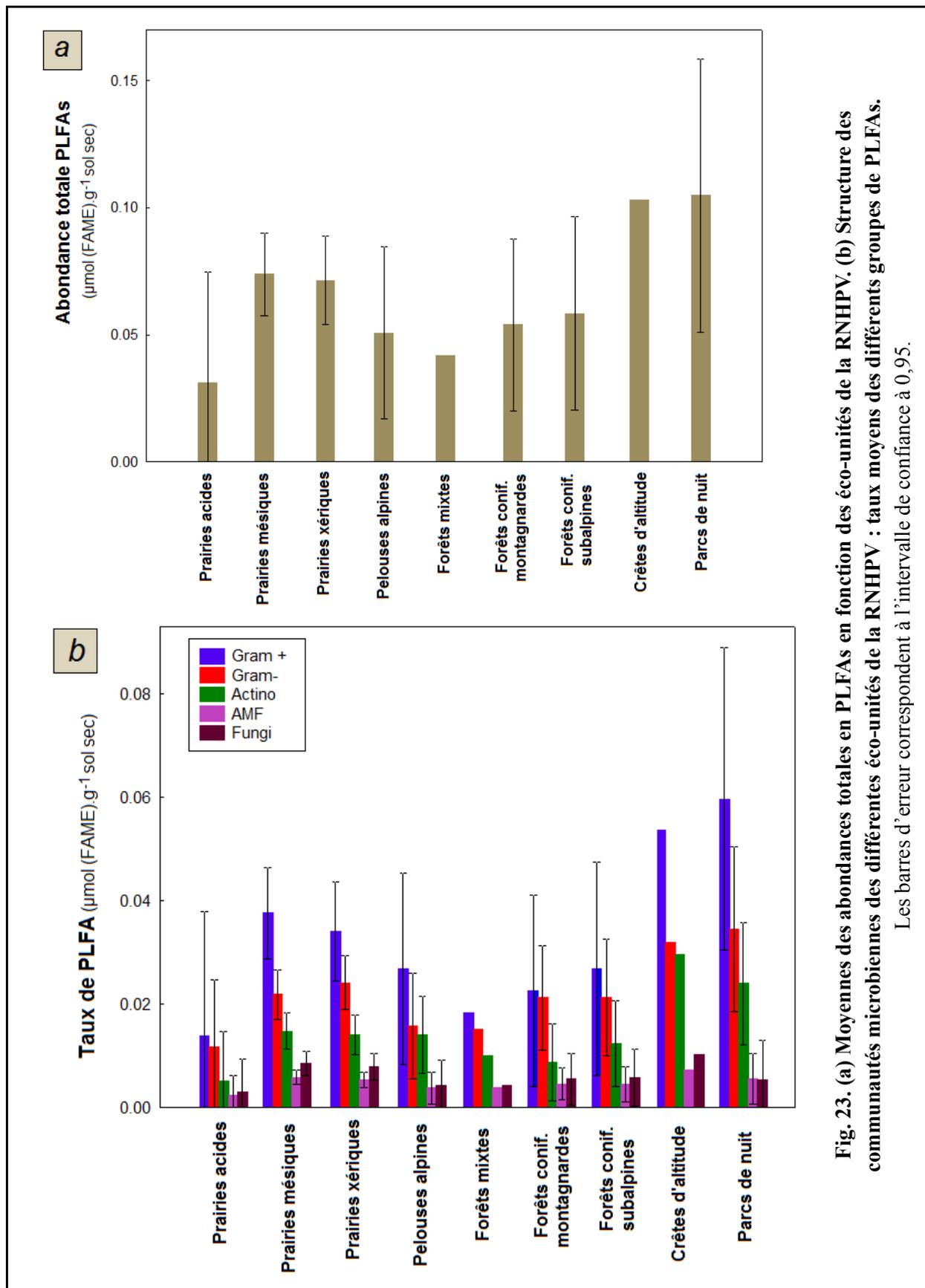


Fig. 23. (a) Moyennes des abondances totales en PLFAs en fonction des éco-unités de la RNHPV. (b) Structure des communautés microbiennes des différentes éco-unités de la RNHPV : taux moyens des différents groupes de PLFAs.
 Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 0,95.

V. Perspectives : quantification du black carbon par pyrolyse RE

Le terme « black carbon » (BC) désigne le continuum de composés carbonés issus de la combustion incomplète de la biomasse (cf. Chap. 1 section 1.2.2. ; Fig. 24). Du fait de son temps de résidence extrêmement long, le BC constitue un important pool de COS stable (Preston and Schmidt, 2006; Czimczik and Masiello, 2007) et peut représenter une large part de la MOS (jusqu'à 40% de la MOS totale dans certains sols, Preston and Schmidt, 2006). Le BC a également un fort impact sur la qualité environnementale et la santé humaine via sa capacité d'adsorption des polluants (Cornelissen et al., 2008). Parmi les nombreuses méthodes d'étude du BC, de récentes études ont révélé que la pyrolyse RE était un outil performant pour l'identification et la caractérisation de ce pool de C réfractaire (Oen et al., 2006; Poot et al., 2009; Fig. 24).

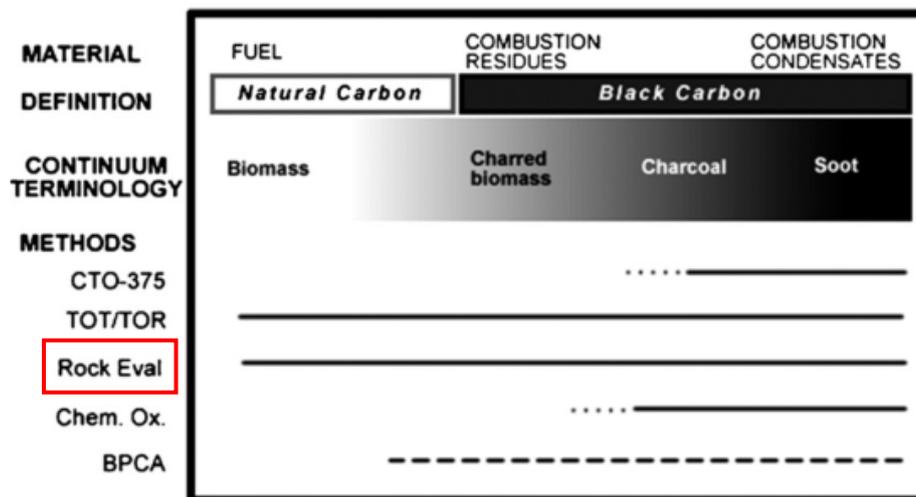


Fig. 24 : Continuum du Black Carbon et estimation des régions du continuum détectées par les différentes méthodes de quantification du BC d'après Poot et al. (2009).

Le carbone résiduel de la pyrolyse RE6 (C mesuré durant la phase de pyrolyse sous oxydation ; cf. Fig. 10) apparaît bien corrélé au pool de BC mesuré par des méthodes optiques ou des marqueurs moléculaires qui isolent une large part du continuum de BC (Poot et al., 2009). Oen et al. (2006) ont également démontré que la température à laquelle 50% de la MO

est oxydée (T50%) par pyrolyse RE sous atmosphère oxygénée est bien corrélée à la quantité de BC isolée par une méthode d'oxydation thermochimique qui identifie uniquement la partie hautement réfractaire du BC telles que les suies ($r^2 = 0.77$; $p < 0.000$).

Parmi nos sites d'échantillonnage de sol sur la RNHPV, nous avons inclus une ancienne charbonnière (site de charbonnage durant le 19ème siècle ; Annexe 1). Les résultats d'analyse du sol de cette placette par pyrolyse RE ne montrent pas de différences significatives entre le signal $S2_{\text{charbonnière}}$ et le signal S2 moyen des autres échantillons de sol. L'indice d'hydrogène (IH) du sol de charbonnière est par contre significativement inférieur à celui de toutes les autres éco-unités, révélant le caractère hautement aromatique de cette MO. Le carbone résiduel (CR) du sol de charbonnière est également significativement plus élevé que le CR moyen des autres placettes (83,3% contre $67,8 \pm 4,3\%$ du COT, respectivement, $p < 0,00$). Ce résultat confirme l'utilisation potentielle des pyrogrammes CO et CO₂ mesurés pendant la phase oxydative de la pyrolyse pour quantifier une part majeure de ce pool de BC (pyrogrammes S4 et S4' ; Fig. 10). L'étude de ces pyrogrammes à des fins quantitatives nécessite toutefois un développement de la méthode afin d'éliminer les biais liés au craquage des minéraux du sol durant cette étape de pyrolyse (Poot et al., 2009).

Chapitre 3

Proposition d'outils pour l'évaluation et le suivi de la qualité des sols à l'échelle du paysage

I. Contexte général et objectifs

Face aux enjeux cruciaux que représentent les sols de montagne et leurs stocks de COS, il est essentiel de pouvoir envisager un suivi objectif et scientifique de leurs services rendus ou de leur vulnérabilité. Pour cela, nous devons disposer d'outils et d'indicateurs opérationnels, rendant compte de différents aspects de la qualité du sol (QS), et capables d'aider un utilisateur dans son action (modélisation, surveillance de ces services ou menaces, prise de décision, mise en place de programme d'action). L'agrégation de paramètres disponibles en des indices est une étape nécessaire pour simplifier l'information et présenter de façon synthétique des processus complexes du sol que l'on cherche à comprendre. Cette étape permet ainsi une meilleure communication des résultats de l'évaluation auprès du grand public ou des décideurs (Girardin et al., 1999).

Dans cette étude, l'objectif est d'évaluer la qualité des sols de la RNHPV du point de vue de l'état des services et menaces liés au COS. Trois indices de qualité du sol évaluant (1) la vulnérabilité du COS, (2) le service de stockage de carbone et (3) le service de recyclage nutritif, sont construits sur la base d'approches multivariées, adaptées des méthodologies de Velasquez et al. (2007) et Bhardwaj et al. (2011). Nous proposons d'intégrer à ces indices des paramètres de pyrolyse Rock-Eval, développés dans les précédentes études (indices C_L , C_i , C_P et IH). Ceci garantit une méthodologie simple et abordable pour la construction des indices. Un nombre limité d'indicateurs classiques de la QS sera également proposé.

II. Contribution scientifique

Cette étude a fait l'objet de l'article suivant :

A. Saenger, J.-M. Gonzalez, J.-J. Brun. Proposition d'outils analytiques et d'indicateurs pour l'évaluation du statut organique des sols en milieu de montagne calcaire.

Soumission envisagée à Ecological Indicators (avec une discussion et conclusion différentes)

Proposition d'outils analytiques et d'indicateurs pour l'évaluation du statut organique des sols en milieu de montagne calcaire

A. Saenger^{a*}, J.-M. Gonzalez^a, J.-J. Brun^a

^aIrstea, UR EMGR Ecosystèmes Montagnards, 2 rue de la Papeterie – BP 76, F-38402 Saint-Martin-d'Hères,
France

Contact: A. Saenger. E-mail: anais.saenger@gmail.com

1. Introduction

Le carbone organique du sol (COS) est une composante centrale de la qualité du sol et de la durabilité des écosystèmes. Il est au cœur de tous les processus chimiques, physiques et biologiques qui soutiennent la capacité d'un sol à assurer ses multiples fonctions (Krull et al., 2004). Dans le contexte actuel de changements globaux, le COS renvoie à deux enjeux majeurs : (1) l'un de nature globale, le stockage de carbone (C) pour l'atténuation du changement climatique, la quantité de C contenue dans le sol excédant largement les quantités de C stockées dans le pool atmosphérique et le pool biotique réunis (Lal et al., 2004), et (2) l'autre de portée locale, via le recyclage des nutriments qui assure de manière pérenne la productivité biologique, la santé des écosystèmes et la qualité de l'environnement.

En montagne, sur substrat calcaire particulièrement (Gobat et al., 2010), les sols constituent d'importants réservoirs de C, comparables aux sols boréaux ou aux sols de tundra (Jobbagy and Jackson, 2000). Toutefois, la forte variabilité de ces milieux, leur accessibilité difficile, ainsi que le manque d'outils de mesure appropriés limitent nos capacités de suivi et nos connaissances qui restent généralement très fragmentaires en ce qui concerne la quantité, la structure chimique et la réactivité du COS (Becker et al., 2007; Sjögersten-Turner et al., 2011). Certaines études montrent néanmoins que la matière organique du sol (MOS) en altitude peut être constituée de fortes proportions de matière organique particulaire (MOP), non protégée et facilement décomposable par les microorganismes (Wagai et al.,

2008; Leifeld et al., 2009; Budge et al., 2011; Saenger et al., 2013), mais préservée de la dégradation par une stabilisation climatique et environnementale (Trumbore, 2009). Ces larges stocks de COS pourraient donc s'avérer particulièrement sensibles aux changements d'usage ou aux changements climatiques qui affectent ces territoires de montagne de manière amplifiée (Sjögersten-Turner et al., 2011). Ainsi, des recherches plus étendues sur la stabilité du COS en montagne seraient essentielles pour mieux appréhender la vulnérabilité de ces stocks face aux changements globaux (Messerli and Ives, 1997; Sjögersten-Turner et al., 2011). Il est également nécessaire de développer des bases de données géo-référencées et harmonisées sur le COS et différents aspects de la qualité du sol (QS) en montagne (Becker et al., 2007). Pour cela, nous devons disposer d'outils et d'indicateurs opérationnels, capables de rendre compte de la vulnérabilité du COS ou de grands services assurés par les sols, et de permettre une surveillance en routine de ces paramètres.

Récemment, la pyrolyse Rock-Eval, une technique d'analyse thermique des MO adaptée à l'étude des sols, a permis d'identifier de manière fiable des pools de COS de différentes stabilités biogéochimiques sur une large gamme d'écosystèmes de montagne (Saenger et al., 2013 ; Saenger et al., soumis). Cette technique simple et abordable permet par ailleurs la prédiction des concentrations en COS et renseigne sur la chimie globale de ce COS ; elle pourrait constituer une « méthode proxy » fiable et appropriée pour les inventaires de COS ou l'évaluation de la vulnérabilité du COS à l'échelle du paysage (Saenger et al., 2013).

Dans cette étude, l'objectif est d'évaluer le statut organique des sols (c.à.d. l'état des services et menaces liés à la MOS) à l'échelle d'une vaste réserve naturelle en milieu de montagne calcaire (Vercors, Préalpes françaises ; site de la précédente étude de Saenger et al., 2013). Nous proposons une démarche basée sur l'utilisation de la pyrolyse Rock-Eval et d'un nombre limité d'indicateurs classiques de la QS. Trois indices de qualité du sol (IQS) évaluant (1) la vulnérabilité du COS, (2) le service de stockage de carbone et (3) le service de recyclage nutritif, seront construits sur la base d'approches multivariées. Le statut organique des sols des différentes unités écologiques étudiées sera discuté.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Site d'étude

L'étude a été menée sur la réserve naturelle des Hauts Plateaux du Vercors (RNHPV ; Fig. 1 ; site de la précédente étude de Saenger et al., 2013). Cette réserve naturelle classée appartient au réseau LTER "Long Term Ecological Research", au réseau européen d'excellence en biodiversité Alter-Net, et représente l'un des sites majeurs de la Zone Atelier Alpes CNRS-Irstea. La RNHPV s'étend sur 17000 hectares au cœur du Parc naturel régional du Vercors (Préalpes calcaires; 5°42'–5°53'N, 44°97'–44°71'E) et constitue la plus vaste réserve naturelle de France métropolitaine. L'altitude varie de 1050 à 2341 mètres, avec une moyenne de 1 600 m. Située à un carrefour biogéographique et bioclimatique exceptionnel, la RNHPV est soumise à de multiples influences climatiques : le climat montagnard est ainsi modulé par les régimes méditerranéens au sud, océaniques à l'ouest et continentaux à l'est. Les précipitations annuelles varient de 1200 mm pour les parties les plus sèches au sud, à 1800 mm pour les parties les plus arrosées, au nord et sur les crêtes d'altitude. La température moyenne annuelle est inférieure à 5°C avec des moyennes saisonnières de -2,3°C en hiver et +12,1°C en été. L'enneigement perdure de novembre à mai avec une grande variabilité spatiale et temporelle du manteau neigeux (Rothschild, 2009 ; Bigot et al., 2010). A l'étage montagnard (1000-1500 m), la végétation se compose de forêts mixtes (*Abies alba* - *Fagus sylvatica*) et de forêts de conifères (*Picea abies* - *Abies alba*) parsemées de semi-clairières ; à l'étage subalpin (1500-1800 m), des forêts de pins à crochets (*Pinus uncinata*) sont associées à des prairies subalpines (prairies xériques à *Globularia cordifolia* et *Festuca ovina* ; prairies mésiques à *Globularia nudicaulis*, *Carex sempervirens* et *Festuca nigrescens* ; prairies acidiphiles à *Nardus stricta* ; au-delà de 1800m s'étendent des pelouses d'altitude (*Festuca rubra*, *Agrostis alpina*) et des crêtes ventées à végétation rase et clairsemée. Les sols de la RNHPV se développent sur des calcaires Urgoniens et Barrémiens plus ou moins purs, dont l'état de dégradation déterminent le développement de plusieurs types de sols (Marnezy, 1980) : des Lithosols, des Organosols insaturés sur roche calcaire dure ; des Organosols

calcaires sur roche calcaire concassée ; des Rendosols (et Rendisols), Calcosols (et Calcisols), et Brunisols sur roche calcaire concassée, tendre et/ou riche en argiles (Référentiel pédologique français - AFES, 2008). Des informations détaillées sur les caractéristiques écologiques des 109 placettes sont fournies dans la table 1 et les annexes. L'unique gestion des sols sur la RNHPV consiste en un pâturage plus ou moins extensif des prairies et zone boisées, et une exploitation forestière de faible intensité.

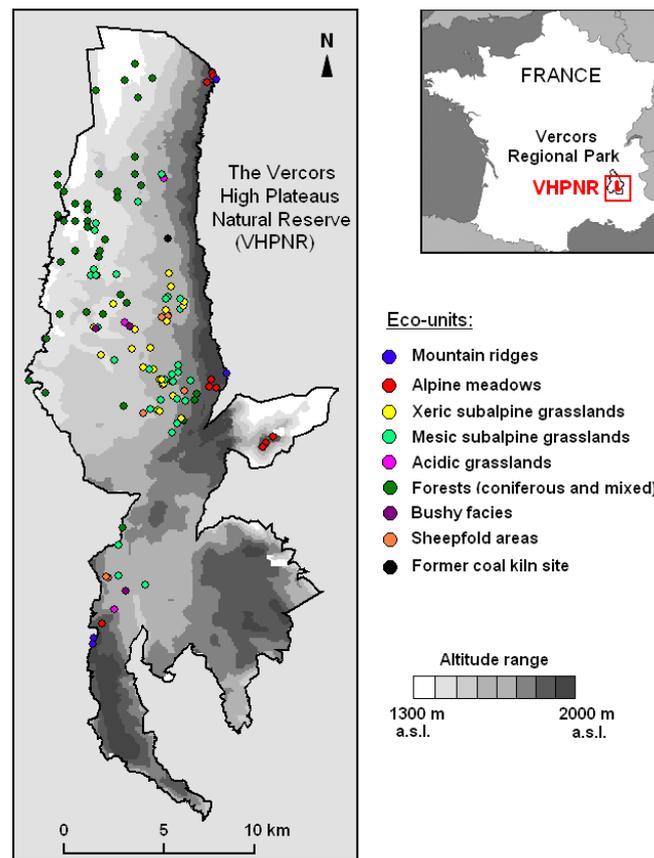


Fig. 1 : Carte de la réserve naturelle des Hauts Plateaux du Vercors (RNHPV ; Préalpes françaises) et localisation des 109 profils de sol de l'étude.

2.2. Echantillonnage et analyses de sol

2.2.1. Stratégie d'échantillonnage

Sur la base de précédentes études et de cartes de végétation de la RNHPV (Billet, 2004; Véron et al., 2004), 11 unités écologiques (éco-unités) distinctes présentant des

caractéristiques homogènes du point de vue du sol, de la végétation, de l'altitude et de l'usage des sols, ont été identifiées au sein de la RNHPV. Ces 11 éco-unités comprennent : (1) des parcs de nuit (lieu de parage des ovins pour la nuit); (2) des prairies xériques à *Globularia cordifolia*, *Festuca ovina*, *Carex sempervirens*; (3) des prairies mésiques à *Globularia nudicaulis*, *Carex sempervirens*, *Festuca nigrescens*; (4) des prairies acides à *Nardus stricta*; (5) des pelouses alpines à *Festuca rubra*, *Agrostis alpina* ; (6) des crêtes d'altitude à végétation rase et clairsemée ; (7) des forêts mixtes montagnardes à *Abies alba*, *Fagus sylvatica*; (8) des forêts de conifères montagnardes à *Picea abies* et *Abies alba* ; (9) des forêts de conifères subalpines à *Picea abies* et *Pinus uncinata*; (10) des genévriers (*Juniperus nana*) (en recolonisation) ; et enfin (11) une ancienne charbonnière (voir Table 1 pour plus de détails sur la végétation et les caractéristiques pédologiques de chaque éco-unité).

Au total, 109 profils de sol recouvrant toutes les éco-unités ont été réalisés selon un échantillonnage aléatoire stratifié durant les étés 2009 et 2010. Le nombre de réplicats par éco-unité (1 à 34) a été choisi en fonction de la représentativité spatiale de l'éco-unité au sein de la RNHPV. Sur chaque placette sélectionnée, une surface d'échantillonnage de 4 × 4 m a été établie et 8 à 10 sous-échantillons de sol ont été prélevés aléatoirement puis assemblés en un échantillon de sol composite, s'affranchissant ainsi de la variabilité locale. Seul le sol de surface (0-10 cm, épisolum humifère organo-minéral : horizon A, Ah ou Aho) a été considéré pour l'échantillonnage et les analyses ultérieures du fait de la faible profondeur des sols de la RNHPV (profondeur moyenne du sol estimée sur la RNHPV : 10-20 cm) et de l'importance de cet horizon de surface pour les questions de remobilisation du COS face aux changements d'usage et changements climatiques. Les horizons de litières (O), lorsqu'ils étaient présents, ont été éliminés avant prélèvement pour permettre une comparaison équivalente des placettes. Les échantillons de sols ont été tamisés à 2 mm sur le terrain, puis conservés à 4°C jusqu'aux analyses.

2.2.2. Analyses physico-chimiques et biologique du sol

Les caractéristiques physico-chimiques du sol (Table 1) ont été mesurées par des méthodes standardisées. Le pH eau du sol a été déterminé selon la norme NF ISO 10390:2004 à l'aide

d'une électrode en verre dans une suspension de sol dilué à 1:5 (fraction volumique) dans de l'eau. Le carbone organique du sol (COS) et l'azote total du sol (N_{tot}) ont été mesurés par combustion sèche à l'aide d'un analyseur élémentaire (mg.kg⁻¹ ; Thermo Scientific, FLASH 2000 NC Analyzer, France) selon les normes NF ISO 10694 et NF ISO 13878, respectivement. Les sols ont été préalablement décarbonatés pour les mesures de COS. Les concentrations en azote nitrique (N_{nitr}, en mg.kg⁻¹) et en azote ammoniacal (N_{amm}, en mg.kg⁻¹) ont été déterminées par spectrophotométrie en flux continu selon la norme NF ISO 14256. La capacité d'échange cationique (CEC, en cmol+.kg⁻¹) a été mesurée par la méthode de Metson, à l'aide d'une solution d'acétate d'ammonium (CH₃CO₂NH₄) selon la norme AFNOR NF X 31-130. Les cations échangeables (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, en cmol+.kg⁻¹) ont été dosés à partir du précédent extrait d'acétate d'ammonium. Le dosage du phosphore assimilable (en g.kg⁻¹) a été réalisé par la méthode d'Olsen, selon la norme NF ISO 11263. L'estimation de la biomasse microbienne (C_{micr}, en mg.g⁻¹ sol sec) a été réalisée par fumigation-extraction selon l'approche de Chaussod and Nicolardot (1982 ; norme ISO 14240-2, 1997). Brièvement, 10g de sol frais ont été fumigés avec des vapeurs de chloroforme, tandis qu'un témoin non fumigé de ce même sol est conservé. L'azote organique total du témoin et du sol fumigé est ensuite extrait et dosé par colorimétrie. La différence de teneur en azote entre les deux traitements fournit la quantité d'azote extractible d'origine microbienne (sans correction). La quantité de carbone microbien est estimée à l'aide d'un facteur de conversion de 21 (Amato and Ladd, 1988). La densité apparente (DA) du sol de surface (2,5 cm-7,5 cm) a été estimée par la méthode de Blake and Hartge (1986), corrigée par la pierrosité. Le stock de carbone organique global des sols (0-10 cm) a été estimé à partir des mesures de concentrations en COS et de densité apparente des sols comme suit :

$$C \text{ stock} = C \text{ concentration} \times DA \times \text{profondeur} \times 1000$$

où le stock de COS est donné en g COS.m⁻², les concentrations en COS en g COS.kg⁻¹, la densité apparente en g.cm⁻³ et la profondeur en m, prenant en compte une correction liée à la pierrosité (%).

Les stocks de COS labile, intermédiaire et stable sont calculés comme suit :

$$\text{Stocks de COS labile} = C_L \times \text{stock COS total}$$

$$\text{Stocks de COS intermédiaire} = C_i \times \text{stock COS total}$$

$$\text{Stocks de COS stable} = C_P \times \text{stock COS total}$$

où le stock de COS total est donné en g COS.m^{-2} et les indices C_L , C_i et C_P , issus d'analyses de pyrolyse Rock-Eval (définis dans la section ci-dessous), sont donnés en % du COS total.

2.2.3. Pyrolyse Rock-Eval

Les analyses ont été réalisées grâce à un pyrolyseur Rock-Eval 6 (modèle "Turbo", Vinci Technologies®, France), sur des sols préalablement tamisés à 2 mm, séchés à l'étuve à 50°C et broyés de manière homogène à 0,25 mm. La technique Rock-Eval permet d'étudier la composition globale de la MOS sans nécessité de traitement préalable (ex. décarbonatation ; Espitalié et al., 1985). Elle consiste en un craquage thermique de la MO à une température croissante de $30^\circ\text{C min}^{-1}$ impliquant deux étapes successives (Fig. 2) : la première phase correspond à la pyrolyse de 30g à 100g d'échantillon de sol sous atmosphère inerte (N_2), entre 200°C et 650°C. Les effluents gazeux libérés sont analysés en continu par un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour les hydrocarbures (HC) et par des cellules infrarouges pour les composés oxygénés (dioxyde et monoxyde de C, CO et CO_2) ; la seconde phase correspond à la combustion des résidus de pyrolyse sous atmosphère oxygénée (air) entre 400°C et 750°C. Durant cette phase d'oxydation, les flux de CO_2 et CO sont mesurés par des cellules infrarouges. La procédure permet l'obtention de cinq pyrogrammes correspondant aux émissions d'hydrocarbures libres (pyrogramme S1, absent dans notre étude), d'hydrocarbures (pyrogramme S2) ; de CO et de CO_2 (pyrogrammes S3) conjointement produits lors de la première phase pyrolyse, et enfin de CO et de CO_2 produits lors de la phase d'oxydation (pyrogrammes S4 et S5) (Fig. 2). Une description plus détaillée de la méthode est donnée par Espitalié et al. (1985a,b) et Lafargue et al. (1998). Dans cette étude, nous nous

intéressons uniquement à cinq paramètres Rock-Eval – le COT, un indice C_L , un indice C_i , un indice C_p et un indice IH – définis ci-après.

(1) Le carbone organique total (COT en $g.kg^{-1}$ de sol sec) représente la somme de toutes les fractions carbonées (HC, CO et CO₂) produites lors de la pyrolyse et de l'oxydation, et se calcule comme suit :

$$TOC = \sum_{i=1}^{n=5} Si$$

Le COT mesuré par la méthode Rock-Eval (COT_{RE}) montre une excellente corrélation avec le COT mesuré par l'analyseur élémentaire (COT_{AE} ; $R^2 = 0.99$), bien qu'un facteur de correction soit nécessaire entre les deux mesures dans notre étude ($COT_{AE} = 1.294 \times COT_{RE} - 0.197$; Saenger et al., 2013). Le pyrolyseur Rock-Eval peut donc être utilisée comme une alternative économique et fiable à l'analyseur élémentaire.

Pour les paramètres suivants, nous nous centrons sur le signal du pyrogramme S2 (mg HC. g^{-1} d'échantillon). Celui-ci a été déconvolué à l'aide du logiciel Peakfit (SPSS®) qui procède à des itérations successives et automatiques pour ajuster 5 à 6 gaussiennes – désignées F1, F2, F3, F4, F5 et F6 – à la courbe S2 initiale (coefficient de détermination $r^2 > 0,999$). Chacune des gaussiennes s'étend sur une plage de température définie et constante pour tous les échantillons de l'étude : $312^{\circ}C (\pm 6^{\circ}C)$, $369^{\circ}C (\pm 5^{\circ}C)$, $423^{\circ}C (\pm 8^{\circ}C)$, $471^{\circ}C (\pm 6^{\circ}C)$, $555^{\circ}C (\pm 9^{\circ}C)$ et $610^{\circ}C (\pm 6^{\circ}C)$, pour les courbes F1 à F6, respectivement. Ainsi, chaque gaussienne peut être attribuée à une classe particulière de composés organiques caractérisée par une température de pyrolyse, sur la base de précédentes études de composés purifiés (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2006) : les composés carbonés pyrolysés entre $300^{\circ}C$ et $320^{\circ}C$ sont associés à des molécules thermolabile (ex. sucres simples) ; ceux pyrolysés entre $360^{\circ}C$ et $370^{\circ}C$ sont majoritairement attribués à la cellulose et à la lignine ; les composés pyrolysés au delà de $380^{\circ}C$ correspondent à des géomacromolécules telles que les substances humiques (*sensus lato* ; Hetényi et al., 2006). Schulten et Leinweber (1993) ont également montré que les composés libérés au-delà de $450^{\circ}C$ correspondaient à de la

MOS hautement stabilisée, protégée par différents mécanismes : soit par une structure chimique qui lui confère une résistance intrinsèque à la biodégradation (c.à.d. une récalcitrance), soit par la matrice minérale qui la protège par adsorption ou insertion entre des feuillets d'argiles. Nous considérons également qu'une protection par inclusion au sein des microagrégats est plausible (< 250 µm ; Saenger et al., 2013). Sur la base de ces précédentes études, nous établissons deux indices :

(2) Un 'indice C_L ' (en % COT), qui évalue la proportion de carbone labile (c.à.d. faiblement stabilisé), pyrolysé avant 380°C (Hetényi et al., 2006 ; Saenger et al., 2013). Cet indice correspond à l'intégration des courbes gaussiennes F1 et F2 sur l'ensemble du signal S2 et se calcule comme suit :

$$C_L = \frac{F1 + F2}{\sum_{i=1}^{n=6} Fi}$$

(3) Un 'indice C_i ' (en % COT), qui évalue la proportion de carbone stabilisé de façon intermédiaire, pyrolysé entre 380°C et 450°C (Saenger et al., 2013). Cet indice correspond à l'intégration de la courbe gaussienne F3 sur l'ensemble du signal S2 et se calcule comme suit :

$$C_i = \frac{F3}{\sum_{i=1}^{n=6} Fi}$$

(4) Un 'indice C_p ' (en % COT), qui évalue la proportion de carbone stable (passif) pyrolysé au-delà de 450°C (Schulten et Leinweber, 1993 ; Saenger et al., 2013). Cet indice correspond à l'intégration des gaussiennes F4 à F6 sur l'ensemble du signal S2 et se calcule comme suit :

$$C_p = \frac{F4 + F5 + F6}{\sum_{i=1}^{n=6} Fi}$$

Enfin, nous considérons (4) l'indice d'hydrogène (IH, en mg HC.g⁻¹ COT ; paramètre classique de la pyrolyse Rock-Eval) qui correspond à la quantité d'HC libérés rapportée au COT (en mg HC.g⁻¹ COT) et se calculant comme suit :

$$HI = \frac{S2}{TOC}$$

Différents auteurs ont établi que l'indice IH est un bon indicateur du degré d'évolution global de la MOS (Hetényi et al., 2006 ; Sebag et al., 2006 ; Carrie et al., 2012). Un IH élevé (de l'ordre de 300 à 400 mg HC/g COT) est en effet caractéristique de la litière ou de MO fraîches et implique une forte contribution de composés riches en hydrogène (ex. longues chaînes d'O-alkyl-C tels que la cellulose ou d'alkyles-C tels que les lipides), tandis qu'un faible IH correspond à de la MO mature avec une forte proportion de structures aromatiques, déshydrogénées et condensées (ex. « black carbon » et substances humiques).

2.3. Construction des indices de qualité du sol (IQS)

La construction d'indices de qualité du sol intégrant de multiples paramètres repose sur une série d'analyses statistiques univariées et multivariées, adaptée des méthodologies de Velasquez et al. (2007) et Bhardwaj et al. (2011) (Fig. 3). La première étape est l'identification des objectifs de gestion : dans cette étude, nous nous intéressons à l'évaluation et au suivi de deux services, le stockage de COS et le recyclage nutritif, et d'une menace, la vulnérabilité du COS (c.à.d. la susceptibilité des sols à perdre leur COS sur le long terme après exposition à une perturbation telle que le changement d'usage ou le changement climatique, d'après la définition de Chapin et al., 2010). La seconde étape est le choix de paramètres indicateurs pour le développement des IQS par une expertise s'appuyant sur la bibliographie. La troisième étape est la sélection du « minimum data set » (MDS) pour chaque IQS multiparamétrique à l'aide d'analyses en composantes principales (ACPs) (Andrews et al., 2002; Velasquez et al., 2007 ; Bhardwaj et al., 2011). L'ACP réduit les données et construit des combinaisons linéaires des variables (composantes principales, CP) qui

maximisent la part de variance expliquée dans le jeu de données initial. Seules les deux premières CP, englobant une part majeure de la variabilité, sont conservées (Velasquez et al., 2007). Les variables retenues sont celles dont la contribution aux deux CP (en valeur absolue) est au moins égale à 25% de la contribution maximale à ces axes (adapté de Bhardwaj et al., 2011). Toutefois, certaines variables répondant à ces critères sont éliminées lorsqu'elles sont hautement corrélées ($r > 0.6$; Table 2) à d'autres, et sont par conséquent redondantes dans le modèle (Velasquez et al., 2007). La variable éliminée sera celle qui contribue le moins aux deux axes de l'ACP. La quatrième étape est la construction des IQS. Les paramètres du MDS sont réduits à une échelle commune entre 0.1 et 1.0 (Velasquez et al., 2007) de façon à permettre leurs associations au sein des différents IQS. Les transformations homothétiques utilisées pour la réduction des données sont les suivantes :

$$Y = 0.1 + ((x - b)/(a - b)) \times 0.9 \quad (\text{a})$$

$$\text{ou } Y' = 1.1 - [0.1 + ((x - b)/(a - b)) \times 0.9] \quad (\text{b})$$

a et b étant respectivement le maximum et le minimum de la variable initiale x ; Y et Y' étant les variables transformées. Le choix de l'une ou l'autre formule dépend du paramètre considéré, de façon à ce qu'une valeur élevée pour Y ou Y' indique une bonne contribution de la variable au service ou à la menace examinée. Chaque IQS pour une placette déterminée correspond à la somme des n variables réduites (v_1-v_n) du MDS, multipliées par un facteur de pondération (w_1-w_n) basé sur les résultats de l'ACP:

$$IQS = \sum_{i=1}^n (w_i \times v_i)$$

Le facteur de pondération w_i pour chaque variable i correspond à la contribution de cette variable à chaque CP retenue multipliée par le pourcentage d'inertie de cette CP (Table 3 ; Velasquez et al., 2007). Au final, chaque IQS est à nouveau réduit entre 1 et 10 pour faciliter sa lisibilité, à l'aide de la transformation homothétique :

$$Y = 1 + ((x - b)/(a - b)) \times 9$$

a et b étant respectivement le maximum et le minimum de l'indice initial x ; Y étant la variable transformée.

Cette méthodologie élimine ainsi les biais liés à une sélection subjective des variables du MDS et à leur pondération au sein de l'indice final, mais requiert tout de même une certaine expertise dans le choix des paramètres initiaux (étape 2). Néanmoins, certains paramètres considérés d'emblée comme pleinement informatifs pour le service visé, peuvent être conservés en l'état sans transformation ou agrégation (suppression des étapes 3 et 4).

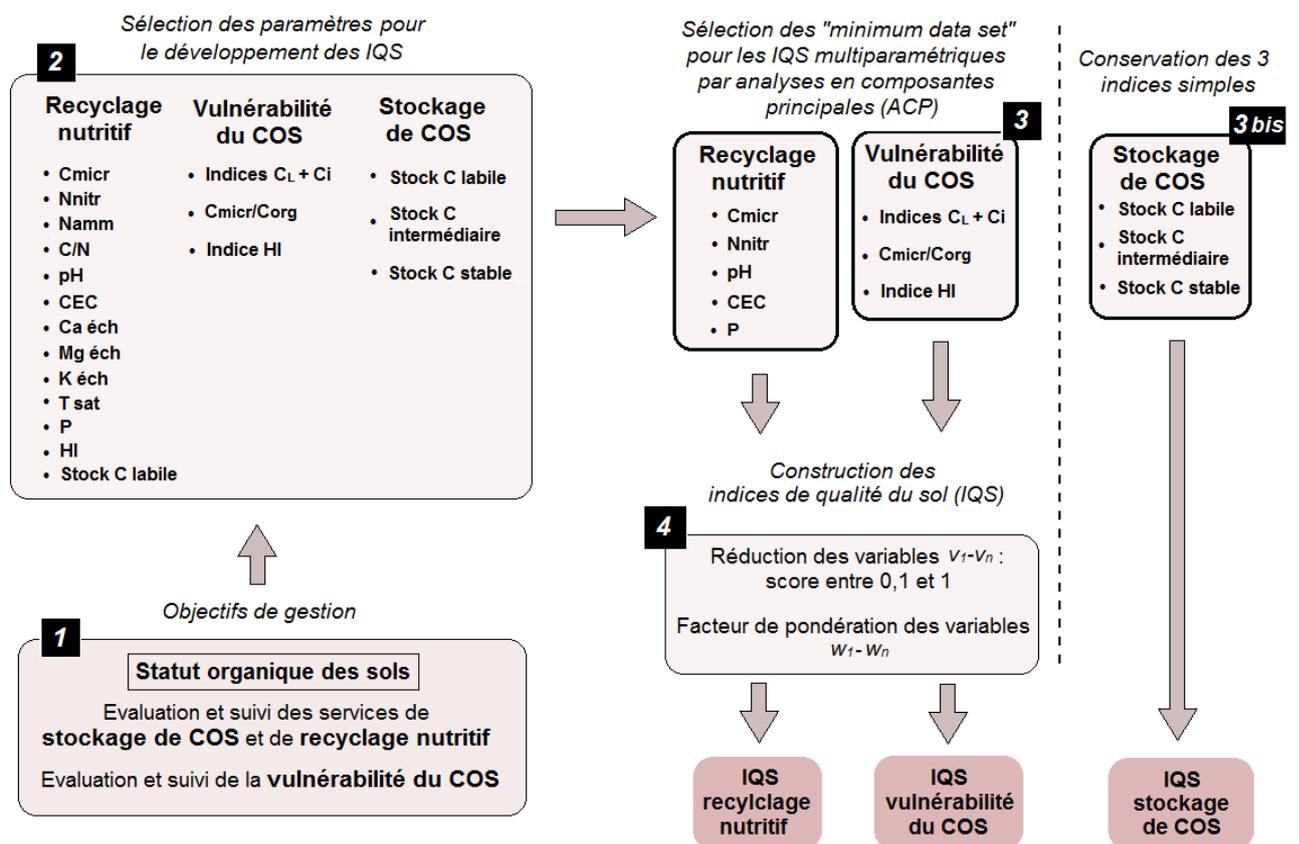


Fig. 3: Cadre conceptuel pour la construction d'indicateurs de qualité du sol (IQS).

Abréviations : C_L, C_i et C_p correspondent au C labile, intermédiaire et passif, respectivement, déterminé par pyrolyse Rock-Eval ; C_{micr} correspond au carbone microbien (mg.g⁻¹ sol sec), C_{micr}/C_{org} correspond au ratio de carbone microbien sur carbone organique (mg C_{micr}.g⁻¹ C_{org}), N_{nitr} à l'azote nitrique (mg.kg⁻¹), N_{amm} à l'azote ammoniacal (mg.kg⁻¹), CEC à la capacité d'échange cationique (cmol+.kg⁻¹), T_{sat} au taux de saturation de la CEC (%), Ca_{éch}/Mg_{éch}/K_{éch} aux cations Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺ échangeables (cmol+.kg⁻¹), P au phosphore Olsen assimilable

(g.kg⁻¹); CP réfère aux composantes principales de l'ACP; les indices C_L, C_i et C_P sont donnés en % COT; les stocks de C labile et stable sont donnés en g CO.m⁻²; l'indice IH est donné en mg HC.g⁻¹ COT.

2.4. Analyses statistiques

Les analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel Statistica version 8.0 (StatSoft, 2008) et du programme R version 2.13 (R Development Core Team, 2008). La normalité des distributions et l'homoscédasticité (test de Levene) ont été vérifiées au préalable. Les paramètres indicateurs ont été sélectionnés sur la base d'ANOVAs à un facteur, suivies du test de Bonferroni (très conservateur, adapté à la comparaison de groupes d'effectifs inégaux) pour déterminer les différences significatives entre moyennes. Les corrélations entre variables ont été analysées à l'aide du coefficient de corrélation de Pearson. Tous les tests ont été effectués en considérant le seuil de significativité à 5%.

3. Résultats et discussion

3. 1. Choix des paramètres indicateurs

Un ensemble de paramètres physico-chimiques et biologique (Table 1, Fig. 3) ont été retenus pour la sélection ultérieure des MDS. Des ANOVAs suivies du test de Bonferroni ($p < 0.05$) réalisées pour chacun de ces paramètres montrent toutes des différences significatives en fonction des éco-unités (à l'exception de l'indice C_i), ce qui confirme le bon potentiel indicateur de ces variables (Table 1).

Pour évaluer le service de stockage de COS, nous avons choisi trois paramètres – le stock de COS labile, le stock de COS intermédiaire et le stock de COS stable (0-10 cm) – préétablis dans l'article de Saenger et al. (2013). La somme de ces trois stocks, pour chaque placette, nous donne le stock de COT (0-10 cm). Pour évaluer le service de recyclage nutritif, nous avons choisi treize paramètres : C_{micr}, N_{nitr}, N_{amm}, C/N, pH, CEC, Ca_{éch}, Mg_{éch}, K_{éch}, T_{sat},

P, IH, stock de COS labile. Ces paramètres sont classiquement utilisés pour examiner le recyclage nutritif du sol (Brejda et al., 2000; Andrews et al., 2002), excepté l'indice IH que nous avons choisi d'intégrer ici pour sa capacité à renseigner le degré de maturité de la MOS. Pour évaluer la vulnérabilité du COS, nous avons choisi trois paramètres : (1) la proportion de COS labile et intermédiaire ($C_L + C_i$, évalués par pyrolyse RE) corrélée à la proportion de MOP isolée par fractionnement granulométrique (Saenger et al., soumis). Ce pool de C est considéré comme non protégé par des mécanismes de stabilisation physique ou physico-chimique (les seuls mécanismes à même d'assurer une protection durable du COS ; von Lützow et al., 2007; Kögel-Knabner and Kleber, 2011), et donc vulnérable ; (2) l'indice IH qui renseigne sur la qualité de la MO et son degré de maturité (Hetényi et al., 2006; Saenger et al., 2013), un fort IH correspondant à une MO fortement labile, et (3) le ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ qui renseigne sur l'efficacité des communautés microbiennes du sol à utiliser les ressources énergétiques du sol (minéralisation accrue de la MO ; Anderson, 2003). La figure 3 nous donne l'attribution des paramètres indicateurs pour chaque IQS attendu (stockage de C, recyclage nutritif et vulnérabilité du C).

3.2. Caractérisation du sol des différentes éco-unités

Des ANOVAs à un facteur, réalisées pour chaque paramètre, révèlent la grande variabilité des caractéristiques pédologiques des différentes éco-unités de la RNHPV (Table 1). Dans l'ensemble, les sols sont fortement humifères avec des concentrations en COS dans l'horizon A (Ah ou Aho) comprises entre 6,4% et 39,2%. Toutefois, la faible densité apparente de ces sols, la forte pierrosité et la faible profondeur des sols (moyenne de 10 à 20 cm de profondeur sur l'ensemble de la réserve ; données non fournies), tendent à limiter les stocks de C sur l'ensemble du profil. Il convient cependant de noter la présence possible de poches d'accumulation de MO en profondeur, liée à la fracturation du matériau calcaire. Les sols des prairies acides et des pelouses alpines se distinguent des sols de forêts de conifères à l'étage montagnard et des parcs de nuit par un indice C_p (proportion de carbone stable pyrolysé au-

delà de 380°C) significativement plus élevé (53.8 ± 3.5 % du COT, $n = 14$, contre 46.3 ± 5.8 % du COT, $n = 23$, respectivement). Par conséquent, les sols des prairies acides et des pelouses alpines présentent un indice C_L (proportion de carbone labile pyrolysé avant 380°C) significativement plus faible que les sols de forêts de conifères à l'étage montagnard et les parcs de nuit (46.2 ± 3.5 % du COT, $n = 14$, contre 53.7 ± 5.8 % du COT, $n = 23$, respectivement). Les autres éco-unités présentent des indices C_p et C_L intermédiaires.

En termes de stocks de C (0-10 cm), les sols de prairies mésiques représentent les plus grands réservoirs de C labile (3499 ± 1222 g C labile.m⁻², $n = 29$), significativement plus importants que les sols de crêtes d'altitude (1434 ± 1115 g C labile.m⁻², $n = 4$). La tendance est la même pour les stocks de C stable, avec 3446 ± 995 g C stable.m⁻² pour les sols de prairie mésiques, contre 1240 ± 910 g C stable.m⁻² pour les sols de crête d'altitude, les autres éco-unités présentant des valeurs intermédiaires. L'ancienne charbonnière constitue une placette particulière présentant un des plus importants stocks de C (11685 g COT.m⁻²) ; du fait de sa forte teneur en COS et de sa densité apparente relativement importante, cette éco-unité surpasse toutes les autres placettes en termes de stocks de C labile et stable.

L'indice IH des sols de parcs à ovins et de crêtes d'altitude est significativement plus élevé (404 ± 54 mg HC. g⁻¹ COT, $n = 10$) que celui des autres placettes (296 ± 32 mg HC. g⁻¹ COT, $n = 97$, ancienne charbonnière exclue). Ce fort IH est caractéristique des litières et des horizons organo-minéraux avec un faible degré de maturité de la MOS (MO fraîches, MO riches en longues chaînes d'alkyles, tels que les lipides, ou d'O-alkyles, tels que la cellulose ; Hetényi et al., 2006 ; Carrie et al., 2012). L'ancienne charbonnière présente quand à elle un IH très faible (136 mg HC. g⁻¹ COT), caractéristique des sols comportant un large part de structures aromatiques et déshydrogénée (ex. « black carbon » et substances humiques).

Le ratio C/N moyen des sols sous forêts mixtes et forêts de conifères est significativement plus élevé (18.2 ± 2.6 , $n = 36$) que celui des autres placettes : en moyenne 12.8 ± 1.6 pour les sols sous prairies acides, mésiques, xériques et sous pelouse alpines ($n = 60$), 12.0 ± 0.5 pour les sols de crêtes ($n = 4$), et 10.2 ± 0.6 pour les sols de parcs à ovins ($n = 6$).

Eco-unités	n	C _L (% COT)	C _i (% COT)	C _p (% COT)	Stock COS labile (0-10 cm ; g CO ₂ .m ⁻²)	Stock COS intern. (0-10 cm ; g CO ₂ .m ⁻²)	Stock COS stable (0-10 cm ; g CO ₂ .m ⁻²)	Stock COS total (0-10 cm ; g CO ₂ .m ⁻²)	IH (mg HC.g Corg ⁻¹)	C/N	N _{nitr} (mg.kg ⁻¹)	N _{amm} (mg.kg ⁻¹)	P (g.kg ⁻¹)	pH	CEC (cmol+. kg ⁻¹)	T _{sat} (%)	Ca _{éch} (cmol+.kg ⁻¹)	Mg _{éch} (cmol+. kg ⁻¹)	K _{éch} (cmol+. kg ⁻¹)	C _{micr} (mg.g ⁻¹)	C _{micr} /C _{org} (mg.g ⁻¹)
Prairies acides	4	43.2 ± 2.6 ^a	19.1 ± 1.8	37.7 ± 2.2 ^a	2707 ± 836 ^{ab}	1198 ± 383 ^{ab}	2339 ± 620 ^{ab}	6244 ± 1808 ^{ab}	277 ± 23 ^{bc}	11.9 ± 1.2 ^a	14.9 ± 13.8 ^a	24.3 ± 13.4 ^{ab}	0.034 ± 0.020 ^a	5.2 ± 0.4 ^a	27.3 ± 2.4 ^a	51.6 ± 12.9 ^a	11.9 ± 3.5 ^a	1.6 ± 0.3 ^a	0.5 ± 0.2 ^a	1.2 ± 0.6 ^{ab}	14.4 ± 10.78 ^{abc}
Pelouses alpines	10	47.4 ± 3.2 ^a	19.1 ± 1.1	33.5 ± 3.8 ^a	2525 ± 1030 ^{ab}	1002 ± 364 ^{ab}	1813 ± 858 ^{ab}	5340 ± 2216 ^{ab}	317 ± 23 ^b	12.2 ± 0.6 ^a	31.4 ± 20.7 ^a	12.7 ± 14.0 ^a	0.015 ± 0.005 ^a	6.5 ± 0.5 ^{bc}	42.7 ± 12.0 ^a	93.4 ± 7.4 ^{ab}	37.9 ± 13.7 ^{ab}	2.0 ± 0.3 ^a	0.5 ± 0.1 ^a	2.2 ± 1.4 ^{ab}	18.43 ± 11.84 ^{ab}
Prairies mésiques	29	50.0 ± 3.3 ^{ab}	19.2 ± 2.0	30.8 ± 3.8 ^{ab}	3499 ± 1222 ^a	1327 ± 417 ^b	2119 ± 630 ^b	6945 ± 2178 ^b	299 ± 27 ^{bc}	13.3 ± 1.8 ^a	22.9 ± 26.8 ^a	17.0 ± 9.7 ^a	0.026 ± 0.021 ^a	6.2 ± 0.5 ^b	47.2 ± 12.8 ^a	90.1 ± 14.2 ^b	40.5 ± 14.9 ^b	2.2 ± 0.7 ^a	0.5 ± 0.2 ^a	1.6 ± 0.9 ^{ab}	11.32 ± 4.85 ^c
Prairies xériques	16	49.7 ± 4.6 ^{ab}	19.9 ± 0.7	30.4 ± 4.3 ^{ab}	2714 ± 1277 ^{ab}	1086 ± 483 ^{ab}	1634 ± 726 ^{ab}	5434 ± 2415 ^{ab}	313 ± 28 ^b	12.7 ± 1.4 ^a	10.3 ± 19.0 ^a	12.7 ± 7.1 ^a	0.019 ± 0.007 ^a	6.3 ± 0.3 ^b	48.2 ± 9.5 ^{ab}	89.2 ± 11.4 ^b	40.9 ± 11.1 ^b	1.9 ± 0.6 ^a	0.5 ± 0.1 ^a	1.2 ± 0.9 ^b	7.90 ± 6.95 ^c
Genévriers	3	46.9 ± 6.6 ^{ab}	17.9 ± 3.2	35.2 ± 3.5 ^{ab}	3312 ± 827 ^{ab}	1244 ± 205 ^{ab}	2458 ± 359 ^{ab}	7014 ± 1033 ^{ab}	304 ± 24 ^{bc}	14.3 ± 2.5 ^{bc}	17.8 ± 6.6 ^{ab}	32.8 ± 17.6 ^{ab}	0.024 ± 0.009 ^a	5.8 ± 0.8 ^{ab}	42.4 ± 12.8 ^{abc}	76.3 ± 18.4 ^{ab}	31.2 ± 17.6 ^{ab}	2.1 ± 0.2 ^a	0.5 ± 0.1 ^a	1.2 ± 0.7 ^{ab}	8.02 ± 2.13 ^{abc}
Forêts mixtes	11	50.3 ± 3.6 ^{ab}	19.2 ± 1.3	30.4 ± 3.9 ^{ab}	3099 ± 995 ^{ab}	1185 ± 412 ^{ab}	1884 ± 668 ^{ab}	6169 ± 2012 ^{ab}	266 ± 32 ^c	17.8 ± 2.0 ^{bc}	48.9 ± 43.2 ^a	33.5 ± 33.3 ^a	0.027 ± 0.006 ^a	6.3 ± 0.3 ^b	65.7 ± 15.6 ^{bc}	90.2 ± 7.9 ^b	56.7 ± 15.2 ^{bc}	2.3 ± 0.6 ^a	0.5 ± 0.1 ^a	2.4 ± 1.3 ^{ab}	11.80 ± 6.23 ^{abc}
Forêts de conifères montagnarde	17	53.5 ± 6.4 ^b	19.8 ± 1.8	27.6 ± 5.9 ^b	2772 ± 1715 ^{ab}	1039 ± 627 ^{ab}	1348 ± 782 ^{ab}	5160 ± 2956 ^{ab}	284 ± 32 ^{bc}	18.4 ± 2.1 ^{bc}	22.5 ± 27.6 ^a	59.1 ± 48.9 ^{ab}	0.034 ± 0.014 ^a	6.5 ± 0.7 ^{bc}	72.7 ± 24.7 ^c	93.2 ± 16.9 ^{bc}	66.1 ± 26.3 ^c	2.5 ± 0.7 ^a	0.6 ± 0.2 ^a	2.5 ± 1.8 ^{ab}	10.17 ± 5.99 ^c
Forêts de conifères subalpine	8	52.0 ± 5.1 ^{ab}	19.2 ± 2.2	28.8 ± 4.9 ^{ab}	2632 ± 1261 ^{ab}	993 ± 507 ^{ab}	1561 ± 968 ^{ab}	5186 ± 2679 ^{ab}	302 ± 37 ^{bc}	18.9 ± 4.0 ^c	12.1 ± 17.0 ^a	34.3 ± 29.4 ^{ab}	0.028 ± 0.009 ^a	6.3 ± 0.6 ^b	69.7 ± 16.6 ^c	89.2 ± 11.4 ^{bc}	59.2 ± 13.8 ^{bc}	1.9 ± 0.5 ^a	0.5 ± 0.1 ^a	1.1 ± 1.0 ^{ab}	4.52 ± 3.42 ^c
Crêtes d'altitude	4	53.0 ± 1.9 ^b	19.5 ± 1.2	27.5 ± 1.2 ^b	1434 ± 1115 ^b	513 ± 382 ^a	727 ± 529 ^a	2674 ± 2024 ^a	372 ± 7 ^a	12.0 ± 0.5 ^a	55.1 ± 25.0 ^{ab}	6.5 ± 4.1 ^a	0.032 ± 0.007 ^a	7.3 ± 0.4 ^c	69.0 ± 10.9 ^{bc}	110.3 ± 17.5 ^{bc}	72.5 ± 10.4 ^c	1.8 ± 0.3 ^a	0.9 ± 0.1 ^a	3.8 ± 0.4 ^a	22.70 ± 12.7 ^a
Parc à mouton	6	54.0 ± 3.9 ^b	21.2 ± 1.7	24.8 ± 4.1 ^b	2439 ± 856 ^{ab}	968 ± 373 ^{ab}	1122 ± 493 ^{ab}	4528 ± 1657 ^{ab}	425 ± 62 ^a	10.2 ± 0.7 ^a	566.9 ± 1016.5 ^b	134.2 ± 226.0 ^b	0.147 ± 0.090 ^b	6.8 ± 0.4 ^{bc}	69.6 ± 11.0 ^c	114.5 ± 23.3 ^c	67.8 ± 14.7 ^c	6.0 ± 2.7 ^b	5.4 ± 9.5 ^b	3.3 ± 1.3 ^a	11.65 ± 5.68 ^{abc}
Charbonnière	1	45.1	20.6	34.3	5267	2412	4006	11685	136	22.7	5.6	9.0	0.006	5.9	57.1	53.0	29.0	0.9	0.3	1.6	8.0
p-value		<0.01	0.24	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Table 1: Propriétés physico-chimiques et biologique du sol (0-10 cm) retenues pour la sélection du minimum data set (MDS) et résultats des tests ANOVAs à un facteur selon les éco-unités de la RNHPV. Abréviations: a et b signalent des différences significatives selon le test de Bonferroni (p < 0.05).

Sans surprise, l'azote nitrique, l'azote ammoniacal et le phosphore présentent des valeurs significativement plus élevées pour les parcs à ovins ($556.9 \pm 1016.6 \text{ mg N}_{\text{nit}}.\text{kg}^{-1}$, $134.2 \pm 226.0 \text{ mg N}_{\text{amm}}.\text{kg}^{-1}$ et $0.147 \pm 0.090 \text{ g P.kg}^{-1}$, $n = 6$) que pour les autres placettes dont les valeurs oscillent autour d'une moyenne de $24.4 \pm 28.2 \text{ mg N}_{\text{nit}}.\text{kg}^{-1}$, $26.2 \pm 29.8 \text{ mg N}_{\text{amm}}.\text{kg}^{-1}$ et $0.026 \pm 0.015 \text{ g P.kg}^{-1}$ ($n = 102$). Le pH du sol est significativement plus élevé pour les crêtes d'altitudes (7.3 ± 0.4 , $n = 4$) que pour les prairies acides (5.2 ± 0.4 , $n = 4$). Le pH des autres placettes présente des valeurs comprises entre 4.9 et 7.4 avec une moyenne de 6.3 ± 0.5 ($n = 100$). La CEC des prairies acides, mésiques et des pelouses alpines ($44.2 \pm 13.3 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$, $n = 42$) est significativement inférieure à celle des forêts de conifères (étages montagnard et subalpin) et des parcs de nuit ($71.4 \pm 20.4 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$, $n = 30$), les autres éco-unités présentant des valeurs intermédiaires. Le taux de saturation de la CEC est significativement plus élevé pour les parcs de nuit ($114.5 \pm 23.3 \%$) que pour les prairies mésiques, les prairies xériques et les forêts mixtes ($89.2 \pm 13.1 \%$, $n = 57$), qui présentent des valeurs également significativement plus grandes que celles des prairies acides ($51.6 \pm 12.9 \%$, $n = 4$). La CEC est principalement saturée en ions Ca^{2+} et dans une moindre mesure en ions Mg^{2+} . Les crêtes d'altitude et les parcs de nuit présentent des taux de C microbien significativement plus élevés ($3.5 \pm 1.0 \text{ mg. g}^{-1} \text{ sol sec}$, $n = 10$) que ceux des prairies xériques ($1.15 \pm 0.9 \text{ mg. g}^{-1} \text{ sol sec}$, $n = 16$), les autres placettes présentant des valeurs intermédiaires. Le ratio $\text{C}_{\text{micr}}/\text{C}_{\text{org}}$ des crêtes d'altitude est significativement plus élevé ($22.70 \pm 12.70 \text{ mg. g}^{-1} \text{ sol sec}$, $n = 4$) que celui des prairies mésiques, xériques et des forêts de conifères ($9.55 \pm 5.87 \text{ mg. g}^{-1} \text{ sol sec}$, $n = 69$), les autres placettes présentant des valeurs intermédiaires.

3.3. Sélection des « minimum data set » (MDS)

3.3.1. MDS "stockage de COS"

En l'état, ces trois indices sont considérés comme pleinement informatifs pour renseigner le service de stockage de COS et ne sont donc pas agrégés. Les étapes 3 et 4 (Fig. 3) appliquées aux autres indices sont ici inutiles.

3.3.2. MDS "recyclage nutritif"

Le résultat de l'ACP visant à sélectionner les indicateurs du MDS "recyclage nutritif" nous permet de conserver onze paramètres parmi les treize sélectionnés, le stock de MO labile et le C/N étant éliminés puisque présentant une contribution inférieure à 25% de la contribution maximale aux deux composantes principales retenues (Table 3). Toutefois, certaines variables sont hautement corrélées entre elles et par conséquent redondantes dans le modèle (Table 2) : le pH est fortement corrélé au T_{sat} ($r^2 = 0.84$) ; la CEC est fortement corrélée au $Ca_{\text{éch}}$ ($r^2 = 0.93$) ; le N_{nitr} est fortement corrélé au $Mg_{\text{éch}}$ ($r^2 = 0.68$), au $K_{\text{éch}}$ ($r^2 = 0.99$) et au N_{amm} ($r^2 = 0.85$) ; le P est fortement corrélé à l'indice IH ($r^2 = 0.65$). Nous décidons donc d'éliminer le T_{sat} , le $Ca_{\text{éch}}$, le $Mg_{\text{éch}}$, le $K_{\text{éch}}$, le N_{amm} et le IH sur la base de leurs contributions inférieures aux deux premières CP de l'ACP. A cette étape, le MDS pour la construction de l'indice « recyclage nutritif » ne comprend plus que cinq paramètres : le C_{micr} , le N_{nitr} , le pH, la CEC et le P (Fig. 3).

3.3.3. MDS "vulnérabilité du COS"

Le résultat des ACP visant à sélectionner les indicateurs du MDS "vulnérabilité du COS" nous permet de conserver les trois paramètres sélectionnés, leur contribution étant supérieure à 25% de la contribution maximale aux deux composantes principales retenues (Table 3). Les variables ne sont pas hautement corrélées entre elles (Table 2). Le MDS pour la construction de l'indice "vulnérabilité du COS" comprend donc trois paramètres : la proportion de C labile et intermédiaire ($C_L + C_i$), l'indice IH et le ratio $C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ (Fig. 3).

	COS	Stocks COS	CL	Ci	Cp	CL+ Ci	Stock C labile	Stock C interm.	Stock C stable	IH	Cmicr	Cmicr /Corg	CEC	TS	pHeau	C/N	Nnitr	Namm	P	Caech	Mgech	Kech
COS	1.00																					
Stocks COS	-0.10	1.00																				
CL	0.65	-0.06	1.00																			
Ci	0.11	-0.06	-0.09	1.00																		
Cp	-0.67	0.08	-0.94	-0.26	1.00																	
CL+ Ci	0.67	-0.08	0.94	0.26	-1.00	1.00																
Stock C labile	0.03	0.97	0.16	-0.07	-0.13	0.13	1.00															
Stock C interm.	-0.08	0.97	-0.08	0.16	0.02	-0.02	0.94	1.00														
Stock C stable	-0.32	0.92	-0.39	-0.15	0.43	-0.43	0.81	0.88	1.00													
IH	0.44	-0.22	0.44	0.15	-0.47	0.47	-0.12	-0.20	-0.36	1.00												
Cmicr	0.44	-0.01	0.37	0.07	-0.39	0.39	0.07	0.01	-0.15	0.30	1.00											
Cmicr /Corg	-0.23	0.07	-0.07	0.00	0.07	-0.07	0.06	0.08	0.08	0.02	0.69	1.00										
CEC	0.93	-0.10	0.57	0.07	-0.58	0.58	0.02	-0.09	-0.29	0.28	0.47	-0.20	1.00									
TS	0.42	-0.16	0.42	0.01	-0.41	0.41	-0.07	-0.16	-0.28	0.45	0.25	-0.10	0.40	1.00								
pHeau	0.50	-0.25	0.42	0.04	-0.42	0.42	-0.16	-0.25	-0.37	0.42	0.34	-0.05	0.55	0.84	1.00							
C/N	0.37	0.06	0.24	-0.10	-0.19	0.19	0.10	0.05	-0.01	-0.48	-0.01	-0.27	0.42	-0.06	-0.06	1.00						
Nnitr	0.16	0.04	0.06	0.10	-0.09	0.09	0.05	0.06	0.00	0.22	0.31	0.16	0.16	0.33	0.13	-0.19	1.00					
Namm	0.22	0.09	0.15	0.03	-0.15	0.15	0.13	0.10	0.02	0.06	0.29	0.08	0.24	0.20	0.03	0.09	0.85	1.00				
P	0.48	-0.08	0.36	0.24	-0.43	0.43	-0.01	-0.03	-0.20	0.65	0.27	-0.05	0.33	0.38	0.28	-0.20	0.28	0.17	1.00			
Caech	0.89	-0.18	0.60	0.04	-0.60	0.60	-0.05	-0.18	-0.37	0.38	0.44	-0.20	0.93	0.68	0.77	0.30	0.17	0.18	0.40	1.00		
Mgech	0.49	0.08	0.39	0.22	-0.45	0.45	0.16	0.12	-0.09	0.57	0.40	0.04	0.37	0.45	0.23	-0.18	0.68	0.58	0.73	0.40	1.00	
Kech	0.15	0.04	0.06	0.09	-0.09	0.09	0.05	0.06	0.00	0.20	0.28	0.13	0.15	0.31	0.12	-0.17	0.99	0.87	0.25	0.15	0.64	1.00

Table 2: Coefficients de corrélation de Pearson pour l'ensemble des 16 paramètres indicateurs sélectionnés pour la construction des IQS (étape 3).

Toutes les abréviations sont définies dans le texte.

3.3. Construction des indices de qualité du sol (IQS)

3.3.1. IQS « stockage de COS »

Le service de stockage de COS est renseigné par les trois paramètres ‘stock de COS labile’, ‘stock de COS intermédiaire’ et ‘stock de COS stable’, dont la somme nous donne le stock de COT (0-10 cm dans chaque cas). Une note entre 1 et 10 a été attribuée au service de stockage de C stable, considéré comme le seul pool mettant en jeu des mécanismes de protection physiques et physico-chimiques, à même d’assurer une stabilisation du COS sur le long terme. Les différents paramètres de stockage de C et la note globale attribuée au service de stockage de C stable sont représentés dans les figures 4 et 5, en fonction des éco-unités et des grands types de sols de la RNHPV, respectivement.

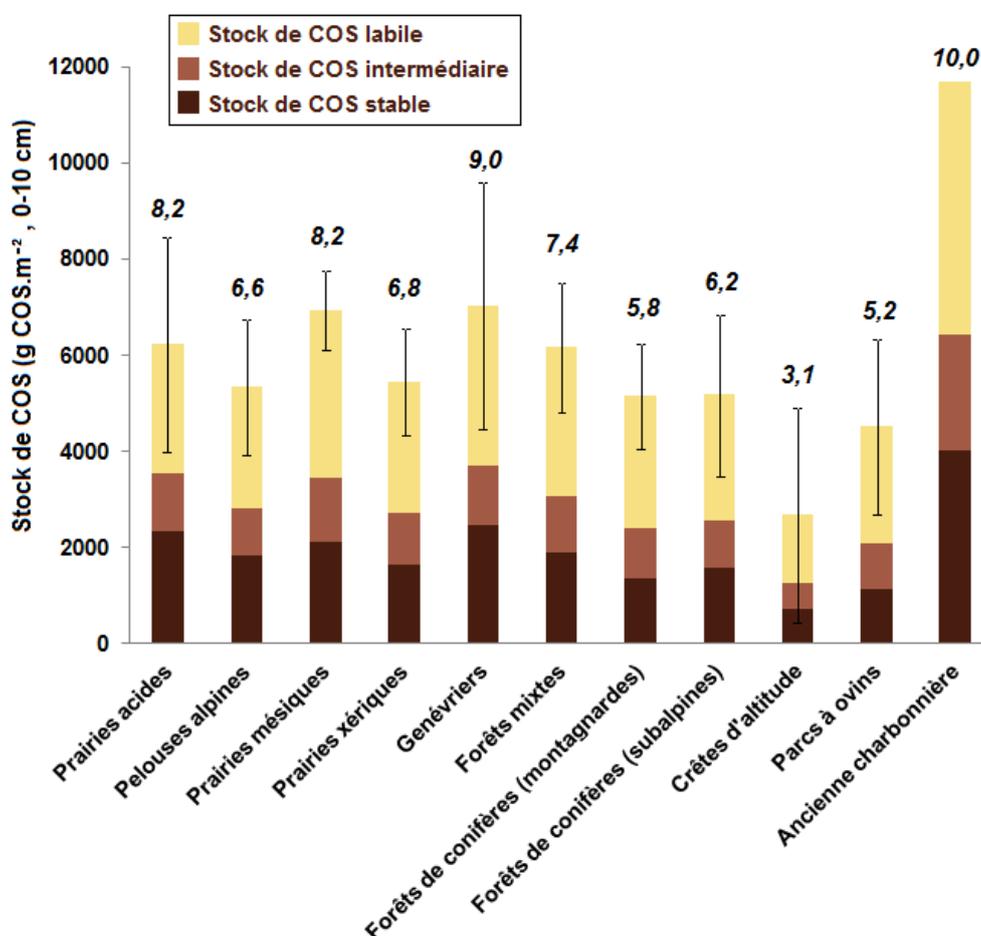


Fig. 4 : IQS « stockage de C » en fonction des éco-unités de la RNHPV. La note attribuée (1 à 10) rend compte du service de stockage de carbone stable (Cp).

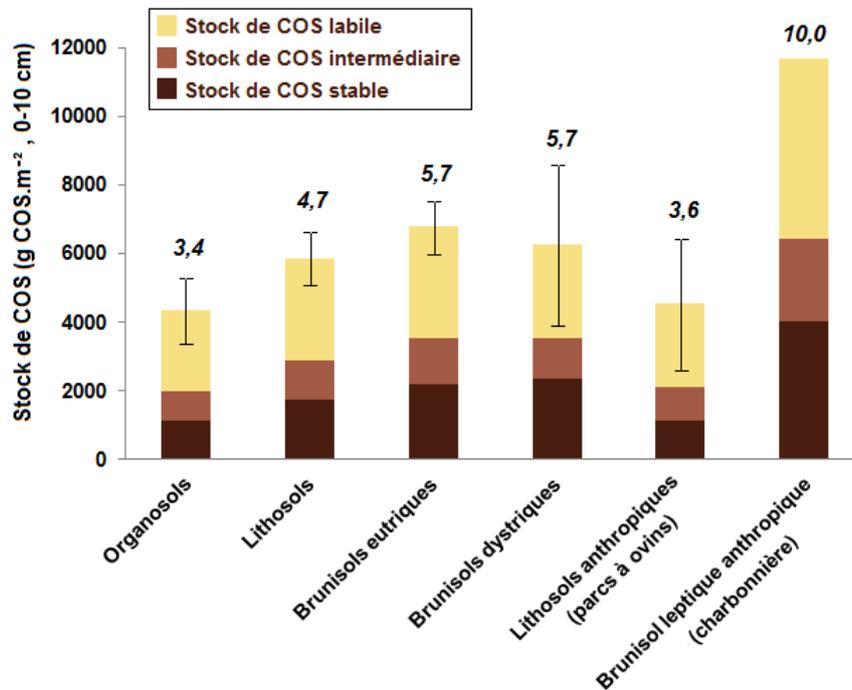


Fig. 5 : IQS « stockage de C » en fonction des types de sol de la RNHPV. La note attribuée (1 à 10) rend compte du service de stockage de carbone stable (Cp).

3.3.2. IQS « recyclage nutritif »

Les cinq variables du MDS « recyclage nutritif » ont été, dans un premier temps, réduites entre 0.1 et 1. Le pH, C_{micr} , le N_{nitr} , la CEC et le P sont normalisés à l'aide de la transformation homothétique a (cf. section 2.3), de forts taux étant considérés comme de bonnes contributions au service de recyclage nutritif de la MO (Table 3). Les deux premiers axes de l'ACP expliquent 65.5% de la variabilité des données. La contribution de pH à ces deux composantes principales est de 0.40, celle du C_{micr} est de 0.23, celle du N_{nitr} est de 0.71, celle de la CEC est de 0.40 et celle du P est de 0.26 (Fig. 6 et 7 ; Table 3). Au final, la somme de ces cinq variables multipliées par leur facteur de pondération (W_n) nous donne la formule suivante pour l'IQS « recyclage nutritif » :

$$IQS \text{ recyclage nutritif} = 0.165 * N_{nitr} + 0.139 * pH + 0.150 * CEC + 0.093 * P + 0.108 * C_{micr}$$

La note de cet indice a été rapportée entre 1 et 10 pour faciliter sa lisibilité.

L'IQS « recyclage nutritif », ses différents paramètres constitutifs et sa note globale (1-10) sont représentés dans les figures 6 et 7, en fonction des éco-unités et des grands types de sols de la RNHPV, respectivement.

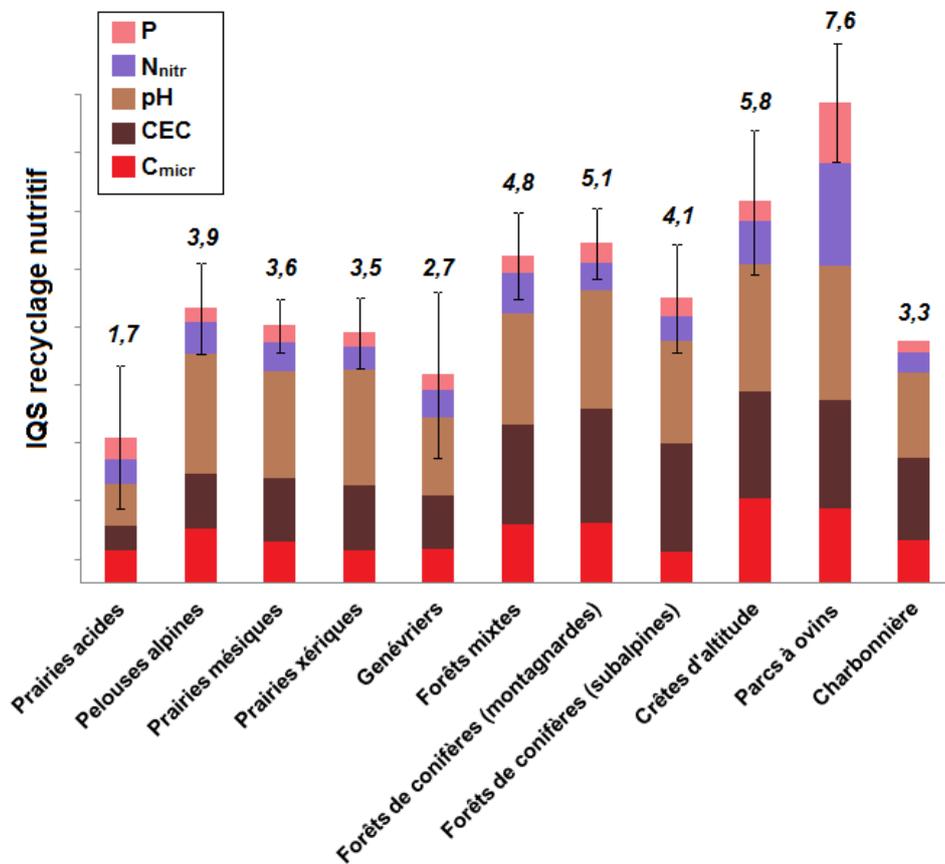


Fig. 6 : IQS « recyclage nutritif » en fonction des éco-unités de la RNHPV et contribution des différents paramètres.

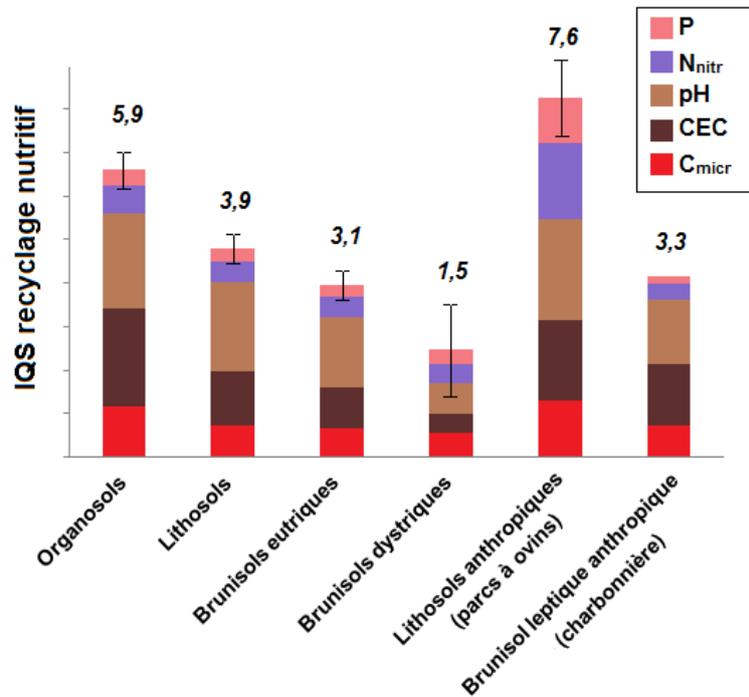


Fig. 7 : IQS « recyclage nutritif » en fonction des types de sol de la RNHPV et contribution des différents paramètres.

3.3.3. IQS « vulnérabilité du COS »

Les trois variables du MDS « vulnérabilité du COS » sont dans un premier temps réduites entre 0.1 et 1. La proportion C_L+C_i , le ratio C_{micr}/C_{org} , et l'indice IH sont normalisés à l'aide de la transformation homothétique a (cf. section 2.3), de forts taux étant considérés comme une forte participation à la vulnérabilité du COS. Les deux premiers axes de l'ACP expliquent 82.25% de la variabilité des données. La contribution de la proportion C_L+C_i à ces deux composantes principales est de 0.52, celle du ratio C_{micr}/C_{org} est de 0.96, et celle de l'indice IH est de 0.52 (Fig. 8 et 9 ; Table 3). Au final, la somme de ces trois variables multipliées par leur facteur de pondération (W_n) nous donne la formule suivante pour l'IQS « vulnérabilité du COS » :

$$\text{IQS vulnérabilité du COS} = 0.248*(C_L+C_i) + 0.326*(C_{micr}/C_{org}) + 0.248*IH$$

La note de cet indice a été rapportée entre 1 et 10 pour faciliter sa lisibilité.

L'IQS « vulnérabilité du COS », ses différents paramètres constitutifs et sa note globale (1-10) sont représentés dans les figures 8 et 9, en fonction des éco-unités et des grands types de sols de la RNHPV, respectivement.

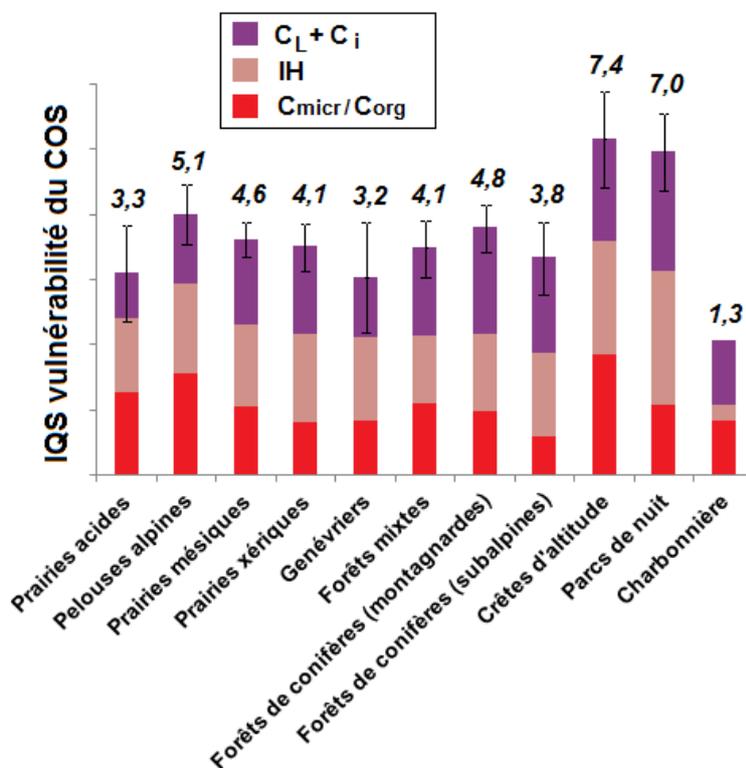


Fig. 8 : IQS « vulnérabilité du COS » en fonction des éco-unités de la RNHPV et contribution des différents paramètres.

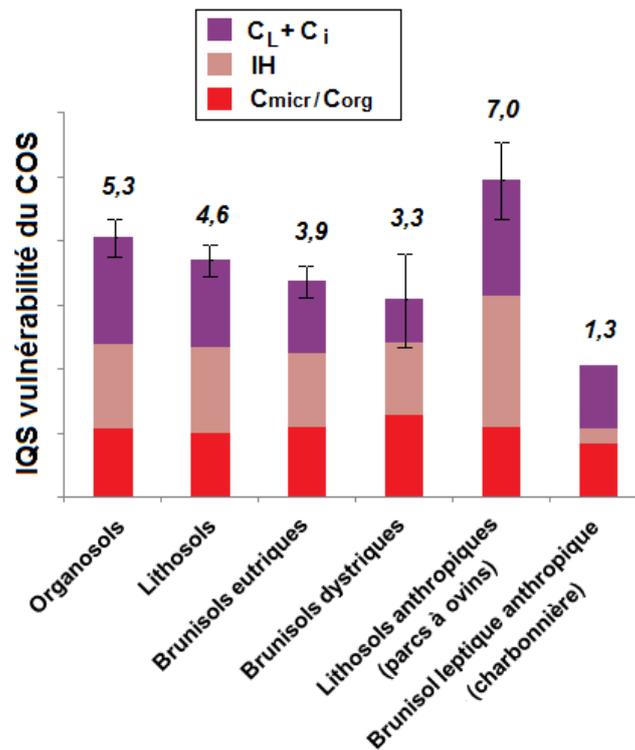


Fig. 9 : IQS « vulnérabilité du COS » en fonction des grands types de sols de la RNHPV et contribution des différents paramètres.

<i>Paramètres statistiques</i>		CP1	CP2
IQS "recyclage nutritif"	Valeur propre	2.2988	0.9754
	Pourcentage de la variance totale (%) (a)	45.98	19.51
	Pourcentage cumulé (%)	45.98	65.48
IQS "vulnérabilité du COS"	Valeur propre	1.4487	1.0188
	Pourcentage de la variance totale (%) (a)	48.29	33.96
	Pourcentage cumulé (%)	48.29	82.25

		<i>Contribution des variables</i>		<i>Facteur de pondération w_n</i> (% inertie × contribution) $w_n = (a_{CP1} \times b_{CP1}) + (a_{CP2} \times b_{CP2})$
		CP1 (b)	CP2 (b)	
IQS "recyclage nutritif"	Cmicr	0.2347	0.0008	0.108
	Nnit	0.1002	0.6086	0.165
	P	0.1642	0.0922	0.093
	pH	0.2281	0.1750	0.139
	CEC	0.2728	0.1235	0.150
IQS "vulnérabilité du COS"	Proportion CL+Ci	0.4984	0.0224	0.248
	IH	0.5014	0.0166	0.248
	Cmicr/Corg	0.0002	0.9610	0.326

Table 3 : Paramètres statistiques et calcul des facteurs de pondération pour les IQS « recyclage nutritif » et « vulnérabilité du COS ».

Conclusion

Ces indices nous ont permis de simplifier et de synthétiser les nombreuses informations disponibles concernant ces services ou menaces d'intérêts majeurs. Ils pourraient constituer des outils accessibles et aisément interprétables pour un gestionnaire ou un décideur. De telles méthodologies doivent être ajustées à l'étude ou au suivi envisagé mais permettent de s'affranchir d'un certain « a priori » lors du choix des paramètres les plus pertinents pour décrire un processus complexe.

Nous retrouvons dans les résultats de cette étude les grands patrons de stabilité ou de vulnérabilité des sols décrits dans ce travail de thèse (vulnérabilité accrue du COS des sols de crêtes, parcs de nuit et Organosols ; plus grande stabilité du COS des éco-unités développées sur Brunisols). Les informations concernant le recyclage nutritif de la MOS semblent elles aussi pertinentes et en accord avec ce qui a été suggéré dans ce travail de thèse (recyclage nutritif potentiel plus important pour les sols de crêtes et parcs de nuit).

Références

Cf. Références en fin de document de thèse.

Chapitre 4

Discussion générale, conclusions, perspectives

1. Acquis méthodologiques

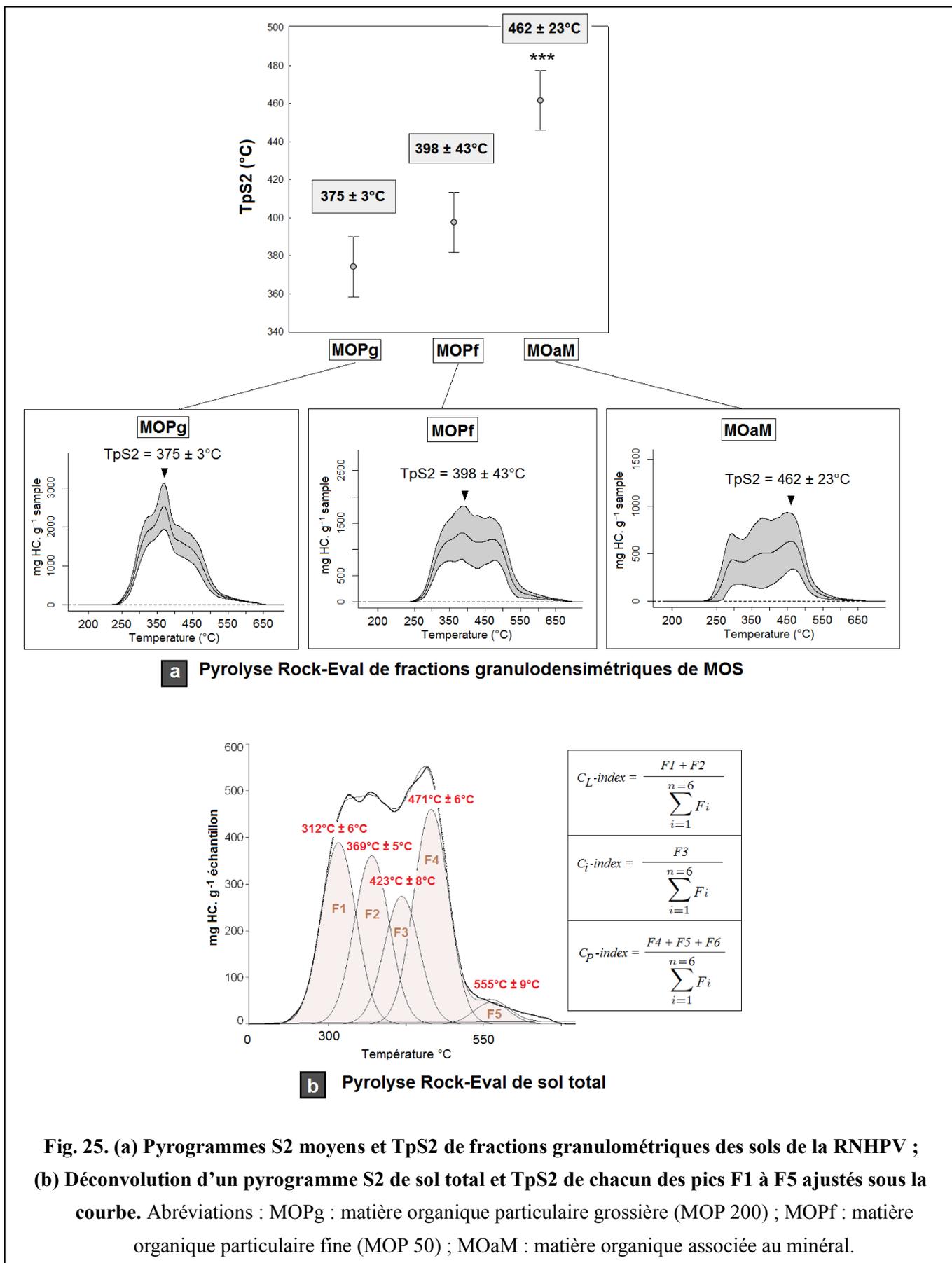
Avec les fortes évolutions qu'a connu la discipline "science du sol" cette dernière décennie, nous devons aujourd'hui adapter nos méthodologies et nos outils d'étude et de suivi de la MOS aux nouveaux concepts émergents. Jusqu'à récemment, en effet, la stabilité de la MOS était synonyme de récalcitrance. Nous comprenons à présent que l'étude de sa stabilité doit être envisagée par la prise en compte de mécanismes variés – aussi bien physiques que chimiques – et fortement dépendants des propriétés de l'écosystème (Schmidt et al., 2011). La MOS est ainsi perçue comme un *continuum* de particules de nature chimique diverse, présentant des niveaux d'organisation et de stabilisation différents et dynamiques (Kleber et al., 2007). Par ailleurs, dans le contexte actuel de changements globaux, la persistance du carbone organique dans le sol et sa vulnérabilité face aux perturbations ou changements climatiques sont des questions cruciales qui nécessitent le développement d'outils appropriés pour l'étude du COS.

Récemment, les méthodes d'analyse thermique ont été mises en avant comme des outils prometteurs pour l'étude du COS (Denef, Plante, et al., 2009; Plante et al., 2009), et notamment la pyrolyse Rock-Eval (Feller et al., 2010b). Dans ce travail de thèse, cette dernière méthode a en effet prouvé sa capacité à quantifier le COS, à le caractériser, et à identifier des pools de COS de temps de résidence distincts sur un large jeu de données d'échantillons de sol issus de situations écologiques contrastées. L'utilité de la pyrolyse RE pour prédire les grands pools de COS a été démontrée par une approche couplée entre la méthode thermique et le fractionnement granulodensimétrique (Chap. 2).

Les fractions granulodensimétriques de MOS soumises à la pyrolyse RE (Fig. 25a) présentent en effet des températures de libération maximale de composés hydrocarbonés (TpS2) homologues à celles des trois pools RE de thermostabilité croissante définis dans notre première étude (Saenger et al., 2013 ; Fig. 25) : le pool de C labile (C_L) dont les pics F1 et F2

présentent des températures maximum de $312 \pm 6^\circ\text{C}$ et $369^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, respectivement, correspond bien à la fraction de MOP grossière isolée par fractionnement (TpS2 est de $375 \pm 3^\circ\text{C}$) ; le pool de C intermédiaire (C_i) dont la température maximum du pic F3 est de $423^\circ\text{C} \pm 8^\circ\text{C}$ correspond relativement bien à la fraction de MOP fine isolée par fractionnement (TpS2 de $398 \pm 43^\circ\text{C}$) ; le pool de C stable (C_p) dont les pics F4 et F5 présentent des températures maximum de $471^\circ\text{C} \pm 6^\circ\text{C}$ et $555^\circ\text{C} \pm 9^\circ\text{C}$, respectivement, correspond bien à la fraction de MOaM isolée par fractionnement (TpS2 de $462 \pm 23^\circ\text{C}$) (Fig. 25a et 25b).

Toutefois, toute procédure de fractionnement physique ou chimique de la MOS est conceptuelle, et repose sur la séparation de pools sur des critères arbitraires (ici granulométrie admise comme un proxy du temps de résidence du COS). Il est important de garder à l'esprit que les pools ainsi définis ne sont pas constitués de formes de C distinctes mais d'un continuum de molécules carbonées de stabilité variée. Ainsi, même si le fractionnement GD est aujourd'hui une méthode attestée, des biais méthodologiques demeurent : des charbons de nature récalcitrante peuvent avoir été intégrés dans les fractions de MOP, surtout dans des milieux naturels tels que la RNHPV où les activités de charbonnage et de brûlis ont été non négligeables ; des MOP fines et labiles peuvent avoir été intégrées dans la fraction de MO associée aux minéraux (MOaM ; $<50 \mu\text{m}$). Ceci s'observe d'ailleurs sur les profils pyrolytiques des fractions GD (Fig. 25a) qui témoignent plus de ce continuum de formes carbonées de stabilité diverse, que d'un seul pic de composés homogènes. Ces biais méthodologiques expliquent très certainement les différences mesurées entre les corrélations des pools majeurs de COS définis par pyrolyse RE et ceux définis par fractionnement granulométrique (C_L+C_i vs. POM et C_p vs. MOaM). Les corrélations entre les deux méthodes restent malgré tout satisfaisantes avec coefficients de détermination $r^2 = 0.50$ et 0.59 , pour le pool labile et stable, respectivement, et valident l'intérêt de l'outil Rock-Eval.



Dans ce travail, nous avançons que la pyrolyse RE est plus à même de révéler la stabilité biogéochimique globale du COS que d'autres méthodes de fractionnement physique ou chimique développées jusque là. La pyrolyse RE permet en effet de décrire le continuum complet du COS et de révéler les mécanismes majeurs de stabilisation de la MOS : récalcitrance chimique des composés, protection par la matrice minérale (argiles ou oxydes de fer ; stabilisation physico-chimique) et protection par microagrégation (<250 μm ; stabilisation physique) (Von Lützow et al., 2006). Ainsi, cette méthode thermique serait un bon proxy de l'énergie nécessaire aux microorganismes pour décomposer le COS protégé par ces différents mécanismes (c.à.d. l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons C-C ou les liaisons C-argiles). Ce lien entre stabilité biologique et stabilité thermique a été confirmé récemment par Plante et al. (2011) via une comparaison entre la méthode de thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC) et une incubation à long terme de la MOS. Il serait toutefois nécessaire de multiplier de telles études comparatives pour établir définitivement ce pont entre stabilité biologique et thermique.

La pyrolyse Rock-Eval présente également l'avantage sur d'autres méthodes de permettre une quantification du COS et d'apporter des informations supplémentaires sur la chimie globale de la MOS à travers les indices d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO, non exploité dans ce travail). Par comparaison entre l'indice IH et un indice d'aromaticité obtenu par spectroscopie FTIR, ce travail de thèse a démontré que le IH était un bon estimateur de l'aromaticité de la MO et permettait ainsi d'évaluer cet aspect de la maturation de la MOS.

Nous avançons également que du point de vue de l'identification de pools cinétiques majeurs de COS, la pyrolyse RE pourraient être plus fiable que la TG-DSC, méthode thermique connaissant actuellement un fort développement en science du sol (Plante et al., 2009, 2011; Fernández et al., 2010). La TG-DSC analyse les changements de masse et d'énergie de la MO en fonction d'une température croissante de pyrolyse. Or l'interprétation de ces informations peut être fortement entravée par une perturbation des signaux de masse et d'énergie mesurés lors de la dissociation des minéraux ou de la libération de l'eau structurale des argiles (Plante et al., 2009, 2011). Dans le cas de l'étude du signal S2, la pyrolyse RE

présente l'avantage de ne pas être perturbée (ou dans une moindre mesure) par la matrice minérale.

Enfin, s'il faut fixer une limite arbitraire pour la définition d'un pool labile et d'un pool stable de MOS par pyrolyse RE, nous suggérons d'intégrer le pyrogramme S2 de part et d'autre de la température de 430°C (séparant approximativement les pools intermédiaire C_i et passif C_p établis). Une température supérieure à 430°C semble en effet évaluer la protection physico-chimique et physique de la MO, seuls mécanismes capables de stabiliser durablement la MOS (Marschner et al., 2008; Kögel-Knabner and Kleber, 2011).

Ces résultats nous ont permis d'envisager l'utilisation de paramètres Rock-Eval pour la construction d'indices visant à surveiller la qualité du sol (ici le service de stockage de COS et la vulnérabilité du COS) à large échelle, de manière fiable et abordable (Chap. 3).

Limites de la méthode

Bien que présentant de nombreux avantages, la pyrolyse RE reste toutefois une méthode destructive, qui ne permet pas d'isoler physiquement les pools de C discriminés. Une seconde limite tient à l'évaluation de certains mécanismes de protection de la MO (préservation sélective de résidus microbiens ou des alkyl-C, réduction de l'accessibilité de la MO pour les microorganismes par hydrophobicité ou encapsulation de molécules au sein de biopolymères ; Von Lützow et al., 2006) certainement mal appréciés par pyrolyse. Lors de la pyrolyse, le craquage de tels composés, sans structure chimique complexe ni protection physique établie, doit certainement intervenir précocement, les intégrant ainsi dans le pool hautement labile. Or, selon les concepts actuels, de tels composés devraient plutôt être rattachés à un pool de COS intermédiaire. Il faut noter également que l'évaluation de la protection de la MOS par macroagrégation ne peut être envisagée actuellement par pyrolyse RE. Enfin, les formes de carbone organique issues des pyrogrammes S3 et S4 restent difficiles à appréhender. Ces pyrogrammes sont en effet perturbés par le craquage des minéraux

(calcite, argiles, oxydes) ou des réactions de déshydratation (Disnar et al., 2003) pouvant adjoindre un signal non organique, mal évalué à ce jour, aux paramètres mesurés. Par ailleurs, l'origine chimique formelle du carbone organique aboutissant à la production de CO et CO₂ reste peu expliquée (Copard et al., 2006).

Perspectives

L'outil Rock-Eval, appliqué depuis une dizaine d'année seulement en science du sol, apparaît prometteur à bien des égards mais nécessiterait l'exploration et la calibration de nombreux aspects, en vue de sa standardisation. Ainsi, il serait intéressant de disposer d'une base de données plus conséquente sur les températures de craquage et le devenir des molécules et composés organiques, encore peu connus à ce jour (Carrie et al., 2012). L'enjeu serait également de pouvoir relier les différents mécanismes de protection de la MO (microagrégation, interactions organo-minérales, complexation de la MO par des cations polyvalents, stabilité chimique) à des plages de températures de pyrolyse définies. Une hiérarchisation de la force de stabilisation de la MOS assurée par ces mécanismes pourrait être proposée. La mesure de la protection de la MO par inclusion intra-agrégats (macroagrégation) pourrait être également envisagée par la pyrolyse de sols intacts (sans broyage préalable). L'étude des pyrogrammes S3 et S4 (composés CO et CO₂) nécessiterait d'être approfondie pour améliorer les prédictions de carbone organique total de l'échantillon, et la quantification d'autres composés du continuum de la MOS, tels que le black carbon. Enfin, des comparaisons supplémentaires de la méthode avec d'autres techniques d'étude de la stabilité du COS sont nécessaires et devrait être effectuées sur différents types de sol ou d'usages du sol. Il s'agirait en particulier d'orienter les recherches sur la confirmation du lien entre stabilité thermique et stabilité biologique de la MOS.

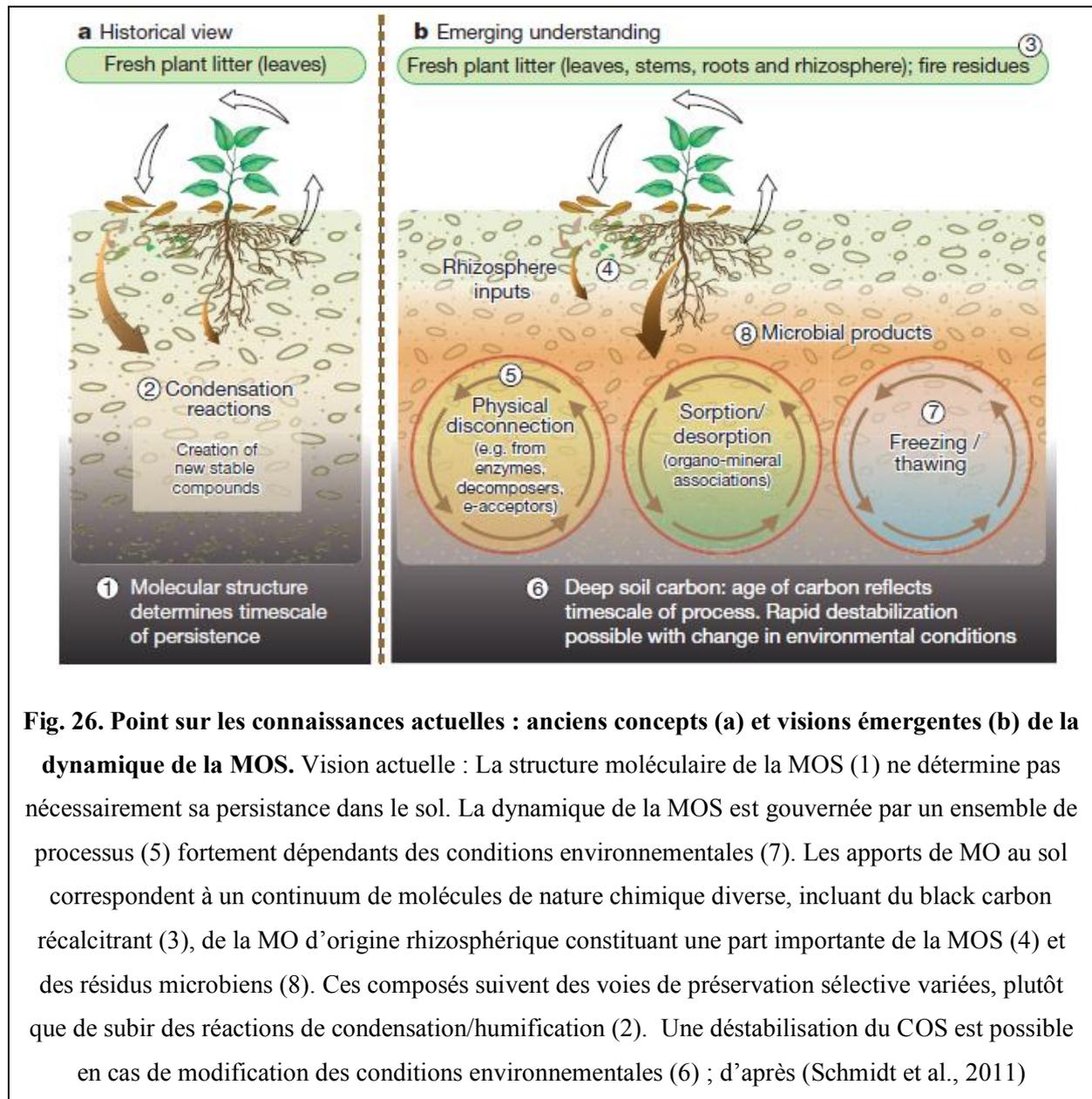
Conclusion

L'outil Rock-Eval est de grand intérêt en science du sol puisqu'il est applicable directement sur du sol global, sans besoin de prétraitement préalable ni nécessité d'isoler des fractions de MOS. C'est une méthode exhaustive, permettant une prédiction fiable de teneurs en COS, apportant des informations relatives à la composition élémentaire du COS et à sa signature chimique globale, et capable d'identifier des pools de MOS au sein du continuum complet de stabilité de la MOS. Par ailleurs, ces analyses thermiques sont réalisées de manière rapide et abordable, permettant d'envisager l'étude du COS à l'échelle du paysage, sur un grand nombre d'échantillon. La pyrolyse Rock-Eval constitue donc un outil opérationnel, en adéquation avec l'état des connaissances actuelles et les actions à mener. Sous réserve d'un plus grand développement de la méthode, la pyrolyse Rock-Eval pourrait devenir un outil standardisé performant pour la surveillance en routine du service de stockage de C ou de la vulnérabilité du C, sur de larges jeux d'échantillons, à l'échelle du paysage.

2. Acquis fondamentaux : caractérisation et stabilité du COS en contexte montagnard calcaire

Les milieux de montagne occupent environ un quart des surfaces continentales et fournissent des biens et des services à plus de la moitié de l'humanité (Huber et al., 2005), notamment en tant qu'importants puits de carbone (Prichard et al., 2000 ; Jobbagy and Jackson, 2000). Or ces écosystèmes d'altitude sont exposés à des changements climatiques accrus et plus rapides que les milieux de plaine (Beniston et al., 1997 ; Seastedt et al., 2004 ; Kueppers et Harte, 2005). Les températures hivernales des régions alpines pourraient augmenter d'une moyenne de 3 à 5°C d'ici à 2100 ce qui entraînerait une diminution du couvert neigeux de l'ordre de 70 à 120 jours (Hagedorn et al., 2011). Ces changements pourraient profondément modifier la biogéochimie des sols et sont susceptibles d'amplifier les émissions de CO₂ des sols de montagne, les transformant en sources de C (Jandl et Olsson, 2007).

Dans ce contexte, il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur les stocks de COS en montagne, mais également sur la stabilité et la vulnérabilité de ces stocks, jusqu'ici peu renseignés. Les découvertes récentes en science du sol montrent que l'étude du COS ne doit pas être envisagée uniquement par le biais de caractérisations chimiques de la MOS mais plutôt par la façon dont des mécanismes physiques, physico-chimiques et chimiques de protection de la MO interagissent, en lien avec les propriétés de l'écosystème (Fig. 26 ; Von Lützow et al., 2006; Marschner et al., 2008; Schmidt et al., 2011).



Ce travail de thèse, mené sur la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors, a apporté de précieuses informations, tant sur les quantités de COS que sur l'importance des différents mécanismes de stabilisation du COS, via des approches analytiques couplées. Le premier constat est l'importance remarquable des stocks de COS à l'échelle de la RNHPV, avec une moyenne de 6 kg. Corg.m⁻² (60 T.ha⁻¹) dans les 10 premiers centimètres du sol, et des concentrations en COS de l'ordre de 20% (200 g.kg⁻¹ sol). Rapportés à l'ensemble du profil, ces stocks de carbone sont considérables ; les sols de montagne calcaire comptent ainsi

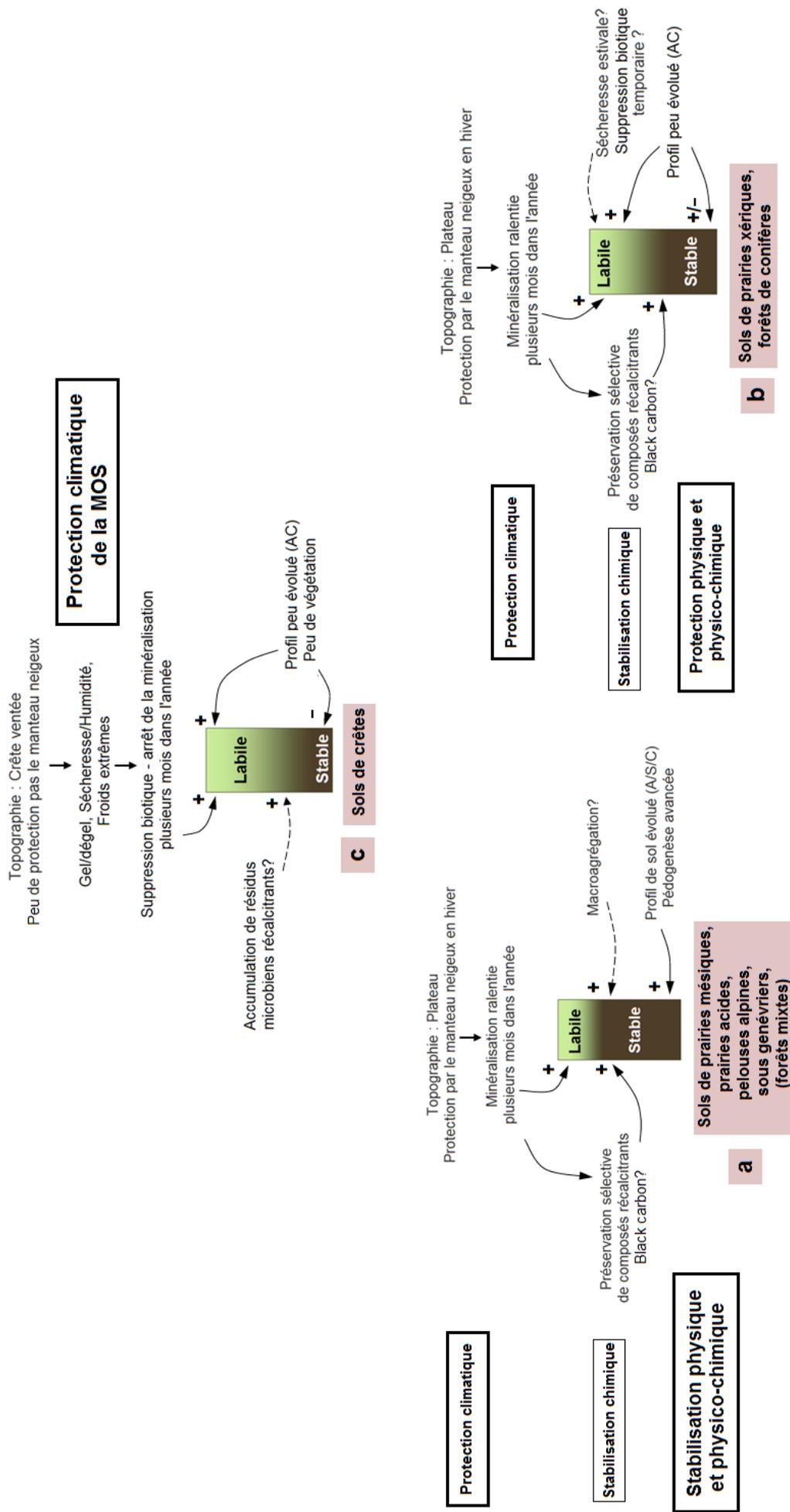
parmi les profils les plus humifères au monde, aux côtés des sols de haute latitude (sols boréaux, sols de toundra). De telles quantités de C soulèvent d'autant plus l'importance d'une meilleure compréhension des processus de stabilisation/déstabilisation de ce COS.

Deux méthodes analytiques, la pyrolyse Rock-Eval et le fractionnement granulodensimétrique de la MOS, nous ont fournis des résultats comparables quant à la stabilité de ces stocks de COS sur l'ensemble des unités écologiques de la RNHPV. Nous constatons que la matière organique particulaire (MOP, ou pool labile approximé par pyrolyse Rock-Eval) représente une proportion considérable du carbone organique total du sol (entre 30% et 76% du COT pour toutes les éco-unités). A titre de comparaison, les écosystèmes naturels non perturbés présentent des proportions de MOP dans les sols de surface de l'ordre de 15% à 40%, tandis que les sols agricoles n'en contiennent plus que 10% en moyenne (Feller et al., 1991; Christensen, 2001). Concernant notre zone d'étude, ces fortes proportions de MOP, non protégées physiquement et facilement dégradables par les microorganismes à court ou moyen terme (Kögel-Knabner and Kleber, 2011), révèlent le caractère hautement vulnérable de ces stocks de COS face aux changements climatiques actuels et attendus. Par ailleurs, nos résultats correspondent aux proportions de MOP mesurés récemment dans d'autres sols d'altitude (Leifeld et al., 2009; Budge et al., 2010, 2011) et laissent penser que ces valeurs pourraient être extrapolées à l'ensemble des milieux de montagne.

Tandis que la MO stable définie dans notre étude (MOaM ou Cp) est principalement protégée par inclusion intra-agrégats ou adsorption sur les surfaces minérales, le maintien de telles quantités de MOP, non complexées, reste un point surprenant dans ce contexte montagnard où les apports de C sont faibles (saison de végétation raccourcie et productivité primaire réduite par rapport aux écosystèmes de plaine). Cette persistance des MOP suggère une entrave à la minéralisation de la MO que nous attribuons majoritairement à une protection climatique par le froid (et possiblement à des épisodes de sécheresse estivale), mais également à une récalcitrance de la MOS (Muhr and Borken, 2009 ; Budge et al., 2010). En effet, l'étude de la chimie du COS par spectroscopie infrarouge et pyrolyse Rock-Eval a montré qu'il existe effectivement une voie de stabilisation chimique de la MOS, dans la plupart des éco-unités,

via une préservation sélective de composés récalcitrants (ici mise en évidence de la préservation sélective d'aromatiques et aliphatiques). Une voie de polymérisation/réarrangement de ces composés (Von Lützow et al., 2006), aboutissant à la formation de « pseudo-macromolécules humiques » n'est pas exclue mais ne peut être démontrée ici. Il est possible aussi que les résidus aromatiques préservés soient des molécules de C pyrogénique (« black carbon »), sans doute non négligeable dans les sols de la RNHPV, où les activités de brûlis et charbonnage ont été importantes. Ces mécanismes de protection climatique et chimique pourraient conférer un turnover extrêmement long à cette MO, comme cela a été révélé récemment par Budge et al. (2011 ; 2010) qui ont mesuré des temps de résidence de l'ordre de 90 ans pour des fractions de MOP de sols d'altitude (contre quelques années à plus basse altitude).

Toutefois, nous avons observé des patrons de stabilisation différents selon les éco-unités de la RNHPV. Il apparaît que, conformément à la compréhension actuelle de la dynamique du C (Fig. 26 ; Schmidt et al., 2011), c'est une combinaison de facteurs pédologiques, climatiques, et environnementaux qui sélectionne des mécanismes de stabilisation particuliers et leur importance relative (Fig. 27). Ainsi, sur notre zone d'étude, un premier grand facteur distinctif est la situation topographique des sols, qui détermine leur régime climatique. Les éco-unités sur les parties basses du plateau (Fig. 27a et 27b) bénéficient d'un enneigement important et constant durant toute la saison hivernale (environ 7 mois) qui les isole des variations de température et des froids extrêmes et permet le maintien d'une activité microbienne continue, bien que réduite (Zinger, 2009). Au contraire, le manteau neigeux recouvrant les sols de crêtes (Fig. 27c) en hiver est peu important voire absent, soumettant ces milieux à de fortes variations de températures, au gel et à des froids extrêmes, conduisant très probablement à une suppression des microorganismes de nombreux mois dans l'année, et à un arrêt de la minéralisation. Nous suggérons que la persistance de résidus microbiens dans ces sols de crête pourrait contribuer de manière importante au stock total de MOS et au « pool labile » mesuré (Kögel-Knabner, 2002; Simpson et al., 2007).



203 Fig. 27. Proposition d'un modèle simplifié représentant les pools de CO₂, les principaux mécanismes de stabilisation du CO₂ et de leurs déterminants environnementaux sur trois types d'éco-unités de la RNHPV (a), (b) et (c).

Le second facteur conduisant à des patterns de stabilisation du COS différents est l'avancement de la pédogenèse. En effet, des profils évolués (Brunisols principalement, A/S/C ; Fig. 27a), de texture limono-argileuse fine et bien structurés, favorisent un pool important de C stable via des mécanismes de microagrégation et d'interaction - complexation de la MO avec les surfaces minérales. Ces sols, principalement sous prairies acides, prairies mésiques, pelouses alpines, genévriers ou forêt mixtes, présentent entre 60% et 75% de MOaM. De grandes quantités de C issu des parties rhizosphérique des plantes pourraient également contribuer à cette accumulation de C stabilisé (Rasse et al., 2005; Garcia-Pausas et al., 2011). Par ailleurs, ces sols étant relativement profonds, le stock total de C stable sur l'ensemble du profil peut être particulièrement important. Au contraire, les sols de crêtes, peu profonds et au profil moins évolué (A/C), présentent les proportions de MOaM les plus faibles (environ 25% ; Fig. 27c). Le faible développement de la végétation ainsi que l'activité biotique entravée une grande partie de l'année du fait du climat local limiteraient la mise en place de mécanismes de protection physique ou physico-chimique de la MO, en même temps que le développement du profil. Les sols des prairies xériques ou des forêts de conifères, développés sur un calcaire dur, peu argileux, présentent des proportions de MOaM intermédiaires (environ 45% ; Fig. 27b). Des apports de C rhizosphérique plus importants que sur les crêtes, ainsi que le maintien d'une activité biotique pourraient favoriser, dans une certaine mesure, une plus grande protection physique ou physico-chimique de la MO.

En cas de changement climatique favorable à la vie microbienne (températures plus douces en hiver et augmentation des précipitations ; Sjögersten-Turner et al., 2011), nous considérons que le pool de carbone non protégé par des mécanismes physiques ou physico-chimiques est susceptible d'être remobilisé. Les sols de crêtes, présentant les plus fortes proportions de C labile pourraient ainsi devenir d'importantes sources de C. Ceci est d'autant plus probable que ces sols présentent des taux d'activité microbienne estivale particulièrement élevés. De plus, ces communautés microbiennes de milieu extrême sont sans doute adaptées à recoloniser rapidement le milieu dès le retour de conditions favorables, et à utiliser tout type

de substrat carboné de manière efficiente ($C_{\text{micr}}/C_{\text{org}}$ élevé mesuré). Ceci expliquerait également la signature chimique différente du CO de ces sols (préservation sélective de composés peu marquée à la différence des autres placettes). Les autres éco-unités de la RNHPV, plus étendues en termes de représentation spatiale, pourraient également présenter une activité microbienne du sol accrue en cas de diminution de la persistance du couvert neigeux. Toutefois, l'apport de C lié à une augmentation de la productivité primaire et de la durée de la saison de végétation pourrait compenser ces pertes. Enfin, si les changements de conditions climatiques conduisent à un accroissement des sécheresses estivales, la minéralisation du COS pourrait au contraire être réduite (Muhr and Borken, 2009).

Des expériences d'incubations de ces sols de crêtes (ou plus généralement de l'ensemble des sols de la RNHPV), à différents seuils d'humidité et de température, permettrait d'évaluer plus précisément leur vulnérabilité. Il s'agirait également de vérifier si le pool labile et le pool stable présentent effectivement des risques de remobilisation du COS distincts. Certains auteurs ont en effet montré que la réponse des pools de MOS labile ou stable à une augmentation de température était similaire (Fang et al., 2005). Le pool intermédiaire de MOS reste également mal appréhendé, or il pourrait constituer un compartiment de stabilité différentielle, alimentant tour à tour le pool labile ou le pool stable (Von Lützow et al., 2008). Dans de nombreux sols de la RNHPV, une macroagrégation biogénique (par le compartiment rhizosphérique ou via la présence de vers de terre) a en effet été observée et pourrait participer à la stabilisation intermédiaire du COS. Ce pool de temps de résidence moyen pourrait également contenir des résidus microbiens, présentant une récalcitrance particulière, mais encore mal comprise. Pour l'avenir, des recherches plus approfondies ces dernières questions et sur les interactions/rétroactions entre les facteurs contrôlant la dynamique du COS seraient nécessaires pour améliorer la performance des modèles actuel d'évolution du COS face aux changements environnementaux.

Liste des principales abréviations

ACP : Analyse en Composantes Principales
AI : Indice d'aromaticité
ALIPH : Aliphatiques
ANOVA : Analyse de variance
ARO-CH : Aromatiques-CH
ATR : Attenuated Total Reflectance
BC : Black Carbon
Cmicr : Carbone microbien
COS : Carbone Organique du Sol
COT : Carbone Organique Total
Fractionnement GD : Fractionnement granulodensimétrique
FAME : Fatty Methyl Acid
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HC : Hydrocarbures
IH (ou HI) : Indice d'hydrogène
INSAT : Insaturés
IO (ou OI) : indice d'oxygène
MIR : Moyen Infrarouge
MNP : Minéralisation potentielle de l'azote
MOaM (ou MaOM) : Matière Organique associée aux Minéraux
MOP (ou POM) : Matière Organique Particulaire
MOS : Matière Organique du Sol
N : azote
PC : Carbone pyrolysé
PLFA : acides gras phospholipidiques membranaires
PLS : Partial Least Square
PNR : Parc Naturel Régional
POLY : Polysaccharides
Pyrolyse RE : Pyrolyse Rock-Eval
RC : Carbone résiduel
RI : Indice de réticulation
RMN Résonance magnétique nucléaire
RNHPV : Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors
SAT : Saturés
TG-DSC : Thermogravimétrie couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage
TpS2 : Température maximale du pic S2

Liste des figures et tables

Figure 1 : Cadre conceptuel et différents niveaux d'intégration pour la construction d'indice synthétique de qualité du sol (d'après Girardin et al., 1999 et Andrews et al., 2004) ; p. 19.

Figure 2 : Principaux groupes de composés de la MOS (adapté de Schwenke, 2004). Les proportions diffèrent énormément d'un sol à l'autre, en fonction du climat, de la roche-mère, de la texture, de la végétation, de la topographie et de l'usage des sols ; p.26.

Figure 3 : (a). Modèle d'interactions OM-minéraux et OM-OM proposé par Kleber et al. (2007). (b). Modèle d'interactions OM-minéraux et OM-OM d'après Wershaw et al. (1996) ; p.31.

Figure 4 : Modèle hiérarchique de formation d'agrégats (Edwards and Bremner, 1967; Oades and Waters, 1991) (adapté de Six et al., 2004, Bronick and Lal, 2005 et Laganière et al., 2010) ; p.33.

Figure 5 : Compréhension actuelle de l'importance relative des trois mécanismes majeurs de stabilisation de la MOS en fonction du temps de résidence de la MO dans le sol (d'après Kögel-Knabner and Kleber, 2011) ; p.38.

Figure 6 : Modèle de dynamique du carbone dans le sol (adapté de Balesdent et al., 2000) ; p.39.

Figure 7 : Carte des stocks de COS dans les sols de surface (0-30 cm) en Europe (Jones et al., 2004, 2005) ; p.44.

Figure 8 : Schéma de la méthode de fractionnement granulométrique de la MO, partiellement adaptée de la norme NF X 31-516 (2007) ; p.50.

Figure 9 : Ensemble de spectres FTIR de sols et bandes d'absorption de quelques liaisons caractéristiques (signature moléculaire). Sols de surface (horizon a ou Ah) de la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors ; p.53.

Figure 10 : Principales étapes et pyrogrammes de la procédure de pyrolyse Rock-Eval 6 ; p.58.

Figure 11 : Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors ; p.60

Figure 12 : Cartographie des principaux faciès de végétation sur la Réserve Naturelle des Hauts Plateaux du Vercors d'après Véron et al. (2004) ; p.64.

Figure 13 : Représentation schématique des principaux types de sols développés sur la Réserve Naturelle les Hauts Plateaux du Vercors ; p.66.

Figure 14 : Spectres FTIR-ATR et principaux pics et bandes d'absorption des groupements caractérisés dans ce travail ; p.131.

Figure 15 : (a) Indices AI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global des échantillons de la RNHPV ; (b) Indices AI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global, selon les éco-unités de la RNHPV ; p.136.

Figure 16 : (a) Indices RI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global des échantillons de la RNHPV ; (b) Indices RI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global, selon les éco-unités de la RNHPV ; p.137.

Figure 17 : (a) Indices d'aliphatité ALIPH moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global des échantillons de la RNHPV ; (b) Indices ALIPH moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global, selon les éco-unités de la RNHPV ; p.138.

Figure 18 : (a) Indices HI moyens (pyrolyse RE) en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global des échantillons de la RNHPV ; (b) Indices HI moyens en fonction des fractions granulodensimétriques ou du sol global, selon les éco-unités de la RNHPV ; p.139.

Figure 19 : (a) Corrélation de Pearson entre indices IH (pyrolyse RE) et AI (FTIR) ; (b) Corrélation entre indices IH et RI (FTIR) ; (c) corrélation entre indices IH et ALIPH (FTIR). Seuil de significativité de 0,05 ; p.145.

Figure 20 : Exemple de modèle de prédiction du COS par spectroscopie MIR-FT ; p.146.

Figure 21 : (a) Taux moyens de biomasse microbienne (C_{micr}) en fonction des éco-unités de la RNHPV (b) Ratios C_{micr}/C_{org} moyens en fonction des éco-unités de la RNHPV ; p.151.

Figure 22 : Valeurs moyennes de minéralisation potentielle de l'azote (MPN) en fonction des éco-unités de la RNHPV ; p.154.

Figure 23 : Structure des communautés microbiennes des différentes éco-unités de la RNHPV : taux moyens des différents groupes de PLFAs ; p.157.

Figure 24 : Continuum du Black Carbon et estimation des régions du continuum détectées par les différentes méthodes de quantification du BC d'après Poot et al. (2009) ; p.158.

Figure 25 : (a) Pyrogrammes S2 moyens et TpS2 de fractions granulométriques des sols de la RNHPV ; (b) Déconvolution d'un pyrogramme S2 de sol total et TpS2 de chacun des pics F1 à F5 ajustés sous la courbe ; p. 214.

Figure 26 : Point sur les connaissances actuelles : anciens concepts (a) et visions émergentes (b) de la dynamique de la MOS ; p.217.

Figure 27 : Proposition d'un modèle simplifié représentant les pools de COS, les principaux mécanismes de stabilisation du COS et de leurs déterminants environnementaux sur trois types d'écosystèmes de la RNHPV (a), (b) et (c) ; p.220.

Table 1 : Principales méthodes de caractérisation du COS et d'étude de sa stabilisation et/ou de sa dynamique ; p.46-48.

Annexes

Annexe 1 : Description des éco-unités définies sur la RNHPV

Annexe 2 : (Table S1 Article 1) : Individual basic characteristics and C stocks of the 109 topsoils (0-10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) used in this study, classified by eco-unit and soil type

Annexe 3 : (Table S2 Article 1) : Relative contribution of hydrocarbon peaks F1–F6 (%) to the S2 signal (defined by S2 signal déconvolution) and main Rock-Eval parameters for the 109 soil samples studied

Annexe 4 : (Table A1 Article 2) Individual basic characteristics and C stocks of the 58 topsoils (0-10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) used in this study, classified by eco-unit and soil type

Annexe 5 : (Table A2 Article 2) Fractionation data for the 58 topsoils (0-10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) used in this study

Annexe 6 : (Table A3 Article 2) Rock-Eval pyrolysis parameters for the 58 topsoils (0-10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) used in this study

Annexe 7 : Paramètres de pyrolyse RE et données FTIR pour les 58 sols et fractions correspondantes de notre étude.

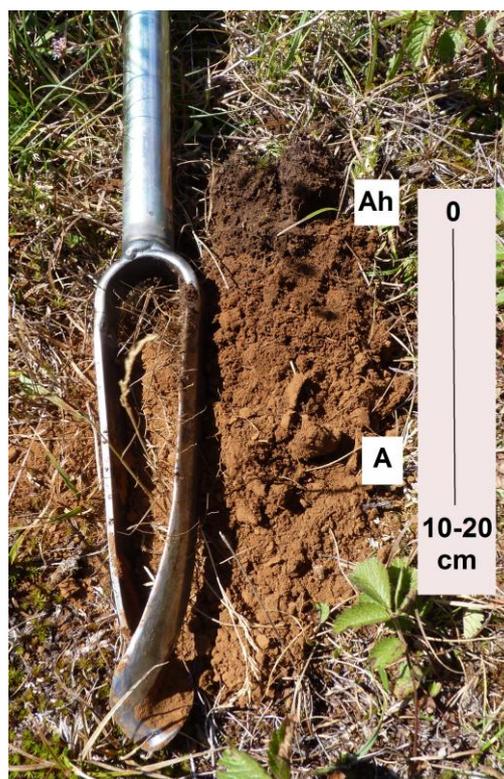
Annexe 8 : Spectres FTIR de différents types d'argiles, de calcite et d'oxyde de fer (goethite)
Acquisition des données à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS10 FT-IR ATR, Thermo Scientific.

Annexe 9 : Paramètres microbiens pour les échantillons de sols de surface (0-10 cm) de la RNHPV utilisés dans cette étude

Annexe 1 : Description des éco-unités définies sur la RNHPV

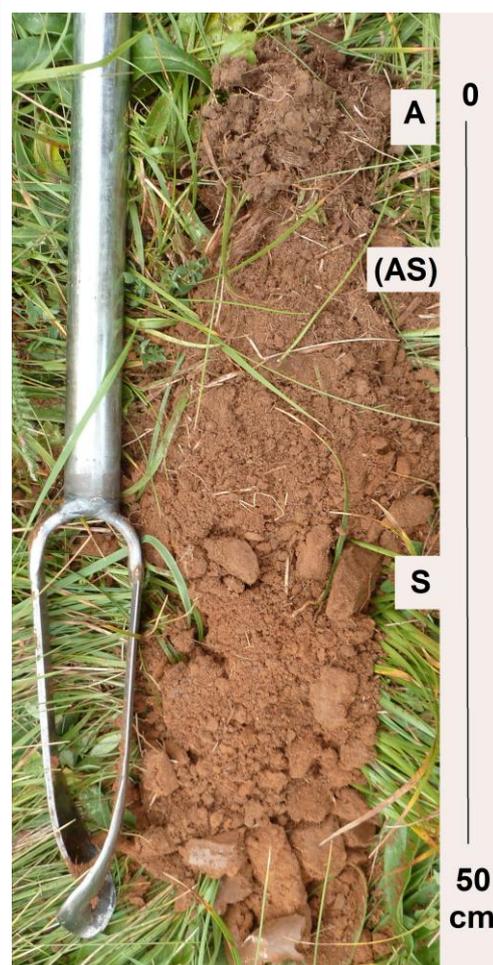
1. PRAIRIES XERIQUES SUBALPINES

Type de sol	Lithosols humifères (exceptionnellement Brunisols leptiques)
Profil	Ah/R (ou Ah/A/R)
Végétation	<i>Globularia cordifolia</i> , <i>Festuca ovina</i> , <i>Carex sempervirens</i>
Altitude moyenne	1580 ± 70 m
pH _{eau} moyen	6,3 ± 0,4
Corg moyen (0-10 cm)	153 ± 55 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	12,4 ± 1,6
Structure sol	Particulaire, grumeleuse, peu structuré
Texture sol	LA ou Al



2. PRAIRIES MESIQUES SUBALPINES

Type de sol	Brunisols eutriques, Brunisols leptiques ou Lithosols humifères
Profil	A / S / C / R (ou Ah/C/R)
Végétation	<i>Globularia nudicaulis</i> , <i>Carex sempervirens</i> , <i>Festuca nigrescens</i>
Altitude moyenne	1580 ± 120 m
pH_{eau} moyen	6,2 ± 0,5
Corg moyen (0-10 cm)	149 ± 54 g. kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	13,3 ± 1,8
Structure sol	Grumeleuse, polyédrique subanguleuse
Texture sol	Al ou LA



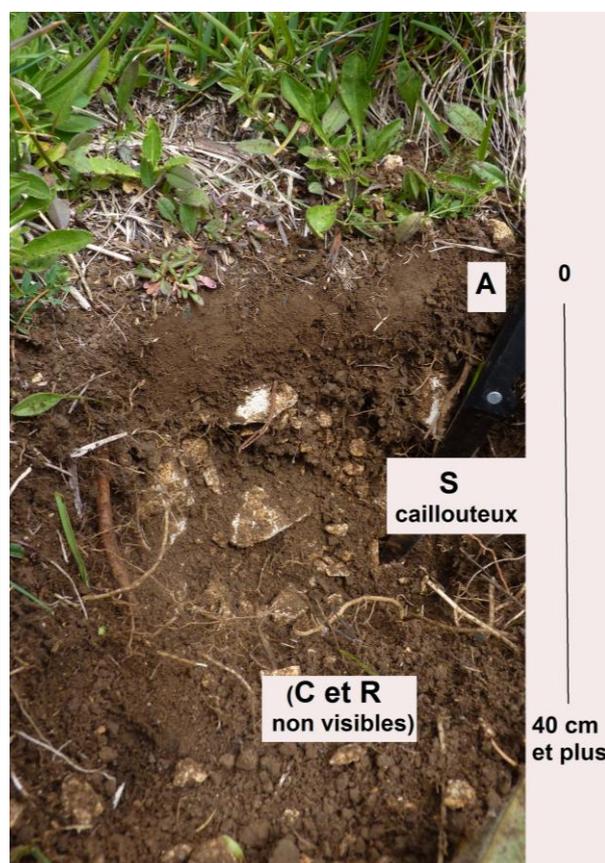
3. PRAIRIES ACIDES

Type de sol	Brunisols dystriques
Profil	A/S/C/R
Végétation	<i>Nardus stricta</i>
Altitude moyenne	1500 ± 65 m
pH _{eau} moyen	5.3 ± 0.4
Corg moyen (0-10 cm)	92 ± 37 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	13,3 ± 1.8
Structure sol	Polyédrique, polyédrique subanguleuse
Texture sol	LA ou AI



4. PELOUSES ALPINES

Type de sol	Brunisols eutriques (Brunisols leptiques ou Lithosols humifères)
Profil	A/S/C/ R (ou Ah/A/C/R)
Végétation	<i>Festuca rubra</i> , <i>Agrostis alpina</i> , <i>Carex sempervirens</i> , <i>Festuca nigrescens</i>
Altitude moyenne	1995 ± 85 m
pH _{eau} moyen	6,5 ± 0,5
Corg moyen (0-10 cm)	127 ± 44 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	12,2 ± 0,6
Structure sol	Polyédrique, polyédrique subanguleuse
Texture sol	LA ou AI



5. ET 6. FORETS DE CONIFERES MONTAGNARDES ET SUBALPINES

Type de sol	Organosols insaturés, Brunisols leptiques (ou Organosols calcaires)
Profil	Aho/A/C/R (ou Ah/S/C/R) + litière variable
Végétation	<i>Picea abies</i> , <i>Abies alba</i> (montagnard) <i>Pinus uncinata</i> , <i>Picea abies</i> (subalpin)
Altitude moyenne	1461 ± 84 m (montagnard) 1619 ± 127 m (subalpin)
pH _{eau} moyen	6,5 ± 0,7 (montagnard) 6,4 ± 0,6 (subalpin)
Corg moyen (0-10 cm)	258 ± 98 g.kg ⁻¹ sol sec (montagnard) 243 ± 78 g.kg ⁻¹ sol sec (subalpin)
C/N moyen	18,4 ± 1,1 (montagnard) 18,2 ± 4,2 (subalpin)
Structure sol	Grumeleuse, polyédrique subanguleuse
Texture sol	La ou LA



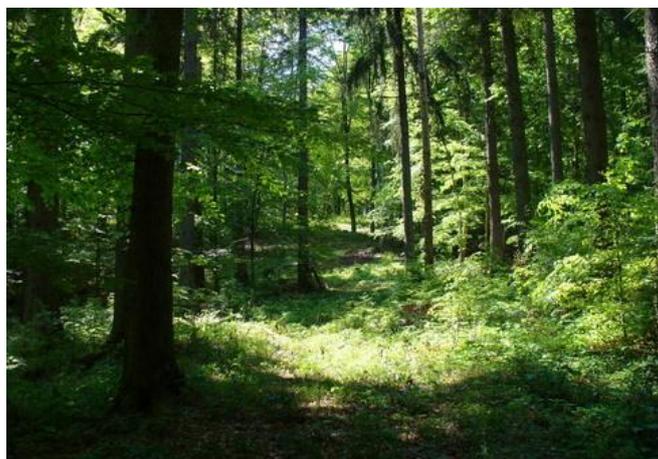
Organosol insaturé sur blocs de calcaires ↑



← Brunisol leptique caillouteux

7. FORETS MIXTES

Type de sol	Brunisols leptiques eutriques ou mésosaturés
Profil	A/S/C/R + litière variable
Végétation	<i>Abies alba</i> , <i>Fagus sylvatica</i>
Altitude moyenne	1425 ± 32 m
pH _{eau} moyen	6,3 ± 0,3
Corg moyen (0-10 cm)	212 ± 63 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	17,8 ± 2,0
Structure sol	Polyédrique, polyédrique subanguleuse
Texture sol	LA ou Al



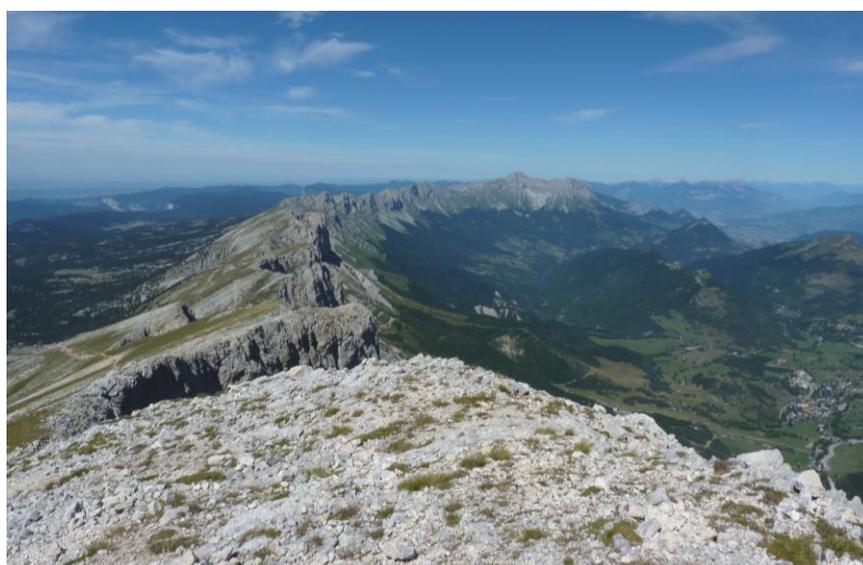
8. LANDES A GENEVRIERS

Type de sol	Brunisols dystriques ou mésosaturés
Profil	A/S/C/R
Végétation	<i>Juniperus nana</i>
Altitude moyenne	1659 ± 48 m
pH _{eau} moyen	5,8 ± 0,8
Corg moyen (0-10 cm)	142 ± 56 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	14,3 ± 2,5
Structure sol	Polyédrique, polyédrique subanguleuse
Texture sol	LA ou AI



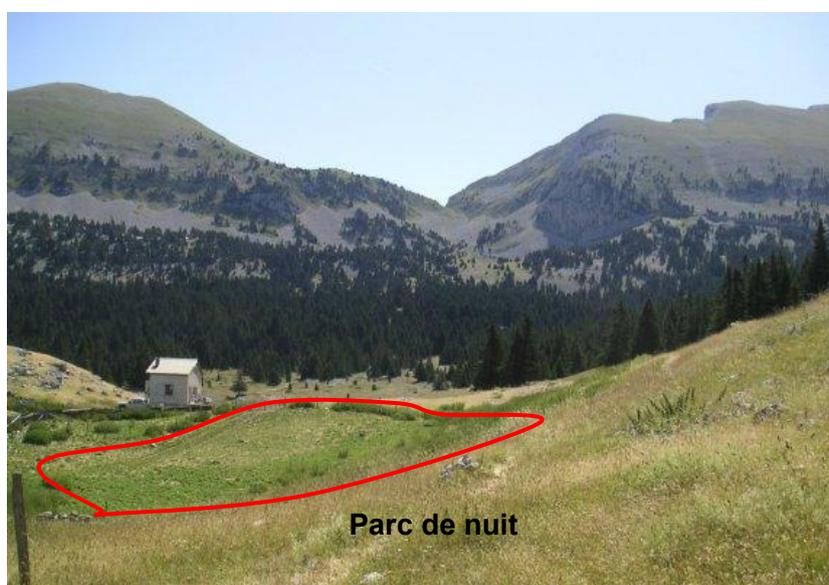
9. CRETES D'ALTITUDE

Type de sol	Rendosols leptiques humifères
Profil	Ah/C/R
Végétation	Patches de graminées, végétation rase
Altitude	1980 m à 2341 m
pH _{eau} moyen	7,3 ± 0,4
Corg moyen (0-10 cm)	191 ± 62 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	12,0 ± 0,5
Structure sol	Grumeleuse, polyédrique subanguleuse
Texture sol	La



10. PARCS DE NUIT

Type de sol	Lithosols humifères anthropiques
Profil	Ah/R
Végétation	Végétation rase
Altitude moyenne	1607 ± 34 m
pH _{eau} moyen	6,8 ± 0.4
Corg moyen (0-10 cm)	294 ± 78 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N moyen	10,2 ± 0,7
Structure sol	Particulaire, grumeleuse, peu structuré
Texture sol	La



11. ANCIENNE CHARBONNIERE

Type de sol	Brunisol leptique anthropisé
Profil	Ah*/S*/C/R * enrichis en charbons
Végétation	<i>Graminées, bryophytes</i>
Altitude moyenne	1664 m
pH_{eau}	5,9
Corg (0-10 cm)	205 g.kg ⁻¹ sol sec
C/N	22,7
Structure sol	Grumeleuse, polyédrique subanguleuse
Texture sol	La à LA



Annexe 2 : (Table S1 Article 1) : Individual basic characteristics and C stocks of the 109 topsoils (0-10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) used in this study, classified by eco-unit and soil type

Samples	Eco-unit	Soil type	Geographic coordinates (WGS 84)		Altitude (m)	pH _{H2O}	C/N	Soil texture (%)			Total soil profile depth (cm)	BD* (g/cm ³)	Stone content (%)	TOC EA* (g/kg)	TOC RE* (g.kg)	OC stocks 0-10cm depth (gOC/m ²)
								Clay	Silt	Sand						
1	Acidic grasslands (<i>Nardus stricta</i>)	Dystric Cambisols	44°53'20" E	5°31'37" N	1435	5.09	11.3	37.7	43.9	18.4	60	0.61	0	82.4	67.5	4997
2			44°52'55" E	5°29'01" N	1533	5.81	13.7	42.6	31.8	25.6	30	0.76	1	76.3	55.1	5763
3			44°52'55" E	5°28'05" N	1464	4.88	10.9	34.7	20.7	44.6	65	0.84	1	63.7	64.8	5301
4			44°47'22" E	5°28'36" N	1577	5.21	11.6	57.5	36.8	5.7	45	0.61	0	147.0	123.9	8914
5	Mesic calcareous grasslands (<i>Globularia nudicaulis</i> , <i>Carex sempervirens</i> , <i>Festuca nigrescens</i>)	Lithic Leptosol (Humic)	44°55'06" E	5°28'08" N	1361	6.63	14.6	52.4	36.8	10.8	10	0.34	20	143.0	104.6	3874
6			44°55'32" E	5°29'25" N	1548	6.4	9.97	54.7	37.4	7.9	7	0.48	5	193.0	132.7	8766
7			44°51'43" E	5°30'14" N	1684	5.94	15.4	55.0	32.8	12.2	10	0.54	5	150.0	108.0	7625
8			44°50'50" E	5°30'18" N	1721	6.19	15	61.7	31.6	6.7	12	0.54	30	149.0	121.3	5581
9			44°50'56" E	5°30'25" N	1725	5.99	14	59.3	34.5	6.2	12	0.54	30	122.0	95.7	4569
10			44°51'21" E	5°30'19" N	1663	6.14	14.6	55.6	37.1	7.3	10	0.54	5	180.0	149.8	9149
11			44°51'21" E	5°29'51" N	1650	6.22	13.2	54.1	33.2	12.7	10	0.54	5	167.0	120.6	8489
12			44°51'10" E	5°29'32" N	1586	6.73	11.7	51.4	42.1	6.5	7	0.54	60	223.0	174.4	4773
13			44°53'18" E	5°30'36" N	1625	6.89	13	47.3	47.6	5.1	10	0.54	30	138.0	110.2	5169
14			44°51'46" E	5°29'58" N	1646	6.13	13	49.4	34.4	16.2	10	0.54	5	155.0	120.9	7879
15			44°51'43" E	5°30'11" N	1677	6.28	13.1	53.9	33.0	13.1	15	0.54	5	180.0	144.3	9149
16			44°51'19" E	5°30'33" N	1716	6.55	17.3	53.8	35.6	10.6	10	0.33	5	255.0	205.7	7994
17			44°54'01" E	5°28'06" N	1464	6.55	12.1	50.1	47.6	2.3	10	0.33	25	285.0	214.1	7015
18			44°47'29" E	5°29'11" N	1598	5.46	16.2	67.0	30.4	2.6	15	0.33	60	231.0	163.7	3033
19			44°56'04" E	5°30'08" N	1609	6.08	10.7	48.2	39.6	12.2	50	0.63	0	83.8	64.2	5253
20	44°47'42" E	5°28'24" N	1610	5.58	12.4	53.8	40.1	6.1	30	0.61	0	82.1	64.3	4978		
21	44°54'57" E	5°28'06" N	1365	5.75	13.2	39.7	54.8	5.5	60	0.79	1	68.7	54.3	5379		
22	Eutric Cambisol	44°54'02" E	5°27'57" N	1446	6.64	10.5	48.4	47.3	4.3	15	0.63	10	153.0	112.7	8613	
23		44°54'01" E	5°28'08" N	1454	6.02	12	45.7	42.5	11.8	10	0.43	5	161.0	123.7	6581	
24		44°48'21" E	5°28'27" N	1639	5.89	14.6	52.1	39.2	8.7	45	0.71	0	124.0	89.9	8843	
25		44°52'55" E	5°27'58" N	1455	5.88	14	51.2	35.6	13.2	55	0.60	1	95.8	77.4	5649	

26			44°52'13" E	5°28'31" N	1511	7.02	11.2	45.5	35.9	18.6	35	0.48	1	146.0	113.2	6968
27			44°51'52" E	5°30'12" N	1665	6.8	14.4	53.6	35.4	11.0	25	0.61	5	149.0	113.1	8583
28			44°51'54" E	5°30'22" N	1638	6.24	15.6	61.3	32.2	6.5	25	0.61	5	176.0	139.8	10139
29		Eutric Cambisol	44°51'41" E	5°30'44" N	1734	5.81	13.8	52.9	38.8	8.3	15	0.61	5	108.0	85.7	6222
30			44°53'28" E	5°30'06" N	1620	6.07	12.4	54.9	36.2	8.9	40	0.61	0	91.1	73.2	5524
31			44°51'31" E	5°30'32" N	1682	5.17	10.8	57.0	32.8	10.2	50	0.61	0	80.7	79.3	4894
32			44°56'10" E	5°27'06" N	1308	6.79	11.8	46.3	46.7	7.0	30	0.61	5	149.0	116.4	8583
33			44°54'01" E	5°28'42" N	1470	5.8	14.2	55.5	41.2	3.3	35	0.84	0	85.3	68.3	7159
34			44°52'27" E	5°29'36" N	1580	6.77	15.8	46.2	43.8	10.0	7	0.54	90	161.0	133.0	861
35			44°51'59" E	5°29'39" N	1617	6.12	12.4	41.8	48.4	9.8	7	0.59	80	135.0	111.3	1606
36			44°51'26" E	5°30'12" N	1572	6.9	11.4	38.3	45.9	15.8	12	0.40	60	183.0	158.2	2959
37			44°53'14" E	5°30'32" N	1624	6.18	12.2	59.1	31.3	9.6	7	0.54	60	115.0	90.8	2461
38			44°51'47" E	5°29'49" N	1628	6.5	13.2	49.9	36.9	13.2	5	0.54	50	148.0	114.1	3959
39	Xeric calcareous grasslands (<i>Globularia cordifolia</i> , <i>Festuca ovina</i> , <i>Carex sempervirens</i>)		44°51'47" E	5°29'54" N	1634	6.36	12.3	48.1	42.9	9.0	7	0.54	50	286.0	221.8	7651
40		Lithic Leptosol	44°49'08" E	5°28'55" N	1651	6.82	14.1	53.9	26.7	19.4	7	0.53	5	107.0	82.4	5387
41			44°53'58" E	5°30'12" N	1617	6.28	11.9	41.4	51.4	7.2	10	0.73	5	105.0	86.7	7292
42			44°52'55" E	5°28'02" N	1455	5.75	10.5	47.8	33.8	18.4	10	0.68	25	115.0	99.3	5865
43			44°52'20" E	5°28'08" N	1460	5.82	10.6	42.1	35.8	22.1	10	0.54	10	177.0	144.4	8523
44			44°51'08" E	5°29'45" N	1594	6.52	13.3	50.4	37.9	11.7	5	0.54	50	259.0	218.1	6929
45			44°51'07" E	5°29'47" N	1608	6.55	14.2	46.6	37.0	16.4	5	0.54	50	240.0	204.3	6421
46			44°51'40" E	5°29'55" N	1643	6.27	13.5	52.2	36.1	11.7	10	0.54	30	190.0	142.6	7116
47			44°51'42" E	5°29'58" N	1642	6.18	11.3	50.3	39.0	10.7	10	0.54	5	166.0	136.5	8438
48		Eutric Cambisol	44°51'60" E	5°29'32" N	1610	5.97	13.2	52.9	33.4	13.7	25	0.53	10	103.0	79.5	4894
49			44°50'55" E	5°30'26" N	1716	6.11	13	50.4	41.6	8.0	25	0.68	20	121.0	96.0	6582
50	Bushy facies (<i>Juniperus nana</i>)	Lithic Cambisol Humic	44°53'13" E	5°30'06" N	1605	6.58	16.1	54.2	42.1	3.7	10	0.54	30	204.0	167.1	7641
51		Eutric Cambisol	44°51'31" E	5°30'32" N	1680	5.09	11.4	54.5	32.4	13.1	50	0.61	0	96.0	64.1	5821
52			44°47'00" E	5°28'15" N	1693	5.68	15.4	59.6	36.4	4.0	50	0.61	0	125.0	98.9	7580
53	Mixed forests - Mountain stage (<i>Abies alba</i> , <i>Fagus sylvatica</i>)		44°54'19" E	5°27'04" N	1460	6.37	18.7	56.5	40.1	3.4	7	0.33	25	287.0	218.2	7065
54		Folic Umbrisols	44°57'53" E	5°28'18" N	1405	6.62	19.2	35.9	43.8	20.3	10	0.31	70	247.0	193.3	2317
55			44°53'14" E	5°26'59" N	1467	6.07	19.3	46.2	42.3	11.5	20	0.26	30	212.0	169.2	3932
56			44°55'47" E	5°27'15" N	1452	6.64	18.8	53.3	43.7	3.0	15	0.33	20	286.0	226.2	7509

57		Folic Umbrisols	44°55'09" E	5°27'54" N	1395	6.25	14.9	49.7	48.3	2.0	7	0.33	50	279.0	221.8	4578	
58			44°54'32" E	5°27'32" N	1440	6.28	20	50.9	46.2	2.9	17	0.33	5	237.0	181.5	7390	
59	Mixed forests - Mountain stage (<i>Abies alba</i> , <i>Fagus sylvatica</i>)	Lithic Leptosol	44°51'52" E	5°26'01" N	1447	6.32	16	48.7	40.2	11.1	10	0.57	20	159.0	124.3	7252	
60			44°51'36" E	5°26'29" N	1444	6.28	18.3	49.1	46.5	4.4	15	0.46	20	155.0	124.7	5724	
61		Eutric Cambisol		44°55'55" E	5°27'05" N	1399	6.52	14.5	48.9	45.5	5.6	35	0.61	0	160.0	123.6	9702
62				44°55'31" E	5°27'56" N	1399	5.93	16.8	45.2	47.1	7.7	35	0.61	0	97.3	76.9	5900
63				44°55'01" E	5°27'54" N	1372	5.77	19.7	49.2	45.4	5.4	17	0.61	50	214.0	172.5	6488
64			44°58'25" E	5°29'30" N	1377	4.99	18.6	37.8	56.1	6.1	10	0.49	70	91.7	76.3	1337	
65			44°53'30" E	5°30'10" N	1634	5.96	17.2	45.1	35.2	19.7	25	0.73	1	98.5	78.4	7084	
66		Leptic Cambisol	44°54'46" E	5°28'25" N	1465	6.58	21.1	50.9	45.4	3.7	25	0.61	5	164.0	124.3	9447	
67			44°53'25" E	5°28'57" N	1495	5.33	15.3	35.9	41.3	22.8	30	0.48	5	112.0	92.0	5087	
68			44°55'24" E	5°27'55" N	1399	5.73	20.7	46.5	47.1	6.4	10	0.61	30	158.0	128.2	6707	
69		Lithic Leptosol	44°55'51" E	5°29'31" N	1559	6.16	16.3	58.0	36.0	6.0	10	0.54	20	222.0	186.8	9503	
70			44°53'15" E	5°27'46" N	1534	7.1	17.6	46.1	52.2	1.7	7	0.33	80	353.0	270.4	2317	
71	Coniferous forests - Mountain stage (<i>Picea abies</i> , <i>Abies alba</i>)		44°56'08" E	5°28'19" N	1526	7.13	16.7	55.3	43.8	0.9	7	0.33	30	361.0	269.6	8294	
72			44°55'32" E	5°27'35" N	1369	6.06	19.9	59.6	39.1	1.3	7	0.33	50	355.0	270.7	5826	
73				44°58'04" E	5°29'10" N	1381	7.17	17.1	37.9	58.2	3.9	7	0.33	70	252.0	193.6	2481
74				44°55'18" E	5°27'03" N	1309	7.33	20.6	44.6	49.7	5.7	17	0.33	70	283.0	210.2	2786
75			Folic Umbrisols	44°55'10" E	5°27'13" N	1366	6.01	21.2	56.1	42.5	1.4	17	0.33	70	359.0	271.0	3535
76				44°53'35" E	5°28'48" N	1525	7.15	19.4	44.1	54.2	1.7	10	0.38	70	294.0	234.6	3387
77				44°58'05" E	5°29'59" N	1461	6.97	19.3	52.1	47.2	0.7	10	0.33	70	342.0	270.0	3367
78				44°54'31" E	5°28'14" N	1468	6.68	18.9	45.2	52.1	2.7	7	0.33	5	345.0	266.3	10757
79			44°54'24" E	5°28'13" N	1484	7.13	14	44.7	54.5	0.8	7	0.33	70	319.0	243.4	3141	
80			44°54'09" E	5°28'02" N	1486	6.8	18.1	46.8	40.4	12.8	17	0.33	70	270.0	193.7	2658	
81		Lithic Leptosol	44°51'15" E	5°28'45" N	1555	6.26	14.3	47.8	40.4	11.8	7	0.54	70	204.0	178.9	3275	
82		Humic	44°51'27" E	5°30'53" N	1780	6.59	16.8	51.2	30.3	18.5	10	0.54	60	172.0	120.2	3681	
83	Coniferous forests - Subalpine stage (<i>Pinus uncinata</i> , <i>Picea abies</i>)	Leptic Cambisol	44°56'06" E	5°29'22" N	1560	5.79	18	50.2	46.1	3.7	15	0.61	30	224.0	165.5	9508	
84				44°55'45" E	5°28'49" N	1518	6.14	20.7	47.5	39.1	13.4	17	0.61	20	158.0	114.9	7665
85				44°50'39" E	5°30'08" N	1677	7.26	13.5	40.8	54.3	4.9	10	0.33	70	212.0	170.6	2087
86			Folic Umbrisols	44°55'37" E	5°28'49" N	1510	5.76	24.1	56.0	43.5	0.5	5	0.33	50	392.0	296.7	6433
87				44°56'28" E	5°29'23" N	1525	7.37	14.7	50.3	49.1	0.6	7	0.33	70	280.0	212.3	2757

88			44°51'19" E	5°30'50" N	1830	5.85	23.6	56.8	35.5	7.7	7	0.33	70	303.0	226.9	2983
89			44°52'19" E	5°31'33" N	2341	6.68	11.8	50.5	41.6	7.9	15	0.23	1	248.0	194.1	5624
90	Mountain ridges	Folic Umbrisols	44°58'04" E	5°31'50" N	1998	7.34	12.3	44.3	53.5	2.2	5	0.33	70	191.0	152.4	1881
91	(scarce vegetation)	Calcaric	44°46'25" E	5°27'36" N	1980	7.52	12.6	41.4	48.6	10.0	7	0.33	70	219.0	166.9	2156
92			44°46'22" E	5°27'34" N	1993	7.71	11.4	42.7	52.0	5.3	7	0.33	70	105.0	80.1	1034
93			44°58'11" E	5°31'45" N	1937	7.26	11.6	50.3	41.9	7.8	7	0.54	50	210.0	156.4	5618
94			44°58'09" E	5°31'45" N	1951	6.53	12.7	54.1	37.3	8.6	7	0.54	30	103.0	81.1	3858
95		Lithic Leptosol (Humic)	44°50'22" E	5°32'52" N	2071	7.12	11.9	42.1	53.5	4.4	7	0.54	70	156.0	124.3	2504
96			44°58'05" E	5°31'46" N	1963	6.3	12.5	53.2	39.4	7.4	10	0.54	0	75.3	59.3	4029
97	Alpine meadows (<i>Festuca rubra</i> , <i>Agrostis alpina</i>)		44°51'44" E	5°31'20" N	2122	6.78	12.2	52.3	37.8	9.9	12	0.54	50	140.0	107.2	3745
98			44°50'29" E	5°33'05" N	2078	6.79	12.3	58.7	37.2	4.1	15	0.61	10	126.0	98.0	6876
99			44°50'24" E	5°32'56" N	2089	5.93	12.1	46.8	46.1	7.1	20	0.61	0	87.6	68.2	5312
100		Eutric Cambisol	44°51'35" E	5°31'16" N	1944	6.08	12.2	47.9	34.9	17.2	20	0.54	0	96.4	79.8	5158
101			44°51'34" E	5°31'28" N	1890	5.76	13.4	54.2	40.9	4.9	30	0.61	0	94.9	76.4	5755
102			44°46'43" E	5°27'59" N	1908	6.14	11.5	58.2	37.6	4.2	15	0.61	5	183.0	148.2	10542
103	Former coal kiln site	Lithic Cambisol Anthropic	44°54'44" E	5°30'14" N	1664	5.88	22.7	42.7	46.5	10.8	12	0.57	0	205.0	163.8	11685
104			44°51'07" E	5°29'19" N	1562	6.25	9.95	49.2	48.0	2.8	10	0.54	50	379.0	304.3	5070
105			44°51'04" E	5°29'19" N	1573	6.73	10.1	46.5	47.8	5.7	10	0.54	50	331.0	255.4	4428
106	Sheepfold area	Leptic Anthroposol	44°53'07" E	5°30'08" N	1 610	6.79	10.3	47.8	43.8	8.4	10	0.54	50	213.0	166.5	2849
107		Humic	44°53'06" E	5°30'08" N	1 614	7.42	10.3	47.9	50.6	1.5	10	0.54	50	372.0	307.1	4976
108			44°47'41" E	5°28'05" N	1 637	6.79	9.41	51.9	45.4	2.7	10	0.54	0	268.0	204.5	7170
109			44°47'41" E	5°28'03" N	1 648	6.52	11.4	49.3	42.4	8.3	10	0.54	50	200.0	143.2	2675

Annexe 3 : (Table S2 Article 1) : Relative contribution of hydrocarbon peaks F1–F6 (%) to the S2 signal (defined by S2 signal déconvolution) and main Rock-Eval parameters for the 109 soil samples studied

Samples	Relative contribution of F1-F6 hydrocarbon peaks to S2 signal (%)						TpS2 (°C)	HI (mg HC/g Corg)	OI _{CO} (mg CO/g Corg)	OI _{CO2} (mg CO ₂ /g Corg)	OIRE6 (mg O ₂ /g Corg)	C _L index	C _i index	C _P index	HS index
	F1	F2	F3	F4	F5	F6									
1	18.8	22.4	18.0	37.2	3.7	0.0	456	286	58	178	163	0.41	0.18	0.41	0.69
2	20.2	21.0	21.6	35.0	2.2	0.0	448	249	36	197	164	0.41	0.22	0.37	0.63
3	23.6	22.9	17.5	32.0	3.9	0.0	450	272	60	209	186	0.47	0.18	0.36	0.67
4	21.7	22.4	19.3	33.6	3.0	0.0	459	303	46	187	163	0.44	0.19	0.37	0.65
5	25.4	23.6	17.9	30.0	3.1	0.0	459	291	38	197	165	0.49	0.18	0.33	0.65
6	23.4	26.8	20.3	26.7	2.9	0.0	463	318	35	198	164	0.50	0.20	0.30	0.59
7	24.4	25.9	13.8	32.1	3.8	0.0	448	276	42	208	175	0.50	0.14	0.36	0.72
8	26.7	25.0	16.6	27.3	4.5	0.0	448	299	55	196	174	0.52	0.17	0.32	0.66
9	24.7	22.6	16.7	32.0	4.0	0.0	459	274	39	207	172	0.47	0.17	0.36	0.68
10	27.7	26.6	18.2	23.4	4.1	0.0	363	300	59	199	178	0.54	0.18	0.28	0.60
11	25.4	24.3	20.4	27.1	2.8	0.0	447	289	39	218	180	0.50	0.20	0.30	0.59
12	23.9	29.5	20.7	22.2	3.6	0.0	369	365	35	185	155	0.53	0.21	0.26	0.55
13	25.3	23.3	19.0	27.7	4.6	0.0	449	286	63	198	180	0.49	0.19	0.32	0.63
14	26.4	27.1	20.0	23.1	3.5	0.0	364	336	40	191	162	0.53	0.20	0.27	0.57
15	26.8	26.2	19.9	22.8	4.3	0.0	367	311	58	202	180	0.53	0.20	0.27	0.58
16	25.7	28.8	17.1	25.1	3.4	0.0	370	320	35	188	157	0.54	0.17	0.28	0.62
17	27.2	26.2	18.2	24.1	4.3	0.0	369	329	40	201	169	0.53	0.18	0.28	0.61
18	21.2	23.6	19.8	33.1	2.3	0.0	450	268	42	208	175	0.45	0.20	0.35	0.64
19	24.8	27.4	18.8	26.3	2.6	0.0	370	321	59	177	162	0.52	0.19	0.29	0.61
20	26.7	24.8	19.7	26.3	2.5	0.0	447	296	69	197	183	0.52	0.20	0.29	0.59
21	23.3	27.4	23.7	22.6	3.0	0.0	451	254	43	195	166	0.51	0.24	0.26	0.52
22	24.5	24.6	19.4	28.8	2.7	0.0	460	325	36	205	169	0.49	0.19	0.32	0.62
23	24.8	28.2	19.7	23.5	3.7	0.0	367	322	51	181	160	0.53	0.20	0.27	0.58
24	24.2	25.7	20.0	26.0	4.1	0.0	456	298	58	186	169	0.50	0.20	0.30	0.60
25	24.0	26.7	19.4	26.1	3.8	0.0	452	250	44	212	179	0.51	0.19	0.30	0.61
26	25.4	24.7	20.2	26.9	2.8	0.0	347	316	35	210	173	0.50	0.20	0.30	0.59
27	27.3	24.7	18.8	26.1	3.1	0.0	458	300	40	205	172	0.52	0.19	0.29	0.61
28	26.5	24.9	20.3	24.9	3.5	0.0	451	303	42	191	163	0.51	0.20	0.28	0.58
29	19.4	23.0	21.9	32.8	2.8	0.0	456	284	67	192	178	0.42	0.22	0.36	0.62
30	21.9	24.1	20.3	31.2	2.5	0.0	446	280	66	188	174	0.46	0.20	0.34	0.62
31	21.7	22.4	20.5	32.5	2.9	0.0	445	302	59	179	164	0.44	0.21	0.35	0.63
32	26.3	24.8	19.5	25.2	4.1	0.0	462	298	38	191	161	0.51	0.20	0.29	0.60
33	22.6	20.0	15.0	39.0	3.4	0.0	456	247	39	191	161	0.43	0.15	0.42	0.74
34	24.5	29.7	19.0	22.7	4.2	0.0	375	334	51	175	156	0.54	0.19	0.27	0.59
35	21.3	22.3	21.0	32.4	3.1	0.0	457	277	34	201	166	0.44	0.21	0.35	0.63
36	24.9	25.7	20.1	26.1	3.1	0.0	350	286	65	216	194	0.51	0.20	0.29	0.59
37	25.2	23.7	18.7	28.8	3.7	0.0	456	297	58	193	174	0.49	0.19	0.32	0.63
38	24.9	27.1	19.6	24.4	4.0	0.0	364	324	55	196	174	0.52	0.20	0.28	0.59
39	23.5	24.9	20.5	27.5	3.7	0.0	447	315	53	200	176	0.48	0.20	0.31	0.60
40	26.3	25.4	20.0	25.0	3.3	0.0	369	317	38	188	158	0.52	0.20	0.28	0.59
41	22.9	23.4	19.9	29.7	4.1	0.0	456	296	51	179	160	0.46	0.20	0.34	0.63

42	20.6	22.6	20.8	33.8	2.2	0.0	461	307	33	193	160	0.43	0.21	0.36	0.63
43	25.3	27.4	19.7	24.0	3.6	0.0	366	335	50	189	166	0.53	0.20	0.28	0.58
44	26.5	30.4	20.3	19.4	3.5	0.0	368	359	37	180	152	0.57	0.20	0.23	0.53
45	26.0	29.0	20.5	20.6	3.9	0.0	364	336	49	177	157	0.55	0.21	0.24	0.54
46	26.0	27.0	18.9	25.3	2.8	0.0	368	348	38	190	160	0.53	0.19	0.28	0.60
47	24.7	27.1	19.9	25.6	2.7	0.0	366	341	34	201	166	0.52	0.20	0.28	0.59
48	20.8	20.8	20.8	35.1	2.5	0.0	452	264	38	214	177	0.42	0.21	0.38	0.64
49	23.3	21.6	19.5	32.2	3.4	0.0	458	275	60	199	179	0.45	0.20	0.36	0.65
50	23.9	30.6	14.3	27.6	3.6	0.0	370	332	35	172	145	0.55	0.14	0.31	0.69
51	21.1	22.1	20.0	33.2	3.6	0.0	450	290	54	186	166	0.43	0.20	0.37	0.65
52	20.7	22.2	19.5	34.7	2.9	0.0	456	289	63	177	164	0.43	0.19	0.38	0.66
53	25.8	27.7	19.2	22.7	4.6	0.0	364	259	38	204	170	0.54	0.19	0.27	0.59
54	24.3	24.0	20.3	27.4	4.0	0.0	369	274	39	199	167	0.48	0.20	0.31	0.61
55	23.0	26.2	19.9	26.8	4.0	0.0	370	222	40	220	183	0.49	0.20	0.31	0.61
56	24.5	28.4	18.0	21.1	6.0	2.1	370	269	44	204	173	0.53	0.18	0.29	0.62
57	27.7	31.2	20.4	17.2	3.5	0.0	372	343	40	170	146	0.59	0.20	0.21	0.50
58	26.1	25.0	18.4	26.2	4.3	0.0	373	293	42	186	160	0.51	0.18	0.31	0.62
59	22.2	23.6	20.6	29.6	4.0	0.0	458	244	36	213	175	0.46	0.21	0.34	0.62
60	25.0	23.7	18.4	27.0	4.0	1.9	453	243	38	205	171	0.49	0.18	0.33	0.64
61	22.0	26.4	21.0	24.7	4.2	1.7	450	252	45	206	176	0.48	0.21	0.31	0.59
62	24.3	23.9	17.0	28.7	4.6	1.5	454	252	44	180	156	0.48	0.17	0.35	0.67
63	24.7	24.0	18.4	25.9	5.0	2.0	363	275	58	191	172	0.49	0.18	0.33	0.64
64	27.4	22.6	19.3	27.2	3.6	0.0	444	259	63	190	174	0.50	0.19	0.31	0.61
65	27.2	5.2	24.9	39.2	3.5	0.0	448	234	36	208	172	0.32	0.25	0.43	0.63
66	29.1	28.4	20.7	17.7	4.1	0.0	372	257	46	185	160	0.57	0.21	0.22	0.51
67	24.8	25.0	19.9	27.3	3.0	0.0	446	245	33	193	159	0.50	0.20	0.30	0.60
68	29.6	28.5	21.6	17.0	3.4	0.0	335	270	57	173	158	0.58	0.22	0.20	0.49
69	27.2	28.4	18.6	22.1	3.7	0.0	372	299	39	190	160	0.56	0.19	0.26	0.58
70	28.6	30.0	19.9	17.0	4.4	0.0	373	323	38	197	165	0.59	0.20	0.21	0.52
71	25.9	27.4	18.9	20.3	5.7	1.9	374	321	41	199	168	0.53	0.19	0.28	0.59
72	26.7	26.9	19.1	19.9	5.2	2.2	369	266	45	201	171	0.54	0.19	0.27	0.59
73	28.7	27.3	16.8	22.6	4.6	0.0	356	283	36	189	158	0.56	0.17	0.27	0.62
74	25.7	26.5	19.2	21.9	4.8	1.9	355	260	38	204	170	0.52	0.19	0.29	0.60
75	25.8	28.3	19.8	19.1	5.0	2.0	375	284	46	192	166	0.54	0.20	0.26	0.57
76	25.1	26.0	18.1	23.2	5.9	1.8	347	274	45	211	180	0.51	0.18	0.31	0.63
77	29.7	31.1	21.8	12.8	4.5	0.0	365	290	44	200	171	0.61	0.22	0.17	0.44
78	28.3	32.0	20.9	14.4	4.3	0.0	372	304	49	180	159	0.60	0.21	0.19	0.47
79	24.4	27.6	18.2	25.3	4.5	0.0	368	363	34	179	150	0.52	0.18	0.30	0.62
80	25.5	29.1	19.0	22.5	3.9	0.0	363	304	41	199	168	0.55	0.19	0.26	0.58
81	25.7	29.7	17.3	24.5	2.8	0.0	371	330	33	181	150	0.55	0.17	0.27	0.61
82	23.9	23.9	20.5	28.2	3.6	0.0	455	266	36	216	178	0.48	0.20	0.32	0.61
83	24.4	27.0	18.4	23.7	4.6	1.9	367	274	46	185	161	0.51	0.18	0.30	0.62
84	26.9	18.7	17.1	32.9	4.4	0.0	457	252	41	199	168	0.46	0.17	0.37	0.68
85	23.0	24.9	19.5	29.0	3.6	0.0	461	339	33	190	157	0.48	0.19	0.33	0.63
86	20.6	28.6	22.9	22.2	3.9	1.8	378	336	44	172	150	0.49	0.23	0.28	0.55
87	25.8	28.2	21.0	21.2	3.9	0.0	369	317	37	190	160	0.54	0.21	0.25	0.54
88	27.8	32.9	17.4	18.7	3.2	0.0	378	341	38	171	146	0.61	0.17	0.22	0.56
89	27.8	26.5	19.1	23.2	3.3	0.0	322	373	37	190	160	0.54	0.19	0.27	0.58

90	27.0	27.6	18.7	23.0	3.7	0.0	363	365	34	199	164	0.55	0.19	0.27	0.59
91	25.6	26.4	18.9	25.3	3.8	0.0	366	381	36	195	162	0.52	0.19	0.29	0.61
92	24.7	26.1	21.4	24.6	3.2	0.0	360	372	35	198	164	0.51	0.21	0.28	0.57
93	25.2	25.5	19.0	26.6	3.6	0.0	461	365	37	205	171	0.51	0.19	0.30	0.61
94	25.9	25.9	18.9	25.9	3.4	0.0	365	343	38	201	168	0.52	0.19	0.29	0.61
95	23.7	23.8	20.4	29.4	2.8	0.0	465	327	38	183	154	0.47	0.20	0.32	0.61
96	21.5	22.6	19.8	33.2	2.9	0.0	458	318	38	194	163	0.44	0.20	0.36	0.65
97	24.4	24.1	20.4	27.4	3.8	0.0	465	314	37	197	165	0.48	0.20	0.31	0.60
98	24.3	21.5	18.2	31.6	4.3	0.0	459	306	40	199	168	0.46	0.18	0.36	0.66
99	23.2	19.9	17.4	35.6	3.9	0.0	461	284	53	192	170	0.43	0.17	0.40	0.69
100	22.1	22.4	19.3	32.3	3.8	0.0	461	311	54	181	163	0.45	0.19	0.36	0.65
101	27.0	24.9	20.0	24.4	3.7	0.0	446	308	57	190	171	0.52	0.20	0.28	0.58
102	22.9	23.5	17.3	32.0	4.2	0.0	451	297	63	202	183	0.46	0.17	0.36	0.68
103	21.8	23.2	20.6	30.4	3.9	0.0	449	136	36	128	114	0.45	0.21	0.34	0.62
104	19.7	31.2	24.1	21.3	3.7	0.0	372	494	33	168	141	0.51	0.24	0.25	0.51
105	24.6	31.3	21.1	19.4	3.6	0.0	372	447	31	182	150	0.56	0.21	0.23	0.52
106	24.8	32.1	19.6	20.5	3.1	0.0	370	409	34	177	148	0.57	0.20	0.24	0.55
107	23.5	35.9	22.0	15.6	3.1	0.0	368	489	31	159	133	0.59	0.22	0.19	0.46
108	25.1	25.9	20.5	24.9	3.5	0.0	356	368	32	194	159	0.51	0.20	0.28	0.58
109	23.7	26.4	19.7	26.8	3.5	0.0	366	344	37	183	154	0.50	0.20	0.30	0.61

Annexe 4 : Table A1 Article 2 (Saenger et al., soumis)

Individual basic characteristics and C stocks of the 58 topsoils (0-10 cm) from the Natural Reserve of the High Plateaus of Vercors (VHPNR) used in this study, classified by eco-unit and soil type

Samples	Eco-unit	Altitude	Soil type	pH H ₂ O	Soil texture (%)					BD (g.cm ⁻³)	SOC (g.kg ⁻¹)	C/N	OC stocks 0-10 cm depth (g _{SOC} .m ⁻²)**
					Clays (< 2 μm)	Fine silts (2-20 μm)	Coarse silts (20-50 μm)	Fine sands (50-200 μm)	Coarse sands (200-2000 μm)				
1	Acidic grasslands (<i>Nardus stricta</i>)	1435	Dystric Cambisols	5.1	37.7	33.7	10.2	17.9	0.5	0.61*	82.4	11.3	4997
2		1533		5.8	42.6	18.9	12.9	25.5	0.1	0.76	76.3	13.7	5763
3		1464		4.9	34.7	11.2	9.5	44.3	0.3	0.84	63.7	10.9	5301
4	Alpine meadows (<i>Festuca rubra</i> , <i>Agrostis alpina</i>)	2071	Lithic Leptosol (Humic)	7.1	42.1	42.8	10.7	3.4	1	0.54*	156	11.9	2504
5		2122	Eutric Cambisol	6.8	52.3	25.8	12	9.1	0.8	0.43	140	12.2	3745
6		2078		6.8	58.7	29.4	7.8	3	1.1	0.53	126	12.3	6876
7		2089		5.9	46.8	28	18.1	6	1.1	0.53	87.6	12.1	5312
8		1944		6.1	47.9	17.9	17	14.7	2.5	0.61*	96.4	12.2	5846
9	Coniferous forests - mountain and subalpine stages (<i>Abies alba</i> , <i>Picea abies</i> , <i>Pinus uncinata</i>)	1634	Leptic Cambisol	6.0	45.1	22.1	13.1	19.3	0.4	0.73	98.5	17.2	7084
10		1495	Lithic Leptosol Humic	5.3	35.9	20.5	20.8	22.4	0.4	0.48	112	15.3	5087
11		1440		6.7	44.8	44.5	8.7	1.6	0.4	0.46	186	15.0	2567
12		1455		6.6	57.5	34.3	4.9	2.5	0.8	0.37	248	10.4	1835
13		1555		6.3	47.8	34.2	6.2	9.9	1.9	0.54*	204	14.3	3275
14		1780		6.6	51.2	25.5	4.8	14.5	4	0.43	172	16.8	3681
15		1697		6.6	28.3	41.5	14.4	8.6	7.2	0.54*	219	14.5	6707
16		1665		6.5	54.7	26.6	8	9.9	0.8	0.54*	121	12.3	6219
17	1690	5.9		54	28.9	9.6	7	0.5	0.68	113	12.9	7713	
18	1550	6.7	51.7	38.6	4.8	4.4	0.5	0.37	300	17.7	4440		
19	Mesic calcareous grasslands (<i>Globularia nudicaulis</i> , <i>Carex sempervirens</i> , <i>Festuca nigrescens</i>)	1361	Lithic Leptosol hyperhumic	6.6	52.4	28.8	8	8.7	2.1	0.25	143	14.6	3874
20		1548		6.4	54.7	29.5	7.9	6.8	1.1	0.48	193	10.0	8766
21		1721		6.2	61.7	25.5	6.1	6	0.7	0.54*	149	15.0	5581
22		1725		6.0	59.3	27	7.5	5.8	0.4	0.54*	122	14.0	4569
23		1663		6.1	55.6	32	5.1	6.8	0.5	0.54*	180	14.6	9149
24		1650		6.2	54.1	26.9	6.3	11.6	1.1	0.54*	167	13.2	8489
25		1646		6.1	49.4	23.3	11.1	15.3	0.9	0.54*	147	13.0	7879
26		1677		6.3	53.9	22	11	12.7	0.4	0.54*	155	13.1	9149
27		1464		6.6	50.1	41.2	6.4	2.1	0.2	0.33*	285	12.1	7015
28		1598		5.5	67	24.5	5.9	2.1	0.5	0.33*	231	16.2	3033
29	Mesic calcareous grasslands (<i>Globularia nudicaulis</i> , <i>Carex sempervirens</i> , <i>Festuca nigrescens</i>)	1609	Eutric Cambisol	6.1	48.2	27	12.6	9.8	2.4	0.63	83.8	10.7	5253
30		1610		5.6	53.8	25.6	14.5	5.8	0.3	0.61*	82.1	12.4	4978
31		1365		5.8	39.7	41.6	13.2	4.6	0.9	0.79	68.7	13.2	5379
32		1446		6.6	48.4	37.1	10.2	3.8	0.5	0.63	153	10.5	8613
33		1454		6.0	45.7	29.1	13.4	11.4	0.4	0.43	161	12.0	6581
34		1639		5.9	52.1	26.4	12.8	8.4	0.3	0.71	124	14.6	8843
35		1455		5.9	51.2	23.3	12.3	12.5	0.7	0.60	95.8	14.0	5649
36		1511		7.0	45.5	27.7	8.2	16.6	2	0.48	146	11.2	6968
37		1665		6.8	53.6	24.3	11.1	10.6	0.4	0.61*	149	14.4	8583
38		1638		6.2	61.3	23.7	8.5	6.3	0.2	0.61*	176	15.6	10139
39	1470	5.8	55.5	31.1	10.1	3	0.3	0.84	85.3	14.2	7159		
40	Xeric calcareous grasslands (<i>Globularia</i>)	1580	Lithic	6.8	46.2	36.7	7.1	8.1	1.9	0.54*	161	15.8	861
41		1617		6.1	41.8	39.6	8.8	8.6	1.2	0.59	135	12.4	1606
42		1572		6.9	38.3	38.6	7.3	14.8	1	0.40	183	11.4	2959

43	<i>cordifolia,</i>	1628	Leptosol	6.5	49.9	28.7	8.2	11.7	1.5	0.54*	180	13.2	3959
44	<i>Festuca ovina,</i>	1634		6.4	48.1	33.7	9.2	8.2	0.8	0.54*	148	12.3	7651
45	<i>Carex</i>	1651		6.8	53.9	15.6	11.1	19.2	0.2	0.53	107	14.1	5387
46	<i>sempervirens)</i>	1617		6.3	41.4	37.3	14.1	6.8	0.4	0.73	105	11.9	7292
47	Xeric	1455		5.8	47.8	25.2	8.6	16.4	2	0.84	115	10.5	5865
48	calcareous	1460	Lithic	5.8	42.1	27.3	8.5	19.5	2.6	0.43	177	10.6	8523
49	grasslands	1643	Leptosol	6.3	52.2	27.8	8.3	10.2	1.5	0.54*	190	13.5	7116
50	<i>(Globularia</i>	1642		6.2	50.3	29.4	9.6	9.5	1.2	0.54*	166	11.3	8438
51	<i>cordifolia,</i>	1607		7.1	42.6	39.3	16.8	1	0.3	0.37	304	14.5	3374
52	<i>Festuca ovina,</i>	1610	Eutric cambisol	6.0	52.9	23.5	9.9	13.1	0.6	0.53	103	13.2	4894
53	<i>Carex</i>	1716	lithic	6.1	50.4	32.2	9.4	7.5	0.5	0.68	121	13.0	6582
54	Mountain ridges	2341	Folic	6.7	50.5	34.2	7.4	7.1	0.8	0.23	248	11.8	5624
55	(scarce vegetation)	1980	Umbrisols Calcaric	7.5	41.4	28	20.6	5.6	4.4	0.37*	210	12.6	2156
56	Sheepfold areas	1562	Lithic	6.3	49.2	34.4	13.6	2.4	0.4	0.54*	379	10.0	5070
57	(scarce vegetation)	1637	Leptosol Humic	6.8	51.9	38	7.4	2.4	0.3	0.37	268	9.4	7170
58		1648	Anthropic	6.5	49.3	34.2	8.2	5.4	2.9	0.54*	200	11.4	2675

Annexe 5 : Table A2 Article 2 (Saenger et al., soumis) Fractionation data

Sample	Eco-unit	Fraction proportion			SOC concentration			C Enrichment factor			SOC stocks		
		Proportion CS Fraction (% total weight)	Proportion FS Fraction (% total weight)	Proportion MaOM (%)	SOC Concentration CS Fraction (gSOC.kg ⁻¹ fraction)	SOC Concentration FS Fraction (gSOC.kg ⁻¹ fraction)	SOC Concentration MaOM (gSOC.kg ⁻¹ fraction)	Ec CS Fraction	Ec FS Fraction	Ec MaOM	Stock SOC CS Fraction (g OC.m ⁻²)	Stock SOC FS Fraction (g OC.m ⁻²)	Stock SOC MaOM (g OC.m ⁻²)
1	Acidic grasslands	2.0	13.2	84.8	338.1	102.1	57.0	4.10	1.24	0.69	418	817	2930
2		1.9	22.4	75.7	279.7	25.4	44.3	3.67	0.33	0.58	598	946	2319
3		1.5	45.8	52.7	328.2	38.2	67.9	5.15	0.60	1.07	398	1456	2979
4	Alpine meadows	5.1	32.3	62.6	356.9	181.5	120.0	2.29	1.16	0.77	294	940	1206
5		5.6	21.8	72.6	273.6	160.3	106.3	1.95	1.14	0.76	410	936	2064
6		2.1	10.1	87.8	177.2	175.5	97.5	1.41	1.39	0.77	199	968	4675
7		1.4	13.6	85.0	186.2	108.5	73.0	2.13	1.24	0.83	159	894	3765
8		5.5	19.8	74.8	249.5	82.4	88.6	2.59	0.85	0.92	728	871	3544
9	Coniferous forests	5.2	24.7	70.0	357.2	73.5	76.7	3.63	0.75	0.78	1346	1307	3865
10		7.1	26.1	66.7	362.2	111.9	86.3	3.23	1.00	0.77	1169	1329	2616
11		32.4	9.1	58.4	136.9	26.6	149.7	0.74	0.14	0.80	2374	130	4682
12		20.1	50.9	29.0	304.2	216.1	205.0	1.23	0.87	0.83	1312	2353	1271
13		16.1	43.0	40.9	269.6	214.8	178.4	1.32	1.05	0.87	696	1482	1172
14		15.7	29.0	55.3	275.8	135.8	165.5	1.60	0.79	0.96	910	829	1924
15		16.9	23.6	59.6	370.4	240.3	96.7	1.69	1.10	0.44	2631	2385	2928
16		5.6	14.8	79.6	155.3	88.9	76.4	1.28	0.74	0.63	93	141	651
17		4.0	12.5	83.5	327.5	127.8	77.4	2.90	1.13	0.69	210	257	1038
18		57.0	19.9	23.1	299.7	286.9	222.8	1.00	0.96	0.74	4568	1531	1376
19	Mesic calcareous grasslands	6.3	14.1	79.6	259.5	148.6	103.8	1.81	1.04	0.73	444	568	2237
20		4.5	28.6	66.9	286.9	209.8	141.4	1.49	1.09	0.73	585	2730	4296
21		8.0	15.3	76.7	318.8	146.2	101.2	2.14	0.98	0.68	929	820	2841
22		10.9	18.0	71.1	376.1	191.6	75.1	3.08	1.57	0.62	1459	1227	1900
23		8.2	15.5	76.3	341.1	173.8	149.4	1.89	0.97	0.83	1426	1367	5795
24		11.2	19.2	69.7	202.0	133.6	124.9	1.21	0.80	0.75	1148	1301	4424
25		9.4	22.4	68.2	334.2	115.8	99.7	2.27	0.79	0.68	1436	1186	3115

26		4.2	28.7	67.1	365.2	128.6	135.3	2.36	0.83	0.87	667	1589	3910
27	Mesic grasslands	23.9	27.4	48.7	303.9	270.7	236.5	1.07	0.95	0.83	1797	1837	2849
28		16.6	8.9	74.5	300.6	281.0	133.2	1.30	1.22	0.58	660	330	1309
29		3.0	13.4	83.7	126.5	87.7	54.7	1.51	1.05	0.65	235	734	2870
30		5.7	11.1	83.2	224.4	82.7	43.3	2.73	1.01	0.53	774	556	2186
31		2.1	8.1	89.8	286.4	141.3	34.5	4.17	2.06	0.50	469	897	2425
32		4.3	10.1	85.6	260.5	181.2	113.6	1.70	1.18	0.74	630	1026	5479
33	<i>(continuation)</i>	4.5	20.3	75.2	330.0	177.0	76.8	2.05	1.10	0.48	595	1436	2314
34	Mesic calcareous grasslands	6.3	13.2	80.5	202.7	95.6	34.9	1.63	0.77	0.28	913	902	2003
35		3.7	16.2	80.1	308.0	102.8	47.5	3.22	1.07	0.50	663	984	2241
36		7.8	27.2	65.0	236.9	119.4	145.3	1.62	0.82	1.00	818	1430	4159
37		6.9	14.0	79.1	368.8	126.1	106.8	2.48	0.85	0.72	1371	950	4557
38		4.9	8.4	86.8	445.4	213.6	138.3	2.53	1.21	0.79	971	801	5375
39		2.1	7.8	90.1	352.4	159.9	50.7	4.13	1.87	0.59	617	1043	3839
40	Xeric calcareous grasslands	16.3	22.0	61.7	336.1	160.7	99.2	2.09	1.00	0.62	293	189	328
41		5.5	41.9	52.6	232.8	137.6	109.4	1.72	1.02	0.81	151	687	685
42		11.8	58.4	29.7	291.4	184.6	180.1	1.59	1.01	0.98	558	1744	866
43		15.1	25.6	59.3	250.1	150.7	155.5	1.69	1.02	1.05	1010	1031	2468
44		6.0	23.4	70.7	352.2	157.9	118.6	1.23	0.55	0.41	563	987	2241
45		40.0	31.3	28.7	330.4	249.4	216.7	3.09	2.33	2.02	6458	3007	2267
46		2.9	17.4	79.7	373.1	137.5	84.4	3.55	1.31	0.80	751	1661	4670
47		4.1	39.5	56.5	241.9	110.8	97.6	2.10	0.96	0.85	502	2229	2811
48		15.2	50.2	34.6	288.3	163.4	139.4	1.63	0.92	0.79	2108	3955	2321
49		5.0	30.8	64.2	302.8	158.0	138.2	1.59	0.83	0.73	566	1824	3324
50		9.6	38.9	51.4	316.4	186.8	132.5	1.91	1.13	0.80	1550	3696	3464
51		49.2	40.8	10.0	316.8	289.5	218.5	1.04	0.95	0.72	2381	1807	333
52		3.4	18.4	78.2	292.9	83.1	63.1	2.84	0.81	0.61	482	735	2375
53		5.7	16.7	77.6	395.0	111.8	77.4	3.26	0.92	0.64	1232	1016	3267
54	Mountain ridges	29.1	42.7	28.3	316.8	225.9	194.4	1.28	0.91	0.78	2088	2186	1246
55		21.1	45.1	33.8	260.9	184.6	143.0	1.19	0.84	0.65	541	820	476
56	Sheepfold areas	44.4	22.5	33.1	359.7	332.4	278.9	0.95	0.88	0.74	4238	1982	2449
57		25.6	42.4	32.1	331.3	249.2	212.8	1.24	0.93	0.79	4531	5650	3651
58		10.3	24.7	65.0	351.4	224.2	113.9	1.76	1.12	0.57	908	1388	1860

Annexe 6 : Table A3 Article 2 (Saenger et al., soumis) RE pyrolysis data

Sample	Eco-unit	HI				Stocks RE		Stocks RE	
		TpS2 (°C)	(mg _{HC} /g Corg)	C _L index	C _i index	C _p index	Thermolabile (C _L + C _i)	Thermostable (C _p)	
1	Acidic grasslands	456	286.11	0.41	0.18	0.41	2952	2044	
2		448	248.55	0.41	0.22	0.37	3615	2148	
3		450	271.68	0.47	0.18	0.36	3396	1905	
4	Alpine meadows	465	327.05	0.47	0.20	0.32	1700	805	
5		465	314.28	0.48	0.20	0.31	2578	1167	
6		459	305.81	0.46	0.18	0.36	4403	2473	
7		461	284.23	0.43	0.17	0.40	3213	2099	
8		461	310.59	0.45	0.19	0.36	3294	1864	
9	Coniferous forests	448	234.10	0.32	0.25	0.43	4057	3027	
10		446	245.19	0.50	0.20	0.30	3547	1540	
11		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
12		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
13		371	329.96	0.55	0.17	0.27	2382	892	
14		455	265.89	0.48	0.20	0.32	2512	1170	
15		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
16		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
17		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
18		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
19	Mesic calcareous grasslands	459	291.35	0.49	0.18	0.33	2592	1282	
20		463	318.42	0.50	0.20	0.30	6170	2596	
21		448	298.64	0.52	0.17	0.32	3807	1773	
22		459	273.56	0.47	0.17	0.36	2924	1645	
23		363	299.65	0.54	0.18	0.28	6629	2520	
24		447	289.40	0.50	0.20	0.30	5958	2531	
25		364	335.65	0.53	0.20	0.27	5486	1986	
26		367	311.11	0.53	0.20	0.27	5745	2134	
27		369	329.20	0.53	0.18	0.28	5051	2003	
28		450	268.09	0.45	0.20	0.35	1969	1080	
29		370	320.75	0.52	0.19	0.29	3733	1520	
30		447	295.69	0.52	0.20	0.29	3545	1434	
31		451	254.00	0.51	0.24	0.26	4003	1376	
32		460	324.87	0.49	0.19	0.32	5896	2717	
33		367	322.30	0.53	0.20	0.27	4790	1791	
34		456	298.14	0.50	0.20	0.30	6180	2663	
35		452	249.96	0.51	0.19	0.30	3959	1690	
36		347	315.64	0.50	0.20	0.30	4901	2067	
37		458	300.11	0.52	0.19	0.29	6077	2507	
38	451	302.95	0.51	0.20	0.28	7263	2876		
39	456	246.70	0.43	0.15	0.42	4125	3034		
40	Xeric calcareous grasslands	375	334.36	0.54	0.19	0.27	630	232	
41		457	276.99	0.44	0.21	0.35	1037	569	
42		350	286.31	0.51	0.20	0.29	2095	864	
43		364	324.33	0.52	0.20	0.28	2835	1125	
44		447	314.55	0.48	0.20	0.31	5266	2385	
45		369	316.78	0.52	0.20	0.28	3860	1527	
46		456	295.82	0.46	0.20	0.34	4828	2464	
47		461	306.96	0.43	0.21	0.36	3753	2112	
48			366	334.60	0.53	0.20	0.28	6177	2347
49			368	347.69	0.53	0.19	0.28	5116	2000
50			366	340.68	0.52	0.20	0.28	6046	2392
51			NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
52			452	264.47	0.42	0.21	0.38	3096	1864
53		458	275.27	0.45	0.20	0.36	4244	2338	
54	Mountain ridges	322	372.51	0.54	0.19	0.27	4133	1491	
55		366	380.67	0.52	0.19	0.29	1530	627	
56	Sheepfold areas	372	494.04	0.51	0.24	0.25	7603	2537	
57		356	368.40	0.51	0.20	0.28	10263	4077	
58		366	343.55	0.50	0.20	0.30	3733	1617	

Annexe 7 : Paramètres de pyrolyse RE et données FTIR pour les 58 sols et fractions correspondantes de notre étude.

N° Echantillon	Correspondance article 1 (Saenger et al., 2013)	Correspondance placette	Type fraction	Eco-unités	Type de sol	COT (g CO. kg ⁻¹ sol sec)	Indice d'hydrogène IH (pyrolyse RE)	Indices FTIR						
								CH ₂	CH ₃	SAT (=CH ₂ +CH ₃)	INSAT C=C	Indice de réticulation RI=CH ₃ /CH ₂	Indice d'aromaticité AI=INSATC=C/SAT	Indice d'aliphaticité ALIPH =CH ₂ /SOC
1	1	A20	Sol total	Prairies acides	Brunisols dystriques	82.40	286	10.04	4.55	16.75	56.71	0.45	3.39	0.12
2	1	A20	cPOM (POM 200)			356.83	NA	24.85	13.07	44.35	46.07	0.53	1.04	0.07
3	1	A20	fPOM (POM 50)			165.84	NA	20.50	9.43	34.48	62.85	0.46	1.82	0.12
4	1	A20	MOaM (inf 50)			57.01	NA	7.52	3.44	12.64	60.33	0.46	4.77	0.13
5	2	B12	Sol total			76.30	249	8.16	3.82	13.77	62.45	0.47	4.54	0.11
6	2	B12	cPOM (POM 200)			299.13	NA	19.70	10.36	35.22	53.11	0.53	1.51	0.07
7	2	B12	fPOM (POM 50)			152.02	NA	17.17	8.68	30.05	56.87	0.51	1.89	0.11
8	2	B12	MOaM (inf 50)			44.32	NA	4.73	1.77	7.29	46.49	0.37	6.38	0.11
9	3	B5	Sol total			63.70	272	8.59	4.16	14.84	54.80	0.48	3.69	0.13
10	3	B5	cPOM (POM 200)			390.27	NA	19.70	10.56	35.52	42.11	0.54	1.19	0.05
11	3	B5	fPOM (POM 50)			178.69	NA	17.42	8.75	30.18	58.21	0.50	1.93	0.10
12	3	B5	MOaM (inf 50)			67.88	NA	7.55	3.44	12.52	62.13	0.46	4.96	0.11
13	5	A26	Sol total	Prairies mésiques	Lithosols humifères	143.00	291	9.20	4.41	15.70	64.81	0.48	4.13	0.06
14	5	A26	cPOM (POM 200)			355.82	NA	18.79	10.35	34.17	60.00	0.55	1.76	0.05
15	5	A26	fPOM (POM 50)			267.39	NA	16.08	8.36	28.45	69.56	0.52	2.44	0.06
16	5	A26	MOaM (inf 50)			103.78	NA	6.73	2.79	10.82	65.40	0.41	6.05	0.06
17	6	B15	Sol total			193.00	318	10.61	4.70	17.48	68.77	0.44	3.93	0.05
18	6	B15	cPOM (POM 200)			326.67	NA	21.44	11.41	38.19	69.36	0.53	1.82	0.07
19	6	B15	fPOM (POM 50)			245.52	NA	15.74	7.68	26.98	74.94	0.49	2.78	0.06
20	6	B15	MOaM (inf 50)			141.45	NA	7.22	2.96	11.51	76.24	0.41	6.63	0.05
21	8	G1-14	Sol total			149.00	299	18.57	8.80	31.88	78.13	0.47	2.45	0.12
22	8	G1-14	cPOM (POM 200)			364.69	NA	19.56	9.84	34.09	61.45	0.50	1.80	0.05
23	8	G1-14	fPOM (POM 50)			230.64	NA	16.24	7.59	27.42	67.01	0.47	2.44	0.07
24	8	G1-14	MOaM (inf 50)			101.21	NA	7.98	2.91	12.23	66.91	0.37	5.47	0.08
25	9	G1-15	Sol total			122.00	274	13.84	7.14	24.42	76.79	0.52	3.14	0.11
26	9	G1-15	cPOM (POM 200)			385.81	NA	18.31	10.29	33.33	60.49	0.56	1.81	0.05
27	9	G1-15	fPOM (POM 50)			261.84	NA	18.05	9.12	31.39	67.17	0.51	2.14	0.07
28	9	G1-15	MOaM (inf 50)			75.07	NA	7.83	3.05	12.39	64.07	0.39	5.17	0.10

29	10	G1-17	Sol total	180.00	300	18.73	9.48	33.14	77.58	0.51	2.34	0.10
30	10	G1-17	cPOM (POM 200)	380.50	NA	20.63	10.73	36.68	54.11	0.52	1.47	0.05
31	10	G1-17	fPOM (POM 50)	283.06	NA	19.54	9.51	33.70	61.92	0.49	1.84	0.07
32	10	G1-17	MOaM (inf 50)	149.39	NA	10.20	4.53	16.93	76.28	0.44	4.51	0.07
33	11	G1-18	Sol total	167.00	289	16.21	8.41	28.96	84.88	0.52	2.93	0.10
34	11	G1-18	cPOM (POM 200)	360.49	NA	22.35	11.34	39.10	57.17	0.51	1.46	0.06
35	11	G1-18	fPOM (POM 50)	255.67	NA	17.61	8.93	30.87	67.21	0.51	2.18	0.07
36	11	G1-18	MOaM (inf 50)	124.94	NA	8.24	3.70	13.72	70.58	0.45	5.15	0.07
37	14	G1-6	Sol total	147.00	336	18.01	9.09	32.05	77.38	0.50	2.41	0.12
38	14	G1-6	cPOM (POM 200)	334.15	NA	20.90	11.02	37.18	52.67	0.53	1.42	0.06
39	14	G1-6	fPOM (POM 50)	256.73	NA	17.70	9.13	31.11	63.87	0.52	2.05	0.07
40	14	G1-6	MOaM (inf 50)	99.71	NA	8.22	3.76	13.61	65.71	0.46	4.83	0.08
41	15	G1-7	Sol total	155.00	311	16.23	8.38	28.67	84.09	0.52	2.93	0.10
42	15	G1-7	cPOM (POM 200)	237.90	NA	34.77	12.80	53.81	62.33	0.37	1.16	0.15
43	15	G1-7	fPOM (POM 50)	365.22	NA	14.52	7.23	25.14	70.42	0.50	2.80	0.04
44	15	G1-7	MOaM (inf 50)	135.30	NA	9.04	4.26	15.13	75.88	0.47	5.02	0.07
45	17	B9	Sol total	285.00	329	13.74	6.51	23.42	78.23	0.47	3.34	0.05
46	17	B9	cPOM (POM 200)	305.12	NA	14.42	7.07	24.87	74.13	0.49	2.98	0.05
47	17	B9	fPOM (POM 50)	276.51	NA	13.86	6.95	24.10	75.36	0.50	3.13	0.05
48	17	B9	MOaM (inf 50)	236.48	NA	10.00	4.20	16.17	72.62	0.42	4.49	0.04
49	18	A99	Sol total	231.00	321	15.09	7.47	26.07	69.86	0.49	2.68	0.07
50	18	A99	cPOM (POM 200)	389.09	NA	18.10	9.85	32.72	57.40	0.54	1.75	0.05
51	18	A99	fPOM (POM 50)	333.47	NA	20.81	10.55	36.41	65.64	0.51	1.80	0.06
52	18	A99	MOaM (inf 50)	133.21	NA	8.16	3.17	12.81	60.26	0.39	4.70	0.06
53	19	B14	Sol total	83.80	268	7.15	3.38	12.04	63.68	0.47	5.29	0.09
54	19	B14	cPOM (POM 200)	342.82	NA	16.76	9.90	31.89	50.83	0.59	1.59	0.05
55	19	B14	fPOM (POM 50)	184.57	NA	14.08	6.71	24.17	69.24	0.48	2.87	0.08
56	19	B14	MOaM (inf 50)	54.71	NA	6.18	2.67	10.49	62.44	0.43	5.95	0.11
57	20	A71	Sol total	82.10	296	7.12	3.47	12.25	54.70	0.49	4.47	0.09
58	20	A71	cPOM (POM 200)	247.94	NA	35.33	19.96	65.08	93.89	0.56	1.44	0.14
59	20	A71	fPOM (POM 50)	201.64	NA	18.03	8.77	31.11	62.60	0.49	2.01	0.09
60	20	A71	MOaM (inf 50)	43.33	NA	5.57	2.39	9.07	54.99	0.43	6.06	0.13
61	21	A73	Sol total	68.70	254	7.03	3.30	11.98	57.51	0.47	4.80	0.10
62	21	A73	cPOM (POM 200)	363.34	NA	19.25	10.63	35.00	59.47	0.55	1.70	0.05
63	21	A73	fPOM (POM 50)	213.70	NA	18.57	9.24	32.25	67.12	0.50	2.08	0.09
64	21	A73	MOaM (inf 50)	34.50	NA	2.16	1.43	4.20	54.04	0.66	12.87	0.06
65	22	B10	Sol total	153.00	325	8.54	3.80	14.00	64.12	0.44	4.58	0.06

Prairies mésiques

Lithosols humifères

Lithosols hyperhumifères

Brunisols eutriques

66	22	B10	cPOM (POM 200)	331.46	NA	19.07	10.59	34.71	66.23	0.56	1.91	0.06
67	22	B10	fPOM (POM 50)	229.57	NA	14.72	7.34	25.44	76.93	0.50	3.02	0.06
68	22	B10	MOaM (inf 50)	113.63	NA	8.29	3.53	13.43	75.03	0.43	5.59	0.07
69	23	B11	Sol total	161.00	322	10.13	4.85	17.27	66.45	0.48	3.85	0.06
70	23	B11	cPOM (POM 200)	348.05	NA	19.22	10.38	34.26	68.96	0.54	2.01	0.06
71	23	B11	fPOM (POM 50)	278.09	NA	15.43	7.67	26.62	69.99	0.50	2.63	0.06
72	23	B11	MOaM (inf 50)	76.83	NA	7.62	3.37	12.49	62.47	0.44	5.00	0.10
73	24	B13	Sol total	124.00	298	7.63	3.90	13.34	52.85	0.51	3.96	0.06
74	24	B13	cPOM (POM 200)	222.70	NA	14.62	8.24	26.91	55.13	0.56	2.05	0.07
75	24	B13	fPOM (POM 50)	167.59	NA	14.79	7.21	25.56	55.59	0.49	2.17	0.09
76	24	B13	MOaM (inf 50)	34.92	NA	3.80	1.52	5.99	45.43	0.40	7.58	0.11
77	25	B4	Sol total	95.80	250	7.50	3.36	12.47	60.82	0.45	4.88	0.08
78	25	B4	cPOM (POM 200)	351.65	359	16.76	9.19	30.35	59.74	0.55	1.97	0.05
79	25	B4	fPOM (POM 50)	236.25	315	16.22	8.51	28.66	69.35	0.52	2.42	0.07
80	25	B4	MOaM (inf 50)	47.47	231	5.79	2.48	9.31	64.34	0.43	6.91	0.12
81	26	B8	Sol total	146.00	316	9.11	4.12	15.07	59.84	0.45	3.97	0.06
82	26	B8	cPOM (POM 200)	NA	419	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
83	26	B8	fPOM (POM 50)	NA	370	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
84	26	B8	MOaM (inf 50)	145.34	297	8.17	3.55	13.34	72.90	0.43	5.46	0.06
85	27	G1-10	Sol total	149.00	300	15.97	8.45	28.42	80.86	0.53	2.85	0.11
86	27	G1-10	cPOM (POM 200)	389.16	NA	17.73	10.17	32.55	61.41	0.57	1.89	0.05
87	27	G1-10	fPOM (POM 50)	284.10	NA	15.57	8.69	28.14	67.45	0.56	2.40	0.05
88	27	G1-10	MOaM (inf 50)	106.80	NA	7.69	3.45	12.55	68.67	0.45	5.47	0.07
89	28	G1-11	Sol total	176.00	303	20.08	9.87	34.60	85.84	0.49	2.48	0.11
90	28	G1-11	cPOM (POM 200)	445.36	NA	21.53	10.88	37.53	59.63	0.51	1.59	0.05
91	28	G1-11	fPOM (POM 50)	343.75	NA	20.45	9.75	34.87	63.52	0.48	1.82	0.06
92	28	G1-11	MOaM (inf 50)	138.25	NA	10.54	4.28	16.79	68.88	0.41	4.10	0.08
93	33	A35	Sol total	85.30	247	6.32	2.95	10.67	57.82	0.47	5.42	0.07
94	33	A35	cPOM (POM 200)	361.76	NA	15.53	8.80	28.54	62.41	0.57	2.19	0.04
95	33	A35	fPOM (POM 50)	220.66	NA	12.89	6.67	22.71	63.04	0.52	2.78	0.06
96	33	A35	MOaM (inf 50)	50.74	NA	4.12	1.58	6.39	48.68	0.38	7.61	0.08

Prairies mésiques

Brunisols eutriques

97	34	A12	Sol total	161.00	334	10.96	5.57	19.08	64.84	0.51	3.40	0.07
98	34	A12	cPOM (POM 200)	373.13	388	19.36	10.33	34.54	69.09	0.53	2.00	0.05
99	34	A12	fPOM (POM 50)	255.13	374	17.88	9.13	31.32	71.87	0.51	2.29	0.07
100	34	A12	MOaM (inf 50)	99.21	251	7.21	3.12	11.73	70.56	0.43	6.02	0.07
101	35	A29	Sol total	135.00	277	9.65	4.35	16.09	61.33	0.45	3.81	0.07
102	35	A29	cPOM (POM 200)	313.19	NA	21.80	10.70	37.72	65.41	0.49	1.73	0.07
103	35	A29	fPOM (POM 50)	163.23	NA	11.92	5.42	19.96	72.26	0.45	3.62	0.07
104	35	A29	MOaM (inf 50)	109.40	NA	8.27	3.35	13.25	68.21	0.41	5.15	0.08
105	36	A58	Sol total	183.00	286	12.35	5.71	20.77	74.20	0.46	3.57	0.07
106	36	A58	cPOM (POM 200)	319.30	NA	16.31	7.91	28.29	63.99	0.48	2.26	0.05
107	36	A58	fPOM (POM 50)	216.05	NA	13.10	6.11	22.36	79.47	0.47	3.55	0.06
108	36	A58	MOaM (inf 50)	180.13	NA	9.50	3.70	14.89	79.21	0.39	5.32	0.05
109	38	G1-8	Sol total	148.00	324	19.59	9.59	33.74	87.67	0.49	2.60	0.13
110	38	G1-8	cPOM (POM 200)	344.54	NA	24.87	11.70	42.14	65.04	0.47	1.54	0.07
111	38	G1-8	fPOM (POM 50)	229.37	NA	15.91	7.74	27.40	72.79	0.49	2.66	0.07
112	38	G1-8	MOaM (inf 50)	155.51	NA	11.04	4.93	18.36	85.87	0.45	4.68	0.07
113	39	G1-9	Sol total	286.00	315	16.90	8.27	29.67	82.97	0.49	2.80	0.06
114	39	G1-9	cPOM (POM 200)	380.01	NA	23.45	12.09	41.37	54.30	0.52	1.31	0.06
115	39	G1-9	fPOM (POM 50)	221.96	NA	17.33	8.12	29.37	70.12	0.47	2.39	0.08
116	39	G1-9	MOaM (inf 50)	118.56	NA	11.17	4.98	18.50	74.57	0.45	4.03	0.09
117	40	A4	Sol total	107.00	317	9.26	4.61	15.90	63.74	0.50	4.01	0.09
118	40	A4	cPOM (POM 200)	343.71	NA	10.85	6.80	20.60	71.90	0.63	3.49	0.03
119	40	A4	fPOM (POM 50)	298.42	NA	11.91	6.36	21.12	71.55	0.53	3.39	0.04
120	40	A4	MOaM (inf 50)	216.65	NA	9.42	4.63	16.12	76.81	0.49	4.77	0.04
121	41	A75	Sol total	105.00	296	9.86	4.43	16.45	64.51	0.45	3.92	0.09
124	41	A75	MOaM (inf 50)	84.37	NA	6.23	2.53	9.80	59.76	0.41	6.10	0.07
125	42	B6	Sol total	115.00	307	11.22	4.53	17.93	62.19	0.40	3.47	0.10
126	42	B6	cPOM (POM 200)	427.68	429	20.87	10.61	36.64	55.04	0.51	1.50	0.05
127	42	B6	fPOM (POM 50)	159.54	323	14.95	6.31	24.34	68.78	0.42	2.83	0.09
128	42	B6	MOaM (inf 50)	97.63	285	9.15	3.31	13.97	64.88	0.36	4.64	0.09
129	43	B7	Sol total	177.00	335	13.55	6.58	23.20	73.83	0.49	3.18	0.08
130	43	B7	cPOM (POM 200)	315.49	NA	37.70	20.45	67.95	111.46	0.54	1.64	0.12
131	43	B7	fPOM (POM 50)	212.69	NA	15.38	7.64	26.74	72.27	0.50	2.70	0.07
132	43	B7	MOaM (inf 50)	139.41	NA	7.76	3.18	12.41	65.19	0.41	5.25	0.06
133	46	G1-4	Sol total	190.00	348	20.93	9.83	35.80	82.09	0.47	2.29	0.11

Prairies xériques

Lithosols

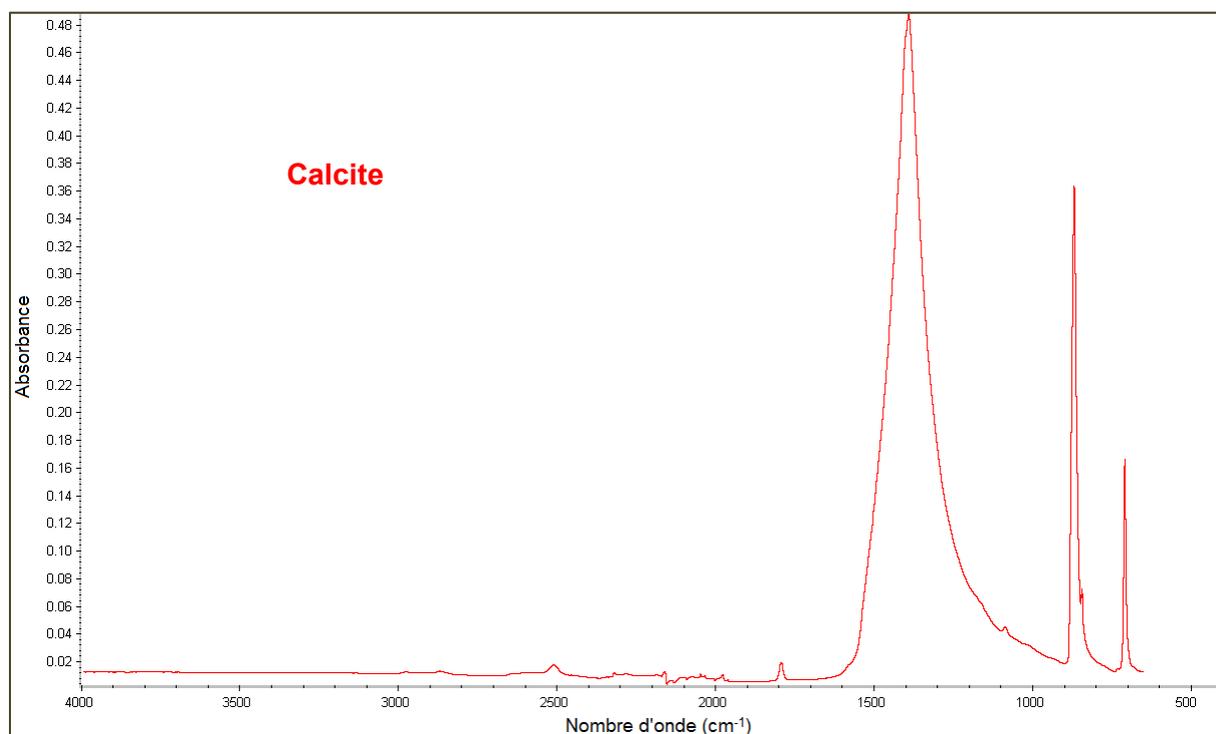
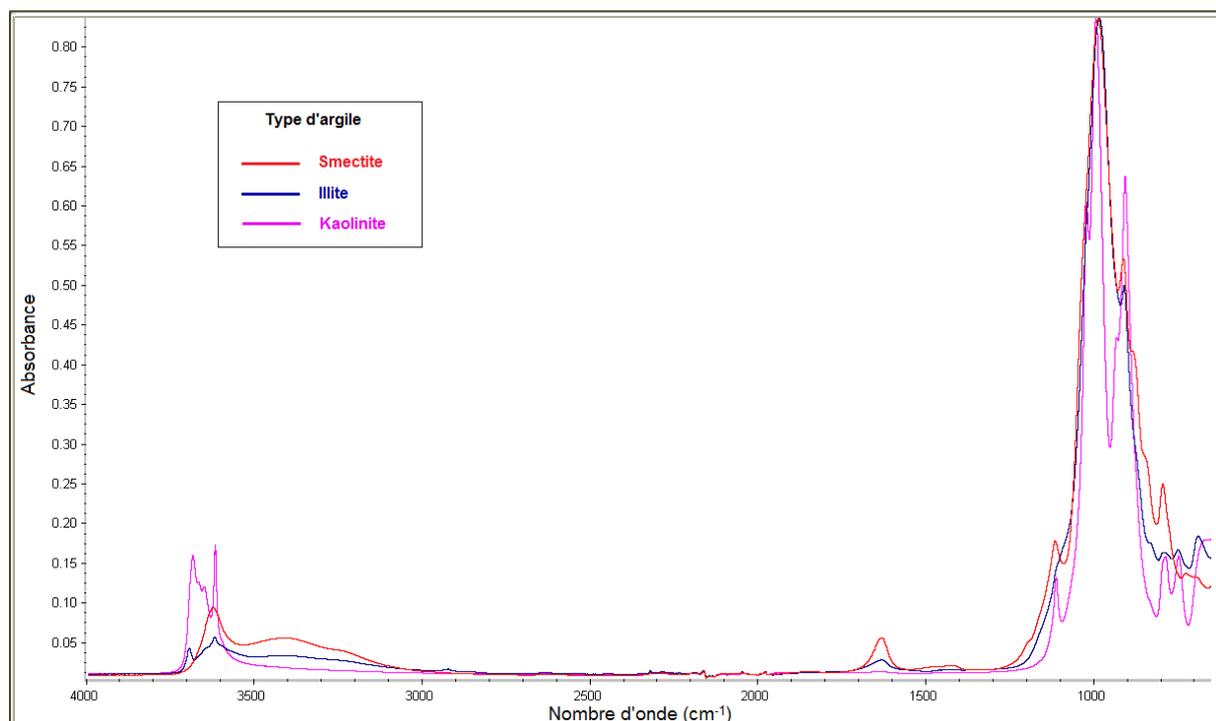
134	46	G1-4	cPOM (POM 200)		388.00	NA	26.53	12.51	45.05	55.84	0.47	1.24	0.07
135	46	G1-4	fPOM (POM 50)		222.00	NA	17.56	8.12	29.66	68.06	0.46	2.29	0.08
136	46	G1-4	MOaM (inf 50)		138.22	NA	4.68	1.56	6.94	43.77	0.33	6.30	0.03
137	47	G1-5	Sol total		166.00	341	18.28	9.30	32.19	85.59	0.51	2.66	0.11
138	47	G1-5	cPOM (POM 200)		352.34	NA	23.97	11.73	41.33	59.09	0.49	1.43	0.07
139	47	G1-5	fPOM (POM 50)		204.80	NA	15.70	7.79	27.28	71.87	0.50	2.63	0.08
140	47	G1-5	MOaM (inf 50)		132.45	NA	10.51	4.61	17.44	75.89	0.44	4.35	0.08
141	48	A98	Sol total		103.00	264	8.27	3.41	13.26	57.95	0.41	4.37	0.08
142	48	A98	cPOM (POM 200)		383.88	NA	21.66	10.86	37.64	60.55	0.50	1.61	0.06
143	48	A98	fPOM (POM 50)		210.25	NA	15.95	7.21	26.51	67.95	0.45	2.56	0.08
144	48	A98	MOaM (inf 50)		63.05	NA	5.92	2.35	9.28	64.36	0.40	6.93	0.09
145	49	A80	Sol total		121.00	275	8.73	3.67	14.16	62.18	0.42	4.39	0.07
146	49	A80	cPOM (POM 200)		410.67	NA	21.12	10.70	37.05	53.69	0.51	1.45	0.05
147	49	A80	fPOM (POM 50)		225.41	NA	15.98	7.79	28.43	66.19	0.49	2.33	0.07
148	49	A80	MOaM (inf 50)		77.43	NA	6.16	2.20	9.74	62.96	0.36	6.46	0.08
149	65	A51	Sol total		98.50	234	7.19	3.46	12.22	67.08	0.48	5.49	0.07
150	65	A51	cPOM (POM 200)		361.63	302	16.65	9.08	30.09	69.55	0.55	2.31	0.05
151	65	A51	fPOM (POM 50)		278.62	289	16.05	8.51	28.68	75.38	0.53	2.63	0.06
152	65	A51	MOaM (inf 50)		76.74	210	5.02	2.20	8.27	72.23	0.44	8.73	0.07
153	67	A63	Sol total		112.00	245	8.77	4.28	15.08	61.04	0.49	4.05	0.08
154	67	A63	cPOM (POM 200)		364.95	NA	15.51	8.26	27.81	61.37	0.53	2.21	0.04
155	67	A63	fPOM (POM 50)		255.16	NA	16.57	8.37	29.04	68.51	0.51	2.36	0.06
156	67	A63	MOaM (inf 50)		86.31	NA	5.87	2.33	9.32	62.81	0.40	6.74	0.07
157	81	A14	Sol total		204.00	330	13.58	6.60	23.24	72.14	0.49	3.10	0.07
158	81	A14	cPOM (POM 200)		383.93	NA	18.77	9.85	33.17	63.58	0.52	1.92	0.05
159	81	A14	fPOM (POM 50)		264.37	NA	15.87	7.45	26.71	73.58	0.47	2.76	0.06
160	81	A14	MOaM (inf 50)		178.42	NA	11.62	4.56	18.30	72.32	0.39	3.95	0.07
161	82	A9	Sol total		172.00	266	10.11	4.86	17.25	72.62	0.48	4.21	0.06
162	82	A9	cPOM (POM 200)		311.26	NA	14.62	7.91	26.21	70.23	0.54	2.68	0.05
163	82	A9	fPOM (POM 50)		254.83	NA	13.75	6.85	23.76	72.32	0.50	3.04	0.05
164	82	A9	MOaM (inf 50)		165.54	NA	8.35	3.66	13.63	73.15	0.44	5.37	0.05

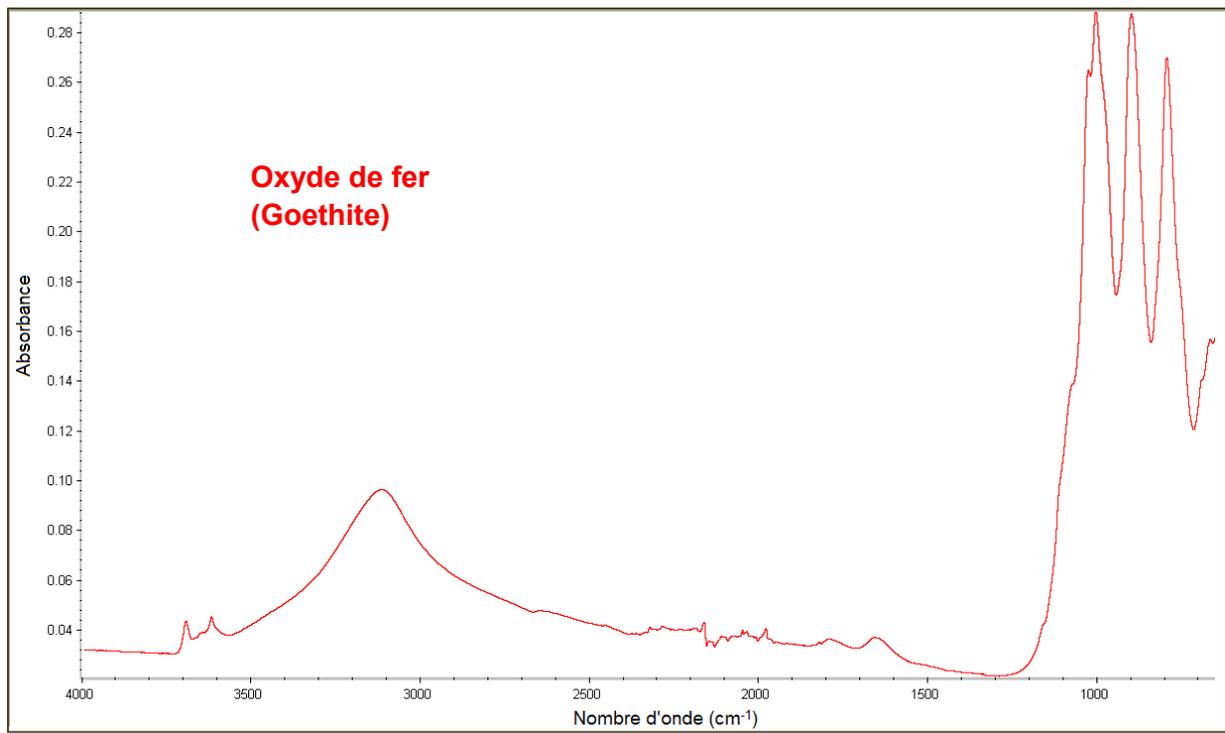
165	89	B16	Sol total	Crête d'altitude	Organosols calcaires	248.00	373	14.21	6.63	24.01	74.82	0.47	3.12	0.06
166	89	B16	cPOM (POM 200)			320.46	NA	12.54	6.34	21.72	61.42	0.51	2.83	0.04
167	89	B16	fPOM (POM 50)			233.23	NA	14.34	6.92	24.54	74.46	0.48	3.03	0.06
168	89	B16	MOaM (inf 50)			194.37	NA	10.53	4.60	17.25	70.19	0.44	4.07	0.05
169	91	G2-10	Sol total			219.00	381	21.19	10.91	37.66	79.97	0.51	2.12	0.10
170	91	G2-10	cPOM (POM 200)			NA	394	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
171	91	G2-10	fPOM (POM 50)			NA	382	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
172	91	G2-10	MOaM (inf 50)	142.97	347	9.28	3.65	14.49	64.65	0.39	4.46	0.06		
173	95	B2	Sol total	Pelouses alpines	Lithosols humifères	156.00	327	11.70	5.06	19.13	69.27	0.43	3.62	0.08
174	95	B2	cPOM (POM 200)			402.00	356	17.95	9.75	32.45	68.55	0.54	2.11	0.04
175	95	B2	fPOM (POM 50)			195.00	339	13.20	5.87	21.92	71.84	0.44	3.28	0.07
176	95	B2	MOaM (inf 50)			120.04	300	8.46	3.05	12.96	71.66	0.36	5.53	0.07
177	97	B17	Sol total			140.00	314	9.80	4.34	16.17	67.35	0.44	4.16	0.07
180	97	B17	MOaM (inf 50)			106.31	NA	7.29	2.90	11.46	64.74	0.40	5.65	0.07
181	98	B1	Sol total			126.00	306	9.60	4.23	15.83	68.00	0.44	4.29	0.08
182	98	B1	cPOM (POM 200)	335.49	429	23.12	11.43	40.13	61.19	0.49	1.52	0.07		
183	98	B1	fPOM (POM 50)	216.62	361	16.48	8.25	28.74	71.24	0.50	2.48	0.08		
184	98	B1	MOaM (inf 50)	97.52	281	7.17	2.95	11.51	69.54	0.41	6.04	0.07		
185	99	B3	Sol total	Pelouses alpines	Brunisols eutriques	87.60	284	7.34	3.14	11.88	58.75	0.43	4.94	0.08
186	99	B3	cPOM (POM 200)			376.00	NA	20.76	10.96	37.26	50.15	0.53	1.35	0.06
187	99	B3	fPOM (POM 50)			179.00	NA	14.05	6.56	23.79	65.35	0.47	2.75	0.08
188	99	B3	MOaM (inf 50)			73.04	NA	5.27	2.22	8.49	52.07	0.42	6.13	0.07
189	100	B18	Sol total			96.40	311	11.66	5.07	19.22	64.74	0.44	3.37	0.12
190	100	B18	cPOM (POM 200)			334.00	432	11.21	5.21	18.87	44.14	0.46	2.34	0.03
191	100	B18	fPOM (POM 50)			183.00	375	16.75	7.23	27.58	61.75	0.43	2.24	0.09
192	100	B18	MOaM (inf 50)	88.56	304	8.32	3.09	12.82	59.44	0.37	4.64	0.09		
193	104	G1-0	Sol total	Parcs de nuit	Lithosols humifères anthropiques	379.00	494	36.35	15.89	59.46	89.55	0.44	1.51	0.10
194	104	G1-0	cPOM (POM 200)			362.73	499	28.29	11.62	45.04	75.33	0.41	1.67	0.08
195	104	G1-0	fPOM (POM 50)			342.20	494	22.64	9.49	36.43	71.38	0.42	1.96	0.07
196	104	G1-0	MOaM (inf 50)			278.89	419	13.67	5.11	20.86	63.86	0.37	3.06	0.05
197	108	PN1	Sol total			268.00	368	15.14	7.00	25.38	83.35	0.46	3.28	0.06
198	108	PN1	cPOM (POM 200)			268.00	417	22.60	10.69	38.17	70.65	0.47	1.85	0.08
199	108	PN1	fPOM (POM 50)			253.00	356	14.47	6.95	24.71	77.47	0.48	3.14	0.06
200	108	PN1	MOaM (inf 50)	212.84	342	11.04	4.74	17.85	80.63	0.43	4.52	0.05		

201	109	PN2	Sol total	Parcs de nuit	Lithosols humifères anthropiques	200.00	344	12.27	5.60	20.55	68.92	0.46	3.35	0.06	
202	109	PN2	cPOM (POM 200)			378.39	NA	19.13	9.95	33.81	64.13	0.52	1.90	0.05	
203	109	PN2	fPOM (POM 50)			265.51	NA	15.54	7.78	26.93	72.40	0.50	2.69	0.06	
204	109	PN2	MOaM (inf 50)			113.95	NA	9.88	4.02	15.63	72.30	0.41	4.62	0.09	
205	-	A42	Sol total	Prairies xériques	Lithosols	304.00	NA	13.55	7.03	23.83	73.39	0.52	3.08	0.04	
206	-	A42	cPOM (POM 200)			320.45	NA	14.65	7.10	25.60	71.50	0.48	2.79	0.05	
207	-	A42	fPOM (POM 50)			290.48	NA	6.46	3.03	10.74	52.43	0.47	4.88	0.02	
208	-	A42	MOaM (inf 50)			218.52	NA	10.38	5.17	17.85	72.60	0.50	4.07	0.05	
209	-	A55	Sol total	Forêts de conifères	Lithosols humifères et organosols insaturés	186.00	NA	10.95	5.09	18.48	70.01	0.46	3.79	0.06	
210	-	A55	cPOM (POM 200)			319.87	NA	16.09	8.59	28.61	69.55	0.53	2.43	0.05	
211	-	A55	fPOM (POM 50)			283.00	NA	16.24	8.03	28.00	73.29	0.49	2.62	0.06	
212	-	A55	MOaM (inf 50)			149.73	NA	9.35	3.97	15.15	70.29	0.42	4.64	0.06	
213	-	A7	Sol total			121.00	NA	9.40	4.16	15.52	66.49	0.44	4.28	0.08	
214	-	A7	cPOM (POM 200)			379.32	NA	18.93	10.65	34.78	57.94	0.56	1.67	0.05	
215	-	A7	fPOM (POM 50)			206.94	NA	16.62	7.74	28.27	72.33	0.47	2.56	0.08	
216	-	A7	MOaM (inf 50)			76.39	NA	7.89	3.26	12.65	69.52	0.41	5.49	0.10	
217	-	A87	Sol total			113.00	NA	9.78	4.34	16.14	59.80	0.44	3.70	0.09	
218	-	A87	cPOM (POM 200)			389.41	NA	20.90	10.63	36.63	54.49	0.51	1.49	0.05	
219	-	A87	fPOM (POM 50)			248.06	NA	16.57	8.07	28.59	62.54	0.49	2.19	0.07	
220	-	A87	MOaM (inf 50)			77.43	NA	7.45	2.79	11.92	60.91	0.37	5.11	0.10	
221	-	A89	Sol total			248.00	NA	12.92	6.14	22.04	78.83	0.48	3.58	0.05	
222	-	A89	cPOM (POM 200)			NA	353	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
223	-	A89	fPOM (POM 50)			NA	318	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
224	-	A89	MOaM (inf 50)			204.95	256	6.68	2.64	10.44	63.75	0.39	6.11	0.03	
225	-	A95	Sol total			300.00	321	14.03	7.30	24.71	75.87	0.52	3.07	0.05	
226	-	A95	cPOM (POM 200)			331.31	321	14.74	8.00	26.31	77.64	0.54	2.95	0.04	
227	-	A95	fPOM (POM 50)			311.07	343	14.76	7.63	25.91	74.01	0.52	2.86	0.05	
228	-	A95	MOaM (inf 50)			222.82	297	10.20	4.86	17.13	76.44	0.48	4.46	0.05	
229	-	A13	Sol total			219.00	NA	12.69	6.32	21.94	65.23	0.50	2.97	0.06	
230	-	A13	cPOM (POM 200)			387.80	NA	18.14	9.45	31.91	68.49	0.52	2.15	0.05	
231	-	A13	fPOM (POM 50)			269.85	NA	15.85	8.01	27.37	72.14	0.51	2.64	0.06	
232	-	A13	MOaM (inf 50)			96.73	NA	9.46	4.06	15.31	67.97	0.43	4.44	0.10	

Annexe 8 : Spectres FTIR de différents types d'argiles, de calcite et d'oxyde de fer (goethite)

Acquisition des données à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS10 FT-IR ATR, Thermo Scientific.





Références

- (EC) European Commission, 2006a. Proposal for a directive of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC. Brussels. 232.
- (EC) European Commission, 2006b. Thematic Strategy for Soil Protection. Brussels. 231.
- (PNUE) Programme des Nations Unies pour l'Environnement, 1992. Convention sur la Diversité Biologique.
- (PNUE) Programme des Nations Unies pour l'Environnement, 2004. Programme sur la Diversité Biologique des montagnes.
- (WRB), 2006. World Reference Base for Soil Resources. 2nd edn., International Society of Soil Science (ISSS), International Soil Reference and Information Centre (ISRIC) and Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In: Aiken, G.R., et al. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. John Wiley & Sons, New York. pp. 1–8.
- Amato, M., Ladd, J.N., 1988. Assay for microbial biomass based on ninhydrin-reactive nitrogen extracts of fumigated soils. *Soil Biology & Biochemistry* 20, 107–114.
- Amelung, W., Brodowski, S., 2008. Combining Biomarker with Stable Isotope Analyses for Assessing the Transformation and Turnover of Soil Organic Matter, 1st ed, *Advances in Agronomy*. Elsevier Inc.
- Anderson, T.H., 2003. Microbial eco-physiological indicators to assess soil quality. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 98, 285–293.
- Andrews, S., Karlen, D., Cambardella, C., 2004. The soil management assessment framework: A quantitative soil quality evaluation method. *Soil Science Society of America Journal* 68, 1945–1962.
- Andrews, S.S., Karlen, D.L., Mitchell, J.P., 2002. A comparison of soil quality indexing methods for vegetable production systems in Northern California. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 90, 25–45.
- Aranda, V., Oyonarte, C., 2006. Characteristics of organic matter in soil surface horizons derived from calcareous and metamorphic rocks and different vegetation types from the Mediterranean high-mountains in SE Spain. *European Journal of Soil Biology* 42, 247–258.
- Ariztegui, D., Farrimond, P., McKenzie, J.A., 1996. Compositional variations in sedimentary lacustrine organic matter and their implications for high Alpine Holocene environmental changes/lake St Moritz. *Organic Geochemistry* 24, 453–461.

- Baes, A.U., Bloom, P.R., 1989. Diffuse Reflectance and Transmission Fourier-Transform Infrared (Drift) Spectroscopy of Humic and Fulvic-Acids. *Soil Science Society of America Journal* 53, 695–700.
- Baize, D., Girard, M., AFES, 2009. Référentiel pédologique - 2008. Editions Quae 406 p.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Nelson, P.N., Skene, T.M., Golchin, A., Clarke, P., 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research* 35, 1061–1083.
- Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* 31, 697–710.
- Balesdent, J., 1996a. Fractionnement granulométrique de la matière organique du sol. Note Technique n°2.0. Jérôme Balesdent. INRA Unité Science du Sol, Versailles.
- Balesdent, J., 1996b. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science* 47, 485–493.
- Balesdent, J., Arrouays, D., Gaillard, J., 2000. MORGANE: un modèle de simulation des réserves organiques des sols et de la dynamique du carbone des sols. *Agronomie* 20, 3–10.
- Balesdent, J., Wagner, G.H., Mariotti, A., 1988. Soil organic matter turnover long term field experiments as revealed by carbon-13 natural abundance. *Soil Science Society American Journal* 52, 118–124.
- Baptist, F., Yoccoz, N.G., Choler, P., 2010. Direct and indirect control by snow cover over decomposition in alpine tundra along a snowmelt gradient. *Plant and Soil* 328, 397–410.
- Baptist, F., Zinger, L., Clement, J.C., Gallet, C., Guillemain, R., Martins, J.M.F., Sage, L., Shahnavaz, B., Choler, P., Geremia, R., 1Laboratoire d'Ecologie Alpine, C.U. 5553, 2008. Tannin impacts on microbial diversity and the functioning of alpine soils: a multidisciplinary approach. *Environmental Microbiology* 10, 799–809.
- Bardgett, R., Streeter, T., Cole, L., Hartley, I., 2002. Linkages between soil biota, nitrogen availability, and plant nitrogen uptake in a mountain ecosystem in the Scottish Highlands. *Applied Soil Ecology* 19, 121–134.
- Bardgett, R.D., 2005. *The Biology of Soil: A community and ecosystem approaches*. Oxford University Press.
- Bardgett, R.D., Bowman, W.D., Kaufmann, R., Schmidt, S.K., 2005. A temporal approach to linking aboveground and belowground ecology. *Trends in Ecology and Evolution* 20, 634–641.
- Barré, P., Cécillon, L., Plante, A.F., Chenu, C., Christensen, B.T., Fernandez, J.M., Gherardi, C.M., Houot, S., Kätterer, T., Van Oort, F., Peltre, C., Poulton, P.R., 2012. Evolution of soil organic matter energetic and chemical composition during long-term bare fallow: implications for soil carbon vulnerability to global change. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 14, EGU2012-6407, EGU General Assembly, Vienne, Autriche.
- Becker, A., Körner, C., Brun, J., Guisan, A., Tappeiner, U., 2007. *Ecological and Land Use Studies Along Elevational Gradients* 27, 58–65.

- Behar, F., Beaumont, V., Penteadó, H.L.D.B., 2001. Rock-Eval 6 Technology : Performances and Developments. *Science And Technology* 56, 111–134.
- Bellon-Maurel, V., Grenier, P., Crochon, M., Roger, J.M., 2003. Spectroscopie optique pour caractériser l'état physiologique de plantes : quelques exemples. *Ingénieries N° Spécial*, 35–45.
- Beniston, M., 2005. Mountain climates and climate change: an overview of processes focusing on the European Alps. *Pure and Applied Geophysics* 162, 1587–1606.
- Beretti, A., 2012. Analyse économique de la fourniture de services écosystémiques par les sols. Thèse de Doctorat - ADEME - LAMETA - INRA, UFR Sciences Economiques, Montpellier.
- Bhardwaj, A.K., Jasrotia, P., Hamilton, S.K., Robertson, G.P., 2011. Ecological management of intensively cropped agro-ecosystems improves soil quality with sustained productivity. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 140, 419–429.
- Billet, S., 2004. Histoire, pastoralisme et milieu naturel sur les Hauts Plateaux du Vercors. Rapport d'étude Cemagref 83 pp.
- Bischofberger, S., Kretzschmar, T.P.R., 2008. Black Carbon in the Soil Carbon Cycle : Is it an Oxidation Resistant End-Product? Formation and Nature of Black Carbon. Term Paper - Institute of Biogeochemistry and Pollution Dynamics 15 p.
- Blake, G.R., Hartge, K.H., 1986. Bulk density. In: A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1*. 2nd ed. Soil Sci. Soc. Am. Monograph 9. SSSA, Madison, WI. 363–375.
- Blum, W.E.H., Warkentin, B.P., Frossard, E., 2006. Soil, human society and the environment. Geological Society, London, Special Publications 266, 1–8.
- Botz, R., Schmidt, M., Wehner, H., Hufnagel, H., Stoffers, P., 2007. Organic-rich sediments in brine-filled Shaban and Kebrit deeps, northern Red Sea. *Chemical Geology* 244, 520–553.
- Brejda, J.J., Moorman, T.B., Karlen, D.L., Dao, T.H., 2000. Identification of regional soil quality factors and indicators: I. Central and southern high plains. *Soil Science Society of America Journal* 64, 2115–2124.
- Brodowski, S., Amelung, W., Haumaier, L., Abetz, C., Zech, W., 2005. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Geoderma* 128, 116–129.
- Brodowski, S., Amelung, W., Haumaier, L., Zech, W., 2007. Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. *Geoderma* 139, 220–228.
- Bronick, C.J., Lal, R., 2005. Soil structure and management: a review. *Geoderma* 124, 3–22.
- Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J., 2010. Litter quality and pH are strong drivers of carbon turnover and distribution in alpine grassland soils. *Biogeosciences Discussions* 7, 6207–6242.
- Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J., 2011. Alpine grassland soils contain large proportion of labile carbon but indicate long turnover times. *Biogeosciences* 8, 1911–1923.

- Calvet, R., 2003. *Le sol: propriétés et fonctions*. Edition France Agricole et Dunod, Paris. Tome 1&2, 235 p.
- Carrie, J., Sanei, H., Stern, G., 2012. Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Organic Geochemistry* 46, 38–53.
- Chaer, G., Myrold, D., Bottomley, P., 2009. A soil quality index based on the equilibrium between soil organic matter and biochemical properties of undisturbed coniferous forest soils of the Pacific Northwest. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 822–830.
- Chapin, F.S., McGuire, A.D., Ruess, R.W., Hollingsworth, T.N., Mack, M.C., Johnstone, J.F., Kasischke, E.S., Euskirchen, E.S., Jones, J.B., Jorgenson, M.T., Kielland, K., Kofinas, G.P., Turetsky, M.R., Yarie, J., Lloyd, A.H., Taylor, D.L., 2010. Resilience of Alaska’s boreal forest to climatic change. *Canadian Journal of Forest Research* 40, 1360–1370.
- Chaussod, R., Nicolardot, B., 1982. Mesure de la biomasse microbienne dans les sols cultivés. *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 19, 501–512.
- Chefetz, B., Hatcher, P., Hadar, Y., Chen, Y., 1996. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Journal Environmental Quality* 25, 776–785.
- Chen, J.-S., Chiu, C.-Y., 2003. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS ¹³C NMR. *Geoderma* 117, 129–141.
- Chenu, C., Bissonnais, Y. Le, Arrouays, D., 2000. Organic Matter Influence on Clay Wettability and Soil Aggregate Stability. *Soil Science Society of America Journal* 1486, 1479–1486.
- Chenu, C., Plante, A.F., 2006. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the “primary organo-mineral complex”. *European Journal of Soil Science* 57, 596–607.
- Chenu, C., Stotzky, G., 2002. Interactions between microorganisms and soil particles: an overview. In: Huang PM, Bollag J-M, Senesi N (Eds) *Interactions between Soil Particles and Microorganisms*. John Wiley and Sons, New York. pp 3–40.
- Cheshire, M.V., Dumat, C., Fraser, A.R., Hillier, S., Staunton, S., 2000. The interaction between soil organic matter and soil clay minerals by selective removal and controlled addition of organic matter. *European Journal of Soil Science* 51, 497–509.
- Christensen, B., 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science* 20, 1–90.
- Christensen, B.T., 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science* 52, 345–353.
- Cluzeau, D., Pérès, G., Guernion, M., Chaussod, R., Cortet, J., Fargette, M., Martin-Laurent, F., Mateille, T., Pernin, C., Ponge, J.-F., Ruiz-Camacho, N., Villenave, C., Rougé, L., Mercier, V., Bellido, A., Cannavacciuolo, M., Piron, D., Arrouays, D., Boulonne, L., Jolivet, C., Lavelle, P., Velasquez, E., Plantard, O., Walter, C., Foucaud-Lemercier, B., Tico, S., Giteau, J.-L., Bispo, A., 2009. Intégration de la biodiversité des sols dans les réseaux de surveillance de la qualité des

sols : Exemple du programme-pilote à l'échelle régionale, le RMQS BioDiv. Etude et Gestion des Sols, AFES 4, 187–201.

Conseil de l'Europe (CE), 1972. Charte Européenne des Sols. Comité des Ministres. Res(72)19F.

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. *Earth Surface Processes and Landforms* 31, 135–153.

Cornelissen, G., Cousins, I., Wiberg, K., Tysklind, M., Holmström, H., Broman, D., 2008. Black carbon-dominated PCDD/Fs sorption to soils at a former wood impregnation site. *Chemosphere* 72, 1455–1461.

Cornelissen, J., Van Bodegom, P., Aerts, R., Callaghan, T., Van Logtestijn, R., Alatalo, J., Chapin, F., Gerdol, R., Gudmundsson, J., Gwynn-Jones, D., Hartley, A., Hik, D., Hofgaard, A., Jónsdóttir, I., Karlsson, S., Klein, J., Laundre, J., Magnusson, B., Michelsen, A., Molau, U., Onipchenko, V., Quested, H., Sandvik, S., Schmidt, I., Shaver, G., Solheim, B., Soudzilovskaia, N., Stenström, A., Tolvanen, A., Totland, Ø., Wada, N., Welker, J., Zhao, X., Team, M.O.L., 2007. Global negative vegetation feedback to climate warming responses of leaf litter decomposition rates in cold biomes. *Ecology Letters* 10, 619–627.

Cotrufo, M.F., Conant, R.T., Paustian, K., 2011. Soil organic matter dynamics: land use, management and global change. *Plant and Soil* 338, 1–3.

Crow, S.E., Sulzman, E.W., Rugh, W.D., Bowden, R.D., Lajtha, K., 2006. Isotopic analysis of respired CO₂ during decomposition of separated soil organic matter pools. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 3279–3291.

Czimczik, C.I., Masiello, C.A., 2007. Controls on black carbon storage in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 21.

Cécillon, L., 2008. Quels indicateurs pour évaluer la qualité de sols forestiers soumis à des contraintes environnementales fortes ? PhD Thesis in Soil Science (ADEME - Cemagref - Joseph Fourier University, Grenoble).

Cécillon, L., Brun, J.J., 2007. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS): a practical tool for the assessment of soil carbon and nitrogen budget. In: Jandl, R., Olsson, M. (Eds.), COST Action 639 : Greenhouse-gas budget of soils under changing climate and land use (BurnOut). Federa 103–110.

Cécillon, L., Certini, G., Lange, H., Forte, C., Strand, L.T., 2012. Spectral fingerprinting of soil organic matter composition. *Organic Geochemistry* 46, 127–136.

Daily, G.C., Matson, P.A., Vitousek, P.M., 1997. Ecosystem services supplied by soil. in G. Daily, Editor. *Nature's Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems*. Island Press, Washington, D.C. 113–132.

Delannoy, J.J., 1991. Le Vercors : l'histoire d'un massif, Carte géomorphologique commentée. Parc Naturel Régional du Vercors et CPIE, Grenoble 77 p.

Denef, K., Plante, A.F., Six, J., 2009. Characterization of soil organic matter. In: *Soil carbon dynamics - An integrated methodology*. Eds. Kutsch, W.L., Bahn, M. and Heinemeyer, A. 91–126.

- Denef, K., Roobroeck, D., Manimel Wadu, M.C.W., Lootens, P., Boeckx, P., 2009. Microbial community composition and rhizodeposit-carbon assimilation in differently managed temperate grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 144–153.
- Derenne, S., Knicker, H., 2000. Chemical structure and preservation processes of organic matter in soils and sediments. *Organic Geochemistry* 31, 607–744.
- Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M., 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- De Deyn, G., Cornelissen, J., Bardgett, R., 2008. Plant functional traits and soil carbon sequestration in contrasting biomes. *Ecology Letters* 11, 516–531.
- Di-Giovanni, C., Disnar, J.R., Bichet, V., Campy, M., Guillet, B., 1998. Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a post detrital organic supply (Chaillexon lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms* 23, 1057–1069.
- Dick, D.P., Benvenuti Leite, S., Dalmolin, R.S.D., Cesar Almeida, H., Knicker, H., 2011. Pinus afforestation in South Brazilian highlands: soil chemical attributes and organic matter composition. *Soils and Plant Nutrition* 68.
- Dick, D.P., Knicker, H., Ávila, L.G., Inda Jr, A.V., Giasson, E., Bissani, C., 2006. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil. *Organic Geochemistry* 37, 1537–1545.
- Dilly, O., 2005. Microbial energetics in soils. In: *Microorganisms in soils: Roles in genesis and functions*, ed. F. Buscot and A. Varma. Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag. pp. 128–138.
- Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34, 327–343.
- Dominati, E., Patterson, M., Mackay, A., 2010. A framework for classifying and quantifying the natural capital and ecosystem services of soils *Ecological Economics*. *Ecological Economics* 69, 1858–1868.
- Doran, J.W., Parkin, T.B., 1994. Defining and Assessing Soil Quality. In J. W. Doran et al. (Eds.) *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*. SSSA Special Publication No. 35. ASA and SSSA, Madison, WI. Evanylo, G. and McGuinn. 3–21.
- Doran, J.W., Safley, M., 1997. Defining and assessing soil health and sustainable productivity. In: Pankhurst, C. et al. (eds.). *Biological indicators of soil health*. Wallingford, UK: CAB International. 1–28.
- Dungait, J.A.J., Hopkins, D.W., Gregory, A.S., Whitmore, A.P., 2012. Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance. *Global Change Biology* 18, 1781–1796.
- Edwards, A.P., Bremner, J.M., 1967. Dispersion of soil particles by sonic vibration. *Journal of Soil Science* 18, 47–63.
- Eijsackers, H., 2004. Leading concepts towards vital soil. In: *Vital Soil: Function, Value, and Properties* (Eds. P. Doelman & H. Eijsackers), Developments. Amsterdam. *soil Science* 29, 1–20.

- Elliott, E.T., Cambardella, C.A., 1991. Physical separation of soil organic matter. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 34, 407–419.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 2ème partie. *Revue Institut Français Pétrole* 40, 755–784.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 1ère partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563–579.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 1ère partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 563–579.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985c. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 2ème partie. *Revue Institut Français Pétrole* 40, 755–784.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977a. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23–42.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977b. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23–42.
- Eusterhues, K., Rumpel, C., Kleber, M., Kogel-Knabner, I., 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry* 34, 1591–1600.
- Faber, J.H., Van Wensem, J., 2012. Elaborations on the use of the ecosystem services concept for application in ecological risk assessment for soils. *Science of the Total Environment* 415, 3–8.
- Failing, L., Gregory, R., 2003. Ten common mistakes in designing biodiversity indicators for forest policy. *Journal of Environmental Management* 68, 121–132.
- Fang, C., Smith, P., Moncrieff, J.B., Smith, J.U., 2005. Similar response of labile and resistant soil organic matter pools to changes in temperature. *Nature* 433, 57.
- FAO, 2000. Land resource potential and constraints at regional and country levels. *World Soil Resources Report 90*. Food and Agriculture Organization. Rome.
- Fazle Rabbi, S.M., Lockwood, P. V., Heiko, D., 2010. How do microaggregates stabilize soil organic matter? 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia.
- Feller, C., 1979. Une méthode de fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. *Cah. ORSTOM Sér. Pédol.* 17, 339–346.
- Feller, C., Brossard, M., Chen, Y., Landa, E.R., Trichet, J., 2010a. Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20th century: A retrospective look from the International Humic Substances Society view. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 35, 903–912.

- Feller, C., Brossard, M., Chen, Y., Landa, E.R., Trichet, J., 2010b. Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20th century: A retrospective look from the International Humic Substances Society view. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 35, 903–912.
- Fernández, J.M., Plante, A.F., Leifeld, J., Rasmussen, C., 2010. Methodological considerations for using thermal analysis in the characterization of soil organic matter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104, 389–398.
- Fierer, N., Schimel, J.P., Holden, P. a, 2003. Variations in microbial community composition through two soil depth profiles. *Soil Biology and Biochemistry* 35, 167–176.
- Frostegård, Å., Bååth, E., Tunlid, A., 1993. Shifts in the structure of soil microbial communities in limed forests as revealed by phospholipid fatty acid analysis. *Soil Biology & Biochemistry* 25, 723–730.
- Frostegård, Å., Tunlid, A., Bååth, E., 2011. Use and misuse of PLFA measurements in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 1621–1625.
- Ganjugunte, G., Vance, F., Preston, C., Schuman, C., Ingram, L., Stahl, P., Welker, J., 2005. Soil Organic Carbon Composition in a Northern Mixed-Grass Prairie: Effects of Grazing. *Soil Science Society of America Journal* 69, 1746–1756.
- Garcia-Pausas, J., Casals, P., Camarero, L., Huguet, C., Teresa Sebastia, M., Thompson, R., Romanyà, J., 2007. Soil organic carbon storage in mountain grasslands of the Pyrenees: effects of climate and topography. *Biogeochemistry* 82, 279–289.
- Garcia-Pausas, J., Casals, P., Romanyà, J., Vallecillo, S., Sebastià, M.-T., 2011. Seasonal patterns of belowground biomass and productivity in mountain grasslands in the Pyrenees. *Plant Soil* 340, 315–326.
- GESSOL Fonctions environnementales et gestion du patrimoine sol, 2008. *Sol et Sciences Sociales; Dossier thématique. Séminaire « Sol et sciences sociales » - ENESAD / Dijon (27 mai 2008)*.
- GIEC, 2007. Fourth Assessment Report (AR4). Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat.
- Girardin, P., Bockstaller, C., Van der Werf, H.M.G., 1999. Indicators: Tools to evaluate the environmental impacts of farming systems. *Journal of sustainable agriculture* 13, 5–21.
- Gleixner, G., Poirier, N., Bol, R., Balesdent, J., 2002. Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry* 33, 357–366.
- Gobat, J., Aragno, M., Matthey, W., 2010. *Le sol vivant: Bases de pédologie, Biologie des sols*. Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 3ème éd., 817 p.
- Gogo, S., Laggoun-Déferge, F., Delarue, F., Lottier, N., 2010. Invasion of a Sphagnum-peatland by *Betula* spp and *Molinia caerulea* impacts organic matter biochemistry. Implications for carbon and nutrient cycling. *Biogeochemistry* 106, 53–69.
- Grandy, A.S., Neff, J.C., Weintraub, M.N., 2007. Carbon structure and enzyme activities in alpine and forest ecosystems. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 2701–2711.

- Gregorich, E.G., Beare, M.H., McKim, U.F., Skjemstad, J.O., 2006. Chemical and biological characteristics of physically uncomplexed organic matter. *Soil Science Society American Journal* 70, 975–985.
- Guggenberger, G., Christensen, B., Zech, W., 1994. Land use effects on the composition of organic matter in particle size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. *European Journal of Soil Science* 46, 449–458.
- Guggenberger, G., Zech, W., Thomas, R.J., 1995. Lignin and carbohydrate alteration in particle-size separates of an oxisol under tropical pastures following native savanna. *Soil Biology and Biochemistry* 27, 1629–1638.
- Gupta, V.V.S.R., Germida, J.J., 1988. Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation. *Soil Biology and Biochemistry* 20, 777–786.
- Haberern, J., 1992. Viewpoint: A Soil health index. *Journal of Soil and Water Conservation* 47.
- Hagedorn, F., Alewell, C., Freppaz, M., 2011. Stability and Functions of Mountain Soils. Session European Geosciences Union General Assembly.
- Hammond, A., Adriaanse, A., Rodenburg, E., Bryant, D., Woodward, R., 1995. Environmental Indicators: A Systematic Approach to Measuring and Reporting on Environmental Policy Performance in the Context of Sustainable Development. World Resources Institute, Washington, DC. 50 pp.
- Hansel, C.M., Fendorf, S., Jardine, P.M., Francis, C.A., 2008. Changes in bacterial and archaeal community structure and functional diversity along a geochemically variable soil profile. *Applied and Environmental Microbiology* 74, 1620–1633.
- Hart, S.C., Stark, J.M., Davidson, E.A., Firestone, M.K., 1994. Nitrogen mineralization, immobilization, and nitrification. Pages 985-1018 in R. W. Weaver, S. Angle, P. Bottomley, D. Bezdicsek, S. Smith, A. Tabatabai, and A. Wollum, editors. *Methods of soil analysis. Part 2. Microbiological and Biochemical properties.* .
- Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó, C., Brukner-Wein, A., 2006. Heterogeneous organic matter from the surface horizon of a temperate zone marsh. *Organic Geochemistry* 37, 1931–1942.
- ISO 14240-2, 1997. Soil quality -- Determination of soil microbial biomass -- Part 2: Fumigation-extraction method.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Boussafir, M., Sifeddine, A., Turcq, B., Spadano Albuquerque, A.L., 2004. Major environmental changes recorded by lacustrine sedimentary organic matter since the last glacial maximum near the equator (Lagoa do Caço, NE Brazil). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 205, 183–197.
- Jandl, G., Leinweber, P., Schulten, H.-R., Eusterhues, K., 2004. The concentrations of fatty acids in organo-mineral particle-size fractions of a Chernozem. *European Journal of Soil Science* 55, 459–469.

- Jandl, R., Lindner, M., Vesterdal, L., Bauwens, B., Baritz, R., Hagedorn, F., Johnson, D.W., Minkinen, K., Byrne, K.A., 2007. How strongly can forest management influence soil carbon sequestration? *Geoderma* 137, 253–268.
- Jenkinson, D.S., 1990. The turnover of organic carbon and nitrogen in soil. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B* 329, 381–368.
- Jobbagy, E.G., Jackson, R.B., 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecological Applications* 10, 423–436.
- Jones, R.J.A., Hiederer, R., Rusco, E., Loveland, P.J., Montanarella, L., 2004. The map of organic carbon in topsoils in Europe, Version 1.2, September 2003: Explanation of Special Publication Ispra 2004 No.72 (S.P.I.04.72). European Soil Bureau Research Report No.17, EUR 21209 EN, 26pp. and 1 map in ISO B1 format. Office for Official Publications of the European Communities.
- Jones, R.J.A., Hiederer, R., Rusco, E., Loveland, P.J., Montanarella, L., 2005. Estimating organic carbon in the soils of Europe for policy support. *European Journal of Soil Science* 56, 655–671.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 54, 219–236.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Zech, W., 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* 74, 281–303.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science Society of America Journal* 64, 277–304.
- Karlen, D.L., Mausbach, M.J., Doran, J.W., Cline, R.G., Harris, R.E., Schuman, G.E., 1997. Soil Quality: a concept, definition and framework for evaluation. *Soil Science Society of America Journal* 61, 4–10.
- Kelleher, B.P., Simpson, A.J., 2006. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? *Environmental Science & Technology* 40, 4605–4611.
- Kellogg, C., 1938. Soil and society. *USDA Yearbook of Agriculture*, 75th Congress, 398, 863–886 pp.
- Kennedy, M., Pevear, D., Hill, R., 2002. Mineral surface control of organic carbon in Black Shale. *Science* 295, 657–660.
- Kiem, R., Kogel-Knabner, I., 2003. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. *Soil Biol. Biochem. Soil Biology and Biochemistry* 35, 101–118.
- Kindler, R., Miltner, A., Richnow, H.H., Kästner, M., 2009. Fate of microbial biomass compounds (fatty acids) in soil and their contribution to soil organic matter. *Organic Geochemistry* 40, 29–37.
- Kindler, R., Miltner, A., Richnow, H.H., Kästner, M., 2006. Fate of gram-negative bacterial biomass in soil—mineralization and contribution to SOM. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 2860–2870.
- King, A., Meyer, A., Schmidt, S., 2008. High levels of microbial biomass and activity in unvegetated tropical and temperate alpine soils. *Soil Biology and Biochemistry* 40, 2605–2610.

- Kinyangi, J., Solomon, D., Liang, B., Lerotic, M., Wirick, S., Lehmann, J., 2006. Nanoscale biogeocomplexity of the organo-mineral assemblage in soil: Application of STXM microscopy and C 1s-NEXAFS spectroscopy. *Soil Science Society American Journal* 70, 1708–1718.
- Kleber, M., 2010. What is recalcitrant soil organic matter? *Environmental Chemistry* 7, 320.
- Kleber, M., Johnson, M.G., 2010. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: implications for interactions in the environment. *Advances in Agronomy* 106, 77–142.
- Kleber, M., Mertz, C., Zikeli, S., Knicker, H., Jahn, R., 2004. Changes in surface reactivity and organic matter composition of clay subfractions with duration of fertilizer deprivation. *European Journal of Soil Science* 55, 381–391.
- Kleber, M., Mikutta, R., Torn, M., Jahn, R., 2005. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science* 56, 717–725.
- Kleber, M., Nico, P.S., Plante, A., Filley, T., Kramer, M., Swanston, C., Sollins, P., 2011. Old and stable soil organic matter is not necessarily chemically recalcitrant: implications for modeling concepts and temperature sensitivity. *Global Change Biology* 17, 1097–1107.
- Kleber, M., Sollins, P., Sutton, R., 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry* 85, 9–24.
- Kong, A.Y.Y., Six, J., Bryant, D.C., Denison, R.F., Van Kessel, C., 2005. The relationship between carbon input, aggregation, and soil organic carbon stabilization in sustainable cropping systems. *Soil Science Society American Journal* 69, 1078–1085.
- Krull, E.S., Skjemstad, J.O., Baldock, J.A., Land, C., 2004. Functions of Soil Organic Matter and the Effect on Soil Properties. Report - GRDC Project “Residue Management, Soil Organic Carbon and Crop Performance”, 129 pp.
- Kutsch, W.L., Schimel, J., Deneff, K., 2012. Measuring soil microbial parameters relevant for soil carbon fluxes. In: *Soil Carbon Dynamics: An Integrated Methodology*, eds. Werner L. Kutsch, Michael Bahn and Andreas Heinemeyer. Cambridge University Press. pp. 169–186.
- Kögel-Knabner, I., 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 139–162.
- Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Flessa, H., Guggenberger, G., Matzner, E., Marschner, B., Von Lützow, M., 2008. An integrative approach of organic matter stabilization in temperate soils: linking chemistry, physics, and biology. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 5–13.
- Kögel-Knabner, I., Kleber, M., 2011. Mineralogical, Physicochemical, and Microbiological Controls on Soil Organic Matter Stabilization and Turnover. in: *Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts, Second Edition*; CRC Press. 830 pp.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de l’Institut français du Pétrole* 53, 421–437.
- Laganière, J., Angers, D., Paré, D., 2010. Carbon accumulation in agricultural soils after afforestation: a meta-analysis. *Global Change Biology* 16, 439–453.

- Lal, R., Griffin, M., Apt, J., Lave, L., Granger Morgan, M., 2004. Managing Soil Carbon. *Science* 304 no. 56, p. 393.
- Lal, R., Kimble, J., Follett, R.F., 1998. Pedospheric processes and the carbon cycle. In: Lal, R., Kimble, J.M., Follett, R.F. & Stewart, B.A. (eds): *Soil Processes and the Carbon Cycle*. CRC Press. Boca Raton, Boston, NY, Washington, London pp. 1–8.
- Larson, W.E., Pierce, F.J., 1991. Conservation and enhancement of soil quality. In: *Evaluation for Sustainable Land Management in the Developing World, Vol. 2: Technical papers*. Bangkok, Thailand: International Board for Research and Management, IBSRAM Proceedings No. 12(2). 175–203.
- Lavelle, P., Barot, S., Blouin, M., Decaëns, T., Jimenez, J.J., Jouquet, P., 2007. Earthworms as key actors in self-organized soil systems. In K. J. E. B. Cuddington, W.G. Wilson, A. Hastings, . ed. *Ecosystem Engineers : from Plants to Protists*. AP, Theoretical Ecology Series.
- Lavelle, P., Blanchart, E., Martin, A., Martin, S., Barois, I., Toutain, F., Spain, A., Schaefer, R., 1993. A hierarchical model for decomposition in terrestrial ecosystems. Application to soils in the humid tropics. *Biotropica* 25, 130–150.
- Legros, J.-P., 2009. Introduction. *Journées Sols de Montagne*; (Le Bourget-du-Lac, 24-25 septembre 2009), Université de Savoie.
- Lehmann, J., Kinyangi, J., Solomon, D., 2007. Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. *Biogeochemistry* 85, 45–57.
- Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Dathe, L., Wirrick, S., Jacobsen, C., 2008. Spatial complexity of soil organic matter forms at nanometre scales. *Nature Geoscience* 1, 238–242.
- Leifeld, J., Kögel-Knabner, I., 2005. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land-use? *Geoderma* 124, 143–155.
- Leifeld, J., Zimmermann, M., Fuhrer, J., Conen, F., 2009. Storage and turnover of carbon in grassland soils along an elevation gradient in the Swiss Alps. *Global Change Biology* 15, 668–679.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Sohi, S., Thies, J.E., Skjemstad, J.O., Luizao, F.J., Engelhard, M.H., Neves, E.G., Wirrick, S., 2008. Stability of biomass derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 6096–6078.
- Linn, D.M., Carski, T.H., Brusseau, M.L., Chang, F.H., (Eds), 1993. Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soil. *Soil Science Society of America*, Madison, WI, 260 p.
- Lorenz, K., Lal, R., Preston, C.M., Nierop, K.G.J., 2007. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. *Geoderma* 142, 1–10.
- Loya-Johnson, Nadelhoffer, 2004. Seasonal dynamics of leaf- and root-derived C in arctic tundra mesocosms. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 12 pp.

- Ludwig, B., John, B., Ellerbrock, R., Kaiser, M., Flessa, H., 2003. Stabilisation of carbon from maize in a sandy soil in a long-term experiment. *European Journal of Soil Science* 54, 117–126.
- Von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., 2010. Response to the Concept paper: “ What is recalcitrant soil organic matter?” by Markus Kleber. *Environmental Chemistry* 7, 333–335.
- Von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Flessa, H., Guggenberger, G., Matzner, E., Marschner, B., 2007. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 2183–2207.
- Von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H., 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions-a review. *European Journal of Soil Science* 57, 426–445.
- Von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., Ludwig, B., Matzner, E., Flessa, H., Ekschmitt, K., Guggenberger, G., Marschner, B., Kalbitz, K., 2008. Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 111–124.
- MacCarthy, P., 2001. The principles of humic substances. *Soil Science* 166, 738–751.
- Malley, D.F., Martin, P.D., Den-Dor, E., 2004. Application in analysis of soils. In: Roberts, C.A., Workman Jr., J., Reeves III, J.B. (Eds.), *Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 729–784. Chapter 26.
- Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Disnar, J.-R., Kéravis, D., 2008. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: A Rock-Eval pyrolysis approach. *Organic Geochemistry* 39, 408–421.
- Marnezy, A., 1980. *Le Vercors méridional : étude de géomorphologie karstique et glaciaire*. Thèse de 3e cycle, Institut de géographie alpine (Grenoble).
- Marschner, B., Brodowski, S., Dreves, A., Gleixner, G., Gude, A., Grootes, P.M., Hamer, U., Heim, A., Jandl, G., Ji, R., Kaiser, K., Kalbitz, K., Kramer, C., Leinweber, P., Rethemeyer, J., Schäffer, A., Schmidt, M.W.I., Schwark, L., Wiesenberg, G.L.B., 2008. How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 91–110.
- Mayrand, K., Paquin, M., 2004. *Payments for Environmental Services: A Survey and Assessment of Current Schemes*. Unisféra International Centre. For the Commission for Environmental Cooperation of North America. Montreal.
- McCarty, G.W., Reeves III, J.B., Reeves, V.B., Follett, R.F., Kimble, J., 2002. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. *Soil Science Society of America Journal* 66, 640–646.
- McKnight, D.M., Harnish, R., Wershaw, R.L., Baron, J.S., Schiff, S., 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in LochValeWatershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochemistry* 36, 99–124.

- Messerli, B., Ives, J., 1997. *Mountains of the World. A Global Priority*. Parthenon, New York, London 495p.
- Millennium Ecosystem Assessment (MEA), 2005. *Synthesis*. ONU. Washington D.C., Island Press.
- Le Monde, 2009. La ruée vers les terres arables. (auteur: Jean-Pierre Tuquoi) article du 23.11.2009.
- Le Monde, 2012. Le marché du carbone n'a pas été décliné en tenant compte des autres réglementations. Interview de Fabien Roques, Directeur au sein du cabinet IHS Cambridge Energy Research Associate - 12 juin 2012.
- Morales, S.E., Holben, W.E., 2011. Linking bacterial identities and ecosystem processes: can 'omic' analyses be more than the sum of their parts? *Microbial ecology* 75, 2–16.
- Muhr, J., Borken, W., 2009. Delayed recovery of soil respiration after wetting of dry soil further reduces C losses from a Norway spruce forest soil. *Journal of Geophysical Research* 114.
- Munier, M., Oades, J.M., 1989. The role of Ca-Organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and Models. *Australian Journal of Soil Research* 27, 411–423.
- NF X 31-516, 2007. Fractionnement granulodensimétrique des matières organiques particulières du sol dans l'eau. AFNOR.
- Oades, J.M., 1989. An introduction to organic matter in mineral soils. In: *Minerals in Soil Environments* (Eds J. B. Dixon & S. B. Weed). Soil Science Society of America, Madison, WI. 89–159.
- Oades, J.M., Vassallo, A.M., Waters, A.G., Wilson, M.A., 1987. Characterization of organic matter in particle size and density fractions from a red-brown earth by solid-state ¹³C NMR. *Australian Journal of Soil Research* 25, 71–82.
- Oades, J.M., Waters, A.G., 1991. Aggregate hierarchy in soils. *Australian Journal of Soil Research* 29, 815–828.
- Oen, A., Cornelissen, G., Breedveld, G., 2006. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. *Environmental Pollution* 141, 370–380.
- Ollivier, T., 2008. *Capital naturel, développement et durabilité à Madagascar et au Mozambique*. Thèse de doctorat - Economie - CERNA (Centre d'économie de Mines Paris Tech) et Université Paris IX Dauphine, Paris.
- Organisation Meteorologique Mondiale (OMM), 2005. *Le climat et la dégradation des sols*. n° 989.
- Pansu, M., Sarmiento, L., Metselaar, K., Hervé, D., Bottner, P., 2007. Modelling the transformations and sequestration of soil organic matter in two contrasting ecosystems of the Andes. *European Journal of Soil Science* 58, 775–785.
- Parton, W.J., Stewart, J.B.W., Cole, C.V., 1988. Dynamics of C, N, P and S in grassland soils: a model. *Biogeochemistry* 5, 109–131.
- Perry, D.A., 1995. Self-organizing systems across scales. *Trends in Ecology and Evolution* 10, 241–245.

- Pessenda, L.C.R., Boulet, R., Aravena, R., Rosolen, V., Gouveia, S.E.M., Ribeiro, A.S., Lamotte, M., 2001. Origin and dynamics of soil organic matter and vegetation changes during the Holocene in a forest-savanna transition zone, Brazilian Amazon region. *The Holocene* 11, 283–287.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed analysis. *AAPG Bull.* 70, 318–329.
- Piccolo, A., 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science* 166, 810–832.
- Piccolo, A., Mbagwub, J.S.C., 1999. Role of Hydrophobic Components of Soil Organic Matter in Soil Aggregate Stability. *Soil Science Society of America Journal* 63, 1801–1810.
- Pirie, A., Singh, B., Islam, K., 2005. Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil prosperities. *Australian Journal of Soil Research* 713–721.
- Plante, A.F., Fernández, J.M., Haddix, M.L., Steinweg, J.M., Conant, R.T., 2011. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 1051–1058.
- Plante, A.F., Fernández, J.M., Leifeld, J., 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* 153, 1–10.
- Poot, A., Quik, J.T.K., Veld, H., Koelmans, A., 2009. Quantification methods of Black Carbon: comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of chromatography. A* 1216, 613–22.
- Power, J.F., Myers, R.J.K., 1989. The maintenance or improvement of farming systems in North America and Australia. In: Stewart, J.W.B. (Ed.), *Soil Quality in Semi-Arid Agriculture*. Proc. Int. Conf. sponsored by the Canadian International Development Agency, Saskatchewan Inst. of Pedology 273–292.
- Preston, C.M., 1996. Application of NMr to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Science* 161, 144–166.
- Preston, C.M., Schmidt, M.W.I., 2006. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. *Biogeosciences* 3, 397–420.
- Qiu, J., Liu, D.B., Chen, P., Lu, X.J., 2012. Advances in Research on Adsorption Characteristics of Alkylammonium in Montmorillonite Inter-Layer Space. *Advanced Materials Research* 454, 3–6.
- R Development Core Team, 2008. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria, URL <http://www.R-project.org>.
- Raes, J., Bork, P., 2008. Molecular eco-systems biology: towards an understanding of community function. *Nature Reviews Microbiology* 6, 693–699.
- Rasse, D.P., Rumpel, C., Dignac, M.F., 2005. Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific stabilisation. *Plant and Soil* 269, 341–356.

- Reeves III, J.B., Follett, R.F., McCarthy, G.W., Kimble, J.M., 2006. Can near- or mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy be used to determine soil carbon pools? *Communication In Soil Science and Plant Analysis* 37, 2307–2325.
- Reeves, J.B., 2010. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? *Geoderma* 158, 3–14.
- Reicosky, D.C., Dugas, W.A., Torbert, H.A., 1997. Tillage-induced soil carbon dioxide loss from different cropping systems. 41, 105–118.
- Robinson, D.A., Hockley, N., Dominati, E., Lebron, I., Scow, K.M., Reynolds, B., Emmett, B.A., Keith, A.M., Jonge, L.W. de, Schjønnin, P., Moldrup, P., Jones, S.B., Tuller, M., 2012. Natural Capital, Ecosystem Services, and Soil Change: Why Soil Science Must Embrace an Ecosystems Approach. *Vadose Zone Journal*. *Vadose Zone Journal* 11.
- Robinson, D.A., Lebron, L., Vereecken, H., 2009. On the definition of the natural capital of soils: A framework for description, evaluation and monitoring. *Soil Science Society American Journal* 73, 1904–1911.
- Rulli, M.C., Savioli, A., D’Odorico, P., 2013. Global land and water grabbing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* doi: 10.10.
- Saenger, A., Cecillon, L., Poulencard, J., Bureau, F., De Daniéli, S., Brun, J.-J., n.d. Comparing physical fractionation with Rock-Eval pyrolysis to survey carbon pools of mountain soils.
- Saenger, A., Cécillon, L., Sebag, D., Brun, J.J., 2013. Soil organic carbon quantity, chemistry, and thermal stability in a mountainous landscape: A Rock-Eval pyrolysis survey. *Organic Geochemistry* 54, 101–114.
- Schaumann, G.E., 2006a. Soil organic matter beyond molecular structure. Part II: Amorphous nature and physical aging. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169, 157–167.
- Schaumann, G.E., 2006b. Soil organic matter beyond molecular structure. Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169, 145–156.
- Schmidt, M.W., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 777–793.
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I. a, Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D. a C., Nannipieri, P., Rasse, D.P., Weiner, S., Trumbore, S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49–56.
- Schmidt, S.K., Costello, E.K., Nemergut, D.R., Cleveland, C.C., Reed, S.C., Weintraub, M.N., 2007. Biogeochemical consequences of rapid microbial turnover and seasonal succession in soil. *Ecology* 88, 1379–1385.
- Schnitzer, M., 1986. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In P.M. Huang and M. Schnitzer (Ed.) *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. SSSA Spec. Publ. 17. SSSA, Madison, WI. 77– 101.

- Schnitzer, M., 2001. The in situ analysis of organic matter in soils. *Canadian Journal of Soil Science* 249–254.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, inc., New York. 327 p.
- Schnitzer, M., Kodoma, M., 1992. Interactions between organic and inorganics components in particle-size fractions separated from four soils. *Soil Science Society of America Journal* 56, 1099–1105.
- Schnitzer, M., Ripmeester, J., Kodama, H., 1988. Characterization of the organic-matter associated with a soil clay. *Soil Science* 145, 448–454.
- Schoning, I., Knicker, H., Kogelknabner, I., 2005. Intimate association between O/N-alkyl carbon and iron oxides in clay fractions of forest soils. *Organic Geochemistry* 36, 1378–1390.
- Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T., 2006. Surface and interface chemistry of clay minerals. Chapter 3 in “*Handbook of Clay Science I in Series “Developments in Clay Science”* Eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, Elsevier Science LTD.” 87–112.
- Schulten, H.-R., Leinweber, P., 1996. Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modelling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 38, 1–53.
- Schwenke, G., 2004. Soil organic matter, biological activity, and productivity: myths and realities. In: *Soil Biology in Agriculture* (Eds R. Lines Kelly). DPI NSW.
- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, A., 2006. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by “Rock-Eval pyrolysis”: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57, 344–355.
- Sebastià, M.-T., Puig, L., 2008. Complex vegetation responses to soil disturbances in mountain grassland. *Plant ecology* 199, 77–88.
- Sherman Hsu, C.P., 2000. Infrared Spectroscopy. In: Settle, F.A. (Ed.) *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall PTR Upper Saddle River, NJ 247–283.
- Simpson, A.J., Simpson, M.J., Kingery, W.L., Lefebvre, B. a, Moser, A., Williams, A.J., Kvasa, M., Kelleher, B.P., 2006. The application of ¹H high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay-organic associations in natural and synthetic complexes. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 22, 4498–503.
- Simpson, A.J., Simpson, M.J., Smith, E., Kelleher, B.P., 2007. Microbially derived inputs to soil organic matter: are current estimates too low? *Environmental Science and Technology* 41, 8070–8076.
- Six, J., Bossuyt, H., Degryze, S., Deneff, K., 2004. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research* 79, 7–31.
- Six, J., Conant, R.T., Paul, E.A., Paustian, K., 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* 241, 155–176.

- Six, J., Elliott, E.T., Paustian, K., Doran, J.W., 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Science Society American Journal* 62, 1367–1377.
- Six, J., Frey, S.D., Thiet, R.K., Batten, K.M., 2006. Bacterial and Fungal Contributions to Carbon Sequestration in Agroecosystems. *Soil Science Society of America Journal* 70, 555.
- Sjögersten-Turner, S., Alewell, C., Cécillon, L., Hagedorn, F., Jandl, R., Leifeld, J., Martinsen, V., Schindlbacher, A., Sebastià, M.-T., Van Miegroet, H., 2011. Mountain soils in a changing climate; vulnerability of carbon stocks and ecosystem feedbacks. in: *Soil carbon in sensitive European ecosystems. From science to land management*. Ed. Jandl, R. (et al.), Wiley-Blackwell. Oxford 118–148.
- Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B., 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: Mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65–105.
- Sollins, P., Swanston, C., Kleber, M., Filley, T., Kramer, M., Crow, S., Caldwell, B.A., Lajtha, K., Bowden, R., 2006. Organic C and N stabilization in a forest soil: evidence from sequential density fractionation. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 3313–3324.
- Solomon, D., Lehmann, J., Kinyangi, J., Amelung, W., Lobe, I., Pell, A., Riha, S., Ngoze, S., Verchot, L., Mbugua, D., Skjemstad, J., Schafer, T., 2007. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems. *Global Change Biology* 13, 511–530.
- Solomon, D., Lehmann, J., Kinyangi, J., Liang, B., Schafer, T., 2005. Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society of America Journal* 69, 107–119.
- Soto, G., 2009. Statut organique des sols en milieu aride: étude de la région de Coquimbo (Chili). PhD.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York. 443 p.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd ed. New York: Wiley. 496 p.
- Sutton, R., Sposito, G., 2005. Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science and Technology* 39, 9009–9015.
- Swanston, C.W., Caldwell, B.A., Homann, P.S., Ganio, L., Sollins, P., 2002. Carbon dynamics during a long-term incubation of separate and recombined density fractions from seven forest soils. *Soil Biology & Biochemistry* 34, 1121–1130.
- Tasser, E., Tappeiner, U., Cernusca, A., 2005. Ecological effects of land use changes in the European Alps. In: Huber UM, Bugmann H, Reasoner MA, editors. *Global Change and Mountain Regions: An Overview of Current Knowledge*. Dordrecht, The Netherlands: Springer 413–425.
- Tate, R.L., 2000. *Soil microbiology*. Chichester: Wiley & Sons.

- Tisdall, J.M., Oades, J.M., 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33, 141–163.
- Torn, M.S., Swanston, C.W., Castanha, C., Trumbore, S.E., 2009. Storage and Turnover of Organic Matter in Soil. In: *Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental System*. (eds N. Senesi, B. Xing and P. M. Huang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 215–269.
- Trompowsky, P.M., De Melo Benites, V., Eموke Madari, B., Santos Pimenta, A., Hockaday, W.C., Hatcher, P.G., 2005. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. *Organic Geochemistry* 36, 1480–1489.
- Trumbore, S., 2009. Radiocarbon and Soil Carbon Dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 37, 47–66.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* 38, 719–833.
- Velasquez, E., Lavelle, P., Amezcua, E., Barrios, E., Andrade, M., 2007. GISQ, a multifunctional indicator of soil quality. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 3066–3080.
- Vertès, F., Simon, J.C., Laurent, F., Besnard, A., 2007. Prairies et qualité de l'eau. Evaluation des risques de lixiviation d'azote et optimisation des pratiques. *Fourrages* 192, 423–440.
- Violante, A., Gianfreda, L., 2000. Role of biomolecules in the formation and reactivity towards organics and plant nutrients of variable-charge minerals and organo-mineral complexes in soil. In: *Bollag, J.-M., Stotzky, G. (Eds.). Soil Biochemistry* 10, 207–270.
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., Skjemstad, J.O., 2006. Visible, nearinfrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131, 59–75.
- Véron, F., Bornard, A., Bernard Brunet, C., Bernard Brunet, J., Favier, G., Dorée, A., 2004. Dynamiques respectives des pelouses et de la pinède de Pins à crochets (*Pinus uncinata* Miler ex Mirbel in Buffon) sous l'influence du pâturage ovin. Conséquences pour la gestion de la biodiversité dans la réserve naturelle des Hauts-Plateaux du Vercors. Rapport d'étude MEED/Irstea (Cemagref) 157 p.
- Wagai, R., Mayer, L.M., Kitayama, K., Knicker, H., 2008. Climate and parent material control on soil organic matter storage, dynamics, and partitioning into physical fractions in undisturbed tropical forest soils. *Geoderma* 147, 23–33.
- Waldrop, M.P., Zak, D.R., 2006. Response of oxidative enzyme activities to nitrogen deposition affects soil concentrations of dissolved organic carbon. *Ecosystems* 9, 921 – 933.
- Wardle, D., 1992. A comparative assessment of factors which influence microbial biomass carbon and nitrogen levels in soil. *Biological Reviews* 67, 321–358.
- Waring, S.A., Bremner, J.M., 1964. Ammonium production in soil under waterlogged conditions as an index of nitrogen availability. *Nature* 201, 951–952.

- Warkentin, B.P., 1995. The changing concept of soil quality. *Journal of Soil and Water Conservation* 50, 226–228.
- Wershaw, R.L., 1999. Molecular aggregation of humic substances. *Soil Science* 164, 803–813.
- Wershaw, R.L., Leenheer, J.A., Kennedy, K.R., Noyes, T.I., 1996. Use of ¹³C NMR and FTIR for elucidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting: Early stage leaf degradation. *Soil Science* 161, 667–679.
- Wershaw, R.L., Leenheer, J.A., Sperline, R.P., Song, Y., Noll, L.A., Melvin, R.L., Rigatti, G.P., 1995. Mechanisms of formation of humus coatings on mineral surfaces 3. Composition of adsorbed organic acids from compost leachate on alumina. *Colloids Surface* 96, 93–104.
- Williams, P., Norris, K. (Eds.), 2001. *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, 2nd Edition. Amer. Assoc. of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, MN.
- Wolters, V., 2000. Invertebrate control of soil organic matter stability. *Biology and Fertility of Soils* 31, 1–19.
- Young, I.M., Crawford, J.W., 2004. Interactions and Self-Organization in the Soil-Microbe Complex. *Interactions and Self-Organization in the Soil-Microbe Complex* 304 (no. 5, 1634–1637).
- Zak, D.R., Holmes, W.E., Peacock, A.D., Tilman, D., 2003. Plant diversity, soil microbial communities, and ecosystem function: Are there any links? *84*, 2042–2050.
- Zang, X., Van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. *Organic Geochemistry* 31, 679–695.
- Zinger, L., 2009. Variations spatio-temporelles de la microflore des sols alpins. Thèse Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Résumé

Les sols de montagne représentent d'importants réservoirs de carbone (C) potentiellement vulnérables aux changements climatiques et changements d'usage qui les affectent de manière amplifiée. Or la grande variabilité de ces milieux, leur faible accessibilité ainsi que le manque d'outils de mesure appropriés limitent nos connaissances qui restent aujourd'hui très fragmentaires en ce qui concerne les stocks, la chimie et la réactivité du carbone organique des sols (COS). Ces informations sont pourtant nécessaires pour appréhender l'évolution de ces sols et de leur C dans ce contexte de changements globaux. Les objectifs de ce travail de thèse étaient (i) d'accéder à une meilleure compréhension de la nature, de la stabilité et de la vulnérabilité du COS dans une mosaïque d'écosystèmes des Préalpes calcaires (massif du Vercors), (ii) de rechercher des outils de caractérisation rapides et fiables adaptés à l'étude et au suivi du COS à l'échelle du paysage, et enfin (iii) de proposer des indices pour l'évaluation et le suivi de la qualité des sols en milieu de montagne. Dans un premier temps, nous avons testé l'application de la pyrolyse Rock-Eval pour l'étude du COS à grande échelle sur un ensemble d'unités écosystémiques. Nous avons ensuite comparé la pyrolyse Rock-Eval à deux techniques classiques d'étude de la matière organique du sol (MOS) : le fractionnement granulodensimétrique de la MOS et la spectroscopie moyen infrarouge. Ces approches analytiques couplées nous ont permis de quantifier les stocks de C à l'échelle de la zone d'étude et d'expliquer la stabilité et la vulnérabilité du COS sous des angles variés. Les facteurs responsables des patrons observés dans les différentes unités écosystémiques sont discutés. Ce travail a également confirmé la pertinence de l'outil Rock-Eval pour répondre aux objectifs fixés. Parallèlement, des approches biologiques nous ont permis d'évaluer l'importance de la composante microbienne dans ces sols. Enfin, des indices évaluant le statut organique des sols (stockage de COS, fertilité des sols, vulnérabilité du COS) sont proposés pour constituer des outils de gestion et d'aide à la décision.

Mots clés : Sols de montagne ; Carbone organique du sol (COS) ; Stabilité du COS ; Vulnérabilité du COS ; Pyrolyse Rock-Eval ; Fractionnement granulodensimétrique de la matière organique ; Spectroscopie infrarouge ; Indices de qualité du sol.

Abstract

Mountain soils are major reservoirs of carbon (C), potentially vulnerable to climate and land use changes that affect them significantly. However, the great variability of these soils, their limited accessibility and the lack of appropriate measurement tools restrict our knowledge. Today, our comprehension of the biogeochemistry of mountain soils remains very incomplete regarding stocks, chemistry and reactivity of soil organic carbon (SOC). Yet this information is necessary to understand the evolution of soil carbon in the current context of global change. The objectives of this work were (i) to gain a better understanding of the nature, stability and vulnerability of SOC in a mosaic of ecosystems in a calcareous massif in the Alps (Vercors massif), (ii) to search for fast and reliable characterization tools, suitable for the study and monitoring of COS at the landscape scale, and (iii) to propose indicators for the assessment and monitoring of soil quality in mountain regions. As a first step, we tested the application of Rock-Eval pyrolysis for the study of COS at large-scale on a set of ecosystem units. Then, we compared the Rock-Eval approach to two conventional techniques for soil organic matter (SOM) study: the particle-size fractionation of SOM, and the mid-infrared spectroscopy. These coupled analytical approaches allowed us to quantify C stocks across the study area, and explain the stability and the vulnerability of COS at various angles. Factors responsible for the patterns observed in the different eco-units are discussed. This work also confirmed the relevance of the Rock-Eval tool to achieve our previous objectives. Biological approaches allowed us to assess the significance of microbial pool in these soils. Finally, indices assessing the status of SOM (SOC storage, soil fertility, vulnerability COS) were proposed and constituted interesting management tools for decision-makers.

Keywords: Mountain soil, Soil organic carbon (SOC); SOC Stability; SOC Vulnerability; Rock-Eval pyrolysis, SOM particle-size fractionation; Infrared Spectroscopy; Soil quality index.

