



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Lorraine

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Laboratoire Sols et Environnement UMR 1120 UL-INRA

Thèse

présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences agronomiques

Mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante-biochar

par Frédéric Rees

Soutenue le 10 décembre 2014

Composition du jury :

Samuel ABIVEN , Assistant Professeur, Université de Zurich (UZH)	examineur
Laurence DENAIX , Directrice de Recherche, INRA (ISPA)	rapporteur
Francis DOUAY , Professeur, ISA (LGCGE)	examineur
Jean-Louis MOREL , Professeur, Université de Lorraine (LSE)	directeur
Cornelia RUMPEL , Directrice de Recherche, CNRS (IEES)	rapporteur
Marie-Odile SIMONNOT , Professeur, Université de Lorraine (LRGP)	invité
Thibault STERCKEMAN , Ingénieur de Recherche, INRA (LSE)	invité

Avant-propos

Avant toute chose, je souhaite remercier ici les organismes à l'origine du financement de ces travaux de thèse, à savoir la **Région Lorraine** et le **Fonds Européen de Développement Régional**. Ma gratitude va également aux deux rapporteurs et aux autres **membres du jury** de thèse qui m'ont fait part de leur commentaires et m'ont ainsi permis d'améliorer la clarté de ce document.



A l'instar d'un petit fragment de biochar qui ne peut s'envisager qu'entouré de belles particules de sol, le travail d'un doctorant ne peut être considéré isolément, car il s'appuie pour exister sur **un ensemble de personnes qui, de près ou de loin, apportent aide, inspiration, ou réconfort**. Je souhaite donc profiter de ces premières pages pour leur témoigner ma plus profonde reconnaissance.



Je souhaite tout d'abord remercier celui par qui tout a été rendu possible, celui qui dès le début m'a témoigné sa confiance et a suscité en moi cette envie de recherche : mon directeur de thèse, **Jean Louis Morel**. Nos tout premiers échanges, par mails interposés, m'avaient fait entrevoir ses grandes qualités. Il était à l'écoute, il a levé mes doutes. Les missions qu'il m'avait confiées dès le début m'amènèrent à réviser les idées préconçues que je pouvais avoir sur la recherche alors, et me firent voir ainsi que sous le vert est l'or. Une thèse juste en duo ? J'acceptai illico. Plus que tous les conseils et autres encouragements, prodigués avec soin, toujours au bon moment, plus que nos discussions, sur la science et la vie, qui nous ont rapprochés en réunion aussi, c'est cet enthousiasme, constant et répété, cet appétit de science que j'ai le plus aimé. Même si mon scepticisme et mes longues phrases perdurent, il a su m'amener à leur mener vie dure. Il reste un guide, un modèle, un mentor. Un capitaine qu'on suit - et un personnage fort ! Car dans mon film aussi, il s'est prêté au jeu, et j'espère de tout cœur pouvoir un jour heureux montrer au grand public, et sur un grand écran, le souffle qu'il inspire à tous ses doctorants !



J'aimerais également remercier les trois autres personnes avec qui j'ai eu directement la chance de pouvoir discuter de mes divers résultats : **Marie-Odile Simonnot**, qui, bien que souvent perplexe devant la complexité du dispositif en colonnes, m'a apporté son soutien, sa rigueur et ses éclairages ; **Thibault Sterckeman**, avec lequel j'ai pris plaisir à examiner de nombreuses hypothèses et dont j'apprécie grandement la vision et le positionnement éthique ; et **Françoise Watteau**, qui m'a guidé pas à pas dans le monde de l'infiniment petit, quitte à subir des heures au MET à observer des "vacheries" !

Je souhaite remercier les personnes qui, sans doute pour leur malheur, m'ont subi comme encadrant de stage : **Noémie Vautrin**, **Leslie Gegout** et **Cyril Germain** - vos efforts n'ont pas été vains, feuillettez le résultat ! Merci aux doctorants (et à leurs encadrants) des autres laboratoires avec qui j'ai pu collaborer : **Adrien Dhyevre** - c'est à son contact spontané un beau jour en congrès que je dois un chapitre - et **Yann Le Brech**, maître pyrolyseur. Je remercie aussi les personnes des autres laboratoires qui m'ont prêté leur assistance et leurs compétences : **Céline Caillet**, **Angelina**

Razafitianamaharavo, Odile Barrès, Isabelle Bihannic, Lise Salsi, Aurélien Renard, Martine Mallet, Claude Gallois et surtout **Sandrine Mathieu**, avec qui j'ai eu de mémorables fous rires devant les observations de dragons, aliens et autres créatures qui frémissent à la surface du biochar !

Merci à tous les gens du **consortium du projet LORVER** qui m'ont adressé leurs remarques au fil des discussions et ont supporté sans broncher la récurrence du biochar au cours des réunions. Un merci tout particulier à **Sophie Guimont**, qui a hérité du flambeau au démarrage du projet et combat vaillamment les obstacles risquant de l'entraver. Merci à l'équipe de **Progepi** et à celle d'**UGT**, auprès desquelles j'ai grandement appris et grâce auxquelles j'ai pu mûrir mon désir de démarrer cette thèse.

J'ai aussi eu la chance ces trois dernières années de côtoyer d'autres chercheurs européens férus de biochar, dans le cadre de l'**action COST TD1107**. Je tiens donc à remercier cette action pour avoir financé ma participation à de nombreux déplacements et évènements et avoir permis de fructueux échanges. Merci en particulier à **Bruno Glaser, Frank Verheijen, Ana Bastos, Claudia Kamman** et **Hans Peter Schmidt**. Je tiens aussi à chaleureusement remercier **Luke Beesley** qui m'a accueilli en Ecosse trois semaines durant et avec lequel j'ai pris un grand plaisir à monter des colonnes, écumer des pubs et poser poliment ma veste ! Merci aussi aux doctorants que j'ai pu (re)croiser dans ce cadre, en particulier **Aline Peregrina Puga, Helis Rossner** et **Wolfram Buss**. Merci également à **David Houben**, dont j'ai pu apprécier la chaleureuse compagnie à Eurosoil, l'accent chantant et les échantillons de biochars exotiques !



Je remercie aussi mes différents collègues du **Laboratoire Sols et Environnement**, les plus filmogéniques comme les plus timides, et en particulier son directeur **Christophe Schwartz**, qui m'a assuré un cadre sûr pendant et après la thèse, **Stéphanie Ouvrard**, mon ancienne tutrice de stage, qui m'a transmis un peu de sa science des mesures rigoureuses, ainsi que **Catherine Sirguy** pour m'avoir montré les affres de l'ancienne ICP. Merci aussi à **Apolline Auclerc**, l'éternelle contrepétriste biocharophile, à **Sophie Leguédois**, à **Geoffroy Séré**, à **Emile Bénizri** et à tous ceux qui, à un moment ou à un autre, m'ont donné une astuce. Merci aussi aux Microhumussiens, en particulier **Gaylord Machinet** et **Maxime Maire**, pour les petits coups de pince occasionnels.

Je tiens surtout à remercier toute l'équipe technique du laboratoire sans qui rien ne serait possible : **Alain Rakoto**, pour sa logistique informatique, sa veille sécuritaire et notre aventure en Suisse à la recherche de biochar noir, qui m'a valu une utile remise à niveau de conduite et lui a coûté un point ; **Adeline Bouchard**, qui assure avec endurance la qualité de nos recherches ; **Romain Goudon**, le stoïque roi de l'ICP, du broyage et du DigiPrep ; **Stéphane Colin**, qui m'a souvent apporté son sens pratique lorsqu'il me faisait défaut et a risqué ses doigts en sciant mes rondelles ; **Jean-Claude Bégin**, l'âme mince du litholamellage. Comment ne pas remercier également **Lucas Charrois**, qui, dans mes années UGT, s'acharnait à me faire découvrir Gainsbourg et les Pink Floyd et qui ensuite a découvert avec les autres techniciens du GISFI qui se sont succédés - **Cindy Messana, Rémi Baldo** et **Mélanie Malacarne** - le bonheur de broyer du biochar, de transplanter des hyperaccumulateurs et de récolter mes percolats ! Merci aussi à **Noele Raoult**, ce trait d'union charmant, qui a rendu tout cela possible et m'a accompagné auparavant dans mes tâtonnements scientifiques et commerciaux ! Merci à nos gestionnaires d'unité au LSE, qui ont accompagné mes missions et mes commandes toujours sans sourciller : **Séverine Bonenberger, Sylvia Lhuilier** et **Laetitia Despouy**.

Je voudrais aussi remercier tous les doctorants, stagiaires et autre énergumènes que j'ai pu rencontrer pendant mes années de thèse au LSE. D'abord les anciens, qui m'ont transmis la flamme, en particulier **Benjamin Pey**, **David Coinchelin**, **Fabien Laurent** et **Sophie Raous**. Dans les plus récemment diplômés, merci aussi à **Jean-Marc Custos**, à **Lucie Lovy**, la seule franc-comtoise à avoir jamais réussi à me faire commettre un gâteau aux pois chiches, à **Audrey Pernot** pour nos anniversaires fêtés à l'unisson, à l'espiègle **Sarah Rokia** et à mon gros pâté **Cédric Gonneau**. Et comment ne pas remercier l'incontournable **Hermine Huot**, mon ancienne voisine de TD4, "faite du même bois", pétrie des mêmes doutes, avec laquelle j'ai pu passer bon nombre d'heures tardives à veiller sur des colonnes, surveiller l'ICP ou régler la pression des presses à membrane. Enumérer les services qu'elle m'a rendus doublerait sans doute le volume de ce document, je louerai donc simplement sa gentillesse, aussi insondable que le spolisme d'un bassin de décantation sidérurgique.

Parmi les doctorants actuels ou fraîchement diplômés, je voudrais remercier **Ryad Bouzouidja**, le roi des boureks, et **Sophie Joimel**, la princesse des perles, pour leur entrain quotidien. Merci aussi à **Marie Rue**, chef d'orchestre toujours pleine de surprises, pour les partitions jouées ensemble et celles encore à venir. Merci à **Robin Dagois**, le bon Dagois Robert, pour son sourire constant, sa légèreté qui porte, ses petits pots de moutarde et sa vaillante twingo ! Merci d'avoir croisé le fer du badminton, échangé des tirs de ping-pong, couru le marathon du RU et accompagné mes folies cinéphiles. Enfin, merci à **Joan Dupuy**, ma jumelle Jojo, ma compagne de bureau, mon partenaire docteur, soutien indéfectible durant ces trois années, généreuse hôte, increvable cuisinière, amie des bêtes et des Alsaciens, "toutefois" éternellement fidèle à ses racines béarnaises ! Merci à tous les autres jeunes apprentis-chercheurs dont j'ai aussi croisé la route, avec en vrac **Dimitri** l'aquariophile, **Quentin** l'escargophile, **Ivan** le francophile, **Pierre** l'abominable homme-messin, **Bô** l'admirable homme de tact, **Ali** l'increvable homme-manip, **Yannick** l'incurable « moinsss » chronique, et **Marie-Laure** l'adorable maladroite. J'adresse enfin un bon courage aux stagiaires actuels, qui ne manquent pas de mordant et qui je n'en doute pas finiront tous en thèse !



Merci aux "Progepistes" qui m'ont régulièrement aidé à aérer l'esprit à coups de fortes bières, de savoureux kébabs ou de week-ends-voyage, en particulier **Guillaume**, **Isabelle**, **Cosette** et **Anthony**. Merci aux amis fidèles, qui, malgré les années, restent toujours présents : **Timothée**, **Jean**, **François**, **Zabou**, **Nono**, **Florence** et **Lisa**.

Merci à toute **ma famille** pour m'avoir mené et soutenu jusque-là, en particulier à **ma mère**, **mon père**, **ma sœur** et **mon grand-père**. C'est promis, je donnerai des nouvelles plus souvent dorénavant !



Et merci à vous, **vaoureux lecteur**, pour le courage et le bon sens qui vous animent à l'approche de cette âpre lecture, qui, je l'espère, vous captivera jusqu'à la dernière page d'annexes !

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	3
SOMMAIRE	7
LISTE DES ABREVIATIONS	20
INTRODUCTION GENERALE	21
<u>PARTIE A : ETAT DE L'ART, ANALYSES ET MATERIELS UTILISES</u>	<u>23</u>
CHAPITRE A-1 : LE BIOCHAR DANS LA REMEDIATION DES SOLS CONTAMINES PAR LES METAUX	24
1 Introduction	24
2 Etat de l'art	25
2.1 <i>Mobilité des métaux dans les sols contaminés</i>	25
2.2 <i>Le biochar, un amendement des sols innovant</i>	26
2.3 <i>Dynamique des métaux dans les sols amendés au biochar</i>	31
2.4 <i>Conclusion de l'état de l'art</i>	34
3 Démarche de la thèse	35
3.1 <i>Contexte</i>	35
3.2 <i>Objectifs de la thèse</i>	37
CHAPITRE A-2 : SOLS, MATERIEL ET ANALYSES	39
1 Introduction	39
2 Sols contaminés A, B et C	40
2.1 <i>Origine des sols contaminés A, B et C</i>	40
2.2 <i>Caractéristiques physiques</i>	40
2.3 <i>Paramètres agronomiques</i>	40
2.4 <i>Représentativité des sols contaminés considérés</i>	43
3 Produits chimiques	44
4 Semences	44
5 Analyses	45
5.1 <i>Mesures sur solutions aqueuses</i>	45
5.2 <i>Mesures sur matériau solide</i>	46
5.3 <i>Mesures sur échantillons de végétaux</i>	46
CHAPITRE A-3 : CARACTERISATION ET CHOIX DES BIOCHARS	49
1 Introduction	49
2 Matériel et méthodes	50
2.1 <i>Origine des biochars testés</i>	50
2.2 <i>Caractérisation physico-chimiques du biochar 1</i>	51
2.3 <i>Distinctions de groupes morphologiques</i>	52
3 Résultats	54
3.1 <i>Caractérisation physico-chimiques du biochar 1</i>	54
3.2 <i>Propriétés de différents groupes morphologiques</i>	58
4 Discussion	69
4.1 <i>Représentativité du biochar 1</i>	69
4.2 <i>Caractéristiques du biochar 1</i>	70
5 Conclusion	71

PARTIE B : MOBILITE DES METAUX DANS LES SOLS AMENDES AU BIOCHAR 73

CHAPITRE B-1 : IMMOBILISATION DES METAUX EN SOLUTION AU CONTACT DU BIOCHAR	75
1 Introduction	75
2 Matériel et méthodes	76
2.1 <i>Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le biochar</i>	76
2.2 <i>Equilibre de sorption et de désorption des métaux sur le biochar</i>	77
2.3 <i>Caractérisation des biochars après sorption</i>	79
3 Résultats	80
3.1 <i>Cinétique de sorption des métaux lourds sur le biochar</i>	80
3.2 <i>Equilibre de sorption et de désorption des métaux sur le biochar</i>	83
3.3 <i>Caractérisation des biochars après sorption</i>	88
4 Discussion	100
4.1 <i>Limitation cinétique par diffusion intraparticulaire</i>	100
4.2 <i>Rôle des phases minérales du biochar dans l'immobilisation des métaux</i>	100
4.3 <i>Mécanismes secondaires affectant la sorption des métaux</i>	101
5 Conclusion	102
CHAPITRE B-2 : MOBILITE DES METAUX DANS LES SOLS AMENDES AU BIOCHAR	105
1 Introduction	105
2 Matériel et méthodes	107
2.1 <i>Extraction des métaux en batch</i>	107
2.2 <i>Essais de lixiviation des métaux en colonnes</i>	107
2.3 <i>Observations microscopiques de charbons présent dans le sol A</i>	115
3 Résultats	116
3.1 <i>Extraction des métaux en réacteurs batch</i>	116
3.2 <i>Lixiviation des métaux en colonnes</i>	117
4 Discussion	126
4.1 <i>Rôle de l'augmentation du pH des sols</i>	126
4.2 <i>Effets directs et indirects du biochar sur la mobilité des métaux</i>	126
4.3 <i>Intérêts et limites du protocole de lixiviation à double colonnes en boucle</i>	128
5 Conclusion	129
CHAPITRE B-3 : AUGMENTATION DU PH DES SOLS AMENDES ET EFFETS DU BIOCHAR A LONG-TERME	131
1 Introduction	131
2 Matériel et méthodes	132
2.1 <i>Régulation du pH par le biochar</i>	132
2.2 <i>Evaluation des effets à long-terme du biochar sur la mobilité des métaux</i>	132
3 Résultats	135
3.1 <i>Caractérisation du pouvoir tampon du biochar</i>	135
3.2 <i>Caractéristiques des sols échantillonnés en Grèce et dans les Vosges</i>	138
4 Discussion	139
4.1 <i>Mécanismes d'évolution du pH au contact du biochar</i>	139
4.2 <i>Effets à long-terme du biochar sur la mobilité des éléments dans les sols</i>	141
4.3 <i>Durabilité de l'effet du biochar dans les sols</i>	142
5 Conclusion	143

PARTIE C : TRANSFERT DES METAUX VERS LA PLANTE DANS LES SOLS

AMENDES AU BIOCHAR

145

CHAPITRE C-1 : TRANSFERT DU METAL VERS LA PLANTE EN PRESENCE DE BIOCHAR	146
1 Introduction	146
2 Matériel et méthodes	147
2.1 Matériel	147
2.2 Essais culturaux	147
2.3 Analyses	148
3 Résultats	150
3.1 Propriétés des sols amendés avant culture	150
3.2 Production de biomasse	151
3.3 Prélèvement des métaux	152
3.4 Prélèvement des nutriments	155
3.5 Solutions de sol	156
3.6 Sol récupéré à la fin des expériences	156
4 Discussion	162
4.1 Origine de l'immobilisation des métaux et des nutriments	162
4.2 Croissance de la plante	162
4.3 Prélèvement des métaux	163
4.4 Implications pour la remédiation des sols	165
5 Conclusion	166
CHAPITRE C-2 : MODIFICATION DU DEVELOPPEMENT RACINAIRE EN PRESENCE DE BIOCHAR	169
1 Introduction	169
2 Matériel et méthodes	170
2.1 Croissance en mini-rhizotrons	170
2.2 Croissance en rhizotrons	172
2.3 Variations spatiales du pH dans la rhizosphère	175
3 Résultats	177
3.1 Croissance en mini-rhizotrons	177
3.2 Croissance en rhizotrons	178
4 Discussion	186
4.1 Prélèvement des métaux et surface racinaire	186
4.2 Influence du biochar sur le développement racinaire	186
5 Conclusion	188
CHAPITRE C-3 : PHYTOTOXICITE DES SOLS CONTAMINES AMENDES AU BIOCHAR	191
1 Introduction	191
2 Matériel et méthodes	192
2.1 Tests de germination sur biochar	192
2.2 Tests de génotoxicité	192
3 Résultats	194
3.1 Tests de germination sur biochar	194
3.2 Tests de génotoxicité sur sols contaminés et biochars	194
4 Discussion	199
5 Conclusion	200

CHAPITRE C-4 : TRANSFERTS DES METAUX DANS LES SYSTEMES SOL-PLANTE-BIOCHAR	201
1 Introduction	201
2 Matériel et méthodes	202
2.1 Matériel	202
2.2 Colonnes lysimétriques	202
2.3 Travaux menés sur les lysimètres	204
3 Résultats	207
3.1 Croissance végétale	207
3.2 Prélèvement par la plante	207
3.3 Caractérisation des sols	208
3.4 Transferts lysimétriques	210
3.5 Bilan du transfert des métaux	213
4 Discussion	214
4.1 Confirmation des effets du biochar à l'échelle du terrain	214
4.2 Transfert des métaux dans le profil de sol	214
4.3 Implications pour la gestion des sols contaminés	215
5 Conclusion	215

DISCUSSION GENERALE **217**

DISCUSSION GENERALE	219
Conséquences théoriques	219
Perspectives de recherche	223
Conséquences pratiques	224
RÉFÉRENCES	227

ANNEXES **237**

1 Annexes du Chapitre A-2	239
1.1 Protocole de minéralisation des biomasses	239
2 Annexes du Chapitre A-3	239
2.1 Tri des particules sous la loupe binoculaire	239
2.2 Comparaison du bois 2 avant et après pyrolyse	241
2.3 Comparaisons des phases minérales présentes sur deux essences avant et après pyrolyse	244
2.4 Observations de rondelles de peuplier contaminé pyrolysé	246
2.5 Morphologie des biochar 3, 4 et 5	249
3 Annexes du Chapitre B-1	251
3.1 Modèles de cinétiques de sorption	251
3.2 Modèles d'équilibre de sorption	252
3.3 Pré-essais de sorption du Ni	255
3.4 Détails des expériences de sorption	263
3.5 Isothermes d'adsorption du Ca et du nitrate	265
3.6 Résultats complémentaires au chapitre B-1	267
4 Annexes du Chapitre B-2	277

4.1	<i>Description du système Äkta Prime</i>	277
4.2	<i>Distribution du temps de séjour et estimation des volumes de pore dans les colonnes</i>	277
4.3	<i>Approximation des quantités échangées par la méthode des trapèzes</i>	280
4.4	<i>Résultats complémentaires du Chapitre B-2</i>	281
5	<i>Annexes du Chapitre B-3</i>	295
6	<i>Annexes du Chapitre C-1</i>	302
6.1	<i>Résultats complémentaires</i>	302
7	<i>Annexes du Chapitre C-2</i>	311
7.1	<i>Résultats complémentaires : essais en mini-rhizotrons</i>	311
7.2	<i>Résultats complémentaires : essais en rhizotrons</i>	312
8	<i>Annexes du Chapitre C-3</i>	317
8.1	<i>Propriétés du sol témoin Lufa 2.2</i>	317
8.2	<i>Résultats complémentaires</i>	317
9	<i>Annexes du Chapitre C-4</i>	321
9.1	<i>Prélèvement in situ des colonnes lysimétriques</i>	321
9.2	<i>Résultats complémentaires du Chapitre C-4</i>	321

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Schéma général du devenir potentiel des métaux dans le système sol-plante-biochar 22

Figure 2 : Formule modèle d'un groupement à 6 noyaux aromatiques typique de résidus de pyrolyse trouvés dans les sols de Terra Preta et les sols de prairie tempérés 27

Figure 3 : Composition moléculaire du carbone organique extractible à l'eau pour différents biochars. Adapté de Lin *et al.* (2012b) 27

Figure 4 : Exemple de l'effet de la température de pyrolyse et de la nature du charbon sur la concentration de Cu, Ni, Cd et Pb résiduelle en solution 32

Figure 5 : Schéma conceptuel du projet LORVER et rôle du biochar dans ce système 36

Figure 6 : Schéma du procédé de pyrolyse Schottdorf, avec description d'un four unitaire de pyrolyse (à gauche) et d'un assemblage de fours en série (à droite) 50

Figure 7 : Distribution volumétrique de taille de particules du biochar 1 tamisé à 500 µm 55

Figure 8 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K sur les particules < 2 mm du biochar 1 .. 55

Figure 9 : Diffractogramme obtenu en DRX pour le biochar 1 58

Figure 10 : Schéma d'une ponctuation aréolée présente sur les trachéides des bois résineux 60

Figure 11 : Description de la structure d'un bois d'épicéa (au centre) et cinq images correspondantes de biochar de bois résineux prises au MEB sur différentes particules. 61

Figure 12 : Description de la coupe d'une aiguille de pin (au centre) et images de biochar de bois résineux associées à des aiguilles prises au MEB. 61

Figure 13 : Description de la structure d'un bois d'épicéa (au centre) et deux images correspondantes de biochar de bois feuillus prises au MEB sur différentes particules. 62

Figure 14 : Images au MEB de cristaux de calcite cubiques retrouvés le long des vaisseaux sur les particules de biochar de bois feuillus ou d'écorce 63

Figure 15 : Images au MET de cristaux de calcite en coupe enchâssés dans les cellules végétales d'une particule de biochar de bois feuillus 63

Figure 16 : Images au MEB de particules de biochar avec une structure cellulaire sans vaisseaux, avec présence de cristaux cubiques de calcite 64

Figure 17 : Images au MEB de deux particules de biochar de bois avec structure en plaque 65

Figure 18 : Image au MET d'une particule de biochar de bois à structure cellulaire en coupe transversale 65

Figure 19 : Images au MEB de particules de bois peu ou pas pyrolysé avec vaisseaux ligneux apparents et différentes phases minérales en surface (calcite ou minéraux silicatés) 66

Figure 20 : Image au MET d'une particule de bois mal pyrolysée en coupe 66

Figure 21 : Images au MEB de trois particules minérales présentes dans le biochar 1, avec Si, Ca, Fe, Al et d'autres éléments. 67

Figure 22 : Schéma des caractéristiques principales du biochar retenu pour les parties B et C 71

Figure 23 : Récapitulatif des principales étapes du protocole d'adsorption/désorption 78

Figure 24 : Evolutions des quantités de Cu et Cd (en haut) et Ni (en bas) sorbé sur le biochar 1 dans la solution à l'équilibre avec une concentration initiale de 10 mg L⁻¹ par métal, en utilisant 2 tailles de particules ($d < 0,2$ mm et $0,2$ mm $< d < 2$ mm) 81

Figure 25 : Evolutions du pH de la suspension de biochar 1 après ajout de Cu et Cd (ci-dessus) et Ni (à droite) avec une concentration initiale de 10 mg L⁻¹ par métal, en utilisant 2 tailles de particules ($d < 0,2$ mm et $0,2$ mm $< d < 2$ mm). 82

Figure 26 : Variations des quantités de Pb et Cu sorbés sur le biochar 1 avec leur concentration en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément (en haut) et multiélément (en bas). 85

Figure 27 : Variations des quantités de Cd et Zn sorbés sur le biochar 1 avec leur concentration en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément (en haut) et multiélément (en bas). 86

Figure 28 : Variations des quantités de Ni sorbé sur le biochar 1 avec leur concentration en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément (en haut) et multiélément (en bas). 87

Figure 29 : Variations des quantités de Pb et Cu sorbés sur le biochar 1 avec la concentration de C_{inorg} en solution à l'équilibre dans $Ca(NO_3)_2$ 0,01M en solution mono-élément.....	89
Figure 30 : Mapping en EDX d'une particule de biochar feuillu ou d'écorce récupérée après sorption en solution multiélément.....	90
Figure 31 : Exemples de cristaux de calcite retrouvés après sorption des métaux en solution multiélément.....	90
Figure 32 : Images au MEB de cubes de calcites contenant Pb, Cu, Cd, ou Zn après sorption en solution multiélément ou monoélément.....	91
Figure 33 : Image au MET et analyses EDX de cristaux de calcite en coupe observés sur deux lames ultra-minces d'une même particule de biochar de bois feuillu ou d'écorce	92
Figure 34 : Image au MEB d'une phase de carbonate de Pb et de Ca après sorption de Pb en solution monoélément sur une particule de biochar de bois feuillu	92
Figure 35 : Image au MEB d'une phase de carbonate de Ca et Zn en présence de Al et Si après sorption de Zn en solution monoélément sur une particule de biochar de bois feuillu	92
Figure 36 : Analyse MEB-EDX des précipités détectés à l'intérieur des aréoles sur les particules de biochar de bois résineux, après sorption du Pb ou du Cd en solution monoélément	93
Figure 37 : Image au MEB de précipités de carbonates de Ca et de Pb repérés dans les orifices de communications entre trachéides sur une particule de biochar résineux récupéré après sorption du Pb en solution monoélément.....	94
Figure 38 : Mapping en EDX d'une particule de biochar résineux récupéré après sorption en solution multiélément.....	94
Figure 39 : Rayons ligneux avec formation d'un précipité de carbonate de Pb et de Ca sur une particule de biochar résineux récupéré après sorption d'une solution monoélément	94
Figure 40 : Précipité de carbonate de Pb et de Ca avec traces de Cu sur les parois d'un vaisseau ligneux résineux de biochar après sorption en solution multiélément	95
Figure 41 : Précipité de carbonate de Pb et de Ca sur les parois d'un vaisseau ligneux résineux de biochar après sorption en solution multiélément	95
Figure 42 : Précipités de carbonate de Pb et de Cu ou de Cd en présence de Ca sur des particules de biochar résineux après sorption en solutions multiéléments.....	96
Figure 43 : Précipités de carbonate de Pb et de Ca repérés dans les ponctuations entre trachéides sur deux particules de bois résineux peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption du Pb.....	97
Figure 44 : Précipité de carbonate de Pb et de Ca avec traces de Cu repéré sur une particule de bois résineux peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption des métaux en solution multiélément	97
Figure 45 : Mapping en EDX d'une particule de bois peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption en solution multiélément, avec plaques de Pb et de Ca visibles	97
Figure 46 : Analyse EDX d'une particule de bois résineux peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption de Zn en solution monoélément.....	97
Figure 47 : Mapping en EDX d'une particule de bois feuillu peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption de Cu en solution monoélément.....	98
Figure 48 : Schéma mécanistique des interactions entre biochar et métaux en solution	102
Figure 49 : Dispositif expérimental de Beesley <i>et al.</i> (2011b), avec mise en série d'une colonne de sol puis d'une colonne de biochar.....	106
Figure 50 : Photographie du dispositif à double colonnes en boucle et schéma détaillé de la circulation	108
Figure 51 : Principales étapes de l'expérience de lixiviation en boucle à double colonnes - Remplissage des colonnes et prélèvement des premiers échantillons	110
Figure 52 : Principales étapes de l'expérience de lixiviation en boucle à double colonnes – Circulation en boucle et prélèvement des échantillons N°i aux trois points du système	111
Figure 53 : Schéma simplifié des essais de lixiviation en boucle à deux colonnes.....	112
Figure 54 : Evolution du pH dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas)	119

Figure 55 : Evolution de la concentration en Cd dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas)	120
Figure 56 : Evolution de la concentration en Pb dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas)	121
Figure 57 : Evolution de la concentration en Zn dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas).	122
Figure 58 : Schéma mécanistique des interactions entre biochar, métaux et particules de sol.....	129
Figure 59 : Montage d'une meule traditionnelle pour produire du charbon de bois	133
Figure 60 : Evolution du pH à l'équilibre à 7 jours suite à l'ajout de HNO ₃ 0,1 M (en bleu) ou de NaOH 0,1 M (en rouge) dans des suspensions de biochar 1 avec Ca(NO ₃) ₂ 0,01M.....	135
Figure 61 : Evolution du pH (en haut) et de la concentration de Ca (en bas) en sortie de la colonne de biochar en fonction du volume de HNO ₃ 1 mM apporté cumulé	137
Figure 62 : Mécanismes de neutralisation de l'acidité de la solution du sol par le biochar	143
Figure 63 : Photographies des cultures de l'expérience 1 (à gauche) et 2 (à droite) avant récolte.....	147
Figure 64 : Variation suivant la dose de biochar de la biomasse aérienne de <i>L. perenne</i> produite à 6 semaines par pot, sur le sol A (à gauche) et B (à droite)	151
Figure 65 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les parties aériennes de <i>L. perenne</i> produites à 6 semaines, sur le sol A (à gauche) et B (à droite).....	153
Figure 66 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les parties aériennes de <i>N. caerulea</i> produites à 9 semaines, sur le sol A (à gauche) et B (à droite)..	154
Figure 67 : Comparaison du pH des sols entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite), à la fin de l'expérience 1.....	156
Figure 68 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans la solution du sol A (à gauche) et B (à droite).....	157
Figure 69 : Variation suivant la dose de biochar du pH (en haut) et des concentrations en Ca (au milieu) et NO ₃ ⁻ (en bas) dans la solution du sol A (à gauche) et B (à droite).....	158
Figure 70 : Comparaison des quantités extractibles de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite).....	159
Figure 71 : Comparaison des quantités extractibles de K (en haut), Mg (au milieu) et Na (en bas) entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite).....	160
Figure 72 : Comparaison des quantités extractibles de Cu (en haut), Ni (au milieu) et P (en bas) entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite).....	161
Figure 73 : Mécanismes d'interactions chimiques entre le sol, le biochar et la plante, conduisant à des effets favorables ou défavorables à la croissance végétale et au prélèvement des métaux.....	166
Figure 74 : Schéma des deux mini-rhizotrons de l'essai N°1.....	170
Figure 75 : Configuration des mini-rhizotrons de l'essai N°2.....	171
Figure 76 : Mini-rhizotrons de l'essai N°1 (à gauche) et N°2 (à droite).....	171
Figure 77 : Schémas des dispositifs en rhizotrons, en profils hétérogènes avec le sol A ou le sol B et en profils homogènes avec le sol B.....	173
Figure 78 : Photographie des rhizotrons installés en chambre de culture	174
Figure 79 : Tentatives de visualisation des variations de pH autour des racines de <i>Z. mays</i> dans le sol B.....	176
Figure 80 : Photographie des deux mini-rhizotrons de l'essai N°.	177
Figure 81 : Evolution du taux de germination global de <i>L. perenne</i> et <i>N. caerulea</i>	180
Figure 82 : Scan du profil d'un rhizotron représentatif de chaque modalité testée	181
Figure 83 : Variations locales du pH sur les profils homogènes de sol A ou B sans biochar (à gauche) ou avec 5 % de biochar (à droite)	184
Figure 84 : Mécanismes d'interaction entre biochar, sol et racines et conséquences sur le prélèvement des métaux	188
Figure 85 : Photographies des pots contenant chacun 4 individus de <i>V. faba</i> après 7 jours d'exposition des racines secondaires	193

Figure 86 : Suivi du taux de germination des graines de <i>L. sativa</i> et de <i>Z. mays</i>	194
Figure 87 : Masses individuelles de tige (en haut) et de racines secondaires (au milieu) et surface des racines secondaires (en bas) développées par <i>V. faba</i> après 7 j d'exposition à différents substrats.	196
Figure 88 : Ratio massique aérien/racinaire (en haut), fréquence de division cellulaire (au milieu) et fréquence de micronoyaux (en bas) développées par <i>V. faba</i> après 7 j d'exposition.....	197
Figure 89 : Concentration de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les racines secondaires de <i>V. faba</i> après 7 j d'exposition	198
Figure 90 : Effets du biochar sur la toxicité des sols contaminés et conséquences pour le développement de la plante	200
Figure 91 : Localisation du site de prélèvement des colonnes lysimétriques contenant le sol C	203
Figure 92 : Schéma d'une station lysimétrique et description du bilan hydrique sur la colonne	203
Figure 93 : Photographies des colonnes de sol C.....	205
Figure 94 : Schéma du lysimètre témoin (à gauche) et du lysimètre amendé (à droite) et schéma du prélèvement d'échantillons de sol suivant le quadrillage préétabli	206
Figure 95 : Surface racinaire volumique mesurée sur le lysimètre témoin et le lysimètre amendé	207
Figure 96 : Concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les parties aériennes de <i>N. caerulea</i> (à gauche) et des adventices (à droite).	209
Figure 97 : Concentrations de Cu (en haut) et Ni (en bas) dans les parties aériennes de <i>N. caerulea</i> (à gauche) et des adventices (à droite).....	210
Figure 98 : Schéma des mécanismes permettant au biochar de contrôler la mobilité des métaux dans le système sol-plante	220
Figure 99 : Exemple d'un portoir avec particules de biochar triées à la loupe, avant observations au MEB	239
Figure 100 : Morphologies apparentes des particules de biochar 1 sous la loupe binoculaire	240
Figure 101 : Cliché prise sous la loupe binoculaire de copeaux de bois avant pyrolyse (à gauche) et du biochar 2 correspondant (à droite).....	241
Figure 102 : Cristaux de calcite observés au MEB sur le bois avant pyrolyse et sur le biochar 2 résultant après pyrolyse.....	241
Figure 103 : Images prises à la loupe binoculaire (1 ^{ère} colonne) et au MEB (2 ^{ème} et 3 ^{ème} colonne) de copeaux de bois avant la pyrolyse ayant conduit au biochar 2.....	243
Figure 104 : Images au MEB de phases de calcite observées sur les cendres de bois avant pyrolyse et après pyrolyse (biochar 2)	243
Figure 105 : Exemple de structures microscopiques semblables entre chêne ou douglas pyrolysé et non pyrolysé.....	245
Figure 106 : Variété des phases minérales sur les particules de bois de chêne avant et après pyrolyse	245
Figure 107 : Exemple de cristaux de calcite similaires trouvés dans les particules de bois de chêne	246
Figure 108 : Localisation des phases de calcite sur le peuplier, avant ou après pyrolyse, dans l'écorce ou la zone de transition bois primaire-moelle.	247
Figure 109 : Exemples de phases de calcite observées au MEB sur le peuplier avant et après pyrolyse.	248
Figure 110 : Clichés de particules du biochar de bois 3 prises sous la loupe binoculaire, avec structure de vaisseaux ligneux reconnaissables	249
Figure 111 : Clichés de particules de biochar 4 prises sous la loupe binoculaire, avec structure ligneuse du miscanthus	249
Figure 112 : Clichés de particules de biochar 5 prises sous la loupe binoculaire, avec structure en grains de café et particules minérales.....	250
Figure 113 : Comparaison du paramètre "Lavage" sur la quantité de Ni adsorbée (M72 : sans lavage, ML72 : avec lavage) et désorbée (DM72 : sans lavage, DML72 : avec lavage) ainsi que sur le pH.....	258
Figure 114 : Comparaison du paramètre "Lavage" sur le carbone dissous mesuré après sorption (M72 ou T72 : sans lavage, ML72 ou TL72 : avec lavage) et désorption (DM72 : sans lavage, DML72 : avec lavage)	258
Figure 115 : Comparaison du paramètre "Durée de pré-équilibre" à 48h (M7j) et à 7 jours (7M7j) sur la quantité de Ni adsorbée et le pH.....	259

Figure 116 : Comparaison du paramètre "Durée de pré-équilibre" à 48h (M7j) et à 7 jours (7M7j) sur le carbone dissous.....	259
Figure 117 : Comparaison du paramètre "Durée de sorption" à 24h (M24), 72h (M72) et 7 jours (M7j) sur la quantité de Ni adsorbée et le pH de la suspension	260
Figure 118 : Comparaison du paramètre "Durée de sorption" à 24h (M24), 72h (M72) et 7 jours (M7j) sur le carbone dissous en solution.....	260
Figure 119 : Comparaison du paramètre "Biocide" sur la quantité de Ni adsorbée et le pH pour la sorption à 72h (M72 : sans biocide, MB72 : avec biocide) et à 7 jours (M7j : sans biocide, MB7j : avec biocide) ainsi que pour la désorption à 7 jours (DM7j : sans biocide, DMB7j : avec biocide)	261
Figure 120 : Comparaison du paramètre "Biocide" sur le carbone dissous pour la sorption à 72h (M72 : sans biocide, MB72 : avec biocide) et à 7 jours (M7j : sans biocide, MB7j : avec biocide) ainsi que pour la désorption à 7 jours (DM7j : sans biocide, DMB7j : avec biocide)	261
Figure 121 : Evolution du pH des suspensions de biochar suivant l'injection d'une solution acidifiée de Ni (échantillons MB72, 7M7j et M24, échelle logarithmique)	262
Figure 122 : Evolution du pH de la suspension au cours du temps suivant l'injection de solutions acides ou basiques sur l'échantillon ML72-2.....	263
Figure 123 : Diagramme de DRX obtenu sur le biochar 1 réduit en poudre après sorption des métaux	267
Figure 124 : Description du système Äkta Prime	277
Figure 125 : Exemple de détermination graphique des paramètres hydrodynamiques d'une colonne.....	278
Figure 126 : Impact de l'approximation mathématique de la méthode des trapèzes pour calculer les quantités d'élément accumulées entre deux prélèvements i et $i+1$	280
Figure 127 : Variation des concentrations de Pb et Cu (en haut), Cd et Ni (au milieu) et Zn (en bas) dans les suspensions à l'équilibre avec le pH.....	281
Figure 128 : Observations au MEB de particules de biochar récupéré en entrée de la colonne C2 associée à la colonne C1 contenant le sol A (essai N°1), avec cristaux de calcite contenant Zn, Mg, Al, Si et P et cristaux de Al/Si ou Fe ne contenant pas de Zn.....	282
Figure 129 : Observations microscopiques de particules de charbon de bois retrouvées dans le sol A, au MEB (en haut) et en coupe au MET (en bas)	283
Figure 130 : Images MEB et analyse EDX de copeaux de charbon de bois retrouvés dans le sol contaminé A..	284
Figure 131 : Variation suivant la dose de biochar de la biomasse aérienne (en haut) et racinaire (en bas) de <i>L. perenne</i> produites à 12 semaines par pot, sur le sol A (à gauche) et B (à droite)	302
Figure 132 : Production de biomasse, de longueur et de surface foliaire et racinaire de <i>L. perenne</i> en fonction du taux d'amendement sur un profil de sol B.....	311
Figure 133 : Surface racinaire de <i>Z. mays</i> , <i>C. sativa</i> et <i>N. caeruleus</i> en fonction du taux d'amendement sur un profil de sol B	311
Figure 134 : Photographies des profils hétérogènes de sol B dans les mini-rhizotrons, avec racines visibles de <i>N. caeruleus</i>	312
Figure 135 : Photographies du prélèvement <i>in situ</i> des colonnes de sol C et des profils ainsi formés	321

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Exemple des variations de propriétés physiques et chimiques d'un biochar en fonction de la biomasse d'origine et de la température de pyrolyse	28
Tableau 2 : Exemple des variations de propriétés physiques et chimiques d'un biochar en fonction de sa température de pyrolyse	29
Tableau 3 : Démarche expérimentale de la thèse et système étudié dans chaque chapitre	38
Tableau 4 : Densité apparente sèche et capacité au champ des sols A, B et C tamisés à 2 mm	40
Tableau 5 : Propriétés des sols A, B et C	41
Tableau 6 : Origine des différents biochars examinés	50
Tableau 7 : Distribution des tailles de particules du biochar 1, tamisé à 2 mm.....	54
Tableau 8 : Surface spécifique de trois fractions granulométriques du biochar 1.....	54
Tableau 9 : Propriétés du biochar 1	56
Tableau 10 : Résultats du comptage des particules du biochar 1	59
Tableau 11 : Proportion d'éléments et spéciation du C à la surface des particules du biochar 1	69
Tableau 12 : Capacités maximales de sorption du biochar 1 (en $\mu\text{mol g}^{-1}$) estimées pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn d'après le modèle de Langmuir.....	84
Tableau 13 : Proportion d'éléments et spéciation du C à la surface des particules du biochar 1 après sorption dans la solution multiélément la plus concentrée	99
Tableau 14 : Programmation des séries de prélèvements d'échantillons du système à double colonne	109
Tableau 15 : Variation du pH et des métaux extractibles sur les suspensions de sol A et B.....	116
Tableau 16 : Comparaison de l'amplitude d'immobilisation des métaux dans les suspensions de sol A et B....	116
Tableau 17 : Capacité maximale de rétention de chaque métal par le biochar (en $\mu\text{mol g}^{-1}$)	124
Tableau 18 : Quantification de l'effet direct (Q_{direct}) et indirect (Q_{indirect}) du biochar sur l'immobilisation des métaux provenant des sols A et B.....	124
Tableau 19 : Propriétés des sols A et B, sans biochar ou avec biochar	150
Tableau 20 : Variation suivant la dose de biochar de la biomasse aérienne et racinaire individuelle, de la surface racinaire et du ratio massique aérien/racinaire de <i>N. caeruleus</i>	152
Tableau 21 : Récapitulatif des essais menés en mini-rhizotrons pour chaque configuration de boîte et espèce végétale.....	171
Tableau 22 : Récapitulatif général des effets du biochar sur la croissance et la mobilité des métaux dans les rhizotrons, en distinguant les plantes, les sols et le type de profil testé	179
Tableau 23 : Modalités de substrat retenues pour les tests de génotoxicité	192
Tableau 24 : Propriétés du sol C du lysimètre témoin et du lysimètre amendé	211
Tableau 25 : Bilan des quantités de métaux présentes dans la couche remaniée de chaque lysimètre	213
Tableau 26 : Protocole de chauffage DigiPrep pour minéralisation de la biomasse.....	239
Tableau 27 : Synthèse des différentes modalités expérimentales et des échantillons associés	256
Tableau 28 : Comparaison de la proportion de Ni désorbé	257
Tableau 29 : Concentrations molaires des solutions métalliques mères de chaque métal et concentrations initiales correspondantes dans les suspensions après injection (solutions filles)	264
Tableau 30 : Préparation des modalités de contrôle des expériences de sorption	264
Tableau 31 : Quantités adsorbées (Q_{ads}) de Ca et de nitrate et variations chimiques associées.....	266
Tableau 32 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g^{-1}) et concentration $C_{\text{éq}}$ à l'équilibre (mol L^{-1}) de Pb.....	268
Tableau 33 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g^{-1}) et concentration $C_{\text{éq}}$ à l'équilibre (mol L^{-1}) de Cu.....	269
Tableau 34 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g^{-1}) et concentration $C_{\text{éq}}$ à l'équilibre (mol L^{-1}) de Cd.....	270
Tableau 35 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g^{-1}) et concentration $C_{\text{éq}}$ à l'équilibre (mol L^{-1}) de Zn.....	271
Tableau 36 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g^{-1}) et concentration $C_{\text{éq}}$ à l'équilibre (mol L^{-1}) de Ni	272
Tableau 37 : Quantité sorbée X_{ads} (mol g^{-1}) et concentration X à l'équilibre de sorption.....	273
Tableau 38 : Quantité sorbée X_{ads} (mol g^{-1}) et concentration X à l'équilibre de désorption.....	274

Tableau 39 : Spéciation théorique de Ca, Pb, Cu, Cd, Zn et Ni, en fonction de la concentration initiale de chaque élément en solution	276
Tableau 40 : Comparaison des volumes de pore des colonnes de sol et de biochar	279
Tableau 41 : ESSAI 1, SOL A. Valeurs du pH et des concentrations molaires	285
Tableau 42 : ESSAI 1, SOL B. Valeurs du pH et des concentrations molaires	286
Tableau 43 : ESSAI 2, SOL A. Valeurs du pH et des concentrations molaires	287
Tableau 44 : ESSAI 2, SOL B. Valeurs du pH et des concentrations molaires	288
Tableau 45 : ESSAI 3, SOL A. Valeurs du pH et des concentrations molaires	289
Tableau 46 : ESSAI 3, SOL B. Valeurs du pH et des concentrations molaires	290
Tableau 47 : Matrice de corrélations obtenue sur l'ensemble des essais de lixiviations du sol A	291
Tableau 48 : Matrice de corrélations obtenue sur l'ensemble des essais de lixiviations du sol B	291
Tableau 49 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol A	292
Tableau 50 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol B	292
Tableau 51 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol A	293
Tableau 52 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol B	293
Tableau 53 : Bilan des quantités nettes de métaux relargués par le sol A ou B et retenues par le biochar dans les essais 1 et 2	294
Tableau 54 : pH et éléments extractibles au CaCl_2 0,01 M dans les sols de Grèce et des Vosges	296
Tableau 55 : pH et concentrations à l'équilibre en solution dans les suspensions de biochar après introduction de HNO_3 0,1M ou de NaOH 0,1M	297
Tableau 56 : pH et concentrations molaires des éléments anioniques en sortie de la colonne de biochar 1	298
Tableau 57 : pH et concentrations molaires des éléments cationiques en sortie de la colonne de biochar 1 ...	299
Tableau 58 : pH et concentrations molaires des éléments anioniques en sortie de la colonne de biochar 1	300
Tableau 59 : pH et concentrations molaires des éléments cationiques en sortie de la colonne de biochar 1 ...	301
Tableau 60 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de <i>L. perenne</i> produites à 6 semaines	303
Tableau 61 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de <i>L. perenne</i> produites à 12 semaines	303
Tableau 62 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties racinaires de <i>L. perenne</i> produites à 12 semaines	303
Tableau 63 : Variation suivant la dose de biochar des FT de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn à la récolte de <i>L. perenne</i> à 12 semaines	304
Tableau 64 : Variation suivant la dose de biochar des quantités totales de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn exportées dans les parties aériennes de <i>L. perenne</i> par pot	304
Tableau 65 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de <i>N. caeruleus</i> produites à 9 semaines	305
Tableau 66 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties racinaires de <i>N. caeruleus</i> produites à 9 semaine	305
Tableau 67 : Variation suivant la dose de biochar des FT de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn à la récolte de <i>N. caeruleus</i> à 9 semaines	306
Tableau 68 : Variation suivant la dose de biochar des quantités totales de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn exportées dans les parties aériennes de <i>N. caeruleus</i> par pot	306
Tableau 69 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties aériennes de <i>L. perenne</i> produites à 6 semaines	307
Tableau 70 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties aériennes de <i>L. perenne</i> produites à 12 semaines	307
Tableau 71 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties racinaires de <i>L. perenne</i> produites à 12 semaines	307
Tableau 72 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties aériennes de <i>N. caeruleus</i> produites à 9 semaines	308

- Sommaire -

Tableau 73 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties racinaires de <i>N. caerulescens</i> produites à 9 semaines.....	308
Tableau 74 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg et Na et P dans les solutions du sol A et du sol B après 3 semaines d'incubation	309
Tableau 75 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , C_{org} et P dans les solutions du sol A et du sol B après 3 semaines d'incubation	309
Tableau 76 : Résultat (<i>p values</i>) de l'ANOVA à trois facteurs (dose de biochar, type de sol et modalité de couvert) sur le pH des sols et les métaux extractibles dans l'expérience 1	309
Tableau 77 : Variations suivant la dose de biochar du potentiel électrique ψ et de l'activité de Cd et Zn à la membrane plasmique	310
Tableau 78 : Paramètres de croissance mesuré sur les différentes modalités de sol et de profils	313
Tableau 79 : Concentrations dans les parties aériennes des plantes cultivées en rhizotrons	314
Tableau 80 : Concentrations dans les parties racinaires des plantes cultivées en rhizotrons	315
Tableau 81 : Elements extractibles au CaCl_2 0,01 M des sols récupérés dans les rhizotrons	316
Tableau 82 : Propriétés du sol Lufa 2.2 correspondant au sol témoin T.....	317
Tableau 83 : Paramètres de croissance de <i>V. faba</i> après 7 j d'exposition	318
Tableau 84 : Concentrations élémentaires dans les racines secondaires de <i>V. faba</i>	319
Tableau 85 : pH et quantités d'éléments extractibles dans les substrats	320
Tableau 86 : Concentrations en métaux dans les parties aériennes de <i>N. caerulescens</i> et des adventices à la récolte de juillet et d'octobre 2013.....	322
Tableau 87 : Concentrations en métaux dans les parties racinaires de <i>N. caerulescens</i> à la récolte de juillet et d'octobre 2013	324

Liste des abréviations

ANOVA : Analyse de la variance

C_{org} : C organique

C_{inorg} : C inorganique

CEC : Capacité d'Echange Cationique

DRX : Diffraction des Rayons X

DTS : Distribution du Temps de Séjour

EDX : Dispersion d'Energie des Rayons X

FT : Facteur de Translocation

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

ICP-AES : Spectroscopie d'Emission Atomique à Plasma Induit Couplé

LAS : Laboratoire d'Analyse des Sols (Arras)

LCPME : Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (Nancy)

LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Nancy)

LSE : Laboratoire Sols et Environnement (Nancy)

LIEC : Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (Metz)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MEB : Microscopie Electronique à Transmission

PCB : Polychlorobiphényle

XPS : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

Introduction générale

L'incorporation de **biochar** dans les sols est largement promue pour la **lutte contre les changements globaux**. Son usage pourrait être aussi envisagé dans les sols pollués pour réduire les risques liés aux contaminants persistants. En particulier, les changements drastiques qu'il exerce sur les propriétés des sols pourraient contrôler la mobilité des métaux et leur transfert vers les plantes.

Le biochar correspond au **produit solide issu de la pyrolyse d'une grande variété de matières organiques** (e.g. biomasse végétale, boues). Son introduction délibérée dans les sols a été considérée ces dernières années comme un moyen de stocker durablement du carbone issu de la photosynthèse, tout en améliorant la fertilité du sol. Le biochar est en effet réputé peu dégradé par rapport à la biomasse d'origine. Certaines de ses caractéristiques, comme sa grande surface spécifique, son pH élevé et sa capacité d'échange cationique, pourraient également lui conférer des propriétés favorables pour la remédiation des sols contaminés par les métaux.

La **contamination des sols par les métaux** constitue une menace pour la santé humaine et le fonctionnement des écosystèmes. Certains éléments, comme Cd ou Pb, ne sont pas essentiels à la vie et sont toxiques pour les organismes dès les faibles concentrations. D'autres, comme Cu ou Zn, sont aussi des oligo-éléments. Leur déficit ou leur excès engendre des désordres physiologiques. A la différence des polluants organiques, les métaux dans les sols ne sont pas dégradés. La **gestion des sols contaminés** par des métaux passe donc par deux stratégies possibles : l'extraction ou la stabilisation. Stabiliser revient à réduire la **mobilité des métaux**, c'est-à-dire leurs propriétés de transfert vers d'autres compartiments (e.g. eaux, organismes). La voie d'extraction la plus courante consiste cependant à excaver les terres contaminées et à les stocker dans des installations d'enfouissement technique de classe 1. Cette solution permet d'agir rapidement mais elle s'accompagne d'un impact économique et environnemental important lié aux travaux d'excavation, de transport et de stockage des terres. De plus, pour restaurer les sites, les terres excavées sont souvent remplacées par des terres d'origine agricole, ce qui entraîne une consommation d'une ressource considérée comme non renouvelable à l'échelle humaine. Pour cette raison, les méthodes de **remédiation *in situ*** sont de plus en plus privilégiées car les propriétés du sol sont peu altérées. Les fonctions des sols sont alors préservées ou restaurées, rendant possible la fourniture d'une large gamme de **services écosystémiques**.

La remédiation *in situ* par **stabilisation chimique** peut être réalisée par apport d'amendement dans le sol. La mobilité des métaux peut être également diminuée par la présence d'un couvert végétal. En effet, la croissance des plantes réduit la quantité d'eau percolée à travers le sol et, par conséquent, les risques de lixiviation des métaux. L'installation d'un système racinaire limite également les processus de ruissellement et d'érosion et les risques de dissémination de la pollution. Les racines peuvent aussi modifier la mobilité chimique du métal. Cette **phytostabilisation** implique toutefois l'absence de transfert du métal vers les parties aériennes des plantes. Au contraire, l'utilisation de plantes accumulatrices ou hyperaccumulatrices de métaux a ouvert la voie de la **phytoextraction**. Il s'agit alors de retirer les métaux du sol en favorisant leur transfert vers les parties aériennes de la plante puis de récolter cette biomasse, qui peut ensuite être valorisée (i.e. agromine). L'application de ces technologies de remédiation nécessite d'optimiser leur efficacité (diminution du risque, rendement d'extraction) et la durée de traitement. Leur amélioration repose en particulier sur une meilleure maîtrise de la mobilité des métaux.

Compte tenu de leurs propriétés intrinsèques et des effets qu'ils induisent sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols, **les biochars pourraient contribuer à l'amélioration des techniques de remédiation *in situ***. Cependant, s'ils semblent capables de modifier l'état des éléments métalliques dans les sols, la nature et l'importance des processus contrôlant le devenir des métaux dans les sols en présence de biochar restent très incertaines.

L'objectif de cette thèse est d'**identifier les processus affectant la mobilité des métaux dans un sol sous culture amendé au biochar**. La recherche se focalise plus particulièrement sur des **sols contaminés** présentant des teneurs élevées en **Cd, Cu, Ni, Pb ou Zn**. L'hypothèse principale qui sous-tend ce travail est que, par ses phases minérales, le biochar contrôle la mobilité des métaux dans le sol et qu'il peut, suivant les circonstances, diminuer le transfert des métaux vers la plante ou au contraire l'augmenter. Le biochar permettrait ainsi un véritable contrôle du transfert du métal dans les systèmes sol-plante, de première importance pour la remédiation et la revalorisation des sols contaminés (Figure 1).

Une première partie (**Partie A**) est destinée à préciser le problème étudié et les approches expérimentales qui ont été choisies pour tester les hypothèses identifiées. Elle est composée d'un état des connaissances sur l'utilisation des biochars dans les sols contaminés, d'une description des sols et des méthodes d'analyses utilisés, et d'une caractérisation complète du biochar choisi. Une deuxième partie (**Partie B**) présente l'immobilisation des métaux au contact du biochar, puis les effets indirects du biochar sur la mobilité des métaux dans le sol, en particulier *via* une modification du pH. Enfin, la troisième partie (**Partie C**) est consacrée aux mécanismes affectant le transfert des métaux vers la plante en présence de biochar, en se focalisant d'abord sur la modification de la disponibilité des éléments majeurs et mineurs dans le sol, puis sur le développement racinaire. L'impact du biochar sur la phytotoxicité du sol est également examiné, ainsi que le bilan des transferts des métaux au sein de colonnes de sol contaminé et amendé sous un couvert végétal. Dans la **Discussion générale**, l'accent est mis sur les mécanismes d'immobilisation des métaux en présence de biochar et les conséquences sur le fonctionnement du système sol-plante. Des recommandations pratiques pour la mise en œuvre optimale d'amendements de biochar sont aussi apportées. Des informations complémentaires sont également fournies dans les **Annexes**.

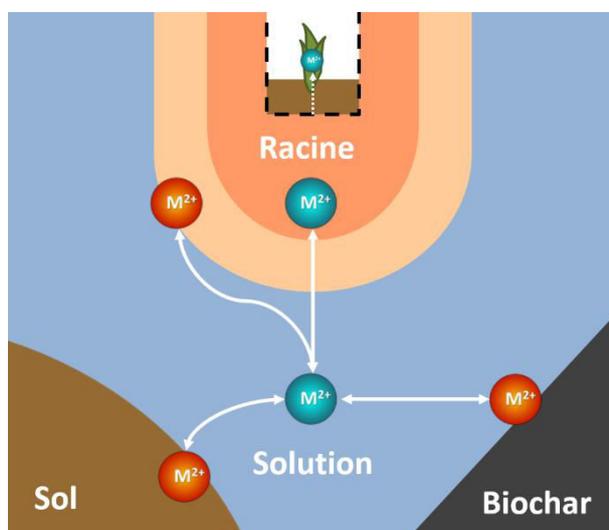
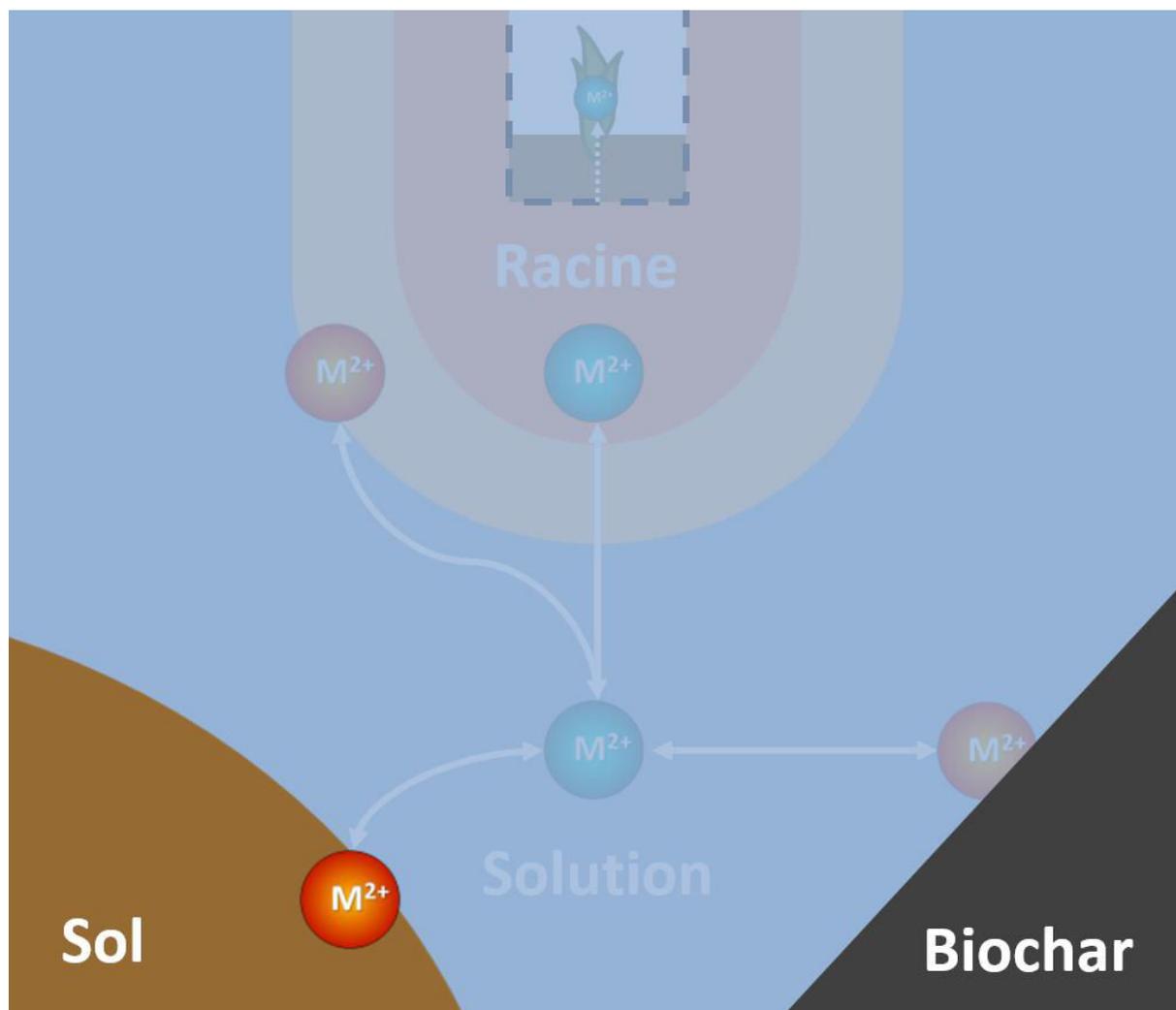


Figure 1 : Schéma général du devenir potentiel des métaux dans le système sol-plante-biochar

Le métal peut être présent soit sous forme mobile (en bleu) dans la solution du sol, soit sous forme retenue (en orange) à la surface des particules de sol ou de biochar.

La plante agit dans ce système par sa racine, à la surface de laquelle une partie des métaux peut s'adsorber, et à travers laquelle les métaux mobiles peuvent être transférés à la plante et à ses parties aériennes.

PARTIE A : ETAT DE L'ART, ANALYSES ET MATERIELS UTILISES

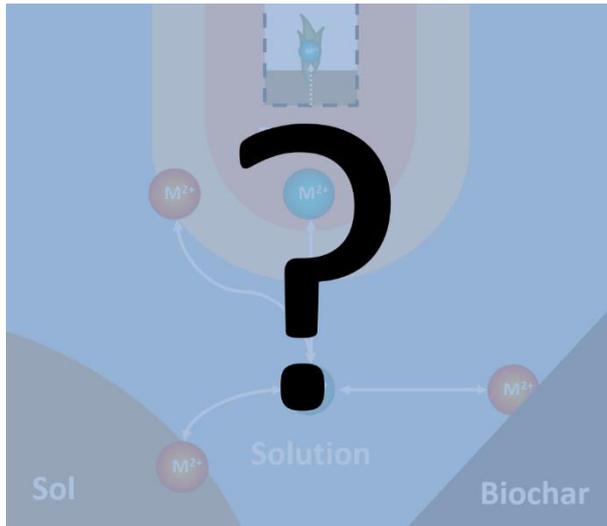


Composantes du système sol-plante-biochar étudiées dans la Partie A. Après un état de l'art des connaissances actuelles sur les interactions biochar-sol-plante-métaux ([Chapitre A-1](#)), les propriétés des sols contaminés utilisés sont décrites ([Chapitre A-2](#)), puis une caractérisation du biochar principal est réalisée ([Chapitre A-3](#)).

Chapitre A-1 : Le biochar dans la remédiation des sols contaminés par les métaux

1 Introduction

Quels sont les processus régulant la mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante ? Quels sont les mécanismes identifiés à ce jour permettant au biochar d'affecter ces processus ?



Dans ce chapitre, un **état de l'art** est réalisé. Après un bref rappel sur les facteurs contrôlant la mobilité des métaux dans les sols contaminés et leur transfert vers la plante, une description des caractéristiques du biochar et des enjeux auxquels son utilisation dans les sols est associée est donnée.

L'état des connaissances sur la mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante-biochar est ensuite établi, avec une attention particulière portée aux mécanismes identifiés jusqu'à présent.

Le contexte dans lequel cette thèse s'est déroulée est ensuite présenté, puis la démarche du travail de recherche est détaillée en présentant les **hypothèses testées** et les **démarches expérimentales** des parties A, B et C.

2 Etat de l'art

2.1 Mobilité des métaux dans les sols contaminés

Les métaux sont **naturellement présents** dans les sols à faible concentration. Des concentrations élevées peuvent être trouvées sur des sols naturels, comme les sols ultramafiques. Des **phénomènes naturels** sont aussi à l'origine de contamination des sols (*e.g.* volcanisme). Les **activités humaines** peuvent cependant générer des augmentations spectaculaires de la concentration des métaux dans les sols. Les métaux peuvent être apportés par voie aérienne sous forme de microparticules issues des rejets atmosphériques de certaines industries (Semlali *et al.* 2001), notamment des fonderies (Douay *et al.* 2008a; b). Ils peuvent également provenir de matériaux riches en métaux mis en contact avec le sol. C'est le cas des sites miniers, sur lesquels le stockage de matériaux excavés dits « stériles » peut provoquer une dissémination importante des métaux dans les sols avoisinants. Une accumulation progressive des métaux dans les sols agricoles peut être aussi causée par des apports répétés d'amendements organiques faiblement contaminés, comme des composts urbains ou des boues de station d'épuration. Les apports de pesticides ou d'engrais peuvent aussi être une source de contamination métallique, notamment pour Cu et Cd.

La mobilité des métaux dans un sol dépend de nombreux paramètres (Morel 1997a). Le pH du sol joue en particulier un rôle important, car il agit à la fois sur la solubilité des précipités et la stabilité des complexes en solutions, mais également sur les propriétés de rétention des métaux à la surface des solides par interactions électrostatiques (Brummer *et al.* 1986; Alloway 2013). Ainsi, **pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn, une augmentation du pH du sol se traduira généralement par une diminution de la mobilité**. Le potentiel redox des sols peut dans certains cas agir directement sur la mobilité des métaux en modifiant leur état d'oxydation, ou l'affecter indirectement en modifiant la solubilité d'oxydes minéraux capables de retenir les métaux. Une teneur élevée du sol en **matière organique** et en argiles favorise la rétention des métaux, ceux-ci étant prioritairement associés à ces phases porteuses. La teneur en **éléments majeurs et mineurs** du sol conditionne la force ionique de la solution dont dépend la mobilité du métal. Des phénomènes de **compétition** entre les métaux et certains cations majeurs comme Ca^{2+} peuvent aussi affecter la mobilité des métaux. Le taux d'humidité du sol conditionne la circulation d'eau et donc le transfert possible des métaux dans la solution du sol. Enfin, la température du sol peut également agir directement ou indirectement sur la mobilité des métaux (Cornu *et al.* 2008).

La mobilité des métaux dans les sols dépend aussi de l'élément chimique considéré, et en particulier de son affinité pour les phases porteuses du sol et de sa propension à former des complexes ou des précipités dans les conditions chimiques rencontrées dans les sols. En général, **la mobilité des métaux cationiques divalents dans les sols augmente suivant l'ordre $\text{Pb} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Ni}$** , sans lien direct avec l'électronégativité propre à chaque élément (Gomes *et al.* 2001).

Le **transfert des métaux** depuis le sol vers les **racines** peut s'effectuer de différentes manières (Morel 1997b). Il dépend de la concentration des métaux dans la solution du sol, sous forme libre ou complexée (Schneider *et al.* 2009). Le mouvement des métaux depuis la solution du sol vers l'espace intercellulaire du cortex et des parois cellulaires, *i.e.* l'apoplasme, est un processus passif contrôlé par la diffusion ou par le flux provoqué par la transpiration de la plante (Marschner 2012). Les cations métalliques ont tendance à s'accumuler dans l'espace libre des racines en s'adsorbant partiellement

aux parois cellulaires. Les métaux peuvent également pénétrer à l'intérieur des cellules racinaires à travers la membrane plasmique grâce à des transporteurs membranaires. La compétition entre les éléments métalliques (Hart *et al.* 2002) et celle avec des cations majeurs comme Ca^{2+} (Wang *et al.* 2011) affectent ce processus. Une fois à l'intérieur des cellules racinaires, les métaux sont soit immobilisés et stockés à l'intérieur des vacuoles, soit transportés dans les vaisseaux du xylème vers les parties aériennes. Dans ce contexte, les plantes peuvent être classifiées d'excluantes, d'indicatrices ou d'accumulatrices (Baker 1981). Les **hyperaccumulateurs** sont des plantes capables d'accumuler les métaux dans leurs parties aériennes à des concentrations supérieures à 0,1% en masse sèche (Jaffré *et al.* 1976). En particulier, l'espèce *Noccaea caerulescens* (antérieurement *Thlaspi caerulescens*) peut accumuler des concentrations particulièrement élevées en Cd et Zn dans ses parties aériennes (Baker *et al.* 1991; Reeves *et al.* 2001; Schwartz *et al.* 2003).

2.2 Le biochar, un amendement des sols innovant

Le biochar est le **produit solide issu de la pyrolyse** (dégradation thermique sous une atmosphère appauvrie en oxygène) de matières organiques d'origine photosynthétique mais de nature variable, notamment du bois, des résidus végétaux ou des déchets animaux ou urbains. D'autres procédés peuvent aboutir à des matériaux similaires, en particulier la carbonisation hydrothermique donnant lieu à des « hydrochars ». Les propriétés des hydrochars diffèrent cependant de celles des biochars, notamment en termes d'acidité et de fraction labile ; ils ne sont pas considérés ici.

Le terme « biochar » a été proposé à partir de 2005 pour qualifier la finalité de ce charbon produit par pyrolyse. Le biochar est en effet envisagé non comme un combustible mais comme un **amendement de sol** visant principalement à accroître le stockage de C et à augmenter la fertilité du sol et les rendements agricoles.

2.2.1 Caractéristiques des biochars

➤ *Caractéristiques physiques et chimiques*

Les biochars possèdent une **structure poreuse** leur permettant de développer une **surface spécifique élevée**. La distribution de taille de pores est variable et peut aller des nanopores (<0,9 nm) jusqu'aux macropores (>50 nm) (Atkinson *et al.* 2010). Les biochars se caractérisent également par une très faible densité apparente et une friabilité élevée.

Un biochar est un **matériau constitué essentiellement de C**, réarrangé pendant la pyrolyse sous forme de chaînes aliphatiques et de structures aromatiques. Les biochars présentent une grande diversité de **groupes fonctionnels** en surface, dont des groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyles carbonyles, ainsi que des quinones et des lactones (Joseph *et al.* 2010; Uchimiya *et al.* 2010b). Des phénomènes d'oxydation progressive du biochar dans les sols ("vieillissement") peuvent favoriser l'apparition de ces groupes (Joseph *et al.* 2010; Yao *et al.* 2010).

A titre d'exemple, la Figure 2 propose une formule chimique générale à 6 noyaux aromatiques correspondant à des résidus de pyrolyse ou de feux de forêt détectables dans les sols. Les biochars peuvent également contenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) parmi d'autres composés (Atkinson *et al.* 2010).

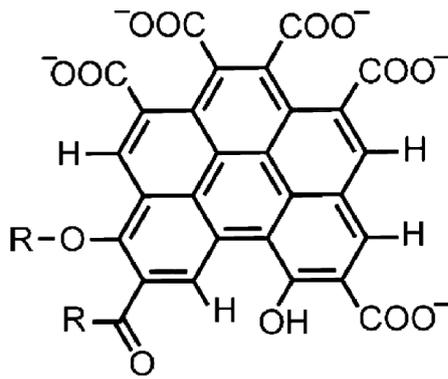


Figure 2 : Formule modèle d'un groupement à 6 noyaux aromatiques typique de résidus de pyrolyse trouvés dans les sols de Terra Preta et les sols de prairie tempérés, déterminée à partir de mesures RMN et de distances C-H. Source : Mao *et al.* (2012)

Les biochars possèdent une **fraction organique labile** (Figure 3), composée principalement de composés neutres à faible poids de composés neutres à faibles poids moléculaires (ex : alcools, aldéhydes, cétones, sucres, acides aminés), de composés acides à faible poids moléculaire et d'acides humiques (Lin *et al.* 2012a). La composition de cette fraction organique labile est toutefois très complexe et plusieurs centaines de composés différents pourraient être présents (Graber *et al.* 2014). Les fractions extractibles de HAP à partir du biochar sont négligeables (Chen et Yuan 2010).

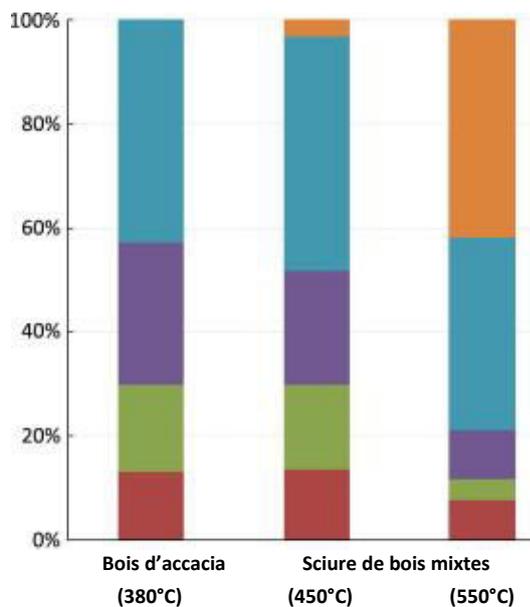


Figure 3 : Composition moléculaire du carbone organique extractible à l'eau pour différents biochars. Adapté de Lin *et al.* (2012b)

Les biomasses d'origines et les températures de pyrolyse sont indiquées en abscisse.

Légende :

En orange : acides organiques (protiques) à faible poids moléculaires

En bleu : composés neutres (non chargés) à faible poids moléculaires

En violet : produits d'oxydation de composés humiques

En vert : composés similaires à des acides humiques ou fulviques

En rouge : biopolymères représentant la fraction hydrophile à haut poids moléculaire

Les biochars possèdent aussi une **composante minérale**, souvent beaucoup plus importante que celle de charbons activés. Elle est en générale faible pour les biochars issus de bois mais augmente avec les espèces herbacées et devient élevée pour les déchets animaux. La nature de ces phases minérales peut être affectée par la température de pyrolyse, notamment avec une volatilisation de certains éléments comme K et un changement de cristallographie pour des minéraux comme la silice (Joseph *et al.* 2010). Le biochar comporte une **fraction minérale labile**, essentiellement composée de K, S, Ca et P pour des biochars produits à partir de boue (Yao *et al.* 2010). La nature exacte des phases minérales et leur participation aux effets du biochar dans les sols a cependant été peu examinée jusque là.

En raison de l'hétérogénéité de leur composition, les surfaces du biochar peuvent présenter à la fois des propriétés locales hydrophiles, hydrophobes, acides, basiques ou neutres selon la biomasse

utilisée et les conditions opératoires de la pyrolyse (Atkinson *et al.* 2010). La plupart des biochars sont cependant **basiques** et présentent des pH élevés dans la gamme 8-12 (Ahmad *et al.* 2014b). Les biochars peuvent présenter à la fois des **propriétés oxydantes ou réductrices**, mais sont dominés par des groupes accepteurs d'électrons de type quinone dans la gamme de température de pyrolyse de 400-700 °C (Klöpffel *et al.* 2014).

De nombreuses interrogations ont été formulées quant à la **toxicité liée à la fraction labile organique et/ou minérale** du biochar extractible à l'eau. Certaines études indiquent des effets phytotoxiques pour des biochars acides liés à des composés phénoliques (Smith *et al.* 2013), qui pourraient être liés à des phénomènes de recondensation indésirable des vapeurs formées pendant la pyrolyse (Buss et Mašek 2014). La présence de biochars à dose faible ou modérée dans un sol ne semble pas entraîner d'effets écotoxicologiques négatifs, mais celle à dose plus importante conduit à des réponses variées suivant les tests effectués (Oleszczuk *et al.* 2013; Bastos *et al.* 2014). L'origine exacte de la toxicité parfois rencontrée reste incertaine.

➤ **Variabilité des caractéristiques**

Les propriétés physiques et chimiques des biochars peuvent varier suivant le type de biomasse utilisé et les conditions de pyrolyse (Tableau 1 et Tableau 2). La biomasse initiale avant pyrolyse joue un grand rôle sur certaines caractéristiques du biochar, en particulier sa teneur en C et en minéraux (Atkinson *et al.* 2010; Zhao *et al.* 2013). La température de pyrolyse, pouvant aller de 200 à plus de 800 °C, a une importance sur la composition et les propriétés du biochar produit (Ahmad *et al.* 2014b). En général, la teneur en C et la fraction minérale (cendres) augmentent avec la température de pyrolyse tandis que les ratios O/C et H/C diminuent. Le pH des biochars et le pH correspondant au point de charges nulles en surface augmentent également avec la température de pyrolyse. La surface spécifique et le volume de pores augmentent aussi avec la température de pyrolyse, tandis que l'hydrophobicité du biochar diminue (Gray *et al.* 2014). Pour une température identique, la durée de pyrolyse peut également jouer un rôle, les pyrolyses lentes (plusieurs heures) permettant une carbonisation plus complète que les pyrolyses rapides (quelques minutes).

Tableau 1 : Exemple des variations de propriétés physiques et chimiques ¹ d'un biochar en fonction de sa biomasse d'origine et de la température de pyrolyse. Source : Lehmann *et al.* (2011)

Biomasse initiale	Température de pyrolyse (°C)	C (%)	Cendres (%)	pH (-)	CEC (cmol⁺ kg⁻¹)	H/C (-)	S_{BET} (m² g⁻¹)
Bois de chêne	60	47	0,3	3,7	18,2	1,48	NA
	350	74	1,1	4,8	29,4	0,55	450
	600	88	1,3	6,4	7,6	0,33	642
Résidus de maïs	60	43	8,8	6,7	26,9	1,56	NA
	350	60	11,4	9,4	41,9	0,75	293
	600	71	16,7	9,4	25,2	0,39	527
Litières avicoles	60	25	36,4	7,5	36,3	1,51	NA
	350	29	51,2	9,6	12,1	0,57	47
	600	24	55,8	10,3	58,7	0,18	94

¹ Les teneurs en C et en cendres sont exprimées en % massique sec. CEC : capacité d'échange cationique mesurée à pH 7.. H/C : ratio molaire de H sur C. S_{BET} : surface spécifique mesurée par la méthode BET par adsorption de CO₂

Tableau 2 : Exemple des variations de propriétés physiques et chimiques ² d'un biochar en fonction de sa température de pyrolyse. Source : Uchimiya *et al.* (2011)

Biomasse initiale	Température de pyrolyse (°C)	C (%)	Cendres (%)	pH (-)	pH_{pzc} (-)	H/C (-)	S_{BET} (m² g⁻¹)
Résidus de coton	200	52	3,1	3,7	3,5	1,38	NA
	350	77	5,7	6,9	7,0	0,70	4,7
	500	88	7,9	8,5	10,1	0,39	NA
	650	91	8,3	8,6	9,9	0,17	34
	800	90	9,2	7,7	9,2	0,08	322

² Les teneurs en C et en cendres sont exprimées en % massique sec. pH_{pzc} : pH correspondant au point de charge nulle. H/C : ratio molaire de H sur C. S_{BET} : surface spécifique mesurée par la méthode BET par adsorption de N₂

2.2.2 Enjeux des amendements de biochars dans les sols

Les amendements de biochars dans les sols sont réalisés pour répondre à des objectifs précis, liés en particulier au stockage de carbone et à la refertilisation des sols. A la différence des amendements organiques traditionnels comme le compost, les biochars sont destinés à perdurer dans les sols le plus longtemps possible afin de conserver un effet durable sur les propriétés du sol.

➤ **Persistance des biochars dans les sols**

Le biochar présente un **haut degré de stabilité** chimique et biologique, qui augmente avec la température de pyrolyse choisie. L'étude des **sols Terra Preta d'Amazonie** atteste de l'existence de sols évolués contenant une teneur significative en « black-carbon » à partir d'amendements de charbons réalisés à l'époque précolombienne (Glaser et Birk 2012). Une fraction labile organique disparaît dans les premiers jours suivant l'amendement dans les sols, conduisant parfois à des phénomènes de "priming effect" susceptibles d'affecter la dégradation de la matière organique naturelle du sol (Zimmerman *et al.* 2011; Maestrini *et al.* 2014). Le biochar se dégrade ensuite progressivement, avec une vitesse de dégradation *a priori* de plus en plus faible en affectant en priorité les fractions celluloseuses ou hémicelluloseuses non carbonisées ou les éventuels composés volatiles résiduels (Bruun *et al.* 2011). La persistance du biochar dans les sols fait toujours l'objet de nombreuses interrogations et a été estimée entre quelques décennies et plusieurs millénaires (Kuzakov *et al.* 2009; Zimmerman 2010; Singh *et al.* 2012; Ventura *et al.* 2014). La dégradation du biochar peut-être d'origine **biotique** ou liée à une **oxydation chimique abiotique** (Lehmann et Joseph 2009). Le biochar peut également disparaître d'un sol via des phénomènes d'**érosion** ou de **lessivage** de particules à travers le profil de sol (Major *et al.* 2010; Haefele *et al.* 2011; Wang *et al.* 2013b; Naisse *et al.* 2014).

➤ **Stockage de C**

Le concept de biochar est apparu dans les années 2000 dans l'objectif d'accroître le **stockage dans les sols du C issu de la photosynthèse** sous une forme plus réfractaire que les amendements organiques traditionnels. A l'échelle globale, l'introduction dans les sols de biochars issus de différentes sources de matière organique pourrait conduire à une réduction nette de 12% des émissions de gaz à effet de serre (Lehmann *et al.* 2006). Le bilan dépend non seulement de la stabilité à long-terme du C contenu dans le biochar dans les sols, mais également de son effet sur la

respiration du sol et sur les émissions au cours du temps de gaz à effets de serre comme CO₂, CH₄ et N₂O (Van Zwieten L 2009).

➤ **Augmentation de la fertilité des sols**

Les amendements de biochar dans les sols pourraient permettre d'augmenter la production agricole. Des méta-analyses de la littérature scientifique font état d'une **amélioration de rendement moyenne de 10 % dans les sols amendés**, mais de larges variations sont observées, incluant des effets négatifs du biochar sur la croissance (Jeffery *et al.* 2011; Liu *et al.* 2013; Crane-Droesch *et al.* 2013).

Différentes hypothèses peuvent expliquer l'effet potentiellement bénéfique du biochar sur les cultures. Une augmentation de la **disponibilité de certains nutriments** est souvent invoquée. Elle pourrait être due à un apport direct de nutriments par le biochar, à une meilleure rétention des nutriments apportés dans la rhizosphère ou à une augmentation de la disponibilité des nutriments du sol (Atkinson *et al.* 2010). Une augmentation de la **capacité de rétention en eau** du sol par le biochar pourrait conduire à une meilleure accessibilité pour la plante, en particulier sur des sols sableux (Atkinson *et al.* 2010; Kinney *et al.* 2012). Un meilleur développement de la plante pourrait aussi résulter d'une modification du **fonctionnement biologique** du sol et de la composition des communautés bactérienne ou fongique ou de l'activité de la faune du sol (Lehmann *et al.* 2011). Le biochar servirait en particulier de refuge pour certains microorganismes bénéfiques mais cette hypothèse a récemment été remise en question (Quilliam *et al.* 2013). Des effets d'**hormèse** stimulant la croissance de la plante pourraient être liés à l'émission dans le sol de certains composés organiques par le biochar (Graber *et al.* 2010), en particulier l'éthylène (Spokas *et al.* 2010). Des effets indirects, positifs ou négatifs, sur la résistance de la plante au stress et aux pathogènes ont également été mis en évidence (Elad *et al.* 2010; Viger *et al.* 2014).

➤ **Autres enjeux liés à l'utilisation des biochars**

Outre l'amélioration de la fertilité des sols agricoles, le biochar pourrait également être utilisé comme matériau de substitution « durable » à la place de la tourbe en horticulture (Dumroese *et al.* 2011), ou en remplacement d'autres substrats dans la construction de Technosols, comme les toitures végétalisées (Beck *et al.* 2011).

Les **amendements de biochar dans des sols dégradés par les activités humaines** sont envisagés comme un moyen permettant de restaurer les fonctions du sol et, dans certains cas, d'atténuer l'impact des pollutions présentes (Beesley *et al.* 2011c). Une réduction de la mobilité de **polluants organiques** comme les pesticides (Jones *et al.* 2011; Xu *et al.* 2012a; Martin *et al.* 2012), les PCB (Wang *et al.* 2013a) ou les HAP (Beesley *et al.* 2010; Chen *et al.* 2010; Gomez-Eyles *et al.* 2011) a été mise en évidence. Une diminution du risque de contamination des eaux liée à une meilleure rétention de **nutriments** comme les nitrates ou les phosphates dans les horizons de sols amendés au biochar a également été suggérée (Yao *et al.* 2010).

Plusieurs travaux indiquent également une réduction de la disponibilité des **polluants métalliques** dans les sols amendés au biochar, comme le montre le paragraphe suivant.

2.3 Dynamique des métaux dans les sols amendés au biochar

2.3.1 Mobilité des métaux dans un sol amendé

➤ Effets observés

Les effets du biochar sur la mobilité des métaux dans les sols dépendent de l'**élément considéré**. D'après les travaux disponibles à ce jour, il semble que **les effets sur Cd correspondent généralement à une immobilisation**, d'importance variable, dans le sol, alors que **les effets observés pour Cu, Pb et Zn peuvent correspondre à une immobilisation, une mobilisation ou des effets nuls** (Lima *et al.* 2009; Beesley *et al.* 2010; Beesley et Dickinson 2011a; Beesley et Marmiroli 2011b; Namgay *et al.* 2010; Uchimiya *et al.* 2010b, 2011c; Fellet *et al.* 2011; Gomez-Eyles *et al.* 2011; Park *et al.* 2011; Khan *et al.* 2013; Brennan *et al.* 2014). L'effet du biochar sur la mobilité de **Ni** a été jusqu'ici très peu investigué, une immobilisation ayant été mentionnée (Uchimiya *et al.* 2010a) ainsi qu'un effet nul (Lima *et al.* 2009; Gomez-Eyles *et al.* 2011). Même si ces éléments ne font pas partie du présent champ d'étude, il est important de souligner la **mobilisation possible d'As** par le biochar, qui serait liée à l'augmentation du pH du sol ou celle des composés organiques en solution (Beesley *et al.* 2010, 2011a; b; Namgay *et al.* 2010) ainsi que celle de **Sb** (Ahmad *et al.* 2014a).

Etant donné la variabilité des propriétés physiques et chimiques des biochars suivant la biomasse initiale et les conditions de pyrolyse, **les effets des biochars sur la mobilité des métaux dans les sols dépendent du biochar considéré**. A titre d'exemple, on peut citer les travaux d'Uchimiya *et al.* (2011d), qui indiquent en particulier comment la température de pyrolyse peut influencer la rétention de métaux dans une suspension de sol amendé à différents biochars (Figure 4).

➤ Mécanismes proposés

La mobilité des métaux dans les sols peut être réduite en présence de biochar par **immobilisation directe à la surface du biochar**. La plupart des travaux existants se sont focalisés sur les interactions possibles avec la surface organique du biochar. Une rétention des métaux cationiques peut être réalisée par **interactions électrostatiques** (Uchimiya *et al.* 2011b; Buss *et al.* 2012; Jiang *et al.* 2012a) à la surface du biochar, généralement négativement chargée au pH des sols considérés (Mukherjee *et al.* 2011). Des interactions entre les électrons Pi des liaisons C=C du biochar et les orbitales d des cations métalliques contribuent à l'adsorption directe des métaux (Uchimiya *et al.* 2010b, 2011b; Park *et al.* 2011). Une **complexation** des métaux par les groupes fonctionnels de surface, notamment les groupes oxygénés, permet également de retenir les métaux sur le biochar (Uchimiya *et al.* 2011a; Karami *et al.* 2011; Park *et al.* 2011; Borchard *et al.* 2012; Jiang *et al.* 2012a). Les métaux peuvent cependant également former des **précipités** solides à la surface du biochar avec des carbonates, des phosphates, des silicates ou des hydroxydes provenant du biochar (Cao *et al.* 2009, 2011; Uchimiya *et al.* 2010a, 2011b; Jiang *et al.* 2012b; Zheng *et al.* 2012; Ahmad *et al.* 2014a). Les phases minérales présentes pourraient également servir de sites de sorption (Uchimiya *et al.* 2011b). Des phénomènes de réduction chimique à la surface du biochar peuvent exister, mais concerneront surtout des éléments métalliques spécifiques sous certains degrés d'oxydation comme Fe(III) ou Cr(VI) (Choppala *et al.* 2013). Notons enfin que la rétention directe des métaux par le biochar pourrait être limitée cinétiquement par des phénomènes de **diffusion intraparticulaire des éléments à l'intérieur des pores du biochar** (Kolodynska *et al.* 2012; Inyang *et al.* 2012).

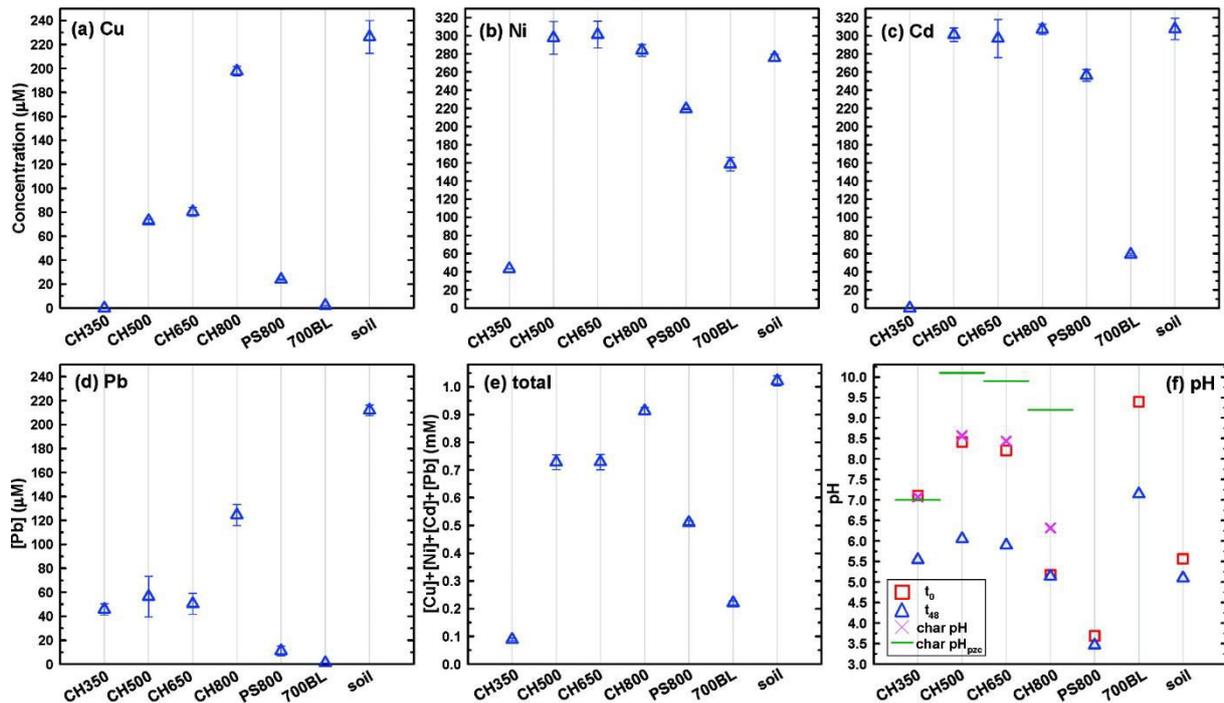


Figure 4 : Exemple de l'effet de la température de pyrolyse et de la nature du charbon sur la concentration de Cu, Ni, Cd et Pb résiduelle en solution 48h après leur introduction dans une suspension de sol sablo-limoneux non contaminé amendé à 10 % en masse de biochar. Le pH initial (carré) et final (triangle) des suspensions est indiqué dans le graphe (f), ainsi que le pH du biochar et le pH correspondant au point de charges nulles. CH350-800 : biochar issu de résidus de coton pyrolysé entre 350 et 800°C ; PS800 : charbon actif obtenu par pyrolyse à 800 °C d'enveloppes de noix de Pécan et traité à l'acide phosphorique ; 700BL : biochar issu de litière animale pyrolysée à 700°C ; soil : suspension de sol sans biochar. Source : (Uchimiya *et al.* 2011d).

Le biochar peut également **altérer indirectement les capacités du sol à retenir les métaux**. Une **augmentation de la CEC** du sol amendé pourrait traduire une meilleure rétention des métaux par le sol (Jiang *et al.* 2012b). La majorité des travaux font état d'une **augmentation du pH** du sol suite aux amendements. Celle-ci contribuerait directement à la réduction de la disponibilité des éléments métalliques (Beesley *et al.* 2010; Laird *et al.* 2010; Cui 2011; Zheng *et al.* 2012; Ahmad *et al.* 2014a). Des travaux ont montré que le relargage des métaux par un sol amendé était identique à celui d'un sol non amendé dans les mêmes conditions de pH données, signe que **le biochar ne contribuerait pas à la formation de phases plus stables contenant les métaux** (Houben *et al.* 2013a). Dans cette même expérience, le biochar permettait cependant d'augmenter le pouvoir tampon du sol vis-à-vis d'une acidification et donc de retarder la libération des métaux par rapport au sol témoin. La distinction précise entre rétention directe des métaux sur le biochar et rétention indirecte sur les particules de sol grâce à l'augmentation du pH du sol n'a par contre jamais pu être réalisée jusqu'ici.

Les mécanismes permettant au biochar de modifier le pH du sol et son pouvoir tampon ont à ce jour été très peu étudiés. La **dissolution des sels** présents dans le biochar pourraient participer à l'augmentation du pH des sols observée (Joseph *et al.* 2010; Yuan *et al.* 2011b; a) mais cet effet n'a jamais été précisément quantifié. La surface organique du biochar pourrait neutraliser l'acidité due à H^+ ou Al^{3+} en solution grâce aux propriétés de base de Lewis des électrons Pi et des groupes fonctionnels basiques à la surface du biochar (Joseph *et al.* 2010; Qian et Chen 2013). L'augmentation du pH et du pouvoir tampon du sol amendé vis-à-vis d'une acidification est corrélée à la CEC du biochar (Xu *et al.* 2012b), ce qui suggère un **échange cationique** entre les éléments

alcalins du biochar et les protons H^+ ou les cations Al^{3+} des sols acides (Yuan *et al.* 2011b). Une inhibition de la nitrification dans le sol a également été avancée (Yuan *et al.* 2011a).

Un autre effet indirect du biochar sur la mobilité des métaux dans les sols est lié à sa fraction organique labile. Les **composés organiques labiles** provenant du biochar pourraient en effet jouer le rôle de ligands et **stabiliser certains métaux en solution**, comme Cu ou Pb (Uchimiya *et al.* 2010a; Beesley *et al.* 2011a; Park *et al.* 2011; Jiang *et al.* 2012b). La fraction organique labile du biochar pouvant augmenter avec son temps de séjour dans le sol (Abiven *et al.* 2011), cet effet indirect serait susceptible d'affecter durablement les sols amendés. Le **phosphate relargué** par certains biochars pourrait aussi jouer un rôle similaire de stabilisation des métaux en solution. La fraction organique labile étant associée à des **propriétés réductrices**, elle pourrait faciliter la réduction d'oxydes de Fe ou Mn sur les particules de sol et donc leur solubilisation (Graber *et al.* 2014). Si des métaux y sont associés, ils pourraient être ainsi mobilisés par les amendements de biochar. Là-encore, une distinction quantitative de cet effet de stabilisation en solution avec les autres effets affectant la mobilité des métaux dans les sols n'a jamais été réalisée.

2.3.2 Transfert des métaux vers la plante

Les travaux disponibles sur le transfert des métaux vers la plante depuis les sols amendés indiquent généralement une **diminution du prélèvement des métaux cationiques par la plante** en présence de biochar, et ce pour **différentes familles** : *Poaceae* (Namgay *et al.* 2010; Cui 2011; Karami *et al.* 2011; Zheng *et al.* 2012; Khan *et al.* 2013; Ahmad *et al.* 2014a; Brennan *et al.* 2014), *Brassicaceae* (Park *et al.* 2011; Houben *et al.* 2013a), *Fabaceae* (Gartler *et al.* 2013) et autre (Zhang *et al.* 2013).

Les mécanismes évoqués concernent une **diminution de la disponibilité des métaux** dans le sol suite à l'amendement de biochar, en particulier due à l'augmentation du pH du sol (Cui 2011; Park *et al.* 2011; Houben *et al.* 2013b). Une augmentation du prélèvement de Si aboutissant à plus grande fixation apoplastique des métaux dans les racines pourraient aussi expliquer les effets variables sur la translocation des métaux chez le riz suivant différents biochars (Zheng *et al.* 2012). La diminution de la concentration des métaux dans les plantes est parfois simplement due à l'augmentation de la production de biomasse aérienne causée par le biochar, entraînant une « dilution » du métal pour une même quantité prélevée (Park *et al.* 2011). Inversement, il existe un risque qu'une augmentation forte de la biomasse aérienne produite en présence de biochar se traduise par une augmentation de la quantité de métal totale prélevée par la plante, et ce malgré une diminution des concentrations du métal dans la plante (Karami *et al.* 2011).

Les effets du biochar sur le transfert vers la plante ne sont **pas systématiquement corrélés à la fraction extractible du métal dans les sols** (Farrell *et al.* 2013), et **peuvent varier suivant l'élément considéré**. A titre d'exemple, des travaux indiquent une diminution du transfert de Cd et Cu dans les parties aériennes du maïs, mais aucun effet du biochar sur le transfert de Pb et Zn, alors que la quantification des métaux extractibles au DTPA dans le sol amendé indique une diminution pour Pb, une augmentation pour Zn et l'absence d'effets clairs pour Cd et Cu (Namgay *et al.* 2010). La diminution du transfert des métaux vers la plante n'est ainsi pas systématique. Une augmentation du transfert de Zn vers certaines légumineuses grâce aux amendements de biochar a même été décrit comme un moyen de biofortifier ces plantes (Gartler *et al.* 2013).

L'association de biochar avec la culture de **plantes accumulatrices de métaux** a été très peu étudiée jusqu'ici. Les rares travaux indiquent des tendances contrastées. Si une diminution du transfert de Cd dans l'accumulateur *Amaranthus tricolor* a été observée dans un sol amendé au biochar, aucun effet sur le prélèvement du Cd par l'hyperaccumulateur *Sedum alfredii* n'est observé avec une dose de 2,5% de biochar, et ce malgré une baisse de la disponibilité de Cd dans le sol (Hu *et al.* 2014). Une augmentation de la concentration de Cd et Pb a même été observée dans les parties aériennes des accumulateurs *Noccea rotundifolium* et *Anthyllis vulneraria* avec 1,5% and 3% de biochar de bois (Fellet *et al.* 2014).

2.4 Conclusion de l'état de l'art

Cet état de l'art révèle de nombreuses lacunes dans les connaissances actuelles sur la mobilité des métaux dans les systèmes sol-biochar- plante. **Les mécanismes affectant la mobilité des métaux dans les systèmes sol-biochar sont encore peu compris** et il n'est pas possible de prédire avec certitude le comportement de ces systèmes. La plupart des travaux se sont focalisés jusqu'ici sur la rétention directe des métaux sur la surface organique du biochar, en se fondant sur les connaissances antérieures développées dans le cadre de l'adsorption des métaux en solution par des charbons actifs. La mobilité des métaux dans les sols amendés au biochar est pourtant dépendante de nombreux autres processus, notamment de l'augmentation du pH du sol qui a peu été prise en compte jusqu'à présent.

L'influence du biochar sur le transfert des métaux du sol vers la plante reste incomprise. **La modification de la disponibilité des métaux dans les sols ne suffit pas à expliquer le prélèvement des métaux par la plante.** Les autres mécanismes qui contrôlent le prélèvement du métal en présence de biochar n'ont pour le moment pas été décrits. Les travaux ont été menés essentiellement sur des plantes test sans prendre en compte la variabilité de réponse des végétaux aux métaux dans les sols. En particulier, l'effet du biochar sur le prélèvement des métaux par des plantes hyperaccumulatrices est inconnu.

D'un point de vue méthodologique, aucun dispositif expérimental n'a à ce jour permis de distinguer quantitativement les effets directs et indirects du biochar sur la rétention des métaux dans le sol et peu ont permis de faire le lien entre la mobilité des métaux dans les sols amendés et leur transfert vers la plante. Cet état de l'art souligne donc la **nécessité de développer de nouveaux outils expérimentaux** et de **multiplier les échelles spatiales et temporelles sur un même système sol- plante-biochar** afin d'en appréhender graduellement sa complexité et comprendre les mécanismes qui régissent le devenir du métal dans ces systèmes.

3 Démarche de la thèse

3.1 Contexte

Les sols contaminés ont longtemps été considérés comme un fardeau associé à des impacts économiques, environnementaux et sociétaux importants. En dehors de sites à fort enjeu foncier, pour lesquels une remédiation est économiquement et techniquement possible, les autres sites et notamment les larges surfaces contaminées présentent de nombreux verrous s'opposant à leur requalification. Seules les **technologies in situ** sont envisageables sur les larges territoires affectés par les pollutions. Parmi ces techniques, la **phytoremédiation** tend à prendre une place de plus en plus importante en tant que solution de gestion alternative à l'excavation et le stockage de terres polluées. De plus, envisagée dans un objectif de valorisation, cette approche est pertinente pour développer les **services écosystémiques** qui peuvent être rendus par ces territoires. Les services écosystémiques représentent les bénéfices que l'homme peut retirer d'un écosystème. Les sols sont le support d'un ensemble de services comme la production de biomasse végétale, la régulation de la qualité et des flux hydriques, la protection de la biodiversité et le stockage de C dans la lutte contre le changement climatique, ainsi que des services esthétiques et récréatifs.

Dans ce contexte, il est envisagé d'établir une **filière de production de biomasse végétale à usage industriel à partir de sites et matériaux délaissés** (e.g. friches industrielles à faible pression foncière, matériaux et sous-produits industriels et urbains). Un projet expérimente cette voie tant au laboratoire qu'en conditions réelles de friches industrielles et d'autres territoires pollués. Il s'agit du **projet LORVER** (www.lorver.org) dont l'enjeu principal est d'envisager la requalification durable de friches industrielles au travers d'une chaîne de services écosystémiques, articulés autour de la production végétale à usage industriel. Le projet comprend un ensemble de partenaires industriels et scientifiques associés pour développer la filière complète¹. La Figure 5 résume le concept de base de la filière. La fertilité de sols dégradés ou contaminés est restaurée par un procédé de construction de sol fondé sur l'apport de différents sous-produits. La **refonctionnalisation du sol** permet la culture de plantes destinées à un usage industriel. Trois voies de valorisation de la biomasse végétale produite sont ciblées par cette filière : i) la valorisation de biomasses ligneuses (peuplier) par **pyrolyse**, conduisant à la production d'énergie et de **biochar**, ii) la production de fibres végétales non contaminées destinées à la fabrication de différents matériaux fibrés, iii) la récupération d'éléments métalliques d'intérêt par **phytoextraction**.

Le biochar est l'un des éléments clés de cette stratégie. Sa production est ainsi envisagée à partir de biomasses cultivées sur les sols délaissés, sans compétition possible avec la production alimentaire. Son incorporation dans les sols est envisagée sous l'angle d'une augmentation des services écosystémiques rendus, en particulier la production de biomasse végétale et la régulation de la mobilité des polluants. La biomasse doit alors être soit exempte de polluants pour sa valorisation sous forme de matériaux, soit au contraire riche en métaux stratégiques afin de pouvoir la valoriser comme une ressource minière. Le **contrôle du transfert des métaux vers la plante par le biochar** est donc central dans le développement de cette filière. La thèse présentée ici est l'une des 8 thèses préparées dans le cadre du projet LORVER.

¹ 4 entreprises privées et 8 laboratoires de recherche publics participent au consortium. Ce projet est soutenu financièrement par la Région Lorraine et le Fonds Européen de Développement en Région.

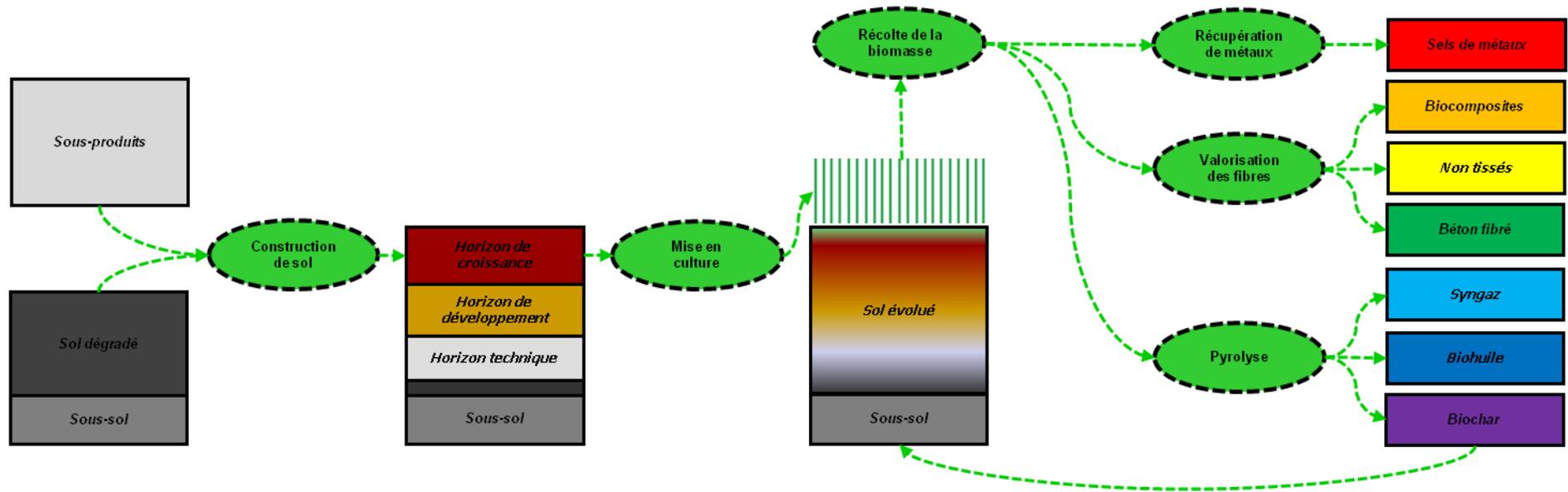


Figure 5 : Schéma conceptuel du projet LORVER et rôle du biochar dans ce système

3.2 Objectifs de la thèse

Il s'agit de contribuer à la **compréhension des processus affectant la mobilité des métaux dans les sols contaminés amendés au biochar et leur transfert vers la plante**. Deux axes de recherche ont été développés, le premier concernant l'étude des mécanismes de modification de la mobilité des métaux dans les sols amendés en biochar, et le second portant sur la croissance végétale et le prélèvement des métaux par la plante .

Les **quatre hypothèses** suivantes ont été testées :

1. Les **phases minérales spécifiques au biochar** jouent un rôle majeur dans l'immobilisation directe des métaux au contact du biochar.
2. Le biochar agit principalement sur la mobilité des métaux par l'**augmentation du pH du sol**.
3. Le biochar peut favoriser une stratégie de **phytostabilisation** des sols contaminés par ses effets sur la croissance racinaire et la réduction de la disponibilité des métaux vers les plantes.
4. Le biochar peut favoriser une stratégie de **phytoextraction** avec des plantes hyperaccumulatrices en augmentant la croissance racinaire et en augmentant le transfert des métaux.

La démarche expérimentale suivie consiste à étudier d'abord un système simple, le biochar et les métaux en solution, puis à **augmenter graduellement la complexité de ce système** en incluant successivement des facteurs comme le sol, la plante et les conditions du terrain. Le dimensionnement des expériences répond au besoin de **changement d'échelle**, à la fois spatiale (augmentation de la quantité de matériaux étudiés) et temporelle (augmentation de la durée des expériences). Le Tableau 3 résume la structure du travail de recherche élaboré dans cette perspective.

Dans la **Partie A**, après la présentation des sols contaminés et des méthodes d'analyses employées dans le **Chapitre A-2**, les caractéristiques essentielles du biochar choisi pour ce travail sont déterminées **Chapitre A-3**. Une attention particulière est portée aux phases minérales présentes en fonction de la nature et de l'origine des particules de biochar.

La **Partie B** est consacrée à l'étude de la mobilité des métaux dans les sols amendés au biochar. Dans le **Chapitre B-1**, un système simplifié associant uniquement le biochar et des métaux en solution en réacteur fermé permet d'évaluer les **mécanismes d'immobilisation des métaux au contact du biochar** et d'identifier les processus et les limitations affectant ce potentiel. Le compartiment sol est introduit au **Chapitre B-2**. Une comparaison de l'immobilisation des métaux en présence du sol est d'abord réalisée. Des essais en colonnes séparées permettent ensuite de distinguer la rétention directe des métaux à la surface du biochar et la **rétention indirecte des métaux sur les particules de sol**. Une étude plus approfondie des **effets du biochar sur le pH des sols** est développée dans le **Chapitre B-3** avec d'autres essais en batch et en colonnes.

La **Partie C** introduit la plante dans le système d'étude et s'attache à comprendre l'influence du biochar sur le transfert des métaux dans les sols. Le **Chapitre C-1** est consacré à l'évaluation des **transferts de métaux vers la plante** pour une espèce non accumulatrice et une espèce hyperaccumulatrice à l'aide de vases de végétation. Dans le **Chapitre C-2**, des essais de croissance sont conduits en rhizotrons pour mesurer le **développement racinaire en présence de biochar**. Les **effets phytotoxiques du biochar** sur les premiers stades de croissance des plantes sur des sols

contaminés sont présentés dans le **Chapitre C-3**. Le **Chapitre C-4** est consacré au bilan des transferts de métaux dans le système sol-plante-biochar à partir d'un suivi lysimétrique sur une colonne de sol intact non amendée et une colonne amendée, cultivées avec un hyperaccumulateur de Cd et Zn.

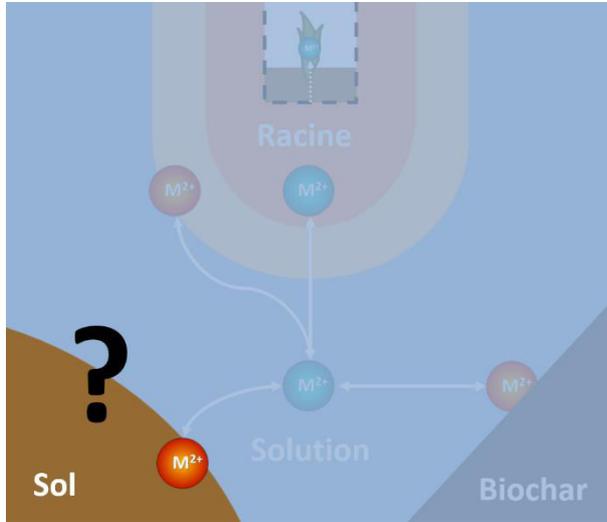
Des informations supplémentaires (description, expériences secondaires, données expérimentales) sont présentées en **Annexes** de ce document pour compléter les travaux présentés dans les chapitres.

Tableau 3 : Démarche expérimentale de la thèse et système étudié dans chaque chapitre

BIOCHAR	METAUX	SOL	PLANTE	CLIMAT	Masse en jeu	Durée des expériences
Chapitre A-3					0,05 g	-
Chapitre B-1					0,5 g	1 semaine
Chapitre B-2					50 g	1 semaine
Chapitre B-3					50 g	1 semaine
Chapitre C-1					50 g	10 semaines
Chapitre C-2					100 g	10 semaines
Chapitre C-3					10 g	1 semaine
Chapitre C-4					10.10 ³ g	1 année

Chapitre A-2 : Sols, matériel et analyses

1 Introduction



Ce chapitre présente l'origine **des sols contaminés** utilisés, leurs caractéristiques agronomiques et conclut sur la représentativité de ces sols dans l'étude du système sol-plante-biochar. Les caractéristiques des biochars utilisés sont présentées au **Chapitre A-3**.

Par la suite, la nature des **produits chimiques** et des **méthodes d'analyses** utilisées en routine dans la plupart des expériences est indiquée. Les méthodes plus spécifiquement développées dans cette thèse sont indiquées ensuite dans les chapitres correspondants.

2 Sols contaminés A, B et C

2.1 Origine des sols contaminés A, B et C

Les expérimentations ont été réalisées essentiellement avec **deux sols, proches en termes de texture et de contamination métallique, mais possédant un pH différent** : le **sol A** (« acide ») et le **sol B** (« basique »)². Le **sol C** introduit au **Chapitre C-4** est similaire au sol B et a été récupéré à proximité (voir **Chapitre C-4**). Les trois sols proviennent de la région Nord-Pas-de-Calais et ont été prélevés à proximité de fonderies (Sterckeman *et al.* 2000). Ils ont servi de référence aux Programmes de Recherches Concertées « Environnement et activité humaine : étude d'un secteur pollué par les métaux » dans les années 1990.

Le sol A provient de l'horizon sous-jacent (environ -30 à -60 cm) d'une parcelle non cultivée mais possédant une teneur élevée en matières organiques (Colluviosol redoxisol). Il a été prélevé à proximité de la fonderie d'Auby, qui a produit du Zn pendant plus d'un siècle. Le sol B provient de l'horizon labouré (0 à -25 cm) d'un sol brun développé sur loess remanié et reposant sur des alluvions tertiaires (Brunisol redoxisol). Il est naturellement bien pourvu en calcaire mais a également reçu des amendements calciques (Gérard 2000). L'origine du sol C est décrite au **Chapitre C-4**. Le sol B et le sol C ont été prélevés à proximité de la fonderie de Noyelles-Godault, qui a produit à la fois du Zn et du Pb pendant près d'un siècle. La contamination des trois sols est principalement d'origine atmosphérique, les usines ayant émis une quantité importante de poussières.

Sauf mention contraire, tous les essais où les sols A, B et C interviennent ont été réalisés sur les sols séchés à l'air et tamisés à 2 mm.

2.2 Caractéristiques physiques

La densité apparente sèche est mesurée à partir de la masse correspondant à un volume de terre sèche tamisée à 2 mm de 50 mL introduite dans un tube de 2,8 cm de diamètre (Tableau 4). La capacité au champ est approximée au taux d'humidité pondérale du sol ajusté à un potentiel matriciel de pF 2 (voir détails au paragraphe 5.2.2).

Tableau 4 Densité apparente sèche et capacité au champ des sols A, B et C tamisés à 2 mm

<i>Mesure</i>	Sol A	Sol B	Sol C
<i>Densité apparente sèche (-)</i>	1,16	1,10	1,19
<i>Capacité au champ ($g_{eau}/g_{terre\ sèche}$)</i>	0,25	0,28	-

2.3 Paramètres agronomiques

Les sols A, B et C ont été sélectionnés car ils partagent de nombreux traits et se caractérisent en particulier par des **concentrations totales élevées en Cd, Pb et Zn** (Tableau 5). Le sol A contient toutefois environ trois fois plus de Zn que les sols B et C. Les sols diffèrent par leur acidité, **le sol A ayant un pH acide (5,9) et les sols B et C un pH basique (8,1)**. Cette différence de pH se répercute

² Dans la nomenclature précédemment utilisée au Laboratoire Sols et Environnement, le sol A correspond au sol intitulé « Phytorem » et le sol B à celui intitulé « M6 ». Ces sols sont stockés en fûts depuis environ dix ans.

notamment au niveau de l'extractibilité de Cd, Pb et Zn au CaCl₂, qui est de 25 à 1000 fois supérieure dans le sol A par rapport aux sols B et C.

D'un point de vue agronomique, les sols A, B et C ont une texture proche. Le sol A est limono-argilo-sableux et les sols B et C sont limono-sableux. La teneur en N et la CEC sont identiques entre les trois sols. Le sol A diffère des sols B et C par sa teneur en C_{org}, plus élevée, et celle en P assimilable, plus faible. Les caractéristiques des sols B et C sont similaires pour l'ensemble des paramètres.

Tableau 5 : Propriétés des sols A, B et C

Les résultats de quantification d'éléments sont tous rapportés à la masse sèche du sol.

Mesure	Sol A	Sol B	Sol C	Unité
pH à l'eau ¹	5,89	8,07	8,08	-

Granulométrie (5 fractions) ²

Argile (< 2 µm)	19,7	16,4	16,0	%
Limons fins (2/20 µm)	17,2	21,3	22,0	%
Limons grossiers (20/50 µm)	29,7	38,8	41,2	%
Sables fins (50/200 µm)	22,2	20,5	18,1	%
Sables grossiers (200/2000 µm)	11,2	3,0	2,8	%

Carbone, Azote et Calcaire

C organique ³	3,57	1,90	1,80	%
CaCO ₃ total ⁵	0	1,28	0,75	%
N total ⁶	0,135	0,126	0,117	%
C/N	26,4	15,1	15,4	-

Cations majeurs échangeables

CEC (Metson) ⁷	12,8	10,7	10,3	cmol+ kg ⁻¹
Ca ⁸	7,75	30,6	24,6	cmol+ kg ⁻¹
Mg ⁸	1,25	0,558	0,471	cmol+ kg ⁻¹
K ⁸	0,595	0,695	0,435	cmol+ kg ⁻¹
Na ⁸	0,081	0,057	0,045	cmol+ kg ⁻¹

Phosphore assimilable ⁹

P assimilable (Joret-Hébert)	20,3	125,0	72,4	mg kg ⁻¹
P assimilable (Olsen)	5,7	40,4	27,0	mg kg ⁻¹

Mesure	Sol A	Sol B	Sol C	Unité
--------	-------	-------	-------	-------

Eléments en trace totaux ¹⁰

As	18,3	21,5	20,0	mg kg ⁻¹
Cd	17,6	18,6	17,4	mg kg ⁻¹
Cr	57,8	56,8	53,4	mg kg ⁻¹
Co	10,5	8,74	7,42	mg kg ⁻¹
Cu	90,8	45,1	37,2	mg kg ⁻¹
Mo	1,04	0,60	0,51	mg kg ⁻¹
Ni	22,5	16,0	15,5	mg kg ⁻¹
Pb	1120	1080	895	mg kg ⁻¹
S	408	1020	313	mg kg ⁻¹
Sb	12,7	15,8	14,5	mg kg ⁻¹
Zn	3170	1380	1210	mg kg ⁻¹

Eléments échangeables au DTPA ¹¹

Cd	10,5	6,64	6,64	mg kg ⁻¹
Cu	11,3	9,11	8,43	mg kg ⁻¹
Fe	1,19	34,8	25,6	mg kg ⁻¹
Mn	0,864	5,67	6,22	mg kg ⁻¹
Ni	1,65	0,70	0,63	mg kg ⁻¹
Pb	10,9	269	275	mg kg ⁻¹
Zn	894	197	181	mg kg ⁻¹

Eléments échangeables au CaCl₂ ¹¹

Cd	5940	238	303	μg kg ⁻¹
Cu	217	237	171	μg kg ⁻¹
Mn	2930	554	881	μg kg ⁻¹
Ni	585	33,8	27,4	μg kg ⁻¹
Pb	1740	55,4	60,3	μg kg ⁻¹
Zn	684000	2040	2120	μg kg ⁻¹

¹ pH dans l'eau : ratio volumique 1:5 (NF ISO 10390)

² Granulométrie : distribution de tailles de particules par méthode de la pipette de Robinson (NF X 31-107)

³ C organique total (NF ISO 10694)

⁵ Calcaire CaCO₃ total (NF ISO 10693)

⁶ Azote total (NF ISO 13878)

⁷ CEC : méthode Metson avec échange à l'acétate d'ammonium à pH 7

⁸ Cations échangeables à l'acétate d'ammonium (NF X 31-108)

⁹ P assimilable : méthode Olsen (NF ISO 11263) et méthode Jauret-Hébert (NF X 31-161)

¹⁰ Eléments totaux : extraction à l'acide fluorhydrique HF (NF X 31-147)

¹¹ Eléments échangeables : extraction au DTPA ou au CaCl₂, 0.01 M au ratio 1:10 (m:v) (NEN 5704)

2.4 Représentativité des sols contaminés considérés

Les travaux présentés ici, lorsqu'ils incluent des sols, concernent essentiellement les sols A et B pour les expériences en conditions contrôlées et le sol C pour les essais lysimétriques. Si ce choix ne permet pas de couvrir l'ensemble de la diversité des sols contaminés par des métaux, il a été motivé par les raisons suivantes.

Cette thèse se fonde sur l'utilisation d'un nombre limité de matériaux étudiés (sols et biochars) afin de pouvoir davantage explorer les mécanismes liés aux effets du biochar dans les sols. Dans le souci de couvrir une situation réaliste en termes de disponibilité des contaminants, le choix s'est orienté sur l'utilisation **de sols historiquement contaminés par des activités industrielles** et non sur l'emploi de sols artificiellement contaminés en laboratoire par un apport de sels de métaux ou d'autres matériaux

Il était donc important de choisir des sols présentant des **propriétés « moyennes »** par rapport aux effets attendus du biochar. En termes de texture, les sols A, B et C présentent une répartition relativement équilibrée et équivalente entre sables et argiles. Une texture majoritairement sableuse aurait pu conduire à une surestimation des effets du biochar sur le développement de la plante et sur la migration des métaux, en raison de son impact sur les propriétés hydriques du sol étant donné que les effets les plus marqués du biochar sur la rétention d'eau sont généralement observés sur des sols sableux (Basso *et al.* 2013). A l'inverse, une texture essentiellement argileuse aurait pu conduire à une limitation des flux hydriques et à une disponibilité des métaux lourds plus limitée, ce qui aurait induit une sous-estimation des effets potentiels du biochar sur la mobilité des métaux.

L'intérêt des sols A et B réside dans la similarité de leurs propriétés physiques et chimiques, à l'exception du pH, influençant directement la disponibilité des métaux. Ce paramètre ayant été supposé essentiel dès le début de la thèse pour justifier les effets du biochar dans ces sols, la dichotomie entre sol acide (A) et sol basique (B) a été conservée dans la plupart des expériences. Les trois sols présentent une pollution d'origine atmosphérique conduisant à une contamination constituée essentiellement de trois éléments, Cd, Pb et Zn. D'autres éléments potentiellement toxiques sont cependant également présents en quantité importante, comme Cu ou As avec le sol B, ce qui permet d'intégrer un panel de contaminants diversifié par rapport à leur réactivité et leur mobilité dans les sols.

Enfin, les trois sols ayant été prélevés sur des sites touchés par les retombées atmosphériques de l'activité métallurgique, ils sont représentatifs d'une situation commune à plusieurs régions en France et dans le monde. La présence initiale d'espèces ligneuses sur certains de ces sites permet aussi d'inscrire ces sols dans le cadre d'étude du projet LORVER lié à la production de biomasse ligneuse sur sols délaissés.

3 Produits chimiques

Pour la plupart des analyses chimiques et des essais en batch ou en colonne, les produits suivants ont été utilisés :

- Sauf mention contraire, l'**eau** dont il est fait mention dans les expériences décrites par la suite correspond à de l'eau déionisée de résistivité supérieure à 18 M Ω (Déioniseur Aquadem, EFP 210).
- **Ca(NO₃)₂** est utilisé comme électrolyte de fond pour assurer une force ionique constante dans les expériences. Les solutions sont préparées par dissolution de Ca(NO₃)₂·4H₂O à 98% de pureté (VWR BDH Prolabo).
- **CaCl₂** est utilisé comme solution saline pour mesurer l'extractibilité des éléments en trace sur une matrice solide. Il est préparé par dissolution de CaCl₂·2H₂O de pureté supérieure à 99% (Carlo Erba Réactifs).
- **HNO₃** est utilisé pour acidifier les solutions, dissocier les éventuels précipités ou complexes métalliques lors de l'analyse des éléments en trace et minéraliser les biomasses végétales. Il correspond à une solution concentrée à 65% en masse (Sigma Aldrich).
- **NaOH** est utilisé pour augmenter le pH des solutions. Elle est préparée par dissolution de NaOH de pureté supérieure à 99% (Carlo Erba Réactifs).
- **H₂O₂** est utilisé comme agent oxydant intervenant dans la minéralisation des biomasses végétales. Il est employé sous forme d'une solution concentrée à 30% en masse (VWR Chemicals).
- **NaN₃** est utilisé comme agent biocide pour limiter le développement bactérien dans les expériences en solution. Une solution concentrée à 1g L⁻¹ est obtenue par dissolution de sels de NaN₃ purs (Sigma Aldrich).

4 Semences

Différentes semences ont été utilisées pour des essais de germination ou de croissance :

- **Chanvre (*Cannabis sativa*)** : Variété Futura 75, lot de 2010.
- **Laitue (*Lactuca sativa*)** : Variété « Reine de mai », lot de 2011.
- **Maïs (*Zea mays*)** : Hybride expérimental MB362, créée par l'INRA en 2004 à partir des lignées F356 et D171, fourni avec un apprêt fongicide.
- **Ray-grass anglais (*Lolium perenne*)** : Variété PRANA, lot de 2004.
- **Tabouret calaminaire (*Noccaea caerulea* (J.Presl & C.Presl) F.K.Mey)** : Population « Ganges » sélectionnée pour son taux d'hyperaccumulation élevé pour Cd et Zn. Graines récoltées en 2007 sur des plantes naturellement implantées sur le site minier de Ganges (34).

5 Analyses

Les méthodes d'analyses courantes sont décrites ici. Les méthodes plus spécifiques sont décrites ultérieurement au début des chapitres correspondants.

5.1 Mesures sur solutions aqueuses

5.1.1 pH et potentiel redox

Le pH et le potentiel d'oxydoréduction des solutions sont mesurés grâce à un appareil HQ440d Multi (Hach). Le pH des solutions est mesuré par une sonde IntelliCAL pH PHC201, après calibrage sur solutions tampons individuelles à pH 4 et 7. La valeur mesurée est obtenue en agitant la solution jusqu'à stabilisation du pH (moins de 0,01 unité d'écart sur 10 secondes). Le potentiel redox est mesuré par une sonde IntelliCAL ORP-REDOX MTC301 suivant le même principe que le pH, mais sans calibrage initial.

5.1.2 C dissous

Le C organique et le C inorganique dissous sont mesurés à l'aide d'un appareil TOC VSCN (Shimadzu). Le C total est mesuré directement par combustion de l'échantillon et mesure du CO₂ dégagé, le C_{inorg} est mesuré de la même manière après attaque à l'acide chlorhydrique, et le C_{org} est déduit par différence entre le C total et le C_{inorg}. La limite de quantification est de l'ordre de 1 mg L⁻¹ pour le C_{org} et de 0,05 mg L⁻¹ pour le C_{inorg}.

5.1.3 Éléments en solution par ICP-AES

La concentration totale des éléments présents en solution est mesurée par spectroscopie d'émission atomique à plasma induit couplé (ICP-AES) sur un appareil aiCAP6300 Duo (ThermoScientific). Les échantillons liquides sont filtrés au préalable et acidifiés à l'acide nitrique (généralement par un ajout équivalent à 2% en volume d'acide nitrique concentré à 65%), de manière à dissocier les éventuels complexes ou précipités des éléments dosés. Un calibrage spécifique est réalisé pour chaque série de mesure en utilisant une dizaine de solutions étalons multiéléments préparées par dilution dans la même matrice chimique que celle de l'échantillon de solutions standards certifiées à 1000 mg L⁻¹, afin de couvrir une gamme de concentrations généralement comprises entre 0,05 mg L⁻¹ et 200 mg L⁻¹ pour chaque élément.

5.1.4 Anions majeurs en solution

Les anions majeurs (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) sont mesurés par chromatographie ionique, sur un système Dionex (chromatographe IC25 et générateur d'éluant EG40). Les échantillons liquides sont préalablement filtrés à 0,2 µm. Pour chaque série d'analyse, des solutions étalons multi-ions préparés par dilution de solutions standards certifiées à 1000 mg L⁻¹ pour chaque ion sont utilisées pour calibrer l'appareil. La limite de quantification varie suivant l'ion considéré et la concentration des autres éléments présents en solution ; elle est généralement de l'ordre de 0,5 mg L⁻¹, à l'exception du phosphate, difficilement quantifiable.

5.2 Mesures sur matériau solide

5.2.1 Taux d'humidité

La teneur en eau pondérale des matériaux solides est mesurée par différences des masses de l'échantillon à l'état humide et de l'échantillon séché à 105°C pendant au moins 16h, jusqu'à ce que la variation de masse de l'échantillon soit inférieure à 0,1% en 4h (NF ISO 11645).

5.2.2 Capacité au champ

La capacité au champ est mesurée par la technique de la presse à membrane (appareils Labotest 11500 et 11600). Des échantillons de substrats préalablement saturés en eau sont déposés à la surface d'une plaque en céramique poreuse elle-même initialement saturée en eau et disposée dans une presse à pression contrôlée à 0,1 bar. Après 24h d'équilibrage, les échantillons sont ajustés à un potentiel matriciel pF 2 et leur teneur en eau pondérale est alors mesurée.

5.2.3 pH

Le pH des sols ou du biochar est mesuré suivant la norme NF ISO 10390 : 5 mL du solide sec sont mis en suspension dans 25 mL d'eau, avec agitation pendant 60 min puis décantation pendant 1h-1h30, le pH étant ensuite directement mesuré sur la suspension remise en agitation.

5.2.4 Éléments extractibles

La mesure des teneurs en éléments extractibles présents dans les sols est réalisée suivant la norme NEN 5704. 5 g de sol sont ajoutés à 50 mL de CaCl₂ 0,01M. Les suspensions de sol sont mises en agitation pendant 2h puis centrifugées à 4000 rpm pendant 10 min. Le surnageant est filtré à 0,2 µm puis acidifié à l'acide nitrique (+2% vol.) afin de mesurer les concentrations élémentaires par ICP-AES.

5.3 Mesures sur échantillons de végétaux

5.3.1 Morphologie foliaire et racinaire

La morphologie des parties aériennes et racinaires d'une plante peut être caractérisée par la quantification de la surface foliaire, la surface racinaire, la longueur racinaire totale, le diamètre moyen ainsi que la répartition de la surface racinaire et la longueur racinaire en fonction de classe de diamètres. Ces paramètres sont mesurés par analyse d'image grâce au logiciel Winrhizo (V. 2005c, Regent Instruments) après avoir scanné à plat les feuilles ou les racines fraîches sur un scanner Epson 10000 XL. Les mesures sont réalisées après avoir calibré le logiciel grâce à l'image d'un objet de dimension connue prise dans la même résolution d'image que l'échantillon. La surface foliaire indiquée correspond à la surface projetée de l'échantillon mesurée sur l'image, tandis que la surface racinaire est calculée en tenant également compte du diamètre des racines.

5.3.2 Teneurs élémentaires des biomasses végétales

Les biomasses végétales sont minéralisées afin d'extraire en solution les éléments minéraux présents et pouvoir les quantifier ensuite par ICP-AES comme décrit plus haut. Une fois séchées et broyées, elles sont minéralisées suivant le protocole DigiPrep standard :

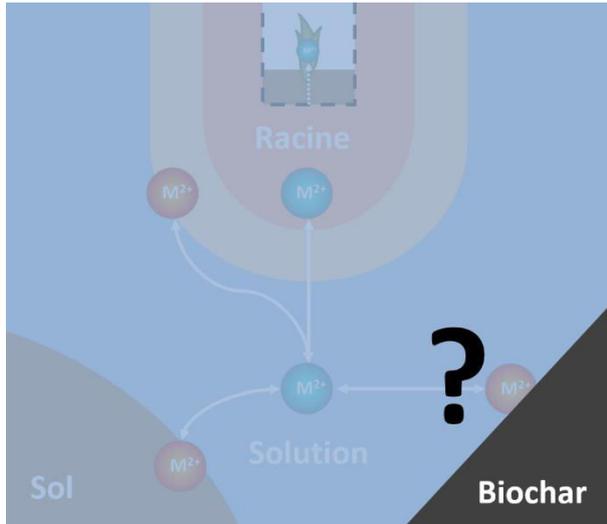
- introduction de 500 mg de broyat sec dans un Digitube
- introduction de 8 mL d'acide nitrique 65% et pré-digestion à froid pendant 12h-14h
- introduction de 4 mL d'eau oxygénée à 30%
- introduction du Digitube dans le bloc Digiprep pour chauffage (Tableau 26 en **Annexes**)
- refroidissement des tubes complétés à 25 mL par de l'eau distillée puis filtration sous vide pour récupérer les minéralisats

Les minéralisats récupérés sont ensuite analysés en ICP-AES (la concentration est rapportée à la masse de broyat introduit dans le tube pour exprimer des teneurs en mg kg^{-1}). Un échantillon de référence préparé à partir d'une biomasse broyée de concentration connue est systématiquement associé à chaque série d'analyse.

Chapitre A-3 : Caractérisation et choix des biochars

1 Introduction

Les biochars peuvent être d'origine variée et présenter des caractéristiques variables et hétérogènes, même à une échelle microscopique (**Chapitre A-1**). Jusqu'ici, les phases minérales du biochar ont été très peu étudiées, le biochar ayant été avant tout considéré comme un matériau organique dont les propriétés sont étroitement liées aux groupes fonctionnels de surface.



La stratégie de la thèse étant de se focaliser sur l'utilisation d'un seul biochar, quelles sont les **caractéristiques essentielles du biochar retenu pour les expériences** ? Quelles sont les différentes phases minérales de ce biochar ? Leur nature peut-elle varier d'une particule à l'autre, et si oui, suivant quels critères ?

La caractérisation présentée ici a été réalisée dans la perspective de démontrer un **lien spécifique entre les phases minérales du biochar et la structure morphologique des particules**.

Les caractéristiques physiques (densité apparente, capacité au champ, surface spécifique, distribution granulométrique) du biochar sont d'abord présentées, puis une caractérisation agronomique et une analyse des phases minérales cristallisées par DRX sont décrites. Les caractéristiques de différents groupes morphologiques de particules de biochars sont ensuite examinées en microscopie électronique et en analyse XPS.

2 Matériel et méthodes

2.1 Origine des biochars testés

Le **biochar utilisé dans la majorité des expérimentations** (dénommé **biochar 1**) est un charbon produit par la société Carbon Terra GmbH par **pyrolyse lente (36h) à 450°C environ**, à partir d'un mélange d'environ **80% de bois résineux et 20% de bois feuillus**. L'entreprise Carbon Terra est spécialisée dans un procédé de pyrolyse particulier, le procédé Schottdorf, qui permet de convertir environ 33% de la biomasse entrante en biochar et de valoriser énergétiquement les gaz en sortie (Figure 6).

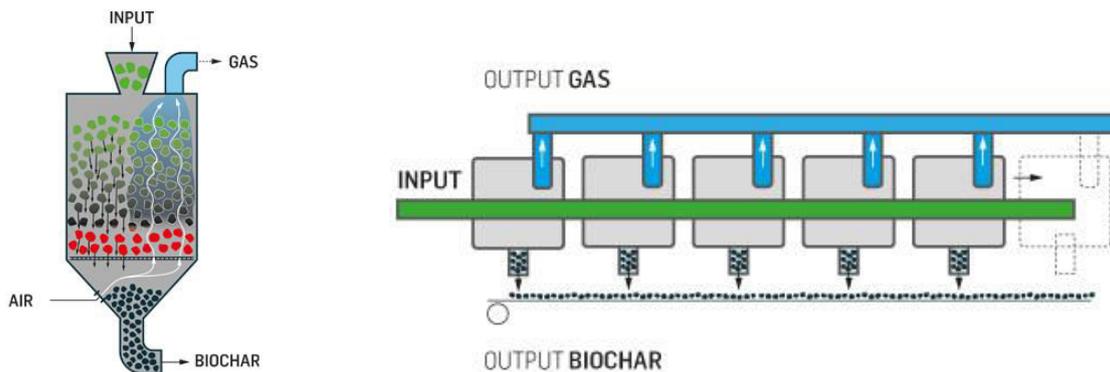


Figure 6 : Schéma du procédé de pyrolyse Schottdorf, avec description d'un four unitaire de pyrolyse (à gauche) et d'un assemblage de fours en série (à droite). **Source : Carbon terra GmbH**

D'autres biochars (biochar 2 à biochar 5) ont également été examinés à titre de comparaison et sont mentionnés uniquement dans ce chapitre. Les informations essentielles sur l'origine des cinq biochars utilisés figurent dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Origine des différents biochars examinés

<i>Nom</i>	<i>Biomasse d'origine</i>	<i>Conditions de pyrolyse</i>	<i>Producteur</i>
Biochar 1	80% de bois résineux 20% de bois feuillus	36 heures, ~450°C	Carbon Terra GmbH
Biochar 2	50% de bois résineux 50% de bois feuillus	Procédé Pyreg : 20 min, dont 3 min à $T_{max} \sim 650^{\circ}C$	Swiss Biochar GmbH
Biochar 3	Résidus de tamisage de copeaux de bois	Procédé Pyreg : 30 min, $T_{max}=600^{\circ}C$	Pyreg GmbH
Biochar 4	Paille de Miscanthus	Procédé Pyreg : 30 min, $T_{max}=600^{\circ}C$	Pyreg GmbH
Biochar 5	Cosses de café	Procédé Pyreg : 30 min, $T_{max}=600^{\circ}C$	Pyreg GmbH

2.2 Caractérisation physico-chimiques du biochar 1

Le biochar 1 est séché à 40°C (teneur en eau pondérale résiduelle de $2,2 \pm 0,4$ %), broyé et tamisé à 2 mm avant de réaliser les analyses suivantes.

2.2.1 Propriétés physiques

La **densité apparente** et la capacité au champ sont mesurées suivant le protocole présenté au **Chapitre A-2**. Des tamisages successifs sont réalisés pour calculer la **répartition massique** des tailles de particules supérieures à 200 μm . La **distribution volumétrique** après tamisage à 500 μm a été mesurée par diffraction laser dans une suspension d'eau à l'aide d'un appareil SympaTEC-HELOS/BF, en utilisant successivement deux lentilles optiques (0,45–87,5 μm and 4,5–875 μm). Un traitement de la suspension aux ultrasons est testé pendant 2 min.

Afin d'évaluer l'importance de la granulométrie du biochar vis-à-vis de ses propriétés physiques, la **surface spécifique de trois fractions granulométriques du biochar 1** ($d < 0,2$ mm; $0,2$ mm $< d < 2$ mm; $d < 2$ mm) après dégazage à 50°C minimum pendant une nuit a été déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) en établissant les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K à l'aide d'un appareil BELsorp Mini II, avec un minimum de 3 répétitions pour chaque fraction.

2.2.2 Propriétés chimiques

➤ *Caractérisation agronomique*

Les **mesures agronomiques** suivantes ont été réalisées par le LAS : pH (ratio volumique 1:5 ; NF ISO 10390), C organique total (NF ISO 10694), CaCO_3 total (NF ISO 10693), N total (NF ISO 13878), cations échangeables à l'acétate d'ammonium (NF X 31-108), P assimilable suivant la méthode Olsen (NF ISO 11263) ou la méthode Joret-Hébert (NF X 31-161), éléments totaux par extraction à l'acide fluorhydrique HF (NF X 31-147) et éléments extractibles au DTPA et au CaCl_2 , 0,01 M au ratio 1:10 (m:v) (NEN 5704). La silice totale est mesurée par attaque à l'acide nitrique HNO_3 après fusion alcaline (NF ISO 14869-2). La CEC du biochar 1 est mesurée par la méthode Metson, avec échange à l'acétate d'ammonium à pH 7, et par la méthode d'échange à la cobaltihexamine ajusté au pH du matériau (NF X 31-130). Le "black carbon" est mesurée suivant une méthode développée au LAS, par oxydation thermique à 375°C pendant une nuit puis décarbonatation du sol et dosage par combustion sèche du résidu (Caria *et al.* 2011).

La **teneur en cendres** est mesurée au LSE par différence de masse après une oxydation à l'air à 550°C pendant 10 h.

➤ *Identification des phases cristallisées*

Les phases cristallisées présentes dans le biochar 1 sont identifiées par DRX, en analysant environ 100 mg de biochar broyé au mortier à agathe sur un appareil Bruker D8 Advance en configuration Θ - 2Θ avec une anode de cobalt. Les pics obtenus sur le diffractogramme sont alors comparés aux bases de données pour identifier à quels cristaux ils correspondent. Aucune quantification des phases cristallisées n'est cependant possible.

2.3 Distinctions de groupes morphologiques

Une méthodologie spécifique de caractérisation morphologique a été suivie au travers d'investigations à la loupe binoculaire puis au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique à transmission (MET).

2.3.1 Observations et analyses microscopiques

➤ *Loupe binoculaire*

Plusieurs centaines de particules de biochar tamisées à 2 mm sont dispersées dans une boîte de Pétri en verre et disposée sous une loupe binoculaire. Les particules sont alors observées et triées à l'aide d'une pince ultrafine et des clichés sont pris grâce à une caméra numérique intégrée.

Un **comptage** est spécifiquement réalisé pour le biochar 1 afin d'évaluer la proportion relative des **groupes morphologiques** identifiés sous la loupe binoculaire. Seules les particules d'une taille comprises entre 500 μm et 1000 μm sont prises en compte pour faciliter la distinction. Deux séries de comptage sont réalisées sur plus de 150 particules.

➤ *MEB*

Plusieurs particules sont sélectionnées sous la loupe binoculaire afin d'obtenir au minimum 5 à 10 particules représentatives d'un groupe morphologique. Celles-ci sont collées sur un portoir métallique à l'aide d'un papier adhésif double face, puis recouvertes d'une fine couche de C afin de faciliter la conduction des électrons lors des observations au microscope électronique à balayage (Figure 99). Les observations au MEB sont réalisées sur un appareil Hitachi S-4800, soit à basse tension (7kV) pour les observations de surface, soit à tension plus élevée (15 kV) pour analyser les structures plus profondes et lors des analyses élémentaires par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) sur des zones ciblées avec un volume de matériau analysé de l'ordre de 1 μm^3 (variant en fonction de la nature du matériau et de l'orientation de la sonde).

➤ *MET*

Afin de pouvoir observer l'intérieur des particules de biochar à une échelle plus fine, des **coupes ultrafines** sont réalisées sur certaines des particules sélectionnées. Des fragments millimétriques sont ainsi conditionnés selon les méthodes suivantes : fixation chimique à OsO_4 , déshydratation progressive dans des bains d'acétone de concentration croissante (de 10% à 100%) et imprégnation dans une résine Epoxy. A partir des blocs de résine ainsi obtenus, des coupes de 200 nm sont réalisées à l'aide d'un ultramicrotome (Ultracut S, Reichert) équipé d'un couteau en diamant, puis colorées avec du bleu de toluidine, colorant vital permettant de contraster les tissus végétaux lors de l'observation à la loupe binoculaire.

En vue d'une observation au MET (JEM 1200 EX II, 80 kV), des coupes de 80 nm d'épaisseur ont également été réalisées. Dans un souci de représentativité, une dizaine de coupes par échantillon ont été récupérées sur des grilles en Ni de 3 mm de diamètre, mises ensuite au contact de solutions de métaux lourds (citrate d'uranium et acétate de Pb) permettant d'augmenter le contraste aux électrons des matières organiques des échantillons. Des coupes non contrastées, déposées sur des

grilles Ni recouvertes d'un film de carbone, sont utilisées pour l'analyse élémentaire par EDX (microanalyseur Quantax, détecteur XFlash).

2.3.2 Analyses de surface

Afin d'identifier les groupements fonctionnels chimiques présents dans le biochar 1, des essais sont réalisés sur des particules de biochar broyées au mortier à agate en **spectroscopie infrarouge** en mode transmission.

Des mesures complémentaires sont réalisées en **spectroscopie XPS** pour caractériser uniquement la surface des particules sur une zone d'environ 300 μm x 700 μm . Les mesures sont réalisées sur un regroupement d'une vingtaine de particules sélectionnées à la loupe selon leur morphologie (3 groupes retenus : bois pyrolysé avec structure « résineuse », bois pyrolysé avec structure « feuillus/cellulaire » et bois non pyrolysé). Les particules sélectionnées sont ensuite broyées au mortier à agate afin de constituer une poudre plus homogène.

3 Résultats

3.1 Caractérisation physico-chimiques du biochar 1

3.1.1 Propriétés physiques

La densité apparente du biochar est de 0,36 et sa capacité au champ est de 147 %. La répartition massique de tailles de particules montre qu'**environ 30% en masse des particules ont une taille inférieure à 200 µm** (Tableau 7). Il existe deux classes de tailles majoritaires, l'une à 4 µm et l'autre à 30-35 µm (Figure 7). Un traitement initial de la suspension aux ultrasons pendant 2 min conduit à augmenter légèrement la seconde classe au détriment des particules supérieures à 100 µm, ce qui suggère la présence initiale de quelques agrégats de fines particules.

Tableau 7 : Distribution des tailles de particules du biochar 1, tamisé à 2 mm. La distribution massique est obtenue par tamisage pour les particules > 200 µm. La distribution volumique est mesurée par diffraction laser pour les particules < 200 µm.

<i>Classes principales (µm)</i>	<i>Distribution massique (%)</i>	<i>Sous-classes (µm)</i>	<i>Distribution volumique (%)</i>
<200	28,8	<0,45	0,5
		0,45-2	11,0
		2-20	47,5
		20-50	12,8
		50-100	16,7
		100-200	11,6
200-500	20,6		
500-1000	23,4		
1000-2000	27,2		

La surface spécifique du biochar 1 varie entre 50 m² g⁻¹ et 80 m² g⁻¹ et **aucune différence significative n'existe entre les différentes fractions granulométriques** (Tableau 8). Ceci s'explique certainement par la présence d'une **microporosité** dans le biochar, attestée par l'allure de l'isotherme de sorption de l'azote de Type I (Figure 8). L'hystérèse observée est probablement due à une limitation cinétique de la désorption de l'azote. Un dégazage initial à 110°C après celui réalisé à 50°C conduit à des valeurs de surfaces spécifiques légèrement plus élevées, ce qui suggère le **blocage initial de certains pores du biochar par des composés volatiles ou thermiquement dégradables**.

Tableau 8 : Surface spécifique de trois fractions granulométriques du biochar 1, mesurée par la méthode BET par sorption d'azote. Les résultats de pertes de masses consécutives au dégazage et de surface spécifique mesurée sont indiqués pour deux températures de dégazage T différentes.

<i>Fraction</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Pertes de masse (%)</i>	<i>Surface spécifique (m² g⁻¹)</i>
< 0,2 mm	50	8,6 ± 0,2	70 ± 7
	110	8,1	81
0,2 < d < 2mm	50	9,5 ± 0,1	56 ± 6
	110	9,5	77
< 2 mm	50	8,2 ± 0,4	60 ± 7
	110	9,8	74

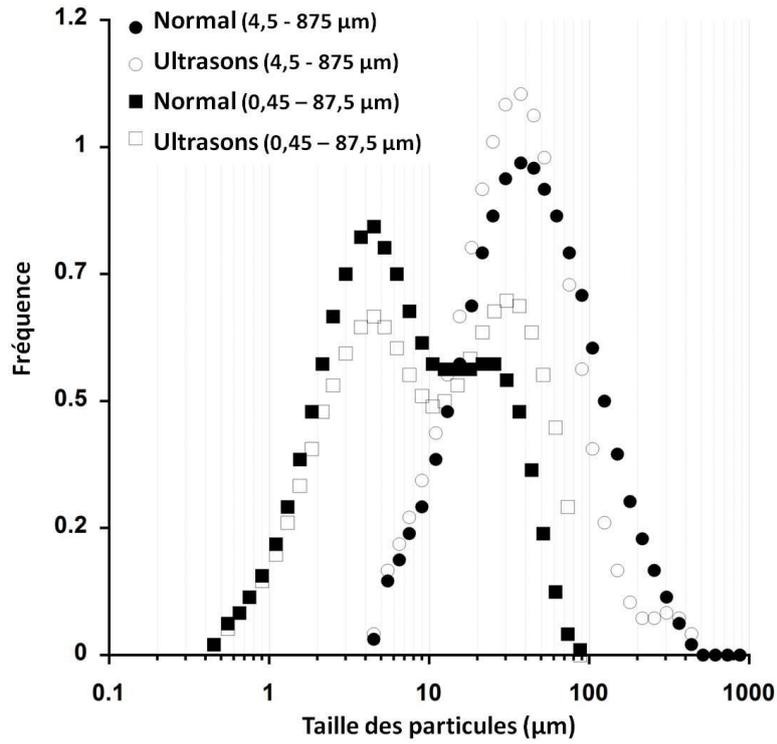


Figure 7 : Distribution volumétrique de taille de particules du biochar 1 tamisé à 500 µm, mesurée après 5 minutes d'agitation directement ("Normal") ou après traitement aux ultrasons ("Ultrasons") sur deux lentilles optiques spécifiques à une gamme de taille

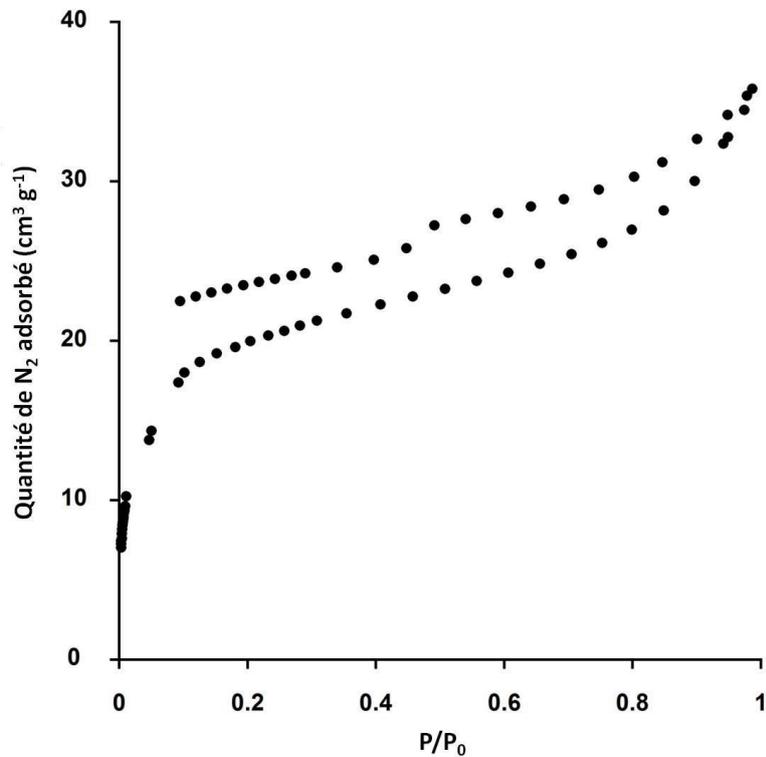


Figure 8 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K sur les particules < 2 mm du biochar 1, après dégazage à 110°C. Les isothermes obtenues pour les autres fractions granulométriques du biochar ont une allure semblable à celle-ci.

3.1.2 Propriétés chimiques

➤ Paramètres agronomiques

Le biochar 1 est caractérisé par un **pH alcalin** et une **forte teneur en C** (près de 75% en masse) (Tableau 9). D'après les résultats de l'analyse du LAS, le biochar 1 contiendrait moins de 0,5% en masse de C récalcitrant.

Il contient des phases minérales en quantités importantes, principalement **SiO₂** et **CaCO₃**, mais également des composés de l'Al et du Fe. Sa CEC est essentiellement occupée par les ions Ca²⁺ et K⁺. Au niveau des éléments présents à l'état de traces, les teneurs en Mn et Zn échangeables sont élevées. La CEC est voisine d'un sol agricole. Le rapport C/N est par contre très supérieur à celui d'un sol. La réserve en K est importante et celle en P assimilable correspond à celle de sols agricoles. On constate l'**absence de concentrations élevées en éléments potentiellement toxiques**.

Tableau 9 : Propriétés du biochar 1

Les résultats de quantification d'éléments sont tous rapportés à la masse sèche du biochar.

<i>Mesure</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unité</i>
pH à l'eau ¹	9,21	-
Principaux constituants		
C organique ²	74,8	%
"Black carbon" ³	0,40	%
Si total ⁴	2,6	%
CaCO ₃ total ⁵	1,75	%
N total ⁶	0,26	%
Rapport C/N	290	-
Teneur en cendres	10,0	%
Humidité résiduelle ⁷	4,6	%
Cations majeurs échangeables		
CEC (Metson) ⁸	4,98	cmol+ kg ⁻¹
CEC (Cobaltihexamine) ⁸	9,18	cmol+ kg ⁻¹
Ca ⁹	22,7	cmol+ kg ⁻¹
Mg ⁹	1,66	cmol+ kg ⁻¹
K ⁹	5,47	cmol+ kg ⁻¹
Na ⁹	0,20	cmol+ kg ⁻¹
Phosphore disponible ¹⁰		
P assimilable (Joret-Hébert)	75,4	mg kg ⁻¹
P assimilable (Olsen)	20,3	mg kg ⁻¹

Composition élémentaire¹¹

Al	0,63	%
Ca	1,58	%
Cd	0,384	mg kg ⁻¹
Co	1,81	mg kg ⁻¹
Cr	9,75	mg kg ⁻¹
Cu	9,81	mg kg ⁻¹
Fe	0,61	%
K	0,536	%
Mg	0,206	%
Mn	564	mg kg ⁻¹
Mo	0,326	mg kg ⁻¹
Na	0,147	%
Ni	5,23	mg kg ⁻¹
P	279	mg kg ⁻¹
Pb	7,18	mg kg ⁻¹
S	230	mg kg ⁻¹
Tl	0,03	mg kg ⁻¹
Zn	112	mg kg ⁻¹

Métaux échangeables au DTPA¹²

Cd	0,018	mg kg ⁻¹
Cu	0,36	mg kg ⁻¹
Ni	0,11	mg kg ⁻¹
Pb	<LQ	mg kg ⁻¹
Zn	3,91	mg kg ⁻¹

Métaux échangeables au CaCl₂¹²

Cd	1,33	μg kg ⁻¹
Cu	<LQ	μg kg ⁻¹
Ni	<LQ	μg kg ⁻¹
Pb	<LQ	μg kg ⁻¹
Zn	35,1	μg kg ⁻¹

¹ pH dans l'eau : ratio volumique 1:5 (NF ISO 10390)

² C organique total (NF ISO 10694)

³ Black carbon : oxydation thermique à 375°C pendant une nuit, puis décarbonatation du sol et dosage par combustion sèche du résidu (méthode LAS)

⁴ Silice totale : attaque à l'acide nitrique HNO₃ après fusion alcaline (NF ISO 14869-2)

⁵ Calcaire CaCO₃ total (NF ISO 10693)

⁶ Azote total (NF ISO 13878)

⁷ Teneur en eau résiduelle : évaporation à 105°C

⁸ CEC : méthode Metson avec échange à l'acétate d'ammonium à pH 7, ou méthode d'échange à la cobaltihexamine ajusté au pH du matériau (NF X 31-130)

⁹ Cations échangeables à l'acétate d'ammonium (NF X 31-108)

¹⁰ P assimilable : méthode Olsen (NF ISO 11263) et méthode Jauret-Hébert (NF X 31-161)

¹¹ Eléments totaux : extraction à l'acide fluorhydrique HF (NF X 31-147)

¹² Eléments échangeables : extraction au DTPA ou au CaCl₂, 0.01 M au ratio 1:10 (m:v) (NEN 5704)

➤ **Identification des phases cristallisées**

Le biochar 1 possède une quantité importante de **SiO₂ sous forme de quartz et de cristobalite** ainsi que de **CaCO₃ sous forme de calcite**. Des traces d'anorthoclase ((Na,K)AlSi₃O₈) sont également présentes. Des traces de C graphitisé sont peut-être également détectées, mais l'interférence du pic correspondant avec celui de la calcite ne permet pas de le confirmer (Figure 9).

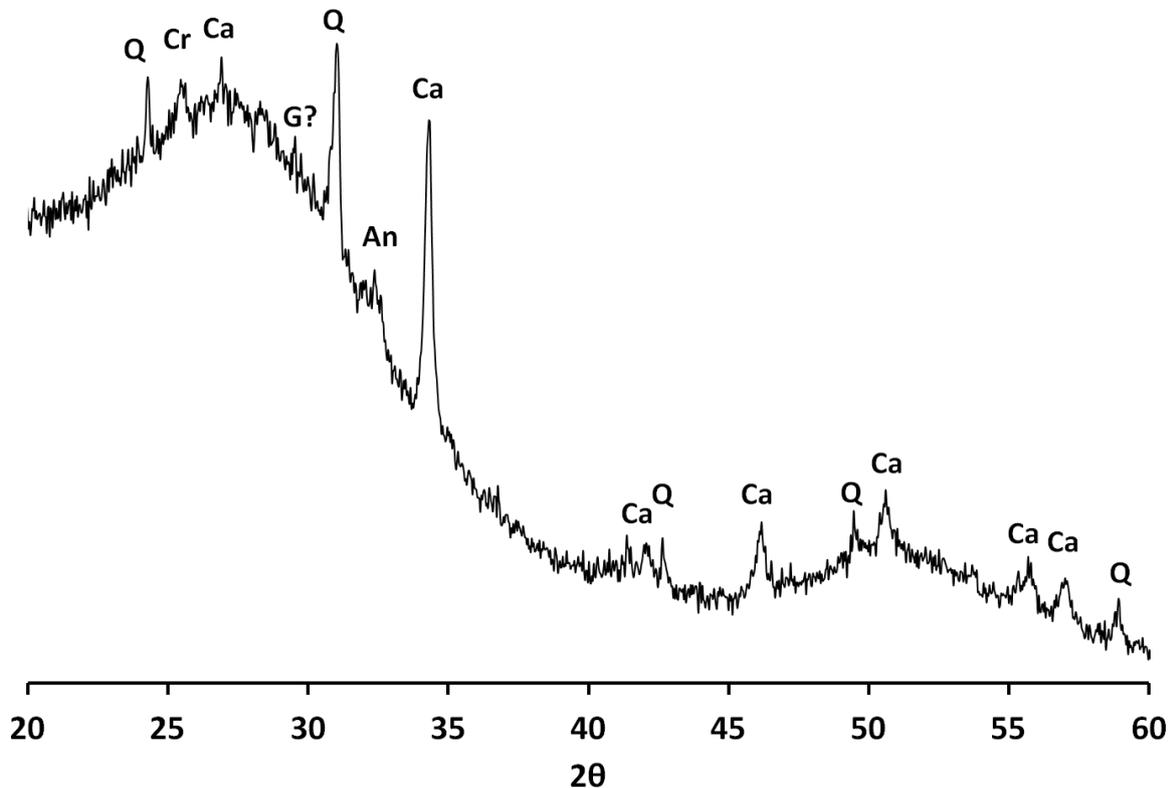


Figure 9 : Diffractogramme obtenu en DRX pour le biochar 1. Les pics ont été associés aux cristaux suivants : calcite (Ca), quartz (Q), cristobalite (Cr), anorthoclase (An) et potentiellement graphite (G).

3.2 Propriétés de différents groupes morphologiques

3.2.1 Identification des groupes morphologiques apparents des biochars de bois

➤ **Description des groupes morphologiques**

Les observations faites à l'échelle de la loupe binoculaire permettent de distinguer cinq types de particules pour le biochar 1 (Figure 100 en **Annexes**):

1. des copeaux aux **vaisseaux ligneux réguliers** et parallèles, en vue longitudinale ou en coupe
2. des copeaux avec une **structure ligneuse non régulière**
3. des particules végétales **sans vaisseaux ligneux**
4. des particules de **bois non pyrolysé**
5. des particules **minérales**.

➤ **Représentativité numérique des groupes morphologiques pour le biochar 1**

Les résultats montrent que **plus de 70 % des particules correspondent au groupe 1** (particules de bois pyrolysé ayant une structure en vaisseaux ligneux réguliers) et que la fraction de bois apparent non pyrolysé ne représente que 4 % des particules (Tableau 10). La proportion des particules des groupes 3 et 5 est sans doute sous-estimée suite au tamisage minimal à 500 µm, en raison de leur friabilité accrue ou de leur petite taille par rapport aux particules des autres groupes.

Tableau 10 : Résultats du comptage des particules du biochar 1 comprises entre 500 µm et 1000 µm en fonction de leur groupe morphologique

Groupe morphologique	1^{ère} série	2^{ème} série	Moyenne (%)
1. Vaisseaux ligneux réguliers	119	134	74
2. Vaisseaux ligneux irréguliers	17	24	12
3. Pas de vaisseaux ligneux	17	18	10
4. Bois non pyrolysé	9	5	4
5. Particules minérales	0	1	0,3

3.2.2 Caractérisation des biochar de bois

Les observations en MEB sur les biochars de bois 1, 2 et 3 permettent de préciser la structure des cinq groupes morphologiques et d'identifier notamment les phases minérales associées à chaque groupe. Ainsi, **la structure des biochars de bois à l'échelle microscopique est identique à celle du bois de départ**. La description de la structure du bois permet donc de comprendre comment peut s'effectuer la circulation d'eau au sein des particules de biochar et d'où proviennent les phases minérales présentes.

➤ **Biochar de bois résineux avec vaisseaux ligneux réguliers**

Dans le premier groupe de particules de biochar caractérisé par la présence de vaisseaux ligneux, on reconnaît la structure typique de bois résineux avec trois faces possibles (transversale, radiale et tangentielle) (Figure 11). Les copeaux de bois résineux sont principalement constitués de vaisseaux parallélépipédiques alignés régulièrement, les **trachéides**, qui jouent à la fois un rôle de soutien pour l'arbre et de conduction. La communication latérale entre les parois des trachéides s'effectue par un système spécifique aux bois résineux, la **ponctuation aréolée** (Figure 10). Cette ponctuation est constituée d'une cavité et d'une membrane épaissie au centre, le torus, qui peut se coller sur l'une ou l'autre ouverture de la ponctuation pour arrêter la communication entre les deux trachéides lors de l'assèchement d'une d'entre elles (Figure 10). D'autres types de ponctuations plus simples existent, notamment à la jonction entre les trachéides verticales et les **rayons ligneux** qui permettent une circulation radiale.

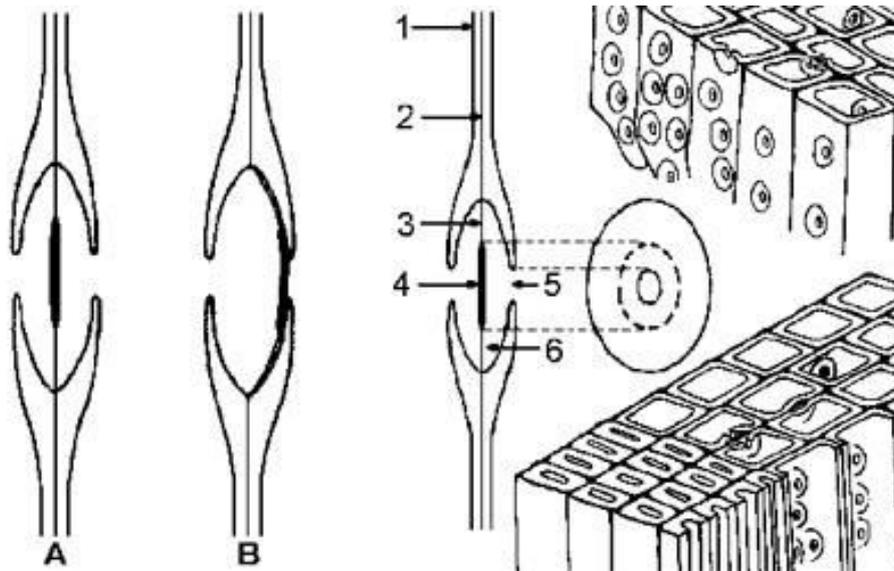


Figure 10 : Schéma d'une ponctuation aréolée présente sur les trachéides des bois résineux. A : aspect normal sans aspiration ; B : Aspiration du torus lors du séchage. 1 : paroi de la trachéide ; 2 : lamelle intermédiaire ; 3 : bord membraneux ; 4 : torus ; 5 : ouverture de l'aréole ; 6 : chambre de l'aréole (Usta 2010)

Tous ces éléments caractéristiques se retrouvent dans le biochar récupéré après pyrolyse. La plupart des particules de biochar de bois résineux sont observables uniquement en vue radiale ou tangentielle car leur surface transversale est petite, ce qui signifie que les particules de bois avant ou après pyrolyse se fragmentent préférentiellement le long des trachéides. Dans la plupart des copeaux de bois résineux pyrolysés, il n'existe **aucune phase minérale apparente** associées aux parois des trachéides. Outre les particules de biochar correspondant à la structure de bois résineux décrite ci-dessus, des particules de biochar associées à une structure d'**aiguilles** de résineux sont riches en phases de CaCO_3 sous formes de plaques (Figure 12).

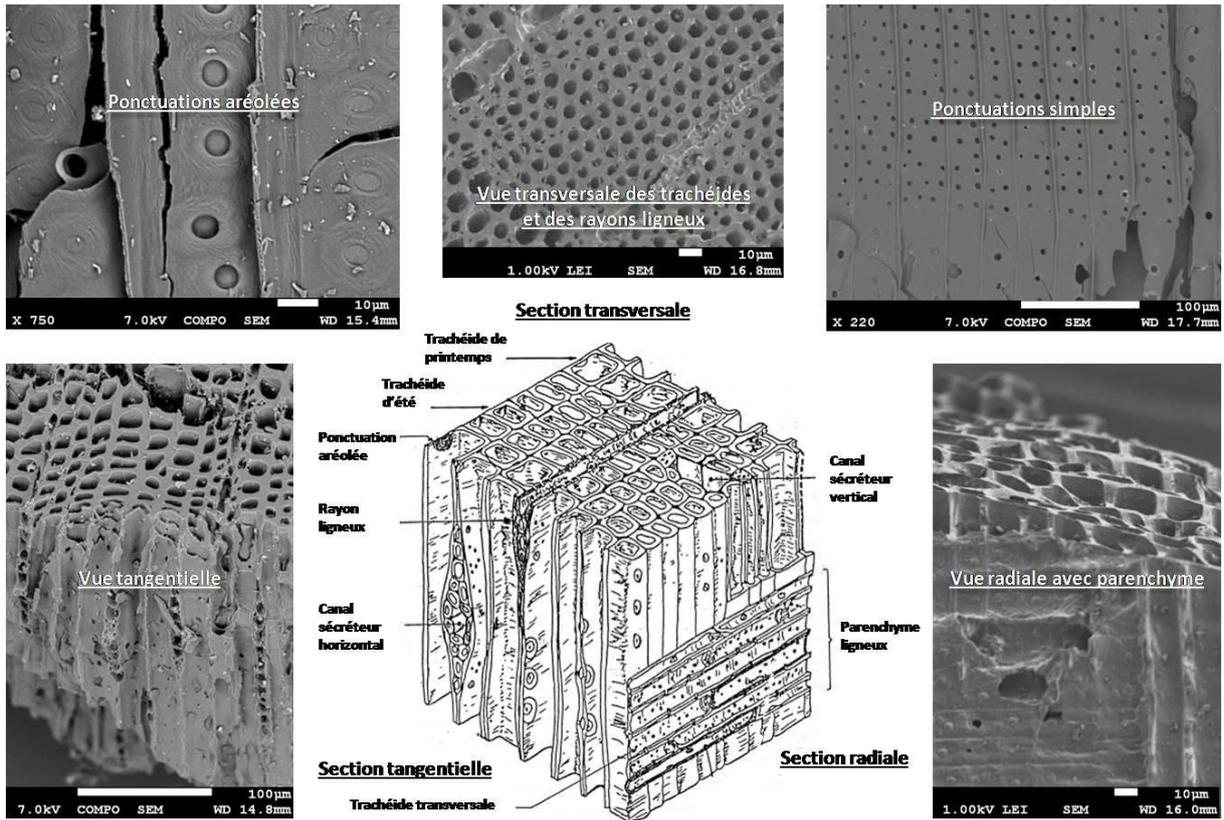


Figure 11 : Description de la structure d'un bois d'épicéa (au centre) et cinq images correspondantes de biochar de bois résineux prises au MEB sur différentes particules.
 Image adaptée de <http://philippe.berger2.free.fr> (visité le 20/07/2014)

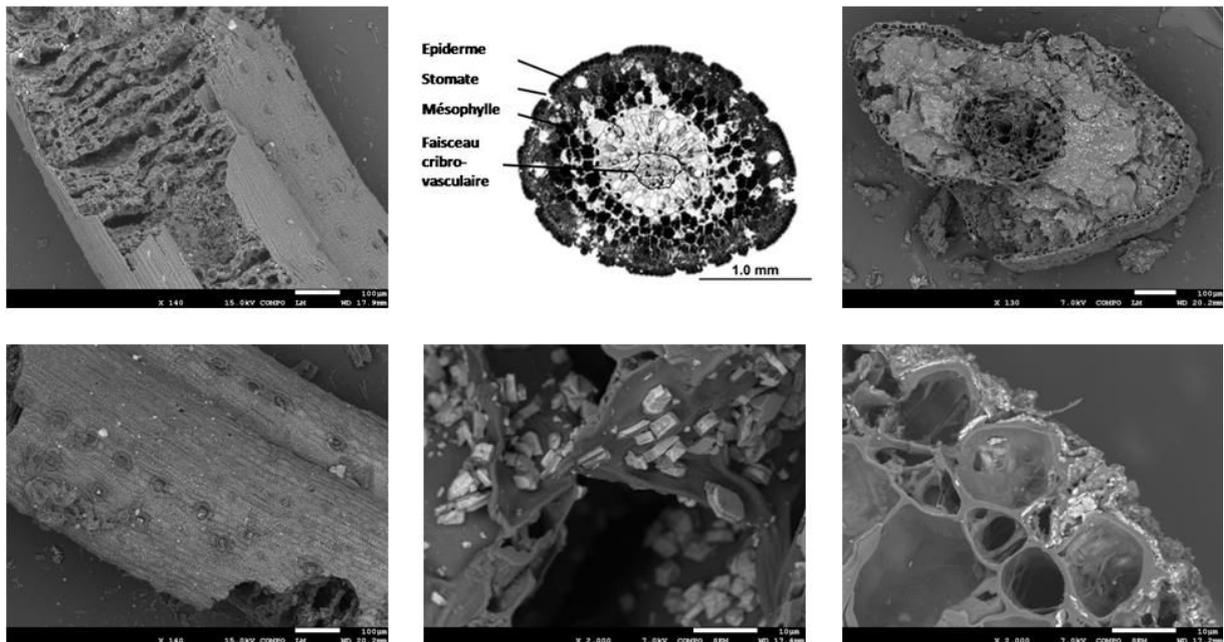


Figure 12 : Description de la coupe d'une aiguille de pin (au centre) et images de biochar de bois résineux associées à des aiguilles prises au MEB.
 Image au centre adaptée de <http://www.deanza.edu/faculty/mccauley/> (visité le 20/07/2014)

➤ **Biochar de bois feuillus avec vaisseaux ligneux irréguliers**

Dans le deuxième groupe de particules de biochar caractérisés par la présence de vaisseaux ligneux, on reconnaît une structure de **bois feuillus** avec à nouveau trois faces possibles (transversale, radiale et tangentielle) (Figure 13). Par rapport à la structure de bois résineux, la structure de bois feuillus conserve des vaisseaux verticaux et un parenchyme radial, mais se distingue par une forme de vaisseaux plus irrégulière et l'apparition de grands vaisseaux qui constituent l'essentiel des voies de communication dans la structure. Là-encore, la pyrolyse conserve la structure apparente du bois à l'échelle microscopique.

A la différence des copeaux de bois résineux pyrolysés, les copeaux de bois feuillus pyrolysés présentent souvent des phases minérales à leur surface, en particulier des **précipités de CaCO₃**. Ces phases sont parfois présentes sous la forme de **cubes de calcite** alignés le long des vaisseaux (Figure 14), de 5 à 10 µm de longueur. La surface des cubes de calcite est en générale **rugueuse** et présente de multiples perforations. Les observations réalisées au MET sur les lames ultra-minces montrent une altération du cristal variable en fonction du cube considéré et révèlent la présence de ces cristaux cubiques à l'intérieur même de la paroi organique du biochar (Figure 15).

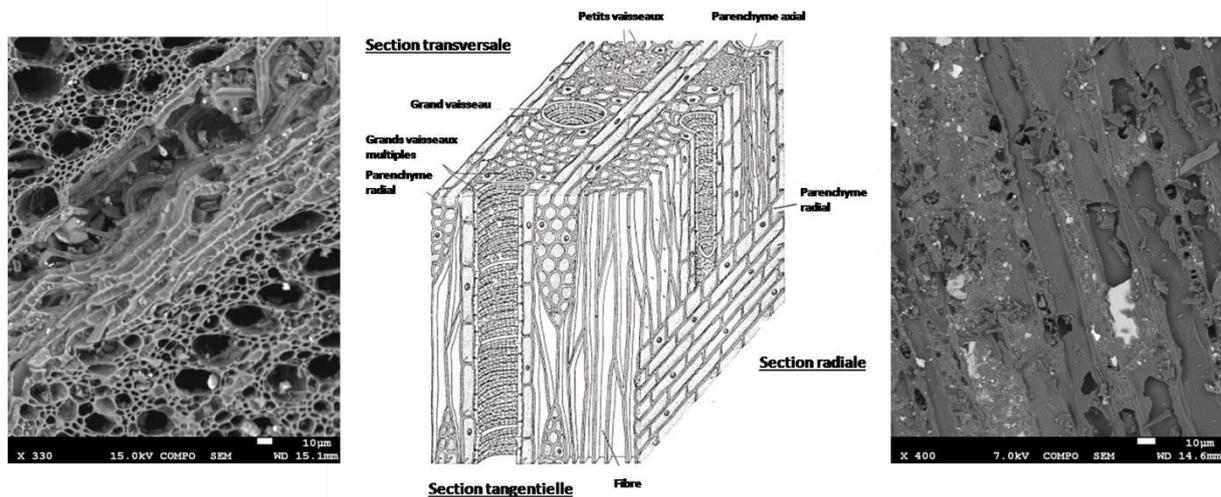


Figure 13 : Description de la structure d'un bois d'épicéa (au centre) et deux images correspondantes de biochar de bois feuillus prises au MEB sur différentes particules.

Image au centre adaptée de <http://theses.ulaval.ca/archimede/> (visité le 20/07/2014)

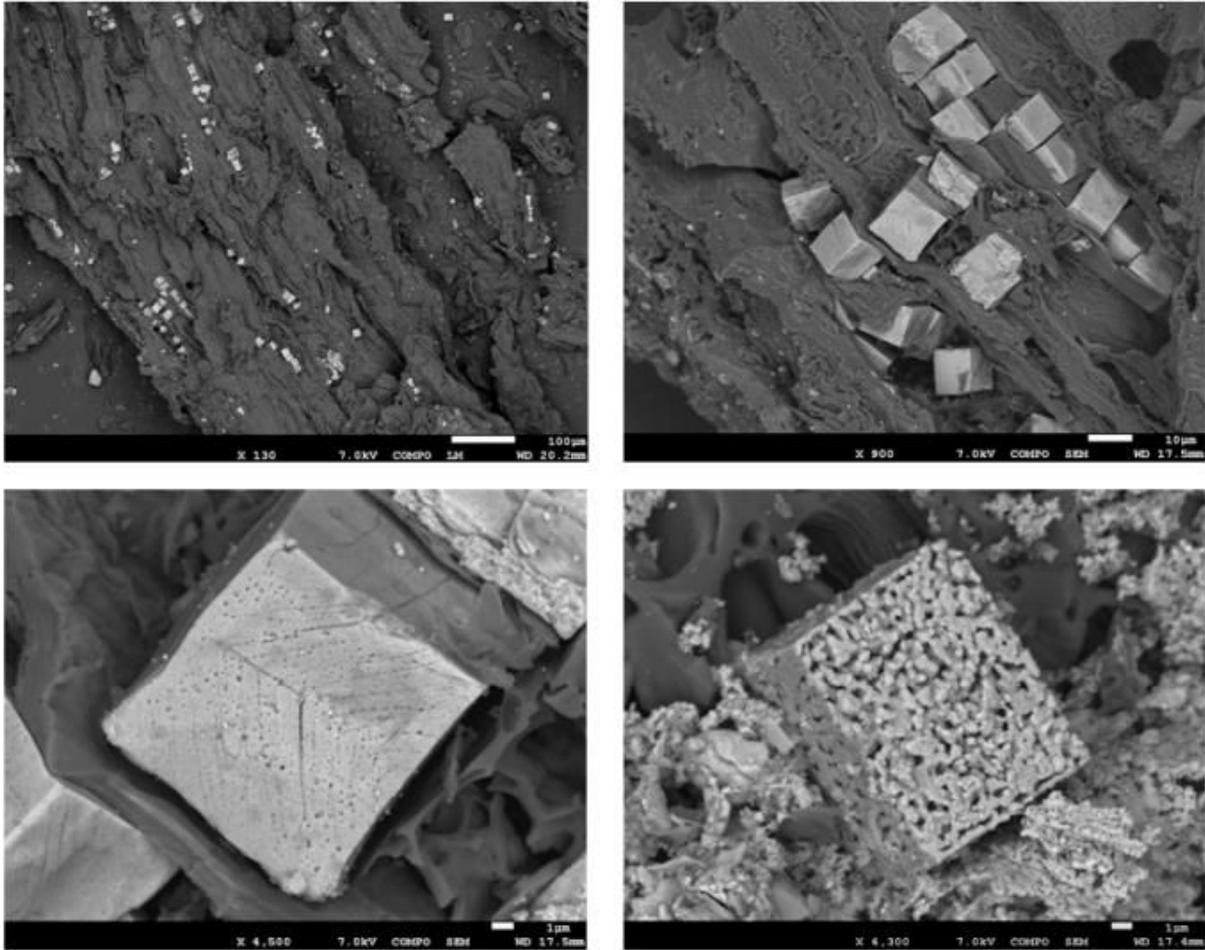


Figure 14 : Images au MEB de cristaux de calcite cubiques retrouvés le long des vaisseaux sur les particules de biochar de bois feuillus ou d'écorce

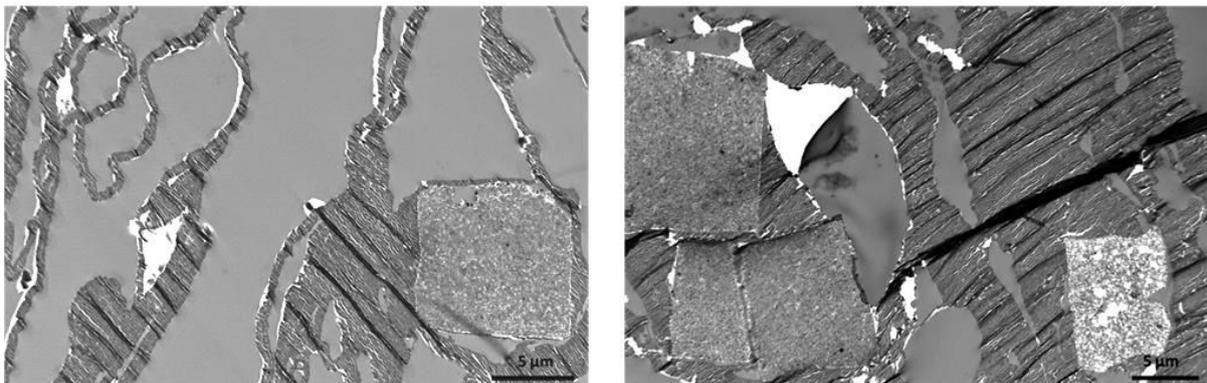


Figure 15 : Images au MET de cristaux de calcite en coupe enchâssés dans les cellules végétales d'une particule de biochar de bois feuillus. Les rayures parallèles sur l'ensemble de la coupe et les bandes noires sont des artefacts liés à la découpe de la lame ultra-mince. Les zones blanches correspondent à des zones non imprégnées par la résine.

➤ **Biochar avec structure cellulaire irrégulière**

Le troisième groupe de particules de biochar se distingue par son **aspect cellulaire**, dépourvus de vaisseaux apparents. Il s'agirait de tissus différents du bois principal que l'on retrouve dans les deux premiers groupes, peut-être de l'**écorce**. Les particules sont soit sous forme d'amas cellulaires épais (Figure 16), soit sous forme de plaques (Figure 17). Dans les deux cas, ce type de particules possède **un grand nombre de cristaux cubiques de calcite** similaire à ceux retrouvés sur les particules de biochar de bois feuillus, placés en surface ou enchâssés dans la matrice organique. Malgré leur couleur noire sous la loupe binoculaire suggérant leur pyrolyse, l'aspect des parois cellulaires de ces particules observé sous le MET est très différent de celui observé pour les autres types de particules et pourrait correspondre à un degré de pyrolyse moindre (Figure 18). Cette hypothèse est étayée par la présence de microorganismes à l'intérieur des cellules.

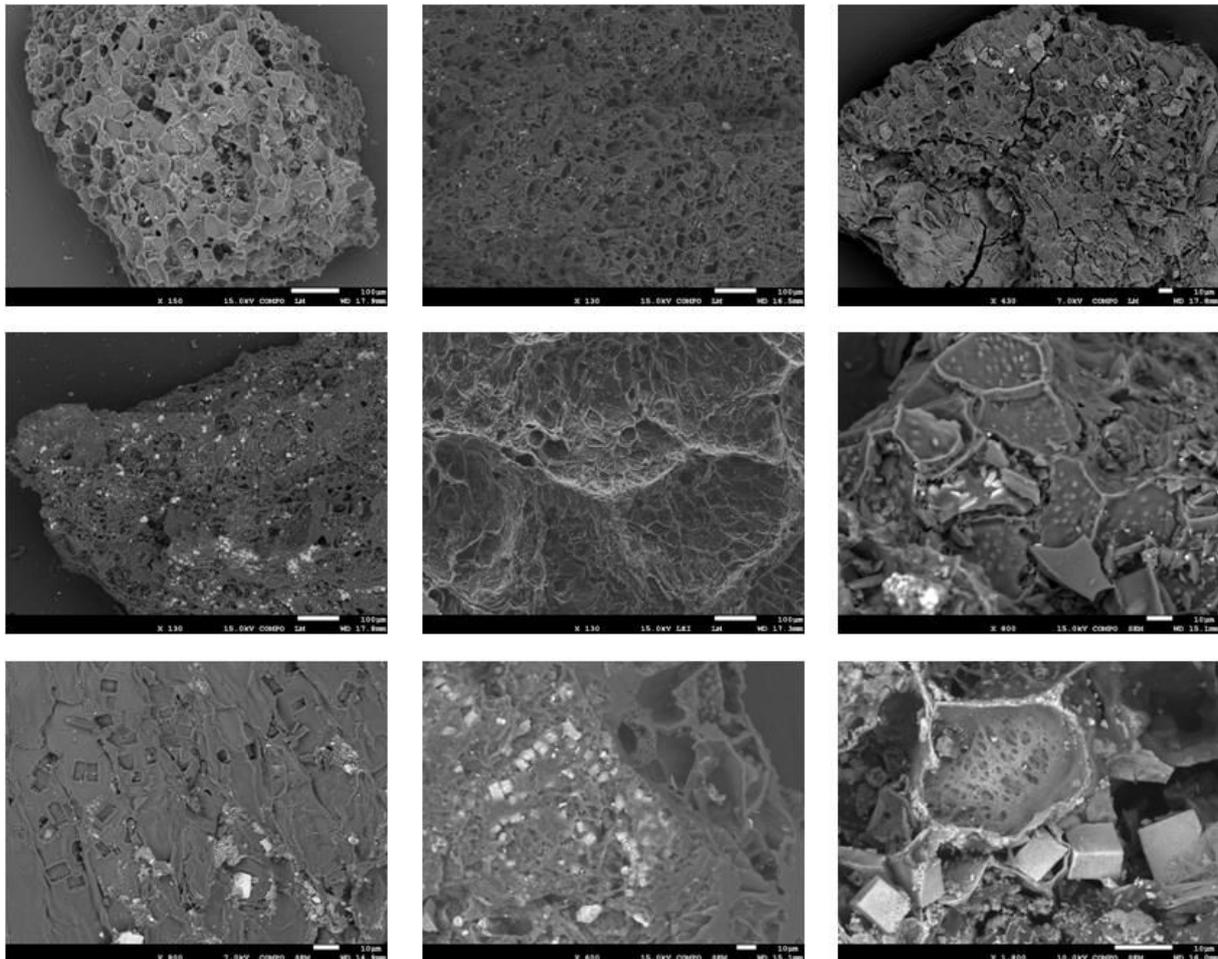


Figure 16 : Images au MEB de particules de biochar avec une structure cellulaire sans vaisseaux, avec présence de cristaux cubiques de calcite

➤ **Bois peu ou pas pyrolysé**

Les particules de bois peu ou pas pyrolysées repérées révèlent au MEB une structure similaire aux particules de bois pyrolysé résineux ou feuillus. La structure est plus éclatée et moins stable (Figure 19). Ces particules sont davantage associées à des minéraux extérieurs retenus à leur surface.

L'image au MET d'une coupe de vaisseau de ce type de particule révèle l'existence d'un **gradient de pyrolyse**, l'intérieur restant peu ou pas pyrolysé (Figure 20).

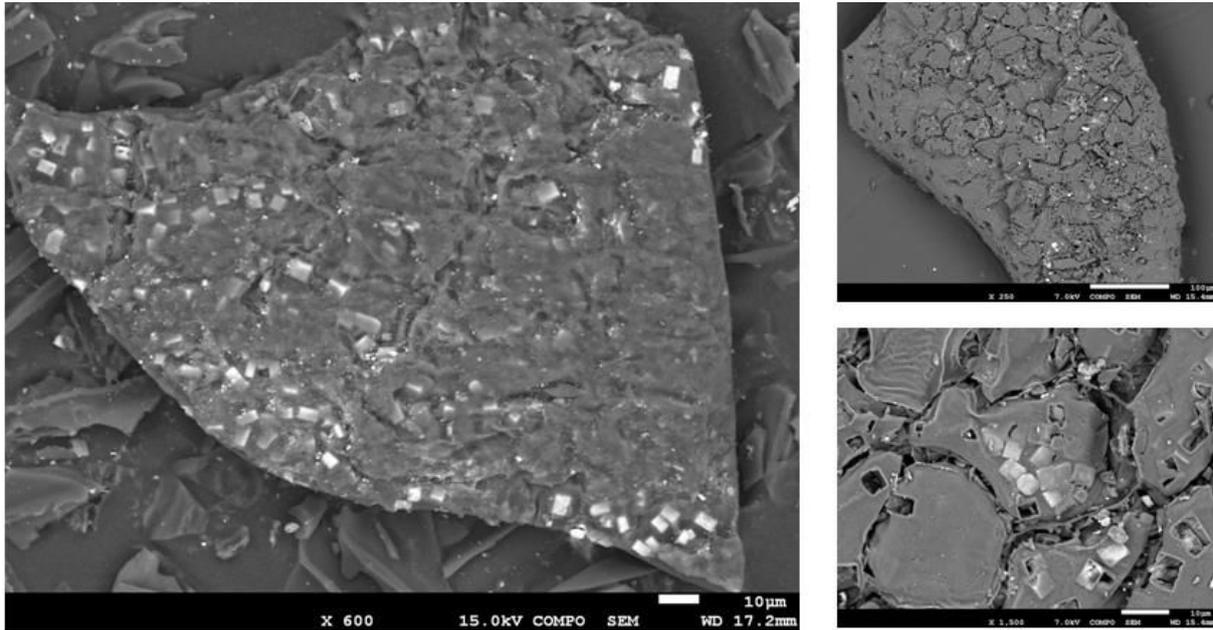


Figure 17 : Images au MEB de deux particules de biochar de bois avec structure en plaque

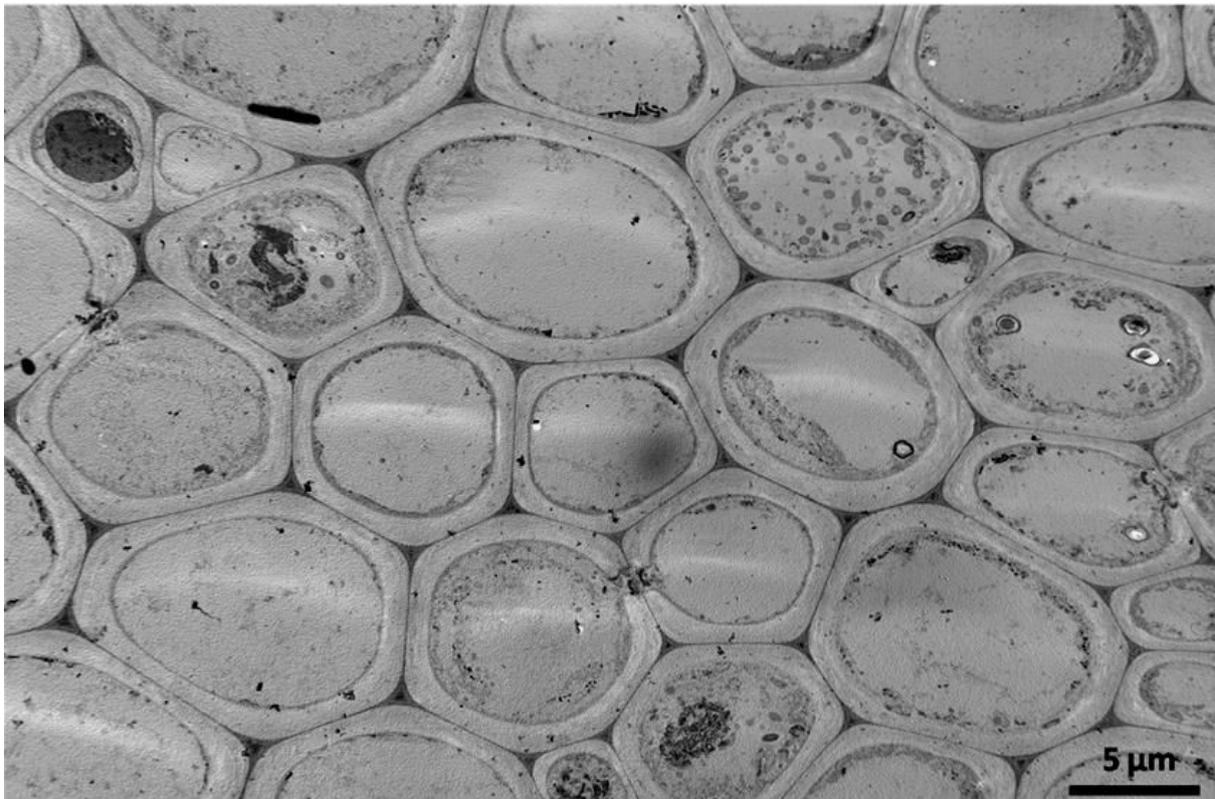


Figure 18 : Image au MET d'une particule de biochar de bois à structure cellulaire en coupe transversale. Les traînées blanches sont des artéfacts dus à la découpe de la lame ultra-mince.

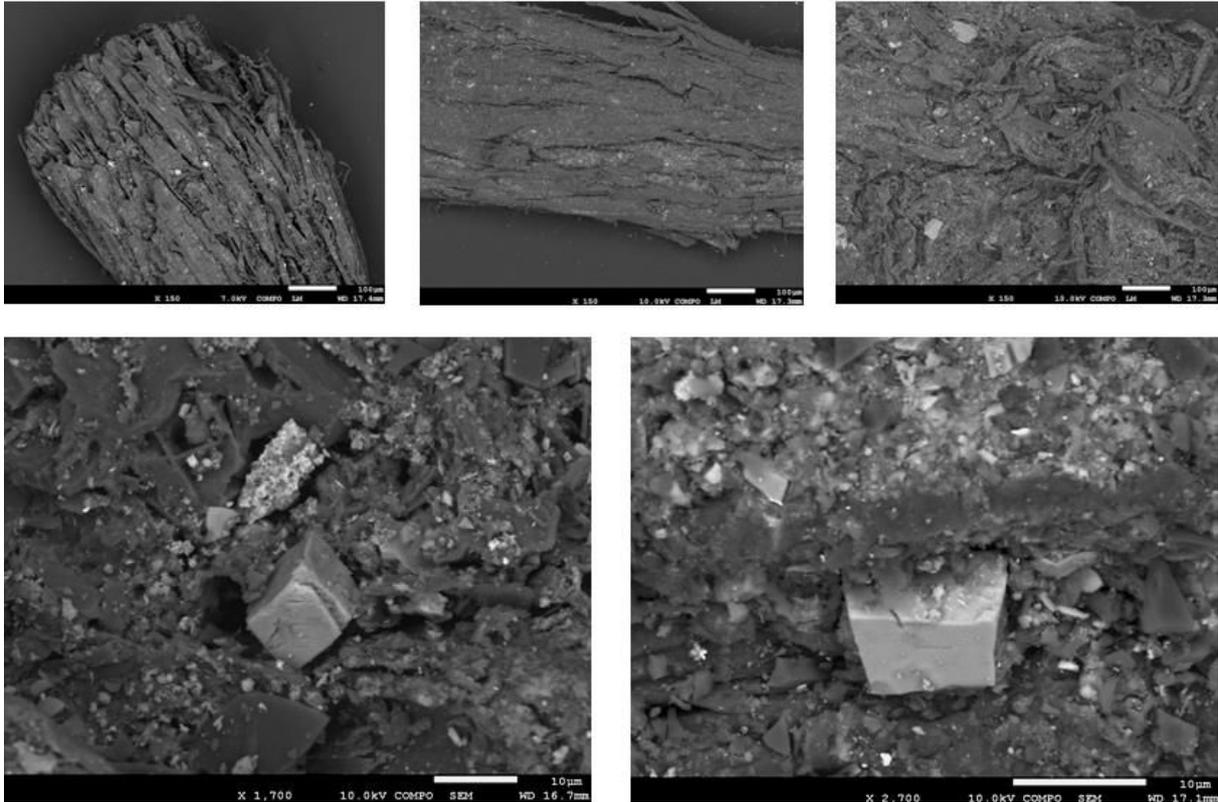


Figure 19 : Images au MEB de particules de bois peu ou pas pyrolysé avec vaisseaux ligneux apparents et différentes phases minérales en surface (calcite ou minéraux silicatés)

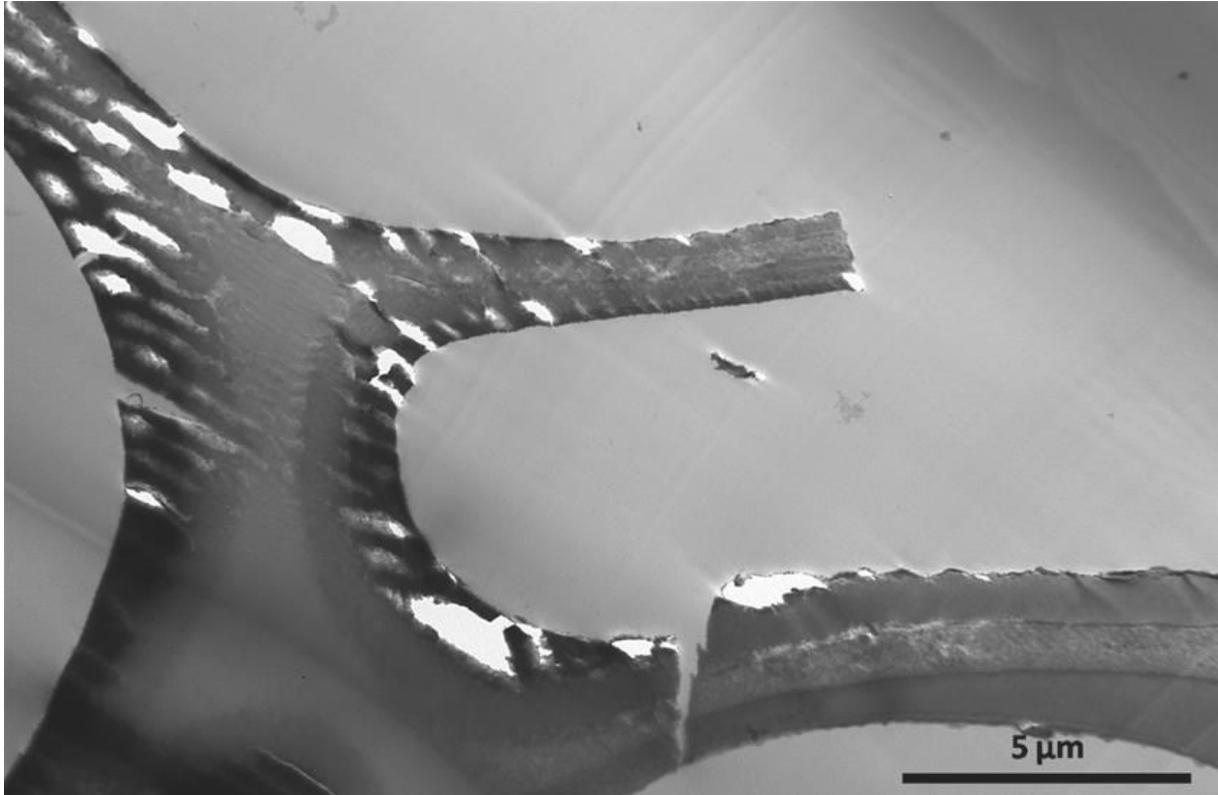


Figure 20 : Image au MET d'une particule de bois mal pyrolysé en coupe. Le gradient de texture apparent dans la paroi pourrait traduire des degrés de pyrolyse différents. Les bandes parallèles et les tâches blanches observées sont des artéfacts liés à la découpe de la lame ultra-mince.

➤ **Particules minérales**

Différentes particules minérales sont présentes dans les échantillons de biochar. Celles-ci sont souvent composites et **principalement composées de Si, Al, Fe ou Ca**.

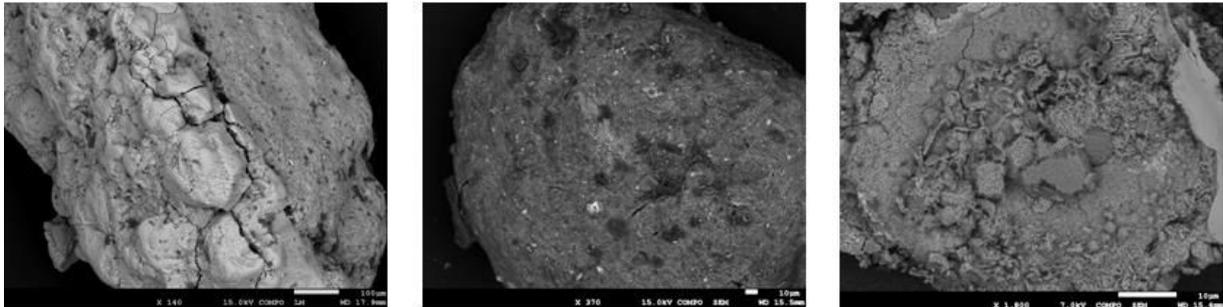


Figure 21 : Images au MEB de trois particules minérales présentes dans le biochar 1, avec Si, Ca, Fe, Al et d'autres éléments.

3.2.3 Comparaison entre la biomasse ligneuse avant et après pyrolyse

➤ **Observation du biochar 2 avant et après pyrolyse**

Des investigations complémentaires ont été menées sur la biomasse correspondant au **biochar de bois 2** avant pyrolyse, constituée d'un mélange de 50% de bois résineux et 50% de bois feuillus.

Les images prises sous la loupe binoculaire rendent compte de la différence de couleur évidente entre le bois avant pyrolyse (blanc, ocre, ou brun) et après pyrolyse (noir ou argenté) (Figure 101 en **Annexes**). Les **mêmes structures** que pour le biochar 1 et 2 sont observées sur le bois avant pyrolyse, avec le même type de groupes morphologiques. On retrouve également les mêmes phases minérales présentes à la surface du bois avant ou après pyrolyse, mais si les **cristaux de CaCO₃** sont essentiellement **sous forme cubiques dans le biochar 2**, on les retrouve davantage **sous une forme allongée ou orthorombique dans la biomasse avant pyrolyse** (Figure 102 en **Annexes**).

➤ **Observations des cendres du biochar 2 avant et après pyrolyse**

Afin de concentrer les phases minérales présentes dans les deux matériaux pour mieux les observer en l'absence de la matrice organique qui les supporte, des cendres ont été produites par combustion à 550°C à partir de copeaux de bois avant pyrolyse et du biochar 2, le produit résultant de la pyrolyse de cette biomasse à 650°C. L'observation des cendres de bois et de biochar révèle la **présence de CaCO₃ en grande quantité**, mais ne montre aucune différence en fonction de l'état initial pyrolysé ou non (Figure 104 en **Annexes**).

➤ **Comparaison entre biochar résineux et biochar feuillus**

Des essais complémentaires ont été menés sur **d'autres biochars produits à 350°C et 700°C à partir de douglas ou de chêne**, pour évaluer notamment si des différences étaient perceptibles à l'échelle microscopique au niveau des phases minérales suivant le degré de pyrolyse. Si les observations au MEB confirment la **présence de phases minérales plus abondantes sur le bois de feuillus que sur le résineux**, aucune différence en fonction de la pyrolyse n'a été mise en évidence (Figure 105 à Figure

107 en **Annexes**), à l'exception d'une **abondance apparente plus importante des phases minérales sur les biochars** (non quantifiée).

➤ **Observation de différents tissus de tronçons de peuplier pyrolysé**

Des essais ont été réalisés sur des **tronçons de peupliers avant et après pyrolyse**. Les observations au MEB révèlent que **les tissus contenant le plus de cristaux de calcite correspondent à l'écorce du bois (avec cambium et liber)**, et, dans une moindre mesure, à la **transition entre moelle et bois primaire** (Figure 108 en **Annexes**). Les particules à structure "cellulaire" repérées dans le biochar 1 et 2 et contenant des cristaux cubiques de calcite correspondent donc vraisemblablement à des fragments d'écorce pyrolysés. La comparaison avant et après pyrolyse révèle que **les cristaux de calcite après pyrolyse conservent la même forme mais deviennent plus poreux** (Figure 109 en **Annexes**).

3.2.4 Morphologie des autres types de biochars (3, 4 et 5)

Des caractérisations à la loupe binoculaire et au MEB ont été réalisées sur les biochars 3, 4 et 5 afin d'évaluer la diversité morphologique des biochars. Le biochar 3, également produit à partir de bois, montre le même aspect que les biochars de bois 1 et 2. Par contre, les biochars 4 et 5 montrent une structure propre au matériau d'origine, miscanthus et grains de café (Figure 110 en **Annexes**).

3.2.5 Quantification des éléments et des groupements fonctionnels de surface

Les analyses en spectroscopie IR réalisées sur le biochar 1 ont permis d'identifier seulement un petit nombre de pics correspondant à des carbonates et à l'eau. Les analyses XPS révèlent que, si le C reste bien l'élément majoritaire en surface quel que soit l'échantillon, des différences importantes apparaissent entre le bois non (ou peu) pyrolysé récupéré dans l'échantillon de biochar et le bois pyrolysé. La pyrolyse provoque en effet une diminution importante du ratio O:C en surface, de 0,65 à 0,17-0,20, et une diminution de la proportion de C lié à un atome d'O au profit de celle en C lié à un autre atome de C ou à un atome d'H. Le biochar possède donc **moins de groupes fonctionnels oxygénés en surface par rapport à la biomasse** de départ peu ou pas pyrolysée. On constate de plus que **la teneur en Ca est maximale pour les particules de bois pyrolysé ayant une structure ligneuse de feuillus ou une structure « cellulaire »**, ce qui rejoint les observations de cubes de calcite présents sur ces particules déjà réalisées au microscope électronique.

Tableau 11 : Proportion d'éléments et spéciation du C à la surface des particules du biochar 1. Les particules sont séparées en trois groupes morphologiques puis broyées et analysées par spectroscopie XPS.

<i>Groupe morphologique</i>	<i>Bois non pyrolysé</i>	<i>Bois pyrolysé « résineux »</i>	<i>Bois pyrolysé « feuillus / cellulaire »</i>
Quantification			
C 1s	59,4%	83,7%	79,5%
O 1s	38,6%	14,2%	16,1%
Ca 2p	0,8%	1,3%	3,3%
Si 2p	0,8%	0,3%	0,5%
N 1s	0,4%	0,5%	0,6%
S 2p	[Déteçté]	-	-
C			
C 1s C-(C,H)	39,8%	73,8%	70,3%
C 1s C-O	47,6%	14,6%	17,2%
C 1s C=O	10,1%	7,8%	7,9%
C 1s O-C=O	2,6%	3,8%	4,7%

4 Discussion

4.1 Représentativité du biochar 1

La représentativité du biochar 1 en tant que **biochar modèle** a été établie à partir d'un échantillon de biochars d'origines variées. Le **choix du bois** s'est imposé car celui-ci correspond à la **biomasse d'origine la plus dominante dans la littérature scientifique**. En effet, la méta-analyse de Jeffery *et al.* (2011) montre que le bois représente la première source de biomasse pour la production de biochars et concernait 8/17 (soit **47 %**) des publications. Dans la méta-analyse de Liu *et al.* (2013), un classement identique est obtenu avec 82/169 (soit **49 %**) des résultats correspondant à un charbon dérivé de bois. De plus, deux études de représentativité ont été lancées en Europe depuis 2012 au sein de l'action COST TD1107 consacrée au biochar, cette fois sur la base de données directement et volontairement fournies par les expérimentateurs eux-mêmes. Selon les résultats de ces études (non publiés à ce jour), le bois représenterait **entre 75 % et 80 %** des biomasses avant pyrolyse pour les expériences de terrain (données 2013) et **70 %** pour les expériences de laboratoire (données 2014) en Europe. Le choix du bois comme biomasse de départ découle ici également du contexte du projet LORVER, dans lequel la valorisation de biomasse végétale ligneuse par pyrolyse est envisagée pour produire du biochar réutilisable dans les sols de friches. L'avantage de disposer d'un biochar produit à partir d'un **mélange de différentes essences de bois feuillus et résineux** permet aussi d'obtenir des **propriétés moyennes** pour un biochar de bois.

Les caractéristiques du biochar 1 correspondent à celles de la gamme de biochars déjà recensés comme amendement possible pour les sols contaminés (Ahmad *et al.* 2014b), en particulier en termes de pH, de teneurs en C et en cendres, et de surface spécifique. Les **observations microscopiques et spectroscopiques** révèlent cependant des **différences selon la nature du bois et le tissu végétal considéré**.

4.2 Caractéristiques du biochar 1

La **forte capacité de rétention en eau** du biochar 1 laisse envisager une amélioration possible des propriétés hydriques des sols à faible réserve en eau. La **faible densité** apparente du biochar 1 indique que les particules de biochar sont beaucoup plus légères que celles de sol et pourront migrer en surface lors du mélange des deux matériaux secs si des précautions ne sont pas prises. Cette différence de densité entre biochar et sol souligne l'écart entre les doses de biochar suivant un calcul en masse ou en volume : **un amendement de biochar correspondant à 1% en masse** ($m_{\text{biochar sec}} / m_{\text{sol amendé sec}}$) **équivaldra à environ 3,5% en volume** ($V_{\text{biochar sec}} / V_{\text{sol amendé sec}}$). Sauf mention contraire, les doses d'amendement indiquées dans les expériences qui suivent sont toujours indiquées en masse.

La structure du biochar correspond à une **macroporosité**, liée à la structure de la biomasse avant pyrolyse, *e.g.* les vaisseaux ligneux, et une **microporosité**, développée pendant la pyrolyse. Cette structure confère au biochar une **surface spécifique importante, qui ne dépend pas de la taille des particules** puisque la différence de surface externe engendrée par la variabilité des tailles de particules est négligeable devant la surface interne développée grâce à la microporosité.

Les teneurs échangeables en Ca, K, Mn ou Zn ainsi que la réserve en P pourraient conférer au biochar 1 des **propriétés fertilisantes** pour certains sols. La CEC n'est cependant pas plus élevée que celle des sols A, B ou C (voir **Chapitre A-2**). Les estimations actuelles font état d'une durée de vie des biochars dans les sols allant de quelques décennies à plusieurs milliers d'années (voir **Chapitre A-1**). Le résultat d'analyse du "black-carbon" dans le biochar 1 va à l'encontre de ces projections étant donné la très faible teneur en C réfractaire à toute dégradation. On peut toutefois s'interroger sur la pertinence réelle de cette mesure pour un charbon pur. En l'absence de consensus de la communauté scientifique sur une méthode universelle pour mesurer le potentiel de dégradation des biochars (Hammes *et al.* 2007), aucune investigation complémentaire de ce type n'a été menée sur le biochar 1.

Malgré sa forte teneur en carbone organique, le biochar 1 est également **caractérisé par différentes phases minérales**. La plus importante semble être la **calcite**, matérialisée sous la forme de cristaux cubiques présents uniquement sur des biochars de bois feuillus ou issus de tissus végétaux particuliers comme l'écorce. La calcite est initialement présente dans le bois, et le processus de pyrolyse ne fait que la concentrer par rapport à la matière organique et la rendre davantage poreuse. Les phases de **silice** sont également importantes et ne semblent par contre pas être liées à un type de particules particulier. Le **K échangeable** n'est pas lié à des phases minérales particulières d'après les investigations microscopiques. Il pourrait donc être associé directement à la surface organique du biochar.

5 Conclusion

Le biochar 1, obtenu par la pyrolyse d'un mélange de différentes essences de bois et de différents tissus végétaux, possède des **propriétés communes à la plupart des biochars de bois et donc à la majorité des biochars testés actuellement** (Figure 22).

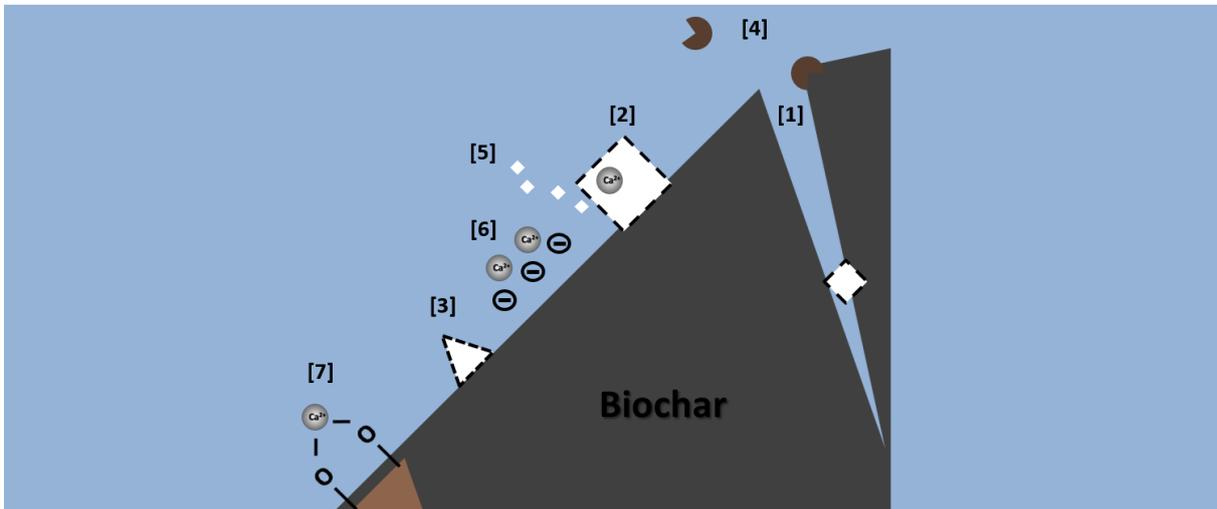


Figure 22 : Schéma des caractéristiques principales du biochar retenu pour les parties B et C

Les caractéristiques physiques principales du biochar 1 sont :

- une **densité apparente faible**,
- une **forte capacité de rétention d'eau** [1],
- une **macroporosité**, liée à la structure initiale de la biomasse utilisée, et une **microporosité** conduisant à une **surface spécifique élevée et indépendante de la taille des particules** [1].

Au niveau de ses caractéristiques chimiques, le biochar 1 se définit notamment par :

- un **pH élevé** par rapport à celui d'un sol,
- une forte teneur en **C organique** mais également en **minéraux** tels que CaCO₃ [2] et SiO₂ [3], conduisant à une fraction labile à la fois organique [4] et minérale [5],
- l'absence de concentrations élevées en polluants de type métaux lourds ou HAP,
- des teneurs échangeables élevées en **Ca, K et Mg** [6], et, dans une moindre mesure, en Zn.

Les observations microscopiques des particules du biochar 1 montrent une grande hétérogénéité liée à la biomasse ligneuse de départ et aux conditions de pyrolyse. On distingue en particulier quatre groupes possédant des propriétés chimiques différentes :

- **75%** des particules de biochar présentent des **vaisseaux ligneux réguliers principalement d'origine résineuse** et représentant la majorité des particules du biochar 1, caractérisés par la faible abondance de phases minérales apparentes et un ratio O:C minimal en surface.
- **20%** des particules de biochar présentent une **structure végétale irrégulière**, liée à des **tissus végétaux spécifiques (e.g. écorce)** ou à un **type de bois feuillus**, et sont caractérisés par une forte abondance de phases minérales apparentes en surface,

notamment des cristaux cubiques rendus poreux par la pyrolyse, et une teneur en Ca maximale en surface.

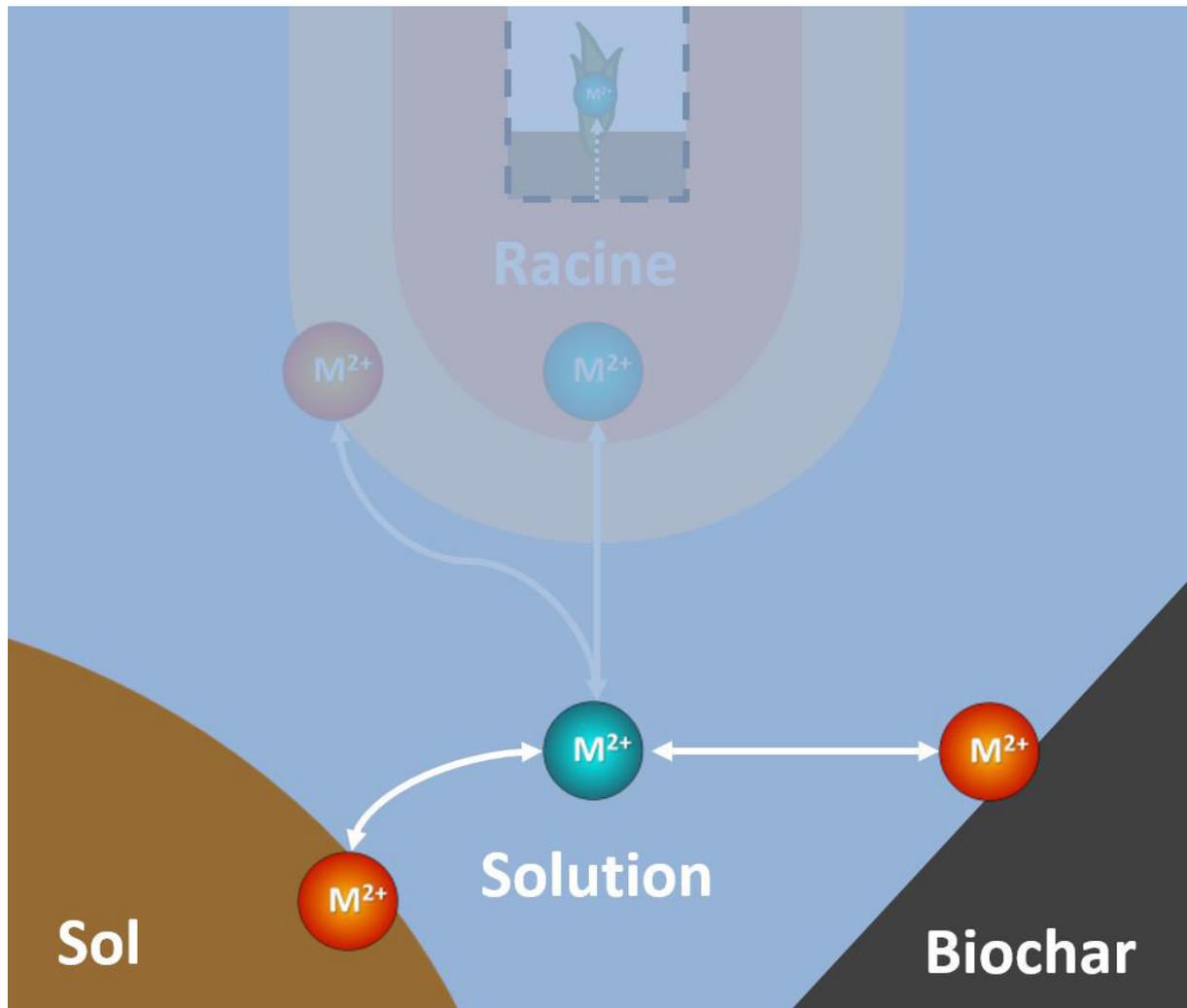
- **Moins de 5%** des particules correspondent à du **bois pas ou peu pyrolysé**, essentiellement d'origine résineuse, et sont caractérisées par une faible résistance physique ainsi qu'un ratio O:C en surface maximal [7] et une concentration en N plus élevée.
- Quelques particules correspondent à des **minéraux purs**, composés essentiellement de silicates, sans doute liée à l'impureté initiale de la biomasse ligneuse.

*Quel est l'impact des propriétés du biochar 1 énoncées ci-dessus sur la mobilité des métaux en solution, dans les sols précédemment décrits et vers la plante ? Ceci fera l'objet des **parties B et C**, consacrées directement aux effets du biochar 1 sur la mobilité des métaux dans le système sol-plante.*

PARTIE B :

MOBILITE DES METAUX

DANS LES SOLS AMENDES AU BIOCHAR

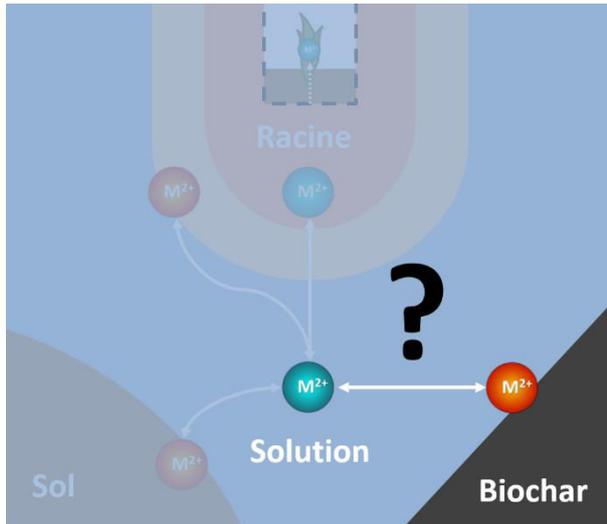


Composantes du système sol-plante-biochar étudiées dans la Partie B. Les interactions entre métaux en solution et biochar sont examinées au [Chapitre B-1](#). Le devenir des métaux dans le système sol-biochar est ensuite étudié ([Chapitre B-2](#)), avec un focus particulier sur l'effet indirect du biochar sur le pH du milieu ([Chapitre B-3](#)).

Chapitre B-1 : Immobilisation des métaux en solution au contact du biochar

1 Introduction

Le **Chapitre A-1** indique que les capacités de rétention des métaux varient d'un biochar à l'autre et selon l'élément considéré.



Quelle est ici la capacité maximale de sorption du biochar retenu pour chacun des métaux considérés ?

Parmi l'ensemble des processus de sorption possibles dont fait état la littérature, quels sont ceux qui prédominent réellement et comment évoluent-ils au cours du temps ?

Existe-t-il des effets de compétition entre différents éléments métalliques pour la sorption sur le biochar ? Et quel est l'impact de la diversité morphologique des biochars mise en évidence au **Chapitre A-3** sur l'immobilisation des métaux ?

En suivant l'hypothèse d'un **contrôle de la sorption des métaux par des limitations cinétiques liées à la structure poreuse du biochar et par la nature des phases minérales présentes**, deux expériences en réacteur batch ont été menées :

- Des **mesures de cinétique de sorption** ont d'abord été réalisées pour comprendre la dynamique de mise en équilibre chimique du système, en utilisant deux fractions granulométriques de biochar pour identifier d'éventuels effets de diffusion intra-particulaire.
- Des **expériences d'adsorption et de désorption** des cinq métaux retenus (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) ont ensuite été conduites à différentes concentrations en solution mono-éléments ou multi-éléments. Le principe de ces deux expériences est d'introduire un sel métallique soluble dans une suspension pré-équilibrée de biochar, de mesurer au bout d'un certain temps la concentration de ce métal en solution et d'en déduire la quantité sorbée sur le biochar. Les particules de biochar une fois récupérées sont analysées par différentes méthodes spectroscopiques et microscopiques pour caractériser la présence des métaux et les liens possibles avec la structure morphologique du biochar.

Les résultats de ce chapitre ont été publiés en partie dans *European Journal of Soil Science* (Rees et al. 2014).

2 Matériel et méthodes

2.1 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le biochar

Le principe de la mesure de la cinétique d'adsorption est d'introduire un sel métallique soluble dans une suspension de biochar et d'eau pré-équilibrée, puis de **mesurer au cours du temps la concentration du métal en solution** ainsi que la variation du pH correspondante.

2.1.1 Solutions métalliques et suspensions de biochar

Des solutions métalliques monoélément à 1000 mg L^{-1} de métal sont préparées par dissolution des sels $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Deux fractions granulométriques de biochar 1** obtenues par tamisage sec sont testées, une fraction supérieure (B_{sup} , $200 \mu\text{m} < d < 2 \text{ mm}$) et une fraction inférieure (B_{inf} , $d < 200 \mu\text{m}$).

Une quantité de $1,000 \text{ g}$ de biochar 1 sec est mélangée à $99 \pm 1 \text{ mL}$ d'eau dans un flacon en polypropylène de 180 mL . Le taux de suspension initial est ainsi de 10 g L^{-1} de biochar en solution. Les suspensions sont mises en agitation (agitateur rotatif, $12,5 \text{ tr min}^{-1}$) pendant 24 h . Les essais sont réalisés en triplicats.

2.1.2 Suivi cinétique de la sorption

A $t=0 \text{ min}$, 1 mL de solution métallique est injecté aux suspensions afin d'obtenir une **concentration initiale de 10 mg L^{-1}** de métal seul. Le mélange est ensuite mis en agitation pendant une durée définie, avec agitation magnétique pour **1 min, 2 min, 10 min ou 100 min**, ou agitation rotative pendant **1000 min** (env. $16\text{h}40$) et **10 000 min** (env. 7 j). Au temps spécifié, 15 mL de suspension sont prélevés avec une seringue en polypropylène puis filtrés grâce à $0,2 \mu\text{m}$, la durée de la filtration variant de 10 à 20 secondes. Des modalités « témoins » sont réalisées à partir des suspensions de biochar sans injection de métal initialement. Le pH des suspensions est mesuré sur des flacons distincts, avant injection du métal puis à $t = 30\text{s}, 60 \text{ s}, 90 \text{ s}, 2 \text{ min}, 5 \text{ min}$ et 10 min en conservant l'électrode de pH plongée dans la suspension sous agitation magnétique. Le flacon est ensuite remis en agitation sur l'agitateur rotatif à $12,5 \text{ tr min}^{-1}$. Le pH est alors mesuré à 24 h puis au bout de 7 j .

2.1.3 Limitations expérimentales

Le prélèvement réalisé théoriquement 1 minute après l'injection de métal est associé à une marge d'erreur de 20 secondes environ, mais les mesures restent répétables. L'agitation a pu entraîner un échauffement de la solution de plusieurs $^\circ\text{C}$ entre 10 min et 100 min , affectant potentiellement les processus de sorption. Les résultats obtenus pour ces durées ne se distinguent cependant pas des autres.

2.2 Equilibre de sorption et de désorption des métaux sur le biochar

Le protocole qui suit a été **mis au point à partir de différents pré-essais** destinés à évaluer l'impact de différents paramètres expérimentaux, dont des pré-essais sur la sorption du Ni présentés en **Annexes**.

2.2.1 Préparation des solutions métalliques

Les sels de métaux suivants ont été utilisés : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de RP Normapur (99,5 %), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de Merck (99,5 %), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de Aldrich (98 %), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Sigma Aldrich (98 %), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Acros Organics (99 %). Les solutions métalliques mères sont réalisées par dissolution de sel de nitrates de métaux dans une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M puis par dilution des solutions les plus concentrées. Pour chaque élément testé, la même gamme de concentrations molaires est utilisée en solution mono-élément. Pour les solutions métalliques multiéléments, les concentrations individuelles de chaque métal sont choisies identiques entre les éléments et de manière à ce que la gamme de concentration de la somme des cinq métaux soit similaire à la gamme de concentrations individuelles en solutions mono-élément (voir détails en **Annexes**).

Des pré-essais ayant montré que les solutions métalliques possèdent un pH initial différent suivant l'élément métallique considéré et sa concentration, **chaque solution métallique concentrée est acidifiée** par un ajout ultérieur d'acide nitrique à 65 % (+ 2 % en volume), afin d'obtenir un **pH initial équivalent** quel que soit l'élément considéré et sa concentration. Ce choix expérimental se justifie dans la mesure où il est probable que le milieu dans lequel le biochar est introduit (*e.g.* un sol contaminé) aura toujours un pH plus faible que celui du biochar. Ce choix s'explique aussi par le fait que les tentatives de contrôle de pH des suspensions au cours du temps par ajout ponctuel d'acide ou de soude ont été infructueuses (voir **Annexes**).

2.2.2 Préparation des suspensions

Une quantité de 0,500 g de biochar 1 sec tamisé à 2 mm est mélangée à $49,0 \pm 0,5$ mL d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M dans un tube en polypropylène de 50 mL destiné à la centrifugation. 500 μL d'une solution d'azide de sodium à 1000 mg L^{-1} sont également ajoutés. Les suspensions formées sont mises en agitation 12,5 t min^{-1} en chambre climatisée à 20 ± 1 °C pendant 48 h. Les essais sont réalisés en triplicats.

2.2.3 Expériences d'adsorption

A $t = 0$ min, 500 μL de la solution concentrée métallique sont introduits dans le tube contenant la suspension de biochar pré-équilibrée. La suspension est ensuite mise en agitation rotative en chambre climatisée à 20 ± 1 °C pendant 7 j ; chaque tube est alors centrifugé pendant 10 min à 4000 tr min^{-1} à 22°C, puis 2 x 20 mL du surnageant sont prélevés à l'aide d'une seringue de 20 mL en polypropylène et filtrées à 0,2 μm . Les premiers 20 mL sont acidifiés à 2 % en volume d'acide nitrique à 65 % pour la mesure des éléments en solution par ICP-AES. Les 20 derniers mL sont utilisés pour la mesure du pH, puis pour l'analyse des anions majeurs et du C dissous.

2.2.4 Expériences de désorption

A la suite du prélèvement de 40 mL dans les suspensions, 40 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M sont ajoutés à la place afin de rétablir un taux de suspension du biochar voisin de 10 g L^{-1} tout en divisant la concentration du métal en solution par cinq. Les nouvelles suspensions sont remises en agitation une semaine en chambre climatisée puis la même procédure de prélèvement de $2 \times 20 \text{ mL}$ est réappliquée comme précédemment afin de pouvoir caractériser le nouvel équilibre de désorption. Les principales étapes de ce protocole d'adsorption/désorption sont résumées dans la Figure 23.

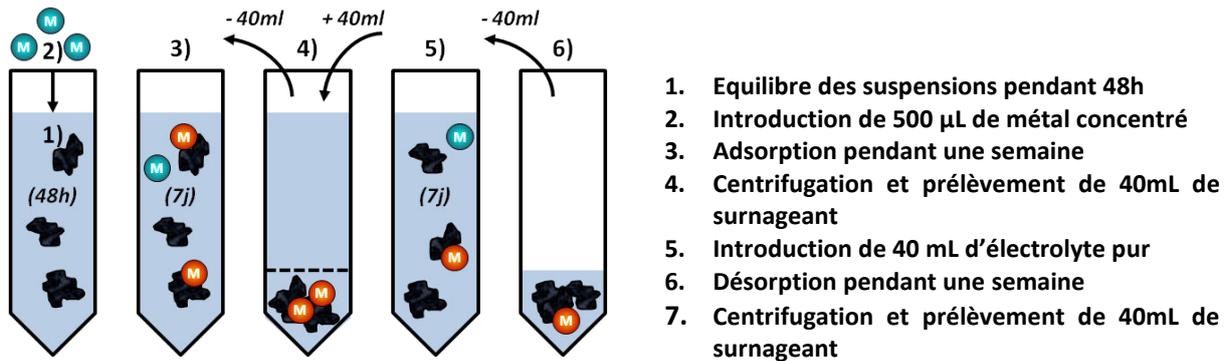


Figure 23 : Récapitulatif des principales étapes du protocole d'adsorption/désorption

2.2.5 Calcul des quantités sorbées et désorbées

La quantité de métal adsorbée est calculée à partir des concentrations mesurées en solution grâce à la relation suivante :

$$Q_{\text{ads}}(C_1) = (C_0 - C_1) \times V_{\text{susp}} / m_{\text{biochar}} = (C_0 - C_{\text{éq}}) / \tau_{\text{susp}}$$

avec :

- $Q_{\text{ads}}(C_1)$ = quantité de métal adsorbé rapportée à la masse de biochar introduite (mol g^{-1})
- C_0 = concentration initiale de la solution à $t = 0$ (mol L^{-1})
- C_1 = concentration du métal dans la solution à l'équilibre de sorption (mol L^{-1})
- V_{susp} = volume de la suspension (L)
- m_{biochar} = masse de biochar présent dans la suspension (g)
- τ_{susp} = taux de suspension de biochar dans la solution (g L^{-1})

Les quantités désorbées sont calculées par différence entre la concentration mesurée après désorption et la concentration théoriquement attendu par le simple processus de dilution :

$$Q_{\text{dés}}(C_2) = (C_2 - C_{\text{théo}}) / \tau_{\text{susp}} = (C_2 - C_1 \cdot F_{\text{dil}}) / \tau_{\text{susp}}$$

avec :

- $Q_{\text{dés}}(C_2)$ = quantité de métal désorbé rapportée à la masse de biochar (mol g^{-1})
- C_1 = concentration initiale de la solution après adsorption (mol L^{-1})
- C_2 = concentration du métal à l'équilibre de désorption (mol L^{-1})
- F_{dil} = facteur de dilution de la solution 1 dans l'expérience de désorption (-)

2.2.6 Limitations expérimentales

Les limitations expérimentales suivantes sont à considérer avant d'examiner les résultats :

- La présence de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ comme **électrolyte de fond** ne permet pas de mesurer les variations de la concentration en Ca et NO_3^- en solution en fonction des quantités de métal sorbées, mais elle empêche également de suivre par chromatographie ionique les variations éventuelles des anions majeurs comme les sulfates, les chlorures ou les phosphates en solution en raison du large pic de nitrate sur les chromatogrammes.
- En faisant l'hypothèse que Ca est capable d'entrer en **compétition avec les cations métalliques** sur les sites de sorption du biochar, la présence de Ca dans l'électrolyte de fond a pu entraîner une sous-estimation de la sorption des métaux. Comme il est probable que la présence de métaux dans la solution d'un sol contaminé s'accompagnera toujours de la présence de Ca, cette prise en compte d'une éventuellement compétition avec Ca est pertinente.
- Une faible proportion des particules de biochar flottaient après deux semaines d'agitation, ce qui suggère la présence de **bulles d'air piégées à l'intérieur de certains pores**. La sous-estimation du potentiel de sorption engendrée par le mauvais contact entre la solution et ces particules est jugée négligeable au vu du faible nombre de particules concernées.
- La présence d'une petite quantité de biocide en solution a permis de limiter l'**activité biologique** en solution, mais celle-ci a tout de même pu légèrement affecter certains paramètres comme le C organique dissous.

2.3 Caractérisation des biochars après sorption

2.3.1 Récupération des particules de biochar

Les 10 mL de suspension résiduelle sont filtrés sous vide afin de séparer les particules de biochar de la solution. Le solide récupéré est ensuite séché à l'étuve à 40 °C pendant 72 h. Les calculs montrent que la présence de solution résiduelle contenant encore des métaux sous formes solubles dans les particules de biochar récupérées après filtration est négligeable devant les quantités de métaux réellement sorbés par le biochar.

2.3.2 Analyses effectuées

Les phases cristallisées présentes dans les particules de biochar ayant été au contact des concentrations en métaux les plus élevées sont identifiées par **DRX**, selon la méthode décrite au **Chapitre A-3**. Une aliquote composée de plusieurs centaines de particules de biochar est récupérée dans les échantillons de biochar après sorption et disposée sous la loupe binoculaire. Certaines particules sont alors sélectionnées à l'aide d'une pince ultrafine en fonction de leur morphologie apparente afin d'obtenir 5 à 10 particules représentatives des **classes morphologiques** décrites au **Chapitre A-3**. Les particules sélectionnées sous la loupe par classe morphologique sont observées au **MEB** et certaines zones analysées par EDX suivant la méthode décrites au **Chapitre A-3**. Certaines des particules sélectionnées sont également prélevées pour réalisées des coupes ultramincines observables au **MET**, suivant la méthode décrite au **Chapitre A-3**. Des mesures complémentaires sont réalisées en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) pour caractériser uniquement la surface des particules, suivant la méthode décrite au **Chapitre A-3**.

3 Résultats

3.1 Cinétique de sorption des métaux lourds sur le biochar

L'immobilisation de Cu, Cd et Ni sur le biochar 1 est **plus rapide avec les particules fines de biochar** ($d < 0,2$ mm) qu'avec les particules grossières ($0,2$ mm $< d < 2$ mm) (Figure 24). Ainsi, environ 80% du Cd introduit a été immobilisé sur les particules fines après 1 minute, contre 21 % seulement sur les particules grossières.

Différents modèles de cinétiques d'adsorption (voir **Annexes**) ont été testés sur les résultats obtenus. Les modèles de pseudo- premier ordre et de pseudo second ordre ne s'appliquent pas correctement aux données recueillies. Dans le cas du Cu et du Cd, la meilleure corrélation ($R^2 > 0,99$) est obtenue avec le modèle exponentiel suivant, formellement très proche du modèle de diffusion intraparticulaire :

$C(t) = Kt^{-n}$, où $C(t)$ représente la concentration de l'élément en solution au temps t et où K et n sont des constantes, ce qui revient à $Q(t) = Q_{\max} - K'.t^{-n}$, avec $Q(t)$ la quantité de métal sorbée au cours du temps rapportée à la masse de biochar introduite et $K' = K \cdot \rho$ où ρ est le taux de suspension de biochar ($g L^{-1}$). Ce modèle implique par contre une vitesse initiale « infinie ».

Dans le cas du Ni, la meilleure prédiction ($R^2 > 0,99$) est obtenue avec le modèle logarithmique suivant :

$Q(t) = A \cdot \log(t) + B$, où A et B sont des constantes, qui correspondrait en fait à une version simplifiée du modèle d'Elovitch (Chien et Clayton 1980; Sparks 1986). Ce modèle implique par contre une vitesse initiale « infinie » et aucune limite supérieure, il ne devra donc être utilisé que dans une gamme temporelle restreinte.

Le modèle de diffusion intraparticulaire tel que proposé par Weber et Morris (1963) s'applique également correctement aux résultats observés pour le Ni ($R^2 > 0,95$).

Dans tous les cas, **les projections à long-terme ne montrent pas de différence entre les quantités de métal sorbées sur les particules fines et sur les particules grossières de biochar**. En d'autres termes, la taille des particules de biochar a une influence sur la vitesse de sorption des métaux mais pas sur l'équilibre de sorption. Rappelons ici que ces deux groupes de tailles de particules possèdent une surface spécifique identique d'après les analyses présentées dans le **Chapitre A-3**.

Le pH mesuré dans les suspensions de biochar pendant la sorption dépend de l'élément métallique considéré (Figure 25). Pour Cu et Cd, **le pH mesuré est plus élevé avec les fractions fines de biochar qu'avec les fractions grossières**. L'évolution du pH au cours du temps reste la même pour les trois éléments métalliques : le pH initialement alcalin des suspensions de biochar diminue immédiatement après l'introduction des solutions métalliques puis ré-augmente ensuite au cours des 10 premières minutes.

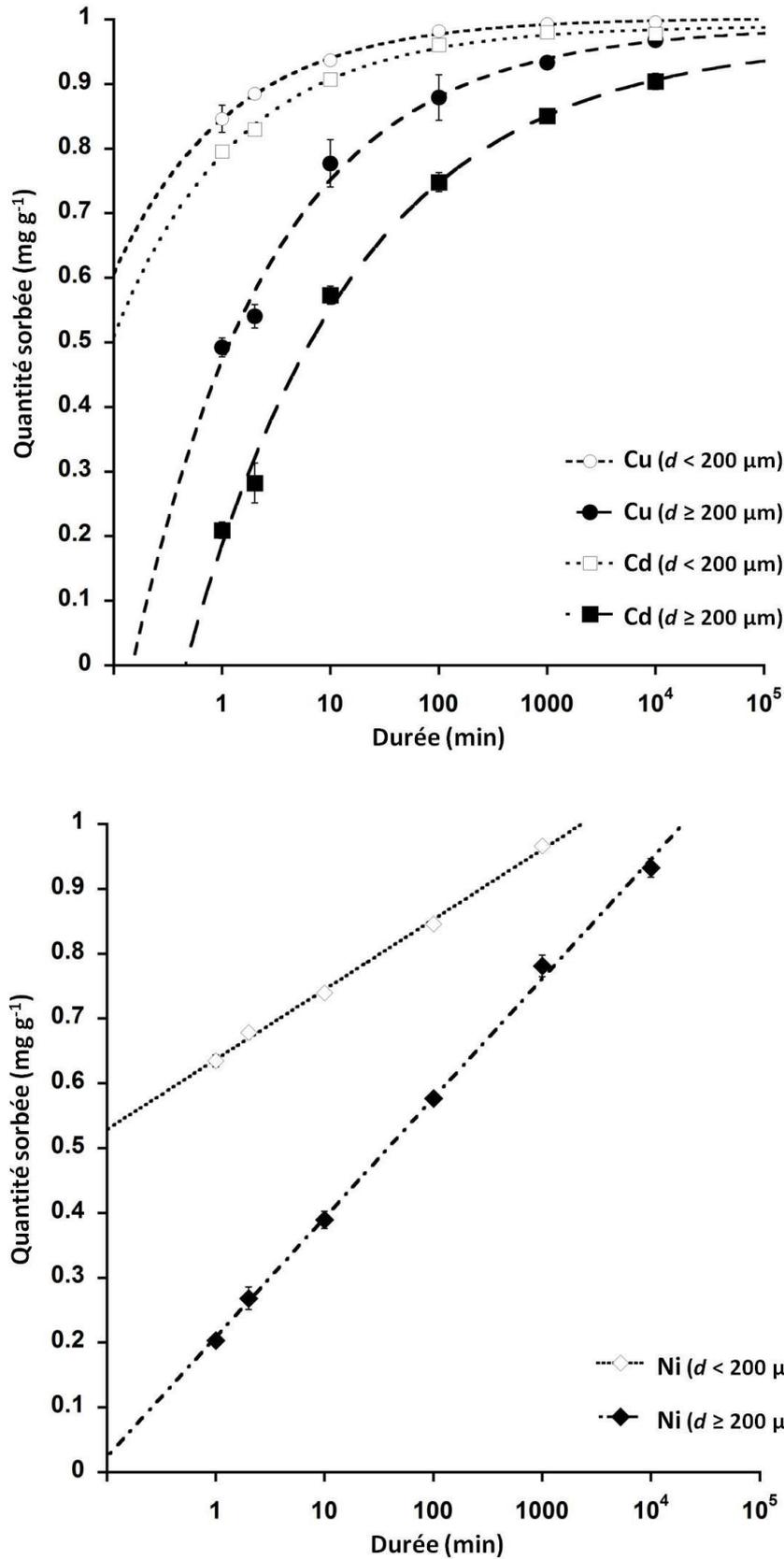


Figure 24 : Evolutions des quantités de Cu et Cd (en haut) et Ni (en bas) sorbé sur le biochar 1 dans la solution à l'équilibre avec une concentration initiale de 10 mg L^{-1} par métal, en utilisant 2 tailles de particules ($d < 0,2 \text{ mm}$ et $0,2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$). Les courbes en pointillées correspondent à un modèle exponentiel pour Cu et Cd et logarithmique pour Ni. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.

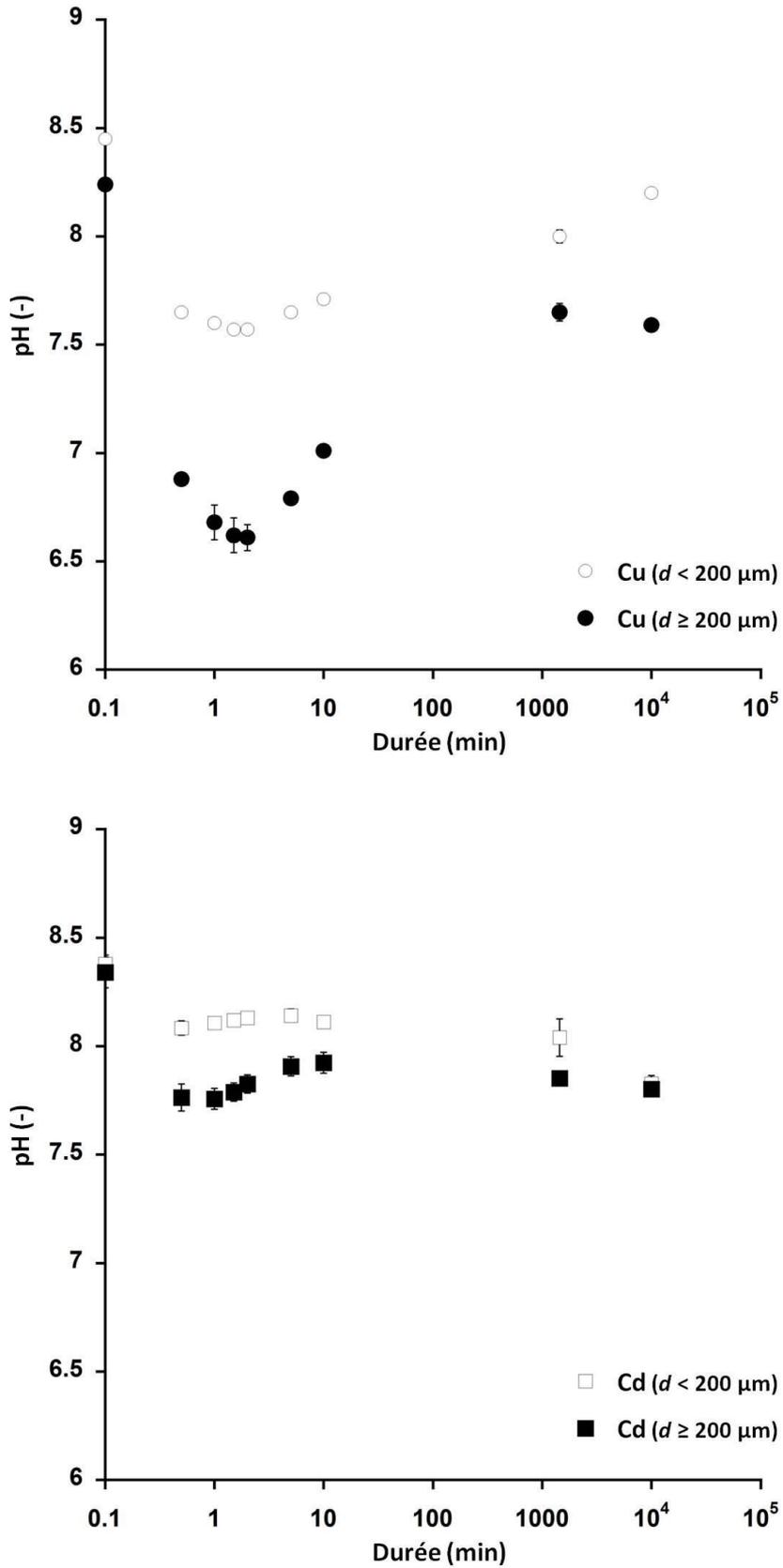
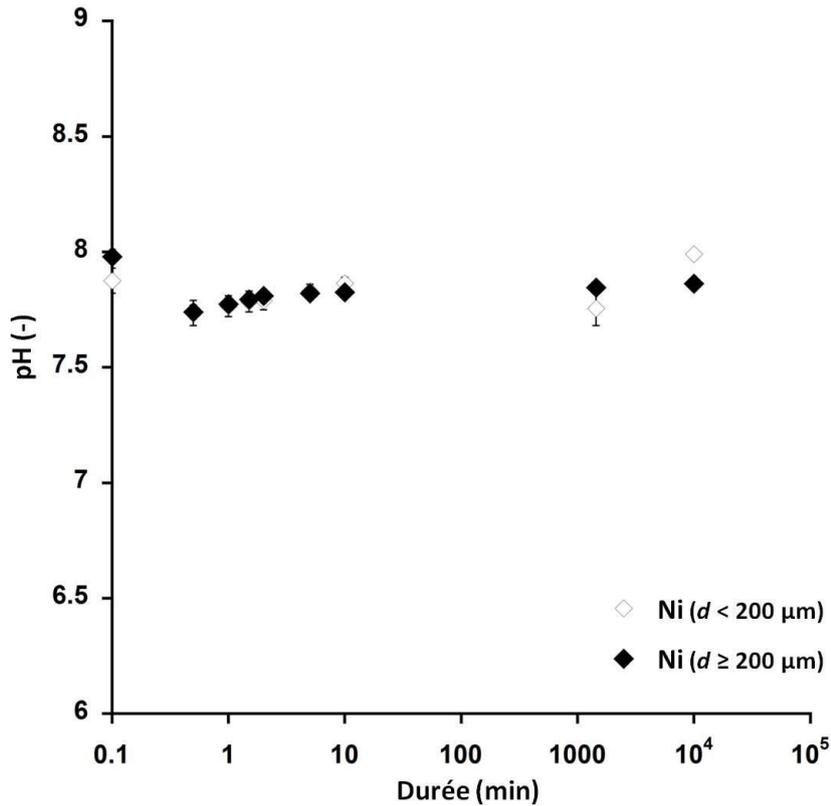


Figure 25 : Evolutions du pH de la suspension de biochar 1 après ajout de Cu et Cd (ci-dessus) et Ni (à droite) avec une concentration initiale de 10 mg L^{-1} par métal, en utilisant 2 tailles de particules ($d < 0,2 \text{ mm}$ et $0,2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$). Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.



3.2 Equilibre de sorption et de désorption des métaux sur le biochar

3.2.1 Equilibre de sorption en solution monoélément

Les isothermes de sorption obtenues en solution monoélément indiquent une **immobilisation effective des cinq métaux** au contact du biochar (Figure 26 à Figure 28). Les résultats montrent une affinité avec le biochar variable, suivant l'ordre décroissant : **Pb > Cu > Cd ≥ Zn > Ni**. L'efficacité de sorption, c'est-à-dire la quantité de métal immobilisé rapportée à la quantité initialement introduite, décroît lorsque la concentration initiale du métal en solution augmente. Pb et Cu sont totalement immobilisés aux faibles concentrations, et leur efficacité de sorption reste élevée pour la concentration initiale la plus forte (85% et 72% respectivement), alors que l'efficacité de sorption chute de 57% à 22% pour Cd et Zn et de 47% à 12% pour Ni.

Les isothermes de désorption sont distinctes des isothermes de sorption. **Pour Pb et Cu, la désorption observée est faible voire indétectable**. Pour Cd, Zn et Ni, la proportion de métaux désorbés reste assez constante, entre 15% et 20%, sauf pour la concentration la plus élevée, pour laquelle cette proportion de métaux désorbés diminue, ce qui suggère l'intervention d'un mécanisme de sorption moins réversible à cette concentration.

3.2.2 Equilibre de sorption en solution multiélément

Les résultats de sorption des métaux obtenus lorsque les cinq éléments métalliques sont présents simultanément témoignent d'**effets de compétition entre les éléments, sauf dans le cas de Pb** dont l'isotherme de sorption ne semble pas être affectée par la présence des autres éléments. Les

différences d'efficacité de sorption entre les solutions mono-éléments et multi-éléments sont plus importantes avec les concentrations initiales les plus élevées. En particulier, l'efficacité de sorption de Zn et Cd diminue de près de 75% lorsqu'ils sont en compétition avec les autres éléments métalliques. L'ordre d'affinité des métaux pour le biochar reste identique à celui précédemment observé, excepté à la concentration en métaux la plus élevée pour laquelle le Ni est davantage immobilisé que le Cd et le Zn.

3.2.3 Modélisation de l'équilibre de sorption

Généralement, les isothermes de sorption et désorption en solution monoéléments étaient mieux décrites par le modèle de Freundlich, tandis que celles en solution multiéléments correspondent mieux au modèle de Langmuir (description des modèles en **Annexes**). Les modèles de Langmuir obtenus pour chaque élément dans les isothermes de sorption en solution-multiélément sont donc les plus adaptés pour décrire l'immobilisation des métaux au contact du biochar dans une solution du sol. Le modèle de Langmuir permet de calculer une capacité maximale d'adsorption (Tableau 12).

Tableau 12 : Capacités maximales de sorption du biochar 1 (en $\mu\text{mol g}^{-1}$) estimées pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn d'après le modèle de Langmuir, appliqué à l'équilibre de sorption et de désorption en solution mono-élément et multi-élément.

		Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
Sorption	Mono-élément	44,4	36,3	15,7	14,5	7,9
	Multi-élément	10,0	8,5	0,82	0,85	1,2
Désorption	Mono-élément	43,5	36,0	21,7	17,7	11,0
	Multi-élément	10,6	9,1	0,66	1,7	1,7

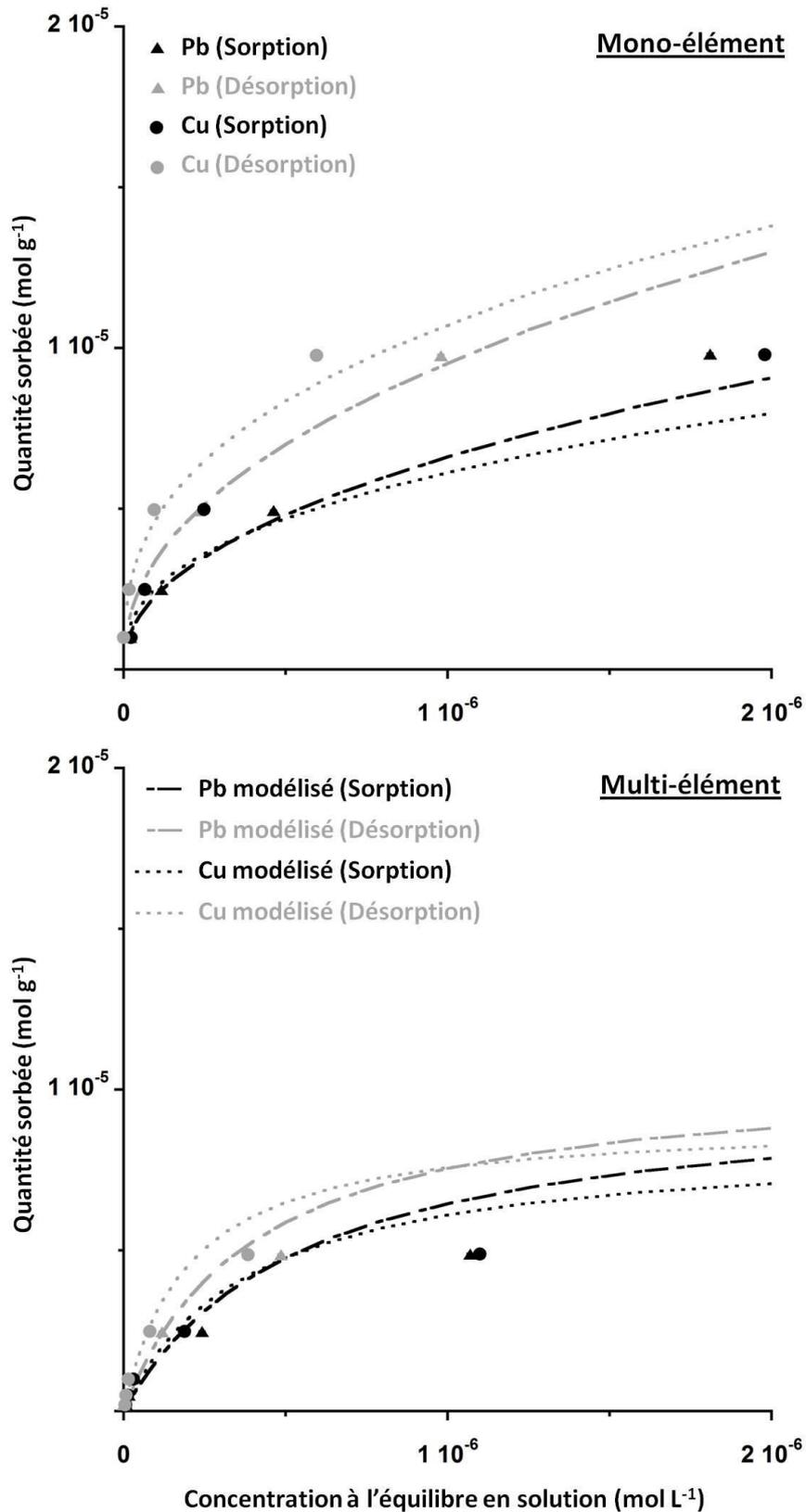


Figure 26 : Variations des quantités de Pb et Cu sorbés sur le biochar 1 avec leur concentration en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément (en haut) et multiélément (en bas). En noir : courbes de sorption; en gris : courbes de désorption. Les courbes correspondent au modèle de Freundlich (monoélément) ou de Langmuir (multiélément). Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.

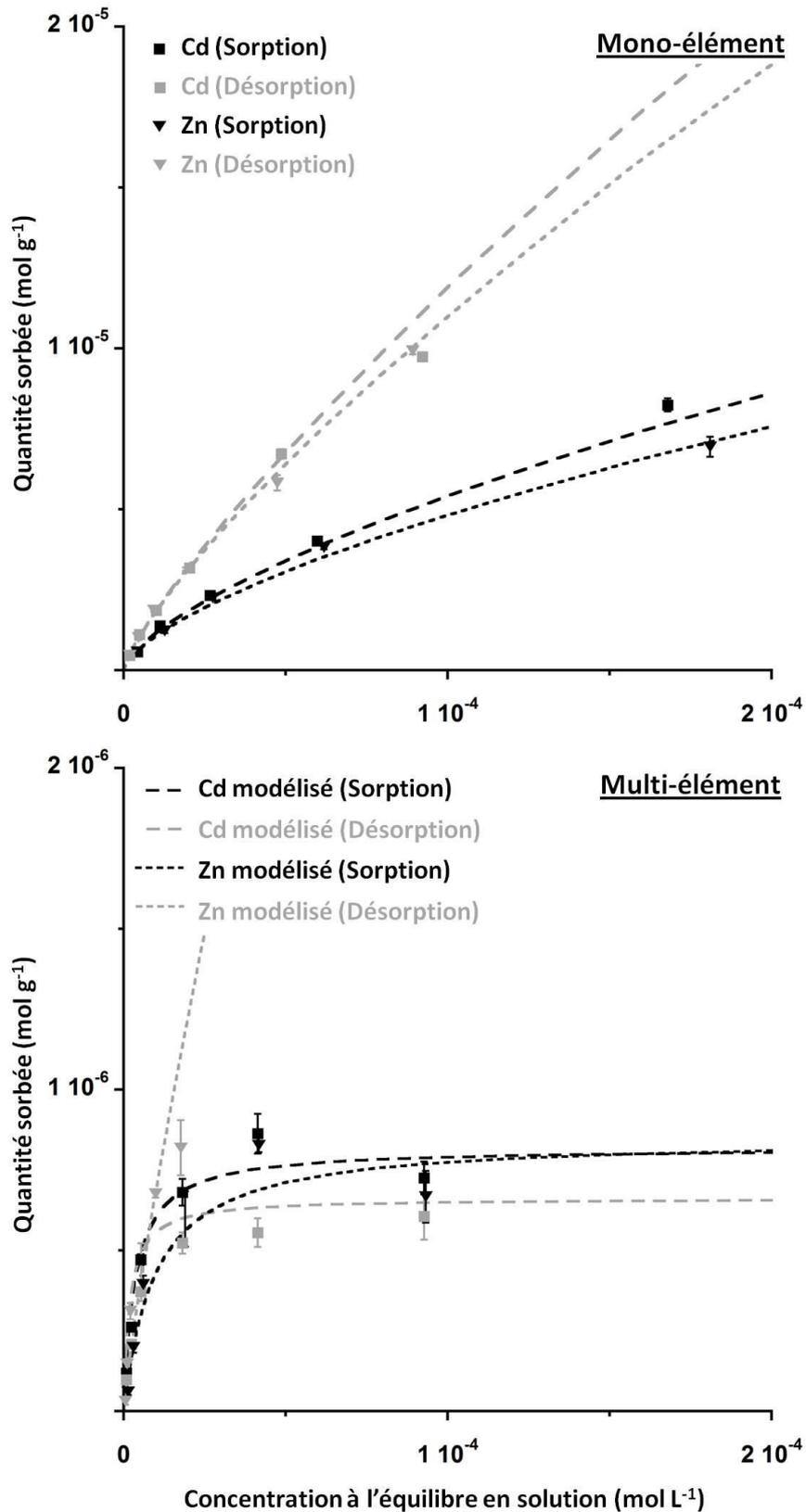


Figure 27 : Variations des quantités de Cd et Zn sorbés sur le biochar 1 avec leur concentration en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément (en haut) et multiélément (en bas). En noir : courbes de sorption; en gris : courbes de désorption. Les courbes correspondent au modèle de Freundlich (monoélément + Zn_{dés multi}) ou de Langmuir. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.

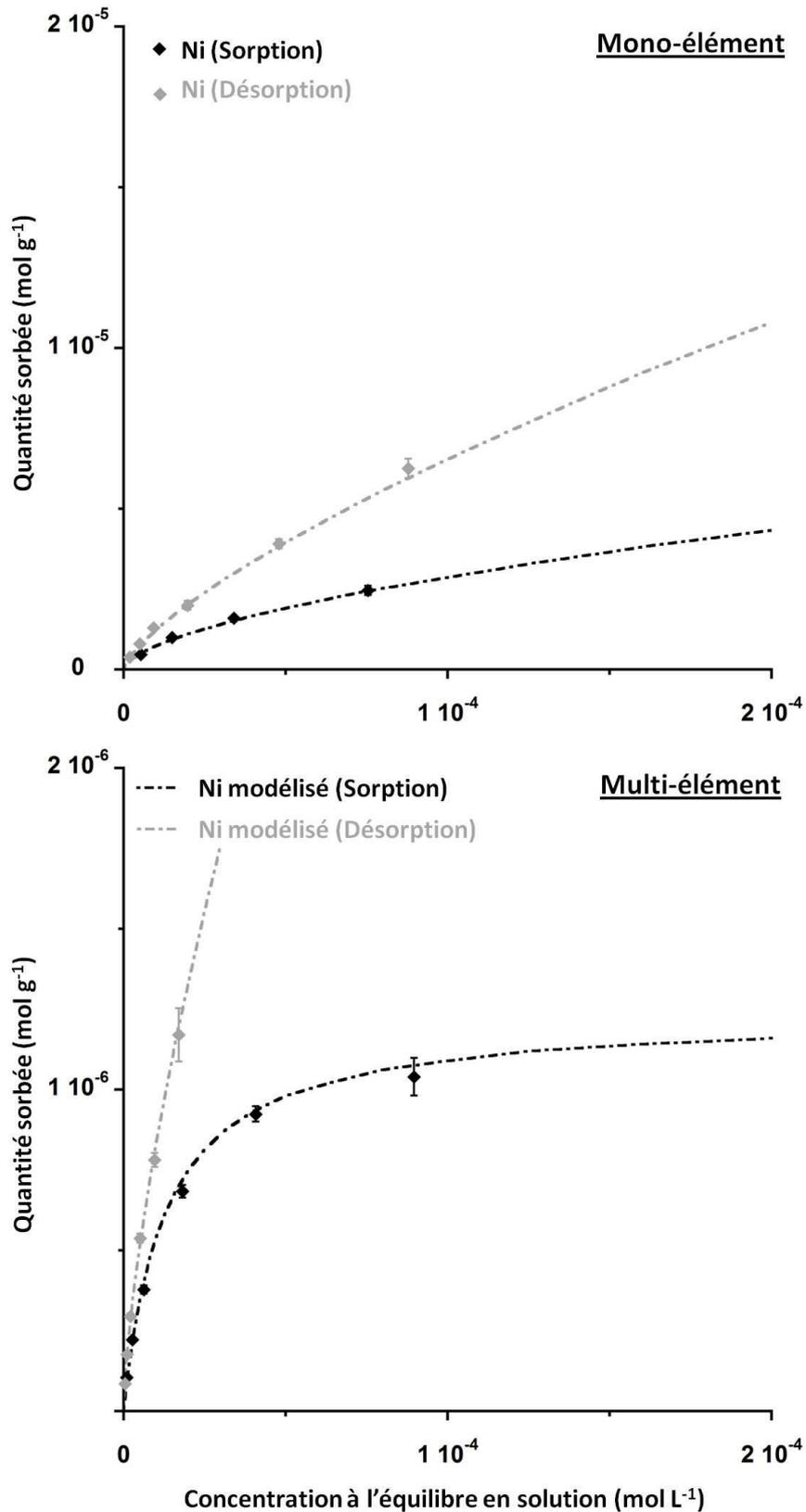


Figure 28 : Variations des quantités de Ni sorbé sur le biochar 1 avec leur concentration en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément (en haut) et multiélément (en bas). En noir : courbes de sorption; en gris : courbes de désorption. Les courbes correspondent au modèle de Freundlich (monoélément + Ni_{dés multi}) ou de Langmuir. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.

3.2.4 Modification de l'environnement chimique observées pendant la sorption

Des variations de certains paramètres chimiques ont été mesurées pendant les expériences de sorption afin d'identifier différents mécanismes de sorption (Tableau 32 à Tableau 38 en [Annexes](#)) :

- Lorsque la concentration initiale en métaux (et donc la quantité sorbée) augmente en solution, le **pH de la solution à l'équilibre diminue**. Une diminution similaire est observée lors de la désorption, bien que les valeurs de pH soient légèrement supérieures.
- **La concentration en C_{inorg} dissous à l'équilibre diminue** également lorsque la concentration en métaux augmente, sauf dans le cas du Ni. Les quantités de Pb et de Cu (Figure 29) et de Cd immobilisées, à l'équilibre de sorption comme à celui de désorption, sont corrélées linéairement ($r < -0,94$) avec la quantité de C inorganique en solution. En revanche, **le C_{org} dissous à l'équilibre de sorption augmente** généralement avec la concentration en métal.
- La concentration en P à l'équilibre de sorption diminue lorsque la concentration en métaux augmente, en particulier dans le cas de Pb, Cu et Zn. Une relation typique d'une réaction de complexation ou de précipitation du type $[M].[P]^n = K$ est observée lorsque $M = Pb$ ou Cd ($r < -0,97$ avec la forme linéarisée $\log[M] = \log(K) - n.\log[P]$), bien que les coefficients n et K diffèrent pour les deux métaux et ne semble pas correspondre à une réaction simple connue.
- L'introduction des métaux dans la suspension, quelque soit leur concentration initiale, induit **un relargage de $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ de K et 1 à $3 \mu\text{mol g}^{-1}$ de Mg**. La concentration en Mg diminue cependant lorsque la concentration en métal augmente, en particulier dans le cas des solutions multiéléments où elle est alors corrélée linéairement à la concentration en C_{inorg} ($r = 0,86$).
- Dans les solutions multiéléments, les concentrations en Mn et Si diminuent légèrement lorsque la concentration en métal augmente. Dans le cas de Si, la relation $[Si][M]^n = 8 \times 10^{-5}$ est applicable à chaque élément métallique M, avec n variant entre 0,02 et 0,03 suivant l'élément.

La **spéciation théorique** de Pb, Cu, Cd, Zn et Ni en solution multiélément calculée avec CHESS montre que la formation de précipités de **cérusite ($PbCO_3$)**, de **ténorite (CuO)** et d'**otavite ($CdCO_3$)** est **thermodynamiquement possible** aux concentrations les plus élevées, tandis que **$PbHPO_4$** peut être formé aux faibles concentrations. Les métaux présents en solution restent principalement sous leur forme cationique libre (M^{2+}) sauf dans le cas de Pb et Cu, pour lesquels la moitié du métal en solution serait présente sous forme complexée avec des carbonates (Tableau 39 en [Annexes](#)).

3.3 Caractérisation des biochars après sorption

3.3.1 Phases cristallisées

La DRX conduite sur les particules de biochar broyées indique la présence de **cérusite ($PbCO_3$)** après la sorption de Pb (Figure 123 en [Annexes](#)). Aucune autre phase minérale cristallisée contenant les métaux étudiés n'est détectée.

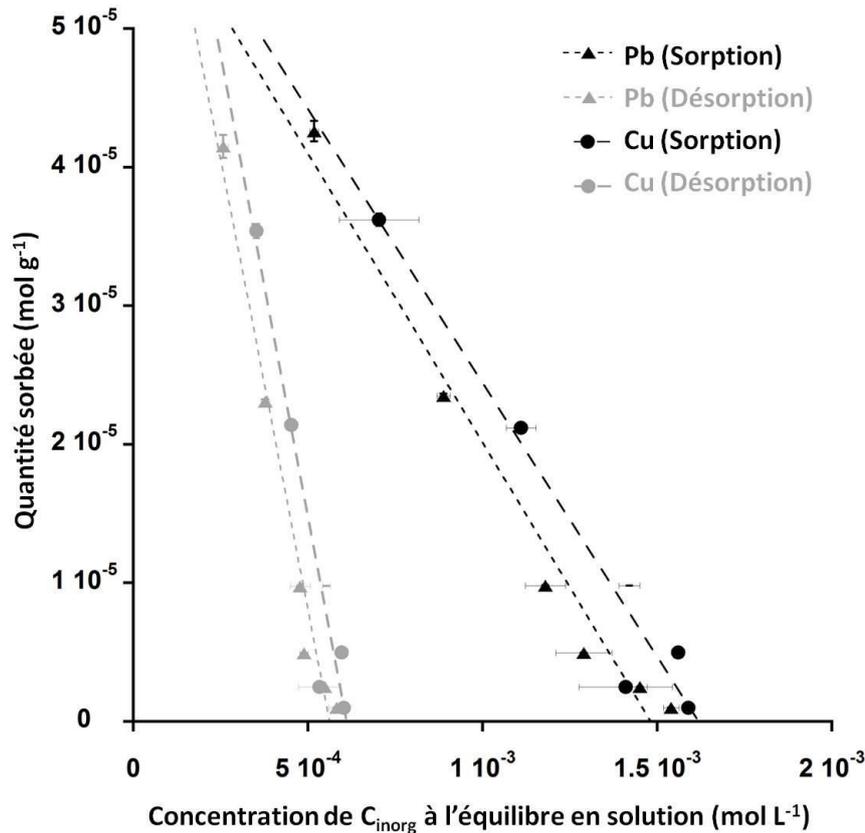


Figure 29 : Variations des quantités de Pb et Cu sorbés sur le biochar 1 avec la concentration de C_{inorg} en solution à l'équilibre dans Ca(NO₃)₂ 0,01M en solution mono-élément. En noir : courbes de sorption; en gris : courbes de désorption. Les courbes en pointillé correspondent à un modèle linéaire. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.

3.3.2 MEB et MET

Les résultats des différentes séries d'observations et d'analyses de biochars avant et après sorption des métaux par microscopie électronique révèlent que les éléments métalliques **Pb, Cu, Cd et Zn** peuvent être détectés **dans des phases minérales carbonatées**, souvent en présence de Ca. C'est en particulier le cas des **cubes de calcite** présents sur certains types de particules de biochar (voir **Chapitre A-3**). Des **phases précipitées** sont également détectées **à certains endroits particuliers des particules de biochar issus de résineux**. Enfin, des concentrations importantes en métaux sont également présentes **sur la surface organique des particules de bois peu ou pas pyrolysées**.

Dans la plupart des cas, on détecte également des **traces de Si et Al** en présence des précipités de carbonate de métaux et de Ca. En raison des limites de détection des analyses au MEB-EDX, **Ni n'a jamais été détecté au cours de ces séries d'analyse**.

➤ **Association des métaux avec les particules de biochar de bois feuillus ou d'écorce**

Les cubes de calcite présents sur les particules de bois feuillus ou d'écorce pyrolysé montrent la **présence possible de Pb, Cu, Cd et Zn en présence de Ca** (Figure 32). Un mapping au MEB - EDX révèle que les métaux ne sont pas présents sur l'ensemble des cubes et qu'ils concernent davantage les cubes émergents non recouverts d'une gangue organique (Figure 30). Des emplacements cubiques vides suggèrent une disparition de certains cristaux suite aux essais de sorption (Figure 31).

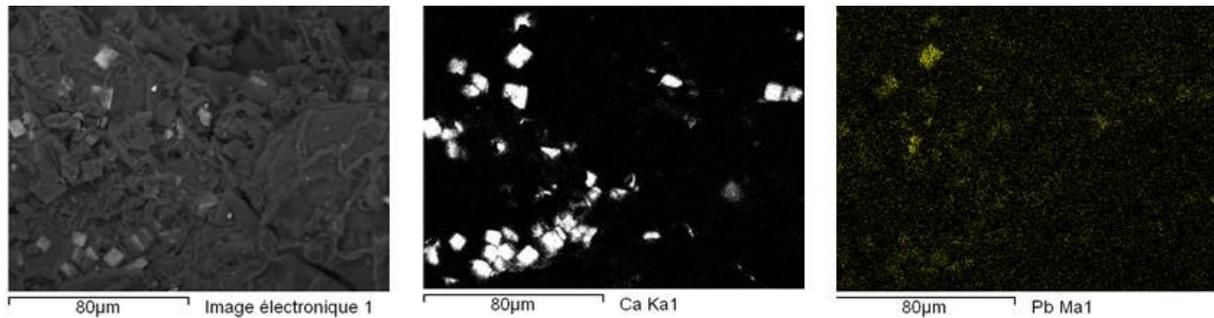


Figure 30 : Mapping en EDX d'une particule de biochar feuillus ou d'écorce récupérée après sorption en solution multiélément. Pb n'est pas présent sur l'ensemble des cubes de calcite repérés et semble surtout être concentrés dans les cubes non recouverts de matière organique.

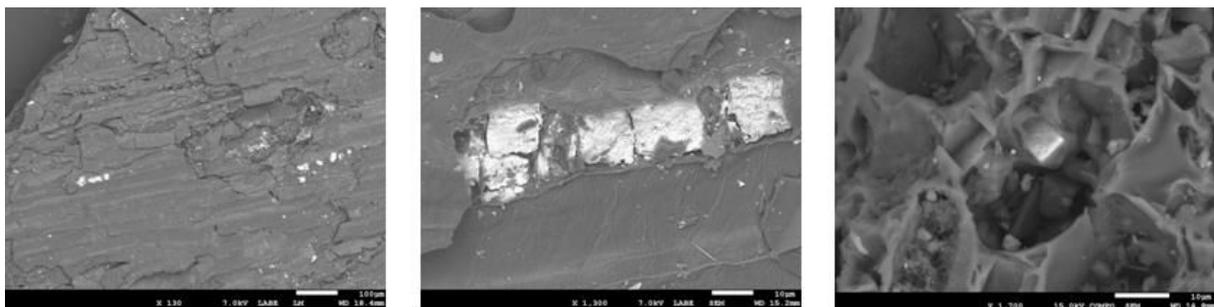


Figure 31 : Exemples de cristaux de calcite retrouvés après sorption des métaux en solution multiélément.

Les observations au MET confirment ces résultats et mettent en évidence la présence des métaux détectables (Pb, Cd et Zn) dans des cristaux cubiques de calcite mais à des concentrations variables suivant l'élément et le cristal (Figure 33). Sur certains cristaux, le signal détecté pour Ca diminue fortement par rapport à celui de Pb, signe que **Pb s'est substitué au Ca en proportion considérable**. Si Pb est très souvent présent, Cd n'est détecté que sur quelques cristaux spécifiques mais en plus forte concentration que Pb. La présence de Cd s'accompagne toujours de celle de P et Mn, mais l'inverse n'est pas vrai. Zn est présent en faible concentration.

Les observations montrent également que Pb et Cd sont **uniformément répartis à l'intérieur des cristaux cubiques** et ne sont pas uniquement concentrés à leur surface. Outre leur présence dans certains cristaux cubiques de calcite, Pb et Zn sont également détectés **sur certaines parois organiques** de la particule. Sur les particules de biochar 1 possédant une structure associée à du bois feuillus, des précipités de métaux autres que sur les cubes de calcite sont aussi repérés pour Pb et Zn (Figure 34, Figure 35). Sur une coupe de particule de biochar à structure cellulaire d'origine indéterminée, Pb est détectée au MET sur une intersection entre deux cellules, mais aucune autre trace n'est détectée ailleurs.

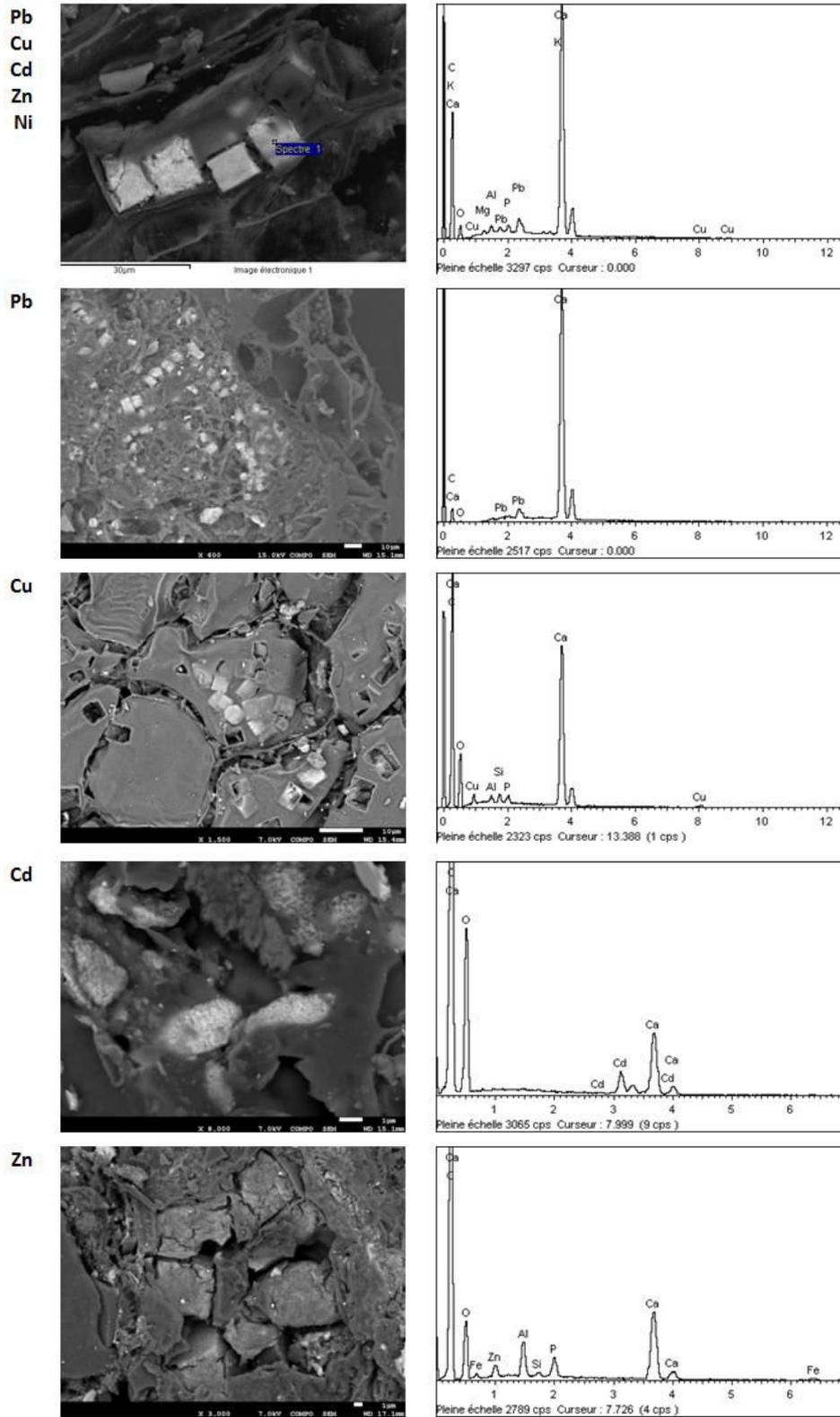
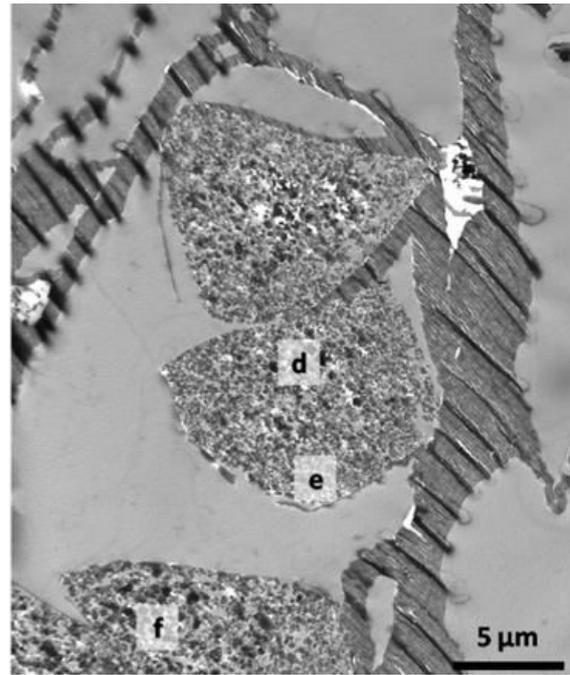
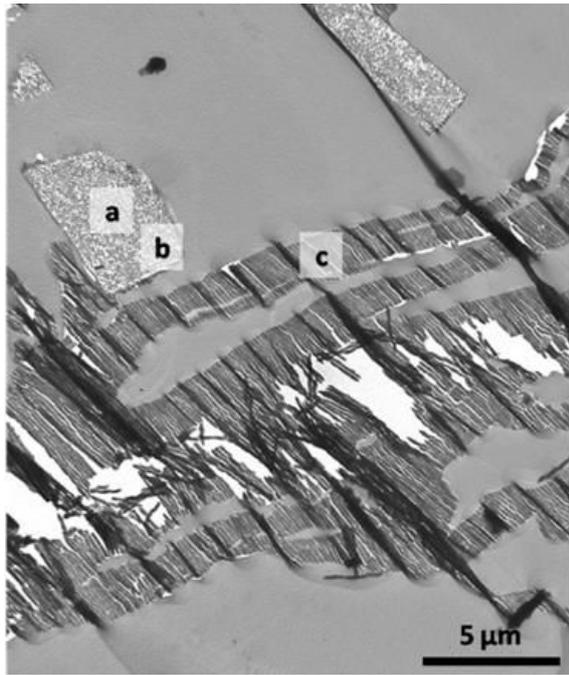


Figure 32 : Images au MEB de cubes de calcites contenant Pb, Cu, Cd, ou Zn après sorption en solution multiélément ou monoélément, avec spectre EDX associé aux phases de calcite



Point	Pb/Ca	Cd/Ca
a	46%	0%
b	50%	0%
c	50%	0%

Point	Pb/Ca	Cd/Ca
d	0,43%	1,73%
e	0,42%	2,18%
f	0,43%	1,73%

Figure 33 : Image au MET et analyses EDX de cristaux de calcite en coupe observés sur deux lames ultra-minces d'une même particule de biochar de bois feuillus ou d'écorce après sorption en solution multiéléments. Les analyses sont exprimées en ratio métal/Ca pour estimer leur proportion relative.

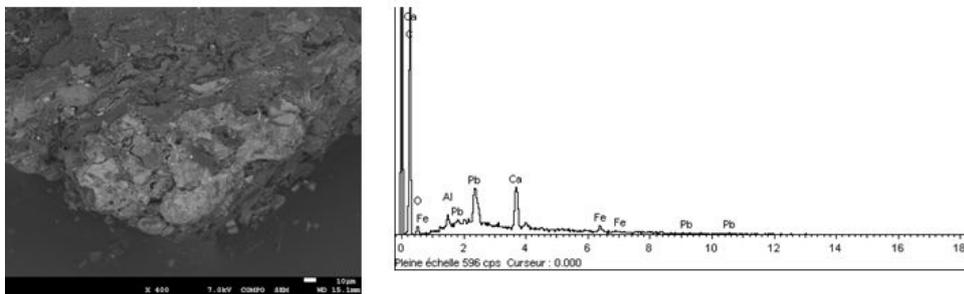


Figure 34 : Image au MEB d'une phase de carbonate de Pb et de Ca après sorption de Pb en solution monoélément sur une particule de biochar de bois feuillus

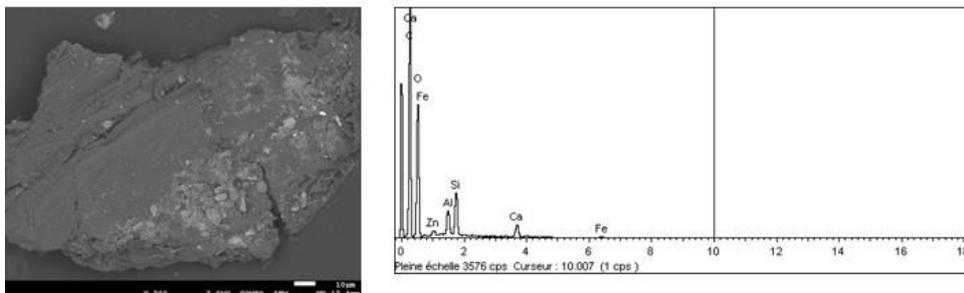


Figure 35 : Image au MEB d'une phase de carbonate de Ca et Zn en présence de Al et Si après sorption de Zn en solution monoélément sur une particule de biochar de bois feuillus

➤ **Association des métaux avec des phases carbonatées sur le biochar résineux**

Des précipités de carbonates de Pb, Cu ou Cd en présence de Ca sont détectés à l'intérieur de certaines aréoles (Figure 36) ainsi que d'autres orifices de communications entre les trachéides des particules de biochar dérivé de bois résineux (Figure 37, Figure 38). Un précipité de carbonate de Pb et Ca est détecté sur les rayons ligneux transversaux sur une particule de biochar résineux après sorption en solution multiélément (Figure 39).

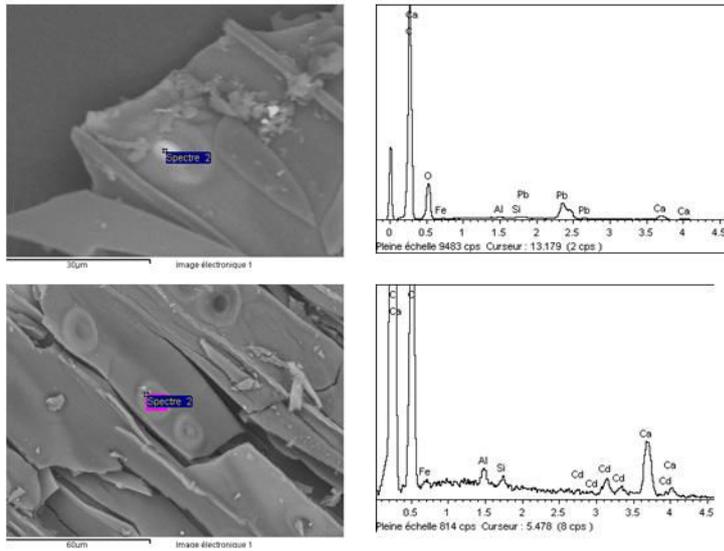


Figure 36 : Analyse MEB-EDX des précipités détectés à l'intérieur des aréoles sur les particules de biochar de bois résineux, après sorption du Pb ou du Cd en solution monoélément. L'analyse montre la présence de carbonate de Ca et de Pb ou de Cd, en présence d'aluminium et de silicium.

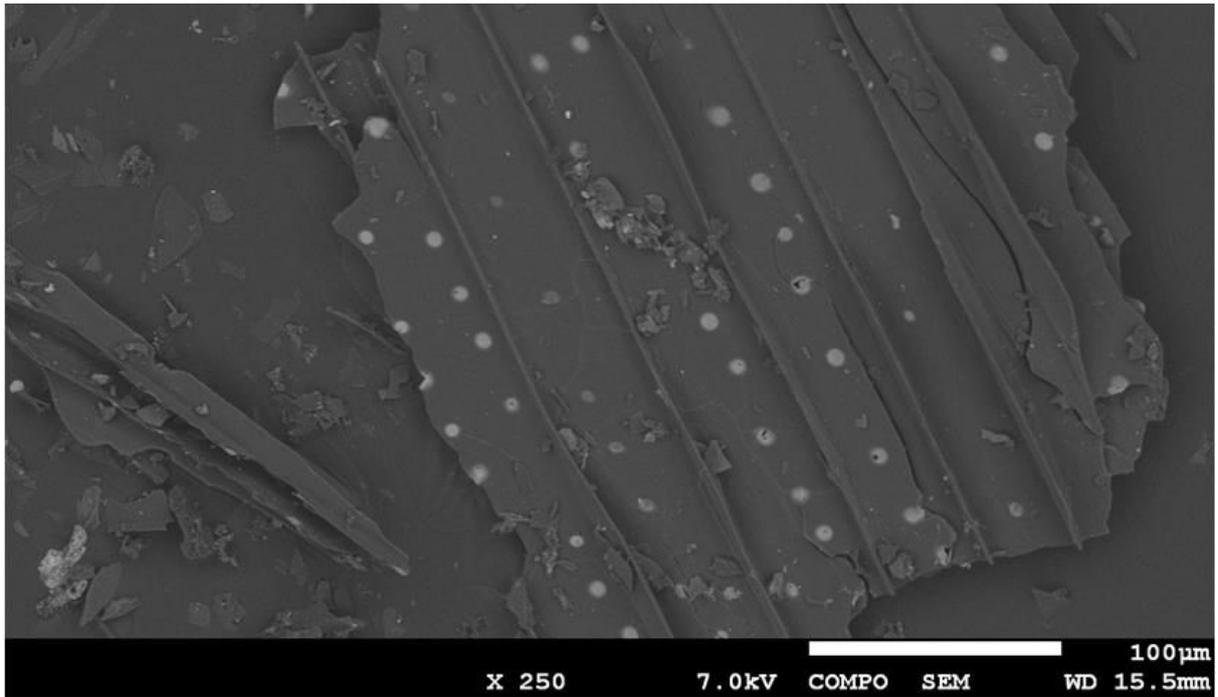


Figure 37 : Image au MEB de précipités de carbonates de Ca et de Pb repérés dans les orifices de communications entre trachéides sur une particule de biochar résineux récupéré après sorption du Pb en solution monoélément

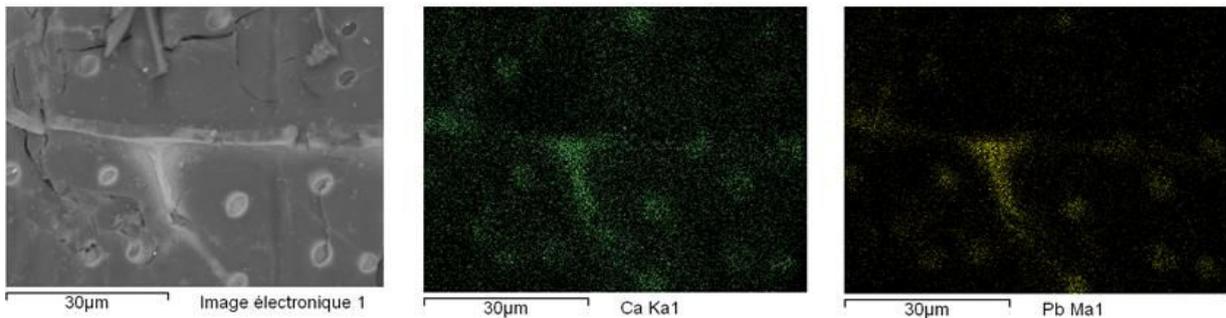


Figure 38 : Mapping en EDX d'une particule de biochar résineux récupéré après sorption en solution multiélément. L'analyse d'un des orifices circulaires permet également de détecter du Ca, du Pb et du Cu.

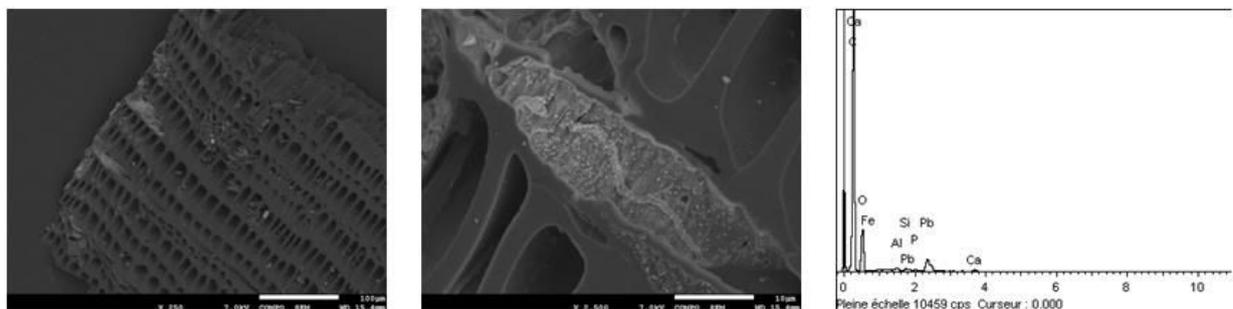


Figure 39 : Rayons ligneux avec formation d'un précipité de carbonate de Pb et de Ca sur une particule de biochar résineux récupéré après sorption d'une solution monoélément

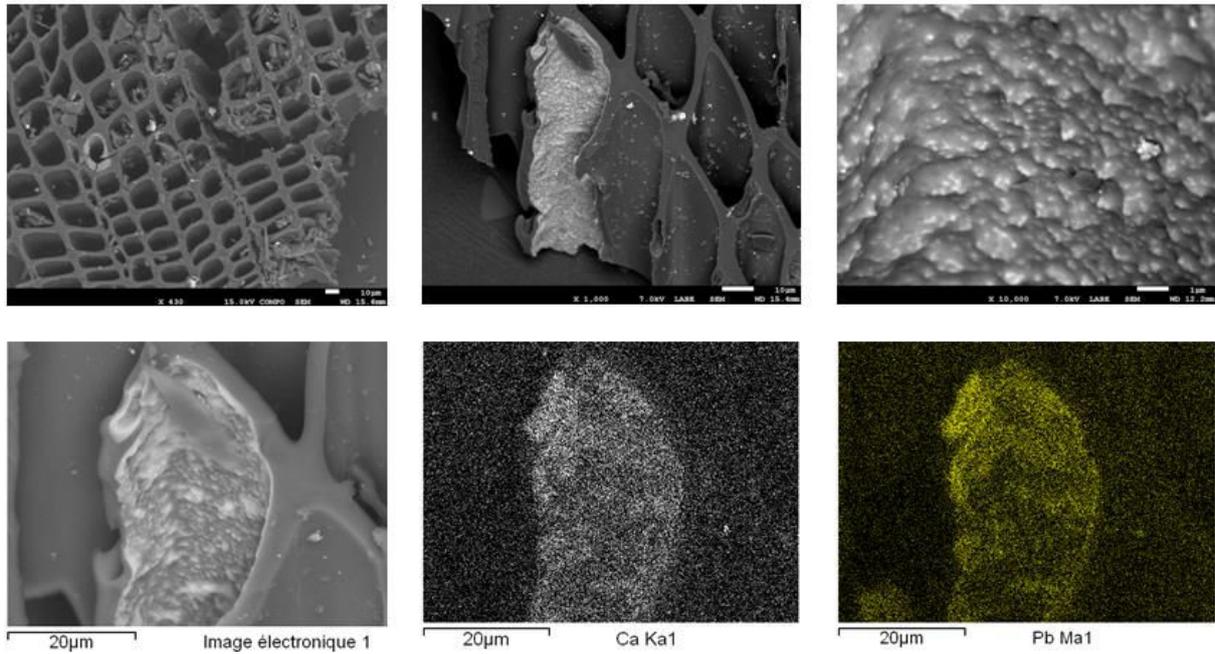


Figure 40 : Précipité de carbonate de Pb et de Ca avec traces de Cu sur les parois d'un vaisseau ligneux résineux de biochar après sorption en solution multiélément. La première image en haut à gauche montre une vue en coupe de la particule puis les deux suivantes une vue longitudinale après fragmentation. Un mapping de cette zone en EDX montre clairement l'association Ca et Pb.

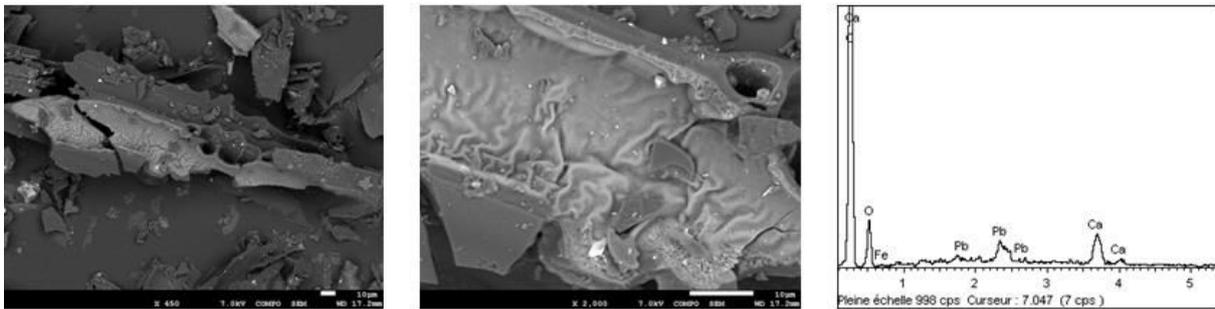


Figure 41 : Précipité de carbonate de Pb et de Ca sur les parois d'un vaisseau ligneux résineux de biochar après sorption en solution multiélément. Le précipité de Ca et de Pb laisse apparaître des reliefs organiques spécifiques à la paroi de ce vaisseau.

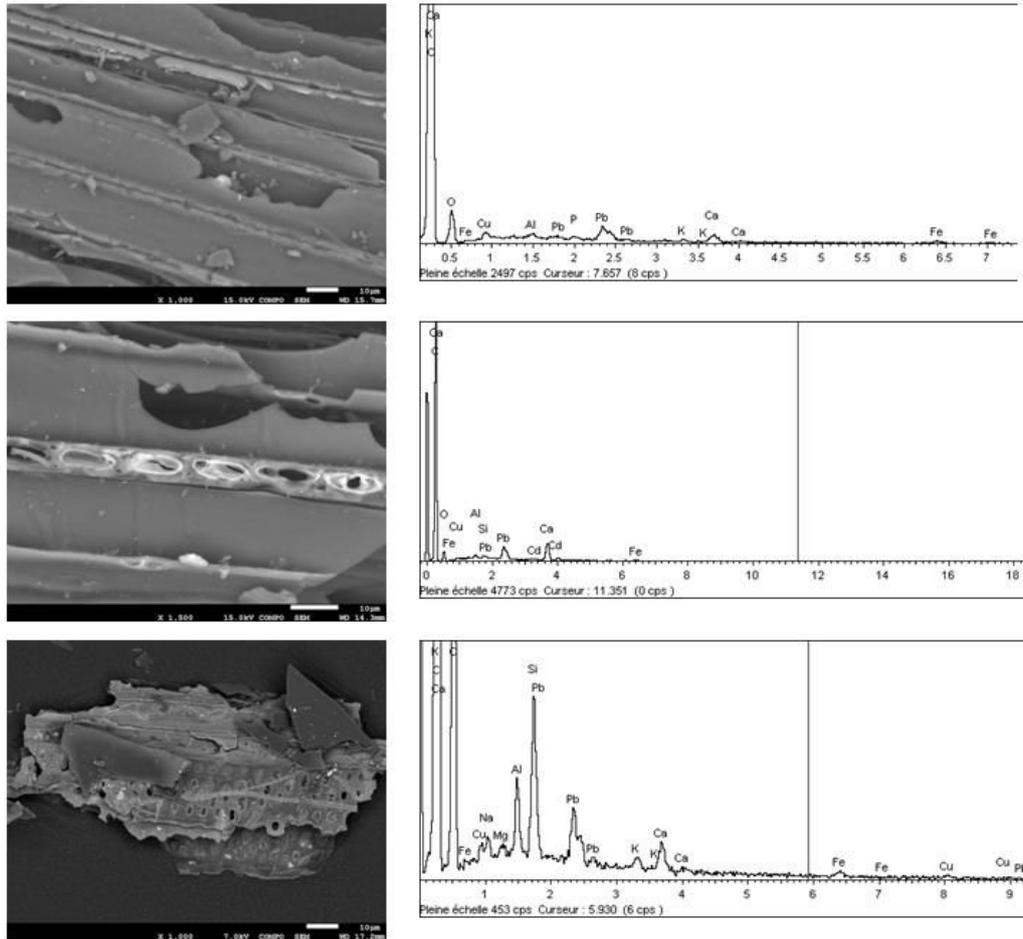


Figure 42 : Précipités de carbonate de Pb et de Cu ou de Cd en présence de Ca sur des particules de biochar résineux après sorption en solutions multiéléments

➤ **Association des métaux avec les particules de bois non pyrolysées**

Sur les copeaux de bois mal pyrolysés, on retrouve également des **précipités de carbonates** de Pb, Ca ou Cu à l'intérieur de certaines aréoles ainsi que d'autres orifices de communications entre les trachéides des particules de biochar dérivé de bois résineux (Figure 43, Figure 44). Des plaques de précipité de carbonates de Pb et Ca sont aussi repérées sur certains copeaux de bois (Figure 45).

Il semble cependant que les métaux soient également directement **associés à la matrice organique**, en concentration suffisante pour être détectés. Si Zn pourrait être concerné (Figure 46), cela paraît surtout être le cas de Cu, détecté au MEB uniformément sur l'ensemble d'une particule au dessus du bruit de fond ambiant (Figure 47). Pb est également détecté au MET à l'intérieur de certains parois organiques sur les coupes ultra-minces, ainsi qu'en forte concentration dans une phase minérale de NaCl.

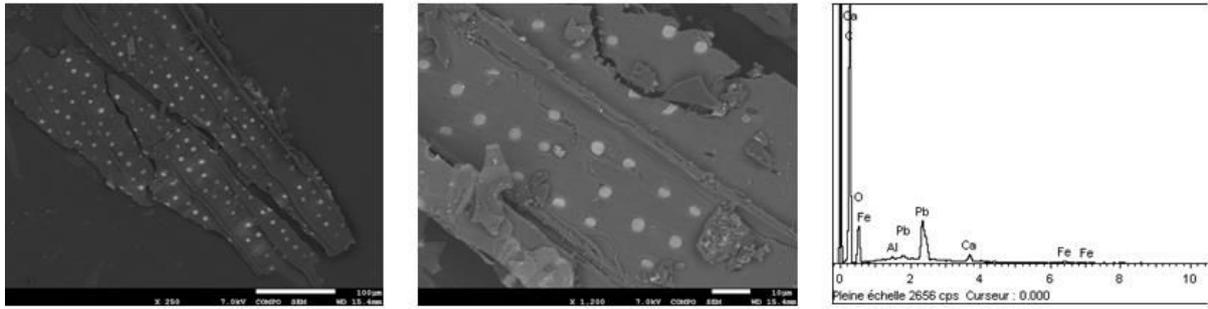


Figure 43 : Précipités de carbonate de Pb et de Ca repérés dans les ponctuations entre trachéides sur deux particules de bois résineux peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption du Pb

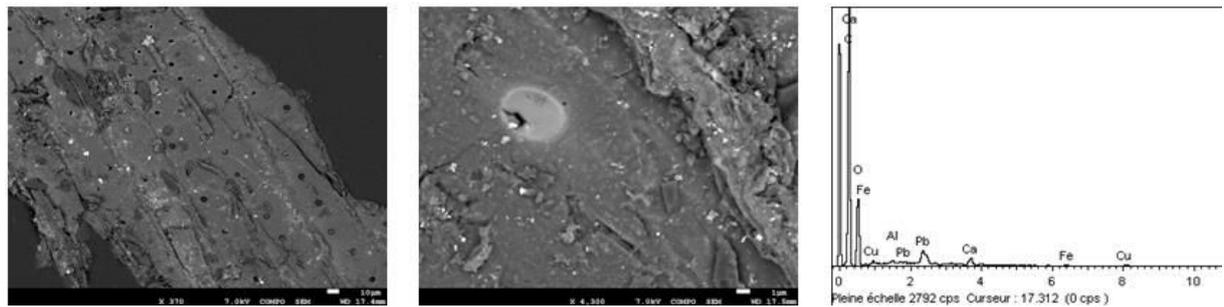


Figure 44 : Précipité de carbonate de Pb et de Ca avec traces de Cu repéré sur une particule de bois résineux peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption des métaux en solution multiélément

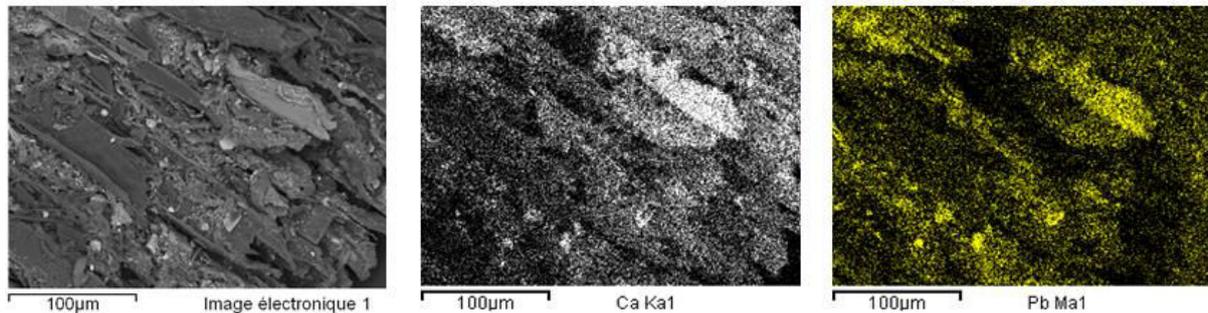


Figure 45 : Mapping en EDX d'une particule de bois peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption en solution multiélément, avec plaques de Pb et de Ca visibles

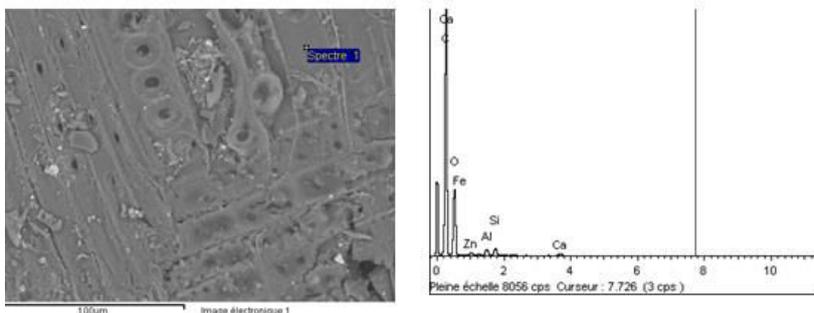


Figure 46 : Analyse EDX d'une particule de bois résineux peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption de Zn en solution monoélément. L'analyse révèle que le Zn est présent en présence d'aluminium, de silicium et de Ca à un endroit *a priori* non relié à une phase minérale précise.

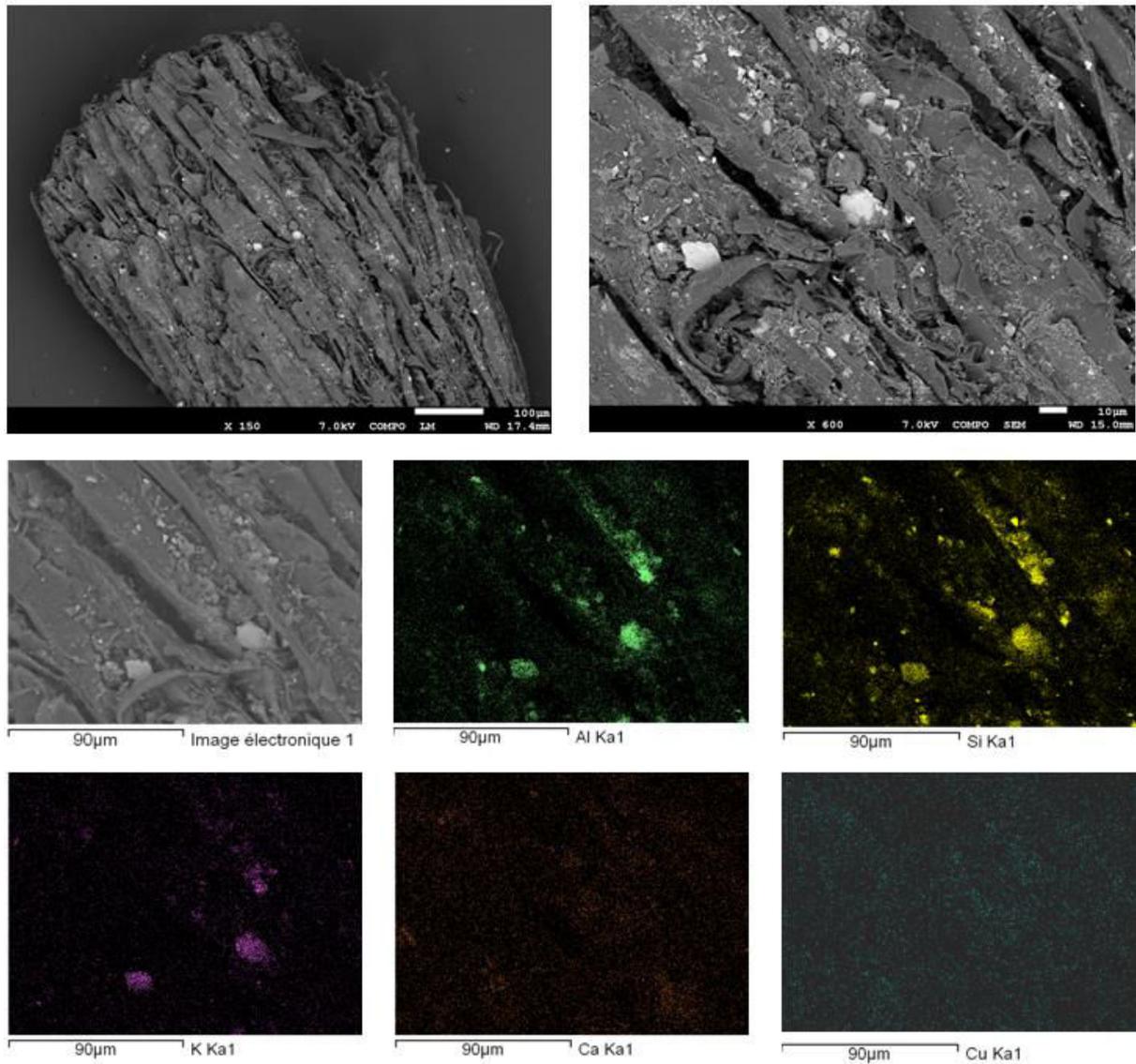


Figure 47 : Mapping en EDX d'une particule de bois feuillus peu ou pas pyrolysé récupéré après sorption de Cu en solution monoélément. Al, Si et K sont localisés dans des phases minérales bien précises, mais le Cu semble être présent uniformément en surface, sans lien avec le Ca.

3.3.3 Analyses XPS

Les analyses en XPS de la surface des biochars après sorption dans la solution multiélément la plus concentrée en métaux montrent des différences suivant leur groupe morphologique d'appartenance (Tableau 13).

Pb est détecté dans chaque échantillon, mais aucun autre élément métallique introduit n'est détectable à l'exception du **Cd** dans le cas spécifique des particules de biochar ayant une structure de bois feuillus ou une structure cellulaire non ligneuse. Deux zones ont été analysées dans le cas de ce type de particules broyées pour s'assurer de la reproductibilité des analyses. Les teneurs en C et O ne varient quasiment pas entre les deux zones analysées. Celles **de Pb et de Cd diminuent légèrement, proportionnellement à celle de Ca**, ce qui suggère un lien direct entre la proportion de ces trois éléments en surface. Dans le cas des particules de bois peu ou pas pyrolysées, on constate que la teneur en Pb fixé à leur surface est également importante mais que le Ca y est uniquement présent sous forme de trace non quantifiable.

Tableau 13 : Proportion d'éléments et spéciation du C à la surface des particules du biochar 1 après sorption dans la solution multiélément la plus concentrée. Les particules ont été séparées en trois groupes morphologiques puis broyées et analysées par spectroscopie XPS.

Groupe morphologique	Bois pyrolysé « résineux »	Bois pyrolysé « feuillus » (A)	Bois pyrolysé « feuillus » (B)	Bois non pyrolysé
Quantification				
C 1s	83,2%	77,1%	77,7%	71,3%
O 1s	13,8%	15,9%	16,3%	26,0%
Ca 2p	1,2%	4,3%	3,6%	-
Si 2p	0,5%	0,5%	0,4%	0,5%
N 1s	0,5%	0,5%	0,6%	1,0%
S 2p	-	-	-	0,3%
Pb 4f	0,8%	1,2%	0,9%	1,0%
Cd 3d	-	0,7%	0,5%	-
Spéciation de C				
C 1s C-(C,H)	79,5%	78,3%	52,1%	67,8%
C 1s C-O	11,5%	11,9%	35,2%	20,1%
C 1s C=O	5,3%	5,7%	7,6%	3,7%
C 1s O-C=O	3,7%	4,1%	5,1%	8,4%

4 Discussion

Les nombreux résultats présentés dans ce chapitre permettent de mettre en évidence plusieurs mécanismes importants contrôlant l'immobilisation des métaux au contact du biochar.

4.1 Limitation cinétique par diffusion intraparticulaire

La vitesse de sorption des métaux sur le biochar est basse. L'équilibre réel de sorption n'est peut-être même pas atteint après une semaine dans le cas des particules de taille supérieure, qui représentent plus de 70% en masse du biochar 1. La vitesse de sorption augmente lorsque la taille de particules diminue, mais l'équilibre de sorption reste identique. Les particules fines et grossières ont par ailleurs une surface spécifique comparable, ce qui exclut que la différence de cinétique d'immobilisation des métaux soit lié à une différence du nombre de sites actifs.

La cinétique de sorption des métaux est limitée par la **diffusion des éléments** à l'intérieur des particules de biochar. Ce phénomène est d'autant plus important si l'on prend en compte la présence d'agrégats de particules, révélée au **Chapitre A-3**. Il est probable que cette **diffusion intraparticulaire** ne concerne pas seulement le transport des métaux vers l'intérieur du biochar, mais également **tous les processus d'échange de matière entre le biochar et la solution** dès lors qu'ils concernent la surface interne des particules. Ainsi, le pouvoir tampon exercé par le biochar sur le pH de la solution de manière plus importante dans le cas des particules fines pourrait s'expliquer par des échanges de protons, de composés organiques ou de composés minéraux plus rapides qu'avec les particules de tailles grossières.

4.2 Rôle des phases minérales du biochar dans l'immobilisation des métaux

Les résultats présentés dans ce chapitre attestent de l'importance des phases minérales dans l'immobilisation des métaux, *via* des mécanismes de précipitation et de co-précipitation

Une diminution générale du pH est provoquée par la sorption des métaux. Un processus direct d'échange de H^+ présents à la surface du biochar pourrait expliquer ce phénomène, mais il est peu probable qu'un grand nombre de fonctions acides soient présentes à la surface du biochar compte tenu de son pH élevé. La **précipitation du métal** avec des hydrogénocarbonates présents dans la suspension de biochar expliquerait davantage cette acidification, comme en témoigne la réaction simplifiée : $M^{2+} + 2 HCO_3^- \rightarrow MCO_3(s) + 2H^+$, où M représente l'élément métallique immobilisé. La quantité de H^+ correspondant à l'acidification observée dans les suspensions de biochar est cependant inférieure à la quantité de métal immobilisé. L'amplitude de l'acidification a pu être contrebalancée par le continuel exercice du pouvoir tampon du biochar sur le milieu. Ce phénomène sera étudié plus en détail dans le **Chapitre B-3**. La précipitation est confirmée par et la présence de phases de $PbCO_3$ cristallisées et la proportionnalité entre les quantités de Pb et Cu immobilisées et la diminution de C_{inorg} en solution. La **localisation de ces précipités de carbonate** sur les particules de biochar résineux est de plus directement liée à la **conduction de l'eau entre les trachéides ou les rayons ligneux**.

La diminution proportionnelle de Mg et C_{inorg} en solution suggère la précipitation de Mg avec CO_3^{2-} . Aucune phase de $MgCO_3$ pure n'a cependant été détectée par les différentes techniques employées. Il est donc plus probable que Mg ait co-précipité durant la formation d'une autre phase minérale

carbonatée plus abondante, la calcite. Ce phénomène de co-précipitation s'applique également aux métaux. Les métaux peuvent **co-précipiter avec Ca à mesure qu'une partie de la calcite se reforme à la surface du biochar**, le cation métallique divalent se substituant ainsi à Ca. Cette hypothèse permet d'interpréter la proportionnalité des teneurs respectives en Ca, Pb et Cd mesurées en XPS. Un tel mécanisme pourrait aussi expliquer l'irréversibilité partielle du processus de sorption, si l'on imagine que le métal une fois inclus dans la phase minérale ne peut être remobilisé qu'en cas d'une dissolution de la matrice minérale principale. Les métaux se retrouvent en forte concentration dans certains des cristaux cubiques de calcite présents dans les biochar de bois feuillus ou issus d'écorce, du moins ceux directement accessibles depuis la solution. Les métaux sont présents uniformément à l'intérieur des cristaux. Ceci suggère soit une **diffusion du métal à l'intérieur du cube de calcite**, rendu poreux par la pyrolyse (voir **Chapitre A-3**), soit une co-précipitation complète avec la calcite pour reformer l'ensemble du cristal, moins probable.

La diminution de P et Si en solution peut être interprétée de la même manière comme la formation de précipités de phosphate ou de silicate avec le métal, ce que suggère la détection de phosphate-silicate de Pb rapportées par (Lu *et al.* 2012) ainsi que les relations de précipitations apparentes décrites plus haut. Ces relations pourraient aussi être dues à la reformation d'oxydes de silice constituant des sites de sorption à plus haute énergie pour les métaux cationiques. Mn semble également jouer un rôle dans la formation de ces co-précipités, comme l'atteste l'évolution des concentrations et les observations au MET.

4.3 Mécanismes secondaires affectant la sorption des métaux

Outre la précipitation des métaux à la surface du biochar, d'autres mécanismes secondaires existent. Un **échange cationique** entre les métaux divalents (K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} et probablement Ca^{2+}) est confirmé par l'évolution des concentrations en solution, bien qu'il ne représente qu'une faible part des quantités de métaux immobilisés. La présence de groupes fonctionnels oxygénés de type C=O ou O-C=O indique la possibilité d'une **complexation de surface** des métaux. Ce mécanisme pourrait être en particulier important avec la biomasse mal pyrolysée. Les relations linéaires trouvées entre C_{org} en solution et la concentration de Cu en solution à l'équilibre pourraient au contraire résulter d'une complexation du métal dans la solution avec des composés organiques de faible poids moléculaires (Lin *et al.* 2012a). Ceci suggère une **stabilisation possible de Cu en solution par la matière organique labile** provenant du biochar.

Des différences de comportement apparaissent suivant l'élément métallique considéré et sa concentration en solution. Ainsi, les plus importantes variations du pH dans la suspension sont observées pour les faibles valeurs de la concentration en métal dans le cas de Cd, ce qui suggère la prédominance de la (co)précipitation dès les faibles concentrations de Cd. En revanche, la sorption de Ni devient plus irréversible aux concentrations élevées. **La sorption de Ni semble suivre des mécanismes singuliers** dans la mesure où il s'agit de l'élément le moins immobilisé, où sa cinétique de sorption se distingue de celle de Cd et Cu et où peu de corrélations entre les paramètres chimiques en solution sont observés. En résumé, il est possible que **différents mécanismes affectent l'immobilisation des métaux** au contact du biochar, simultanément ou successivement suivant l'élément métallique considéré, sa concentration et l'évolution chimique de la solution.

5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'identifier les **principaux mécanismes gouvernant l'immobilisation des métaux en solution au contact du biochar** (Figure 48).

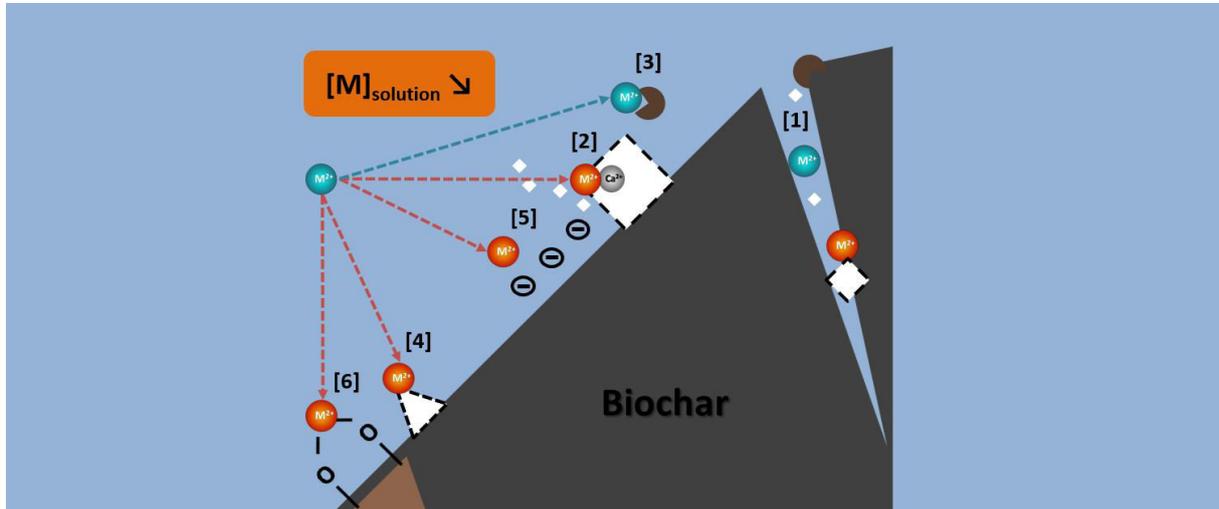


Figure 48 : Schéma mécanistique des interactions entre biochar et métaux en solution. Les métaux M sont soit en solution (en bleu) soit immobilisés à la surface du biochar (en orange).

Les échanges de matière entre la solution et le biochar sont limités dans le temps par la **diffusion de la matière à l'intérieur des pores du biochar** [1]. Cette limitation cinétique concerne ainsi non seulement la sorption des métaux à la surface du biochar mais également l'augmentation du pH de la solution par le biochar. Cette limitation nécessite des durées d'essais en laboratoire suffisantes et implique que **les effets du biochar dans les sols n'évolueront que lentement au cours du temps**.

Le biochar de bois est capable d'immobiliser différents métaux, suivant l'ordre d'affinité décroissant **Pb > Cu > Cd ≥ Zn > Ni**. Cette immobilisation est partiellement réversible suivant les éléments, Pb étant quasiment non remobilisable. A l'exception de ce métal, il existe une compétition entre les éléments métalliques, Cd et Zn étant particulièrement affectés par la présence des autres métaux.

Les mécanismes d'immobilisation des métaux en solution après introduction du biochar sont les suivants :

1. Mise en équilibre du biochar avec la solution. Les phases minérales du biochar se dissolvent partiellement. C'est notamment le cas des phases de CaCO_3 abondantes sur les particules de biochar de bois feuillu ou dérivés d'écorce [2]. Le biochar libère certains composés organiques labiles capables de complexer et stabiliser en solution certains éléments métalliques comme Cu [3].

2. Immobilisation des métaux par (co)précipitation. Les métaux peuvent directement précipiter avec les carbonates [2], et dans une moindre mesure les phosphates ou les silicates [4], issus du biochar. Ils peuvent ainsi se retrouver localement sous forme concentrée. Ils sont observés dans des zones déterminées par la macrostructure des particules de biochar, la nature des tissus et la conduction de la solution à l'intérieur de la particule. Les métaux peuvent coprécipiter avec Ca dans les cristaux cubiques de calcite [2]. Les phases minérales partiellement reformées à la surface du biochar peuvent constituer de nouveaux sites actifs [4].

3. Autres mécanismes d'immobilisation au contact du biochar : Un faible échange s'effectue entre les métaux et les cations initialement présents à la surface du biochar, comme Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} mais aussi Zn^{2+} [5]. La complexation des métaux avec des groupes fonctionnels oxygénés en surface du biochar n'est pas à exclure, en particulier pour les particules de bois mal pyrolysées [6].

L'importance des mécanismes d'immobilisation varie suivant la nature de l'élément métallique. En particulier, la précipitation ou la coprécipitation sont mineures voire inexistantes dans le cas de Ni.

Les biochars **produits à partir de bois feuillus et/ou de fragments d'écorces** sont **plus efficaces** que ceux produits à partir de bois résineux pour immobiliser les métaux par coprécipitation. La complexation de surface est par contre plus importante sur les particules mal pyrolysées. Il pourrait aussi exister un **compromis entre la stabilité du biochar** à long-terme, garantie par son degré élevé de pyrolyse, et le **potentiel d'immobilisation des métaux sur la surface organique du biochar**, favorisé par un faible degré de pyrolyse.

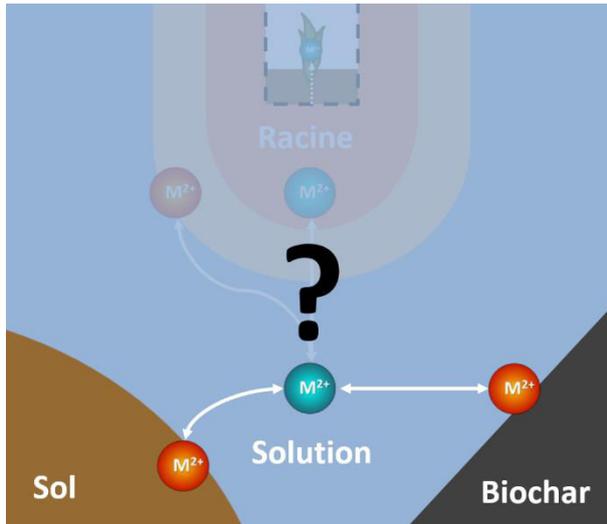
De ces résultats, découlent les questions suivantes : les mécanismes d'immobilisation des métaux au contact du biochar sont-ils prédominants dans les sols ? Quels autres processus peuvent influencer la mobilité des métaux à travers la solution du sol ? Comment le biochar augmente-t-il le pH de la solution ? Cet effet est-il durable ?

Le **Chapitre B-2** concerne ainsi l'effet du biochar sur la mobilité des métaux dans un sol contaminé réel. Le **Chapitre B-3** est quant à lui consacré à l'effet du biochar à long-terme sur la mobilité des métaux et à l'évolution du pH des sols suite aux amendements de biochar.

Chapitre B-2 : Mobilité des métaux dans les sols amendés au biochar

1 Introduction

Les expériences du **Chapitre B-1** ont démontré la capacité du biochar à immobiliser à sa surface les métaux en solution.



Ces résultats restent-ils pertinents lorsque l'on introduit le sol dans le système, *i.e.* lorsque les métaux en solution ne sont plus uniquement en interaction chimique avec les particules de biochar mais également avec celles de sol ?

De nombreux travaux suggèrent l'existence d'un **effet indirect du biochar sur la mobilité des éléments dans le sol**, qui s'ajouterait à la rétention directe au contact du biochar (voir **Chapitre A-3**). En particulier, une augmentation de la rétention des métaux à la surface des particules pourrait être induite par le biochar.

Aucune donnée ne permet cependant de distinguer l'effet direct de l'effet indirect du biochar sur l'immobilisation des métaux.

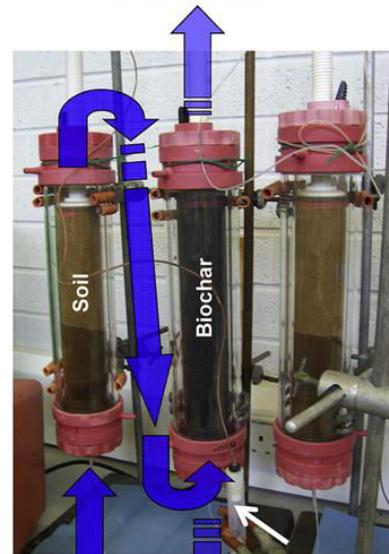
Deux types d'expériences ont été menées ici, dans l'objectif de **quantifier le rôle de l'augmentation du pH du sol ainsi que ceux des autres effets indirects** du biochar sur la mobilité des métaux dans les sols :

- Des **essais en batch** ont été conduits de manière similaire à ceux du **Chapitre B-1**, en introduisant cette fois les métaux non plus sous la forme de sels solubles mais en équilibre avec des particules de sol contaminé, afin de pouvoir comparer l'état d'équilibre obtenu avec les isothermes de sorption du précédent chapitre.
- Des **essais de lixiviation en boucle à double colonne** ont ensuite été développés suivant un protocole inédit. Une première colonne de sol contaminé est associée en série avec une seconde colonne contenant du biochar pur. Une circulation en boucle est réalisée entre les deux colonnes afin de pouvoir suivre les échanges chimiques entre sol et biochar au cours du temps.

Ces essais en colonne s'inspirent des travaux de Beesley *et al.* (2011b), dans lesquels une colonne de sol contaminé était mise en série avec une colonne de biochar pour révéler une rétention par le biochar des métaux issus du sol (Figure 49).

Ce dispositif ne permettait cependant pas de prendre en compte l'effet indirect du biochar sur le relargage des métaux par le sol. Le schéma expérimental présenté dans ce chapitre complète donc ce dispositif en introduisant une circulation en boucle entre les deux colonnes.

Figure 49 : Dispositif expérimental de Beesley *et al.* (2011b), avec mise en série d'une colonne de sol puis d'une colonne de biochar



Les résultats des essais en batch de ce chapitre ont été publiés dans *European Journal of Soil Science* (Rees *et al.* 2014).

2 Matériel et méthodes

2.1 Extraction des métaux en batch

Les **tests d'extraction des métaux sur sols contaminés** en présence de biochar ont été réalisés suivant un protocole adapté **selon les spécificités des essais de sorption réalisés au Chapitre B-1**. Des suspensions de sol A ou B (voir **Chapitre A-2**) sont réalisées dans des tubes de 50 mL en ajoutant soit 5 g de sol, soit 4,5 g de sol et 0,5 g de biochar 1, à 49,5 mL d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M et de NaN_3 10 mg L⁻¹. Les suspensions sont agitées pendant une semaine puis centrifugées à 4000 tr min⁻¹ pendant 10 min. Deux échantillons de 20 mL sont alors prélevés dans le surnageant et filtrés à 0,2 µm pour analyses (pH, ICP-AES, chromatographie anionique et C dissous) (voir **Chapitre A-2**). Trois répétitions sont réalisées par modalité. Des modalités de contrôle du pH sont également réalisées en ajoutant 300 µL de soude NaOH aux suspensions de sol pur (NaOH 1 M pour le sol A et NaOH 0,1 M pour le sol B).

La quantité extractible de chaque élément en mol g_{sol}⁻¹ est calculée par rapport à la quantité de sol introduite à partir des concentrations mesurées en solution. La quantité de métaux devant théoriquement être immobilisés à la surface du biochar est calculée à partir des isothermes de sorption de Langmuir obtenues en solution multi-éléments au **Chapitre B-1**. La concentration mesurée dans la suspension sans biochar est alors considérée comme la concentration à l'équilibre d'adsorption pour calculer la quantité retenue par le biochar.

2.2 Essais de lixiviation des métaux en colonnes

2.2.1 Dispositif expérimental

Les essais en colonne sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un appareil Äkta Prime Plus (GE Healthcare) (Figure 124 en **Annexes**). Une pompe fait circuler la solution dans le système à un débit variant de 0,1 à 50 mL min⁻¹. En sortie de colonne, trois dispositifs de mesure en ligne sont associés : un pH-mètre, un conductimètre et une sonde d'absorption UV réglée à une longueur d'onde de 254 nm. La pression maximale autorisée dans le système est de 0,5 MPa. Le système permet de réaliser un échantillonnage de la solution par remplissage de tubes disposés sur un passeur automatique. Il permet de lancer des essais à débit et échantillonnage fixes, de définir des conditions d'arrêt de la circulation ou de programmer des successions d'essais à débits, entrée et sortie variables.

Une **première colonne en verre C1** de 5 mm de diamètre (XK 50) est remplie par du **sol sec A ou B** tamisé à 2 mm. Une **deuxième colonne C2** de 2,6 mm de diamètre (XK26) est remplie par du **biochar sec** tamisé à 2 mm. Le remplissage s'effectue par couches successives de 5 mm d'épaisseur environ, individuellement compactées dans la colonne à l'aide d'un piston. Les matériaux contenus dans les colonnes sont retenus par un filtre à maille grossière puis un filtre à maille fine. Les connexions entre les différents points du système sont assurées par des capillaires de 0,5 ou 0,75 mm de diamètre en polymère PEEK. Trois essais sont réalisés successivement :

- **Essai 1** : 360 g de sol A ou B dans C1 ; 40 g de biochar 1 dans C2
- **Essai 2** : 405 g de sol A ou B dans C1 ; 45 g de biochar 1 dans C2
- **Essai 3** : 405 g de sol A ou B dans C1 ; 0 g de biochar 1 dans C2 (remplacé par un volume vide équivalent au volume poral de 45 g de biochar 1)

Un **réservoir E** contenant initialement 800 mL d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M et de NaN_3 à 10 mg L^{-1} est disposé avec un agitateur magnétique en verre à l'entrée de la colonne C1 et connecté à la sortie de l'appareil, après la colonne C2. Il permet de faire circuler un volume de solution plus important que le volume poral des colonnes et de pouvoir ainsi prélever plusieurs échantillons de solution en différents points du système au cours du temps. La circulation dans les colonnes est réalisée de bas en haut pour réduire le risque de création de chemins préférentiels dans la colonne. L'ensemble du dispositif est représenté dans la Figure 50.

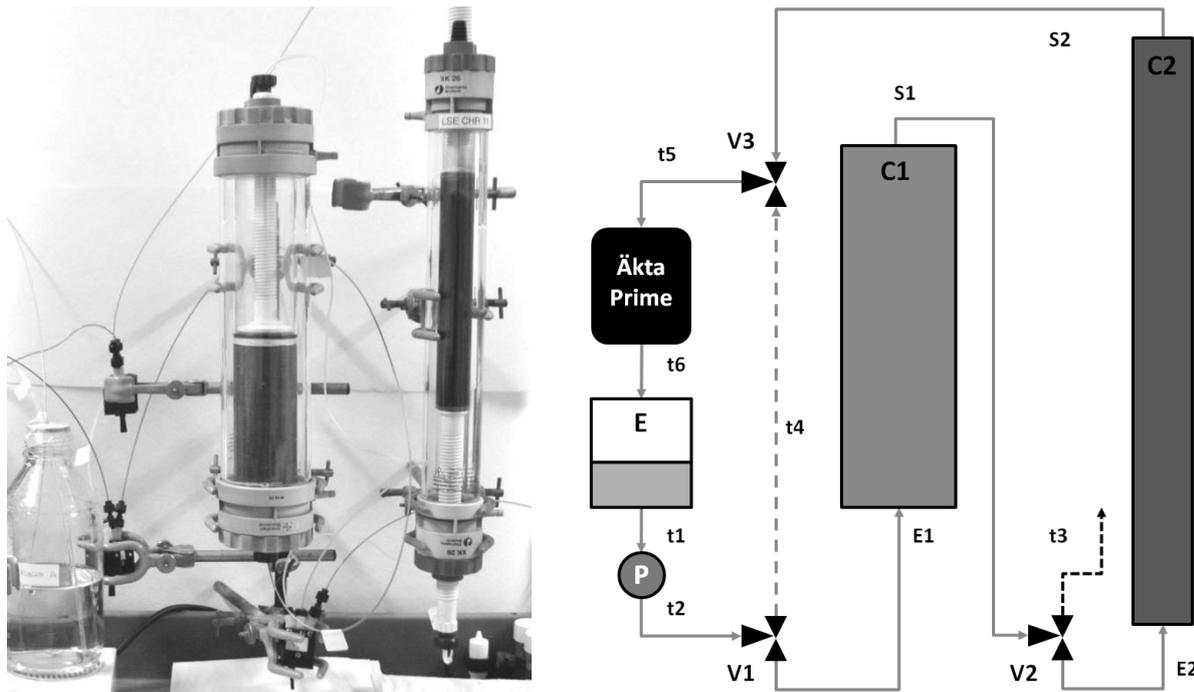


Figure 50 : Photographie du dispositif à double colonnes en boucle et schéma détaillé de la circulation

Circulation : Un tube d'entrée t1 relie le réservoir E à la pompe. Un tube t2 relie la pompe à la vanne V1 qui permet un éventuel by-pass des colonnes. L'entrée E1 de la colonne de sol C1 a lieu après la vanne V1 et sa sortie S1 est suivie de la vanne V2, qui permet de réaliser les prélèvements C1-i via le tube t3. L'entrée E2 de la colonne de biochar C2 est disposée après la vanne V2 et sa sortie S2 est reliée à la vanne V3 qui permet de réaliser les prélèvements C2-i, par déconnexion du tube S2 vers le flacon d'échantillonnage. Le tube t5 relie la sortie de la colonne C2 ou le by-pass aux trois instruments de mesure et le tube t6 relie la sortie de ces instruments de mesure au réservoir R.

2.2.2 Estimation du volume poral des colonnes

Le volume de l'espace poral présent dans les colonnes de sol et de biochar a été estimé de deux manières :

- La première consiste à mesurer la masse de la colonne remplie sèche puis sa masse une fois la colonne saturée en solution, la différence donnant la quantité de solution occupant tout l'espace poral du matériau. Cette méthode fournit la quantité exacte de solution à apporter pour remplir l'espace poral mais ne préjuge en rien de la disponibilité de ce volume poral pour l'écoulement effectif de la solution.

- La deuxième consiste à mesurer la **distribution de temps de séjour (DTS)** de la colonne une fois celle-ci saturée en imposant un échelon de concentration (voir **Annexes**). La DTS est réalisée en saturant la colonne avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M jusqu'à l'obtention d'une conductivité électrique constante, puis en faisant varier brusquement la concentration de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de 0,01 M à 0,02 M jusqu'à l'obtention d'un nouveau plateau pour la conductivité électrique. Le temps de séjour moyen calculé permet d'estimer plus précisément le volume poral disponible pour l'écoulement. Cette méthode a été retenue pour dimensionner les essais en double colonne.

2.2.3 Déroulement de l'expérience

Les étapes principales de l'expérience sont résumées dans la Figure 51 et la Figure 52.

➤ **Dégazage et saturation des colonnes**

Au début de l'expérience, l'air contenu dans l'espace poral des colonnes remplies sèches est remplacé par du CO_2 en imposant sa circulation à 1 bar pendant 10 min. Après un premier prélèvement de 25 mL de la solution initiale dans le réservoir (E-1), la colonne C1 est remplie au débit minimal de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$. Les premiers 25 mL de solution s'échappant de la colonne C1 sont prélevés à 1 mL min^{-1} (C1-1). Puis la colonne C1 est connectée à la colonne C2 afin que cette dernière soit remplie avec le lixiviat de la première colonne, à $0,1 \text{ mL min}^{-1}$. Les premiers 25 mL de solution s'échappant de la colonne C2 sont prélevés à 1 mL min^{-1} (C2-1), puis la colonne C2 est connectée au reste du système et la circulation en boucle est réalisée à 1 mL min^{-1} .

➤ **Circulation en boucle et prélèvement d'échantillons**

A chaque série de prélèvements i , le même protocole est suivi. Un premier prélèvement de 25 mL est réalisé à la pipette dans le réservoir sous agitation (E- i), puis, une fois que le volume poral initialement estimé de la colonne C1 s'est écoulé, la circulation en boucle est interrompue. 25 mL à la sortie de la colonne C1 (C1- i) sont prélevés en orientant la vanne V2 vers le capillaire t3, ce qui engendre une légère baisse de la pression dans le système. Les 2 premiers mL présents initialement dans le capillaire t3 suite au prélèvement précédent sont éliminés. La circulation en boucle est reprise. Une fois que le volume poral initialement estimé de la colonne C2 s'est écoulé, la circulation en boucle est à nouveau interrompue. 25 mL sont prélevés à la sortie de la colonne C2 (C2- i) via le capillaire S2, puis la circulation en boucle est redémarrée. Ce protocole d'échantillonnage permet de **comparer l'état chimique d'un même front de solution pour les trois points du système** en s'affranchissant du décalage temporel existant entre ces points. Les séries de prélèvements sont programmées dans le temps par rapport au volume total ayant percolé dans la colonne de sol C1, et son équivalence en termes de volume poral initialement estimé (Tableau 14). Le volume poral de C1 est cependant réestimé par une mesure de la DTS à la fin de l'expérience.

Tableau 14 : Programmation des séries de prélèvements d'échantillons aux trois points du système à double colonne, en fonction du volume total ayant circulé dans la colonne C1 ($V_{\text{percolé}}$) rapporté au volume poral initialement estimé de C1 (V_{poral})

Prélèvement	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
$V_{\text{percolé}}/V_{\text{poral}}$	~ 1	~ 5	~ 10	~ 20	~ 50	~ 100

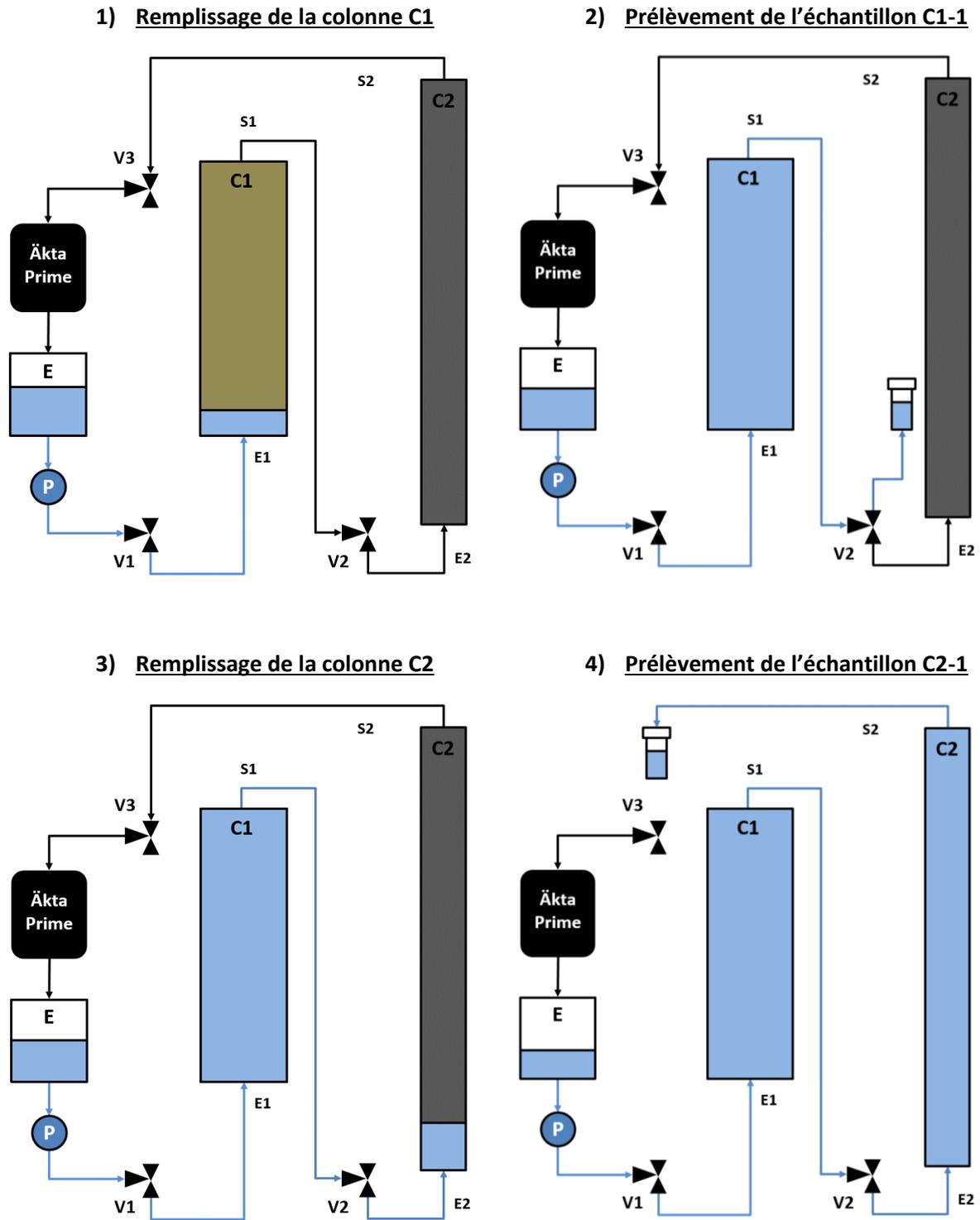


Figure 51 : Principales étapes de l'expérience de lixiviation en boucle à double colonnes - Remplissage des colonnes et prélèvement des premiers échantillons

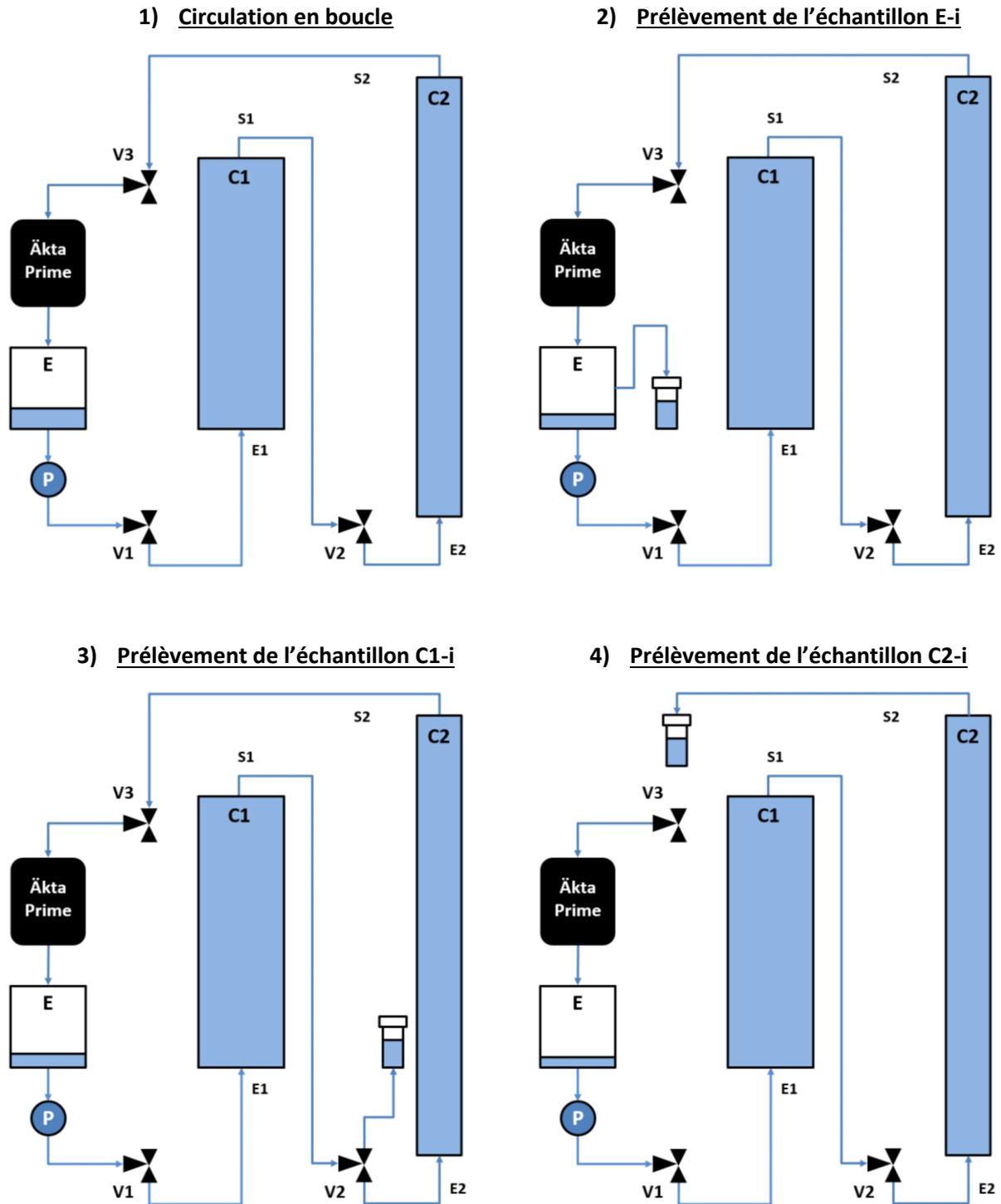


Figure 52 : Principales étapes de l'expérience de lixiviation en boucle à double colonnes – Circulation en boucle et prélèvement des échantillons N^oi aux trois points du système

➤ **Arrêt**

Après le dernier prélèvement, la circulation est arrêtée. Le volume présent dans le réservoir n'est alors plus que de 100 mL environ contre les 800 mL initiaux, ce qui est dû au remplissage initial des colonnes et du système, aux prélèvements effectués et aux purges nécessaires à différents moments. Sur chaque **échantillon liquide** récupéré, une fraction filtrée à 0,2 µm est destinée à la mesure des éléments en solution par ICP-AES après acidification, le reste de l'échantillon étant réservé pour la mesure du pH et celle du C dissous (voir **Chapitre A-2**).

A la fin de l'essai N°1, la colonne C2 est déconnectée du système et vidée progressivement à l'aide d'un piston de manière à récupérer d'un côté le premier cm d'épaisseur de biochar correspondant à l'entrée de la colonne C2 et de l'autre côté le dernier cm correspondant à la sortie de la colonne. Les **échantillons de biochar** sont filtrés sur un dispositif Büchner pour éliminer l'excédent de solution présent, puis séchés à 40°C pendant 72h. Ils sont ensuite soumis aux mêmes protocoles d'observation à la loupe binoculaire puis au MEB que celui décrit au **Chapitre A-3**.

2.2.4 Analyses des résultats

➤ **Equilibre chimique**

On considérera qu'un équilibre entre le sol A ou B et le biochar a été atteint si les paramètres chimiques correspondant à chacun des trois points du prélèvement j (E(j) dans le réservoir parfaitement agité, C1(j) à la sortie de la colonne de sol, C2(j) à la sortie de la colonne de biochar) sont identiques et n'évoluent plus au cours du temps :

$$E(j) = C1(j) = C2(j).$$

On considérera également qu'un état stationnaire a été atteint dans le système si $E(t) = C1(t) = C2(t)$ (Figure 53).

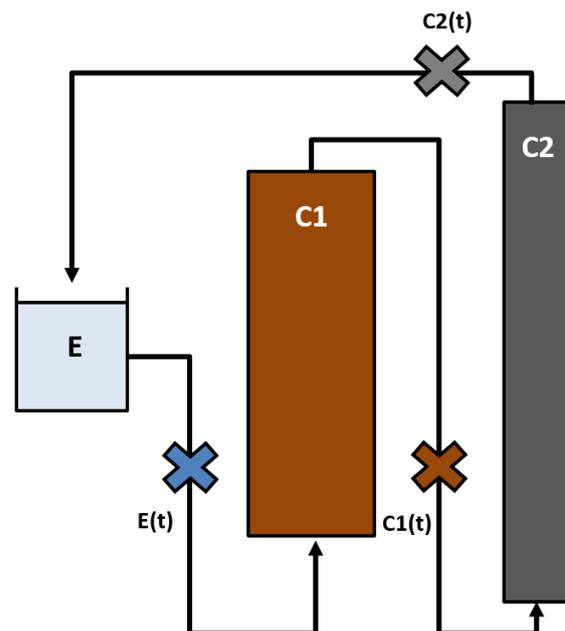


Figure 53 : Schéma simplifié des essais de lixiviation en boucle à deux colonnes

➤ **Quantités échangées entre les compartiments**

Le **flux molaire net F** d'un élément (en mol min⁻¹), mesuré entre l'entrée et la sortie d'un des trois compartiments du système (le réservoir E, la colonne de sol C1 ou la colonne de biochar C2) permet d'évaluer s'il y a rétention ou relargage de l'élément dans le compartiment considéré. Pour la colonne de sol et celle de biochar, ce flux est calculé à partir du débit volumique constant D (en L min⁻¹) et des concentrations mesurées aux différents points (en mol L⁻¹) :

- Flux molaire de l'élément dans la colonne de sol au moment du prélèvement i :

$$F_{\text{sol}}(i) = (C1(i) - E(i)) * D$$

- Flux molaire de l'élément dans la colonne de biochar au moment du prélèvement i :

$$F_{\text{char}}(i) = (C2(i) - C1(i)) * D$$

En particulier, si $F_{\text{sol}} > 0$, cela signifie qu'il y a relargage de l'élément par la colonne de sol et si $F_{\text{char}} < 0$, cela signifie qu'il y a immobilisation de l'élément à l'intérieur de la colonne de biochar.

Pour chacun des deux flux molaires calculés, l'intégrale de la courbe de $F(t)$ entre t et $t+\Delta t$ donne accès à $Q(\Delta t)$, la **quantité d'élément accumulée dans le compartiment** pendant la période Δt . Cette quantité étant impossible à calculer sans connaître la formule exacte de $F(t)$, cette valeur a été estimée par interpolation linéaire en utilisant la méthode des trapèzes :

- $Q(\Delta t) \approx \frac{1}{2} \cdot (F(t) + F(t + \Delta t)) * \Delta t$

Cette approximation est relativement fiable si la courbe $F(t)$ reste monotone, mais s'éloigne de la réalité dans le cas contraire (Figure 125 en **Annexes**). En sommant la totalité des quantités accumulées estimées entre deux points de prélèvements consécutifs, on aboutit à une estimation de la **quantité totale Q d'élément accumulée dans le compartiment** pendant toute la durée de l'expérience. La comparaison des quantités accumulées dans chaque réservoir permet alors de dresser un bilan sur les transferts d'éléments et le degré de "saturation" des deux colonnes. En particulier, dans le cas d'un métal relargué par le sol et immobilisé dans la colonne de biochar :

- si $Q_{\text{sol}} = Q_{\text{biochar}}$: le biochar n'a pas atteint sa capacité de rétention maximale,
- si $Q_{\text{sol}} > Q_{\text{biochar}}$: le biochar a atteint sa capacité maximale de rétention.

Un bilan des quantités d'élément retirées du système sol-biochar lors des prélèvements est également réalisé.

➤ **Bilan des effets directs et indirects du biochar**

Dans les essais N°3 réalisés en l'absence de biochar, la quantité nette d'élément relarguée par le sol calculée suivant le raisonnement précédent pourrait être inférieure à celle calculée pour les essais 1 et 2. Ceci est dû à la recirculation très rapide des éléments relargués par la colonne de sol en l'absence de leur rétention dans la colonne de biochar. La comparaison de l'essai N°3 avec les essais 1 et 2 ne doit donc pas être réalisée sur la base de la quantité nette de métaux relarguée par le sol.

La quantité d'éléments théoriquement relarguée en sortie des deux colonnes du système, R_{sol} ou R_{biochar} , est déterminée à partir du volume percolé V et de la concentration mesurée en sortie du réservoir : $R(V) = C(V) * V$. Cette quantité est évaluée sur chaque intervalle entre V et $V + \Delta V$ par la méthode des trapèzes :

- $R(\Delta V) \approx \frac{1}{2} (C(V) + C(V + \Delta V)) * \Delta V$

En cumulant les quantités calculées sur chacun des intervalles entre prélèvement, on accède ainsi à la **quantité totale R_i** qui aurait été **théoriquement relarguée par chaque réservoir i** si la circulation s'était effectuée en **écoulement simple**. A la différence des quantités accumulées nettes calculées précédemment, cette quantité totale R n'a pas de réalité physique ici car certains des éléments relargués au cours du temps ont en pratique recirculé depuis la sortie du réservoir jusqu'à son entrée. R surestime ainsi la quantité d'élément réellement relarguée par chaque réservoir, en faisant l'hypothèse qu'une concentration nulle de l'élément est appliquée en entrée. Néanmoins, cette

quantité théorique permet une comparaison relative de l'essai N°3 avec les essais N°1 et N°2. Ainsi, la **quantité théorique de métaux immobilisée directement à la surface du biochar**, Qt_{direct} , et la **quantité théorique de métaux immobilisée indirectement par une diminution du relargage des métaux par le sol**, $Qt_{indirect}$, sont estimées par les relations :

- $Qt_{direct} = R_{sol} (essai N°2) - R_{biochar} (essai N°2)$
- $Qt_{indirect} = R_{sol} (essai N°3) - R_{sol} (essai N°2)$

La proportion de l'effet direct et l'effet indirect du biochar sur la mobilité de chaque métal est déterminée par comparaison relative de ces deux valeurs.

➤ **Identification des corrélations entre paramètres mesurés**

Afin d'avoir un aperçu des liens existants entre les différents paramètres chimiques mesurés et d'en déduire d'éventuels mécanismes, des matrices de corrélations ont été réalisées en prenant en compte l'ensemble des mesures réalisées par sol ou en restreignant les données à certains compartiments du système. Ces analyses sont réalisées grâce au logiciel R (2.13.0).

2.2.5 Limitations expérimentales

Les possibles limitations expérimentales suivantes sont à considérer avant d'examiner les résultats :

- Le prélèvement d'échantillons de solution entraîne la **disparition de composés chimiques dans le système**. Il est donc possible que les processus gouvernant normalement la mise en place de l'équilibre chimique dans le système soient affectés par ces pertes de matière, notamment au début de l'expérience lorsque les lixiviats du sol et du biochar sont particulièrement riches en composés labiles. Les calculs indiquent cependant que les quantités retirées du système sont négligeables par rapport aux quantités totales présentes.
- La présence d'un réservoir entre la colonne de biochar et la colonne de sol entraîne la dilution des lixiviats du biochar et donc entraîne un **retard de l'effet indirect du biochar sur le relargage d'éléments de sol**. Ce réservoir était cependant indispensable pour assurer un volume total de solution suffisant permettant le prélèvement de plusieurs échantillons au cours du temps.
- Des **fuites** peuvent se produire dans le système en fonction des différents essais pour des raisons d'étanchéité de certains matériaux en réponse à la pression élevée imposée par l'association des deux colonnes remplies. Leur impact est toutefois jugé négligeable sur la dynamique globale du système.
- Malgré la présence du biocide en solution, une faible **activité biologique** a pu légèrement affecter les concentrations en carbone dissous en raison de la longue durée des expériences et du faible débit de circulation.
- L'**ordre initial** dans lequel sont associées la colonne de sol et la colonne de biochar a une influence sur les résultats obtenus. Si la colonne de biochar précède celle de sol, l'effet indirect du biochar sur la mobilité des métaux dans le sol sera initialement maximisé et donc la quantité de métaux sorbés sur le biochar minimisée. Le choix de placer la colonne de biochar après celle de sol se justifie car dans la réalité du terrain, c'est la solution du sol qui affectera d'abord le biochar et non celle du biochar qui affectera les propriétés du sol.

Les différentes contraintes présentées par ce protocole de lixiviation en boucle à double colonne n'ont cependant pas affecté la qualité des résultats obtenus et les conclusions qui ont pu en être tirées.

2.3 Observations microscopiques de charbons présent dans le sol A

Au moment du tamisage du **sol A** à 2 mm, des **particules de charbons** ont été repérées et isolées du reste des particules de sol. Les observations à la loupe binoculaire ont montré que ces charbons possédaient le même aspect que des biochars de bois. Ces particules étaient **initialement présentes dans le sol A avant le prélèvement du sol** sur le site du Nord-Pas-de-Calais et ont pu être apportées suite à des activités humaines ou à un feu de forêt.

La même procédure d'observation au MEB et au MET que celle décrite au **Chapitre A-3** a été appliquée sur trois particules de charbons issues du sol A. Les particules de charbons n'ont pas été nettoyées par un quelconque solvant ; elles contiennent donc des particules de sol adhérentes qui se retrouvent sur les observations microscopiques réalisées.

3 Résultats

3.1 Extraction des métaux en réacteurs batch

L'introduction de biochar conduit à une augmentation significative du pH de la suspension de sol A, alors que la légère augmentation observée dans la suspension de sol B n'est pas statistiquement significative. Les quantités de métaux extractibles sont bien plus élevées avec le sol A qu'avec le sol B, sauf dans le cas de Cu (Tableau 15). **L'apport de biochar permet de diminuer significativement les quantités extractibles de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn avec le sol A, ainsi que celles de Cu et Zn avec le sol B.** L'addition de NaOH 1mM dans les suspensions de sol sans biochar conduit à une augmentation du pH plus importante qu'avec le biochar sur le sol A et une diminution plus grande des quantités de métaux extractibles. L'addition de NaOH 0,1 mM dans la suspension de sol B n'a pas d'influence significative sur ces paramètres. Des **écarts importants** sont observés entre les **quantités théoriquement immobilisées au contact du biochar** mesurées d'après les résultats du **Chapitre B-1** et **celles réellement mesurées dans les suspensions de sol** (Tableau 16). En particulier, les quantités de Pb et Cd immobilisées sont considérablement sur-estimées par le modèle sur les deux sols, alors que la quantité théorique de Zn immobilisé dans la suspension de sol A par le biochar est inférieure à celle réellement mesurée.

Tableau 15 : Variation du pH et des métaux extractibles sur les suspensions de sol A et B (5 g dans 50 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M). Témoin : sans ajout ; Biochar : ajout de 10% de biochar ; NaOH : ajout de 300 μL (1 M pour le sol A et 0,1 M pour le sol B). Les résultats sont exprimés en Moyenne \pm Ecart-type.

		pH	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
Sol	Modalité	/-	$/\mu\text{mol kg}^{-1}$				
A	Témoin	5,75 \pm 0,03	6,20 \pm 0,02	2,43 \pm 0,12	35,6 \pm 0,4	10725 \pm 123	13,33 \pm 0,23
	Biochar	6,94 \pm 0,02	1,80 \pm 0,02	0,35 \pm 0,07	19,2 \pm 0,2	4097 \pm 76	6,69 \pm 0,18
	NaOH	7,29 \pm 0,01	0,24 \pm 0,03	0,69 \pm 0,02	3,38 \pm 0,08	168 \pm 6	0,41 \pm 0,03
B	Control	7,23 \pm 0,01	0,37 \pm 0,06	3,55 \pm 0,38	1,89 \pm 0,10	63 \pm 4	1,19 \pm 0,15
	Biochar	7,41 \pm 0,03	0,32 \pm 0,05	1,42 \pm 0,11	1,48 \pm 0,13	46 \pm 4	0,95 \pm 0,25
	NaOH	7,35 \pm 0,07	0,42 \pm 0,03	3,12 \pm 0,02	1,70 \pm 0,06	54 \pm 3	1,10 \pm 0,13

Tableau 16 : Comparaison de l'amplitude d'immobilisation des métaux dans les suspensions de sol A et B, entre les quantités immobilisées mesurées dans la solution (Q_{obs}) et les quantités théoriquement sorbées sur le biochar calculées à partir des concentrations C mesurées dans les suspensions de sol et des isothermes de Langmuir du **Chapitre A-1 ($Q_{\text{théo}}$). Les résultats sont exprimés en Moyenne \pm Ecart-type.**

Sol	Paramètres	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
A	$C / \mu\text{mol l}^{-1}$	0,16 \pm 0,00	0,032 \pm 0,006	1,73 \pm 0,02	369 \pm 7	0,60 \pm 0,02
	$Q_{\text{obs}} / \mu\text{mol g}^{-1}$	0,046 \pm 0,00	0,019 \pm 0,001	0,18 \pm 0,00	70 \pm 1	0,060 \pm 0,002
	$Q_{\text{théo}} / \mu\text{mol g}^{-1}$	2,28 \pm 0,02	0,63 \pm 0,12	0,27 \pm 0,00	0,83 \pm 0,00	0,055 \pm 0,001
B	$C / \mu\text{mol l}^{-1}$	0,029 \pm 0,005	0,13 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	4,1 \pm 0,4	0,08 \pm 0,02
	$Q_{\text{obs}} / \mu\text{mol g}^{-1}$	0,001 \pm 0,000	0,019 \pm 0,001	0,006 \pm 0,001	0,22 \pm 0,04	0,002 \pm 0,002
	$Q_{\text{théo}} / \mu\text{mol g}^{-1}$	0,49 \pm 0,08	2,1 \pm 0,1	0,03 \pm 0,002	0,25 \pm 0,02	0,008 \pm 0,002

3.2 Lixiviation des métaux en colonnes

L'ensemble des **mesures chimiques réalisées sur les échantillons** prélevés aux 3 points du système constitué par la colonne de sol et la colonne de biochar sont **disponibles en Annexes** (Tableau 41 à Tableau 46).

D'une manière générale, les mêmes évolutions des paramètres chimiques aux trois points du système ont été observées entre les essais 1 et 2. Les valeurs mesurées sont identiques pour les concentrations en As, Cd et Ni et très proches pour celles en Al, Cu, Fe, K, Mg, Na, Sb, Si, V et pour le pH. Il existe en revanche des différences plus importantes concernant les concentrations en Mn, P, Pb et Zn ainsi qu'en C dissous entre les deux essais. Les volumes de pore des colonnes de sol et de biochar estimés par la DTS varient parfois légèrement entre les essais, même en prenant en compte l'accroissement de masse des matériaux entre l'essai 1 et l'essai 2 (Tableau 40 en **Annexes**). Malgré ces variations observées, **les essais 1 et 2 conduisent aux mêmes conclusions** quant aux mécanismes d'échange entre sol et biochar.

3.2.1 Etat chimique final du système

A la fin des essais, dans le cas du sol acide (**Sol A**), les concentrations en Cd, Ni et Zn sont identiques entre les trois points du système (Figure 55 à Figure 57). En revanche, les concentrations en Pb et Cu sont supérieures en sortie de la colonne de sol par rapport aux deux autres points. Dans le cas du sol alcalin (**Sol B**), la concentration des cinq métaux en sortie de colonne de sol est toujours supérieure à celle des deux autres points.

Aucune différence majeure de pH final n'est observée entre les trois points du système, pour le sol A comme le sol B (Figure 54). Les concentrations en K, Na et Mg sont identiques dans l'ensemble du système. Sur le sol A, la concentration en C_{org} est identique entre les trois points mais celle en C_{inorg} est inférieure à la sortie de la colonne de sol A. Sur le sol B, la concentration en C_{org} est supérieure à la sortie de la colonne de sol, alors que la concentration en C_{inorg} est identique entre les trois points. La concentration en Al est inférieure à la sortie de la colonne de sol A ou B. Aucune différence importante n'est observée entre les différents points du système concernant Fe, Mn, P, As, Sb, Si et V, pour le sol A comme pour le sol B.

3.2.2 Dynamique du système

L'observation de l'état final du système sol-biochar à l'arrêt de l'expérience ne permet pas de savoir si un état stationnaire a été atteint et par quels mécanismes le système a pu s'équilibrer. Il est donc important de regarder ici l'évolution complète du système dans le temps.

➤ Métaux

Les concentrations en Cd et Zn à la sortie du sol A sont très importantes, mais elles diminuent rapidement. Elles augmentent en sortie de la colonne de biochar jusqu'à devenir identiques à celles en sortie de la colonne de sol (Figure 55 à Figure 57). Comparativement, **les concentrations en Cd et Zn à la sortie du sol B sont initialement plus faibles et diminuent plus progressivement**, tandis que les concentrations en sorties de colonne de biochar et dans le réservoir demeurent quasiment nulles.

La concentration en Pb à la sortie du sol A est initialement importante et diminue rapidement jusqu'au point N°3. Elle est bien plus faible à la sortie du sol B et diminue légèrement au début de l'expérience. Au bout d'un certain temps, **la concentration en Pb à la sortie de chaque sol se stabilise** alors que la concentration de Pb en sortie du biochar et dans le réservoir restent nulles. **La concentration en Cu à la sortie du sol A diminue très progressivement**, sans que cet élément ne soit détecté après la colonne de biochar. **La concentration en Cu à la sortie du sol B diminue brutalement au début**, puis plus progressivement, et reste élevée à la fin de l'expérience. L'évolution de la concentration en Ni dans le système suit celle de Cd et Zn dans le cas du sol A. La concentration en Ni à la sortie du sol B chute à partir du point N°2 puis devient équivalente en tout point du système.

➤ **pH et éléments majeurs**

Le pH initial en sortie des deux sols est inférieur à celui observé ensuite en sortie du biochar et tend à **augmenter progressivement**. La mise en équilibre du système est plus rapide avec le sol A, mais le pH après passage dans la colonne de biochar reste ensuite systématiquement inférieure à celui du réservoir ou après passage dans la colonne. **Avec le sol B, la mise en équilibre est plus lente**, le pH du réservoir augmentant très rapidement au début et restant ensuite légèrement supérieur à celui mesuré à la sortie des deux colonnes.

La concentration en C_{inorg} à la sortie du biochar est initialement très élevée. La mise en équilibre du système est plus rapide dans le cas du sol B que dans celui du sol A. Un état stationnaire semble être atteint après 50 volumes poraux lixiviés pour le sol B, tandis que dans le sol A, la concentration globale en C_{inorg} diminue constamment jusqu'à devenir nulle. Une mise en équilibre relativement similaire est observée pour C_{org} dans le cas du sol A. Avec le sol B, la concentration en C_{org} à la sortie du sol est initialement plus élevée. Une première mise en équilibre s'effectue jusqu'au quatrième prélèvement, puis une diminution brusque de la concentration en C_{org} globale dans le système est observée entre 20 et 50 volumes poraux lixiviés, alors que celle-ci est à nouveau stable entre 50 et 100 volumes poraux.

Pour les trois éléments cationiques majeurs dosés (Na, K et Mg), la mise en équilibre du système est très rapide quelque soit le sol, avec une **concentration initiale en K et Mg à la sortie de la colonne de biochar très élevée**.

➤ **Autres éléments en solution**

P et Si suivent la même évolution : après une augmentation de la concentration à la sortie du biochar par rapport à celle mesurée à la sortie de la colonne de sol, la mise en équilibre du système est rapide.

La mise en équilibre de **Mn** dans le système intervient pour les deux sols à partir du quatrième prélèvement après une accumulation de Mn dans le réservoir. Dans le cas du sol A, Mn provient principalement de la colonne de sol tandis que pour le sol B, il semble être essentiellement relargué par le biochar. La même situation se retrouve dans le cas d'**Al**, avec un relargage initial par le sol dans le cas du sol A et par le biochar dans le cas du sol B, puis une quasi-disparition en sortie de la colonne de sol. La concentration d'Al en sortie de la colonne de biochar semble légèrement augmenter à nouveau à la fin de l'expérience pour les deux sols.

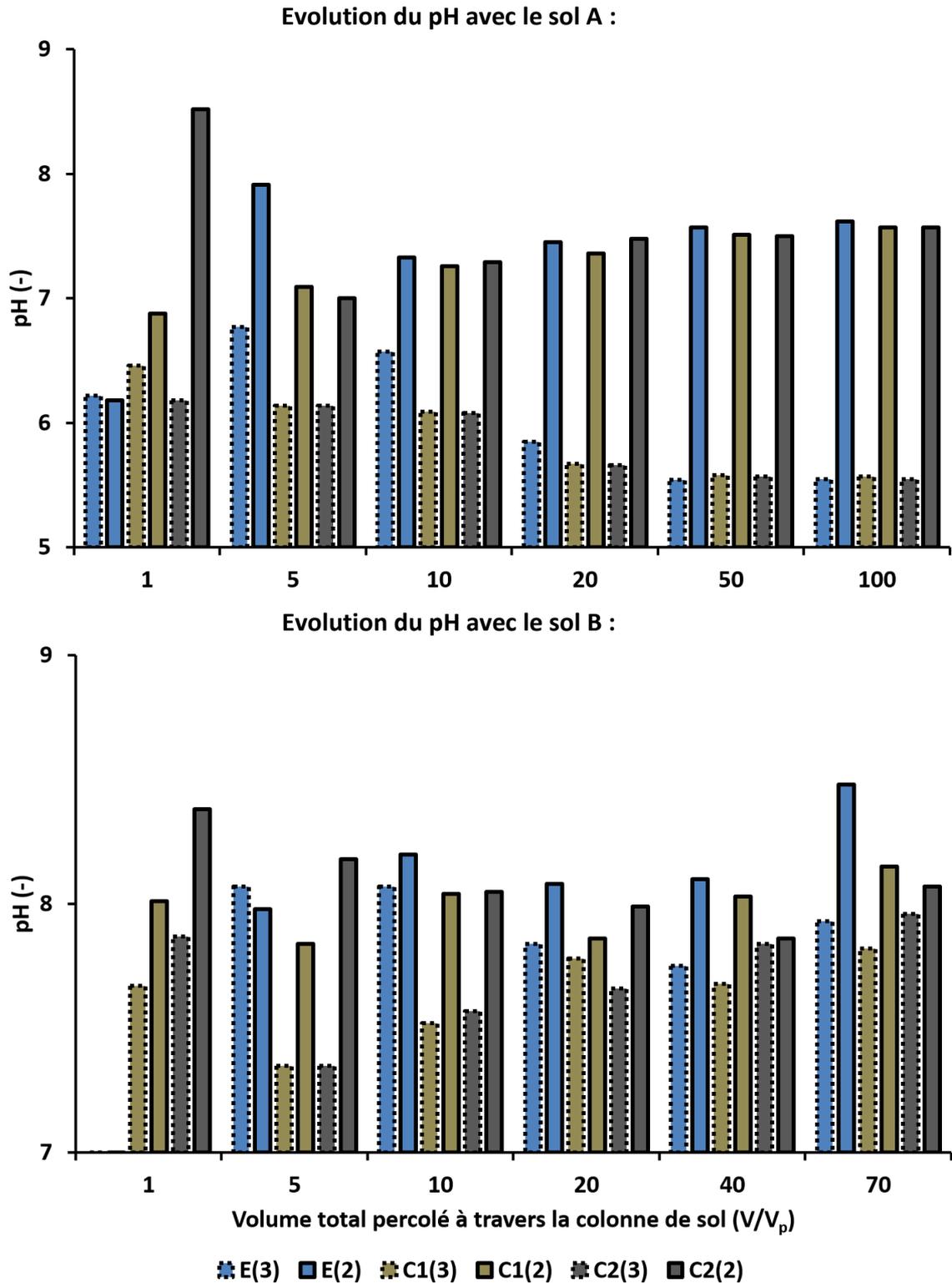


Figure 54 : Evolution du pH dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas). En bleu : réservoir E ; en brun : sortie de la colonne C1 (avec sol) ; en gris : sortie de la colonne C2 (vide ou avec biochar). Bordure en pointillée : essai N°3 témoin sans biochar ; Bordure pleine : essai N°2 avec biochar.

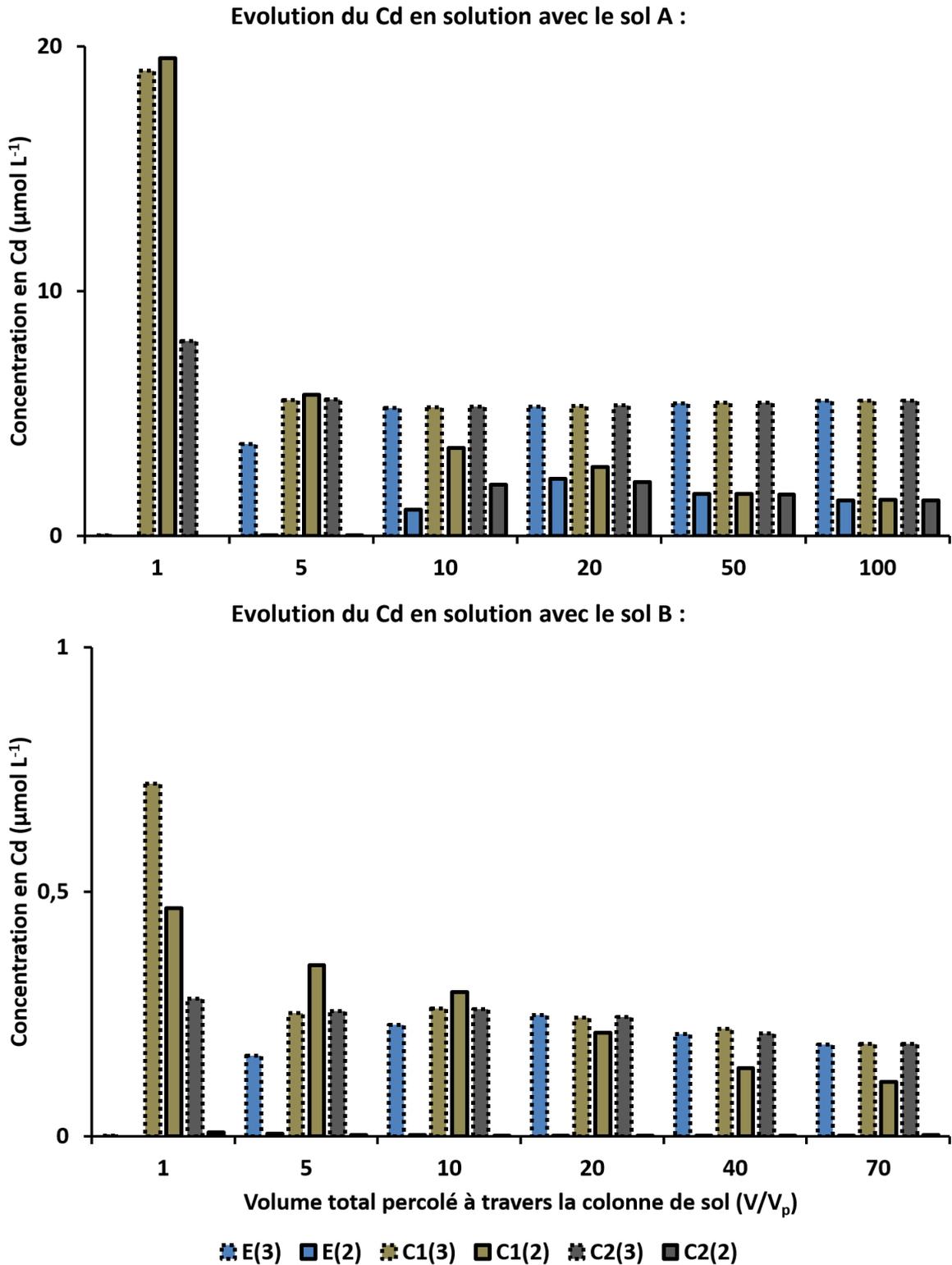


Figure 55 : Evolution de la concentration en Cd dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas). En bleu : réservoir E ; en brun : sortie de la colonne C1 (avec sol) ; en gris : sortie de la colonne C2 (vide ou avec biochar). Bordure en pointillée : essai N°3 témoin sans biochar ; Bordure pleine : essai N°2 avec biochar.

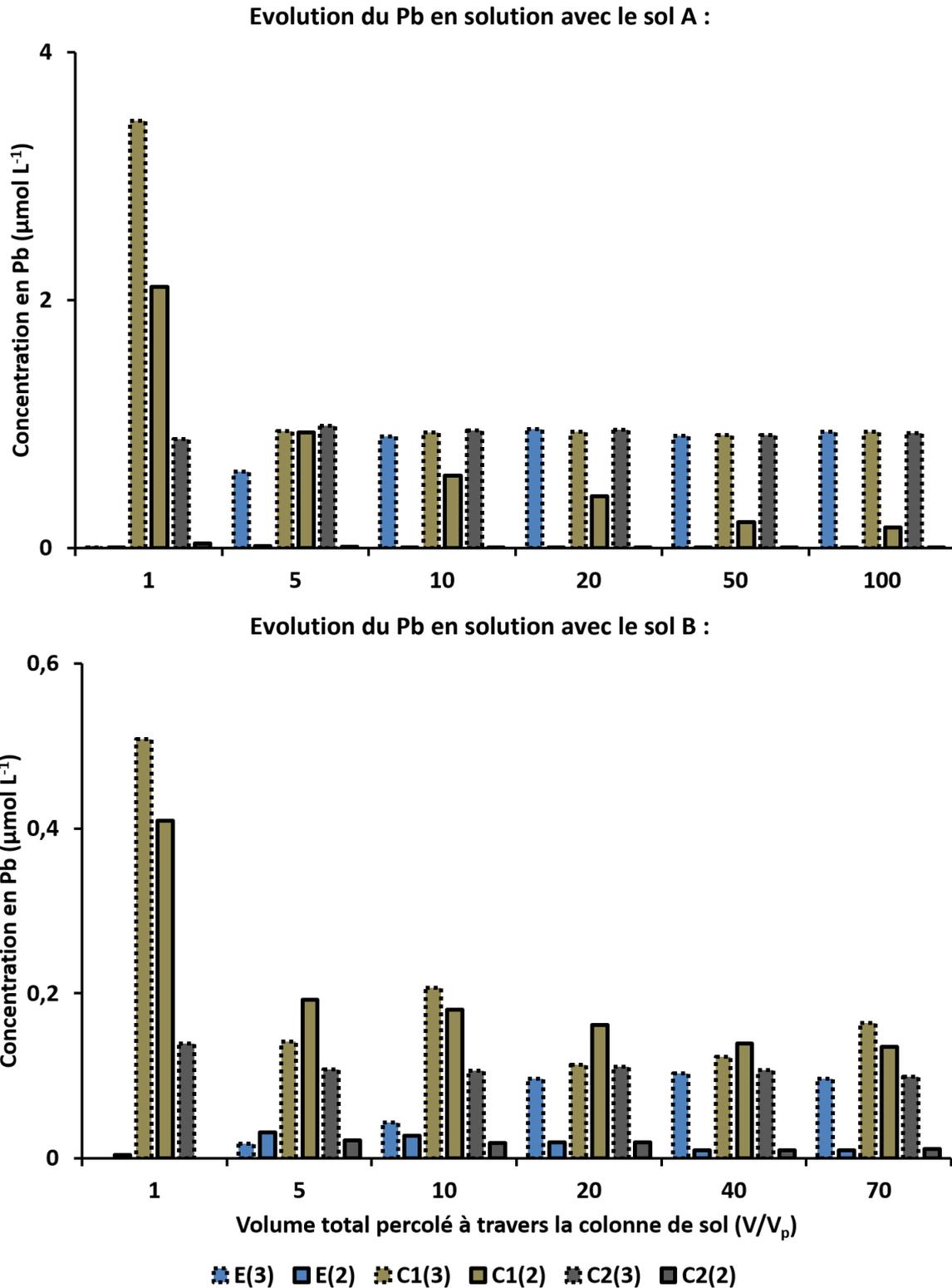


Figure 56 : Evolution de la concentration en Pb dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas). En bleu : réservoir E ; en brun : sortie de la colonne C1 (avec sol) ; en gris : sortie de la colonne C2 (vide ou avec biochar). Bordure en pointillée : essai N°3 témoin sans biochar ; Bordure pleine : essai N°2 avec biochar.

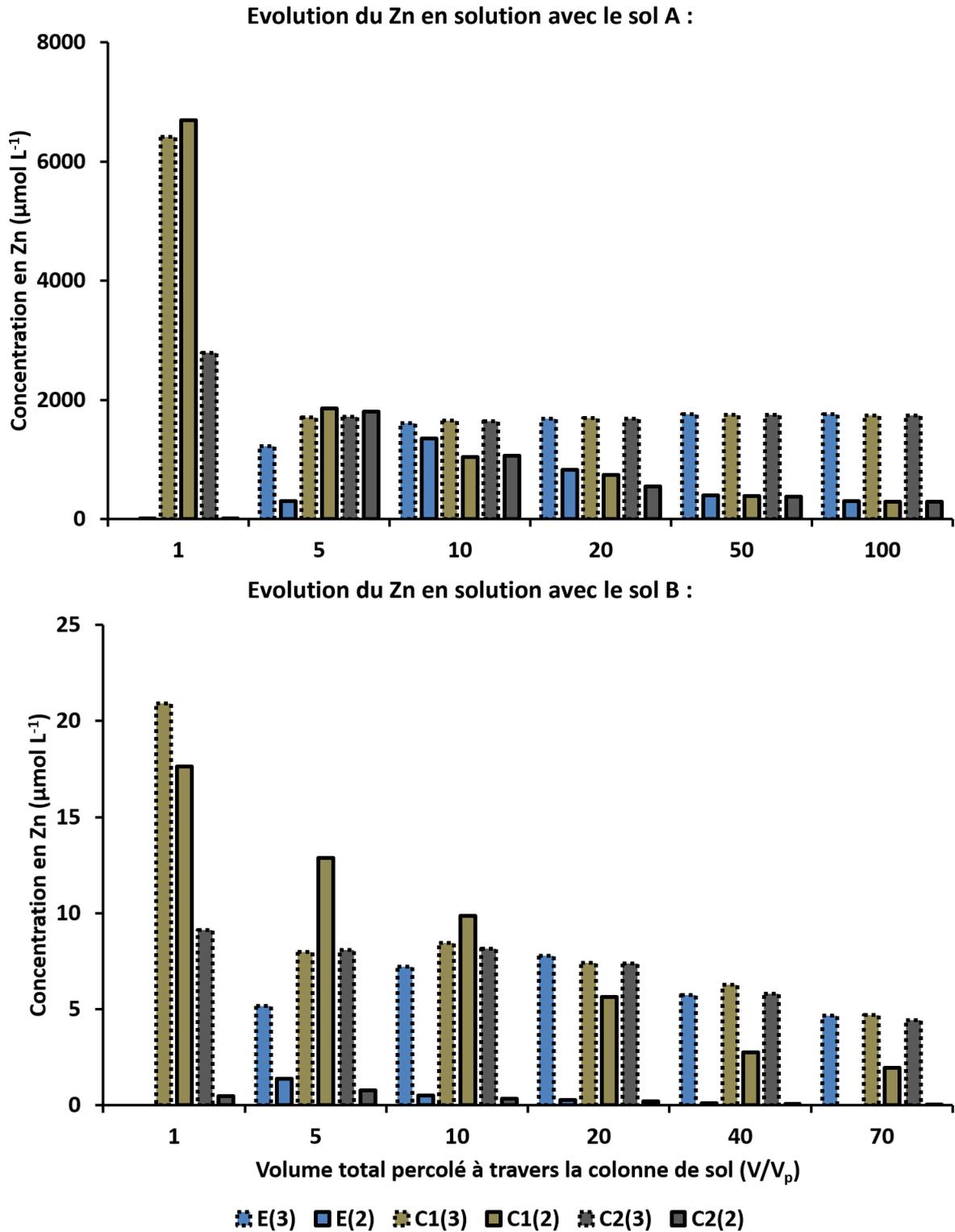


Figure 57 : Evolution de la concentration en Zn dans la solution en fonction du volume total percolé en boucle dans la colonne de sol A (en haut) ou B (en bas). En bleu : réservoir E ; en brun : sortie de la colonne C1 (avec sol) ; en gris : sortie de la colonne C2 (vide ou avec biochar). Bordure en pointillée : essai N°3 témoin sans biochar ; Bordure pleine : essai N°2 avec biochar.

Les concentrations mesurées pour **As et Sb** ne sont significatives que dans le cas du sol B. La concentration initiale de ces éléments à la sortie de la colonne de sol B est élevée et la concentration en sortie du biochar augmente immédiatement. La mise en équilibre s'effectue rapidement, la concentration moyenne dans le système restant stable à partir du quatrième prélèvement.

3.2.3 Corrélations entre paramètres chimiques en solution

Les matrices de corrélations obtenues révèlent l'interdépendance de nombreux paramètres. Lorsque l'on prend en compte l'ensemble des paramètres chimiques mesurés aux trois points du système sol-biochar, en distinguant uniquement les essais avec le sol A des essais avec le sol B, on décèle les corrélations suivantes (Tableau 47 et Tableau 48 en **Annexes**):

- Sol A et Sol B : corrélation positive forte entre les concentrations des cinq métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn)
- Sol A : corrélation positive entre Al et les cinq métaux lourds
- Sol B : corrélation positive entre As et Sb

Lorsque l'on réduit les données analysées aux paramètres chimiques mesurés uniquement à la **sortie de la colonne de sol**, en excluant le premier prélèvement analysé afin d'éliminer les risques d'identifier des corrélations dues aux premières concentrations la plupart du temps très élevées, on remarque en particulier (Tableau 49 et Tableau 50 en **Annexes**) :

- Sol A et B : corrélation positive forte entre les concentrations des cinq métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) et corrélation négative entre le pH et les cinq métaux lourds
- Sol A : corrélation positive entre Al, C_{org} , Mg, et les cinq métaux lourds et négative entre K et Na et les cinq métaux lourds
- Sol B : corrélation positive entre C_{org} , P et les cinq métaux lourds
- Sol B : corrélation positive entre K, Mg et Na.

Lorsque l'on réduit les données analysées aux paramètres chimiques mesurés uniquement à la **sortie de la colonne de biochar**, en excluant le premier prélèvement analysé afin d'éliminer les risques d'identifier des corrélations dues aux premières concentrations la plupart du temps très élevées, on remarque en particulier (Tableau 51 et Tableau 52 en **Annexes**) :

- Sol A : Corrélation positive entre C_{org} , C_{inorg} , Cu, Ni, et Zn et négative avec Na, P, et pH
- Sol A : Corrélation positive entre K, Mg, et Mn et négative avec Cd ou positive avec Pb
- Sol B : Corrélation négative entre Cd et Cu
- Sol B : Corrélation positive entre Ni, Pb et Zn et C_{inorg} , Mg, et P
- Sol B : corrélation positive forte entre As et Sb et négative avec l'ensemble des éléments cationiques, à l'exception de Cd.

3.2.4 Transferts d'éléments dans le système sol-biochar

Les quantités d'éléments retirées du système au cours des prélèvements successifs sont négligeables devant les quantités totales échangées entre les compartiments (moins de 1%). Elles n'ont pas été prises en comptes dans le calcul final des quantités échangées dans le système.

➤ Bilan des quantités immobilisées au contact du biochar

La comparaison des flux molaires d'accumulation dans la colonne de sol et la colonne de biochar indique que dans le cas du sol B, le biochar est capable d'immobiliser les métaux émis par le sol jusqu'à la fin de l'expérience (Tableau 53 en **Annexes**). Avec le sol A, le biochar atteint sa capacité maximale d'adsorption pour les éléments Cd, Ni et Zn, mais pas pour Cu et Pb. La comparaison des nouvelles valeurs de capacités maximales d'adsorption du biochar calculées ici avec celles évaluées dans le cadre du modèle de Langmuir en solution multiéléments présenté au **Chapitre B-1** indique que **les capacités de rétention maximales déterminées par les colonnes sont toujours supérieures à celles évaluées par les tests de sorption en batch** (Tableau 17).

Tableau 17 : Capacité maximale de rétention de chaque métal par le biochar (en $\mu\text{mol g}^{-1}$), évaluées suivant les essais en batch du **Chapitre B-1** en solution mono-élément ou multi-éléments et les essais 1 et 2 de lixiviation en colonne du sol A

Origine	Calcul	Cd	Cu	Ni	Zn	Pb
Chapitre B-1	Langmuir (Mono-élément)	15,7	36,3	7,9	44,4	14,5
	Langmuir (Multi-éléments)	0,82	8,45	1,23	10,0	0,85
Chapitre B-2	Essai 1	411	> 73	75	$95 \cdot 10^3$	> 58
	Essai 2	354	> 90	63	$65 \cdot 10^3$	> 127

➤ Bilan des effets directs et indirects du biochar

Le bilan relatif de l'effet direct et indirect du biochar sur la mobilité des métaux varie suivant le sol et le métal considéré (Tableau 18). Les quantités théoriquement immobilisées par le biochar calculées par cette méthode sont supérieures aux quantités retenues par le biochar calculées à partir de l'intégration des flux molaires dans la colonne de biochar. **Pour Cd et Zn, l'effet indirect du biochar prédomine sur le sol A** et représente 70% de l'immobilisation des métaux, **alors qu'il devient minoritaire sur le sol B** et ne représente alors que 30% de l'immobilisation totale. Cet effet est **encore plus marqué pour Pb**, avec un effet indirect quasiment important que pour Cd et Zn sur le sol A, mais insignifiant sur le sol B. **Pour Cu et Ni, l'effet indirect du biochar reste supérieur à l'immobilisation directe** sur le sol A et le sol B.

Tableau 18 : Quantification de l'effet direct (Q_{direct}) et indirect (Q_{indirect}) du biochar sur l'immobilisation des métaux provenant des sols A et B

Sol	Type	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
A	Q_{direct} (mmol)	19,3	4,5	4,3	6,1	4096
	Q_{indirect} (mmol)	51,0	6,3	21,6	10,6	18538
B	Q_{direct} (mmol)	1,9	4,0	0,3	1,5	51,1
	Q_{indirect} (mmol)	0,7	9,4	1,8	0,1	23,8

3.2.5 Observation des biochars récupérés

➤ *Biochar récupérés dans les colonnes*

Les observations réalisées au MEB sur le **biochar récupéré dans la colonne C2** à la fin des essais de lixiviation avec le **sol A** révèlent la **présence de Zn dans des cristaux de calcite**, similaires à ceux observés dans le **Chapitre B-1**, à la fin de la colonne (sortie) comme au début (entrée) (Figure 128 en **Annexes**). Aucune trace des métaux investigués (Cd, Cu, Ni, Pb ou Zn) n'est détectée dans le cas du biochar en association avec le sol B (données non montrées).

➤ *Charbon récupéré dans le sol A*

Les observations au MEB et au MET de particules de charbon récupérées à l'intérieur du **sol A** et vieilles de plusieurs années révèlent une structure typique de **biochar de bois résineux**, avec la présence de trachéides et de ponctuations aréolées (Figure 129 en **Annexes**). **La présence de Zn, Pb et parfois Cu est confirmée à la surface du biochar**, et ce à de nombreux endroits (Figure 130 en **Annexes**). Elle s'accompagne systématiquement de la **présence de Ca** ainsi que celle, à moindre concentration, de **Fe**. Les métaux sont présents soit dans des phases minérales apparentes, notamment au contact de ponctuations aréolées, soit sur des zones correspondant à de la matière organique. Les observations au MET confirment la concomitance de Ca et Zn sur les parois organiques. Aucune trace de Cd ou Ni n'est détecté. Des **plaques minérales contenant Ba et S** sont détectées sur différentes particules de biochar ; leur structure s'intègre à la structure des trachéides ou des aréoles. Ces plaques ne contiennent qu'une faible quantité de Zn. Aucun cristal cubique de calcite similaire à ceux observés précédemment n'est repéré.

4 Discussion

4.1 Rôle de l'augmentation du pH des sols

Malgré des conditions expérimentales identiques à celles des essais de sorption en batch du **Chapitre B-1**, **les résultats d'immobilisation en réacteurs batch des métaux en équilibre avec les sols contaminés sont différents de ceux attendus d'après les modèles des isothermes**. Ces différences pourraient être dues à des conditions de pH différentes entre les deux types d'expériences. Cependant, l'immobilisation de Zn sur le sol A est plus élevée que celle prédite et celle de Pb sur le sol B moins élevée, alors que dans les deux cas l'immobilisation a lieu à un pH plus élevé que la gamme de pH utilisée dans les isothermes du **Chapitre B-1**. La capacité d'adsorption du biochar vis-à-vis des métaux a peut-être été altérée par une adsorption de matière organique provenant du sol (Uchimiya *et al.* 2010a). L'abondance de Zn dans la suspension des sols A et B par rapport aux autres métaux pourrait également réduire l'adsorption de Cd par des effets de compétition, comme suggéré au **Chapitre B-1**. Enfin, un rechargement de la solution au contact du sol et du biochar avec les métaux échangeables du sol à mesure que le biochar adsorbe les métaux explique peut-être une immobilisation apparente plus faible.

La quantité de Zn immobilisée dans le sol A est en fait supérieure à la capacité maximale d'adsorption du biochar évaluée par l'isotherme de Langmuir en solution multi-éléments. Des mécanismes différents d'une immobilisation des métaux par adsorption sur le biochar rentrent donc en jeu. **L'immobilisation augmente lorsque le pH de la suspension augmente**, que ce soit suite à l'apport de NaOH ou à celui du biochar (Figure 127 en **Annexes**). Ainsi, il est probable que l'effet principal du biochar à court-terme sur la mobilité des métaux repose sur l'augmentation du pH qu'il provoque plutôt que sur sa capacité d'adsorption des métaux. L'augmentation du pH entraîne un accroissement des charges négatives présentes à la surface des particules de sol et une diminution de la solubilité de certains métaux, ce qui provoque une rétention accrue des métaux par les particules de sol. **L'effet indirect du biochar sur la rétention des métaux par le sol semble ainsi plus important que son effet direct dû à sa capacité d'adsorption.**

Les résultats des essais en batch ne permettent cependant pas de distinguer quantitativement ces deux mécanismes. Les essais à double colonne permettent par contre de caractériser l'ensemble des effets directs et indirects du biochar sur la mobilité des métaux dans le sol.

4.2 Effets directs et indirects du biochar sur la mobilité des métaux

➤ Effet direct

Quelque soit l'élément métallique considéré, l'effet direct du biochar par rétention des métaux à sa surface reste présent. Le lien direct entre les concentrations en Ni, Pb ou Zn et C_{inorg} à la sortie du biochar associé suggère une **précipitation du métal au contact du biochar avec des carbonates**. La co-précipitation de Zn dans des phases de $CaCO_3$, à l'instar des résultats du **Chapitre B-1**, est confirmée au MEB pour le biochar en association avec le sol A. La présence de ces précipités dans l'ensemble de la colonne de biochar suggère que la capacité maximale de rétention du métal sur le biochar par précipitation a bien été atteinte dans le cas du sol A. La présence de Zn et Pb associé à Ca à la surface du charbon de bois vieilli présent dès le départ dans le sol A conforte l'hypothèse d'une co-précipitation durable des métaux avec $CaCO_3$. L'existence d'une corrélation positive entre les

métaux et P dans le cas du sol B pourrait aussi résulter d'un phénomène de **précipitation avec des phosphates**. Les éléments **As et Sb** se distinguent par leur **faible immobilisation** sur le biochar par rapport aux éléments en trace cationiques. Ceci confirme que le biochar interagit davantage avec les éléments cationiques que ceux présents sous une forme anionique.

Les capacités maximales de rétention des métaux sur le biochar évaluées à partir des essais de lixiviation du sol A sont bien plus importantes que celles évaluées dans le cadre des essais de sorption présentées au **Chapitre B-1**. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette disparité. Une **complexation des métaux provenant du sol A avec des composés organiques labiles** pourrait expliquer une **meilleure rétention par le biochar**, compte tenu de l'immobilisation avérée de la matière organique au contact du biochar. Celle-ci une fois adsorbée a également pu augmenter le potentiel d'adsorption à la surface du biochar des métaux libres en solution. La surface du biochar a peut-être été modifiée par les premiers stades de mises en équilibre du système sol-biochar. De **nouveaux pores** ont en particulier pu être libérés suite à la disparition de composés organiques et minéraux qui en bloquaient l'accès grâce au passage de la solution acide provenant du sol A. Malgré la longue durée des expériences de lixiviation, supérieure à celle des essais en batch, les phénomènes de diffusion sont bien plus importants et les processus chimiques vraisemblablement moins rapides. Il est donc possible que l'**équilibre de sorption** n'ait **pas encore été atteint** et qu'une quantité supérieure de métaux ne soit en réalité que **temporairement retenue par le biochar**.

➤ *Effets indirects*

L'effet indirect du biochar sur l'immobilisation des métaux dans le sol est généralement prédominant par rapport à la sorption directe des métaux à la surface du biochar. Les seuls cas où l'effet direct est supérieur à l'effet indirect concernent Cd et Zn lorsque le sol est initialement alcalin. Ceci s'explique par la faible augmentation du pH du sol B due à la présence du biochar ainsi que par le bas niveau des concentrations de métaux en solution, qui permet de ne pas atteindre la capacité maximale de rétention du biochar. Ainsi, les essais de lixiviation en colonne confirment l'importance qu'a **l'augmentation du pH du sol** provoquée par le biochar sur la rétention des métaux à la surface des particules de sol. La corrélation positive forte identifiée entre les concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn en sortie de la colonne de sol A ou B montrent une **même réduction de relargage des métaux par le sol, liée à l'augmentation du pH de la solution** ayant été au contact du biochar. Cependant, l'augmentation du pH due au biochar a peut-être également entraîné un **relargage accru d'As ou Sb** puisque celui-ci est positivement corrélé au pH à la sortie du sol.

D'autres effets indirects du biochar sur la mobilité des métaux dans le sol doivent cependant être mentionnés. Le relargage de Pb par le sol A ou B est stabilisé au bout d'un certain temps malgré une diminution initiale. Ceci pourrait être dû à une **complexation de Pb par des composés organiques labiles émis par le biochar**, qui favoriseraient la lixiviation de Pb dans le sol et son transfert vers le biochar où il peut être retenu. Les éléments K et Na relargués par le biochar semblent intervenir dans un **échange cationique avec les métaux présents dans le sol A**, comme le suggèrent les corrélations mesurées entre les concentrations de ces éléments. Ainsi, le relargage de Na et K par le biochar pourrait favoriser un relargage de métaux par la colonne de sol acide. Avec le sol alcalin, cet échange cationique semble moins important. Mg suivrait par contre le même comportement que les métaux dans le système, ce qui peut se justifier par la différence de valence avec K et Na.

4.3 Intérêts et limites du protocole de lixiviation à double colonnes en boucle

Le protocole original de lixiviation à double colonnes en boucle développé dans ce chapitre présente des avantages certains par rapport aux essais en batch. La séparation entre le compartiment du sol et celui du biochar permet de mesurer les échanges chimiques entre ces deux compartiments et autorise la caractérisation ultérieure des particules de biochar sans risque d'analyser des particules de sol qui s'y seraient accrochées. Le suivi au cours du temps permet de caractériser la dynamique de mise en équilibre du système sol-biochar et de mieux comprendre la succession des processus chimiques qui ont lieu. Le protocole présente cependant quelques inconvénients.

Le **calcul des quantités échangées entre sol et biochar** repose sur certaines hypothèses et dépend du nombre d'échantillons prélevés au cours du temps, un plus grand nombre se traduisant par une meilleure précision du calcul mais impliquant du même coup un plus grand volume initial de solution dans le réservoir. Les bilans de quantités "totales" d'élément relargué ou retenu par chaque compartiment à la fin de l'expérience doivent être interprétés avec précaution. En particulier, ils ne permettent pas de prendre en compte des retards de mise en équilibre dans le système et reposent sur l'hypothèse que la capacité de rétention du biochar n'évolue pas dans le temps. A titre d'exemple, on remarque dans l'essai N°2 que la quantité de Zn immobilisé par le biochar semble finalement supérieure à celle relarguée par le sol A. Ceci est dû à la saturation très rapide de la colonne de biochar qui apparaît dès le deuxième prélèvement et au transfert d'un excédent de Zn vers le réservoir. Sous l'effet du biochar et de l'augmentation du pH dans le milieu, ce surplus de Zn est de nouveau immobilisé dans la colonne de sol, jusqu'à ce que celle-ci redevienne à nouveau « saturée » en Zn et laisse échapper ce surplus vers la colonne de biochar. Cette dernière est alors redevenue capable d'absorber le Zn relargué par le sol, ce qui permet finalement d'obtenir un état d'équilibre apparent entre les 3 points du système à partir du 5^{ème} prélèvement.

La **répétabilité** exacte des mesures est difficile à obtenir. Des différences de mise en équilibre sont observées entre l'essai N°1 et 2, notamment pour Mn, P ou Pb. La seule différence de conditions expérimentales entre les deux essais réside dans un accroissement de 12,5% de la masse de sol et de biochar par rapport au volume initial de solution lixiviante. Dans l'essai N°1, la hauteur du lit fixe dans la colonne de sol était en effet à la limite de la hauteur minimale requise pour pouvoir sceller correctement la colonne. La répétabilité des mesures paraît dépendre de la **qualité de l'écoulement** à l'intérieur des colonnes de sol. Il semble en effet qu'il y ait eu davantage de dispersion à l'intérieur des colonnes de sol avec les essais N°2 et N°3, en particulier dans le cas du sol A. L'allure des courbes de réponse aux échelons de la DTS suggèrent à la fois la présence de **chemins préférentiels dans la colonne** et de **zones inertes** provoquant des phénomènes diffusifs et une mise en équilibre lente.

L'**ordre initial** entre la colonne de sol et la colonne de biochar a également un impact sur le bilan quantitatif entre effets directs et indirects du biochar. Enfin, l'extrapolation des résultats obtenus avec **séparation du sol et du biochar** sur un sol réellement amendé repose sur l'hypothèse qu'il n'existe pas d'interactions supplémentaires, notamment électrostatiques, lorsque les particules de biochar sont directement au contact des particules de sol.

5 Conclusion

Le biochar agit sur la mobilité des métaux non seulement en les retenant directement à sa surface mais également indirectement en augmentant leur rétention à la surface des particules de sol (Figure 58).

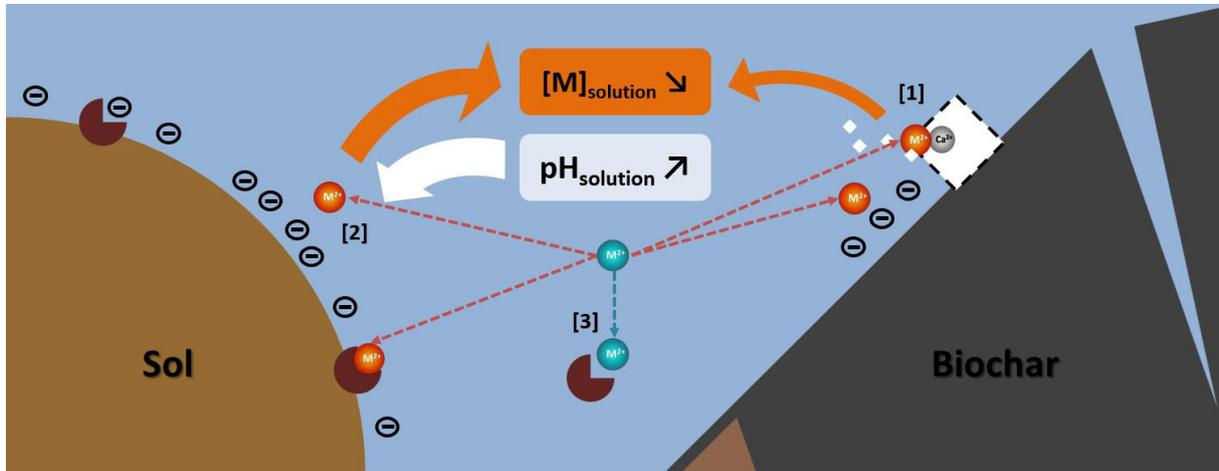


Figure 58 : Schéma mécanistique des interactions entre biochar, métaux et particules de sol. Les métaux M sont soit en solution (en bleu) soit immobilisés à la surface du biochar ou du sol (en orange).

L'effet direct du biochar sur la mobilité des métaux dans le sol est principalement dû à une précipitation des métaux à la surface du biochar avec des phases minérales de carbonate ou de phosphate [1]. Les phases ainsi formées semblent assez durables à en juger par les caractéristiques des particules de charbons de bois ayant été au contact d'un sol acide très contaminé pendant plusieurs décennies.

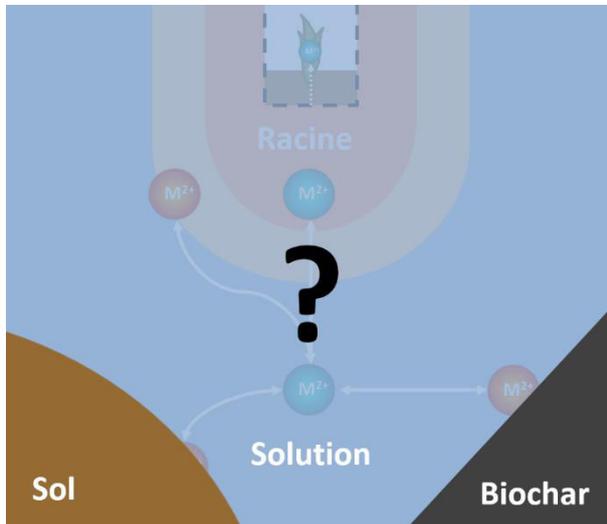
Les effets indirects du biochar sur la mobilité des métaux reposent essentiellement sur une augmentation du pH de la solution du sol. Le changement de pH conduit à une rétention accrue des métaux *via* une augmentation de l'électronégativité de la surface des particules de sol [2]. Cet effet peut cependant avoir un impact négatif sur le relargage de métalloïdes comme As et Sb. L'effet indirect sur la mobilité des métaux par augmentation du pH dépend du pH initial du sol. **Plus le sol est acide, plus l'effet indirect du biochar sera important.** Cependant, plus le sol est acide, plus la mobilité initiale des métaux est importante, ce qui peut conduire à une saturation rapide de la capacité de rétention directe des métaux à sa surface. D'autres effets indirects antagonistes peuvent co-exister, comme une stabilisation de certains métaux en solution. En particulier, Pb et Cu peuvent être complexés par des composés organiques labiles relargués par le biochar [3]. La mise en équilibre du système sol-biochar est rapide concernant les éléments majeurs en solution mais peut être longue et complexe avec les éléments en traces.

Ces résultats soulignent l'importance des effets du biochar sur le pH du sol. Mais, comment le biochar augmente-t-il le pH des sols ? Exerce-t-il un effet indirect durable sur la mobilité des métaux ?

Le **Chapitre B-3** est consacré à l'étude des mécanismes permettant au biochar de modifier le pH de son environnement et à la durabilité de "l'effet pH" dans des sols déjà amendés depuis plusieurs années.

Chapitre B-3 : Augmentation du pH des sols amendés et effets du biochar à long-terme

1 Introduction



Les résultats du **Chapitre B-2** ont mis en évidence le **rôle essentiel de l'augmentation du pH des sols amendés au biochar** dans l'immobilisation des métaux observée, *via* une augmentation de la rétention des métaux sur les particules de sol.

Ce constat suscite ainsi de nombreuses interrogations :

- Comment le biochar est-il capable d'augmenter le pH des sols ? Peut-il le diminuer dans certains cas ?
- Quelle est la durabilité des modifications de pH observées ?

Très peu d'études se sont intéressées jusqu'ici à l'**influence du biochar sur le pH des sols**, bien qu'une augmentation du pH soit régulièrement mentionnée dans la littérature. Les rares travaux effectués suggèrent que l'augmentation du pH pourrait dépendre de la dissolution des sels présents dans le biochar (Joseph *et al.* 2010; Yuan *et al.* 2011b; a) mais cet effet n'a jamais été précisément quantifié. La surface organique du biochar pourrait aussi permettre de neutraliser l'acidité de la solution *via* une protonation des anions organiques ou un échange cationique avec H^+ (Joseph *et al.* 2010; Yuan *et al.* 2011a; Qian *et al.* 2013).

Des mesures du **pouvoir tampon du biochar** vis-à-vis d'une variation du pH du milieu ont donc d'abord été réalisées, puis complétées par des essais de **lixiviation acide du biochar** en colonne. Les modifications chimiques de la solution au contact du biochar ont été suivies afin de déterminer les mécanismes majeurs expliquant la capacité du biochar à neutraliser un milieu acide, et donc à augmenter le pH des sols.

La connaissance du pouvoir tampon du biochar ne suffit pas pour évaluer l'**effet à long-terme des biochars sur la rétention des métaux par le sol**. La recherche sur les effets du biochar se heurte en effet à l'impossibilité de connaître les effets du biochar à long-terme puisque la plupart des essais d'amendements sur le terrain n'ont démarré qu'à la fin des années 2000. Pour contourner ce biais, certaines études ont choisi l'approche de vieillissement accéléré du biochar en laboratoire avant de l'introduire dans les sols. D'autres ont essayé de trouver des **sols analogues à des sols amendés au biochar**, par exemple les sols Terra Preta en Amazonie, et de caractériser ces sols amendés par rapport aux sols environnants ne contenant pas de biochar. C'est cette seconde approche qui a été retenue ici. **Des échantillons de sol ont été prélevés** en Grèce sur des sols ultramafiques ainsi qu'en France sur un sol gréseux du massif vosgien. Ces sols présentent la particularité de contenir des **charbons de bois en grande quantité à certains endroits**. L'analyse de ces sols a été réalisée pour donner un aperçu de la durabilité des effets du biochar sur la rétention des métaux.

2 Matériel et méthodes

2.1 Régulation du pH par le biochar

2.1.1 Mesure du pouvoir tampon du biochar

La réponse du biochar à l'acidification ou l'alcalinisation est mesurée en **batch**. Des suspensions de biochar 1 sont préparées dans des flacons de 40 mL en ajoutant 0,2 g de biochar à 20 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M. Les suspensions sont pré-équilibrées pendant 48 h sous agitation rotative à température ambiante. Un volume compris entre 0 et 2 000 μL d'une solution de HNO_3 0,1M ou de NaOH 0,1M est ajouté séparément dans chaque suspension. Une répétition est réalisée par volume d'acide ou de soude testé. Les flacons sont remis en agitation pendant une semaine. Des pré-essais ont en effet montré qu'une durée de 24 h était insuffisante pour établir un équilibre chimique. Les échantillons filtrés à 0,2 μm sont analysés pour mesure du pH, du C_{org} et C_{inorg} dissous, des concentrations élémentaires par ICP et des anions majeurs par chromatographie anionique (voir [Chapitre A-2](#)).

2.1.2 Essais de lixiviation acide en colonne

Des **essais de lixiviation** sont réalisés sur une colonne de 2,6 cm de diamètre contenant une masse de 20 g de biochar 1 sec. Le volume poral estimé de la colonne est ainsi de 44 mL. La solution d'élution est une **solution acide de HNO_3 0,001M** (*i.e.* à pH 3). Les essais sont réalisés à température ambiante sur le système Äkta Prime décrit au [Chapitre B-2](#). Le débit est fixé à 1 mL min^{-1} pour l'ensemble de l'expérience. La lixiviation est interrompue au bout d'un certain volume percolé compris entre 300 mL et 900 mL pendant de courtes périodes, puis reprend. Les essais sont arrêtés lorsque le pH en sortie de la colonne devient inférieur à pH 4. Au total, 7L de solution acide ont circulé dans la colonne. Aucune répétition de l'expérience n'a été réalisée.

Outre la mesure de la conductivité électrique, d'un signal d'absorbance UV et du pH en continu à la sortie de la colonne, des échantillons sont prélevés à intervalle régulier à la sortie de la colonne. Les échantillons sont analysés pour mesure du pH, du C_{org} et C_{inorg} dissous, des concentrations élémentaires par ICP-AES et des anions majeurs par chromatographie anionique (voir [Chapitre B-2](#)).

2.2 Evaluation des effets à long-terme du biochar sur la mobilité des métaux

2.2.1 Echantillonnage

➤ *Sols ultramafiques de Grèce*

Lors d'une campagne d'échantillonnage de plantes naturellement implantées sur des **sols ultramafiques de Grèce** en 2013, **deux profils de sol contenant du charbon de bois** ont été découverts.

Des échantillons de charbon de bois ont été trouvés dans des sols ultramafiques de la région des Monts Pindes (Epire, Grèce) en 2013. Ce "biochar" est vraisemblablement dû à des feux volontaires (foyers) ou spontanés (incendies consécutifs à la foudre ayant frappé des pins situés en altitude), qui ont entraîné la carbonisation partielle de matière végétale. Deux sites en altitude (1 600 m) ont été retenus, l'un dans le massif de Valia-Kalda et l'autre au col de Ketara. Des profils ont été ouverts sur chaque site et échantillonnés.

Le profil de Valia-Kalda comporte un horizon de surface bien pourvu en charbon, puis un horizon sans trace de « biochar ». Deux échantillons de terre ont été constitués dans chaque horizon. Le profil du col de Ketara présente un premier horizon organique dépourvu de charbon, surmontant un second horizon organique contenant une forte proportion de charbon. En dessous, l'horizon B est dépourvu de charbon. Un échantillon a été constitué par horizon. Les échantillons ont été séchés et tamisés à 2 mm. Les échantillons issus du profil de Ketara ont été subdivisés en 2 sous-échantillons.

➤ **Sol des Vosges**

Des échantillons de sol ont été récupérés dans une forêt du Massif Vosgien à Lembach, à proximité du Château du Fleckenstein. Cette région a longtemps été le foyer d'une **production de charbon de bois suivant un procédé ancestral**, consistant à réaliser une "meule" de rondins des bois environnants recouverte de terre et à y lancer une combustion interne qui, par diffusion de la chaleur et limitation de l'apport d'air, entraîne la carbonisation des rondins de bois empilés (Figure 59). La production de charbon de bois à cet endroit, attestée dès le Moyen-âge, servait à alimenter les besoins énergétiques d'une verrerie et plus tard d'un réseau de fonderies pour la production de fer.



Figure 59 : Montage d'une meule traditionnelle pour produire du charbon de bois (Photo : commune de Lembach)

Bien que la production de charbon de bois ait été définitivement arrêtée au milieu du 20^{ème} siècle, une Association, "Les Charbonniers du Fleckenstein", organise depuis quelques années la reconstitution annuelle de ce procédé afin de perpétuer la tradition et le savoir-faire des anciens charbonniers.

Cette association a aménagé un sentier à travers la forêt permettant de découvrir d'anciennes "places à feu" attestant de la présence de charbon de bois à ces endroits.

Les **échantillons du sol gréseux des Vosges** ont été prélevés en août 2013 aux alentours du sentier dans les 20 premiers cm d'une zone visiblement "noircie" correspondant à une ancienne place à feu. Un échantillon de sol avec charbon en surface (5-10 cm) et un échantillon de sol avec charbon dans un horizon inférieur (10-15 cm) ont été prélevés. Deux échantillons témoins de sol sans charbon ont également été récupérés à quelques mètres de la place à feu. Les échantillons ont été séchés et tamisés à 2 mm. Les échantillons de sol des Vosges ont été subdivisés en 3 sous-échantillons pour estimer la répétabilité des analyses.

2.2.2 Analyses

➤ *Analyses chimiques*

Des mesures de pH et d'extractibilité des éléments au CaCl_2 0,01M ont été réalisées sur chaque échantillon de sol (voir **Chapitre A-2**). Le protocole d'extraction a été adapté à 150 mg de sol dans 15 mL de CaCl_2 . Les mesures de pH ont été réalisées sur les extraits de CaCl_2 au rapport 1:10 en masse.

➤ *Microscopie électronique à balayage*

Des particules de sols de chaque horizon des deux profils de sol des Monts Pindes, avec ou sans charbon, ont été broyées grossièrement puis dispersés sur un adhésif à la surface d'un portoir métallique pour les observations au MEB et les analyses élémentaires localisées en EDX (voir **Chapitre A-2**).

3 Résultats

3.1 Caractérisation du pouvoir tampon du biochar

3.1.1 Essais en batch

Les essais d'acidification ou d'alcalinisation réalisés en batch indiquent une capacité du biochar à neutraliser les variations du pH au sein de la suspension. Le pH final de la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M après l'ajout de 1000 μL de HNO_3 0,1M est de 6,4 lorsque le biochar est présent, alors qu'il chute à 2,3 en son absence. De même, il n'est que de 8,3 dans la suspension de biochar après l'ajout de 1 000 μL de NaOH alors qu'il s'élève à 11,0 en l'absence de biochar. Le **pouvoir tampon vis-à-vis de l'augmentation du pH semble plus important que celui vis-à-vis de l'acidification**. En effet, sur les 400 premiers μL de NaOH ajoutés, le pH de la suspension de biochar ne varie pas, alors qu'il diminue dès les premiers ajouts de HNO_3 (Figure 60).

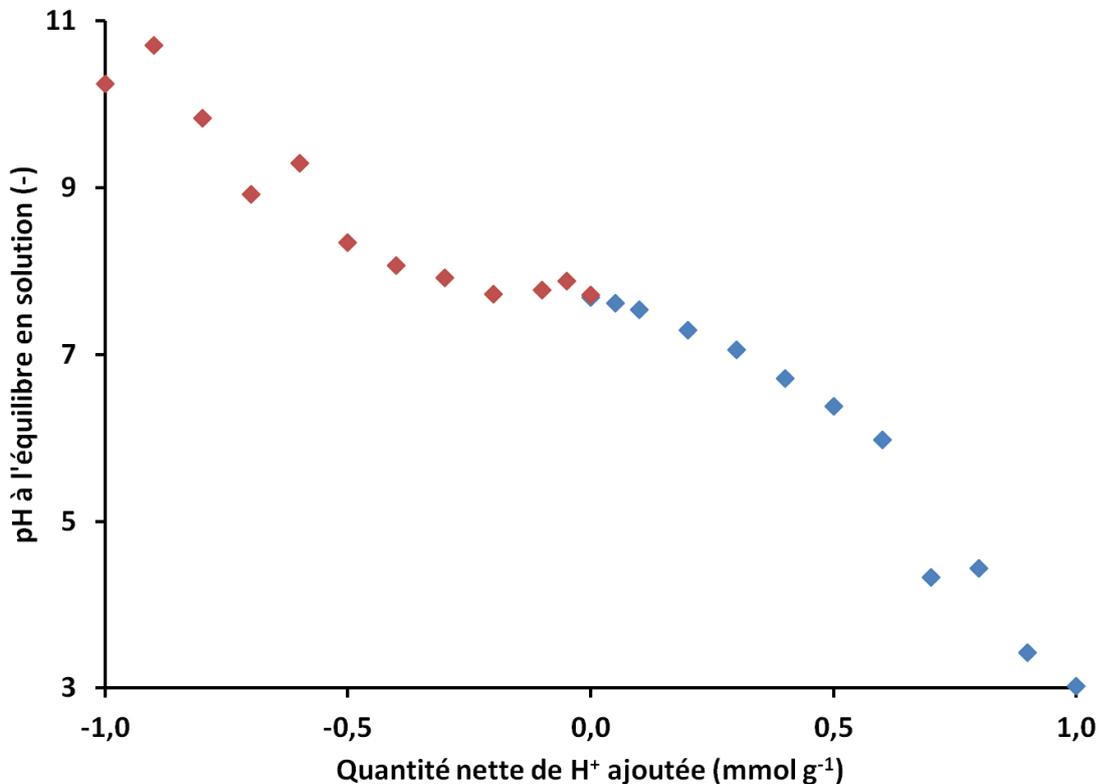


Figure 60 : Evolution du pH à l'équilibre à 7 jours suite à l'ajout de HNO_3 0,1 M (en bleu) ou de NaOH 0,1 M (en rouge) dans des suspensions de biochar 1 avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M. Les valeurs d'abscisses représentent la quantité de H^+ ajoutée ou neutralisées dans le système, rapportée à la masse de biochar.

Les concentrations d'élément en solution mesurées à l'équilibre en solution sont indiquées en **Annexes** (Tableau 55). La concentration en C_{inorg} dissous diminue suite aux ajouts de HNO_3 et de NaOH . Elle devient quasiment nulle lorsque le pH diminue en dessous de pH 6. Le C_{org} dissous augmente fortement suite aux ajouts de NaOH et davantage que suite aux ajouts de HNO_3 . La concentration en Al en solution reste quasiment nulle sur la gamme de pH 6-9. Elle augmente en deçà et au delà. La concentration en K augmente légèrement avec HNO_3 et diminue faiblement avec NaOH . Le même comportement est observé avec Mg. On constate de plus une augmentation

constante du Mg en solution avec l'acidification jusqu'à pH 6,5. Un palier est alors atteint et la concentration en Mg reste constante jusqu'à pH 4,5, puis augmente à nouveau au delà. Un palier similaire dans la même gamme de pH est obtenue avec Mn, Na et Zn. La concentration en P diminue suite à l'ajout d'acide ou de soude, mais elle réaugmente fortement lorsque le pH de la solution diminue en-dessous de pH 4,5.

3.1.2 Essais en colonne

➤ *Evolution des paramètres chimiques en sortie de colonne*

Les résultats complets des mesures réalisées dans la solution en sortie de la colonne de biochar lixiviée par HNO_3 1 mM sont disponibles en **Annexes** (Tableau 56 à Tableau 59).

Le pH en sortie de colonne augmente au début de l'expérience, de 7,6 à 8,6 puis diminue ensuite jusqu'à atteindre une valeur minimale de 3,8 après 7 L de solution percolée, soit une quantité totale de H^+ apportée dans la colonne de biochar de $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$. L'évolution du pH n'est pas linéaire et est marquée par un **point d'inflexion** très net vers 3,7 L de volume percolé, correspondant à une **chute brutale du pH entre pH 7 et pH 5** (Figure 61).

Après une **légère augmentation au début de l'expérience**, la concentration en **Ca en sortie de colonne diminue fortement** (Figure 61). Une fois atteint la concentration de 1 mM, une **décroissance logarithmique** est observée jusqu'à la fin de l'expérience. Le calcul des quantités cumulées de Ca relargué montre que le relargage de Ca est initialement proportionnel à 6 fois la quantité de H^+ apportée au système pendant les 300 premiers mL. Le débit de relargage de Ca s'atténue ensuite au cours du temps. A la fin de l'expérience, la quantité totale de Ca ayant été relarguée est de $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$, soit un peu plus de la moitié de la quantité de H^+ apportée dans la colonne.

La concentration en K est très élevée initialement et supérieure à celle de Ca. Contrairement au Ca, la concentration en K en sortie diminue dès le début de la lixiviation puis, une fois atteint 0,1 mM, elle diminue de manière logarithmique avec une amplitude de décroissance beaucoup plus faible. La quantité de K relarguée par la colonne devient alors proportionnelle à 4% de la quantité totale de H^+ apportée au système jusqu'à la fin de l'expérience. Mg suit exactement la même évolution que K en sortie de colonne. La quantité de K relargué au cours du temps est proportionnelle à 1/3 de la quantité de Ca relargué.

La concentration en C_{inorg} **dissous** diminue dès le début de l'expérience et devient **indétectable** à partir de 3,5 L percolé, soit un pH en sortie de 7, **juste avant le point d'inflexion de la courbe du pH**. Sur le premier litre percolé, la quantité de C_{inorg} relargué est proportionnelle à la quantité de Ca relargué avec un facteur 3,2, et représente plus de 18 fois la quantité de H^+ apportée. La concentration en C_{org} dissous décroît linéairement jusqu'à 400 mL. La quantité de C_{org} relarguée devient globalement nulle à partir de 1L percolé.

La quantité de Al relargué par la colonne augmente significativement après 3 L de volume percolé (pH 7,2). Lorsque le pH en sortie de colonne diminue en deçà de pH 4,6, la quantité de Al relarguée correspond exactement au double de la quantité de H^+ émise en sortie de colonne et représente $1/6^{\text{ème}}$ de la quantité totale de H^+ apportée dans la colonne.

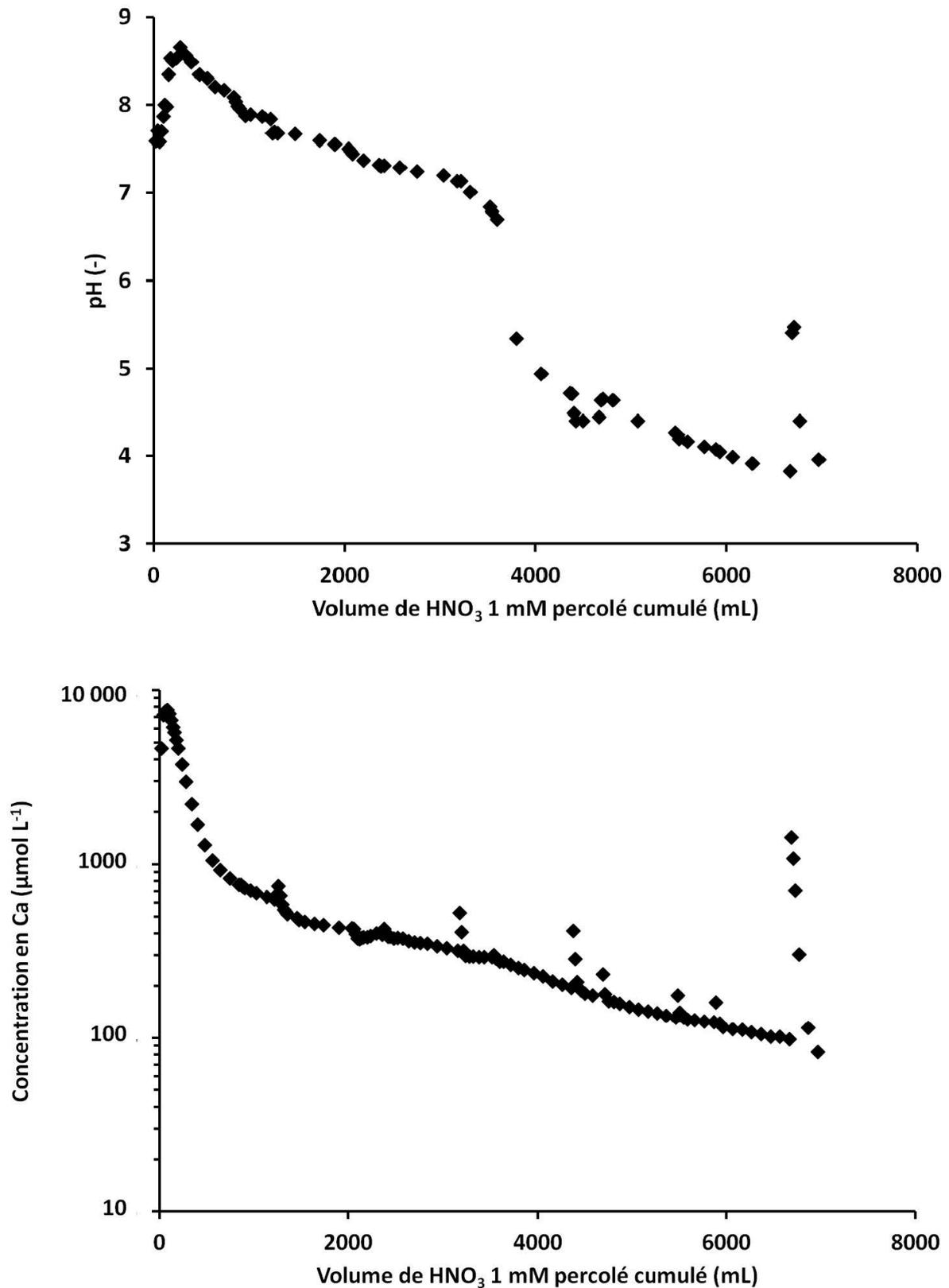


Figure 61 : Evolution du pH (en haut) et de la concentration de Ca (en bas) en sortie de la colonne de biochar en fonction du volume de HNO₃ 1 mM apporté cumulé. L'effet des arrêts et reprises d'écoulement est visible à travers les discontinuités positives observées sur les courbes.

➤ **Effet des arrêts et reprises d'écoulement**

La reprise de la circulation de la solution acide dans la colonne de biochar **après chaque interruption** se traduit par une **discontinuité des paramètres** mesurés en sortie de colonne, avec notamment un pH plus élevé et des concentrations plus importantes en Ca (Figure 61) ou moins élevées en Al, Fe par rapport au moment où la circulation avait été interrompue. En fin d'expérience, la reprise de la circulation après deux jours d'arrêt se traduit par une réaugmentation du pH de 3,8 à 5,5. Chaque paramètre mesuré revient cependant rapidement au niveau des valeurs précédentes. La durée de retour aux valeurs antérieures augmente avec la durée d'arrêt de la circulation.

3.2 Caractéristiques des sols échantillonnés en Grèce et dans les Vosges

Les mesures de pH et d'éléments extractibles dans les différents horizons avec ou sans biochar sur chaque site sont indiquées dans le Tableau 54 en Annexes.

3.2.1 pH et éléments extractibles

Sur le profil de **Valia-Kalda**, l'horizon de surface contenant le charbon présente un **pH légèrement plus élevé** que celui de l'horizon inférieur sans charbon. Les teneurs extractibles en métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) sont faibles voire nulles. Il n'y a aucune différence entre les deux horizons exceptée l'augmentation des teneurs en K, Na, P et Si extractibles dans l'horizon supérieur contenant le charbon. Pour le profil du sol du col de **Ketara**, la couche superficielle de l'horizon A présente un **pH légèrement plus élevé** et des teneurs plus faibles en Cd, Cu, Cr, Fe et Mn par rapport à la couche inférieure de cet horizon contenant du charbon. A l'inverse, une augmentation importante est observée avec les teneurs extractibles en K, Mg et Na dans la couche inférieure contenant le charbon. Le Ni extractible est élevé dans l'horizon A ($> 200 \text{ mg kg}^{-1}$) mais ne varie pas entre les deux couches de cet horizon. Il diminue significativement dans l'horizon B. Les teneurs extractibles en P et Si sont identiques entre les deux couches de l'horizon A.

Avec les échantillons du **sol acide des Vosges**, il n'y a **pas de différence de pH** entre les horizons avec et sans charbon. En présence de charbon, les teneurs extractibles en Cd, Ni, Pb ainsi qu'en Cr, Fe, K, Na et P sont plus élevées par rapport aux échantillons de sol sans charbon. Les concentrations en Si extractible sont plus faibles en présence du charbon. On observe des différences importantes entre l'échantillon de sol avec charbon issu de l'horizon superficiel et celui issu de l'horizon plus profond, avec une diminution du pH, une augmentation des teneurs extractibles en Al, Fe, Na et Ni et une diminution des teneurs extractibles en K, Mg, P et Si.

3.2.2 Observations microscopiques

Les observations des particules de charbons retrouvés dans les sols de Grèce révèlent des structures typiques de biochar de bois résineux. Des dépôts minéraux sont observés sur la plupart des particules de biochar. Les analyses élémentaires EDX n'indiquent pas de traces de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn sur les particules de sol ou de biochar aux concentrations détectables. Les éléments majoritaires détectés dans les particules minérales sont Mg, Al, Si, Ca, Cr et Fe. Les particules de biochar contiennent des quantités plus importantes de Ca que de Mg. Les particules minérales présentes dans les couches avec charbons contiennent davantage de Ca que celles présentes dans les couches sans charbon, où Mg prédomine (données non montrées).

4 Discussion

4.1 Mécanismes d'évolution du pH au contact du biochar

Le biochar est capable de réguler les variations du pH. La compréhension des mécanismes expliquant le pouvoir tampon est de première importance, car il permet notamment d'expliquer l'augmentation du pH des sols observé suite aux amendements de biochar.

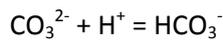
4.1.1 Réaction du biochar à une acidification

Les résultats observés en sortie de colonne de biochar après passage d'une solution acide et les essais en batch permettent de reconstituer une succession de trois types de mécanismes permettant au biochar de neutraliser l'acidité du milieu.

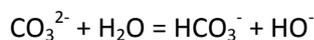
Dissolution de la calcite. Les phases de CaCO_3 présentes à la surface du biochar se dissolvent au contact de l'acide, entraînant l'apparition en solution des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} :



Les ions carbonates formés ne sont pas stables à ce pH et réagissent avec la solution pour former les ions hydrogénocarbonates, consommant ainsi une partie des protons apportés par la solution acide :



Les anions carbonate ou hydrogénocarbonate formés par ces deux réactions vont rapidement rejoindre la solution. En revanche, le cation Ca^{2+} peut être retenu par la surface du biochar, chargée négativement. Ce mécanisme explique la disparité entre la quantité de C inorganique et la quantité de Ca relargués initialement par la colonne de biochar, malgré leur évolution proportionnelle. Le relargage initial de Ca par le biochar est pourtant supérieur à la quantité de Ca potentiellement retenue sur le complexe d'échange cationique (environ $200 \mu\text{mol g}^{-1}$ contre une CEC de $92 \mu\text{mol g}^{-1}$ mesurée à la cobaltihexamine dans le [Chapitre A-3](#)), ce qui confirme la participation de la calcite dans le relargage de Ca. On remarque que la quantité de C inorganique relarguée par la colonne est très supérieure initialement à la quantité de H^+ apportée. L'excédent d'ions carbonate produit par dissolution peut ainsi réagir avec la solution pour former des ions hydrogénocarbonates, avec une production nette de 1HO^- :

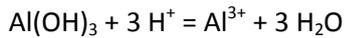


L'augmentation du pH observée au début de l'expérience de lixiviation de la colonne pourrait donc être due à ce mécanisme. La quantité de HO^- relarguée en solution est toutefois très inférieure à la quantité de C inorganique relarguée. Il est possible que les ions HO^- formés réagissent avec les nombreux cations relargués en solution pour former différents complexes, atténuant ainsi l'élévation du pH attendue. La dissolution de la calcite se poursuit jusqu'à sa disparition totale, attestée par la disparition complète du C inorganique mesuré en sortie de colonne ou dans les essais en batch.

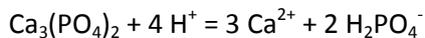
Echange cationique. Au fur et à mesure de la lixiviation acide, entre pH 8,5 et pH 7, les cations majeurs retenus électrostatiquement à la surface du biochar sont échangés avec les protons H^+ provenant de HNO_3 . Ce raisonnement est justifié par l'évolution de la somme des charges positives

dues aux cations relargués en sortie de colonne (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ et Zn^{2+}), qui augmente proportionnellement à la quantité de H^+ amenée dans la colonne jusqu'à atteindre l'inflexion de la courbe de pH. A elles seules, les quantités de Ca^{2+} et K^+ représentent 80% de la quantité d'acide apportée. L'ajout des autres cations permet de boucler le bilan de charge à 90%, et à 95% si l'on ajoute l'espèce Al^{3+} .

Dissolution de phases minérales supplémentaires. Lorsque l'essentiel des charges négatives « accessibles » en surface ont été neutralisées par l'ajout de H^+ , le pH en sortie de colonne chute jusqu'à pH 5. Une fois de ce pH atteint, certaines phases minérales jusque là préservées peuvent être partiellement dissoutes. En particulier, des phases d'hydroxydes d'aluminium de type $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont lixiviées, entraînant la consommation de 3 H^+ suivant la réaction :



Le relargage de Al^{3+} devient ainsi proportionnel à la quantité de H^+ apportée dans la colonne, expliquant 50% de la quantité de H^+ « consommée » dans la colonne. Le relargage de Fe peut s'expliquer de la même manière par une dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, entraînant également la consommation de 3 H^+ . En admettant que le Si relargué soit présent sous la forme H_4SiO_4 en solution, la mise en solution d'un atome de Si initialement présent dans des minéraux contenant SiO_2 s'accompagne également de la consommation de 4 H^+ . De même, la mise en solution d'un atome de P provenant de minéraux phosphatés conduit à la formation de l'espèce H_2PO_4^- , consommant 2 H^+ en solution par atome de P relargué, par exemple suivant la réaction de dissolution du phosphate de Ca :



En sommant ces mécanismes liés à la dissolution de phases minérales, 86% de la disparition des protons dans la colonne lorsque le pH chute en deçà de pH 5 peut ainsi être expliquée. Il est probable qu'un échange cationique se poursuive également entre H^+ et Ca^{2+} , associé à d'autres groupes fonctionnels en surface. En effet, même si la charge globale en surface d'un biochar a diminuée en négativité par rapport au pH neutre, elle reste négative dans la gamme de pH 3,5-5, le point de charge nulle ne se situant qu'en dessous de pH 3,5 pour ce type de biochar (Mukherjee *et al.* 2011). Dans l'impossibilité de distinguer la part de Ca relarguée provenant d'une dissolution de minéraux et celle impliquée dans un échange cationique avec les protons, il n'est pas possible de quantifier plus exactement l'ampleur de l'échange cationique résiduel à pH acide.

4.1.2 Réaction du biochar à une augmentation du pH

Les essais en batch permettent d'esquisser certains mécanismes permettant au biochar de réguler une augmentation du pH du milieu, malgré l'impossibilité de les quantifier en raison de la variabilité des mesures entre les différents flacons. En l'absence d'une capacité d'échange anionique avérée sur le biochar (Mukherjee *et al.* 2011), les mécanismes proposés concernent essentiellement la formation de nouvelles phases solides sur le biochar, la dissolution de certaines phases minérales et l'hydrolyse de la matière organique.

Reformation de phases minérales initialement dissoutes. La diminution du C inorganique en solution résulte très probablement de la déprotonation des ions hydrogénocarbonate formés initialement par dissolution de la calcite, suivant le mécanisme inverse :



Ce mécanisme permet donc de neutraliser une partie des HO^- apportés par la soude. Une déprotonation des ions HPO_4^{2-} pour reformer des phosphates solides en solution constitue également un mécanisme similaire, bien que les quantités de HO^- neutralisées de cette manière soient faibles.

Formation de complexes ou de précipités avec les hydroxydes. Suivant le pH de la suspension, la formation de précipités d'hydroxydes permet également d'absorber une partie de HO^- apportés par la soude. Ceci concerne la précipitation de Mn^{2+} , qui intervient dès pH 8, puis celle de Mg^{2+} , expliquant sa disparition en solution à partir de pH 9,3. La formation de complexes en solution, comme $\text{Ca}(\text{OH})^+$, pourrait également contribuer à la neutralisation de la soude.

Dissolution de phases minérales. Lorsqu'une partie des hydroxydes ont permis d'augmenter le pH de la suspension, les hydroxydes sont neutralisés par la solubilisation de certaines phases minérales. L'augmentation de Si en solution à partir de pH 9 correspond à la solubilisation de la silice SiO_2 en $\text{Si}(\text{OH})_4$, qui se dissocie sous ces conditions en $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ou $\text{SiO}(\text{OH})_2^{2-}$ avec la formation de protons H^+ capables de neutraliser HO^- . Au delà de pH 9,5, les précipités de $\text{Al}(\text{OH})_3$ peuvent également réagir avec HO^- pour former des complexes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Hydrolyse de la matière organique. Les ions HO^- sont consommés par hydrolyse basique de la matière organique à la surface du biochar, ce qui explique l'augmentation du C organique dissous observée avec les ajouts de sodes.

4.2 Effets à long-terme du biochar sur la mobilité des éléments dans les sols

Les sols naturels échantillonnés en Grèce et dans les Vosges constituent un analogue de sols amendés au biochar depuis plusieurs années, en suivant l'hypothèse que les charbons de bois trouvés possèdent initialement les mêmes propriétés que du biochar. D'après les observations réalisées sur site, le feu de forêt ayant entraîné l'apport de charbon dans le sol de Valia-Kalda s'est vraisemblablement produit il y a plusieurs années compte tenu de la végétation observée en surface. La présence d'une première couche de sol exempte de biochar dans l'horizon A du second profil observé au col de Ketara suggère que l'introduction du charbon s'est également faite il y a plusieurs dizaines d'années. L'historique de production de charbon de bois sur le site vosgien permet de conclure à la présence du charbon dans le sol pour une durée minimale de 60 ans. Ces trois sites contenant du charbon de bois ont été choisis pour estimer les effets du biochar à long-terme sur la mobilité des éléments présents. En s'appuyant sur la différence de couleur entre les échantillons de sol avec et sans charbon, la concentration massique en biochar est estimée supérieure à 2%.

La présence des charbons de bois à long-terme n'affecte pas significativement la mobilité des cations métalliques. Les diminutions d'extractibilité des éléments en présence de charbon semblent mineures devant les variations dues à la profondeur du prélèvement des échantillons au sein de chaque profil. L'absence de différence d'extractibilité de Ni avec ou sans biochar au sein d'un même horizon, alors même que les teneurs extractibles sont élevées, est l'observation la plus marquante. **L'absence d'une augmentation marquée du pH du sol en présence de charbon de bois** suggère un lien direct avec l'absence d'immobilisation importante des métaux. Par contre, le K et Na extractible, ainsi que le P extractible dans certains cas, sont systématiquement plus élevés en présence de

charbon. Ces variations sont liées à une augmentation de la concentration totale de ces éléments dans l'horizon suite à l'introduction du biochar. Les observations en MEB suggèrent également une accumulation du Ca dans les couches contenant du biochar. Cet effet est particulièrement important pour les sols ultramafiques de Grèce, par définition très riches en Mg.

4.3 Durabilité de l'effet du biochar dans les sols

Les observations de sols contenant du biochar depuis plusieurs années ou décennies suggèrent l'absence de différence de pH importante suivant la présence ou non du biochar, entraînant l'absence d'une différence de mobilité des métaux comme Ni. La compréhension des mécanismes permettant au biochar de neutraliser un phénomène d'acidification démontre un lien fort entre l'augmentation du pH observée sur les sols et les phases minérales initialement présentes sur le biochar, en particulier celles contenant des carbonates, comme la calcite. Une fois l'essentiel du carbonate de Ca dissous, le biochar reste capable de neutraliser l'acidité du sol par échange cationique sur les groupes fonctionnels organiques à sa surface. Néanmoins, la quantité d'acide neutralisable de cette manière est également finie et, lorsque la surface du biochar saturée en protons, la capacité de neutralisation du biochar est considérablement diminuée jusqu'à atteindre un pH inférieur à 5. Les mécanismes de neutralisation évoqués à pH acide comme la dissolution des phases d'alumine ou de silice ne pourront ainsi jouer un rôle que dans le cas de sols très acides, comme le sol vosgien examiné.

L'augmentation du pH d'un sol acide ou neutre par le biochar et donc son effet sur la mobilité des métaux est ainsi limitée dans le temps par la capacité maximale de neutralisation du biochar. Les expériences de Houben *et al.* (2013a) confirment que les sols amendés au biochar possèdent un pH plus élevé et un pouvoir tampon supérieur vis-à-vis d'une acidification du sol, mais que la mobilité des métaux dépend uniquement de la persistance de l'augmentation du pH du sol.

Même si des phénomènes diffusifs lents permettent au biochar d'exercer dans la durée son pouvoir alcalinisant, il est clair que **les effets d'augmentation du pH** et donc de diminution de la mobilité des métaux sous formes cationiques **ne seront durables que i) si le sol considéré possède un pH faiblement acide ou neutre, ii) s'il présente un faible pouvoir tampon** par rapport à celui du biochar, **iii) s'il n'est pas soumis à des sources d'acidification extérieure**, comme des pluies acides ou une diminution du pH due à la croissance végétale.

5 Conclusion

Le biochar augmente le pH des sols contaminés acides ou neutres (Figure 62), mais a aussi la capacité de diminuer celui de sols très alcalins. Les phases minérales et les groupes fonctionnels à la surface du biochar contribuent à neutraliser l'acidité du sol.

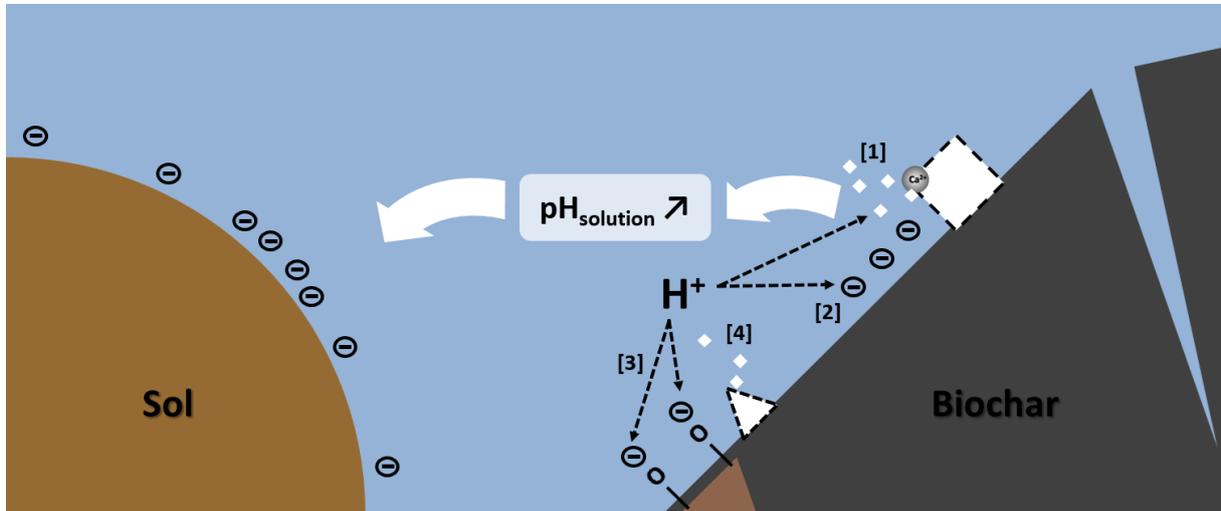


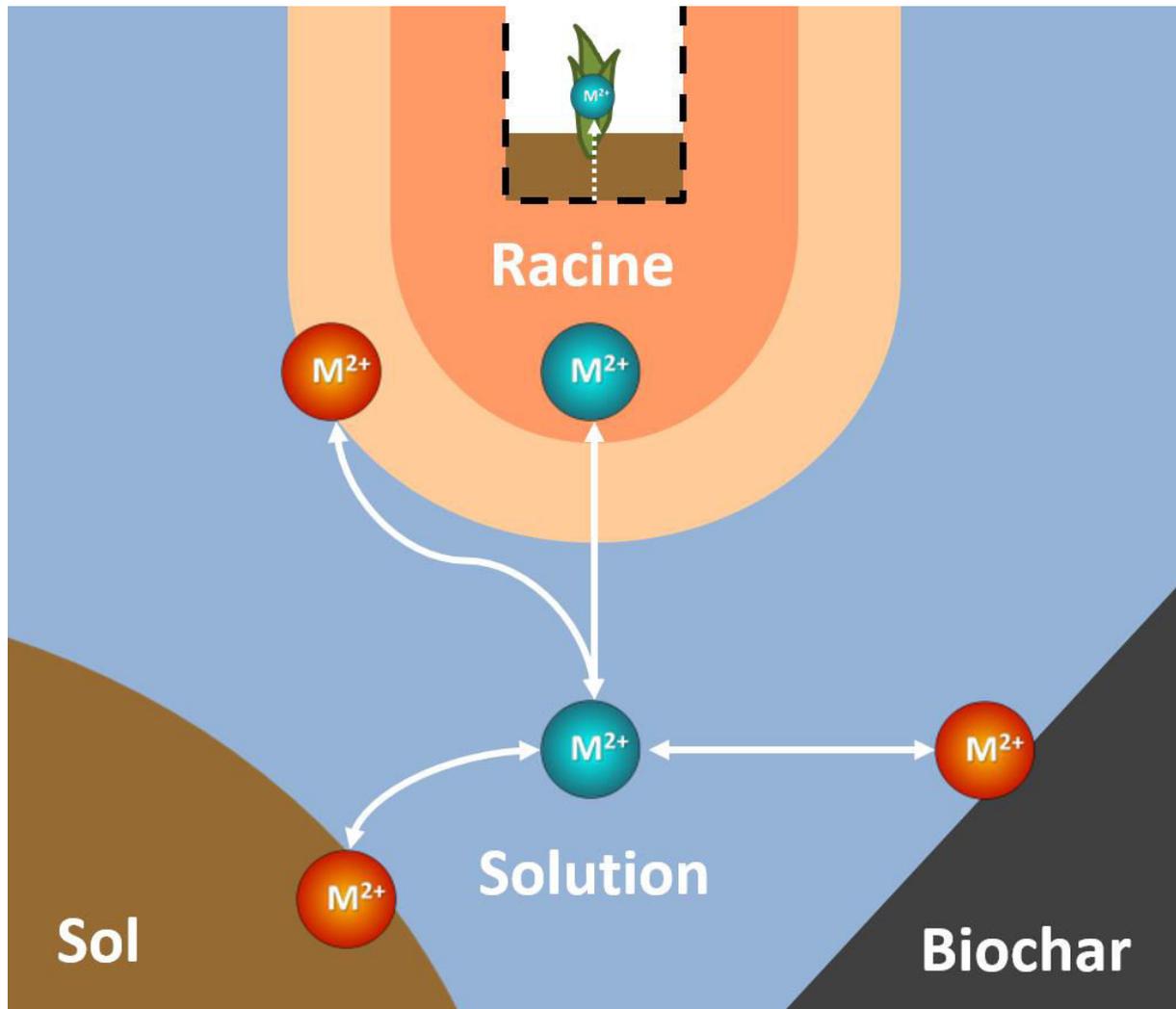
Figure 62 : Mécanismes de neutralisation de l'acidité de la solution du sol par le biochar

La **dissolution de phases carbonatées** du biochar provoque une augmentation du pH de la solution du sol [1]. Les charges négatives en surface du biochar permettent aussi un **échange cationique** avec les protons H^+ présents en solution [2]. La **protonation de certains groupes fonctionnels** participe aussi au pouvoir tampon du biochar [3]. Si le pH du milieu reste acide, la **dissolution d'autres phases minérales du biochar** composées de Al, Si, Fe et P permet également de neutraliser une partie de l'acidité [4].

La capacité de neutralisation est cependant finie. L'immobilisation des métaux dans les sols étant fortement dépendante de l'amplitude de l'augmentation du pH du sol et de sa durabilité, **les effets à long-terme du biochar dans les sols contaminés ne peuvent être garantis**. Les analyses de sols contenant naturellement du biochar depuis plusieurs années suggèrent l'absence d'un écart de pH important entre sol amendé et non amendé. Ceci explique l'absence de différence de mobilité des métaux à long-terme, *e.g.* Ni. D'autres effets semblent cependant plus durables, comme le maintien d'une concentration en K extractible plus élevée en présence de biochar.

PARTIE C :

TRANSFERT DES METAUX VERS LA PLANTE DANS LES SOLS AMENDES AU BIOCHAR

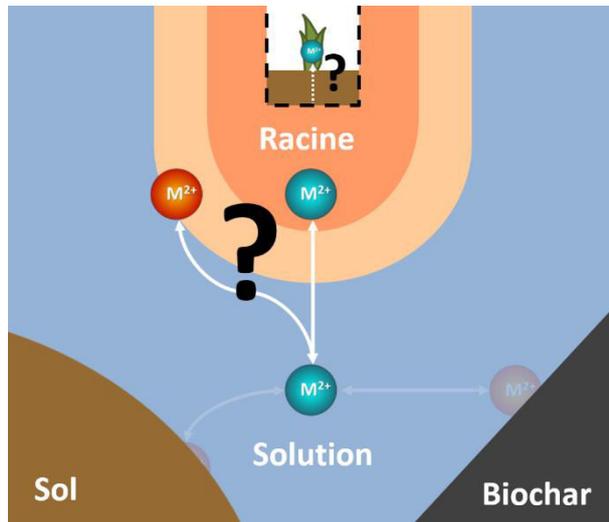


Composantes du système sol-plante-biochar étudiées dans la Partie C. Le transfert des métaux vers la plante est d'abord examiné dans le [Chapitre C-1](#). L'influence du biochar sur le développement racinaire est ensuite étudiée plus en détail au [Chapitre C-2](#), alors que le [Chapitre C-3](#) se focalise sur l'effet du biochar sur la phytotoxicité des sols. Le [Chapitre C-4](#) examine finalement le devenir du système complet dans des conditions de terrain.

Chapitre C-1 : Transfert du métal vers la plante en présence de biochar

1 Introduction

La partie B conclut à une diminution de la disponibilité des métaux dans les sols amendés au biochar.



Cette diminution devrait logiquement entraîner une réduction du **transfert de métaux dans la plante**, sous réserve qu'aucun autre paramètre affectant ce transfert n'est modifié.

Ce raisonnement soulève alors plusieurs questions.

Quels sont les paramètres affectant le transfert des métaux vers la plante sur les sols amendés ? La diminution de la disponibilité des métaux est-elle toujours le facteur prédominant ? Existe-t-il des différences d'effet suivant le sol et l'espèce végétale ?

La plupart des travaux fait état d'une diminution du transfert de métal vers la plante en présence de biochar. Les auteurs associent cette diminution à l'immobilisation des métaux par le biochar (voir **Chapitre A-1**). Pour autant, ces études ne couvrent pas l'ensemble des associations sol-biochar- plante possibles. En particulier, les études qui impliquent des plantes à forte capacité de prélèvement des métaux, *i.e.* hyperaccumulateurs, sont très rares. Cela s'explique par le fait que ces plantes sont considérées dans un objectif de phytoextraction pour lequel le biochar serait sans intérêt puisqu'il engendrerait une réduction du potentiel de phytoextraction. Les données disponibles montrent pourtant des tendances contrastées (voir **Chapitre A-1**), incluant aussi une augmentation possible du transfert des métaux dans les parties aériennes de plantes accumulatrices (Fellet *et al.* 2014).

Ce chapitre est fondé sur l'hypothèse suivant laquelle **le biochar peut contrôler la croissance des plantes sur les sols contaminés et le prélèvement des métaux en immobilisant non seulement les métaux mais également certains nutriments**.

Deux séries d'expériences de **croissance en vases de végétation** ont été réalisées sur les sols A et B amendés à différentes doses de biochar. Les plantes testées correspondent à **une plante non accumulatrice**, *L. perenne*, une espèce régulièrement utilisée pour la revégétalisation des sites dégradés, et à un **hyperaccumulateur de Cd et Zn**, *N. caerulea*, envisagé pour la phytoextraction des métaux. Ces deux plantes étaient de plus les deux seules espèces à avoir survécu à la surface du sol A dans de précédents essais de croissance (Sterckeman *et al.* 2005).

Les résultats de ce chapitre ont en partie été publiés dans la revue *Plant and Soil* (Rees *et al.* 2015).

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériel

Les deux sols contaminés utilisés sont le **sol A (acide)** et le **sol B (basique)** décrits dans le **Chapitre A-2**. Ils ont été séchés, tamisés à 2 mm et quartés avant leur utilisation. Le biochar correspond au biochar 1 décrit dans le **Chapitre A-3**. Il a été séché à l'air libre, puis broyé et tamisé à 2 mm.

2.2 Essais cultureux

2.2.1 Expérience 1

La première expérience a été menée dans l'objectif de comparer l'influence du biochar sur la croissance et le prélèvement des métaux par le ray-grass (*L. perenne*) et l'hyperaccumulateur de Cd et Zn (*N. caerulescens*) (voir **Chapitre A-2**). Le sol A et le sol B sont mélangés au biochar 1 manuellement, avec **trois taux d'amendement pour le sol A** (0, 0,5 et 5 % en masse) et **cinq taux d'amendement pour le sol B** (0; 0,5; 1; 5 et 10 %). Une masse sèche de 800 g de chaque mélange sol-biochar est introduite dans un sac en plastique alimentaire à l'intérieure d'un pot de 1 L puis ajustée à 80 % de la capacité au champ estimée pour chaque mélange. Un rhizon (modèle 192122 de Rhizosphere Research Products) est introduit dans chaque pot avec un angle de 45° environ depuis un des coins supérieurs du pot. Il est connecté à une seringue de manière à pouvoir créer une dépression et récupérer des échantillons de solution du sol. Les pots sont mis à incuber en chambre de culture (photopériode de 16h, 20°C le jour et 17°C la nuit, 85% d'humidité de l'air) suivant quatre blocs randomisés. Chaque pot est quotidiennement ajusté par pesée à 60% de la capacité au champ du mélange correspondant.

Après **deux semaines d'incubation**, 1 gramme de graines de *L. perenne* ou 12 graines de *N. caerulescens* sont semés. Des pots témoins sont laissés non plantés. Chaque traitement est conduit avec **4 réplicats**. A la cinquième semaine, le nombre de plants de *N. caerulescens* est ajusté à 5 par pot, en retirant ou transplantant les individus en surplus, mais également en réalisant un nouveau semis à cette date. Les échantillons de **solution du sol** sont prélevés à la **troisième semaine**, sans que la croissance des plantes ait pu à ce stade influencer significativement sa composition. Le prélèvement est précédé d'un ajustement à 90% de la capacité au champ 24 heures avant. Les parties aériennes de *L. perenne* sont récupérées après **6 semaines et 12 semaines** suivant le semis. Les racines sont récupérées au cours de la seconde récolte. Dans le cas de *N. caerulescens*, seuls des plants de **9 semaines** sont récupérés, avec leurs parties aériennes et racinaires.



Figure 63 : Photographies des cultures de l'expérience 1 (à gauche) et 2 (à droite) avant récolte

2.2.2 Expérience 2

La deuxième expérience a été conduite afin d'évaluer à l'échelle d'un seul individu par pot la réponse de *N. caeruleus* au biochar sur le **sol B**, avec **trois taux d'amendements** de biochar (0; 0,5 et 5 % en masse). Une masse sèche de 200 g de mélange sol-biochar est introduite dans chaque pot de 200 mL. **10 réplicats** sont préparés par modalité. Les pots sont placés suivant 10 blocs randomisés dans une chambre de culture suivant les mêmes conditions que dans la première série d'essais. Après une semaine d'incubation, 3 graines de *N. caeruleus* sont semées dans chaque pot. Après 2 semaines, un seul individu est laissé sur chaque pot. L'humidité du sol est ajustée à 75 - 80 % de la capacité au champ pendant les quatre premières semaines, puis à 65 - 70 % pendant les cinq semaines suivantes. Les parties aériennes et racinaires de chaque individu sont récoltées après **9 semaines de croissance**.

2.3 Analyses

2.3.1 Solutions du sol

Pour les échantillons de solution du sol récupérés après trois semaines d'incubation, le pH est mesuré en utilisant une petite sonde adaptée aux faibles volumes (> 0,2 mL). Le dosage des éléments en solution est réalisé par ICP-AES après dilution 1/10 et acidification (ajout de 2% vol. d'acide nitrique à 65%). Le C organique et inorganique dissous sont mesurés après dilution. L'analyse des anions majeurs (chlorures, nitrates et sulfates) est réalisée par chromatographie ionique (voir **Chapitre A-2**).

2.3.2 Végétaux

Pour les deux plantes, les parties aériennes sont rincées une fois à l'eau distillée. Les racines sont récupérées en tamisant la terre de chaque pot à 2 mm. Les racines sont ensuite rincées à l'eau distillée, une seule fois dans le cas des racines de l'hyperaccumulateur mais avec plusieurs bains successifs puis séparation manuelle des particules de biochar résiduelles dans le cas du ray-grass. Les biomasses sont pesées « fraîches » puis les feuilles, les tiges et les racines de l'hyperaccumulateur sont scannées séparément pour caractériser leur morphologie grâce au logiciel WinRhizo (voir **Chapitre A-2**). Les biomasses aériennes et racinaires de chaque espèce sont séchées à 45°C pendant 72h, pesées puis broyées, à l'aide d'un broyeur à agate manuel pour l'hyperaccumulateur ou à l'aide de ciseaux pour le ray-grass. Les biomasses sont ensuite minéralisées suivant le protocole DigiPrep standard (voir **Chapitre A-2**).

2.3.3 Sols

Des analyses des modalités Sol A-0%, Sol A-5%, Sol B-0% et Sol B-5% sont réalisées par le LAS sur des échantillons des **mélanges secs préparés avant le début des essais de croissance**.

Après récolte des racines, des échantillons de **sol frais** sont récupérés sur chaque pot (y compris pour les modalités témoins) puis séchés à 50°C pendant 72h. Dans le cas des hyperaccumulateurs de la première série, le **sol adhérent aux racines** est également récupéré à l'aide d'un pinceau et est tamisé à 500 µm. Des mesures de pH à l'eau et d'extractibilité des éléments au CaCl₂ 0,01M (**Chapitre A-2**) sont réalisées sur chacun des échantillons de sol récupérés.

2.3.4 Analyses statistiques

La moyenne et l'erreur standard sont calculées pour chaque modalité à partir des répétitions expérimentales. L'existence de différences significatives pour les paramètres de croissance végétale et de prélèvement d'éléments en fonction du taux d'amendement de biochar est estimée par une analyse de la variance (ANOVA) à un seul facteur au sein de chaque sous-groupe correspondant à un sol, une modalité de couvert et une série d'essai donnés. La même approche est suivie pour l'analyse des solutions du sol mais sans distinction des modalités de couvert végétal. Une ANOVA à trois facteurs (taux d'amendement, sol et couvert végétal) est réalisée pour l'analyse du pH et de l'extractibilité des éléments dans le sol. Le test de Student-Newman-Keuls est utilisé pour comparer les moyennes entre elles à un seuil $P = 0.05$. Les calculs sont réalisés grâce au logiciel R (2.13.0).

3 Résultats

3.1 Propriétés des sols amendés avant culture

Les résultats des analyses de sol avant incubation sont présentés dans le Tableau 19. Les amendements de 5% de biochar conduisent à une **augmentation du pH du sol A ou B** et du C organique total. L'azote total, le P échangeable ou la CEC restent inchangés avec l'ajout de biochar, mais les teneurs en K échangeable augmentent. La fraction des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) échangeable au DTPA ne varie pas, alors que celle extractible au CaCl₂ diminue en présence de biochar.

Tableau 19 : Propriétés des sols A et B, sans biochar ou avec biochar (5% en masse sèche)
Les résultats de quantification d'éléments sont rapportés à la masse sèche du sol.

Mesure	Sol A	Sol A + Biochar 1	Sol B	Sol B + Biochar 1	Unité
pH à l'eau ¹	5,89	6,46	8,07	8,17	-

C, N et Calcaire

C organique ²	3,57	6,69	1,90	5,53	%
Calcaire (CaCO ₃) total ³	0	0	1,28	1,44	%
Azote (N) total ⁴	0,135	0,137	0,126	0,134	%
C/N	2,64	4,87	1,51	4,13	-

Cations majeurs échangeables

CEC (Metson) ⁵	12,8	12,3	10,7	10,4	cmol+ kg ⁻¹
Ca ⁶	7,75	9,01	30,6	30,2	cmol+ kg ⁻¹
Mg ⁶	1,25	1,32	0,558	0,628	cmol+ kg ⁻¹
K ⁶	0,595	0,862	0,695	0,919	cmol+ kg ⁻¹
Na ⁶	0,081	0,087	0,057	0,063	cmol+ kg ⁻¹

P assimilable ⁷

P (Joret-Hébert)	20,3	23,3	125,0	122,2	mg kg ⁻¹
P (Olsen)	5,7	6,3	40,4	41,7	mg kg ⁻¹

Éléments échangeables au DTPA ⁸

Cd	10,5	10,9	6,64	6,28	mg kg ⁻¹
Cu	11,3	10,3	9,11	8,65	mg kg ⁻¹
Fe	1,19	1,08	34,8	35,7	mg kg ⁻¹
Mn	0,864	1,68	5,67	8,17	mg kg ⁻¹
Ni	1,65	1,47	0,7	0,685	mg kg ⁻¹
Pb	10,9	13,3	269	257	mg kg ⁻¹
Zn	894	814	197	185	mg kg ⁻¹

Éléments échangeables au CaCl₂ ⁸

Cd	5940	4420	238	208	µg kg ⁻¹
Cu	217	102	237	162	µg kg ⁻¹
Mn	2930	5250	554	840	µg kg ⁻¹
Ni	585	465	33,8	30	µg kg ⁻¹
Pb	1740	642	55,4	41,9	µg kg ⁻¹
Zn	684000	460000	2040	1670	µg kg ⁻¹

¹ pH dans l'eau : ratio volumique 1:5 (NF ISO 10390)

² C organique total (NF ISO 10694)

³ Calcaire CaCO₃ total (NF ISO 10693)

⁴ Azote total (NF ISO 13878)

⁵ CEC : méthode Metson avec échange à l'acétate d'ammonium à pH 7

⁶ Cations échangeables à l'acétate d'ammonium (NF X 31-108)

⁷ P assimilable : méthode Olsen (NF ISO 11263) et méthode Jauret-Hébert (NF X 31-161)

⁸ Eléments échangeables : extraction au DTPA ou au CaCl₂, 0.01 M au ratio 1:10 (m:v) (NEN 5704)

3.2 Production de biomasse

3.2.1 Expérience 1

La production de biomasse aérienne de *L. perenne* à 6 semaines est généralement **augmentée en présence de biochar sur les deux sols** (Figure 64). Sur le sol A, les amendements croissants de biochar se traduisent par une augmentation continue de la production de biomasse aérienne. En revanche, **sur le sol B**, on observe après une augmentation significative à 0,5% de biochar une **diminution progressive de la biomasse aérienne à mesure que le taux d'amendement augmente**. A la seconde récolte, après 12 semaines, la production de biomasse aérienne reste significativement plus élevée en présence de biochar sur le sol A, mais pas dans le cas du sol B (Figure 131 en **Annexes**). La production de racines de *L. perenne* n'est pas affectée par la présence de biochar quelque soit le sol (Figure 131 en **Annexes**).

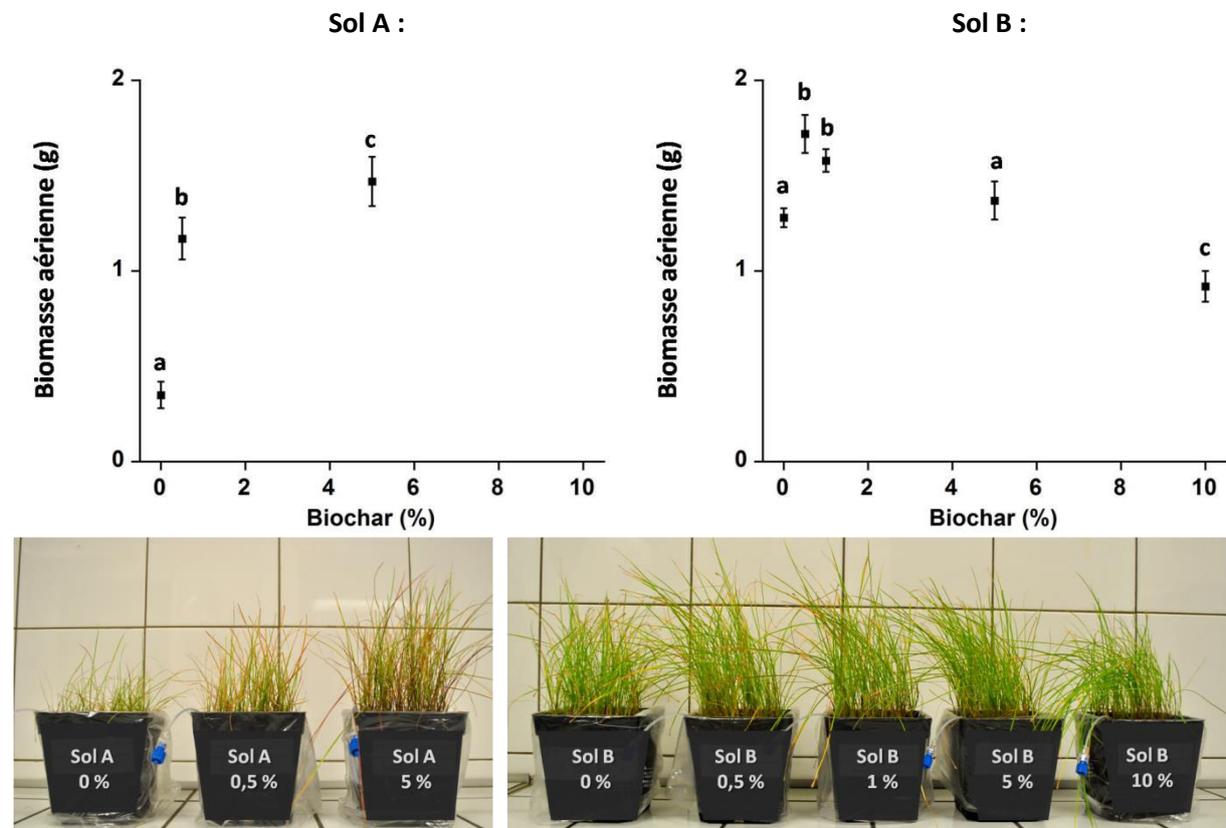


Figure 64 : Variation suivant la dose de biochar de la biomasse aérienne de *L. perenne* produite à 6 semaines par pot, sur le sol A (à gauche) et B (à droite). Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

La production de biomasse aérienne et racinaire de *N. caerulea* n'est pas significativement affectée par les amendements de biochar (Tableau 20). La biomasse racinaire produite et la surface des racines développées sont cependant **maximales pour l'amendement de 5% de biochar**. Le ratio massique entre biomasse aérienne et racinaire est minimal à 5% de biochar sur les deux sols par rapport aux taux d'amendements moins élevés (Tableau 20).

Tableau 20 : Variation suivant la dose de biochar de la biomasse aérienne et racinaire individuelle, de la surface racinaire et du ratio massique aérien/racinaire de *N. caerulea* produite à 9 semaines, sur le sol A et le sol B dans les deux expériences. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Biomasse aérienne / g		Biomasse racinaire / g		Surface racinaire / cm ²		Ratio massique A/R / -	
Sol A <i>Exp.1</i>	0	0,19	\pm 0,01	0,02	\pm 0,004	24	\pm 5	11	\pm 2,8
	0,5	0,22	\pm 0,03	0,029	\pm 0,008	39	\pm 11	8,8	\pm 1,5
	5	0,19	\pm 0,02	0,034	\pm 0,006	52	\pm 8	5,8	\pm 0,5
Sol B <i>Exp.1</i>	0	0,2	\pm 0,04	0,025	\pm 0,002	21	\pm 9	7,0	\pm 1,6
	0,5	0,13	\pm 0,03	0,014	\pm 0,002	7	\pm 4	7,9	\pm 4,8
	1	0,17	\pm 0,03	0,017	\pm 0,007	22	\pm 8	12	\pm 3,1
	5	0,21	\pm 0,07	0,046	\pm 0,021	63	\pm 28	5,2	\pm 0,5
	10	0,13	\pm 0,02	0,038	\pm 0,008	64	\pm 14	3,8	\pm 0,8
Sol B <i>Exp.2</i>	0	0,35	\pm 0,05	0,056	\pm 0,008	99	\pm 15	6,3	\pm 0,3
	0,5	0,41	\pm 0,06	0,076	\pm 0,01	146	\pm 16	5,6	\pm 0,4
	5	0,37	\pm 0,04	0,074	\pm 0,008	135	\pm 16	5,2	\pm 0,5

3.2.2 Expérience 2

Par rapport à l'expérience 1, la production de biomasse aérienne et racinaire de *N. caerulea* par individu sur le sol B est significativement plus élevée avec l'expérience 2 grâce à la diminution du nombre de plantes par pot (Tableau 20). A nouveau, les biomasses aériennes ou racinaires ne varient pas significativement avec les amendements de biochar. Le ratio massique entre parties aériennes et racinaires est minimal à 5% de biochar et identique à celui mesuré dans l'expérience 1.

3.3 Prélèvement des métaux

3.3.1 Expérience 1

La concentration des métaux (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) dans les parties aériennes de *L. perenne* décroît en général avec les doses croissantes de biochar dans les sols A et B (Figure 65, Tableau 60 et Tableau 61 en **Annexes**). La même tendance est observée sur les parties racinaires, à l'exception d'une augmentation significative de la concentration racinaire en Cd sur le sol A amendé (Tableau 62 en **Annexes**). Les facteurs de translocation (FT) des métaux, correspondant au ratio des concentrations aériennes sur les concentrations racinaires, diminuent en général avec les doses croissantes de biochar sur le sol A (Tableau 63 en **Annexes**). Ils ne varient pas significativement sur le sol B. La quantité totale des métaux exportés dans les parties aériennes est significativement plus faible en présence de biochar sur le sol A, et diminue également sur le sol B lorsque la dose de biochar devient supérieure à 0,5 % en masse (Tableau 64 en **Annexes**).

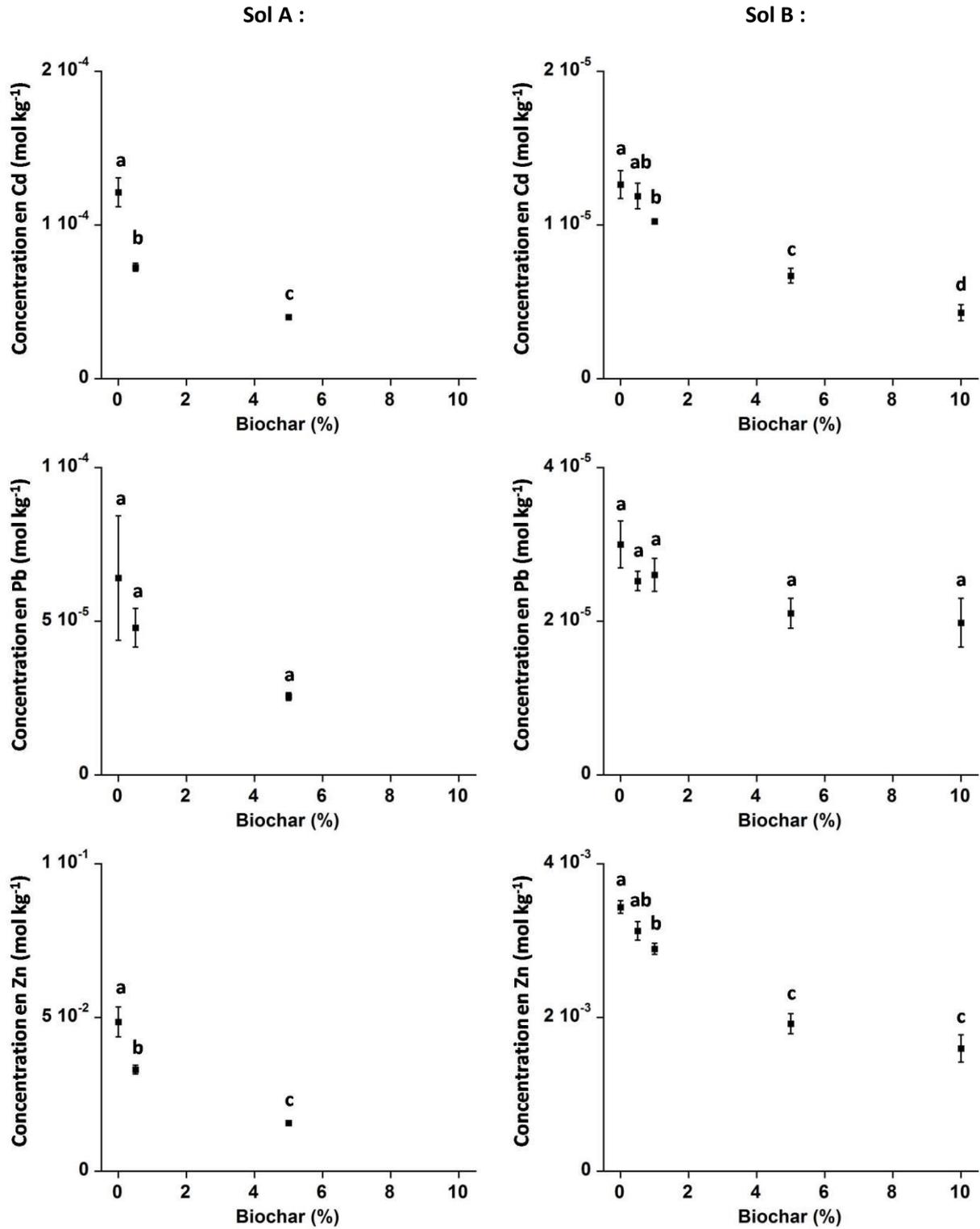


Figure 65 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les parties aériennes de *L. perenne* produites à 6 semaines, sur le sol A (à gauche) et B (à droite). Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

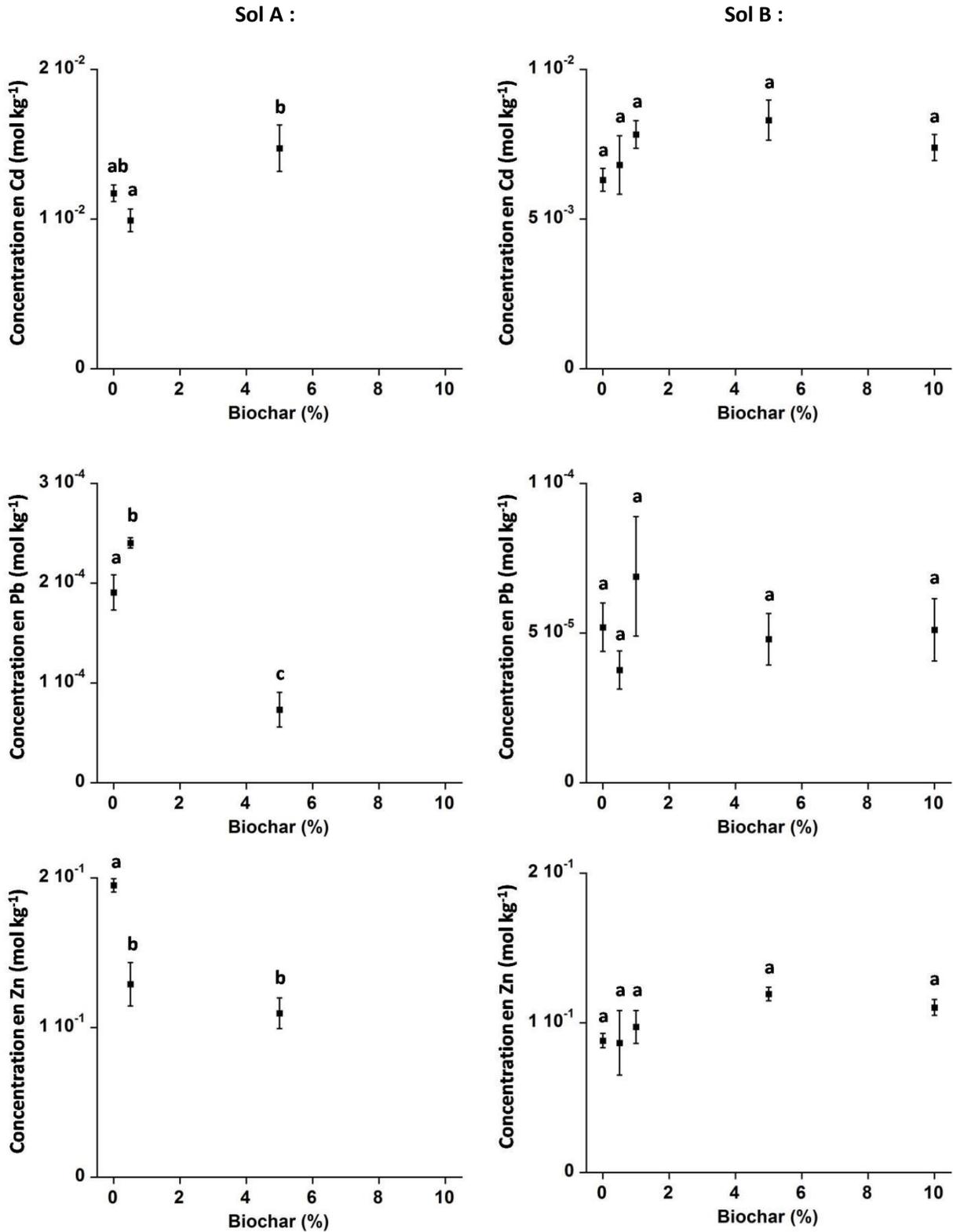


Figure 66 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les parties aériennes de *N. caerulea* produites à 9 semaines, sur le sol A (à gauche) et B (à droite). Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

La concentration de Cd dans les parties aériennes de *N. caerulea* est significativement plus élevée avec 5 % de biochar sur le sol A par rapport au sol témoin, alors que les concentrations en Cu, Ni, Pb et Zn sont significativement plus faibles (Figure 66 et Tableau 65 en **Annexes**). Sur le sol B, les amendements de biochar n'ont pas d'influence significative. Cependant, une tendance claire d'**augmentation de la concentration de Cd dans les parties aériennes avec les amendements croissants de biochar sur le sol B** est observée (Figure 66). Aucune différence n'est observée avec la concentration des métaux dans les racines pour les deux sols (Tableau 66 en **Annexes**). Les FT pour Cd et Zn sur les deux sols ne varient pas significativement avec l'ajout de biochar (Tableau 67 en **Annexes**), mais le FT pour Cd et Zn atteint son maximum pour l'amendement de 5% en masse sur chaque sol. Sur le sol B, le FT de Cd et Zn est corrélé positivement à la surface racinaire ($p < 0,05$).

La quantité totale de Cu, Ni, Pb et Zn exportée dans les parties aériennes de *N. caerulea* diminue significativement avec les ajouts de biochar sur le sol A (Tableau 68 en **Annexes**). En revanche, **l'export de Cd à partir du sol A est maximal à 5% de biochar**. Aucune variation significative n'est observée sur le sol B, mais **les quantités de Cd et Zn exportées dans la plante à partir du sol B sont également maximales à 5% de biochar**.

3.3.2 Expérience 2

Comme dans l'expérience 1, aucun effet significatif de la dose de biochar n'est observé sur la concentration en Cd et Zn dans les parties aériennes ou racinaires de *N. caerulea* dans la seconde expérience (Tableau 65 et Tableau 66 en **Annexes**). Le FT pour Cd (Tableau 67 en **Annexes**) et les quantités de Cd et Zn exportés (Tableau 68 en **Annexes**) ont cependant à nouveau maximaux avec l'amendement de 5% de biochar sur le sol B.

3.4 Prélèvement des nutriments

Les concentrations de Ca et Na dans les parties aériennes et racinaires de *L. perenne* diminuent généralement avec les doses croissantes de biochar sur les deux sols (Tableau 69 à Tableau 71 en **Annexes**). Au contraire, la concentration de K augmente sur le sol A ou demeure inchangée sur le sol B avec l'augmentation de la quantité de biochar. **La concentration de P dans les parties aériennes diminue sur le sol B** avec la quantité de biochar.

Aucune variation significative des teneurs en nutriments n'est observée dans les parties aériennes de *N. caerulea* (Tableau 72 en **Annexes**). La concentration de Na dans les racines augmente significativement avec le biochar sur le sol B dans l'expérience 1 (Tableau 73 en **Annexes**). Les concentrations de Cd et Zn dans les racines sont corrélées négativement à celles de Ca sur le sol B dans l'expérience 1 ($p < 0,01$).

3.5 Solutions de sol

Les concentrations de Cd, Pb et Zn dans la solution du sol diminuent en général lorsque la dose de biochar augmente, pour le sol A et le sol B (Figure 68). Le pH du sol augmente avec les doses croissantes de biochar pour les deux sols (Figure 69). La relation entre le pH et la dose de biochar est linéaire dans le cas du sol B ($r = 0,99$, $p < 0,01$). Concernant les ions majeurs en solution, les concentrations de Ca et Mg diminuent tandis que celle en K augmente avec les doses croissantes de biochar, pour les deux sols (Figure 69 et Tableau 74 en Annexes). Les concentrations en NO_3^- diminuent lorsque la dose de biochar augmente (Figure 69). La concentration en SO_4^{2-} ne diminue qu'avec 5% et 10% de biochar sur le sol B (Tableau 75 en Annexes). Les concentrations en C_{org} et P sont plus faibles avec 5% de biochar qu'avec les doses moins élevées, pour les deux sols (Tableau 75 en Annexes). Des corrélations positives ($p < 0,01$) sont trouvées entre Ca, Cd, Mg, Pb, Zn et NO_3^- sur chaque sol. Chacun de ces paramètres est corrélé négativement ($p < 0,01$) au pH de la solution.

3.6 Sol récupéré à la fin des expériences

Le pH du sol et la quantité de métaux extractible au CaCl_2 sont significativement influencés par la dose de biochar, la modalité de couvert végétal et la nature du sol (Tableau 76 en Annexes). Le pH de chaque sol est généralement plus élevé avec les doses importantes de biochar (Figure 67), sauf dans le cas du sol B avec 0,5 % de biochar. Une augmentation supplémentaire significative du pH est observée avec la présence de *L. perenne* et *N. caeruleus*. La quantité de métaux extractibles diminue généralement avec les doses croissantes de biochar (Figure 70). La quantité de Cd extractible est minimale à la suite de la croissance de *N. caeruleus* (effet significatif uniquement sur le sol A). Une augmentation des quantités extractibles de Na, K et Mg est observé avec les quantités croissantes de biochar sur les deux sols (Figure 71). Comparé au sol global moyen récupéré après la croissance de *N. caeruleus*, le sol récupéré dans la rhizosphère montre une quantité de Cd et Mg extractible plus faible (non significatif), alors que K, Na et Cu sont significativement plus extractibles (Figure 71 et Figure 72).

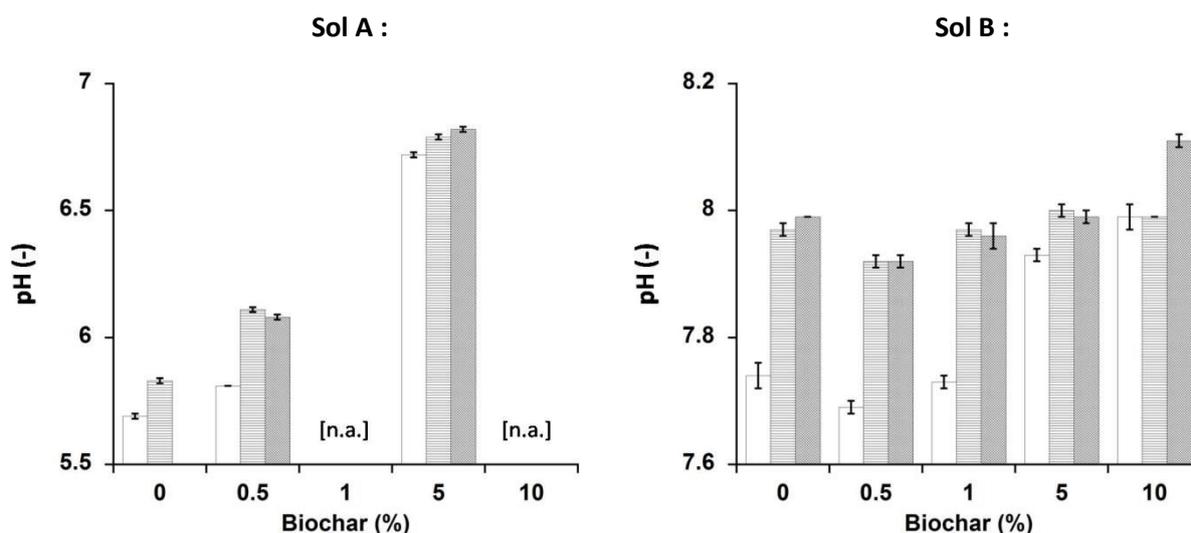


Figure 67 : Comparaison du pH des sols entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite), à la fin de l'expérience 1. Blanc : sol nu ; Gris clair : sol global sous couvert de *L. perenne*, Gris moyen : sol global sous couvert de *N. caeruleus*. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

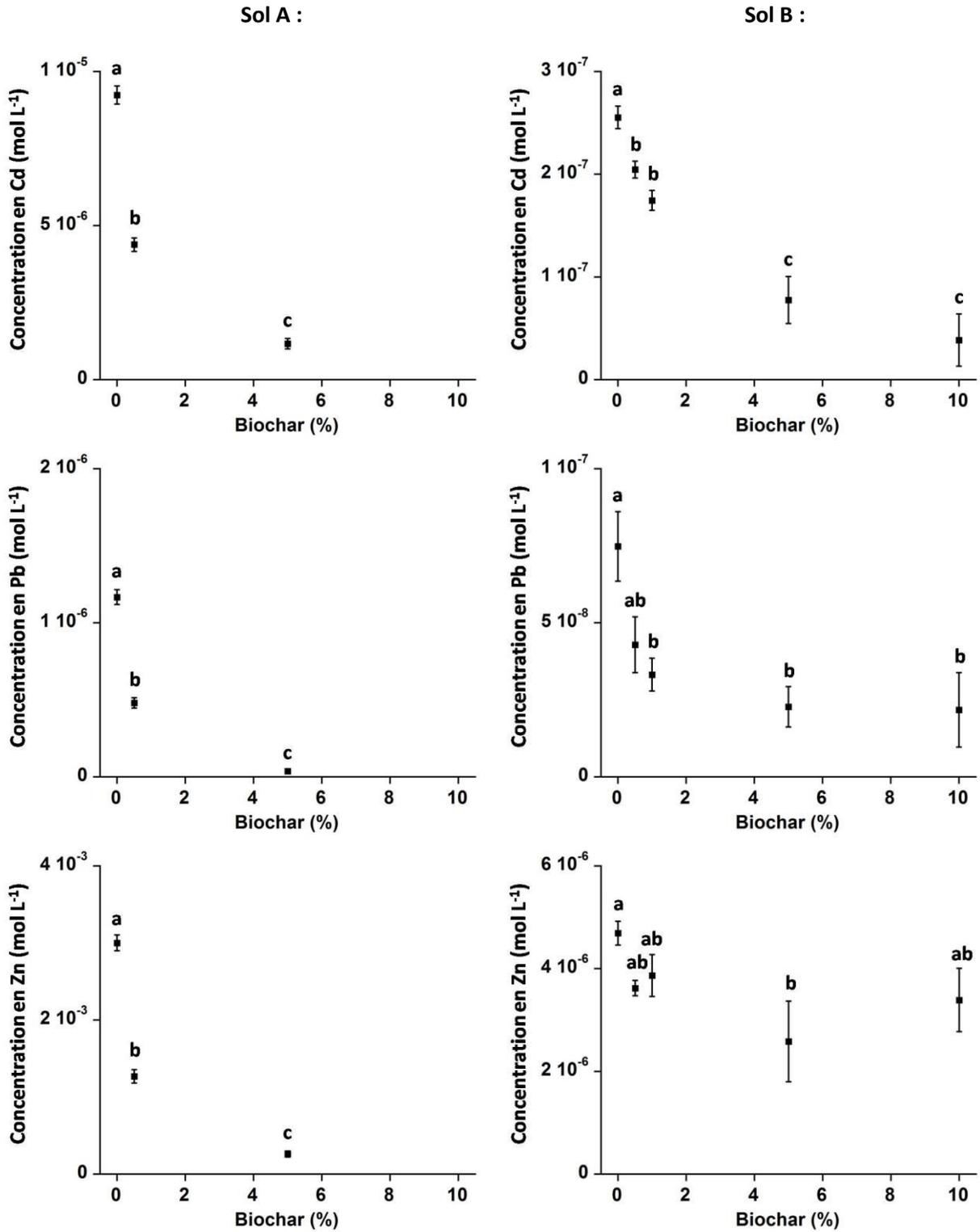


Figure 68 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans la solution du sol A (à gauche) et B (à droite). Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

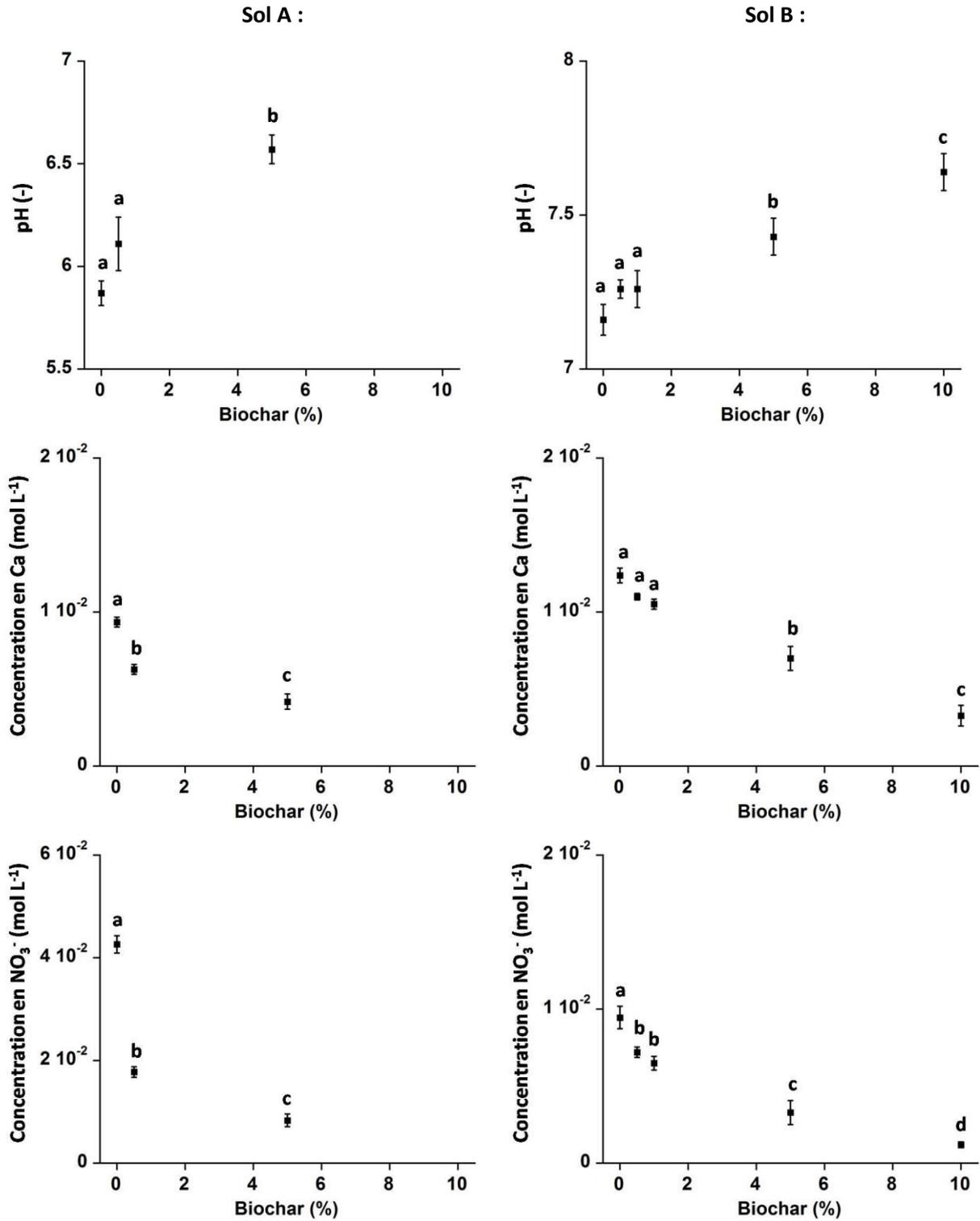


Figure 69 : Variation suivant la dose de biochar du pH (en haut) et des concentrations en Ca (au milieu) et NO₃⁻ (en bas) dans la solution du sol A (à gauche) et B (à droite). Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, p < 0,05).

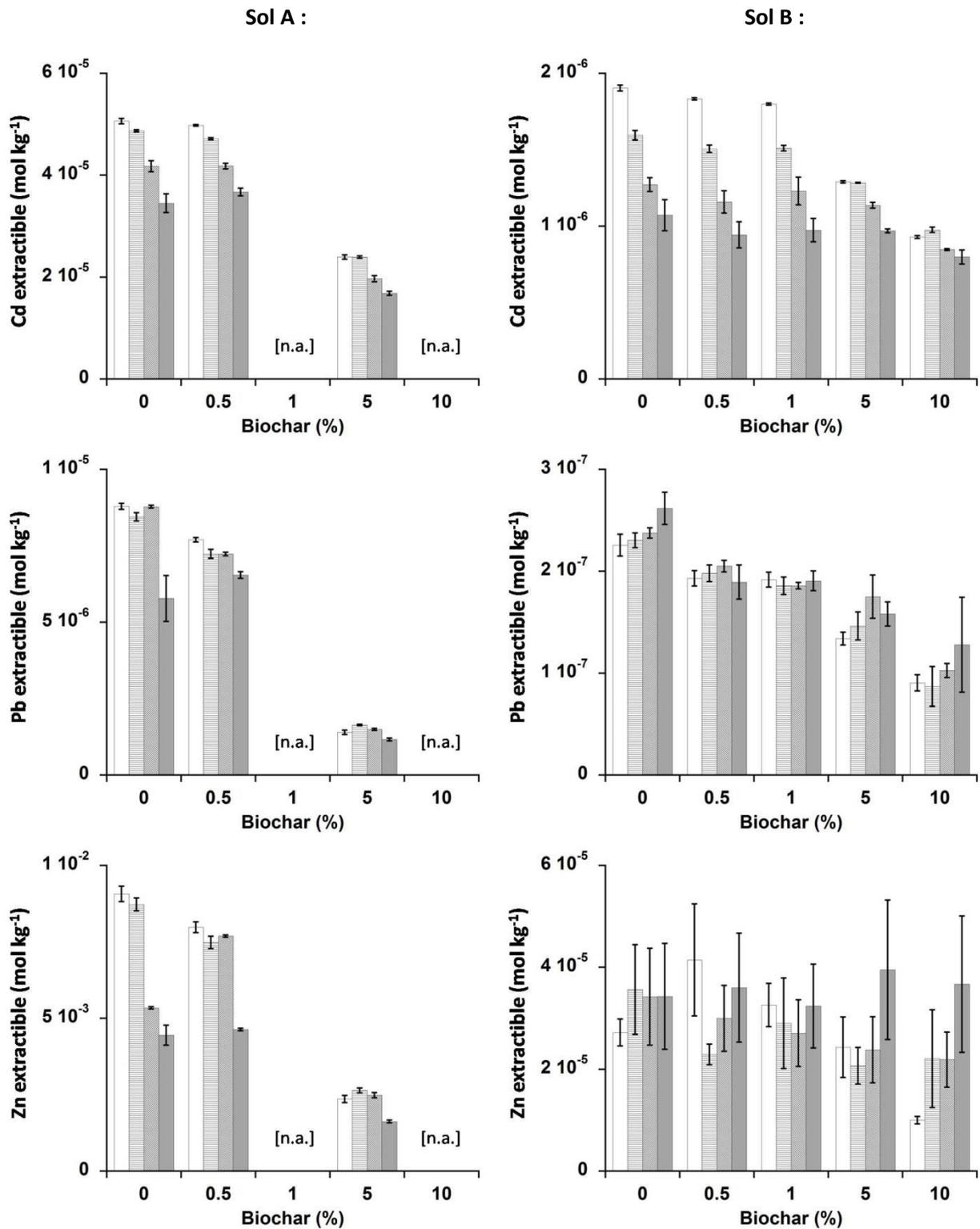


Figure 70 : Comparaison des quantités extractibles de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite), à la fin de l'expérience 1. Blanc : sol nu ; Gris clair : sol global sous couvert de *L. perenne* ; Gris moyen : sol global sous couvert de *N. caerulea* ; Gris foncé : sol de la rhizosphère de *N. caerulea*. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

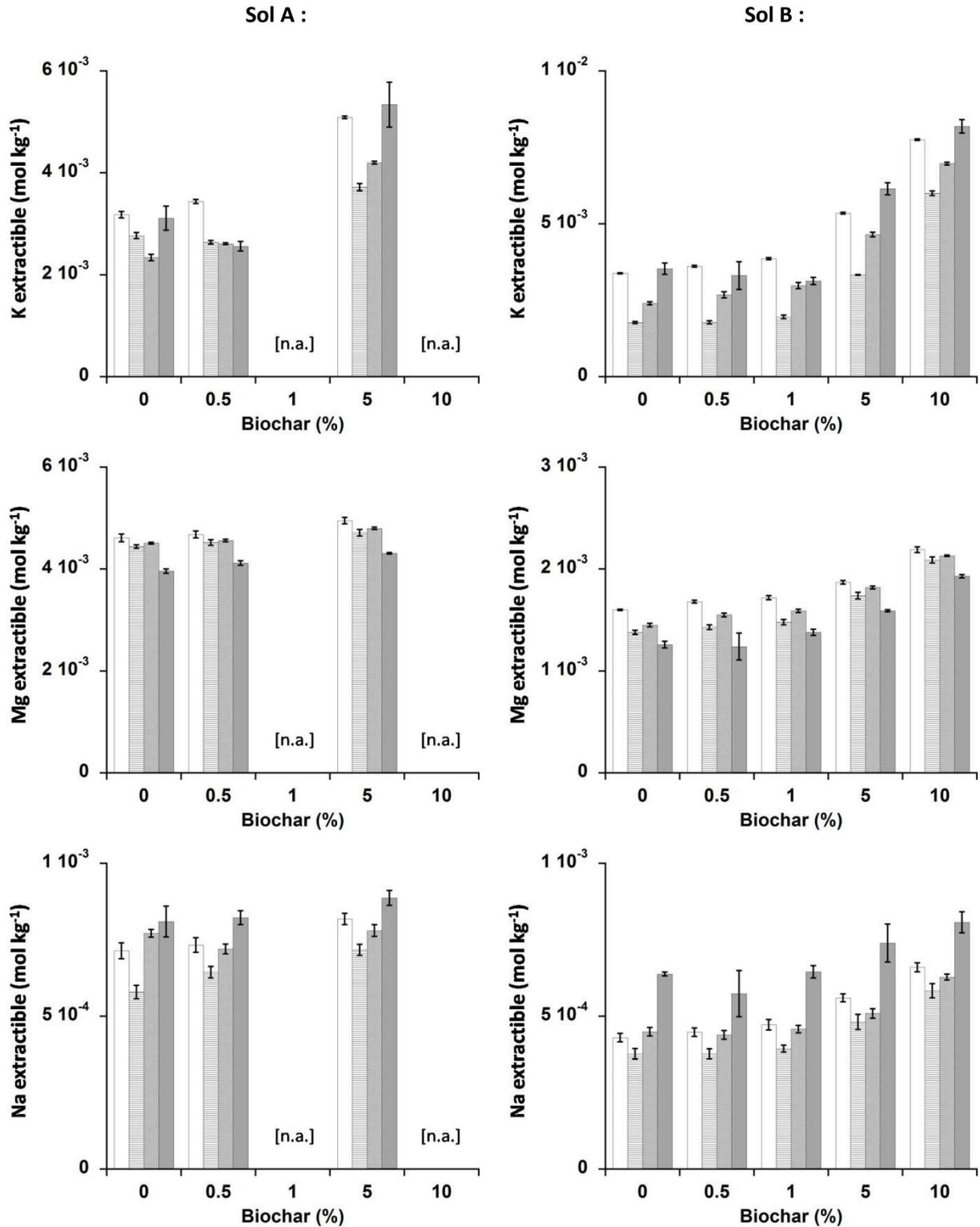


Figure 71 : Comparaison des quantités extractibles de K (en haut), Mg (au milieu) et Na (en bas) entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite), à la fin de l'expérience 1. Blanc : sol nu ; Gris clair : sol global sous couvert de *L. perenne* ; Gris moyen : sol global sous couvert de *N. caerulescens* ; Gris foncé : sol de la rhizosphère de *N. caerulescens*. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

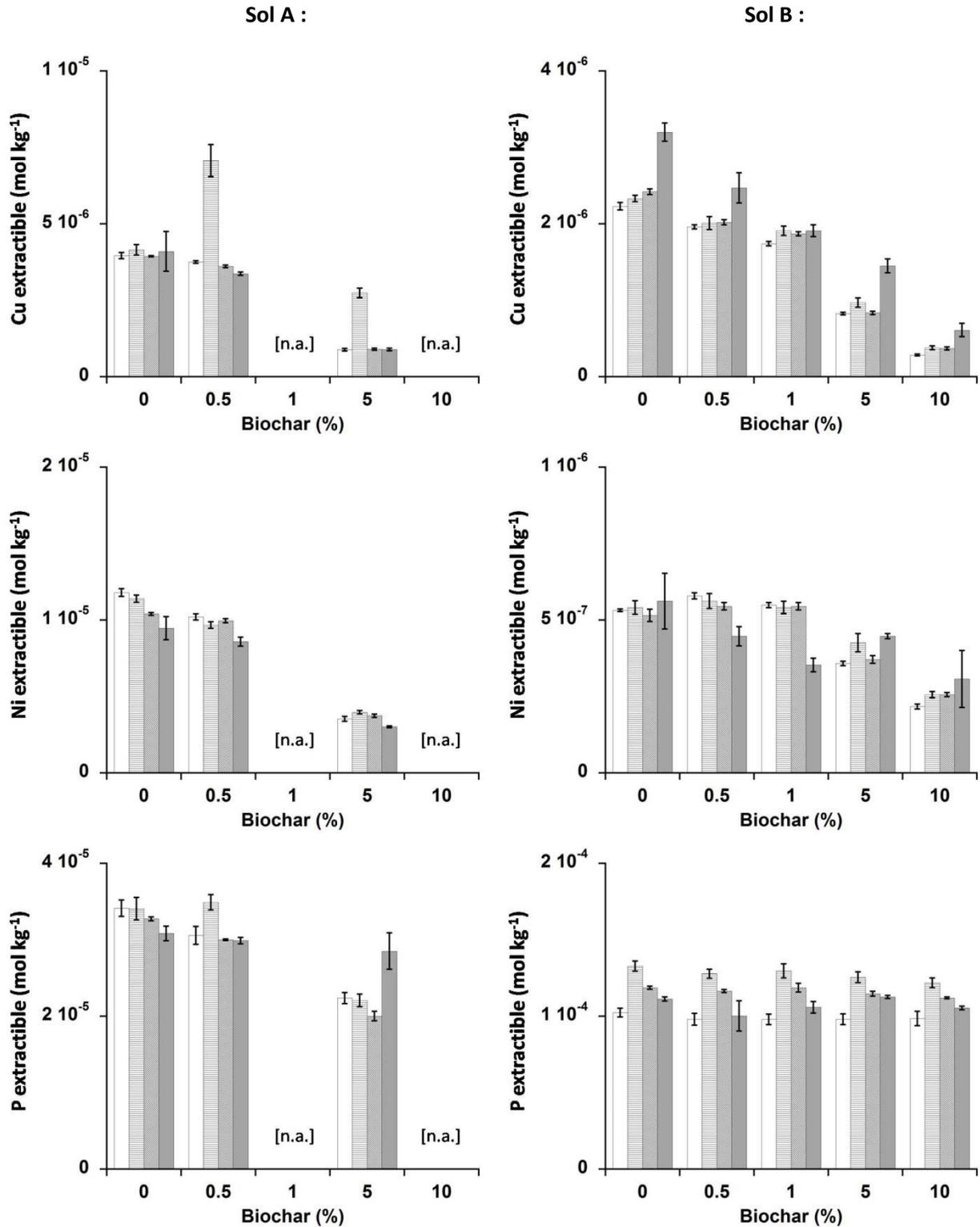


Figure 72 : Comparaison des quantités extractibles de Cu (en haut), Ni (au milieu) et P (en bas) entre modalité de couvert végétal suivant la dose de biochar, pour le sol A (à gauche) et B (à droite), à la fin de l'expérience 1. Blanc : sol nu ; Gris clair : sol global sous couvert de *L. perenne* ; Gris moyen : sol global sous couvert de *N. caerulescens* ; Gris foncé : sol de la rhizosphère de *N. caerulescens*. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard.

4 Discussion

Le biochar contrôle la croissance végétale et le prélèvement des métaux par la plante. Les résultats montrent un **contrôle indirect du biochar à travers l'immobilisation des métaux et des nutriments**. Deux plantes contrastées, *L. perenne* et *N. caerulescens*, ont répondu différemment aux amendements de biochar sur les sols contaminés. Avec la graminée, *L. perenne*, l'immobilisation des métaux favorise la croissance et diminue le prélèvement des métaux, mais la diminution des nutriments disponibles réduit la croissance. Avec la brassicacée, l'hyperaccumulateur de Cd et Zn *N. caerulescens*, l'immobilisation des métaux dans le sol n'a pas d'effet sur la croissance et affecte peu le transfert du métal vers la plante, mais le prélèvement de Cd, et dans une moindre mesure celui de Zn, sont pourtant augmentés.

4.1 Origine de l'immobilisation des métaux et des nutriments

L'immobilisation des métaux constatée est liée à l'augmentation du pH observée suite aux amendements de biochar. Ceci est confirmé par l'absence de différence d'extraction des métaux au DTPA, mesurée à un pH tamponné constant, qui s'oppose à la diminution des quantités extractibles au CaCl_2 , ajusté au pH du sol. Ces nouveaux résultats soulignent à nouveau l'importance de l'effet indirect du biochar sur la rétention des métaux dans les sols par augmentation du pH, suivant les mécanismes développés dans la **Partie B**. L'immobilisation de Ca s'explique par les mêmes mécanismes de rétention à la surface du biochar et des particules de sol que ceux décrits dans la **Partie B** pour les métaux. L'augmentation de la solubilité de K et Na serait par contre due à une relargage direct par le biochar. L'immobilisation de P est certainement causée par la précipitation de phosphate avec Ca (Xu *et al.* 2013). La diminution de NO_3^- a sans doute été causée par une augmentation de l'activité microbienne du sol suite à l'introduction du biochar dans les sols, conduisant à une organisation de l'azote minéral (Zheng *et al.* 2013).

Cette **diminution simultanée de la disponibilité des métaux et des nutriments** causée par les amendements de biochar a provoqué une réponse contrastée de la plante en termes de croissance et de prélèvement des métaux.

4.2 Croissance de la plante

Une diminution de la production aérienne de *L. perenne* a déjà été décrite à partir d'une certaine dose de biochar (Baronti *et al.* 2011). *L. perenne* est aussi la seule espèce associée à un effet globalement négatif du biochar dans la méta-analyse de Jeffery *et al.* (2011). Ici, le biochar a soit favorisé soit réduit la croissance de *L. perenne*, suivant la nature chimique du sol et la dose de biochar. Sur le sol acide, la production de biomasse a augmenté avec le biochar en raison d'une baisse de la phytotoxicité. Sur le sol alcalin, le biochar présent à faible dose a pu induire une augmentation de la production de biomasse similaire à celle observée pour le sol acide. Par contre, aux doses supérieures à 0,5%, la production de biomasse a effectivement diminué. Dans ces conditions alcalines, le biochar présent en faible concentration a pu diminuer significativement la quantité de métaux extractibles sans exercer d'effets négatifs importants sur la disponibilité des nutriments, ce qui a permis de favoriser la croissance de la plante. Lorsque la dose de biochar augmente, le biochar diminuerait considérablement la disponibilité des nutriments et donc affecterait de plus en plus négativement le développement de la plante. La teneur en P dans les

parties aériennes a diminué de 0,41 à 0,28 %, sous la limite de carence fixée à 0,35 % (Marschner 2012). La teneur en Ca a également diminué de 0,75 % à 0,50 % alors que la gamme de nutrition optimale est définie à 0,60 - 1,20 % (Marschner 2012), indiquant une possible carence en Ca. La décroissance très nette de NO_3^- en solution a pu aussi conduire à une carence en N.

Ainsi, le biochar exerce une **influence positive sur la croissance végétale, en diminuant la disponibilité des métaux**, et une **influence négative, en immobilisant certains nutriments**. Dans le sol acide, le premier effet a été prédominant en raison de la toxicité élevée du sol non amendé liée aux quantités importantes de métaux disponibles. Dans le sol alcalin, la diminution des nutriments disponible est devenue plus importante avec une dose croissante de biochar, conduisant au cas extrême d'une diminution de la croissance avec 10% de biochar par rapport au sol contaminé non amendé. Il y aurait donc une dose de biochar optimale, suivant la plante et le sol, pour laquelle le biochar exerce une influence positive maximale sur la croissance végétale.

La réponse de l'hyperaccumulateur *N. caerulescens* à des amendements de biochar a pour la première fois été testée. Contrairement à *L. perenne*, la production aérienne de l'hyperaccumulateur n'a pas été significativement affectée par l'ajout de biochar. Aucune diminution de Ca et P dans les parties aériennes n'a été observée. En revanche, la diminution du ratio massique entre parties aériennes et parties racinaire indique que **le biochar a induit un développement racinaire préférentiel**, ce qui pourrait traduire une **réponse de la plante à une diminution des nutriments accessibles**, en particulier N et P (Ericsson, 1995). D'une manière générale, la diminution des métaux et des nutriments disponibles par le biochar n'a cependant pas significativement affecté la croissance de l'hyperaccumulateur.

4.3 Prélèvement des métaux

Le prélèvement des métaux par *L. perenne* dans les parties aériennes et racinaires a significativement diminué avec le biochar comme une conséquence directe de la diminution de la disponibilité des métaux. En revanche, la réponse de l'hyperaccumulateur est différente. Ces travaux mettent en évidence que **le prélèvement des métaux par *N caerulescens* est augmenté grâce au biochar**. La concentration en Cd tend à devenir plus élevée avec 5 % de biochar sur les deux types de sol par rapport aux doses de biochar plus faibles. Une tendance similaire est observée avec Zn sur le sol alcalin.

L'**augmentation de l'hyperaccumulation** par le biochar est due à un **épuisement des cations majeurs dans la solution du sol**. Un effet bénéfique de l'augmentation de pH sur l'hyperaccumulation de Ni par *Alyssum murale* a déjà été observée auparavant et a été partiellement expliquée par une diminution de la compétition entre Ni et d'autres cations vis-à-vis du prélèvement (Li *et al.* 2003). Ici, l'immobilisation de Ca a pu diminuer la compétition avec les métaux pour le prélèvement racinaire. Il a été suggéré que la diminution des cations majeurs en solution provoque une augmentation de la négativité du potentiel électrique à la membrane plasmique des cellules racinaires, qui conduirait à une augmentation de l'activité des autres cations à proximité de la membrane (Wang *et al.* 2011). La diminution de la concentration en Ca dans la solution du sol causerait ainsi une augmentation de l'activité de Cd et Zn à la membrane, même si leur concentration dans la solution du sol globale diminue. Ceci expliquerait une augmentation du transfert du métal vers l'intérieur des cellules racinaires grâce à des transporteurs à haute affinité (Milner et Kochian 2008; Verbruggen *et al.* 2009).

Le calcul de l'activité des éléments localisée à la membrane plasmique à partir des résultats présentés ci-dessus a été effectué grâce au logiciel libre SGCS (Kopittke *et al.* 2013). Le calcul indique que le potentiel électrique de la membrane augmente avec les doses croissantes de biochar dans le sol (Tableau 77 en **Annexes**). Ceci confirme une diminution beaucoup plus faible de l'activité de Cd à la membrane par rapport à celle attendue en observant la diminution de sa concentration globale dans la solution du sol. L'activité de Zn à la membrane diminue également moins brutalement par rapport à sa concentration en solution sur le sol acide avec les amendements croissants de biochar. L'activité de Zn à la membrane ne diminue pas avec les doses croissantes de biochar sur le sol alcalin, et augmente même à la dose maximale de 10% de biochar.

Cette interprétation ne semble pas convenir aux résultats observés pour *L. perenne*. D'après ce raisonnement, le transfert du métal vers les racines de *L. perenne* sur le sol alcalin devrait rester stable voire augmenter avec les doses croissantes de biochar. Le contraire est pourtant observé. Le prélèvement des métaux Cd, Cu, Ni, Pb et Zn par *L. perenne* est en fait proportionnel à la concentration mesurée en solution, et non à la concentration localisée au niveau de la membrane plasmique des cellules racinaires. Ceci suggère que, contrairement à la plante hyperaccumulatrice, *L. perenne* n'accumule pas les métaux à travers une voie symplasmique, mais conserve les **métaux dans l'apoplasme**. Ceci conduirait à une tolérance de la plante vis-à-vis des métaux toxiques et expliquerait pourquoi cette espèce est, avec *N. caerulescens*, la seule à pouvoir survivre sur le sol contaminé acide par rapport à d'autres espèces (Sterckeman *et al.* 2005). Cependant, l'augmentation de la concentration de Cd dans les racines de *L. perenne* prélevées dans le sol acide avec les doses croissantes de biochar ne corrobore pas cette hypothèse. Il semblerait que le biochar augmente alors la capacité de sorption de Cd dans l'apoplasme sur le sol acide. Cet effet pourrait être dû à l'augmentation du pH, comme cela a déjà été observé pour Cu (Chaignon *et al.* 2002, 2009; Bravin *et al.* 2009), à une modification de la composition des parois cellulaires et donc de la capacité de sorption (Sterckeman *et al.* 2011) ou un changement de la spéciation de Cd. Des travaux supplémentaires sont visiblement requis pour pouvoir confirmer cette hypothèse d'une sorption des métaux dans les parois cellulaires de *L. perenne*.

L'augmentation de la concentration en Cd dans l'hyperaccumulateur pourrait être également due à une augmentation de la **surface racinaire**, comme le suggère la correspondance du maximum atteint par la quantité de Cd dans les parties aériennes et les facteurs de translocation de Cd et Zn avec la valeur maximale atteinte par la surface racinaire. Une augmentation de la disponibilité des métaux au contact des racines induite par le biochar est exclue d'après les résultats. Mais le biochar pourrait aussi avoir eu une **influence directe sur la physiologie de la plante**, comme le suggère les variations des facteurs de translocation avec la dose de biochar. Les mécanismes d'hormèse et de modification de la résistance au stress ou aux maladies décrits dans le **Chapitre A-1** devraient être examinés à l'avenir pour évaluer dans quelle mesure ils pourraient affecter le prélèvement des métaux. D'autres hypothèses peuvent être suggérées pour expliquer l'augmentation de l'hyperaccumulation avec l'augmentation du pH observée, en lien avec le C_{org} dissous ou la disponibilité de NO_3^- . En effet, une augmentation des ligands organiques en solution a été évoquée pour interpréter l'effet d'une augmentation du pH sur le prélèvement de Ni (Kukier et Chaney 2004). Une augmentation de NO_3^- en solution a également conduit à une augmentation simultanée du pH et de l'expression du transporteur membranaire IRT1 pour *Arabidopsis* (Hu *et al.* 2013). Mais aucune de ces deux hypothèses ne permet d'interpréter les présents travaux, puisque le C_{org} dissous est généralement

piégé par le biochar et que la concentration en NO_3^- diminue en solution avec les apports de biochar au lieu d'augmenter.

4.4 Implications pour la remédiation des sols

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que le biochar représente un amendement d'intérêt pour l'amélioration des techniques de remédiation *in situ* de sols acides ou alcalins contaminés par des métaux. Une dose de biochar comprise entre 1% et 5% semble appropriée pour des stratégies de **phytostabilisation** afin d'obtenir un compromis satisfaisant entre la production de biomasse par les graminées, la faible exportation des métaux dans les parties aériennes et la diminution des quantités de métaux lixiviables. La **phytoextraction de Cd** par l'hyperaccumulateur *N. caerulescens* pourrait être augmentée de 20 à 30% avec le biochar, conduisant à une réduction de 10% de la quantité totale de Cd présent dans le sol acide ou alcalin en moins de trois mois de culture. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une dose de 5% en masse de biochar, soit environ 150 t ha^{-1} . L'application directe d'une telle quantité de biochar pourrait être associée à des coûts économiques élevés. L'augmentation des services écosystémiques rendus par le sol, *e.g.* le stockage de C, devrait donc être soigneusement intégrée dans le bilan.

Ces résultats suggèrent que le biochar agit principalement sur le système sol-plante en augmentant le pH, conduisant à une immobilisation de cations majeurs et des métaux responsable des modifications du prélèvement des métaux par les plantes. Une acidification progressive du sol amendé pourrait donc progressivement diminuer l'efficacité du biochar (Houben *et al.* 2013a). Les effets à long-terme du biochar sur l'immobilisation des éléments dans le sol devraient donc être évalués avant de mettre en place à grande échelle des stratégies de phytostabilisation ou de phytoextraction assistées par le biochar.

5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'identifier différentes interactions entre le sol, la plante et le biochar susceptibles d'exercer des **effets potentiellement antagonistes sur la croissance de la plante et le prélèvement des métaux** (Figure 73). La réponse de la plante dépend ainsi de la dose de biochar apportée, des propriétés du sol et de l'espèce considérée.

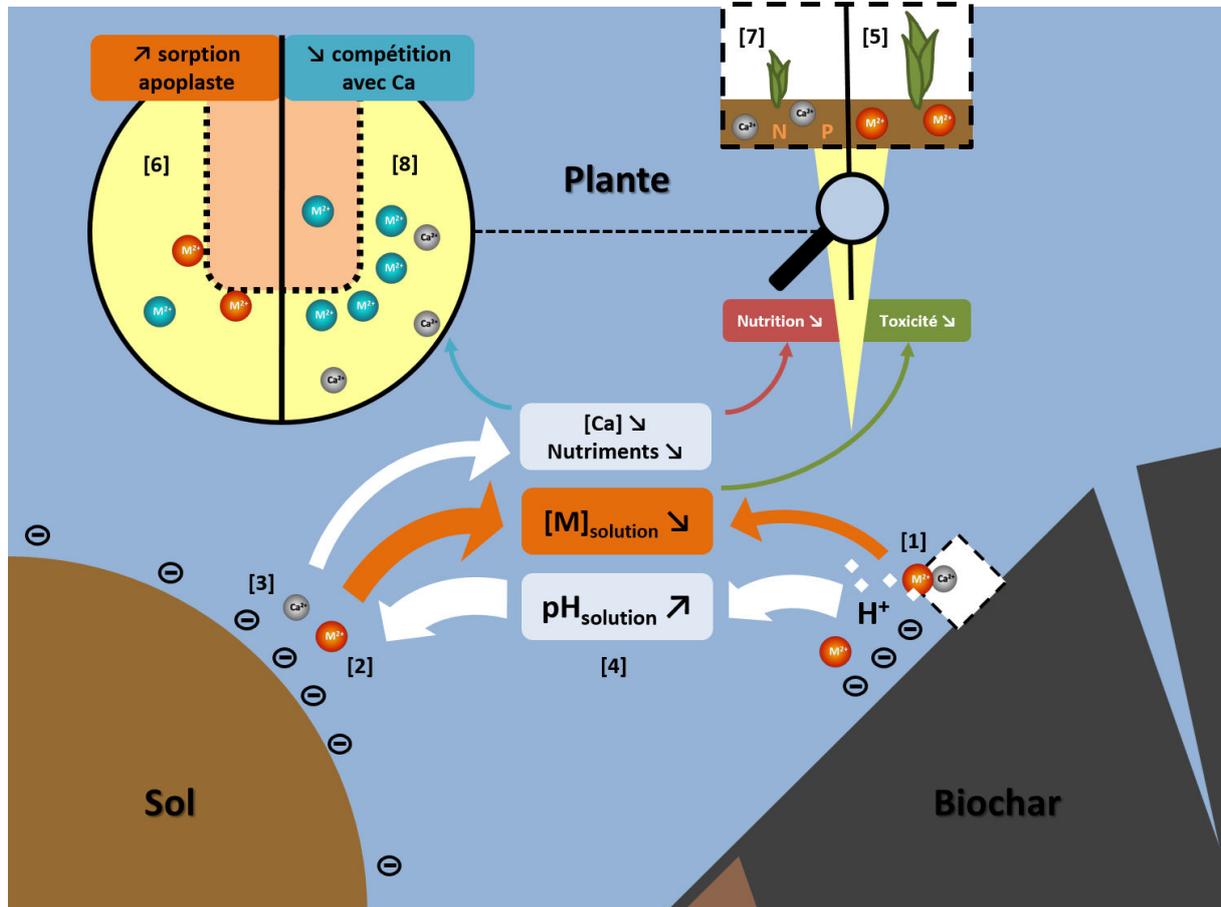


Figure 73 : Mécanismes d'interactions chimiques entre le sol, le biochar et la plante, conduisant à des effets favorables ou défavorables à la croissance végétale et au prélèvement des métaux

Le biochar contrôle la croissance des plantes et le transfert des métaux vers la plante en **diminuant la disponibilité des métaux** [1,2] mais également en **diminuant celle de certains éléments majeurs** et de nutriments nécessaires à la plante. Cet effet est principalement associé à une modification indirecte de la mobilité des éléments dans les sols suite à l'augmentation du pH du sol [4] (**Partie B**).

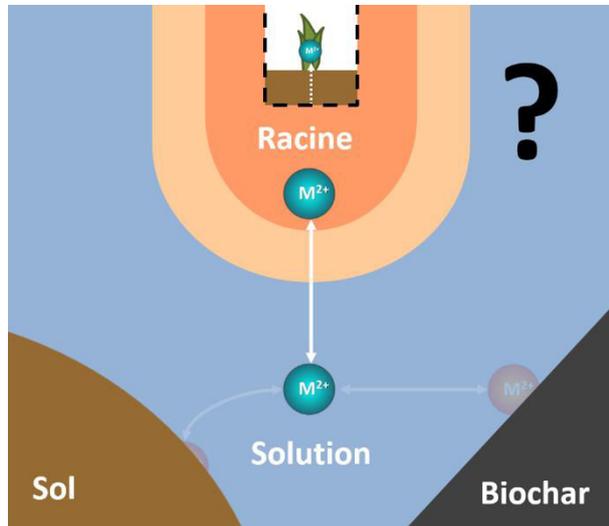
Une plante non accumulatrice comme *L. perenne* bénéficie grandement d'une diminution de la toxicité du sol associée à la diminution du prélèvement des métaux [5, 6]. Toutefois, sa croissance peut être limitée par un déficit en nutriments, *e.g.* N, P et Ca, sur des sols peu pourvus [7]. Au contraire, une plante hyperaccumulatrice comme *N. caerulescens* répond à l'immobilisation des cations majeurs dans le sol générée par le biochar par une augmentation du transfert de certains métaux par voie symplasmique [8].

L'incertitude persiste sur les effets à long-terme du biochar dans ces sols et sur les raisons d'un changement de comportement de la plante. Aussi, les chapitres suivants sont consacrés à :

- *l'influence spécifique du biochar apporté à forte dose (5%) sur le développement racinaire, sur les mêmes sols contaminés et dans les mêmes conditions de culture (**Chapitre C-2**) ;*
- *la diminution de la phytotoxicité du sol amendé provoquée par la diminution du prélèvement de métaux (**Chapitre C-3**) ;*
- *la mise en œuvre pratique d'une stratégie de phytoextraction assistée par le biochar grâce à un suivi lysimétrique sur plusieurs mois (**Chapitre C-4**).*

Chapitre C-2 : Modification du développement racinaire en présence de biochar

1 Introduction



La croissance et le prélèvement des métaux par la plante sont affectés par l'immobilisation des métaux et des nutriments provoquée par le biochar (**Chapitre C-1**).

La surface racinaire de l'hyperaccumulateur *N. caerulescens* semble répondre positivement à l'apport de biochar.

Aussi, **le biochar pourrait par son effet sur le développement des racines modifier indirectement les transferts sol-plante de métaux.**

Les travaux concernant l'influence du biochar sur le développement racinaire des plantes poussant sur des sols contaminés par des métaux sont quasi inexistantes et fournissent des données contradictoires (Brennan *et al.* 2014). Ainsi, il existerait un lien direct entre la diminution de la disponibilité du Cu et le meilleur développement racinaire de *Z. mays* en présence de biochar (Brennan *et al.* 2014). Par ailleurs, l'évitement des zones amendées au biochar dans un sol contaminé par As par les racines de *S. lycopersicum* a été interprété comme un développement préférentiel vers les zones mieux pourvues en nutriments (Beesley *et al.* 2013). A l'inverse, le développement préférentiel des racines vers le biochar a été observé dans un sol non contaminé en lien avec une meilleure disponibilité des nutriments (Prendergast-Miller *et al.* 2014). L'influence du biochar sur le développement racinaire dans un sol contaminé et sur le prélèvement des métaux reste à clarifier.

L'augmentation de la surface racinaire est-elle spécifique à un type de système sol-plante-biochar ? Existe-t-il un tropisme des racines vers les zones de sols contaminés contenant du biochar ? Quel est le lien entre surface racinaire développée et prélèvement des métaux ? Des variations des propriétés du sol localisées au niveau des racines peuvent-elles être un facteur d'explication ?

Des **essais en mini-rhizotrons puis en rhizotrons** ont été conduits afin de suivre le développement des racines sur des profils de sols amendés. L'amendement a été apporté soit de manière homogène, soit de manière hétérogène pour révéler un **éventuel tropisme racinaire**. La visualisation du pH au niveau des racines a aussi été recherchée pour tester un éventuel impact du biochar sur la disponibilité des métaux dans la rhizosphère. Les plantes testées correspondent à celles du **Chapitre C-1**, c'est-à-dire l'espèce non accumulatrice *L. perenne* et l'hyperaccumulateur *N. caerulescens*, ainsi qu'à l'espèce non hyperaccumulatrice *Z. mays*, qui a été choisie pour sa croissance rapide et l'épaisseur de ses racines.

2 Matériel et méthodes

2.1 Croissance en mini-rhizotrons

2.1.1 Essai N°1

Des essais de croissance du maïs (*Zea mays*) ont été réalisés en mini-rhizotrons (Figure 76). Des **boîtes de Pétri carré** (12 x 12 cm, 1 à 2 cm d'épaisseur) en plastique transparent ont été remplies d'environ 200 g de sol B amendé au biochar 1. Les modalités suivantes ont été préparées (Figure 54, Tableau 21) :

- **Profil « 2 bandes »** : la boîte est divisée en 2 zones équivalentes comportant soit du sol B pur, soit du sol B amendé à 10% de biochar 1,
- **Profil « centré 10% »** : la boîte est divisée en 3 zones avec un noyau de biochar 1 pur auréolé d'une couronne de sol B amendé à 10% de biochar 1, elle-même entourée de sol B sans biochar.

Trois graines ont été introduites dans chaque boîte. Les boîtes ont été inclinées avec un angle de 30-40° pour favoriser le développement préférentiel des racines contre la paroi. Des photographies des deux mini-rhizotrons ont été prises au bout de 2 semaines de croissance. Chacune des 6 plantes a été récoltée avec l'intégralité de son système racinaire, puis des analyses morphologiques des racines ont été réalisées avec le logiciel Winrhizo (voir [Chapitre A-2](#)).

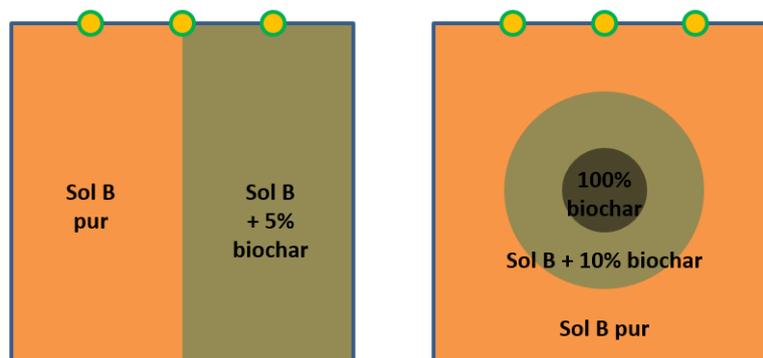


Figure 74 : Schéma des deux mini-rhizotrons de l'essai N°1

2.1.2 Essai N°2

Un deuxième essai en mini-rhizotrons (Figure 76) a été réalisé avec *Z. mays*, *L. perenne*, *N. caerulea* et *C. sativa* avec également 3 graines par boîte et 1 ou 2 réplicats, suivant les modalités suivantes (Figure 75, Tableau 21):

- **Profil « 3 bandes »** : la boîte est divisée en 3 zones équivalentes comportant du sol B pur amendé respectivement à 0%, 0,5% ou 5% de biochar 1,
- **Profil « centré 5% »** : la boîte est divisée en 3 zones avec un noyau de biochar 1 pur auréolé d'une couronne de sol B amendé à 5% de biochar 1, elle-même entourée de sol B sans biochar.
- **Profil « 5 patches »** : la boîte contient du sol B pur et 5 zones circulaires contenant du sol B amendé à 5% de biochar 1.

Des scans réguliers des boîtes sur un scanner Epson 10000 XL ont permis de suivre le développement racinaire des différentes plantes. Les plantes ont été récoltées à différentes périodes suivant l'espèce (Tableau 21). A la récolte, les racines de chaque zone distincte ont été prélevées séparément, rincées à l'eau et scannées pour analyse de la morphologie racinaire.

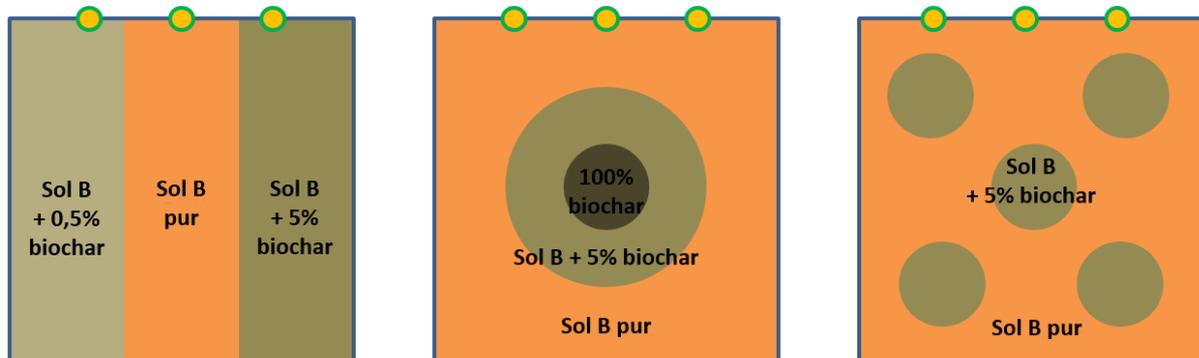


Figure 75 : Configuration des mini-rhizotrons de l'essai N°2



Figure 76 : Mini-rhizotrons de l'essai N°1 (à gauche) et N°2 (à droite). Les boîtes étaient normalement recouvertes de papier aluminium pour conserver les racines à l'obscurité.

Tableau 21 : Récapitulatif des essais menés en mini-rhizotrons pour chaque configuration de boîte et espèce végétale. Le premier chiffre indique le nombre de répliquats de boîte. Les durées indiquées correspondent à la durée de croissance.

Profil	Mélange terre-biochar	<i>C. sativa</i>	<i>N. caerulea</i>	<i>Z. mays</i>	<i>L. perenne</i>
1) "2 bandes"	Sol B – 0% Sol B - 10%			1x 2 sem.	
2) "Centré 10%"	Sol B – 0% Sol B - 10%			1x 2 sem.	
3) "3 bandes"	Sol B – 0% Sol B – 0,5% Sol B - 5%	1 x 8 sem.	1 x 14 sem.	1 x 8 sem.	2 x 2,5 sem.
4) "Centré 5%"	Sol B – 0% Sol B - 5%		2 x 14 sem.		
5) "5 patches"	Sol B – 0% Sol B - 5%	1 x 8 sem.	1 x 10 sem. 1 x 14 sem.		

2.2 Croissance en rhizotrons

A la suite des essais en mini-rhizotrons, des expériences ont été réalisées en rhizotrons afin d'évaluer l'influence d'amendement à 5% en masse du biochar 1 dans les sols A et B sur la croissance racinaire.

2.2.1 Préparation des rhizotrons

Des rhizotrons de taille 24 x 30 x 8 cm ont été utilisés pour accueillir dans leur partie supérieure une **quantité de sol d'environ 2 kg**. La partie inférieure des rhizotrons a été comblée par des flacons en polypropylène surmontée d'une plaque en plastique perforée à différents endroits puis d'une membrane à maille fine, l'ensemble permettant le drainage du sol tout en retenant les particules fines et les éventuelles racines.

Lors du remplissage des rhizotrons, **deux types de configuration** ont été retenues :

- **Profil homogène (H)** : une seule modalité de sol est présente par boîte, soit le sol B pur, soit le sol B en présence de 5% de biochar.
- **Profil en damier (D)** : deux modalités de sols sont présentes par boîte, à savoir le sol A pur et le sol A en présence de 5% de biochar ou le sol B pur et le sol B en présence de 5% de biochar. Dans chaque boîte, les zones sans et avec biochar sont séparées suivant la configuration d'un damier à **8 cases** (de dimension 55x55x77mm) pour identifier un **éventuel tropisme des racines vers les zones à 0% ou 5%** une fois arrivées à mi-chemin du profil. Les 8 carrés ainsi délimités sont identifiés par les lettres A, B, C, D, E, F, G et H en balayant le profil de gauche à droite et de haut en bas (Figure 77). Le choix de multiplier les zones amendées et non amendées dans chaque boîte correspond à une volonté de maximiser le potentiel de tropisme des racines à chaque interface.

Les mélanges sol et biochar sont préparés et homogénéisés manuellement pendant 10 min. Dans chaque cas, des zones de taille équivalente sont délimitées à l'intérieur de chaque profil et serviront de référence pour les analyses d'échantillons végétaux et de sol (Figure 77).

Trois **espèces végétales** (*Z. mays*, *N. caerulea* et *L. perenne*) sont testées pour les profils en damiers et deux pour les profils homogènes (*Z. mays* et *N. caerulea*). Les essais sont réalisés en triplicats pour les profils homogènes et en duplicats pour les profils en damier. Pour tenir compte des différences de densité apparente des sols avec et sans biochar et afin de respecter un volume identique de sol dans toutes les boîtes, les ajustements suivants de masse sont réalisés :

- **Profil H-0%** : 2100 g de sol B
- **Profil H-5%** : 1900 g de sol B amendé à 5% de biochar
- **Profil D-0% ou D-5%** : 1050 g de sol A ou B + 950 g du même sol amendé à 5% de biochar

Les rhizotrons sont remplis horizontalement avec du sol sec tamisé à 2 mm. Pour les profils en damier, les 8 cases sont remplies en parallèle en étant séparées par une grille en plastique que l'on retire une fois le profil rempli. La surface est ensuite lissée pour obtenir un contact parfait avec la vitre sur laquelle vont se développer les racines. La même procédure de remplissage est retenue pour les profils homogènes, ce qui permet de vérifier que la division en 8 cases n'a pas introduit d'artéfacts dans le développement racinaire. La surface des rhizotrons destinée à l'observation du

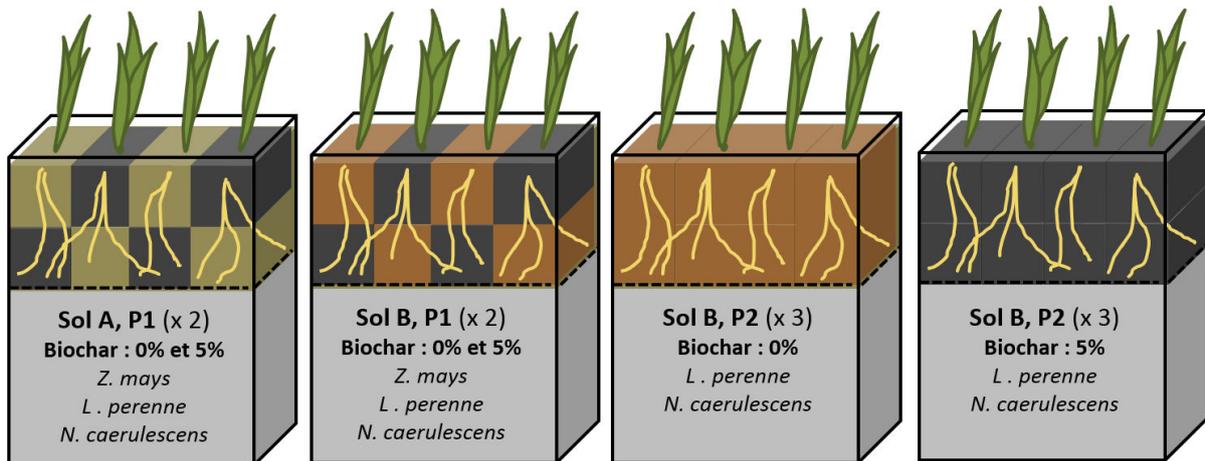
développement racinaire est recouverte d'une vitre en verre extra-blanc OPTIWHITE™, fixée par deux bandes magnétiques latérales et consolidées par des bandes de scotch de sécurité.

2.2.2 Installation des rhizotrons

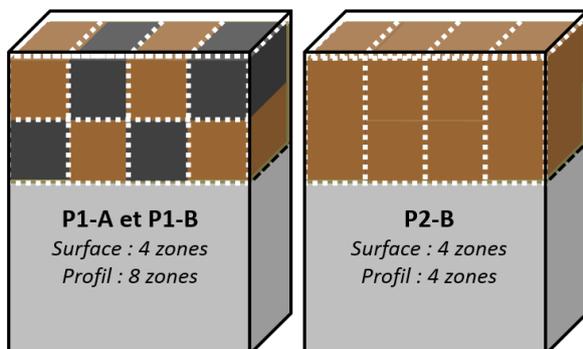
Les rhizotrons une fois remplis de sol sec sont humidifiés par **arrosage vertical** à 90% de la capacité au champ respective (pour les profils en damiers, la capacité au champ est définie comme la moyenne de celle du sol sans biochar et celle du sol avec biochar). Des apports successifs sont nécessaires pour atteindre cette humidité, mesurée grâce à la masse totale du rhizotron.

Les rhizotrons sont disposés en chambre de culture suivant un plan randomisé par bloc, avec trois blocs pour les profils homogènes et deux blocs pour les profils en damiers correspondant aux groupes d'une même répétition. Ils sont installés avec un angle de 45° sur des supports triangulaires (Figure 77). La face vitrée est plaquée contre la paroi du support ce qui permet le développement préférentiel des racines contre la vitre. Les rhizotrons sont laissés à incuber dans l'obscurité pendant deux semaines, la surface du sol étant recouverte de feuilles d'aluminium.

a) Rhizotrons en profils "damier" pour le sol A et B ou en profils homogènes pour le sol B :



b) Désignation des zones A, B, C, D, E, F, G et H :



c) Support incliné à 45° :

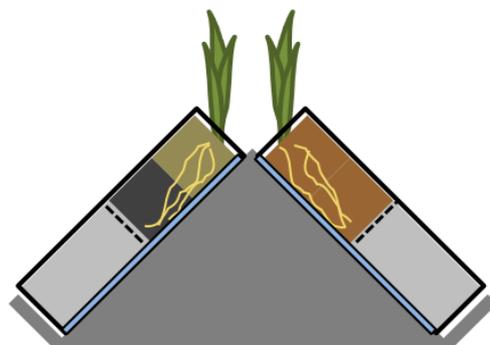


Figure 77 : Schémas des dispositifs en rhizotrons, en profils hétérogènes avec le sol A ou le sol B et en profils homogènes avec le sol B. Les zones claires dans les profils correspondent au sol non amendé et les zones grises au sol amendé à 5% de biochar.

2.2.3 Conditions de croissance

N. caerulescens est semé après deux semaines d'incubation, à raison de 3 graines à la surface des zones A, B, C ou D. Après quatre semaines, des pousses en excès sont retirées ou transplantées de manière à conserver 1 individu par zone pour chaque rhizotron. *L. perenne* est semé après 6 semaines à raison de 9 graines par zone. *Z. mays* est pré-germé pendant 60 h sur du papier filtre en boîte de Pétri, puis repiqué à raison d'un individu par zone.

Un arrosage quotidien est réalisé pour réajuster les rhizotrons à une humidité correspondant à 85% de la capacité au champ. Des bandes de parafilm sont appliquées au-dessus de la surface supérieure des rhizotrons et perforées pour laisser passer les plantules. Un **scan de la face vitrée** de chaque rhizotron est réalisé en positionnant les rhizotrons à l'horizontal directement sur un scanner Epson Perfection V750 PRO (résolution 400 ou 800 dpi). Les vitres sont préalablement retirées et leur surface interne nettoyée avec un chiffon puis remises en place avant le scan. Les essais sont réalisés en chambre de culture (photopériode de 16h : 50% d'humidité de l'air et 23°C ; nuit : 85 % d'humidité d'air et 15°C) (Figure 78).

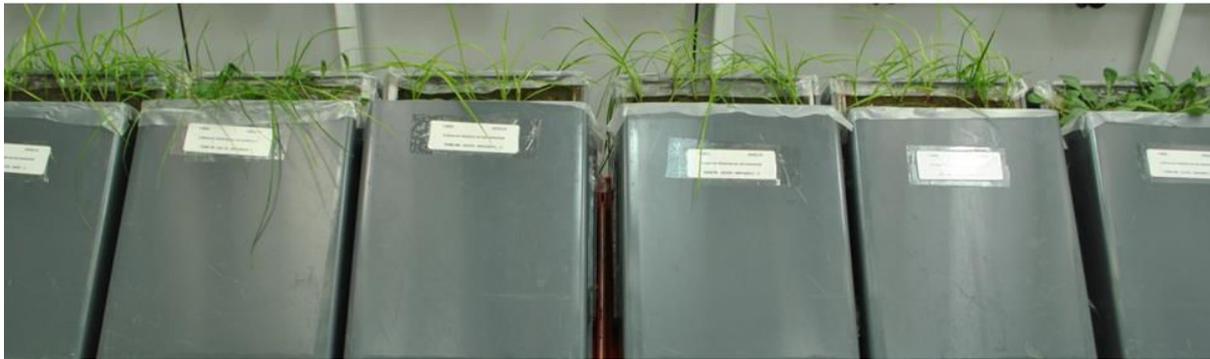


Figure 78 : Photographie des rhizotrons installés en chambre de culture un jour avant la récolte de *L. perenne*

2.2.4 Récolte et analyses

Après 17 jours de croissance pour *Z. mays*, 9 semaines pour *N. caerulescens* et 6 semaines pour *L. perenne*, les mesures suivantes sont réalisées :

- *Z. mays* : la longueur de la plus grande feuille de chaque individu,
- *N. caerulescens* : le nombre de feuilles par individu ainsi que la surface foliaire par zone,
- *L. perenne* : le nombre d'individus présents par zone.

Les **parties aériennes** des plantes sont récoltées à la surface de chacune des quatre zones A, B, C ou D de chaque rhizotron. Les biomasses aériennes sont pesées fraîches et séchées à 55°C pendant 72h avant d'être broyées. Les rhizotrons sont ouverts horizontalement en retirant la plaque vitrée et les **parties racinaires** sont récupérées par tamisage du sol à 2 mm. Celles-ci sont soit regroupées dans les quatre zones correspondant aux carrés A et E, B et F, C et G et D et H (profils homogènes), soit distinctement dans les huit carrés A, B, C, D, E, F, G et H (profils en damiers). Des **échantillons de sol** sont également récupérés, suivant ces mêmes zones, sur une épaisseur de 5 mm environ depuis la surface en contact avec la plaque vitrée. Les biomasses racinaires sont rincées dans plusieurs bains d'eau successifs afin de retirer les particules de sol et de biochar adhérentes. Les racines sont scannées et leur morphologie est analysée par le logiciel Winrhizo. Elles sont passées aux ultrasons

pendant 15 min avant d'être à nouveau rincées sur un tamis. Les racines sont mises à sécher à l'étuve à 55°C pendant 72h, pesées et broyées.

Les échantillons de biomasses racinaires et aériennes sont minéralisés selon le protocole standard DigiPrep en regroupant certaines zones au sein d'un même échantillon dans pour obtenir suffisamment de poudre à analyser. La teneur en éléments majeurs et mineurs présents est mesurée par analyse des minéralisats à l'ICP-AES (voir **Chapitre A-2**).

2.2.5 Limitations expérimentales

Les possibles limitations expérimentales suivantes sont à considérer avant d'examiner les résultats :

- Il existe un **effet de bordure** dans chaque rhizotron dans la mesure où des racines se retrouvaient systématiquement sur les deux parois latérales. La densité racinaire mesurée dans les carrés A et D mais surtout E et H est donc légèrement surestimée par rapport à celle des carrés B, C, F, G. Dans le cas des profils en damiers, l'alternance de configuration sol pur/sol amendé entre les carrés A et E et les carrés D et H permet cependant de prendre en compte ce biais dans la comparaison de la densité racinaire avec et sans biochar.
- Dans la plupart des situations, les racines sont parvenues à toucher le **fond du profil de sol** et certaines ont pu ensuite croître à l'horizontale le long de la membrane à maille fine voire traverser celle-ci aux endroits perforés de la plaque inférieure. Ceci était inévitable compte tenu de la faible profondeur du profil (11 cm) et de la durée de croissance nécessaire pour obtenir une masse critique de biomasse.
- Malgré le contrôle de l'apport d'eau par mesure de la masse du rhizotron et le système de drainage mis en place pour évacuer un éventuel excès d'eau, des **développements fongiques** ont été observés sur les perforations de la plaque inférieure contre la vitre. Leur étendue étant cependant limitée, ils n'apparaissent pas sur les images scannées des profils racinaires.
- Le retrait ponctuel des plaques vitrées afin de nettoyer leur surface interne avant les scans des profils a parfois entraîné l'apparition de **cavités entre la vitre et le sol**. Celle-ci n'a cependant eu aucune influence visible sur le développement des racines.

Ces limitations n'ont cependant pas pu affecter les observations essentielles réalisées au cours de ces essais et les conclusions qui ont pu en être tirées.

2.3 Variations spatiales du pH dans la rhizosphère

Différentes tentatives ont été entreprises pour mesurer les variations de pH localisées au niveau des racines. Avec l'essai N°2 en mini-rhizotron, l'application de bandelettes de papier pH imprégné de différents indicateurs colorés au contact du profil de sol a été infructueuse (données non présentées). L'application d'agar préparée avec du pourpre de bromocrésol à la surface du profil a été testée suivant le protocole établi par Marschner *et al.* (1982). Les essais n'ont été concluants que dans le cas de *Z. mays* en présence du sol B, indiquant une acidification significative sur des zones de forte densité racinaire situées sur les parois latérales des rhizotrons (données non présentées).

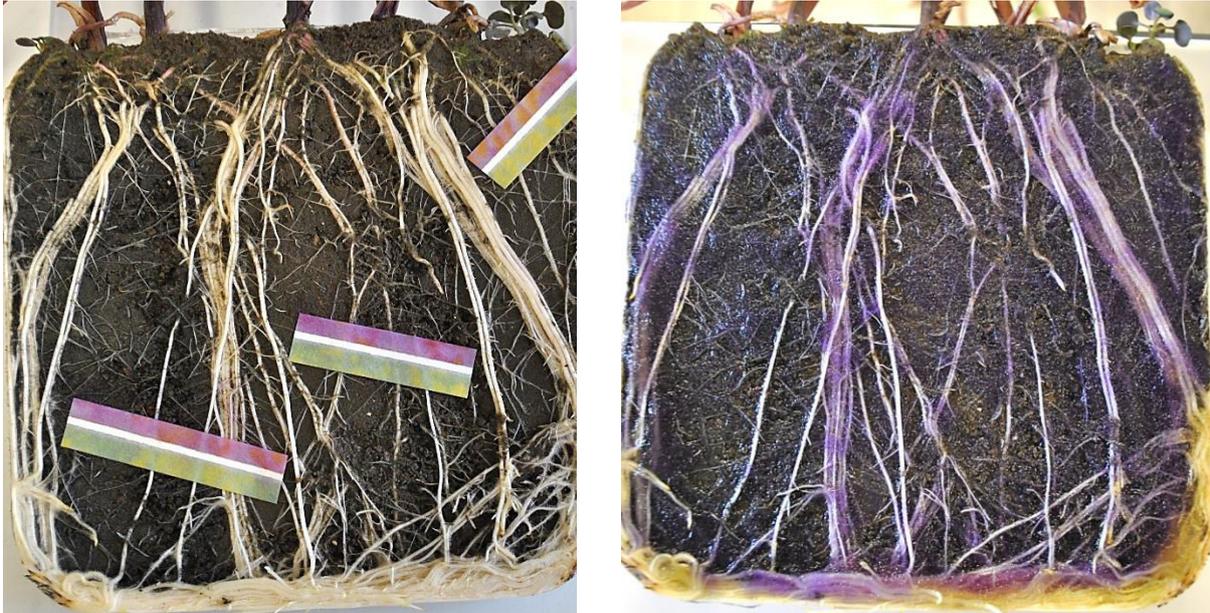


Figure 79 : Tentatives de visualisation des variations de pH autour des racines de *Z. mays* dans le sol B, avec bandelette de papier pH (à gauche) et gel d'agar imbibé de pourpre de bromocrésol (à droite)

Avec les essais en rhizotrons, la mesure des variations du pH au contact des racines et des zones amendées ou non amendées avait été planifiée dans le design expérimental. Des optodes de pH appliquées entre le sol et la vitre devaient, suite aux variations du pH dans le milieu, transmettre un signal fluorescent capté par une fibre optique se déplaçant de l'autre côté de la vitre à l'aide d'un système mécanique de passeur. Ce système avait été utilisé avec succès sur une expérience en rhizotrons en utilisant les mêmes sols et les mêmes plantes (Blossfeld *et al.* 2010). Les mesures réalisées sur l'expérience en rhizotron présentée ici n'ont pas été satisfaisantes suite à des problèmes de contact entre l'optode et le sol et de stabilité chimique des encres présentes dans les optodes. Elles n'ont par conséquent pas été exploitées.

Des **essais supplémentaires en mini-rhizotrons ont été menés pour mesurer les variations de pH au niveau des racines** avec un nouveau système de mesures par optodes, VisiSens Analytical 1 (PreSens). Un nouveau jeu d'optodes sensibles au pH est couplé cette fois à une caméra optique à capteur CMOS 1,3 Megapixels permettant de visualiser directement les variations de fluorescence au sein de l'image récupérée. Un logiciel, VisiSens Analytical 2, permet de convertir ensuite l'image numérique en variations de pH après calibration de l'appareil au moyen de solutions tampon à différents pH. Ce système est quantitativement fiable dans une gamme de pH restreinte (6,0-7,5).

12 mini-rhizotrons ont été préparés pour couvrir l'ensemble des modalités de sol et de plantes testés dans l'essai en rhizotron, avec un seul réplicat par modalité. Environ 150 g de sol A ou B amendé à 0 % ou 5 % de biochar 1 ont été placés dans des boîtes de Pétri en plastique pour former des **profils de sol homogènes**. Des graines de *Z. mays*, *N. caerulea* et *L. perenne* ont été apportées séparément à la surface des mini-rhizotrons de manière à ne garder que **3 individus** après implantation. Des optodes sont collées contre la paroi interne au moyen d'une colle à base de silicone pour éviter l'apparition de bulles d'air entre la paroi et l'optode. Les optodes sont collées soit directement contre l'emplacement des racines déjà existantes, soit de manière à ce que les racines émergentes entrent en contact avec l'optode au bout de quelques jours. Différentes mesures optiques sont réalisées au cours du temps.

3 Résultats

3.1 Croissance en mini-rhizotrons

3.1.1 Essai N°1

Dans les deux mini-rhizotrons de l'essai n°1 conduit avec le sol B, *Z. mays* montre un **meilleur développement racinaire et aérien en absence de biochar** qu'en présence de 10% de biochar (Figure 80). Les racines se développent préférentiellement dans le sol B pur, et tendent à **éviter les zones concentrées en biochar**. Les analyses de morphologie racinaire confirment ces observations, avec, dans le cas du sol B amendé à 10% de biochar, une longueur et une surface racinaires moins élevées et un diamètre racinaire moyen plus élevé (données non montrées).

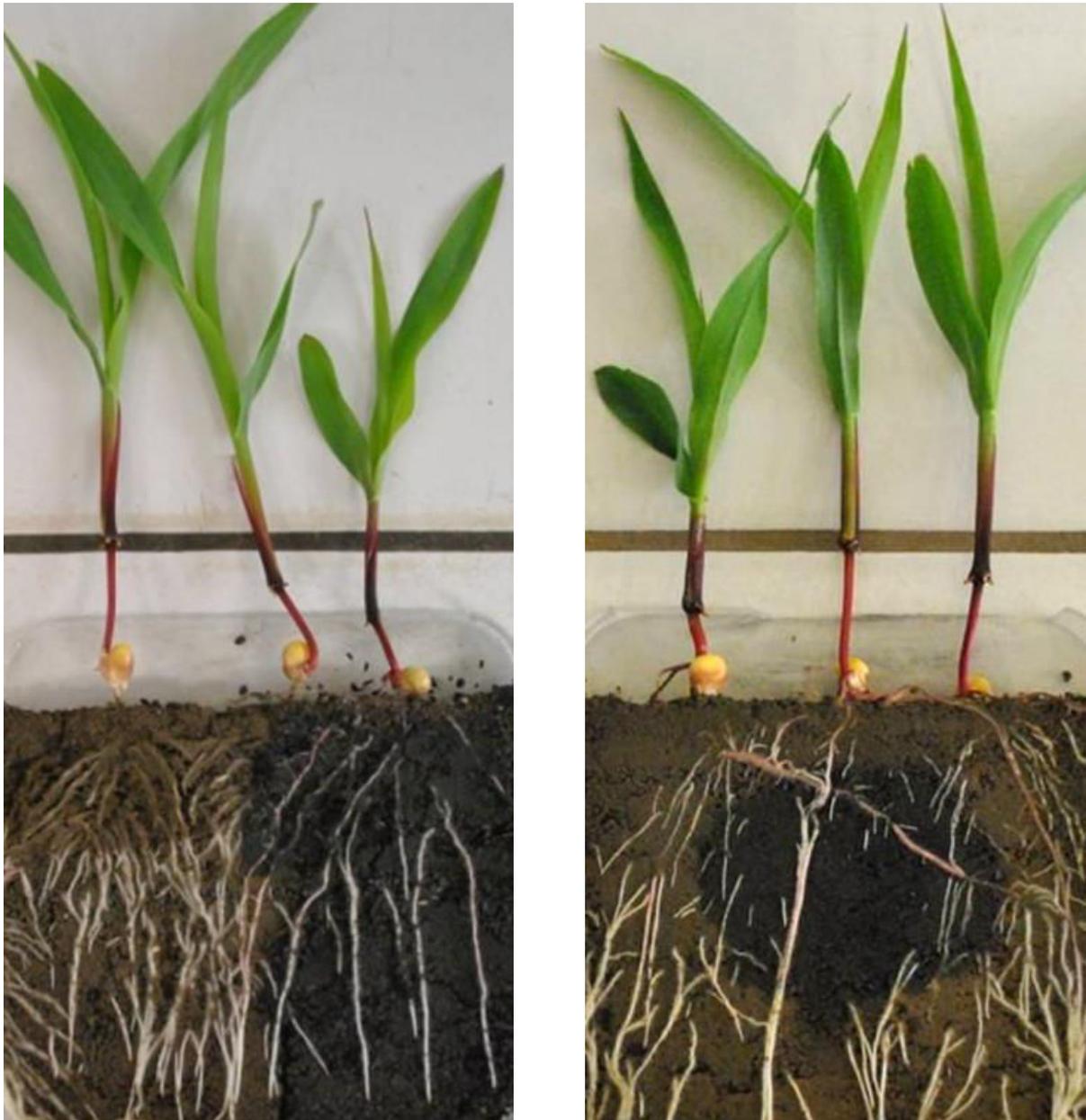


Figure 80 : Photographie des deux mini-rhizotrons de l'essai N°1 avec le développement préférentiel de *Z. mays* sur le sol B non amendé par rapport aux zones avec 10 % de biochar 1, plus foncées.

3.1.2 Essai N°2

Les mini-rhizotrons de l'essai N°2 sur le sol B amendé à 0 %, 0,5 %, 5 % ou 100 % révèlent des tendances différentes suivant l'espèce végétale (Figure 132 en [Annexes](#)). Les profils « 3 bandes » fournissent un aperçu du développement racinaire sur le sol B suivant 3 doses de biochar :

- **Z. mays** : une réponse en cloche est observée, avec une augmentation de la surface racinaire développée dans la zone à 0,5% de biochar et une diminution dans la zone à 5% de biochar par rapport à la bande centrale de sol non amendé.
- **L. perenne** : le développement racinaire et aérien diminue avec les doses croissantes de biochar.
- **N. caerulescens** : un comportement inverse à celui de *Z. mays* est observé, avec une légère diminution de la surface racinaire dans la zone avec 0,5% de biochar et une augmentation marquée dans la bande amendée à 5% de biochar.
- **C. sativa** : une légère augmentation de la surface racinaire est perceptible avec 5% de biochar par rapport aux zones à 0% ou 0,5% de biochar.

Un développement préférentiel des racines de *Z. mays* et *C. sativa* est observé aux interfaces entre les différentes zones amendées dans les profils « 3 bandes ». Avec *L. perenne*, aucune tendance de tropisme ou d'évitement des racines suivant la dose de biochar n'est observée. Des tendances variables suivant les boîtes et les profils sont observées avec *N. caerulescens*, avec tantôt un développement préférentiel des racines vers les zones contenant du biochar, tantôt un évitement (Figure 134 en [Annexes](#)).

3.2 Croissance en rhizotrons

Les observations majeures des essais en rhizotrons sont résumées dans le Tableau 22. Les données synthétisées par moyenne sont consultables en [Annexes](#).

3.2.1 Croissance végétale

Les effets du biochar sur la production végétale varient suivant la modalité de profil. (Tableau 78 en [Annexes](#)). **Pour *Z. mays*, la production aérienne sur le sol A augmente en présence de biochar.** La longueur moyenne des tiges est plus grande en présence de biochar. La production de biomasse racinaire n'est pas significativement différente mais la longueur et la surface racinaire sont doublées. En revanche, aucun effet du biochar sur la croissance du maïs n'est perceptible sur le sol B.

Avec *L. perenne*, **la production aérienne globale augmente en présence de biochar à la surface du sol A.** Ceci est dû à un taux de germination plus élevé (Figure 81) mais aussi à une biomasse aérienne de chaque individu plus importante en présence de biochar. La production de biomasse racinaire n'est pas significativement différente, mais **la longueur et la surface racinaire sont doublées.** Sur le sol B, les résultats obtenus sur les profils en damier suggèrent une augmentation de la production de biomasse aérienne individuelle à la surface des zones avec biochar. En revanche, sur les profils homogènes, la production moyenne par individu diminue. Aucune différence de production de biomasse racinaire n'est observée sur le sol B, mais une augmentation de la surface racinaire développée par rapport au nombre d'individus, ainsi qu'une diminution du ratio massique entre biomasse aérienne et racinaire, sont observées avec 5% de biochar sur le sol B dans les profils homogènes.

Tableau 22 : Récapitulatif général des effets du biochar sur la croissance et la mobilité des métaux dans les rhizotrons, en distinguant les plantes, les sols et le type de profil testé. Un code couleur qualitatif est utilisé : **vert** (effets positifs sur la croissance), **rouge** (effet négatifs sur la croissance), **orange** (diminution de la mobilité), **bleu** (augmentation de la mobilité) ou **blanc** (pas d'effet). A/R : biomasse aérienne sur biomasse racinaire ; NA : Non applicable.

Paramètres de croissance

Plante	Sol	Profil	m _{aérienne}	m _{racinaire}	S _{racinaire}	Ratio A/R	Tropisme
<i>Zea mays</i>	A	Damier	↗	-	↗	NA	Tropisme
	B	Damier	-	-	-	NA	-
<i>L. perenne</i>	A	Damier	↗	-	↗	NA	-
	B	Damier	↗	-	-	NA	-
		Homogène	↘	-	↗	↘	NA
<i>N. caerulea</i>	A	Damier	-	-	-	NA	Tropisme
	B	Damier	-	-	-	NA	-
		Homogène	-	↗	↗	↘	NA

Concentrations des métaux dans les parties aériennes

Plante	Sol	Profil	[Cd] _{shoot}	[Cu] _{shoot}	[Ni] _{shoot}	[Pb] _{shoot}	[Zn] _{shoot}
<i>Zea mays</i>	A	Damier	-	-	-	-	-
	B	Damier	↘	-	-	↘	↘
<i>L. perenne</i>	A	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
	B	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
		Homogène	↘	↘	↘	↘	↘
<i>N. caerulea</i>	A	Damier	-	↗	-	-	↗
	B	Damier	-	↗	-	-	-
		Homogène	↗	↘	↗	↗	↗

Concentrations des métaux dans les parties racinaires

Plante	Sol	Profil	[Cd] _{racine}	[Cu] _{racine}	[Ni] _{racine}	[Pb] _{racine}	[Zn] _{racine}
<i>Zea mays</i>	A	Damier	↗	↗	-	-	↗
	B	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
<i>L. perenne</i>	A	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
	B	Damier	-	-	-	-	-
		Homogène	↘	↘	↘	-	↘
<i>N. caerulea</i>	A	Damier	↘	↘	-	↘	-
	B	Damier	-	-	-	-	-
		Homogène	-	-	-	-	-

Quantité de métaux extractibles dans les sols

Plante	Sol	Profil	[Cd] _{sol}	[Cu] _{sol}	[Ni] _{sol}	[Pb] _{sol}	[Zn] _{sol}
<i>Zea mays</i>	A	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
	B	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
<i>L. perenne</i>	A	Damier	↘	-	↘	↘	↘
	B	Damier	↘	-	↘	↘	↘
		Homogène	↘	-	↘	↘	↘
<i>N. caerulea</i>	A	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
	B	Damier	↘	↘	↘	↘	↘
		Homogène	↘	↘	↘	↘	↘

pH et quantité d'éléments extractibles dans les sols

Plante	Sol	Profil	pH	[K] _{sol}	[Mg] _{sol}	[Na] _{sol}	[P] _{sol}
<i>Zea mays</i>	A	Damier	↗	↗	↗	↗	↘
	B	Damier	↗	↗	↗	-	-
<i>L. perenne</i>	A	Damier	↗	↗	↗	↗	↘
	B	Damier	↗	↗	↗	-	-
		Homogène	↗	↗	↗	↗	-
<i>N. caerulea</i>	A	Damier	↗	↗	↗	↗	↘
	B	Damier	↗	↗	↗	-	-
		Homogène	↗	↗	↗	↗	-

Chez *N. caeruleus*, aucun effet significatif du biochar n'est visible sur la biomasse aérienne. Le taux de germination est cependant plus élevé sur le profil de sol B homogène lorsqu'il est amendé au biochar (Figure 81). La biomasse et la surface des racines ne sont pas affectées par le biochar sur le sol A ou le sol B dans les modalités en damiers. En revanche, une **augmentation de la biomasse et de la surface racinaire** est observée sur les **profils homogènes de sol B** contenant le biochar, ainsi qu'une diminution du ratio massique entre biomasse aérienne et racinaire.

Les observations révèlent un **développement préférentiel des racines de *Z. mays* et *N. caeruleus* vers les zones de sol A amendées au biochar** (Figure 82). Ce phénomène est mis en évidence grâce à la présence de racines se développant depuis les carrés A, B, C ou D préférentiellement vers les carrés E et G contenant du biochar. La répartition de la surface racinaire totale entre les 8 carrés montre aussi une augmentation dans les carrés E et G par rapport aux carrés F et H sans biochar. Ce n'est cependant pas le cas pour la biomasse racinaire totale produite dans la boîte. Aucun développement préférentiel des racines vers le biochar n'est observé dans le cas de *L. perenne* sur le sol A. **Aucune des trois espèces ne révèle de phénomène de tropisme vers le biochar avec le sol B.**

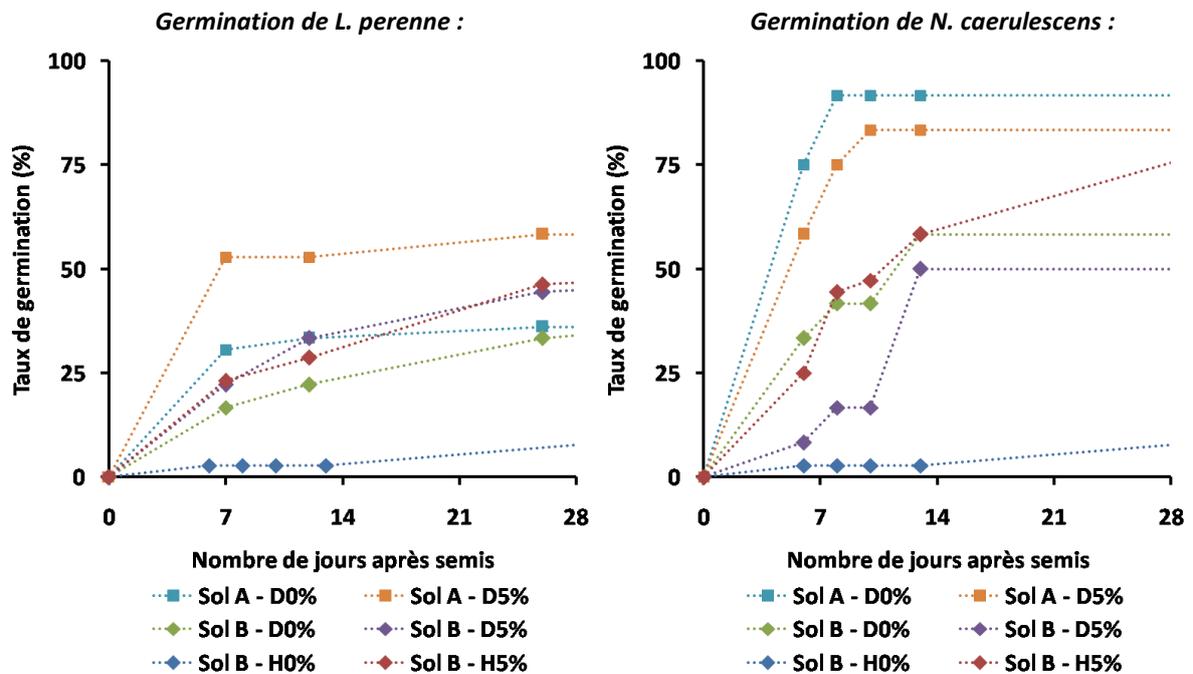


Figure 81 : Evolution du taux de germination global de *L. perenne* et *N. caeruleus* à la surface des rhizotrons. D : Profil hétérogène en damier ; H : profil homogène. Le pourcentage indiqué correspond au taux d'amendement massique du biochar dans la zone. Le taux de germination a eu un impact sur le nombre final d'individus de *L. perenne* à la surface des rhizotrons, mais pas sur celui de *N. caeruleus*, ajusté par repiquage.

Profils hétérogènes en damier avec sol A (à gauche) et sol B (à droite)

***Z. mays*, Sol A :**



***Z. mays*, Sol B :**



***L. perenne*, Sol A :**



***L. perenne*, Sol B :**



***N. caerulea*, Sol A :**



***N. caerulea*, Sol B :**



Profils homogènes avec sol B sans biochar (à gauche) ou avec 5 % de biochar (à droite)

***L. perenne*, Sol B-0%**



***L. perenne*, Sol B-5%**



***N. caerulea*, Sol B-0%**



***N. caerulea*, Sol B-5%**



Figure 82 : Scan du profil d'un rhizotron représentatif de chaque modalité testée (sol et type de profil, plante) avant récolte

3.2.2 Prélèvement par la plante

➤ *Prélèvement des métaux*

Les concentrations en **Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes de *Z. mays* n'évoluent pas** en présence de biochar **sur le sol A**, mais elles **diminuent sur le sol B** (Tableau 79 en **Annexes**). Aucun effet significatif du biochar sur la concentration en Cu ou Ni dans les parties aériennes de *Z. mays* n'est observé. Les concentrations en **Cd, Cu et Zn dans les racines du de *Z. mays* augmentent sur le sol A** en présence de biochar, mais pas celles en Ni et Pb (Tableau 80 en **Annexes**). La concentration des cinq métaux dans les racines **diminue sur le sol B** en présence de biochar.

Les concentrations en **Cd, Cu, Ni, Pb diminuent** généralement dans les **parties aériennes de *L. perenne***, quelle que soit la modalité (Tableau 79 en **Annexes**). Les concentrations de ces métaux dans les racines diminuent généralement sur le sol A, mais n'évoluent pas significativement sur le sol B dans les profils en damier (Tableau 80 en **Annexes**). Les concentrations racinaires en Cd, Cu, Ni et Zn diminuent sur les profils homogènes du sol B en présence de biochar.

Une **augmentation importante des concentrations en Cd, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de *N. caerulescens*** est relevée **sur le sol B en profil homogène** en présence de biochar (Tableau 79 en **Annexes**). En particulier, **les concentrations de Cd et Zn dans les parties aériennes de l'hyperaccumulateur augmentent respectivement de 33 % et 47 % en présence du biochar**. Aucune variation significative de la concentration en Cd, Ni ou Pb dans les parties aériennes de *N. caerulescens* n'est observée en présence du biochar sur les profils en damier, mais dans le cas du Zn, une légère augmentation de la concentration du métal dans les parties aériennes est observée sur le sol A amendé au biochar. Les concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn diminuent légèrement dans les racines de l'hyperaccumulateur en présence du biochar (Tableau 80 en **Annexes**), alors que la concentration en Ni reste stable. **Les facteurs de translocation de Cd et Zn chez l'hyperaccumulateur augmentent** en présence de biochar pour les deux sols.

➤ *Prélèvement des nutriments*

Les concentrations en Ca dans les parties aériennes et racinaires des trois plantes augmentent sur le sol A amendé à 5% de biochar, à l'exception de *L. perenne* pour lequel aucun effet du biochar n'est observée sur la concentration racinaire (Tableau 79 et Tableau 80 en **Annexes**). **Les concentrations de Ca dans les parties aériennes de *N. caerulescens* et dans les parties aériennes et racinaires de *L. perenne* diminuent** significativement dans le cas du **sol B** amendé au biochar sur les profils homogènes.

Les concentrations en K, Mg et Na dans les parties aériennes ne varient pas de manière importante avec les amendements de biochar, sauf dans le cas de *L. perenne*, pour lequel on observe une augmentation de la concentration en Mg dans les parties aériennes sur le sol A et une diminution sur le sol B en présence de biochar. La concentration en Mg et Na dans les racines augmente sur le sol A en présence de biochar chez *Z. mays* et *N. caerulescens*.

La concentration en **P diminue** significativement **dans les parties aériennes de *L. perenne* et *N. caerulescens*** en présence de biochar sur le **sol B** pour les profils homogènes. Elle diminue légèrement dans les racines de *N. caerulescens* sur le sol B amendé au biochar dans les profils

homogènes. On observe une **diminution de la concentration en S** dans les parties aériennes et racinaires de *L. perenne* et *N. caerulea* sur le sol B amendé au biochar en profil homogène.

3.2.3 Caractérisation des sols après culture

L'amendement de biochar à 5% conduit à une **augmentation significative du pH** du sol A et du sol B, sur les profils homogènes comme sur ceux en damier (Tableau 81 en **Annexes**). Le **C organique extractible des sols A et B diminue** en présence de biochar.

Les teneurs en Cd, Ni, Pb et Zn extractibles diminuent significativement avec 5% de biochar. Dans le cas de Cd, la culture de *N. caerulea* est associée avec les teneurs extractibles les plus faibles. Concernant Cu, les teneurs extractibles mesurées avec *Z. mays* ou *N. caerulea* diminuent également en présence de biochar. De fortes variations des teneurs en Cu extractibles au sein d'une même modalité d'amendement sont observées sur les profils en damiers en présence de *L. perenne*. Sur le sol A, la concentration en Cu est corrélée à la surface des racines de *L. perenne*.

Les teneurs en K extractibles sur le sol A ou B augmentent significativement en présence de biochar, celles en Mg et Na légèrement. Les quantités extractibles de Mn et P diminuent en présence de biochar sur le sol A, mais restent inchangées sur le sol B.

3.2.4 Variation spatiales du pH dans la rhizosphère

La visualisation des variations spatiales du pH du sol à proximité des racines de chaque plante permet de dresser le bilan suivant (Figure 83) :

- **les racines de *Z. mays* augmentent le pH du sol A non amendé au biochar, mais le diminuent sur le sol A amendé et sur le sol B**, avec ou sans biochar.
- **les racines de *L. perenne* et de *N. caerulea* augmentent le pH du sol A ou B**, en l'absence comme en la présence de biochar.

L'amplitude des variations dépend du sol et de la plante considérés, mais elle est généralement de l'ordre de 0,5 à 1 unité de pH.

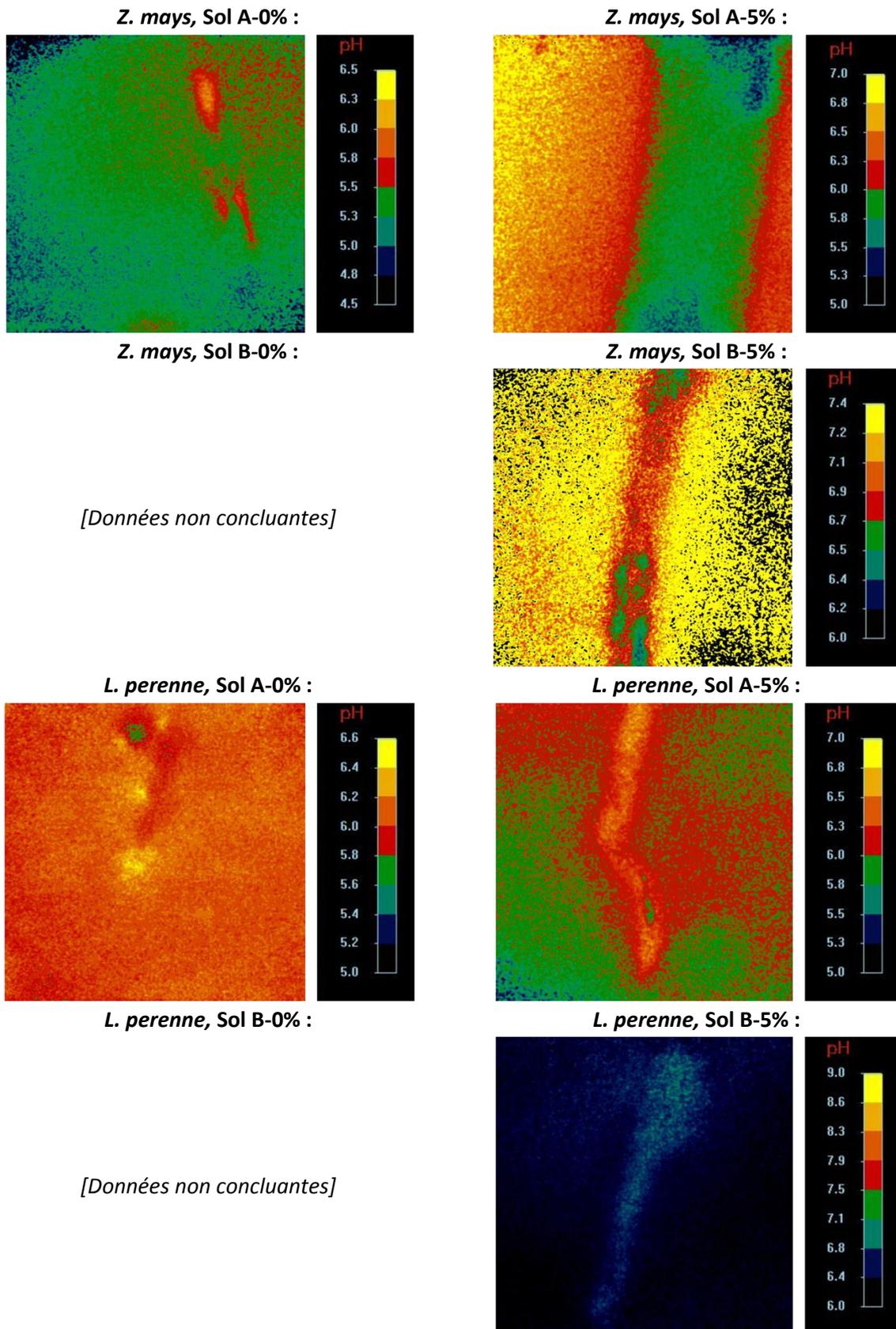
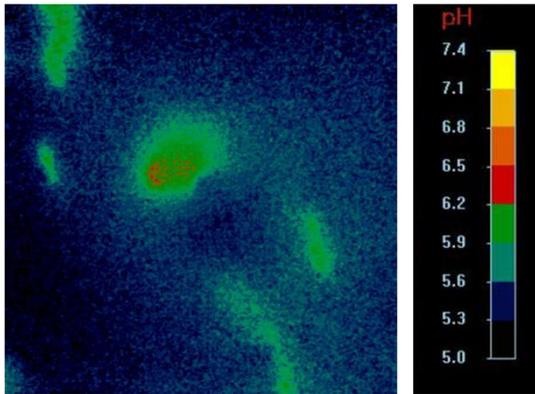
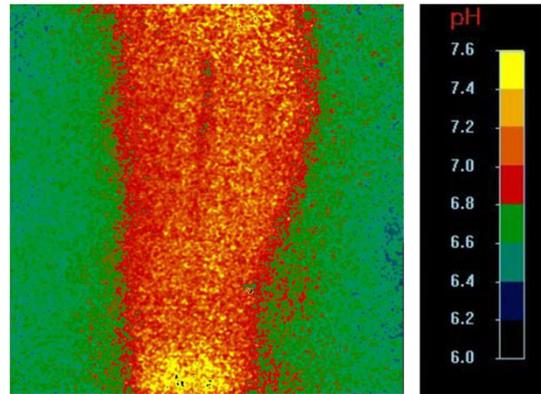


Figure 83 : Variations locales du pH sur les profils homogènes de sol A ou B sans biochar (à gauche) ou avec 5% de biochar (à droite) en fonction du passage d'une racine de *Z. mays* (en haut), *L. perenne* (en bas) ou *N. caerulea* (page suivante). Attention : l'échelle de pH et l'échelle spatiale varient suivant les clichés.

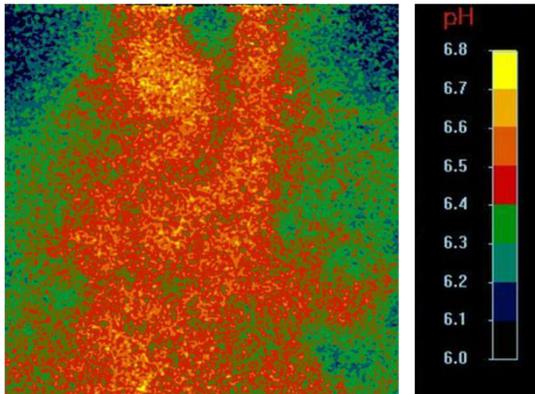
N. caerulescens, Sol A-0% :



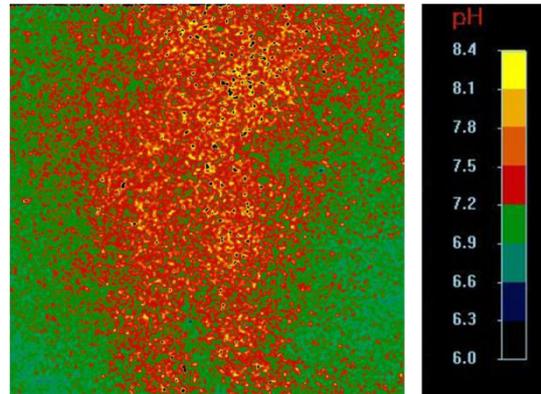
N. caerulescens, Sol A-5% :



N. caerulescens, Sol B-0% :



N. caerulescens, Sol B-5% :



4 Discussion

Le biochar permet d'influencer le développement racinaire dans les sols contaminés, ajoutant ainsi un paramètre supplémentaire de contrôle du transfert des métaux vers la plante.

4.1 Prélèvement des métaux et surface racinaire

La diminution de la disponibilité des métaux dans le sol peut expliquer la diminution du transfert de métaux vers les racines ou les parties aériennes observées en présence de biochar pour *L. perenne* ou *Z. mays*. Cependant, dans le cas de *Z. mays* sur le sol A amendé en biochar, les concentrations de métaux dans les parties aériennes ne diminuent pas tandis qu'elles augmentent dans les racines. L'évolution de la disponibilité des métaux à elle-seule n'est donc pas une explication entièrement satisfaisante.

La **surface racinaire** augmente dans le sol acide amendé au biochar, et donc la surface d'échange entre la plante et le sol également. Cet effet a pu favoriser le prélèvement des métaux (Dauthieu *et al.* 2009), et ce malgré la baisse des quantités extractibles. De plus, l'**acidification par les racines** de *Z. mays*, observée antérieurement sur les mêmes sols (Blossfeld *et al.* 2010) et qui apparaît ici avec le biochar, a pu contribuer à augmenter la disponibilité des métaux au contact direct de la racine. C'est également une augmentation de la surface racinaire de *N. caerulescens* en présence de biochar qui pourrait expliquer l'augmentation du transfert des métaux Cd, Ni, Pb et Zn observée sur le sol B en profil homogène. En revanche, l'hyperaccumulateur et *L. perenne* induisent une augmentation du pH localisée au niveau des racines, que le biochar soit ou non présent, ce qui exclut une augmentation de la disponibilité des métaux dans la rhizosphère.

En plus de l'augmentation de la surface racinaire, les mécanismes mis en évidence au **Chapitre C-1** liés à une diminution de la disponibilité de Ca en solution jouent vraisemblablement un rôle dans l'augmentation de l'hyperaccumulation, comme l'atteste la diminution du transfert de Ca vers les parties aériennes de *N. caerulescens*.

4.2 Influence du biochar sur le développement racinaire

La surface racinaire développée en présence du biochar affecte donc directement le prélèvement des métaux. Le biochar a une influence variable sur le développement racinaire, se traduisant parfois par une **augmentation de la surface racinaire** mais également par des phénomènes de tropisme positif ou négatif. Ce "**carbotropisme**", jamais décrit auparavant sur un sol contaminé par des métaux, pourra donc **réduire ou augmenter l'effet indirect du biochar** sur le prélèvement des métaux *via* son influence sur le système racinaire.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer un meilleur développement racinaire en présence de biochar, notamment une augmentation de la rétention d'eau du sol, une diminution de la résistance à la pénétration des racines, une augmentation de la disponibilité des nutriments, une diminution de la toxicité du sol pour la plante, liée aux pollutions ou à des composés allélopathiques, ou encore une interaction indirecte du biochar par émission de composés organique labiles, soit *via* un processus d'interactions hormonales avec la plante, soit par une modification des communautés de microorganismes bénéfiques à la croissance des racines (Graber *et al.* 2010; Spokas *et al.* 2010; Lehmann *et al.* 2011; Prendergast-Miller *et al.* 2014; Brennan *et al.* 2014). L'augmentation de surface

racinaire peut concerner ici le sol acide comme le sol alcalin mais n'est pas systématique. L'absence d'effets systématiques du biochar permet d'écarter les hypothèses d'une modification des propriétés hydriques et mécaniques du sol. **L'effet du biochar sur le développement racinaire serait donc chimique ou biologique.** Lorsque les racines de *N. caerulescens* dans le sol alcalin sont en contact à la fois avec les zones amendées et les zones non amendées, l'effet du biochar sur le développement racinaire est inexistant. Ceci pourrait traduire la détection par la racine de signaux opposés, associés soit au sol amendé soit au sol non amendé, résultant en une réponse nulle de la part de la plante. L'augmentation de la surface racinaire observée dans les rhizotrons dans les différents cas décrits ne s'accompagne en général pas d'une augmentation de la biomasse racinaire produite. Il ne s'agit donc pas d'une production supplémentaire de la part de la plante mais du développement de racines plus nombreuses et plus fines, rejoignant le constat d'autres travaux (Brennan *et al.* 2014).

Un phénomène de **tropisme positif** des racines de *Zea mays* et *N. caerulescens* vers les zones amendées au biochar a été mis en évidence sur le sol acide, mais pas sur le sol alcalin. Au contraire, un **phénomène d'évitement** des zones très concentrées en biochar est révélé sur le sol alcalin avec *Z. mays*. Les phénomènes de tropisme des racines dans les sols sont généralement liés à la gravité (géotropisme positif), à un gradient d'humidité (hydrotropisme positif), à un gradient de lumière (phototropisme négatif) ou à un gradient de nutriments disponibles (chimiotropisme positif). Le géotropisme n'a pas pu varier ici. L'hydrotropisme est aussi écarté puisque le carbotropisme positif est associé uniquement au sol acide alors que les deux sols possèdent des propriétés physiques similaires. La modification de la couleur du sol par le biochar aurait pu entraîner un développement préférentiel des racines vers le biochar pour éviter les zones plus lumineuses (Galen *et al.* 2007), mais l'effet serait vraisemblablement identique entre les deux sols, ce qui ne permet pas d'interpréter l'absence de carbotropisme sur le sol alcalin. L'hypothèse d'un chimiotropisme des racines vers des zones présentant une disponibilité des nutriments accrue en présence de biochar (Hodge 2009; Prendergast-Miller *et al.* 2014) pourrait être pertinente avec K. K est cependant plus disponible sur le sol alcalin en présence de biochar, ce qui ne permet pas d'interpréter l'absence de tropisme positif sur ce sol. En revanche, le **carbotropisme négatif** observé avec *Z. mays* sur ce sol pourrait résulter d'une baisse de la **disponibilité des nutriments** dans les zones amendées, décrite au **Chapitre C-1**.

Le **carbotropisme positif** identifié avec *Z. mays* sur le sol acide est vraisemblablement lié à la **diminution de la phytotoxicité** du sol acide par le biochar, celle-ci étant plus importante que sur le sol alcalin en raison de la quantité de métaux extractibles plus élevée. Des expériences antérieures ont mis en évidence une concentration préférentielle des racines de *Z. mays* vers les zones de sol non contaminé par des métaux, donc présentant une phytotoxicité moindre (Wallace 1980). A l'inverse, d'autres travaux suggèrent le développement préférentiel des racines de *N. caerulescens* vers des inclusions de sol contaminé par Zn au sein d'un sol non contaminé (Schwartz *et al.* 1999; Whiting *et al.* 2000) Le carbotropisme positif des racines de *N. caerulescens* dans le sol acide pourrait donc traduire une concentration préférentielle de Zn à la surface du biochar, recherchée par la plante. L'absence de carbotropisme de l'hyperaccumulateur dans le sol alcalin malgré la plus faible disponibilité de Zn par rapport au sol acide contredit pourtant cette hypothèse. Malgré les mécanismes physiologiques mis en place par *N. caerulescens* pour diminuer la phytotoxicité liée aux métaux, les racines se sont vraisemblablement développées préférentiellement vers les zones du sol présentant une phytotoxicité moindre.

Le développement racinaire dans les sols contaminés amendés au biochar dépend donc à la fois de la diminution de la rhizotoxicité du sol liée à la disponibilité des métaux, plus importante sur les sols acides, et de la disponibilité des nutriments, limitée en particulier sur les sols alcalins.

5 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'importance des **effets du biochar sur le développement racinaire** dans les sols contaminés (Figure 84).

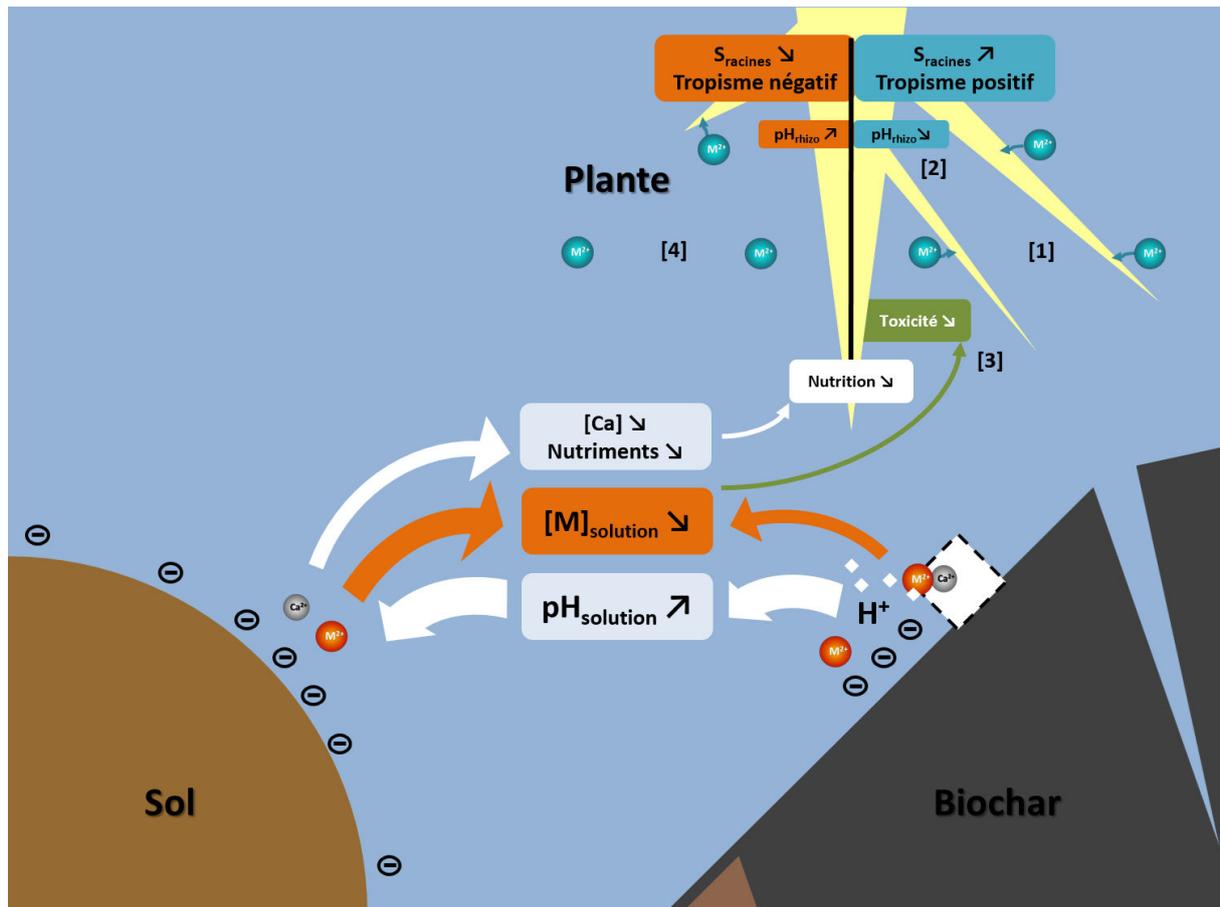


Figure 84 : Mécanismes d'interaction entre biochar, sol et racines, avec possibilité d'augmentation ou de diminution de la surface racinaire en présence de biochar, et conséquences sur le prélèvement des métaux

Le biochar peut entraîner une **augmentation de la surface racinaire** dans les sols contaminés [1]. Cette augmentation **favorise alors le transfert des métaux vers les racines et compense les effets liés à la baisse de leur disponibilité** dans le sol. Ce phénomène participe à l'augmentation des métaux chez l'hyperaccumulateur, s'additionnant aux autres processus avancés dans le **Chapitre C-1**. Le potentiel du biochar pour la phytoextraction des métaux par des hyperaccumulateurs est ainsi confirmé. Pour les plantes non hyperaccumulatrices, la conjugaison de l'accroissement de surface racinaire avec la **diminution du pH rhizosphérique [2] pour certaines espèces**, comme *Z. mays*, peut conduire à une augmentation significative du transfert de métaux dans les racines. Cet effet ne se traduit cependant ni par une augmentation du transfert de métal vers les parties aériennes ni par une diminution de la croissance. L'utilisation de biochar pour favoriser la phytostabilisation des sols contaminés avec des espèces non hyperaccumulatrices reste donc pertinente.

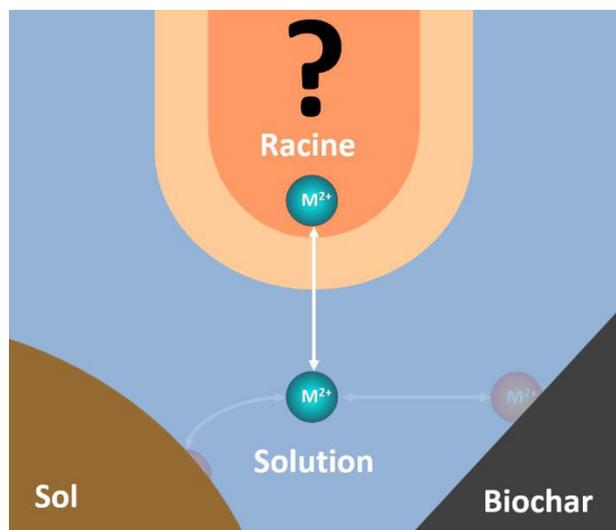
L'existence d'un **carbotropisme positif sur les sols contaminés acides** lié à une **baisse de la rhizotoxicité** [3] permet de renforcer l'influence du biochar sur le prélèvement des métaux *via* l'augmentation de la surface racinaire. A l'inverse, un **carbotropisme négatif sur les sols alcalins** présentant de fortes doses de biochar, possiblement provoqué par une diminution de la disponibilité des nutriments, peut réduire cette influence [4].

*Si l'hypothèse d'une diminution de la disponibilité de certains nutriments sur les sols alcalins causée par les amendements de biochar a déjà été confirmée dans le **Chapitre C-1**, l'effet d'une diminution de la rhizotoxicité des sols contaminés par le biochar reste à démontrer. Cette hypothèse fait l'objet du prochain chapitre (**Chapitre C-3**).*

Chapitre C-3 : Phytotoxicité des sols contaminés amendés au biochar

1 Introduction

Les **Chapitre C-1** et **Chapitre C-2** ont mis en évidence une augmentation de la croissance végétale sur les sols contaminés amendés au biochar, en relation avec la baisse de la disponibilité des métaux dans le sol. L'hypothèse sous-jacente est qu'en diminuant la phytodisponibilité des métaux, le biochar réduit la phytotoxicité. La manifestation du tropisme racinaire vers les zones amendées observée au **Chapitre C-2** pour le sol acide serait également directement liée à une baisse de la rhizotoxicité. Aucune étude spécifique n'a cependant été menée jusque là pour caractériser l'effet du biochar sur la toxicité des sols contaminés aux métaux autrement que par une mesure de croissance végétale.



La croissance végétale étant contrôlée par d'autres facteurs, comme la disponibilité des nutriments dans le sol, une mesure plus spécifique de la toxicité pour la plante est nécessaire pour valider l'hypothèse d'une **diminution de la phytotoxicité du sol par le biochar**, via une diminution de la disponibilité des métaux.

Il est également nécessaire de s'assurer que le biochar lui-même ne participe pas à la phytotoxicité, notamment à travers sa fraction organique labile (**Chapitre A-1**).

L'**innocuité du biochar** a d'abord été vérifiée en utilisant le biochar pur ou dilué dans du sable comme substrat de croissance pour *Z. mays* et *L. sativa*. Des essais de mesure de **génotoxicité** ont ensuite été conduits au LIEC. Ces essais sont fondés sur l'observation de **micronoyaux dans les cellules** issues de coupes de racines secondaires de *Vicia faba* développées pendant une exposition de quelques jours à des substrats contaminés (Foltête *et al.* 2012). Les micronoyaux correspondent à l'ADN des noyaux cellulaires ayant été endommagé suite à des contraintes de toxicité exercées par l'environnement. Ces essais ont été appliqués au cas des sols contaminés A et B amendés au biochar et d'un sol témoin en présence et en l'absence de biochar. Les mesures de génotoxicité ont été couplées à des mesures de morphologie racinaire, de contenu des métaux dans les racines et d'extraction des métaux dans les sols pour établir le **lien entre phytotoxicité et diminution de la disponibilité des métaux**. Enfin, ces mêmes mesures ont été réalisées sur le biochar pur utilisé comme substrat de croissance pour déceler une **génotoxicité causée par le biochar**.

2 Matériel et méthodes

2.1 Tests de germination sur biochar

Des **tests de germination** ont été réalisés sur des mélanges de sable d'Hostun et de biochar 1 afin de vérifier l'innocuité du biochar sur la germination de deux espèces, la laitue (*Lactuca sativa*) et le maïs (*Zea mays*) (voir [Chapitre A-2](#)).

Trois substrats sont utilisés : du **sable d'Hostun**, employé comme substrat de référence pour la germination, du **biochar 1** pur non traité et un mélange composé de 90% en masse de sable et de 10% de biochar 1. Les trois substrats sont testés avec *L. sativa*, tandis que seul le sable pur et le biochar pur sont testés avec *Z. mays*. Des boîtes de Pétri carrées en plastique sont remplies de 50 g de chaque substrat, ajusté à un taux d'humidité pondéral supposé optimal (20% pour le sable, 38% pour le mélange sable-biochar et 180% pour le biochar). Vingt graines sont disposées par boîte. Les boîtes sont disposées dans un incubateur à 23°C dans l'obscurité. Les essais sont réalisés en triplicats. Les graines germées sont comptées toutes les 24 h, pendant 8 jours pour *L. sativa* et 4 jours pour *Z. mays*. Dans ce dernier cas, les graines germées sont laissées 3 jours supplémentaires dans les boîtes de Pétri puis les parties aériennes et racinaires du maïs sont séparées, séchées et pesées.

2.2 Tests de génotoxicité

2.2.1 Préparation des substrats

L'influence des métaux et du biochar a été étudiée sur la production de micronoyaux dans les racines de fève (*Vicia faba*). Neuf substrats ont été préparés à partir d'un sol témoin non contaminé, les deux sols contaminés A et B (voir [Chapitre A-2](#)), et le biochar (Tableau 23). Le sol témoin non contaminé (T) correspond au sol certifié Lufa 2.2, de pH acide et de texture sableuse (Tableau 82 en [Annexes](#)). Des pré-essais ont montré que le sol A pur présentait une trop forte toxicité inhibant le développement de racines secondaires. Il a alors été dilué avec le sol témoin T, à 25 et 50 % en masse. Le sol B a été utilisé pur. D'après les résultats précédents, il devrait exister un gradient de toxicité croissant $T < B < A25 < A50$.

Tableau 23 : Modalités de substrat retenues pour les tests de génotoxicité. Les nombres indiqués représentent la proportion massique des substrats de base utilisés (%).

Modalité	Sol T	Sol A	Sol B	Biochar
T - 0%	100	0	0	0
T - 5%	95	0	0	5
A25 - 0%	75	25	0	0
A25 - 5%	71,25	23,75	0	5
A50 - 0%	50	50	0	0
A50 - 5%	47,5	47,5	0	5
B - 0%	0	0	100	0
B - 5%	0	0	95	5
BC - 100%	0	0	0	100

200 g de chaque mélange de sol sont introduits dans trois pots. Dans le cas du biochar seul, l'apport est réalisé suivant un volume identique à celui des sols, soit une masse sèche d'environ 65 g. Les pots sont laissés à **incuber pendant 5 jours** à 85% de leur capacité au champ respective en chambre de culture à 24 °C.

2.2.2 Croissance et analyses

➤ Exposition des fèves

Des fèves de *V. faba* sont mises à germer en conditions contrôlées pendant 3 jours sur du coton humide¹. Les fèves sont ensuite récupérées et l'apex de la racine principale est sectionné afin de provoquer l'émergence de racines secondaires au contact du substrat d'exposition. Quatre fèves sont alors placées dans chaque pot. Les fèves sont laissées au contact du substrat testé pendant **7 jours** en chambre de culture.



Figure 85 : Photographies des pots contenant chacun 4 individus de *V. faba* après 7 jours d'exposition des racines secondaires

➤ Récolte et analyses

Chaque fève est retirée du substrat avec l'intégralité du système racinaire et traitée individuellement. Les tiges sont séchées à l'étuve à 50°C pendant 72 h. Les **racines secondaires** sont séparées de la racine principale, lavées à l'eau déionisée et scannées avec le logiciel Winrhizo pour la mesure de la longueur et la surface racinaires en fonction de classes de diamètre spécifiques. Un échantillon moyen de racines est constitué pour chaque pot (1 à 2 racines secondaires de chaque individu) et fixé dans une solution de Carnoy (25% d'acide acétique et 75% d'éthanol) puis conservé dans une solution d'éthanol à 70% avant la réalisation des coupes. Les observations des cellules des racines secondaires sont conduites³ suivant la procédure suivante (Foltête *et al.* 2012) : les racines sont rincées à l'eau distillée, hydrolysées avec HCl 1N à 60 °C pendant 6 min, déposées sur une lame et colorées avec de l'acéto-orcéine à 1 %. **Les micronoyaux et les cellules en mitose sont dénombrés au microscope** sur un total de 1 000 cellules pour chaque racine sous un grandissement x 40. L'indice mitotique est exprimé par le nombre de cellules en division sur 100 cellules observées.

Le reste des **racines** est lavé une nouvelle fois à l'eau déionisée et passé aux ultrasons, puis séché à l'étuve à 50°C pendant 72 h. Les masses des racines secondaires sèches et des tiges sèches sont mesurées pour chaque individu. Les racines sont ensuite broyées puis minéralisées par le protocole Digiprep. Les éléments présents dans la solution sont dosés par ICP-AES (**Chapitre A-2**). Les **sols** de chaque pot sont séchés à 50°C pendant 72 h, puis le pH et les éléments extractibles au CaCl₂ 0,01M sont mesurés (**Chapitre A-2**).

¹ La germination et l'exposition des fèves aux substrats se sont déroulées au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) à Metz. ² La récolte des plantes est réalisée au Laboratoire Sols et Environnement (LSE) à Nancy. ³ Les observations microscopiques sont réalisées au LIEC à Metz

3 Résultats

3.1 Tests de germination sur biochar

L'évolution du taux de germination de *L. sativa* et *Z. mays* est identique suivant la présence ou non de biochar (Figure 86). La biomasse de *Z. mays* à 7 jours est en revanche 2 fois inférieure après l'exposition au biochar 1 pur qu'après celle au sable témoin (Racinaire : 37 mg contre 63 mg ; Aérienne : 24 mg contre 51 mg).

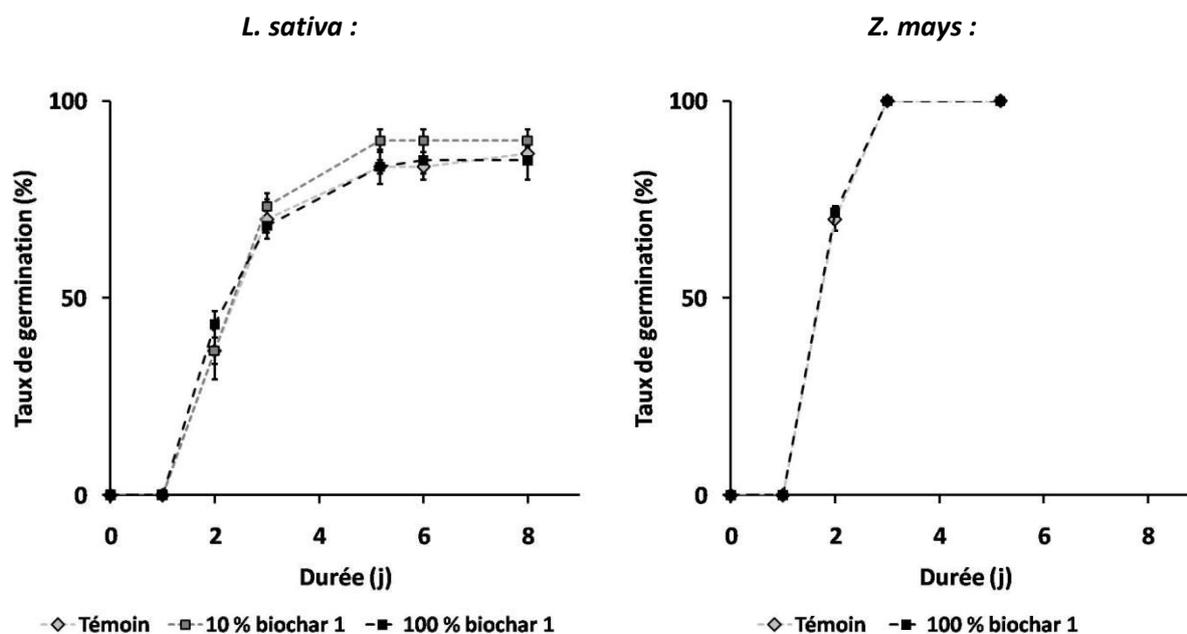


Figure 86 : Suivi du taux de germination des graines de *L. sativa* pendant 8 jours et de *Z. mays* pendant 5 jours. Losange gris : Sable témoin ; Carré gris : Sable + 10 % de biochar 1 ; Carré noir : 100 % de biochar 1. Les barres d'erreurs représentent l'erreur standard.

3.2 Tests de génotoxicité sur sols contaminés et biochars

3.2.1 Croissance

La présence de biochar dans le **sol A dilué** conduit à une **augmentation importante de la masse de racines secondaires, de leur longueur et leur diamètre** (Figure 87 et Tableau 83 en **Annexes**). Cet **effet bénéfique du biochar** est d'autant plus marqué que la proportion du sol A est élevée (A25 < A50). Il n'y a pas de différence significative avec le sol B pour ces paramètres. La masse de racines secondaires et la longueur racinaire sont minimales en présence du biochar pur et équivalentes à celles mesurées sur le substrat le plus toxique (A50-0%). La biomasse aérienne ne varie pas significativement entre les différents traitements, excepté avec le **biochar pur** qui entraîne une **production de biomasse aérienne significativement plus faible**. Le rapport **parties aériennes/racines** est **minimal** avec les fèves exposées au biochar pur (Figure 88). Il diminue lorsque le biochar est présent dans les sols contaminés.

3.2.2 Mitose et génotoxicité

L'indice mitotique mesuré dans les cellules racinaires diminue suivant le gradient de toxicité métallique des sols ($T < B < A25 < A50$) (Figure 88). **L'indice mitotique augmente avec l'apport de biochar** dans les sols (non significatif pour le sol témoin et le sol B). L'indice mitotique mesuré sur les racines au contact du biochar 1 pur est équivalent à celui des racines exposées au sol B non amendé.

La fréquence d'occurrence de micronoyaux augmente significativement suivant le gradient de toxicité des sols ($T < B < A25 < A50$) (Figure 88). L'apport de biochar **sur les trois sols contaminés** provoque une **diminution significative de la fréquence des micronoyaux** par rapport à chacun des sols non amendés. **La fréquence de micronoyaux est minimale dans les cellules des racines secondaires exposées au biochar pur.**

3.2.3 Prélèvement d'éléments

La concentration du Zn et du Cu dans les racines secondaires augmente suivant le gradient de toxicité des sols ($T < B < A25 < A50$) (Figure 89 et Tableau 84 en **Annexes**). **L'apport de biochar permet de diminuer la concentration racinaire de ces métaux** (non significatif pour le sol T et B). Avec Cd et Pb, les différences sont faibles suivant l'absence ou la présence de biochar dans les sols contaminés.

La concentration du Ca dans les racines secondaires augmente significativement avec les apports de biochar au sol A (A25, A50) mais diminue significativement dans le cas du sol B (Tableau 84 en **Annexes**). Les concentrations en K et Mg augmentent significativement avec l'apport de biochar sur le sol témoin. L'apport de biochar sur le sol A50 conduit à une diminution significative de la concentration de P dans les racines secondaires.

3.2.4 pH des substrats et éléments extractibles

Le biochar conduit à une **augmentation significative du pH** de chacun des sols testés (Tableau 84 en **Annexes**). Le pH est maximal dans le cas du biochar pur. Les teneurs extractibles de Cd, Pb et Zn dans les sols après exposition des fèves augmentent suivant le gradient de toxicité des sols ($T < B < A25 < A50$). **L'apport de biochar diminue les quantités extractibles de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn.** L'apport de biochar à chacun des sols conduit à une **augmentation significative du K extractible**, et, dans une moindre mesure, du Mg extractible. Le Na extractible augmente également en présence de biochar, sauf dans le cas du sol A50. **Les teneurs extractibles en Fe dans les sols diminuent avec les apports de biochar** et sont nulles dans le cas du biochar pur.

3.2.5 Corrélations entre paramètres

Les **relations entre l'indice de mitose, la fréquence de micronoyaux et la longueur ou la surface racinaire** développées sont linéaires ($R^2 > 0,99$) lorsque l'on considère uniquement les quatre substrats testés contenant le sol A. L'indice de mitose diminue en proportion avec l'augmentation de la teneur en Zn et Pb extractible dans le substrat ($r \leq -0,95$) et avec l'augmentation de la teneur en Zn dans les racines secondaires ($r = -0,95$), tandis que la fréquence des micronoyaux augmente avec Zn et Pb extractible ($r \geq 0,95$) ainsi qu'avec la concentration de Zn dans les racines ($r = 0,95$).

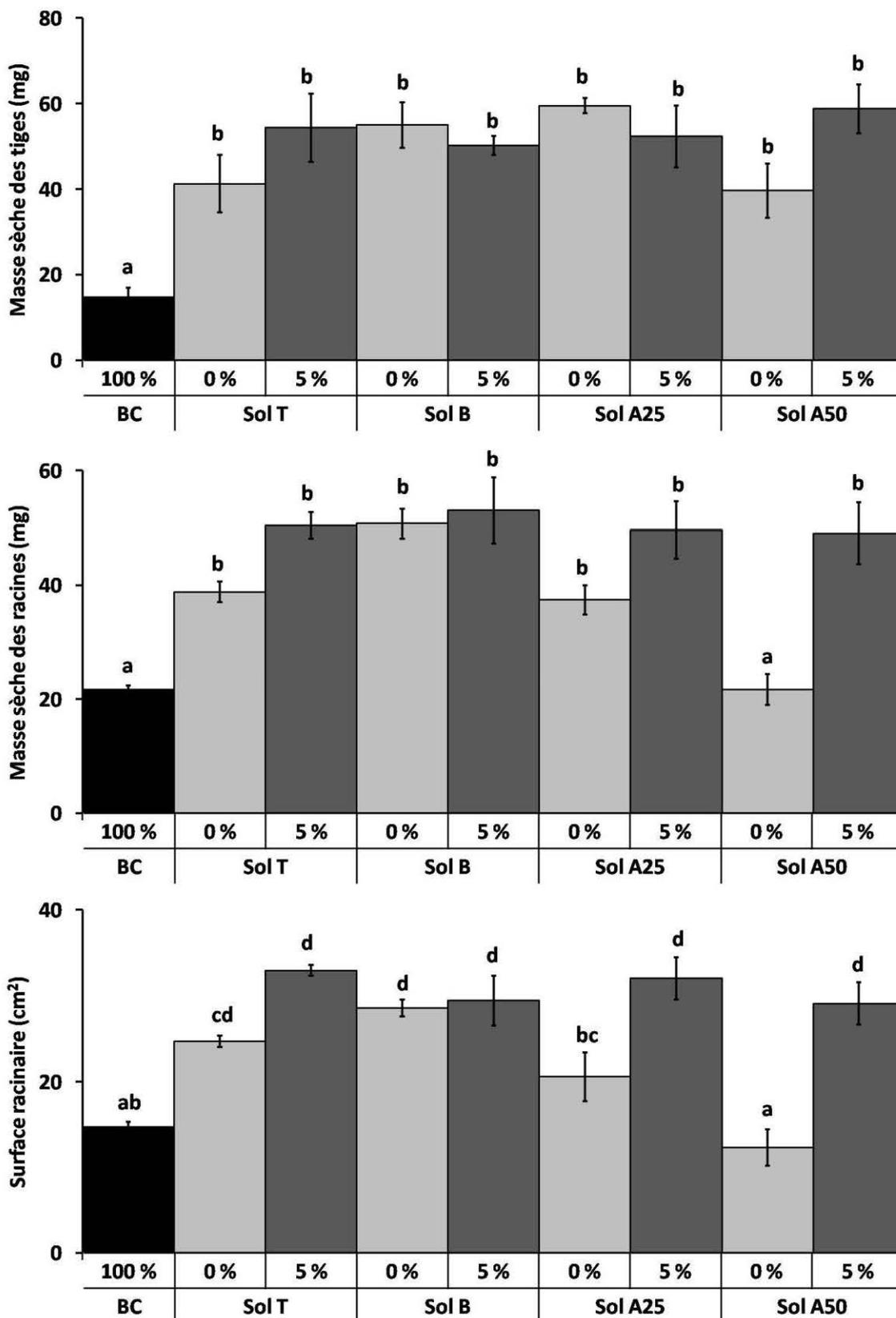


Figure 87 : Masses individuelles de tige (en haut) et de racines secondaires (au milieu) et surface des racines secondaires (en bas) développées par *V. faba* après 7 j d'exposition à différents substrats. BC : biochar pur ; T : sol témoin ; A25 : A mélangé à 25 % dans T ; A50 : A mélangé à 50% avec T. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

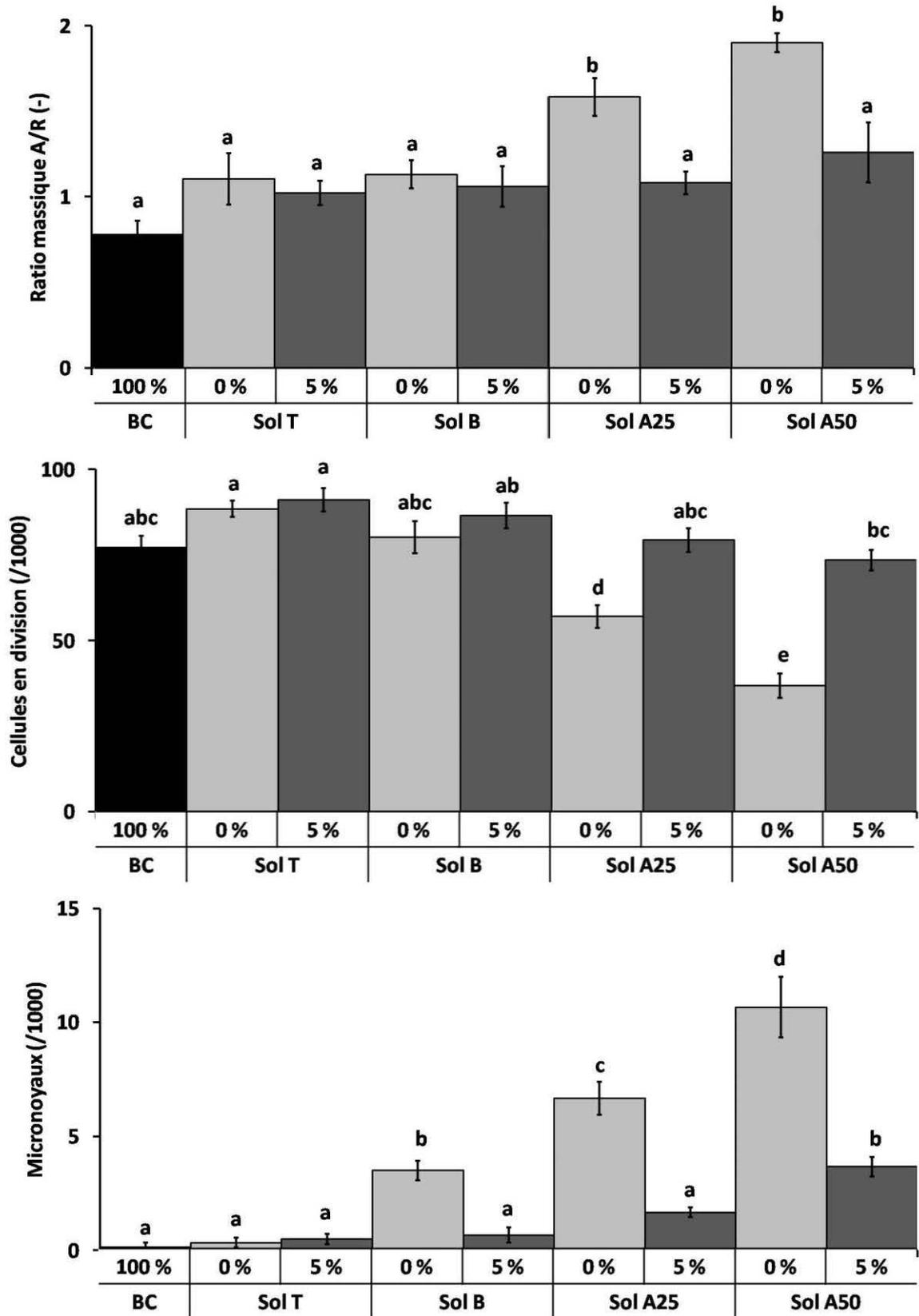


Figure 88 : Ratio massique aérien/racinaire (en haut), fréquence de division cellulaire (au milieu) et fréquence de micronoyaux (en bas) développées par *V. faba* après 7 j d'exposition à différents substrats. BC : biochar pur ; T : sol témoin ; A25 : A mélangé à 25 % dans T ; A50 : A mélangé à 50% avec T. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

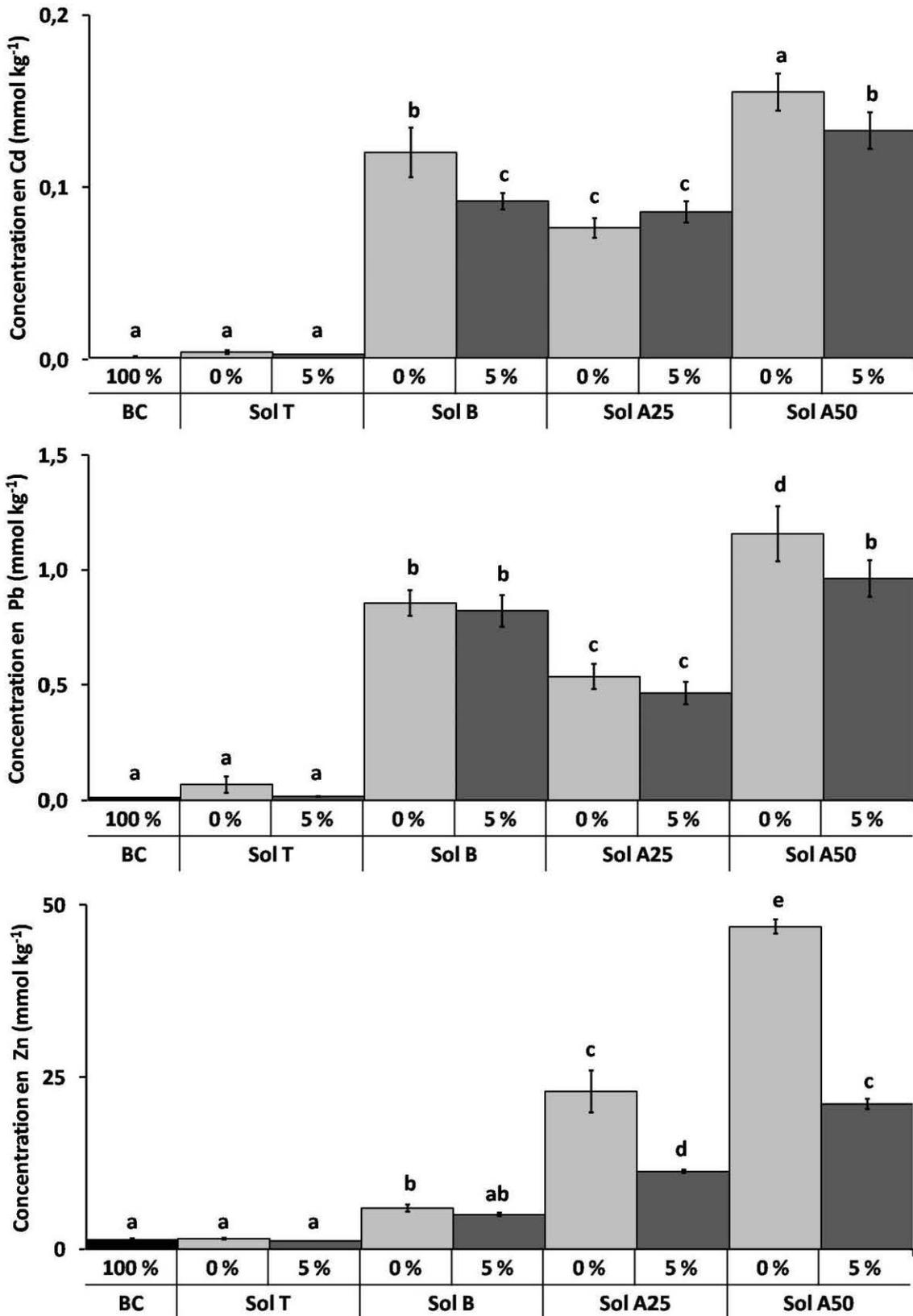


Figure 89 : Concentration de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les racines secondaires de *V. faba* après 7 j d'exposition à différents substrats. BC : biochar pur ; T : sol témoin ; A25 : A mélangé à 25 % dans T ; A50 : A mélangé à 50% avec T. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

4 Discussion

Il existe un lien fort entre les indices de toxicité mesurés à l'échelle de la cellule racinaire et les paramètres de croissance racinaire mesurés à l'échelle de la plante. Ceux-ci **dépendent de la disponibilité des métaux** présents dans les substrats, en particulier celle de Zn. Zn serait donc l'élément métallique principalement responsable de la toxicité du sol acide.

En diminuant la disponibilité des métaux, l'amendement de biochar réduit la rhizotoxicité des sols.

La diminution de la disponibilité de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn pour la fève peut être reliée à l'augmentation du pH des sols observée avec l'introduction du biochar, suivant les mécanismes décrits dans la **Partie B**. Le biochar réduit ainsi le transfert de Zn vers les racines et conduit à une augmentation de la division cellulaire et une diminution de la génotoxicité. Cette réduction de la toxicité des sols se traduit par une augmentation de la production racinaire et de la surface racinaire développée dans le cas des sols contaminés acides, mais pas pour le sol alcalin. **Ceci confirme le lien entre l'augmentation de la surface racinaire dans les sols acides contaminés amendés au biochar et l'amplitude de la réduction de la toxicité du milieu**, liée à la diminution de la disponibilité des métaux provoquée par l'augmentation du pH.

Le **biochar** utilisé en forte concentration n'entraîne **pas de toxicité au stade germinatif**, mais **réduit la croissance aérienne des plantes**. La présence de composés organiques ou inorganiques labiles potentiellement toxiques pour la plante et qui seraient émis par le biochar (**Chapitre A-1**) est peu probable ici compte tenu de l'absence d'effet de génotoxicité observée pour la fève. Le pH très élevé du biochar utilisé pur comme substrat de croissance pourrait expliquer la diminution du taux de division des cellules racinaires par rapport à un sol témoin. Les propriétés physiques particulières de ce substrat par rapport à celles des sols (forte rétention d'eau, hydrophobicité) et la faible teneur extractible de certains nutriments comme Fe sont peut-être également un facteur d'explication.

5 Conclusion

Ce chapitre démontre l'effet bénéfique du biochar sur la croissance des plantes dans les sols contaminés *via* à une diminution de leur toxicité (Figure 90).

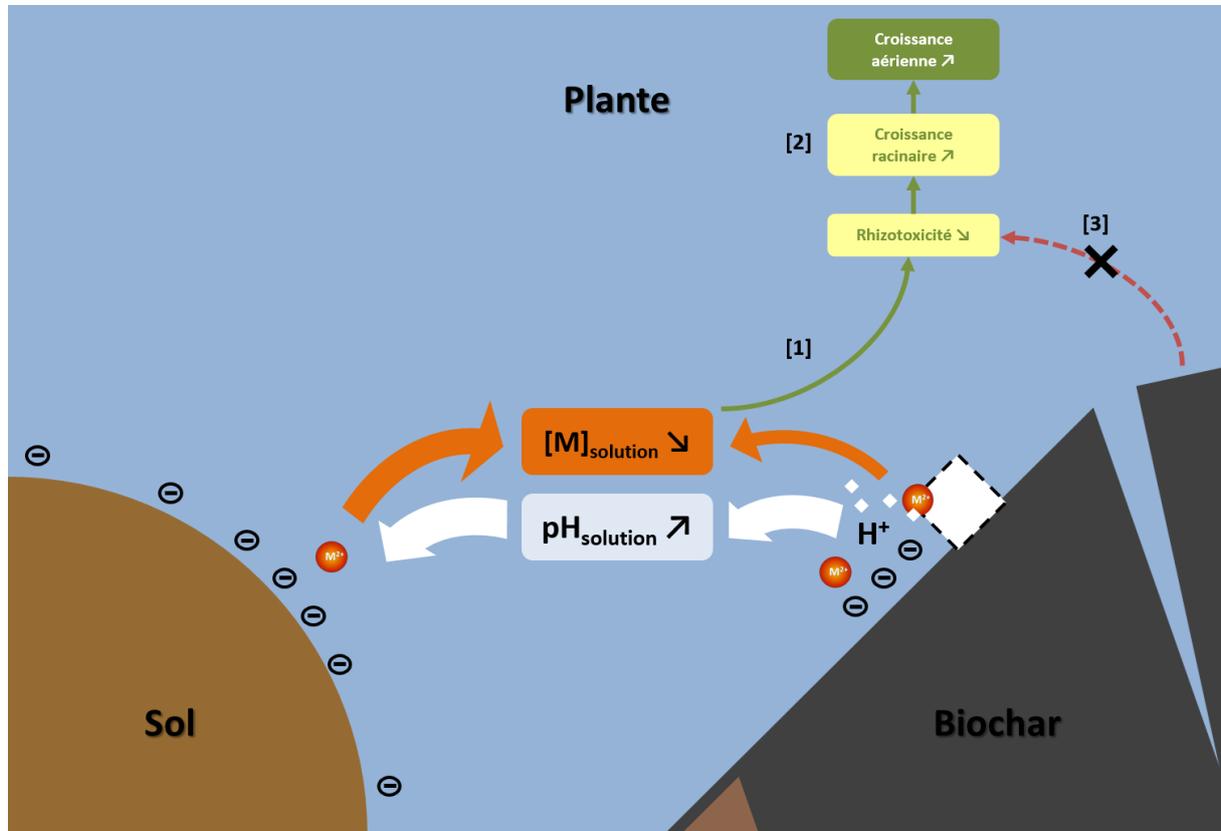


Figure 90 : Effets du biochar sur la toxicité des sols contaminés et conséquences pour le développement de la plante

Le biochar **réduit la phytotoxicité des sols contaminés** *via* une diminution de la disponibilité des métaux et de leur transfert dans les racines [1]. Cette réduction de phytotoxicité se traduit par une augmentation de la surface racinaire [2] sur les sols les plus toxiques, c'est-à-dire les sols contaminés acides.

Le biochar n'engendre aucune génotoxicité vis-à-vis de la plante [3]. Son utilisation comme **substrat de croissance pur** est cependant limitée par des **effets négatifs sur la croissance végétale** par rapport à un sol non contaminé. Ceci s'expliquerait par les propriétés physiques et chimiques singulières de ce matériau comparativement à un sol.

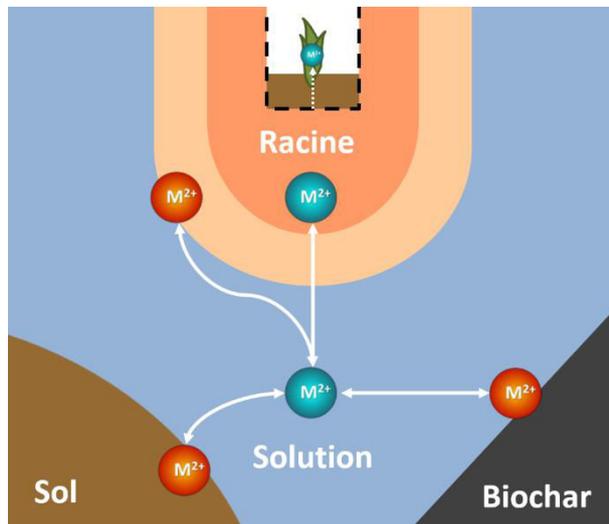
Les précédents chapitres ont mis en évidence les nombreuses interactions possibles entre le sol, la plante et le biochar, conduisant à des effets contrastés suivant la nature des matériaux et de l'espèce végétale. L'enjeu du prochain et dernier chapitre est de démontrer la faisabilité d'un amendement de biochar sur un profil de sol contaminé intact couplé à une culture d'hyperaccumulateur et de réaliser un bilan du devenir des métaux dans ce système.

Chapitre C-4 : Transferts des métaux dans les systèmes sol-plante-biochar

1 Introduction

Les expériences rapportées dans la partie B ont mis en évidence une diminution de la mobilité des métaux dans les sols amendés au biochar. Le biochar provoque une diminution ou une augmentation du transfert des métaux vers la plante selon le sol et l'espèce considérés. Le transfert est affecté négativement par la diminution de la disponibilité des métaux. Il est affecté positivement par la diminution de la compétition avec les cations majeurs et par l'augmentation de la surface racinaire, elle-même causée par une diminution de la rhizotoxicité du sol due au biochar.

Jusqu'ici, pour expliquer la mobilité des métaux dans le système sol-plante-biochar, les expériences ont toujours été réalisées en conditions contrôlées de laboratoire, en batch, colonne ou vase de végétation.



Les mécanismes décrits jusqu'à présent sont-ils opérants dans les **conditions du terrain** ? Les variations climatiques jouent-elles un rôle ?

Dans le cas d'un profil complet de sol contaminé, amendé au biochar et replanté, quelle va être la résultante de ces mécanismes sur le devenir des métaux ?

Comment **deux types de plantes en co-culture**, contrastées du point de vue de l'accumulation de métaux, vont-elles répondre simultanément à la présence de biochar ?

L'objectif est de réaliser le **bilan du transfert des métaux sur un profil de sol contaminé en conditions réelles**. Un suivi lysimétrique a été réalisé sur deux colonnes de sol prélevées *in situ* sur un sol contaminé, l'une amendée avec 5% de biochar en surface, l'autre non. La culture de l'hyperaccumulateur *N. caerulescens* en présence d'adventices a été imposée sur chaque colonne pendant 6 mois pour fournir un exemple de co-culture d'une plante hyperaccumulatrice importée avec une plante non accumulatrice spontanée.

2 Matériel et méthodes

2.1 Matériel

Le sol contenu dans les colonnes lysimétriques correspond au sol C dont les caractéristiques sont décrites au **Chapitre A-2**. Le biochar testé correspond au biochar 1 (voir **Chapitre A-3**).

2.2 Colonnes lysimétriques

Les deux colonnes lysimétriques étudiées dans ce chapitre ont été prélevées *in situ* sur le sol C à proximité de la commune d'Evin-Malmaison dans le Nord-Pas-de-Calais (Figure 91). Le sol C en place dédié à la culture du peuplier depuis plus de 10 ans. Il possède également un couvert uniforme de graminées, *Arrhenatherum elatius* (Figure 135 en **Annexes**). Le site est situé à environ 500 m de l'ancienne usine de Métaleurop Nord, à l'origine d'une contamination atmosphérique par Cd, Pb et Zn (**Chapitre A-2**).

Deux colonnes cylindriques de sol intact sont retirées le 4 et 5 juin 2009¹. Les monolithes de sol excavés mesurent 1,75 m de hauteur pour une surface basale de 1 m². L'extraction est réalisée par l'insertion de l'enveloppe métallique vide des lysimètres associée à un dispositif de fraisage, qui permet une découpe circulaire progressive de la colonne de sol sans perturber sa structure. Les colonnes sont séparées à leur base du reste du sol à l'aide d'une plaque de cisaillement insérée horizontalement *via* une fosse (Figure 135 en **Annexes**). Les colonnes sont retirées du sol et retournées afin d'installer au fond de chacune d'entre elles une couche drainante composée de sable fin, de sable grossier et de gravier. Le couvert végétal présent initialement sur le sol C est conservé à la surface des colonnes. L'examen des profils de sol C ainsi créés indique l'existence d'un **horizon organique** puis d'un **horizon de labour jusqu'à 30 à 40 cm de profondeur**. Les colonnes sont transportées par camion jusqu'à la station lysimétrique du GISFI à Homécourt en Lorraine.

Cette station expérimentale permet de suivre **l'évolution des colonnes de sol depuis 2009**. Ces colonnes sont installées à l'intérieur d'un compartiment isolant permettant d'instrumenter la colonne et de récupérer des échantillons d'eau au cours du temps. Les lysimètres sont disposés de manière à ce que la surface du sol des colonnes coïncide avec celle du sol environnant, permettant ainsi d'assurer des **conditions environnementales identiques à celles du sol en place**. Chaque colonne est équipée de sondes de mesure de la température, du taux d'humidité et du potentiel matriciel du sol, ainsi que de bougies poreuses permettant d'extraire par dépression des échantillons de la solution du sol. Ces dispositifs sont installés à trois profondeurs de la colonne : 50 cm, 100 cm et 150 cm de profondeur. Les percolats au bas de la colonne sont récupérés et leur débit mesuré par un compteur à auget. La masse de chaque lysimètre est mesurée en continu, ce qui permet, en intégrant les données de pluviométrie fournies par une station météorologique installée à proximité ainsi que le flux de percolation, d'estimer le flux correspondant à l'évapotranspiration à la surface des colonnes (Figure 92).

¹ Les travaux de prélèvement sont réalisés par la société Umwelt Geräte Technik GmbH.

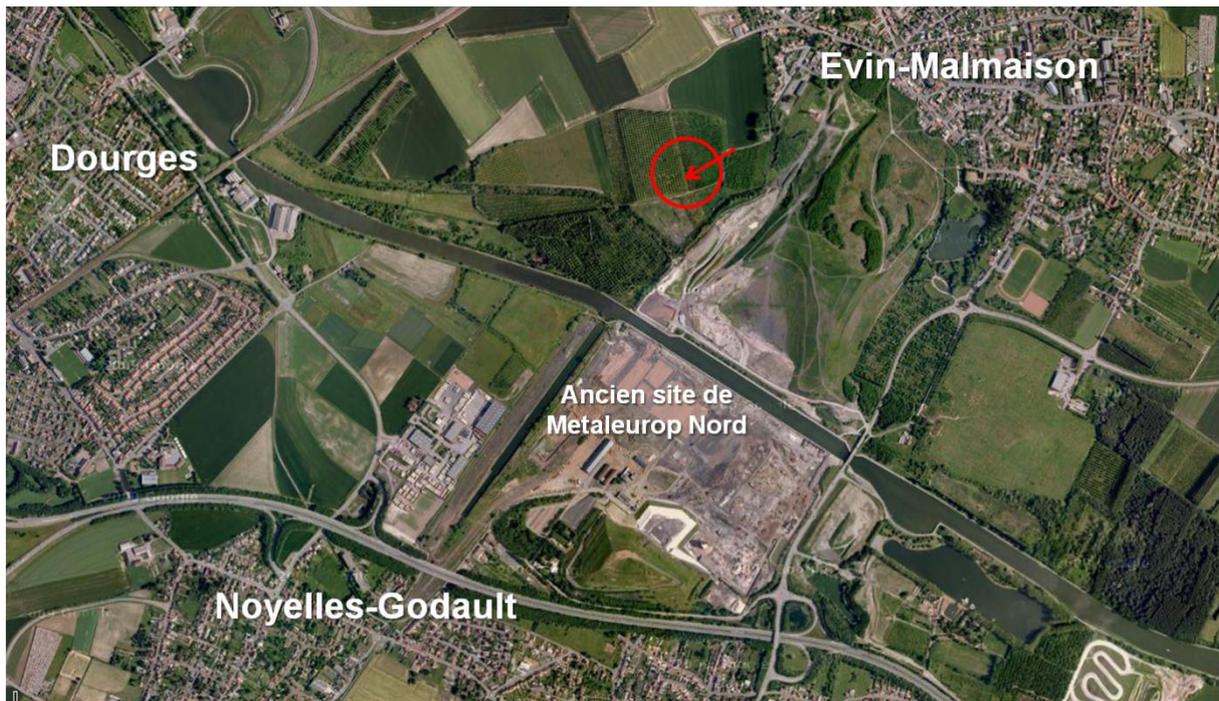


Figure 91 : Localisation du site de prélèvement des colonnes lysimétriques contenant le sol C

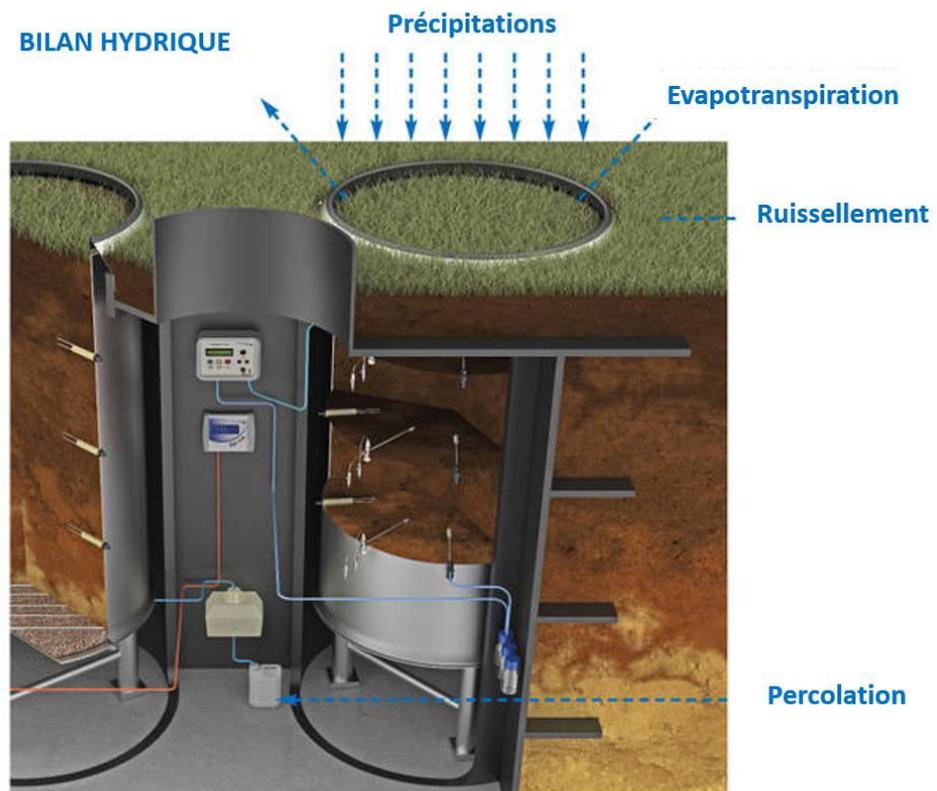


Figure 92 : Schéma d'une station lysimétrique et description du bilan hydrique sur la colonne
(Adapté de la documentation d'UGT GmbH)

2.3 Travaux menés sur les lysimètres

2.3.1 Amendement de biochar

Les **30 premiers cm** (horizon Ap) de chaque lysimètre (soit 390 kg de terre sèche sur le lysimètre témoin et 350 kg de terre sèche sur le lysimètre destiné à l'amendement) sont excavés à la pelle. Les terres sont étalées, après réduction manuelle des plus grosses mottes et éparpillement des racines, et mises à sécher à l'air libre. Trois échantillons de sol sont prélevés par lysimètre pour analyse. Plusieurs lots de 20 à 30 kg de la terre excavée du lysimètre à amender (humidité pondérale résiduelle : 15%) sont mélangés manuellement avec le biochar 1 sec tamisé à 2 mm de sorte à obtenir un **taux d'amendement de 5 %**. Le lot de terres provenant du lysimètre témoin subit la même opération d'homogénéisation manuelle mais sans apport de biochar.

Un total de 340 kg de terre humide, soit **290 kg de terre sèche**, est réintroduit dans chaque lysimètre. Le remplissage est effectué par couches successives avec un compactage manuel à l'aide d'une dame. L'apport supplémentaire de 15 kg de biochar sur le lysimètre amendé engendre un volume supplémentaire. A la fin des opérations, l'écart entre la surface de la terre et le sommet de la colonne est de 5 cm pour le lysimètre témoin et de 0,5 cm pour le lysimètre amendé. L'apport de biochar à 5% en masse correspond à un amendement de 150 t ha⁻¹ de biochar sec, soit environ 400 m³ ha⁻¹.

2.3.2 Implantation de la culture de *N. caeruleus*

Des plaques de germination sont préparées à partir de la terre excavée du lysimètre témoin et de la terre excavée du lysimètre amendé mélangée à 5% de biochar 1. Tous les matériaux ont été préalablement séchés à 40°C et tamisés à 2 mm. Une fois remplies, les plaques sont arrosées à l'eau distillée par remontée capillaire ; la terre amendée au biochar s'humidifie plus rapidement.

Deux graines de *N. caeruleus* (Population Ganges) sont disposées sur chaque emplacement des plaques. Sur les 900 graines semées, le taux de germination est, à 7 jours, de 49 % pour la terre non amendée et de 56 % pour la terre amendée au biochar. A 14 jours, il passe de 62% pour la terre non amendée et de 79% pour la terre amendée. **Un mois après le semis, en mai 2013, 124 plantules** avec l'intégralité de leur système racinaire sont transplantées uniformément à la surface de chaque lysimètre en respectant un quadrillage préétabli (Figure 94). Ceci correspond donc à un couvert de 1,24 10⁶ pieds par ha. Chaque lysimètre est recouvert d'une cloche en toile filtrante afin de conserver un certain l'humidité pendant le printemps et l'été et de protéger les plantes contre les ravageurs.

2.3.3 Récolte des échantillons de plantes et de sols

Fin juillet 2013, 90 individus de *N. caeruleus* sont recensés sur le lysimètre témoin et 98 sur le lysimètre amendé. Une récolte partielle de la biomasse aérienne et racinaire de certains individus n'ayant pas encore atteint le stade de floraison est réalisée. Cette récolte conduit à un nombre identique de **78 plantes restantes** sur chaque lysimètre. **Début octobre** 2013, l'intégralité de la **biomasse aérienne** produite est récupérée sur chaque quart de lysimètre, en différenciant les plantes de *N. caeruleus* et les **adventices** présents. Les adventices correspondent à des graminées, vraisemblablement *Arrhenatherum elatius*, et des légumineuses de type trèfle ou luzerne. Les individus de *N. caeruleus* encore en vie sont comptés, pour un total de 87 individus sur le

lysимètre témoin et 92 individus sur le lysимètre amendé. La biomasse fraîche est pesée immédiatement, rincée à l'eau déionisée puis séchée à 40°C pendant 72h et broyé. Une aliquote de poudre est ensuite prélevée sur chacun des 8 lots pour dosage élémentaire à l'ICP-AES (voir **Chapitre A-2**).

Au centre de chaque quart de lysимètre, une mini-fosse carrée (20 cm x 20 cm) est réalisée à l'aide d'une bêche sur une profondeur de 15-30 cm. L'ensemble des **racines** présentes dans ce volume de sol est récupéré après tamisage du cube de terre, le reste de la terre étant réintroduit sur le lysимètre. Les racines sont ensuite lavées à l'eau distillée et scannées pour analyse de leur morphologie par le logiciel Winrhizo et calcul de la surface racinaire volumique moyenne de chaque lysимètre. Les racines sont ensuite passées au bain à ultra-sons puis séchées à 40°C pendant 72h, pesées et broyées. Une partie est minéralisée pour dosage élémentaire à l'ICP-AES (voir **Chapitre A-2**).

COLONNES DE SOL C INTACTES AVANT LES TRAVAUX, AVEC COUVERT VEGETAL SPONTANE (MARS 2013)

Sans biochar :

Sans biochar :



COLONNES APRES HOMOGENEISATION DES 30 PREMIERS CM ET AMENDEMENT DE BIOCHAR (AVRIL 2013)

Sans biochar :

Avec biochar :



COLONNES APRES 6 MOIS DE CULTURE DE *N. CAERULESCENS* EN RESENCE D'ADVENTICES (OCTOBRE 2013)

Sans biochar :

Avec biochar :



Figure 93 : Photographies des colonnes de sol C avant le remaniement de l'horizon Ap (1), après le remaniement (2) et au moment de la récolte du couvert végétal

Cinq **prélèvements de terre** par quart de lysimètre sont réalisés à la gouge puis regroupés pour former un échantillon représentatif de sol par quart de lysimètres. La terre récupérée est séchée à l'air libre, tamisée à 2 mm et soumise à une caractérisation agronomique complète (voir **Chapitre A-2**). Des mesures supplémentaires de pH et d'extraction des métaux au CaCl_2 0,01M sont réalisées sur un échantillon de sol issu de chaque quart de lysimètre (voir **Chapitre A-2**).

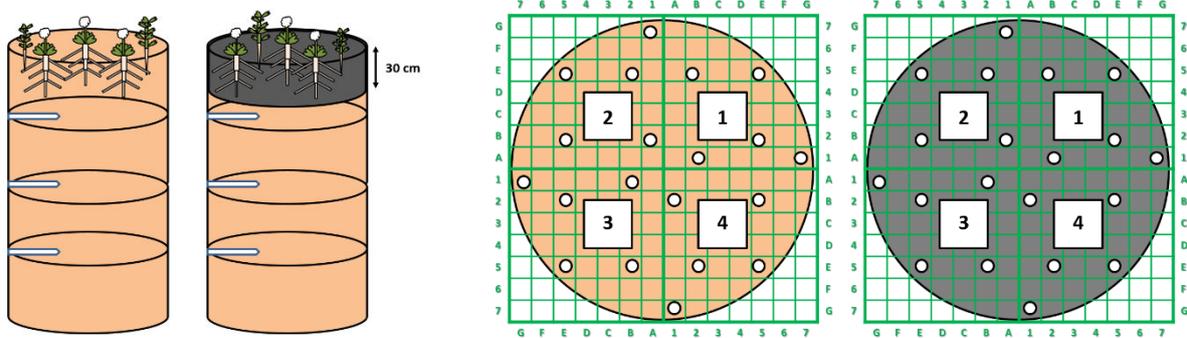


Figure 94 : Schéma du lysimètre témoin (à gauche) et du lysimètre amendé (à droite) et schéma du prélèvement d'échantillons de sol suivant le quadrillage préétabli

2.3.4 Analyses statistiques

La moyenne et l'erreur standard sont calculées pour chaque modalité à partir des répétitions expérimentales. L'existence de différences significatives pour la surface racinaire volumique et les concentrations en métaux dans la plante en fonction de la présence du biochar dans le sol ou de la date de récolte est estimée par une ANOVA à un facteur. Le test de Student-Newman-Keuls est utilisé pour comparer les moyennes entre elles à un seuil $P = 0,05$. Les calculs sont réalisés grâce au logiciel R (2.13.0).

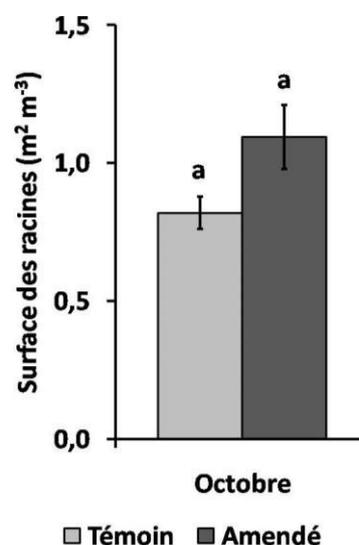
3 Résultats

3.1 Croissance végétale

A la récolte d'octobre 2013, il n'y a **pas de différence entre les deux lysimètres** concernant le **nombre de plantes** de *N. caerulescens* ayant survécu (Témoin : 87 ; Amendé : 92), la **production de biomasse aérienne** (Témoin : 373 g ; Amendé : 353 g) et la **densité racinaire** (Témoin : 0,60 g L_{sol}⁻¹ ; Amendé : 0,56 L_{sol}⁻¹).

La **surface racinaire volumique est en moyenne plus élevée** sur le lysimètre amendé au biochar, mais l'écart n'est pas statistiquement significatif (Figure 95).

Figure 95 : Surface racinaire volumique mesurée sur le lysimètre témoin et le lysimètre amendé. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).



La répartition du nombre d'individus et de la biomasse aérienne produite est homogène sur chaque lysimètre. La production d'adventices est également similaire entre les deux lysimètres (Témoin : 125 g ; Amendé : 133 g).

3.2 Prélèvement par la plante

3.2.1 Prélèvement des métaux

Dans les **parties aériennes de *N. caerulescens***, les teneurs en **Cd et en Zn** aux deux récoltes ne sont **pas significativement différentes** entre les deux lysimètres (Figure 96). Les teneurs en **Ni et Pb** sont **significativement plus faibles en présence du biochar** à la récolte d'octobre (Figure 96 et Figure 97). Les concentrations des métaux dans les parties aériennes de *N. caerulescens* varient généralement entre les deux récoltes (diminution ou augmentation suivant l'élément). Dans les parties racinaires, les concentrations métalliques ne varient pas significativement suivant l'absence ou la présence de biochar (Tableau 87 en **Annexes**). Les concentrations racinaires de Cu, Ni, Pb et Zn sont significativement plus élevées à la seconde récolte qu'à la première, alors que la concentration racinaire de Cd diminue à la seconde récolte.

Les teneurs en **Cd et Ni** dans les **parties aériennes des adventices** récoltées en octobre **diminuent significativement en présence de biochar**, et celles en **Cu et Zn** tendent à diminuer (non significatif). Au contraire, la teneur en **Pb tend à augmenter** en présence de biochar (Figure 96 et Figure 97).

3.2.2 Prélèvement des autres éléments

Il n'existe pas de différence significative entre les deux lysimètres pour P, K, Ca, Mg, S et Na dans les parties aériennes ou racinaires de *N. caerulescens* à la récolte d'octobre (Tableau 86 et Tableau 87 en **Annexes**). Les concentrations en K, P et S dans les parties aériennes ou racinaires diminuent significativement entre la première et la seconde récolte. Les concentrations dans les parties aériennes des autres éléments en traces sont affectées par la présence du biochar. Celles de **Al et Fe**

sont **significativement inférieures** sur le lysimètre amendé lors de la récolte d'octobre 2013. Il en est de même pour **Cr, As et Sb**. L'inverse est observé pour **Mn** dont la concentration dans les parties aériennes est plus importante en présence de biochar, quelle que soit la récolte.

Les concentrations en P, K, Ca, Mg dans les parties aériennes des **adventices** récupérées en octobre ne varient pas significativement entre les deux lysimètres (Tableau 86 et Tableau 87 en **Annexes**). Il en est de même pour Al et Mn. Par contre, **la teneur en S, Na et en Fe diminue significativement en présence de biochar dans les adventices.**

3.3 Caractérisation des sols

Les échantillons de sol moyen de chaque lysimètre ont été analysés avant l'incorporation du biochar puis après la récolte de *N. caerulescens* (Tableau 24). Le sol C est **initialement identique entre chaque lysimètre** et contient la même quantité de métaux dans l'horizon de surface. **A la suite de la culture de l'hyperaccumulateur, la teneur totale en Cd dans le sol de chaque lysimètre a fortement diminué** (-41% sur le lysimètre témoin et -26 % sur le lysimètre amendé). Une **baisse des teneurs totales en Cu, Pb et Zn** est également observée après la culture sur les deux lysimètres.

Aucune différence dans l'extractibilité des métaux au DTPA n'est observée entre les deux lysimètres en octobre 2013, et, avec le CaCl_2 0,01 M, seuls Cu et Ni extractibles diminuent légèrement en présence de biochar. Le Cd extractible diminue de manière importante à la suite de la culture de *N. caerulescens*. Les quantités de Cu, Pb et Zn extractibles au DTPA et au CaCl_2 , ainsi que le Ni extractible au CaCl_2 , diminuent également suite à la culture.

L'incorporation de biochar a induit une augmentation importante du C organique du sol et du rapport C/N (Tableau 24). Le pH du sol et la CEC ne sont pas affectés par l'apport de biochar, mais les quantités de **K, Mg, Mn et Na échangeables** à l'actétate d'ammonium **augmentent avec l'amendement**. Le **K et le Mg extractibles au CaCl_2 augmentent** également significativement en présence de biochar après la récolte d'octobre (Tableau 88 en **Annexes**).

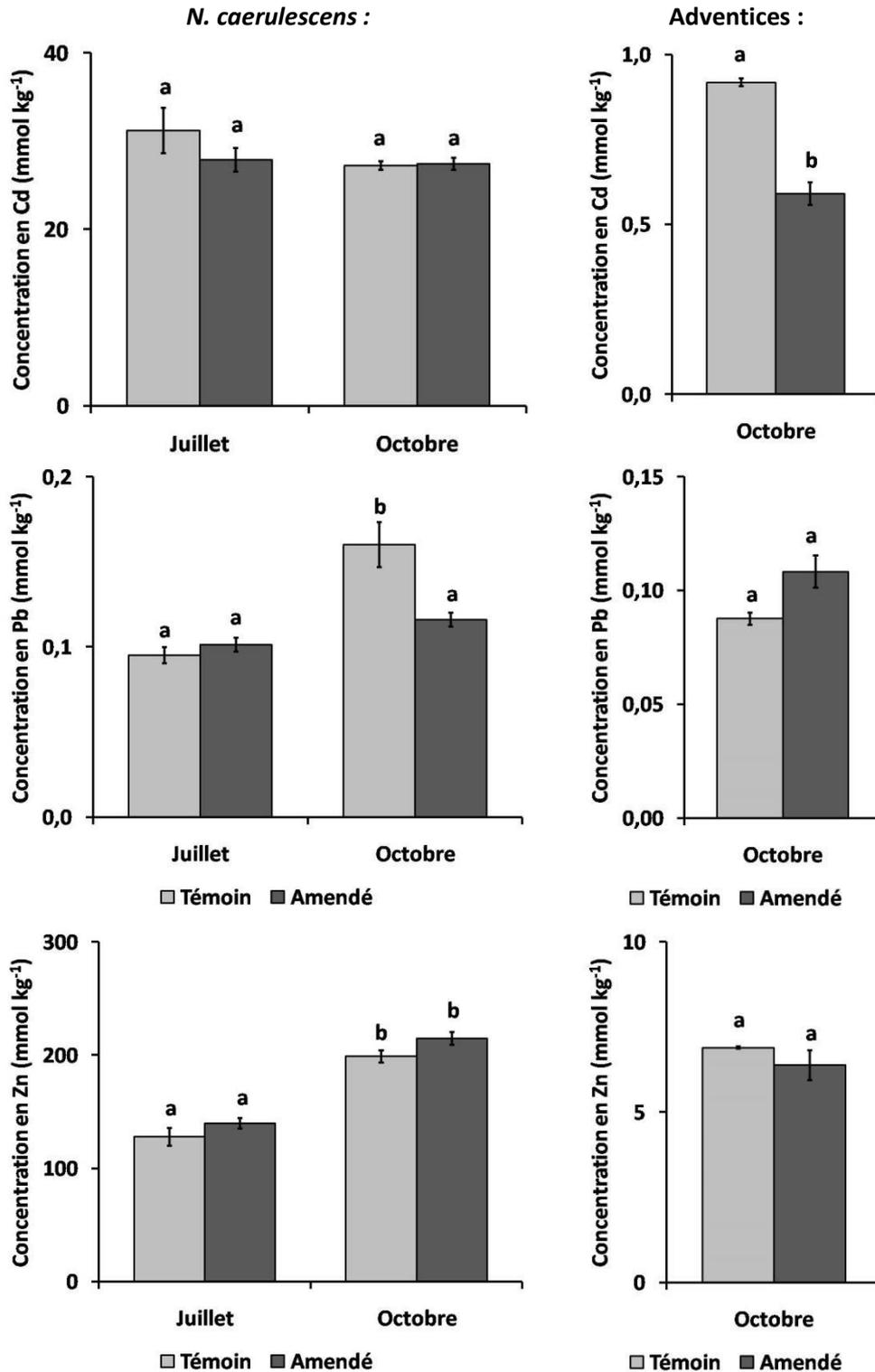


Figure 96 : Concentrations de Cd (en haut), Pb (au milieu) et Zn (en bas) dans les parties aériennes de *N. caeruleascens* (à gauche) et des adventices (à droite), en fonction du mois de récolte et du lysimètre. En gris clair : lysimètre témoin ; en gris foncé : lysimètre amendé au biochar. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

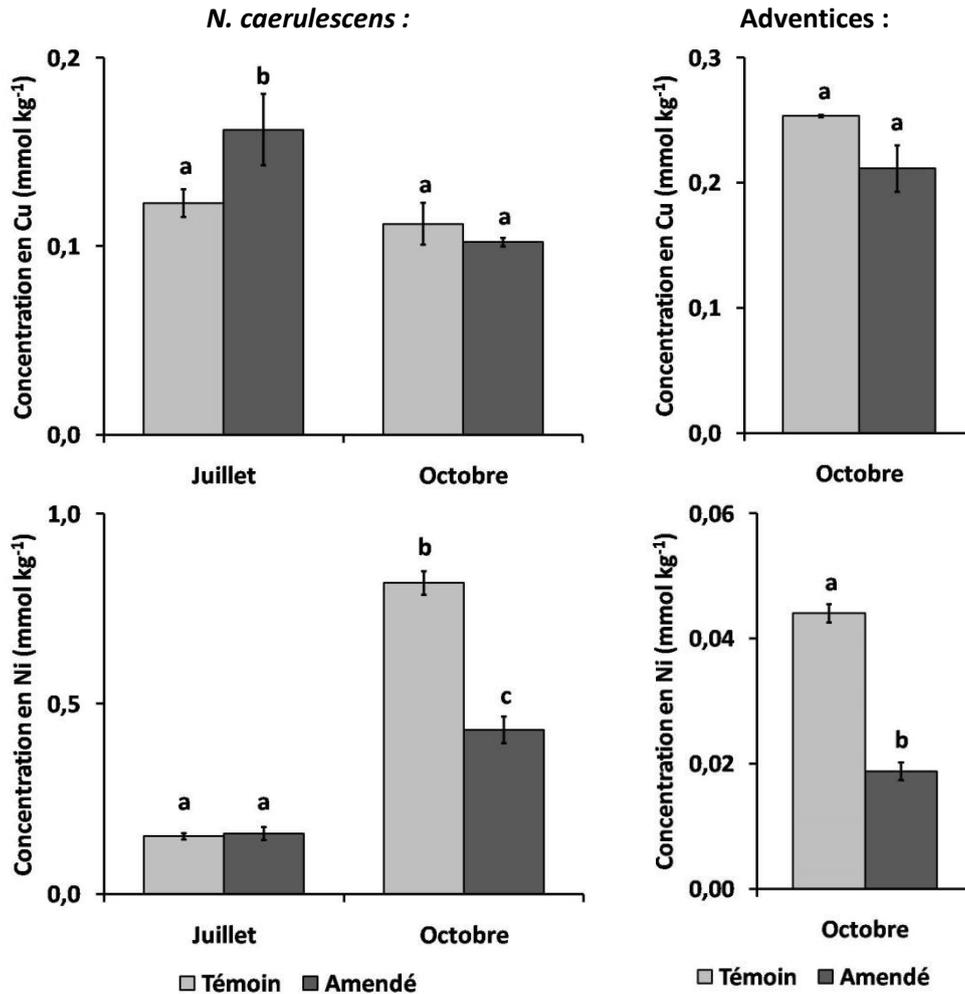


Figure 97 : Concentrations de Cu (en haut) et Ni (en bas) dans les parties aériennes de *N. caerulea* (à gauche) et des adventices (à droite), en fonction du mois de récolte et du lysimètre. En gris clair : lysimètre témoin ; en gris foncé : lysimètre amendé au biochar. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

3.4 Transferts lysimétriques

Les volumes d'eau percolés à travers le profil de sol sont identiques entre les deux lysimètres avant le remaniement de l'horizon de surface. Par contre, **le volume d'eau percolé sur le lysimètre amendé est moins élevé que sur le lysimètre témoin** sur les 9 mois suivant l'introduction du biochar (234 L contre 280 L).

Les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les percolats et les solutions du sol sont très faibles et généralement inférieures à la limite de quantification (données non montrées). De plus, il n'existe aucune différence de pH des échantillons d'eau entre les deux lysimètres. Aucun effet de l'amendement de biochar ou de la culture de *N. caerulea* sur la mobilisation ou l'immobilisation des métaux ne peut être mis en évidence.

Tableau 24 : Propriétés du sol C du lysimètre témoin et du lysimètre amendé, mesurées avant la culture sur le lysimètre témoin et le lysimètre avant amendement, puis après la culture sur le lysimètre témoin et le lysimètre amendé. Les résultats de quantification d'éléments sont tous rapportés à la masse sèche du sol.

Mesure	Avant culture		Après culture		Unité
	Témoin	Avant amendement	Témoin	Amendé	
pH à l'eau ¹	8,06	8,1	8,11	8,16	-

Granulométrie (5 fractions) ²

Argile (< 2 µm)	158	161	160	156	%
Limons fins (2/20 µm)	220	219	218	220	%
Limons grossiers (20/50 µm)	415	410	412	385	%
Sables fins (50/200 µm)	180	182	182	180	%
Sables grossiers (200/2000 µm)	27	28	28	59	%

Carbone, Azote et Calcaire

C organique ³	1,88	1,72	1,55	4,82	%
CaCO ₃ total ⁵	0,7	0,8	0,7	0,9	%
N total ⁶	0,122	0,112	0,106	0,126	%
C/N	15,4	15,4	14,7	38,3	-

Cations majeurs échangeables

CEC (Metson) ⁷	10,5	10,1	10,4	10,6	cmol+ kg ⁻¹
Ca ⁸	23,6	25,5	23,6	25,9	cmol+ kg ⁻¹
Mg ⁸	0,476	0,466	0,51	0,599	cmol+ kg ⁻¹
K ⁸	0,425	0,445	0,369	0,586	cmol+ kg ⁻¹
Na ⁸	0,0394	0,0498	0,0665	0,0832	cmol+ kg ⁻¹

Phosphore assimilable ⁹

P assimilable (Joret-Hébert)	315	348	286	345	mg kg ⁻¹
P assimilable (Olsen)	118	129	110	126	mg kg ⁻¹

Mesure	Avant culture		Après culture		Unité
	Témoin	Avant amendement	Témoin	Amendé	

Eléments en trace totaux¹⁰

As	19,3	20,6	18,9	19,6	mg kg ⁻¹
Cd	17,2	17,4	10,2	12,2	mg kg ⁻¹
Cr	50,1	56,6	44,1	52,2	mg kg ⁻¹
Co	7,34	7,49	8,2	7,53	mg kg ⁻¹
Cu	36,3	38,1	32,3	36,5	mg kg ⁻¹
Mo	0,5	0,51	0,5	0,53	mg kg ⁻¹
Ni	15,6	15,4	15,9	15,8	mg kg ⁻¹
Pb	870	920	775	859	mg kg ⁻¹
S	270	356	243	266	mg kg ⁻¹
Sb	13,9	14,4	12,6	13,6	mg kg ⁻¹
Zn	1180	1240	1030	1160	mg kg ⁻¹

Eléments échangeables au DTPA¹¹

Cd	6,83	6,45	2,52	2,71	mg kg ⁻¹
Cu	8,14	8,72	6,73	6,77	mg kg ⁻¹
Fe	26,2	24,9	21,8	20,2	mg kg ⁻¹
Mn	6,9	5,53	7,32	7,65	mg kg ⁻¹
Ni	0,63	0,63	0,68	0,71	mg kg ⁻¹
Pb	275	274	233	245	mg kg ⁻¹
Zn	180	181	143	154	mg kg ⁻¹

Eléments échangeables au CaCl₂¹¹

Cd	311	295	94,5	99,3	μg kg ⁻¹
Cu	172	170	130	85,5	μg kg ⁻¹
Mn	1020	741	1010	943	μg kg ⁻¹
Ni	32,1	22,7	25	18,3	μg kg ⁻¹
Pb	60	60,6	44,6	41,7	μg kg ⁻¹
Zn	2140	2100	1480	1490	μg kg ⁻¹

¹ pH dans l'eau : ratio volumique 1:5 (NF ISO 10390)

² Granulométrie : distribution de tailles de particules par méthode de la pipette de Robison (NF X 31-107)

³ C organique total (NF ISO 10694)

⁵ Calcaire CaCO₃ total (NF ISO 10693)

⁶ Azote total (NF ISO 13878)

⁷ CEC : méthode Metson avec échange à l'acétate d'ammonium à pH 7

⁸ Cations échangeables à l'acétate d'ammonium (NF X 31-108)

⁹ P assimilable : méthode Olsen (NF ISO 11263) et méthode Jauret-Hébert (NF X 31-161)

¹⁰ Eléments totaux : extraction à l'acide fluorhydrique HF (NF X 31-147)

¹¹ Eléments échangeables : extraction au DTPA ou au CaCl₂, 0.01 M au ratio 1:10 (m:v) (NEN 5704)

3.5 Bilan du transfert des métaux

Le bilan des quantités totales de métaux présents dans l'horizon de surface remanié de chaque lysimètre avant et après la culture de l'hyperaccumulateur a été établi, en considérant les teneurs mesurées dans l'horizon de sol avant et après récolte et en calculant les quantités totales de métaux extraites dans les parties aériennes de *N. caerulescens* et des adventices (Tableau 25).

Les quantités de **Cd extrait par l'hyperaccumulateur** des deux lysimètres sont très importantes et représentent **près de 25 % du Cd total présent initialement** dans les 30 premiers cm. **Sur le lysimètre témoin**, les quantités de métaux extraits par l'hyperaccumulateur ou les adventices ne suffisent pas à expliquer la **diminution des quantités totales de métaux dans l'horizon remanié**. En revanche, sur le lysimètre amendé, les quantités de métaux extraits par l'hyperaccumulateur correspondent globalement à la diminution des quantités totales observées dans l'horizon remanié.

Tableau 25 : Bilan des quantités de métaux initialement présentes dans la couche remaniée de chaque lysimètre avant la culture (Q_{ini}), de la différence des quantités présentes dans le sol avant et après récolte (ΔQ) et des quantités extraites par *N. caerulescens* sur chaque lysimètre durant la récolte (Q_{extr}). Le calcul de ΔQ intègre le facteur de dilution des concentrations de métaux dû à l'ajout de 5% de biochar.

	<i>Lysimètre</i>	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Q_{ini} / mmol	Témoin	44,4	166	77,1	1218	5232
	Avant amendement	44,9	174	76,0	1287	5493
ΔQ / mmol	Témoin	18,1	18,3	-1,5	133	665
	Amendé	11,7	-1,5	-6,1	22,1	83,9
Q_{extr} / mmol	Témoin	10,7	0,0	0,3	0,1	76,2
	Amendé	10,4	0,0	0,2	0,1	79,1

4 Discussion

Les effets du biochar sur la mobilité des métaux dans le système sol-plante identifiés à l'échelle du laboratoire sont **confirmés en conditions de terrain**. Le bilan du transfert de métal révèle également une **limitation par le biochar de la mobilité des métaux dans le profil de sol**.

4.1 Confirmation des effets du biochar à l'échelle du terrain

La mobilité des métaux dans le sol alcalin après culture de l'hyperaccumulateur n'est pas significativement affectée par la présence du biochar car l'influence de la plante prédomine devant l'action indirecte du biochar. L'hyperaccumulateur a en effet épuisé une partie du pool de métal échangeable, *e.g.* pour Cd, et contribue à réduire la mobilité des métaux en augmentant le pH rhizosphérique. Ceci **confirme les résultats déjà observés** en conditions contrôlées au **Chapitre C-1** (voir Figure 70). Le biochar ne permet pas d'augmenter significativement le pH du sol alcalin car celui-ci est déjà très élevé, il ne peut donc avoir qu'un effet limité. L'effet du biochar est pourtant mis en évidence par la **diminution du transfert de certains métaux vers les adventices**, *e.g.* Cd. Les observations d'adventices et leur production de biomasse aérienne étant identiques entre les deux colonnes, il peut être admis qu'il s'agit d'un même consortium d'espèces non accumulatrices entre les deux lysimètres. La différence d'effet du biochar sur le prélèvement de Cd entre les deux types de plantes consolide les hypothèses développées dans les chapitres C-1 et C-2. Le **maintien de l'hyperaccumulation** pourrait être expliqué par l'augmentation de la **surface racinaire** en présence de biochar.

4.2 Transfert des métaux dans le profil de sol

Les bilans des quantités de métaux présents dans l'horizon de surface du lysimètre témoin avant et après la culture et mettent en évidence un **risque de transfert vertical** de Cd, Cu, Pb et Zn dans les horizons sous-jacents. Ce phénomène pourrait être dû au travail du sol réalisé en avril ou à la culture de *N. caerulea*. Compte-tenu de l'absence de concentrations métalliques significatives dans les échantillons filtrés de solution du sol prélevé à 50 cm sous l'horizon de surface, il est possible que ce transfert se soit fait préférentiellement **par voie colloïdale** et non sous la forme de cations métalliques libres. Une autre hypothèse serait l'accumulation possible des métaux à la limite entre l'horizon de surface et l'horizon B plus argileux, vers 35 cm de profondeur. Des examens complémentaires sont requis pour confirmer l'une ou l'autre hypothèse.

L'introduction du biochar dans le sol contribue à limiter considérablement le transfert de la pollution métallique vers les horizons sous-jacents. Les métaux restent alors dans l'horizon de surface et peuvent être extraits par l'hyperaccumulateur. La diminution du volume d'eau percolé à travers la colonne de sol du lysimètre amendé pourrait expliquer cette réduction de la mobilité des métaux dans le profil par un **transport colloïdal limité par la présence du biochar**. Cet effet n'a jamais été décrit auparavant et s'ajoute aux processus permettant au biochar de contrôler les transferts de métaux dans le système. Le bilan des quantités accumulées suggère aussi l'absence d'une médiation du transport vertical des métaux par des particules de biochar elles-mêmes qui agiraient comme des colloïdes.

4.3 Implications pour la gestion des sols contaminés

Un seul cycle de culture de l'hyperaccumulateur a permis d'extraire une quantité de métal équivalente à près d'un quart de la quantité totale du métal présent dans l'horizon contaminé. **Quatre cultures successives pourraient donc conduire à une quasi-disparition du métal dans l'horizon de surface.** La diminution de l'extractibilité des métaux à la suite d'une première culture de *N. caerulescens* suggère que les résultats de phytoextraction pourraient être amoindris à la prochaine culture si la plante extrait préférentiellement les métaux dans le pool disponible. Les prochaines récoltes permettront d'évaluer quantitativement cet effet. Bien que les quantités de Zn extraites par la plante soient supérieures à celles de Cd, elles ne représentent que 1,4 % des quantités totales présentes dans le sol. Une stratégie de phytoextraction mise en œuvre dans l'objectif de diminuer les teneurs totales en Zn, très élevées dans ce sol, serait donc peu pertinente.

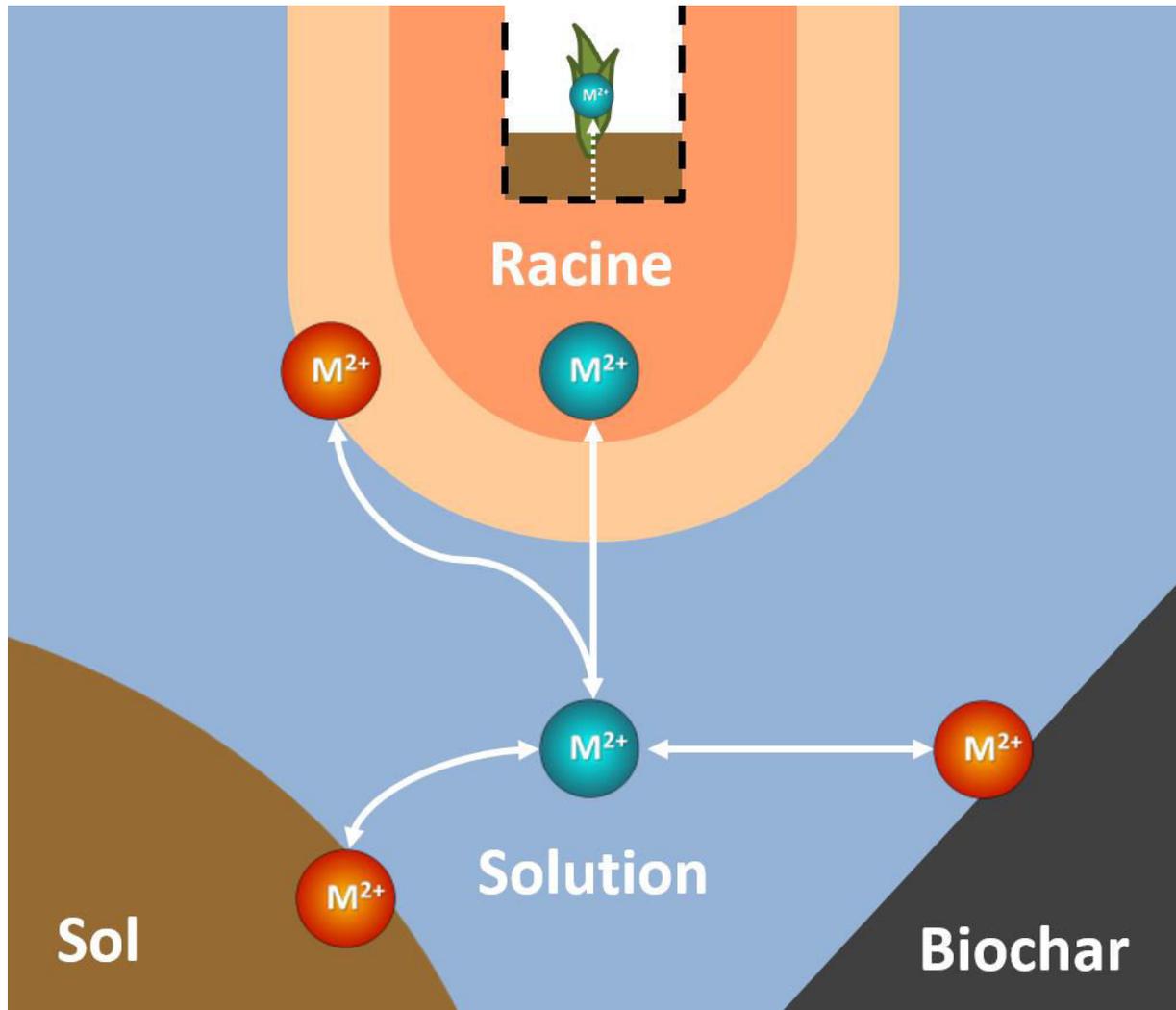
Des travaux antérieurs ont montré que l'utilisation conjointe d'une plante hyperaccumulatrice et d'une plante non accumulatrice ne s'accompagnait pas d'une baisse du potentiel de phytoextraction par l'hyperaccumulateur (Jiang *et al*, 2010). Ici, le biochar a permis d'augmenter le taux de germination de *N. caerulescens* mais aussi de diminuer la quantité de métaux exportés dans les parties aériennes des plantes non accumulatrices. Cette expérience ouvre donc des pistes nouvelles pour **l'utilisation conjointe du biochar et d'un hyperaccumulateur en co-culture.**

5 Conclusion

Les mécanismes permettant au biochar de contrôler la mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante sont confirmés à l'échelle du terrain. Le biochar diminue le transfert de métaux dans les parties aériennes des plantes non hyperaccumulatrices. Il n'entraîne pas de diminution du transfert de métal vers les parties aériennes d'un hyperaccumulateur et peut même augmenter la concentration du métal dans les parties aériennes. La quantité de Cd extraite par l'hyperaccumulateur peut représenter jusqu'à 25% du métal présent initialement dans le sol. **Le biochar empêche le transfert vertical des métaux au sein du profil de sol et donc la contamination des eaux souterraines.**

Ce bilan confirme le possible rôle dual du biochar dans des stratégies de phytostabilisation et de phytoextraction des sols contaminés, y compris dans des systèmes de co-culture de plantes hyperaccumulatrices et non hyperaccumulatrices.

DISCUSSION GENERALE



Devenir des métaux dans le système sol-plante-biochar

Discussion générale

Le biochar est un atout majeur pour la lutte contre le changement global. Il est démontré ici qu'il peut être utilisé pour contrôler la mobilité des métaux dans les sols contaminés et favoriser leur traitement.

Les sols contaminés par les métaux sont une menace pour la santé des hommes et des écosystèmes. Leur remédiation nécessite aussi de relever les défis technologiques posés par leur forte interaction avec la matrice du sol et leur persistance. La revalorisation de ces sites pour restaurer les services écosystémiques rendus implique alors d'optimiser l'efficacité des techniques de remédiation *in situ*, comme l'utilisation d'amendements et la phytoremédiation. Outre les avantages qu'ils pourraient apporter en termes de stockage de C dans les sols et d'augmentation de leur fertilité, l'utilisation de biochars comme amendement est un moyen de contrôler la mobilité des métaux dans les sols et leur transfert vers la plante.

Dans ce travail, un ensemble de réponses est apporté pour contribuer à une meilleure connaissance du devenir, des effets et des conséquences pratiques de l'incorporation de biochar dans les sols contaminés. La **partie A** a mis en évidence les lacunes dans les connaissances du système. Elle a ensuite montré la variété des propriétés du biochar et a révélé l'importance des phases minérales présentes. La **partie B** a examiné en priorité les interactions possibles entre les phases minérales et les métaux. L'intérêt s'est alors porté sur les effets indirects du biochar, considéré généralement avant tout comme un sorbant organique. La **partie C** a permis d'étudier le transfert du métal vers la plante en présence de biochar, en comparant des espèces très contrastées du point de vue de la réponse aux métaux dans les sols. Elle a également révélé les interactions possibles entre biochar et racines, très peu étudiées à ce jour, et établi un lien entre croissance, prélèvement du métal et phytotoxicité.

Dans ce qui suit seront présentés successivement les conséquences théoriques du travail et les perspectives qu'il ouvre, puis les applications pratiques pour l'utilisation optimisée du biochar dans les sols contaminés.

Conséquences théoriques

Les phases minérales carbonatées du biochar jouent un rôle prépondérant. Elles interviennent dans l'immobilisation directe des métaux à la surface du biochar par co-précipitation. Leur dissolution contribue également à l'augmentation du pH du sol, principal responsable de la rétention accrue des métaux à la surface des particules de sol suite à l'amendement. Le biochar contrôle le transfert des métaux vers la plante i) en diminuant la disponibilité des métaux, ii) en diminuant celle des cations majeurs, iii) en augmentant la surface racinaire développée par la plante.

Les mécanismes permettant le contrôle de la mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante-biochar sont représentés dans la **Figure 98** et décrits ci-après en détail.

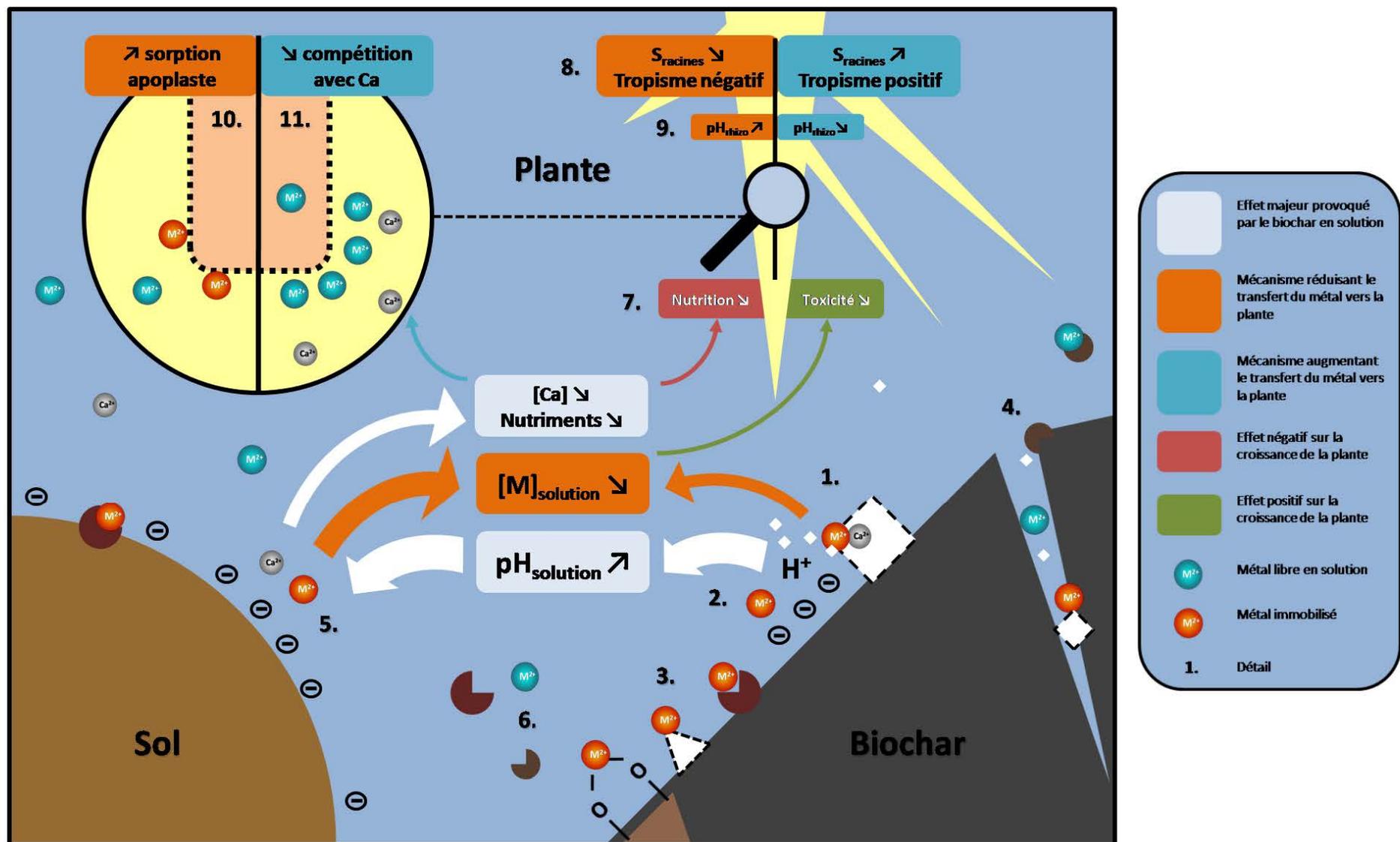


Figure 98 : Schéma des mécanismes permettant au biochar de contrôler la mobilité des métaux dans le système sol-plante

Lorsque le biochar est introduit dans le sol, il libère dans la solution du sol des composés labiles, en particulier des ions **carbonate** provenant de la dissolution de la calcite. Sous l'effet de l'augmentation du pH, **les métaux en solution (co-)précipitent (1)**. Cette **augmentation du pH** en solution est provoquée en partie par la neutralisation des carbonates en hydrogénocarbonates. Une absorption de H^+ à la surface organique du biochar participe également à cette augmentation **(2)**. Les métaux peuvent aussi être immobilisés de cette manière à la surface du biochar. D'**autres mécanismes** interviennent **(3)** : i) l'adsorption ou la co-précipitation sur d'autres phases minérales avec P ou Si, ii) l'adsorption de matière organique du sol à laquelle le métal est complexé, iii) la complexation du métal avec les groupements fonctionnels oxygénés de surface, en particulier sur les particules de biochar mal pyrolysées. Des **phénomènes diffusifs** à l'intérieur des pores limitent la cinétique d'échange entre le biochar et la solution, et donc l'immobilisation des métaux qui en découle **(4)**.

L'augmentation du pH dans la solution entraîne l'apparition de charges négatives à la surface des particules de sol **(5)**. Elle induit une **rétenction accrue des cations métalliques par le sol mais également des cations majeurs** comme Ca^{2+} . D'autres effets indirects du biochar sont possibles, comme la **stabilisation des métaux en solution par des composés organiques labiles** relargués par le biochar **(6)**.

La diminution de la mobilité des métaux entraîne une **diminution de la toxicité** pour les racines **(7)**. Celle des cations majeurs peut conduire à des **déficits nutritionnels pour la plante**, comme l'immobilisation de N ou P, même si le K échangeable augmente en solution. Ces effets contrôlent le **développement des racines (8)**, dont dépend le prélèvement des métaux. Une diminution de la surface racinaire ou un carbotropisme négatif causé par une carence nutritive peuvent réduire la quantité totale de métal prélevée. Au contraire, la diminution de la rhizotoxicité peut favoriser le développement de la surface racinaire ou un carbotropisme positif ayant un effet inverse sur le prélèvement des métaux. Ces effets peuvent être renforcés ou atténués par les **variations de pH localisées** au niveau des racines **(9)**.

Dans le cas de plantes non hyperaccumulatrices qui accumulent le métal uniquement par voie apoplasmique, le biochar peut entraîner une **sorption accrue du métal sur les parois** des cellules racinaires **(10)**. Au contraire, lorsqu'il s'agit d'un prélèvement actif *via* la membrane plasmique, la diminution du Ca en solution permet d'**atténuer la compétition avec les métaux pour le transfert symplastique (11)**. Ceci conduit à une augmentation du transfert des métaux dans les parties aériennes pour les plantes hyperaccumulatrices.

Passer d'un paradigme de l'immobilisation "organique" à la surface du biochar à l'immobilisation "minérale" ne doit pas occulter les **autres mécanismes chimiques** mis en évidence dans des travaux antérieurs et confirmés ici. Il existe bien un échange cationique à la surface du biochar lui permettant à la fois de retenir les métaux et d'absorber une partie de l'acidité du sol. Si les phases minérales du biochar peuvent également servir de sites d'adsorption électro-négatifs, il est probable que les groupes fonctionnels oxygénés ou azotés en surface jouent un rôle complémentaire. Les effets du biochar sur le potentiel d'oxydoréduction du sol n'ont pas pu affecter la spéciation des métaux considérés. Ils pourraient en revanche affecter d'autres éléments comme As, Cr ou Fe susceptibles de changer plus facilement d'état d'oxydation.

Outre les interactions chimiques possibles entre le sol, le biochar et la plante, des **interactions physiques** sont possibles. En particulier, la modification des propriétés hydriques du sol par le biochar pourrait conduire à un meilleur développement de la plante dans le sol. Une modification des propriétés mécaniques du sol pourrait aussi être favorable à un développement racinaire plus important. Enfin, les propriétés thermiques du sol sont aussi vraisemblablement modifiées par le biochar, ce qui pourrait affecter la physiologie de la plante à différents moments de sa croissance, voire la mobilité des métaux elle-même, notamment sous des climats extrêmes.

Les effets du biochar sur le **fonctionnement biologique du sol** n'ont pas été examinés dans cette étude. Pourtant, il est possible que le biochar modifie également indirectement la mobilité des métaux et le comportement de la plante en modifiant la composition et l'activité des communautés microbiennes. Les effets du biochar sur la micro-, méso- et macrofaune du sol pourraient aussi avoir un impact sur la disponibilité des métaux dans le sol et sur l'éventuelle dissémination des polluants ainsi générée.

La **durabilité des effets** du biochar dans les sols est un des enjeux majeurs de la recherche sur ce matériau. Les effets du biochar doivent persister pendant une longue période car l'amendement ne peut pas être régulièrement renouvelé. L'observation de charbons de bois initialement enfouis dans le sol contaminé acide étudié confirme la durabilité de l'effet direct par rétention des métaux à la surface du biochar. En revanche, les résultats du **Chapitre B-3** suggèrent que l'effet indirect du biochar sur l'immobilisation des métaux dans le sol est de faible durée. La durabilité des effets du biochar est aussi liée à la **persistance du biochar dans le sol**. Celle-ci dépend de la dégradation chimique ou biotique du biochar au cours du temps. La disparition du biochar dans le profil de sol peut être aussi causée par des mécanismes physiques, comme l'érosion ou le lessivage des fines particules. Le biochar retenant les métaux à sa surface, son transport dans le sol pourrait le transformer en **vecteur de pollution**. Inversement, une diminution de l'agrégation du sol par le biochar pourrait causer une érosion accrue de ce sol et provoquer une dissémination indésirable des métaux par les particules de sol.

Le **biochar utilisé** dans les expériences est **représentatif** de l'ensemble des biochars de bois puisque composé de différents tissus et de différentes espèces ligneuses. Des biochars produits dans les mêmes conditions de pyrolyse à partir de différents types de biomasses, en particulier des biomasses riches en éléments minéraux, conduiraient vraisemblablement à des conclusions similaires mais pourraient modifier l'importance relative des mécanismes identifiés. Les **sols testés** correspondent à un contexte de contamination métallique lié à une activité industrielle. Ils possèdent des propriétés "moyennes" permettant d'extrapoler les résultats à d'autres types de sol. L'amplitude de l'effet du biochar sur la mobilité des métaux reste néanmoins dépendante de la capacité de rétention du sol. Des plantes au comportement contrasté ont été étudiées vis-à-vis de leur réponse aux amendements de biochar. Elles se distinguent entre elles par leur capacité à tolérer ou exclure les métaux, mais également à s'accommoder d'une baisse de la disponibilité des nutriments et à modifier le pH du sol de la rhizosphère. Le biochar peut donc avoir un effet différent suivant chacune de ces propriétés.

Perspectives de recherche

Afin d'évaluer l'importance des phases minérales du biochar par rapport à sa matrice organique, la **quantification relative des différents modes de rétention directe** des métaux à la surface du biochar constituerait un nouveau défi. Une comparaison d'un biochar normal et d'un biochar débarrassé de ses phases minérales pourrait être menée dans ce sens. Concernant la caractérisation de l'effet indirect du biochar par augmentation du pH, une autre approche serait de tester systématiquement un **autre amendement permettant d'augmenter le pH du sol** de manière identique au biochar, comme de la chaux. La difficulté dans ce cas est d'aboutir à un pH de sol simultanément identique entre les deux amendements et d'éviter les phénomènes de sorption directe à la surface du nouvel amendement.

Afin d'estimer les effets du biochar à long-terme dans les sols contaminés, il existe un besoin urgent de lancer des essais de terrain avec amendement de biochar. Une estimation des effets à long-terme peut toutefois être réalisée par la caractérisation de **sites présentant des analogies avec des amendements de biochar**. Les sites candidats sont des sols ayant subi une incorporation de charbon de bois à la suite d'un feu de forêt, les sols situés sur d'anciens sites de production de charbon de bois, ou encore les sols de type Terra Preta présentant un apport de biochar liées à d'autres pratiques humaines. Un autre type d'approche consisterait à réaliser des opérations de **vieillissement accéléré** (ex : lavage, oxydation partielle) du biochar pour évaluer sa capacité à immobiliser les métaux après un certain temps. Outre une évaluation de la **stabilité chimique** et la **biodégradabilité** des biochars, des **mesures de transport** par érosion et lessivage devraient être intégrées aux prochaines études pour s'assurer de l'efficacité et de l'innocuité de l'amendement.

D'**autres types de biochars** pourraient apporter des éclairages nouveaux. En particulier, un biochar contenant une fraction minérale plus importante, comme le biochar N°5 issu de grains de café examiné au **Chapitre A-3**, pourrait révéler des effets moins marqués sur l'hyperaccumulation, en raison d'un relargage plus important de cations majeurs échangeables. L'utilisation d'un **biochar modifié**, soit par ajout d'amendements secondaires fertilisants, comme le compost, ou par traitement ultérieur du biochar (e.g. lavage, co-compostage) pourrait aussi apporter un éclairage nouveau sur les effets du biochar dans le système sol-plante en modifiant certains mécanismes. Il serait aussi utile de tester également des biochars produits à partir de biomasses contaminées par des métaux, afin d'évaluer le relargage potentiel de ces métaux dans les sols ou leur rôle éventuel dans la réactivité de surface du biochar.

Il serait intéressant d'élargir le champ d'investigation à d'**autres types de sols**, différant en particulier sur la nature des phases porteuses de métaux. Des sols naturellement riches en métaux comme les sols ultramafiques pourraient ainsi apporter de nouveaux indices. Des sols développés à partir de scories ou de déchets miniers seraient pertinents car la revégétalisation de ces sites est un enjeu primordial. Des Technosols développés à partir de différents matériaux et sous-produits contaminés pourraient aussi fortement bénéficier des amendements de biochar. Enfin, l'élargissement de l'objet d'étude à d'autres espèces végétales permettrait de confirmer les tendances contrastées observées. D'**autres plantes hyperaccumulatrices** devront être en particulier testées pour confirmer l'augmentation de l'hyperaccumulation grâce au biochar. La réponse d'**espèces ligneuses** comme le peuplier devrait également être examinée.

Dans une perspective de **modélisation plus approfondie** du système, les données acquises durant ces travaux pourront être utilement complétées par des simulations d'équilibre géochimique et intégrées à des modèles de transfert des métaux du sol vers la plante, ainsi qu'à des modèles de persistance du biochar dans les sols pour estimer ses effets à long-terme sur la mobilité des métaux.

Conséquences pratiques

Les résultats de ces travaux de recherche permettent de fournir des recommandations pratiques pour l'utilisation des biochars dans les sols contaminés par les métaux. Ces recommandations s'appliquent aussi bien à la production de biomasse végétale sur des sols contaminés qu'à celle de biomasse à usage alimentaire sur sols faiblement pourvus en oligo-éléments métalliques.

Le **choix du type de biochar** dépend de l'objectif de l'amendement. S'il s'agit d'obtenir une immobilisation rapide des métaux dans le sol, le biochar de bois de feuillus est approprié. En effet, **les essences de bois feuillus ou les fragments d'écorces**, contenant des phases de CaCO_3 en abondance, permettent à la fois une rétention directe des métaux sur le biochar et indirecte sur les particules de sol. La rapidité de l'effet sera favorisée par une faible taille de particules. Si l'objectif est l'amélioration de la fertilité du sol, des biochars plus riches en minéraux, issus, par exemple, de sous-produits animaux, pourront être proposés. L'utilisation de produits offrant une granulométrie plus grossière permettra de conserver une mise à disposition progressive des éléments nutritifs comme K ou P. La **quantité de biochar incorporable** au sol est limitée à la fois par des considérations économiques et par l'apparition potentielle d'effets négatifs sur la fertilité chimique du sol à partir d'une certaine dose de biochar. De fortes doses favorisent les effets positifs sur l'hyperaccumulation mais augmentent le risque d'une carence en nutriment pour certaines espèces, en particulier sur un sol déjà alcalin. Lorsqu'elles sont recherchées, des doses élevées peuvent être atteintes par apports successifs de biochar dans le sol au cours du temps.

Les **effets du biochar** dans les systèmes sol-plante dépendent de la **nature du sol contaminé**. Sur un sol alcalin, le transfert des métaux depuis les particules de sol vers les particules de biochar sera proportionnellement plus important que la rétention accrue des métaux par le sol. A l'inverse, cet effet sera plus important sur un sol contaminé acide et le biochar atteindra alors rapidement sa capacité maximale de sorption. Les effets sur le prélèvement des métaux par la plante dépendent de **l'espèce végétale**. Une plante non hyperaccumulatrice verra généralement son prélèvement de métaux diminuer dès les faibles doses de biochar, sauf dans un sol très toxique, pour lequel l'effet d'une augmentation de la surface racinaire peut l'emporter sur celui de la diminution de la disponibilité des métaux. Une plante hyperaccumulatrice aura tendance à extraire autant ou davantage de métaux sur le sol amendé lorsque la dose de biochar est importante, supérieure à 1 % en masse. Le pH du sol a dans ce cas peu d'importance.

L'ajout d'**engrais** en parallèle de celui du biochar peut éviter une diminution de la fertilité chimique du sol, notamment une carence en N, P, Fe ou Ca provoquée par le biochar. Cependant, l'ajout de cations comme Ca et K n'est pas souhaitable dans le cas où une augmentation de l'extraction des métaux par des hyperaccumulateurs est souhaitée. L'introduction du biochar dans le sol sous la forme de particules fines sèches devra être évitée pour éviter des risques sanitaires pour l'opérateur et des pertes éoliennes du biochar. Une solution consiste à **humidifier le biochar préalablement** ou l'introduire en association avec un autre matériau organique plus humide comme du **compost**, après

s'être assuré de sa compatibilité chimique. Le biochar devra être non pas déposé mais **incorporé** physiquement dans l'horizon de surface du sol pour favoriser le contact avec les particules de sols, par mélange mécanique de la terre. Un suivi du sol devra être réalisé suite à l'amendement, pour s'assurer de l'absence d'effets négatifs sur la croissance des plantes, d'une part, et de l'absence de pertes de métaux ou de biochar dans le profil de sol, d'autre part.

Les amendements de biochar dans les sols peuvent être **économiquement pertinents** lorsque l'ensemble des éléments de la filière est pris en compte. Les coûts de production et de transport du biochar peuvent être minimisés en favorisant la pyrolyse à proximité du site contaminé à traiter grâce à des unités de production mobiles. Ces coûts sont également compensés par les bénéfices retirés. Outre la **valorisation énergétique** des phases gazeuses produites pendant la pyrolyse, la **revalorisation d'un sous-produit**, qui autrement serait traité comme un déchet, peut orienter le choix des biomasses à pyrolyser. Les services écosystémiques restaurés par le biochar sont à considérer dans leur globalité. Outre la restauration de la fonction du sol comme **support de végétation**, quantifiable par la production de biomasse végétale, l'**atténuation des pollutions** sur les sites contaminés et le **stockage de carbone** doivent être intégrés au bilan des bénéfices retirés de l'amendement. D'autres services écosystémiques pourraient aussi être inclus selon les situations, comme une régulation du cycle de l'eau ou une protection de la biodiversité, potentiellement augmentée sur le sol contaminé grâce à la diminution de sa toxicité par le biochar.

Les résultats de ces travaux indiquent une diminution de la disponibilité des métaux suite aux amendements de biochar et, dans la plupart des cas, une diminution du prélèvement de ces éléments par la plante. Si cette diminution est généralement souhaitable sur des sols contaminés, elle peut poser problème sur des **sols faiblement pourvus**. Cu et Zn correspondent en effet à des oligoéléments nécessaires pour la croissance de la plante lorsqu'ils ne sont pas présents à des concentrations élevées. C'est également le cas de Ni pour des plantes légumineuses. Un apport de biochar pourrait donc entraîner une carence de la plante avec ces éléments, comme cela a été observée pour certains nutriments au **Chapitre C-1**. Il est donc recommandé de **vérifier les teneurs du sol en oligoéléments métalliques** lorsque les biochars sont introduits sur des sols non contaminés afin d'éviter cet effet indésirable.

En résumé, le biochar contrôle la mobilité des métaux dans les systèmes sols-plantes. Il diminue la disponibilité des métaux, par rétention directe à sa surface et par rétention indirecte sur les particules de sol via une augmentation du pH. Il affecte également la disponibilité de nutriments comme Ca, N et P et le développement racinaire. Il en résulte une diminution ou une augmentation possible du transfert du métal vers la plante. Le biochar peut ainsi favoriser la phytostabilisation ou la phytoextraction des métaux sur les sites contaminés, et, plus généralement, contrôler le prélèvement des métaux par les plantes.

Références

- Abiven, S., Hengartner, P., Schneider, M.P.W., Singh, N. et Schmidt, M.W.I. (2011) Pyrogenic carbon soluble fraction is larger and more aromatic in aged charcoal than in fresh charcoal. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**, 1615-1617.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.-E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y. et Ok, Y.S. (2014a) Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere*, **95**, 433-441.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S. et Ok, Y.S. (2014b) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, **99**, 19-33.
- Alloway, B.J. (2013) *Heavy Metals in Soils*, 3d ed. Springer.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. et Hipsley, N.A. (2010) Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *Plant and Soil*, **337**, 1-18.
- Baker, A.J.M. (1981) Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, **3**, 643-654.
- Baker, A.J.M., Reeves, R.D. et McGrath, S.P. (1991) In situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulating plants-a feasibility study. *In situ bioreclamation*, 600-605.
- Basso, A.S., Miguez, F.E., Laird, D.A., Horton, R. et Westgate, M. (2013) Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. *Global change biology. Bioenergy*, **5**, 132-143.
- Bastos, A.C., Prodana, M., Abrantes, N., Keizer, J.J., Soares, A.M.V.M. et Loureiro, S. (2014) Potential risk of biochar-amended soil to aquatic systems: an evaluation based on aquatic bioassays. *Ecotoxicology*, **23**, 1784-1793.
- Beck, D.A., Johnson, G.R. et Spolek, G.A. (2011) Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environmental Pollution*, **159**, 2111-2118.
- Beesley, L. et Dickinson, N. (2011a) Carbon and trace element fluxes in the pore water of an urban soil following greenwaste compost, woody and biochar amendments, inoculated with the earthworm *Lumbricus terrestris*. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**, 188-196.
- Beesley, L. et Marmiroli, M. (2011b) The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, **159**, 474-480.
- Beesley, L., Marmiroli, M., Pagano, L., Piloni, V., Fellet, G., Fresno, T., Vamerali, T., Bandiera, M. et Marmiroli, N. (2013) Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). *The Science of the total environment*, **454-455**, 598-603.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E. et Gomez-Eyles, J.L. (2010) Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, **158**, 2282-2287.

-Références -

- Beesley, L., Moreno-Jimenez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. et Sizmur, T. (2011c) A review of biochars potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, **159**, 3269-3282.
- Blossfeld, S., Perriguet, J., Sterckeman, T., Morel, J.-L. et Lösch, R. (2010) Rhizosphere pH dynamics in trace-metal-contaminated soils, monitored with planar pH optodes. *Plant and Soil*, **330**, 173-184.
- Borchard, N., Prost, K., Kautz, T., Moeller, A. et Siemens, J. (2012) Sorption of copper (II) and sulphate to different biochars before and after composting with farmyard manure. *European Journal of Soil Science*, **63**, 399-409.
- Bravin, M.N., Martí, A.L., Clairotte, M. et Hinsinger, P. (2009) Rhizosphere alkalisation — a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant and Soil*, **318**, 257-268.
- Brennan, A., Jiménez, E.M., Puschenreiter, M., Albuquerque, J.A. et Switzer, C. (2014) Effects of biochar amendment on root traits and contaminant availability of maize plants in a copper and arsenic impacted soil. *Plant and Soil*, **379**, 351-360.
- Bruemmer, G.W., Gerth, J. et Herms, U. (1986) Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **149**, 382-398.
- Bruun, E.W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P.A. et Dam-Johansen, K. (2011) Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1182-1189.
- Buss, W., Kammann, C. et Koyro, H.-W. (2012) Biochar Reduces Copper Toxicity in Willd. in a Sandy Soil. *Journal of Environment Quality*, **41**, 1157.
- Buss, W. et Mašek, O. (2014) Mobile organic compounds in biochar - a potential source of contamination - phytotoxic effects on cress seed (*Lepidium sativum*) germination. *Journal of Environmental Management*, **137**, 111-119.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B. et Harris, W. (2009) Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environmental Science & Technology*, **43**, 3285-3291.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B. et Harris, W. (2011) Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4884-4889.
- Caria, G., Arrouays, D., Dubromel, E., Jolivet, C., Ratié, C., Bernoux, M., Barthès, B.G., Brunet, D. et Grinand, C. (2011) Black carbon estimation in French calcareous soils using chemo-thermal oxidation method. *Soil Use and Management*, **27**, 333-339.
- Chaignon, V., Bedin, F. et Hinsinger, P. (2002) Copper bioavailability and rhizosphere pH changes as affected by nitrogen supply for tomato and oilseed rape cropped on an acidic and a calcareous soil. *Plant and soil*, **243**, 219-228.
- Chaignon, V., Quesnoit, M. et Hinsinger, P. (2009) Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, **157**, 3363-3369.
- Chen, B. et Yuan, M. (2010) Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, **11**, 62-71.

-Références -

- Chien, S.H. et Clayton, W.R. (1980) Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 265-268.
- Choppala, G., Bolan, N. et Seshadri, B. (2013) Chemodynamics of chromium reduction in soils: implications to bioavailability. *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 718-724.
- Cornu, J.Y., Denaix, L., Schneider, A. et Pellerin, S. (2008) Temporal variability of solution Cd²⁺ concentration in metal-contaminated soils as affected by soil temperature: consequences on lettuce (*Lactuca sativa* L.) exposure. *Plant and Soil*, **307**, 51-65.
- Crane-Droesch, A., Abiven, S., Jeffery, S. et Torn, M.S. (2013) Heterogeneous global crop yield response to biochar: a meta-regression analysis. *Environmental Research Letters*, **8**, 044049.
- Cui, L. (2011) Biochar Amendment Greatly Reduces Rice Cd Uptake in a Contaminated Paddy Soil: A Two-Year Field Experiment. *BioResources*, **6**, 2605-2618.
- Dauthieu, M., Denaix, L., Nguyen, C., Panfili, F., Perrot, F. et Potin-Gautier, M. (2009) Cadmium uptake and distribution in *Arabidopsis thaliana* exposed to low chronic concentrations depends on plant growth. *Plant and Soil*, **322**, 239-249.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E. et Ozkan, T. (2004) Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, **30**, 533-539.
- Douay, F., Pruvot, C., Roussel, H., Ciesielski, H., Fourrier, H., Proix, N. et Waterlot, C. (2008a) Contamination of Urban Soils in an Area of Northern France Polluted by Dust Emissions of Two Smelters. *Water, air and soil pollution*, **188**, 247-260.
- Douay, F., Roussel, H., Pruvot, C. et Waterlot, C. (2008b) Impact of a smelter closedown on metal contents of wheat cultivated in the neighbourhood. *Environmental Science and Pollution Research International*, **15**, 162-169.
- Dumroese, R.K., Heiskanen, J., Englund, K. et Tervahauta, A. (2011) Pelleted biochar: Chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 2018-2027.
- Elad, Y., David, D.R., Harel, Y.M., Borenshtein, M., Kalifa, H.B., Silber, A. et Graber, E.R. (2010) Induction of systemic resistance in plants by biochar, a soil-applied carbon sequestering agent. *Phytopathology*, **100**, 913-921.
- El-Khaiary, M.I., Malash, G.F. et Ho, Y.-S. (2010) On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, **257**, 93-101.
- Farrell, M., Rangott, G. et Krull, E. (2013) Difficulties in using soil-based methods to assess plant availability of potentially toxic elements in biochars and their feedstocks. *Journal of Hazardous Materials*, **250-251**, 29-36.
- Fellet, G., Marchiol, L., Delle Vedove, G. et Peressotti, A. (2011) Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, **83**, 1262-1267.
- Fellet, G., Marmioli, M. et Marchiol, L. (2014) Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Science of The Total Environment*, **468-469**, 598-608.
- Foltête, A.-S., Masfaraud, J.-F., Féraud, J.-F. et Cotellet, S. (2012) Is there a relationship between early genotoxicity and life-history traits in *Vicia faba* exposed to cadmium-spiked soils? *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **747**, 159-163.

-Références -

- Galen, C., Rabenold, J.J. et Liscum, E. (2007) Light-sensing in roots. *Plant Signaling & Behavior*, **2**, 106-108.
- Gartler, J., Robinson, B., Burton, K. et Clucas, L. (2013) Carbonaceous soil amendments to biofortify crop plants with zinc. *The Science of the Total Environment*, **465**, 308-313.
- Gérard, E. (2000) *Caractérisation du cadmium phytodisponible des sols par des méthodes isotopiques*. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- Glaser, B. et Birk, J.J. (2012) State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **82**, 39-51.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, A.G., de S. Mendonça, E. et Netto, A.R. (2001) Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. *Soil Science Society of America Journal*, **65**, 1115.
- Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D. et Hodson, M.E. (2011) Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, **159**, 616-622.
- Graber, E.R., Harel, Y.M., Kolton, M., Cytryn, E., Silber, A., David, D.R., Tsechansky, L., Borenshtein, M. et Elad, Y. (2010) Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and Soil*, **337**, 481-496.
- Graber, E.R., Tsechansky, L., Lew, B. et Cohen, E. (2014) Reducing capacity of water extracts of biochars and their solubilization of soil Mn and Fe. *European Journal of Soil Science*, **65**, 162-172.
- Gray, M., Johnson, M.G., Dragila, M.I. et Kleber, M. (2014) Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, **61**, 196-205.
- Haefele, S.M., Konboon, Y., Wongboon, W., Amarante, S., Maarifat, A.A., Pfeiffer, E.M. et Knoblauch, C. (2011) Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems. *Field Crops Research*, **121**, 430-440.
- Hammes, K., Schmidt, M.W.I., Smernik, R.J., Currie, L.A. et al. (2007) Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, **21**, GB3016.
- Hart, J.J., Welch, R.M., Norvell, W.A. et Kochian, L.V. (2002) Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings. *Physiologia Plantarum*, **116**, 73-78.
- Hodge, A. (2009) Root decisions. *Plant, Cell & Environment*, **32**, 628-640.
- Houben, D., Evrard, L. et Sonnet, P. (2013a) Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, **92**, 1450-1457.
- Houben, D., Evrard, L. et Sonnet, P. (2013b) Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, **57**, 196-204.
- Ho Y.S., Wase D.A.J. et Forster C.F. (1996) Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. *Environmental Technology*, **17**, 71-77.
- Hu, Y., Wang, N.S., Hu, X.J., Lin, X.Y., Feng, Y. et Jin, C.W. (2013) Nitrate nutrition enhances nickel accumulation and toxicity in Arabidopsis plants. *Plant and soil*, **371**, 105-115.

-Références -

- Hu, J., Wu, F., Wu, S., Lam, C.L., Lin, X. et Wong, M.H. (2014) Biochar and *Glomus caledonium* influence Cd accumulation of upland kangkong (*Ipomoea aquatica* Forsk.) intercropped with Alfred stonecrop (*Sedum alfredii* Hance). *Scientific Reports*, **4**, 4671.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P. et Cao, X. (2012) Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, **110**, 50-56.
- Jaffré, T., Brooks, R.R., Lee, J. et Reeves, R.D. (1976) *Sebertia acuminata*: A Hyperaccumulator of Nickel from New Caledonia. *Science*, **193**, 579-580.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M. et Bastos, A.C. (2011) A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **144**, 175-187.
- Jiang, T.-Y., Jiang, J., Xu, R.-K. et Li, Z. (2012a) Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, **89**, 249-256.
- Jiang, J., Xu, R., Jiang, T. et Li, Z. (2012b) Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*, **229-230**, 145-150.
- Jones, D.L., Edwards-Jones, G. et Murphy, D.V. (2011) Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**, 804-813.
- Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B.P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J. et Amonette, J.E. (2010) An investigation into the reactions of biochar in soil. *Aust. J. Soil Res.*, **48**, 501-515.
- Karami, N., Clemente, R., Moreno-Jiménez, E., Lepp, N.W. et Beesley, L. (2011) Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials*, **191**, 41-48.
- Khan, S., Chao, C., Waqas, M., Arp, H.P.H. et Zhu, Y.-G. (2013) Sewage Sludge Biochar Influence upon Rice (*Oryza sativa* L) Yield, Metal Bioaccumulation and Greenhouse Gas Emissions from Acidic Paddy Soil. *Environmental Science & Technology*, **47**, 8624-8632.
- Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean, M.R., Zygourakis, K. et Barnes, R.T. (2012) Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, **41**, 34-43.
- Klüpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M. et Sander, M. (2014) Redox Properties of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, **48**, 5601-5611.
- Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W. et Hubicki, Z. (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical engineering journal*, **197**, 295-305.
- Kopittke, P.M., Wang, P., Menzies, N.W., Naidu, R. et Kinraide, T.B. (2013) A web-accessible computer program for calculating electrical potentials and ion activities at cell-membrane surfaces. *Plant and Soil*, **375**, 35-46.
- Kukier, U. et Chaney, R.L. (2004) In Situ Remediation of Nickel Phytotoxicity for Different Plant Species. *Journal of Plant Nutrition*, **27**, 465-495.

-Références -

- Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I. et Xu, X. (2009) Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biology and Biochemistry*, **41**, 210-219.
- Laird, D.A., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B. et Karlen, D.L. (2010) Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, **158**, 443-449.
- Lehmann, J., Gaunt, J. et Rondon, M. (2006) Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, **11**, 395-419.
- Lehmann, D.J. et Joseph, S. (2009) *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. et Crowley, D. (2011) Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**, 1812-1836.
- Lima, I.M., Boateng, A.A. et Klasson, K.T. (2009) Pyrolysis of Broiler Manure: Char and Product Gas Characterization† † The mention of firm names or trade products does not imply that they are endorsed or recommended by the U.S. Department of Agriculture over other firms or similar products not mentioned. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 1292-1297.
- Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R. et Ziolkowski, A. (2012a) Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*, **87**, 151-157.
- Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Kimber, S. et Van Zwieten, L. (2012b) Nanoscale organo-mineral reactions of biochars in ferrosol: an investigation using microscopy. *Plant and Soil*, **357**, 369-380.
- Liu, X., Zhang, A., Ji, C., Joseph, S., Bian, R., Li, L., Pan, G. et Paz-Ferreiro, J. (2013) Biochar's effect on crop productivity and the dependence on experimental conditions—a meta-analysis of literature data. *Plant and soil*, **373**, 583-594.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S. et Qiu, R. (2012) Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*, **46**, 854-862.
- Maestrini, B., Nannipieri, P. et Abiven, S. (2014) A meta-analysis on pyrogenic organic matter induced priming effect. *GCB Bioenergy*.
- Major, J., Lehmann, J., Rondon, M. et Goodale, C. (2010) Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology*, **16**, 1366-1379.
- Mao, J.-D., Johnson, R.L., Lehmann, J., Olk, D.C., Neves, E.G., Thompson, M.L. et Schmidt-Rohr, K. (2012) Abundant and Stable Char Residues in Soils: Implications for Soil Fertility and Carbon Sequestration. *Environmental Science & Technology*, **46**, 9571-9576.
- Marschner, P. (2012) *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press.
- Marschner, H., Römheld, V. et Ossenberg-Neuhaus, H. (1982) Rapid Method for Measuring Changes in pH and Reducing Processes Along Roots of Intact Plants. *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, **105**, 407-416.
- Martin, S.M., Kookana, R.S., Van Zwieten, L. et Krull, E. (2012) Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil. *Journal of Hazardous Materials*, **231–232**, 70-78.

-Références -

- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V. et Gong, H. (2007) Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, **310**, 57-73.
- Morel, J.L. (1997a) Bioavailability of trace elements to terrestrial plants - Chapter 6. *Soil Ecotoxicology* p. 141-176. Lewis Publishers, CRC Press.
- Morel, J.L. (1997b) Assessment of phytoavailability of trace elements in soils. *Analisis*, **25**, 70-72.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R. et Harris, W. (2011) Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, **163**, 247-255.
- Naisse, C., Girardin, C., Lefevre, R., Pozzi, A., Maas, R., Stark, A. et Rumpel, C. (2014) Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. *GCB Bioenergy*
- Namgay, T., Singh, B. et Singh, B.P. (2010) Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research*, **48**, 638-647.
- Oleszczuk, P., Joško, I. et Kuśmierz, M. (2013) Biochar properties regarding to contaminants content and ecotoxicological assessment. *Journal of Hazardous Materials*, **260**, 375-382.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. et Matsuda, H. (2004) Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 341-350.
- Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W. et Chuasavathi, T. (2011) Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil*, **348**, 439-451.
- Prendergast-Miller, M.T., Duvall, M. et Sohi, S.P. (2014) Biochar–root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability. *European Journal of Soil Science*, **65**, 173-185.
- Qian, L. et Chen, B. (2013) Dual Role of Biochars as Adsorbents for Aluminum: The Effects of Oxygen-Containing Organic Components and the Scattering of Silicate Particles. *Environmental Science & Technology*, **47**, 8759-8768.
- Quilliam, R.S., Glanville, H.C., Wade, S.C. et Jones, D.L. (2013) Life in the 'charosphere' – Does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms? *Soil Biology and Biochemistry*, **65**, 287-293.
- Rees, F., Germain, C., Sterckeman, T. et Morel, J.-L. (2015) Plant growth and metal uptake by a non-hyperaccumulating species (*Lolium perenne*) and a Cd-Zn hyperaccumulator (*Noccaea caerulescens*) in contaminated soils amended with biochar. *Plant and Soil*, sous presse
- Rees, F., Simonnot, M.O. et Morel, J.L. (2014) Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science*, **65**, 149-161.
- Reeves, R.D., Schwartz, C., Morel, J.L. et Edmondson, J. (2001) Distribution and Metal-Accumulating Behavior of *Thlaspi caerulescens* and Associated Metallophytes in France. *International Journal of Phytoremediation*, **3**, 145-172.
- Schneider, A., Nguyen, C. et Denaix, L. (2009) Estimation of the association and dissociation rate constants of Cd complexes with various aminopolycarboxylic acids by an exchange method. *Environmental Chemistry*, **6**, 334-340.

-Références -

- Scholtus, N., Leclerc, E., De Donato, P., Morel, J.L. et Simonnot, M.O. (2009) Eluto-frontal chromatography to simulate chemical weathering of COx by low-molecular-weight organic compounds and early pedogenesis processes. *European Journal of Soil Science*, **60**, 71-83.
- Schwartz, C., Echevarria, G. et Morel, J.L. (2003) Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*. *Plant and soil* p. 27-35. Springer.
- Schwartz, C., Morel, J.L., Saumier, S., Whiting, S.N. et Baker, A.J.M. (1999) Root development of the Zinc-hyperaccumulator plant *Thlaspi caerulescens* as affected by metal origin, content and localization in soil. *Plant and Soil*, **208**, 103-115.
- Semlali, R.M., van Oort, F., Denaix, L. et Loubet, M. (2001) Accumulation et redistribution d'éléments traces métalliques dans des sols soumis à des retombées atmosphériques diffuses. *Pollution atmosphérique*, **172**, 545-556
- Singh, N., Abiven, S., Torn, M.S. et Schmidt, M.W.I. (2012) Fire-derived organic carbon in soil turns over on a centennial scale. *Biogeosciences*, **9**, 2847-2857.
- Smith, C.R., Buzan, E.M. et Lee, J.W. (2013) Potential Impact of Biochar Water-Extractable Substances on Environmental Sustainability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**, 118-126.
- Sparks, D.L. (1986) Kinetics of reactions in pure and in mixed systems. In *Soil Physical Chemistry*, 83-145.
- Spokas, K.A., Baker, J.M. et Reicosky, D.C. (2010) Ethylene: Potential key for biochar amendment impacts. *Plant and Soil*, **333**, 443-452.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N. et Fourier, H. (2000) Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, **107**, 377-389.
- Sterckeman, T., Duquene, L., Perriguet, J. et Morel, J. (2005) Quantifying the effect of rhizosphere processes on the availability of soil cadmium and zinc. *Plant and Soil*, **276**, 335-345.
- Sterckeman, T., Redjala, T. et Morel, J.L. (2011) Influence of exposure solution composition and of plant cadmium content on root cadmium short-term uptake. *Environmental and Experimental Botany*, **74**, 131-139.
- Uchimiya, M., Chang, S. et Klasson, K.T. (2011a) Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 432-441.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H. et Lima, I.M. (2011b) Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, **82**, 1431-1437.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H. et Lima, I.M. (2011c) Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 2. Copper desorption isotherms. *Chemosphere*, **82**, 1438-1447.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T. et Wartelle, L.H. (2010a) Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere*, **80**, 935-940.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L.H. et Rodgers, J.E. (2010b) Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 5538-5544.

-Références -

- Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A. et Lima, I.M. (2011d) Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 2501-2510.
- Usta, I. (2010) A REVIEW OF THE CONFIGURATION OF BORDERED PITS TO STIMULATE THE FLUID FLOW. *Maderas. Ciencia y tecnología*, **7**.
- Ventura, M., Alberti, G., Viger, M., Jenkins, J.R., Girardin, C., Baronti, S., Zaldei, A., Taylor, G., Rumpel, C., Miglietta, F. et Tonon, G. (2014) Biochar mineralization and priming effect on SOM decomposition in two European short rotation coppices. *GCB Bioenergy*.
- Viger, M., Hancock, R.D., Miglietta, F. et Taylor, G. (2014) More plant growth but less plant defence? First global gene expression data for plants grown in soil amended with biochar. *GCB Bioenergy*.
- Wallace, A. (1980) Trace metal placement in soil on metal uptake and phytotoxicity. *Journal of Plant Nutrition*, **2**, 35-38.
- Wang, P., Kinraide, T.B., Zhou, D., Kopittke, P.M. et Peijnenburg, W.J.G.M. (2011) Plasma Membrane Surface Potential: Dual Effects upon Ion Uptake and Toxicity¹. *Plant Physiology*, **155**, 808-820.
- Wang, Y., Wang, L., Fang, G., Herath, H.M.S.K., Wang, Y., Cang, L., Xie, Z. et Zhou, D. (2013a) Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: Humic acid and metal cations. *Environmental Pollution*, **172**, 86-93.
- Wang, D., Zhang, W., Hao, X. et Zhou, D. (2013b) Transport of Biochar Particles in Saturated Granular Media: Effects of Pyrolysis Temperature and Particle Size. *Environmental Science & Technology*, **47**, 821-828.
- Weber, W. et Morris, J. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, **89**, 31-60.
- Whiting, S.N., Leake, J.R., McGRATH, S.P. et Baker, A.J.M. (2000) Positive responses to Zn and Cd by roots of the Zn and Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *New Phytologist*, **145**, 199-210.
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D. et Chen, Y. (2012a) Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *The Science of the Total Environment*, **414**, 727-731.
- Xu, G., Wei, L.L., Sun, J.N., Shao, H.B. et Chang, S.X. (2013) What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? *Ecological Engineering*, **52**, 119-124.
- Xu, R., Zhao, A., Yuan, J. et Jiang, J. (2012b) pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. *Journal of Soils and Sediments*, **12**, 494-502.
- Yao, F.X., Arbestain, M.C., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-Agulló, J.A. et Macías, F. (2010) Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere*, **80**, 724-732.
- Yuan, J.-H., Xu, R.-K., Qian, W. et Wang, R.-H. (2011a) Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars. *Journal of Soils and Sediments*, **11**, 741-750.
- Yuan, J.-H., Xu, R.-K. et Zhang, H. (2011b) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, **102**, 3488-3497.

-Références -

Zhang, Z., Solaiman, Z.M., Meney, K., Murphy, D.V. et Rengel, Z. (2013) Biochars immobilize soil cadmium, but do not improve growth of emergent wetland species *Juncus subsecundus* in cadmium-contaminated soil. *Journal of soils and sediments*, **13**, 140-151.

Zhao, L., Cao, X., Mašek, O. et Zimmerman, A. (2013) Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, **256–257**, 1-9.

Zheng, R.-L., Cai, C., Liang, J.-H., Huang, Q., Chen, Z., Huang, Y.-Z., Arp, H.P.H. et Sun, G.-X. (2012) The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *Chemosphere*, **89**, 856-862.

Zheng, H., Wang, Z., Deng, X., Zhao, J., Luo, Y., Novak, J., Herbert, S. et Xing, B. (2013) Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresource Technology*, **130**, 463-471.

Zimmerman, A.R. (2010) Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, **44**, 1295-1301.

Zimmerman, A.R., Gao, B. et Ahn, M.-Y. (2011) Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**, 1169-1179.

Van Zwieten L, S.B. (2009) Biochar and emission of non-CO2 greenhouse gases from soil. In *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 227-249.

ANNEXES

1 Annexes du Chapitre A-2

1.1 Protocole de minéralisation des biomasses

Tableau 26 : Protocole de chauffage DigiPrep pour minéralisation de la biomasse

Etape	Montée en température		Pallier	
	Durée (min)	T (°C) à la fin	Durée (min)	T (°C)
Solubilisation	45	45	5	45
Prédigestion	20	65	10	65
Digestion	30	95	60	95

2 Annexes du Chapitre A-3

2.1 Tri des particules sous la loupe binoculaire

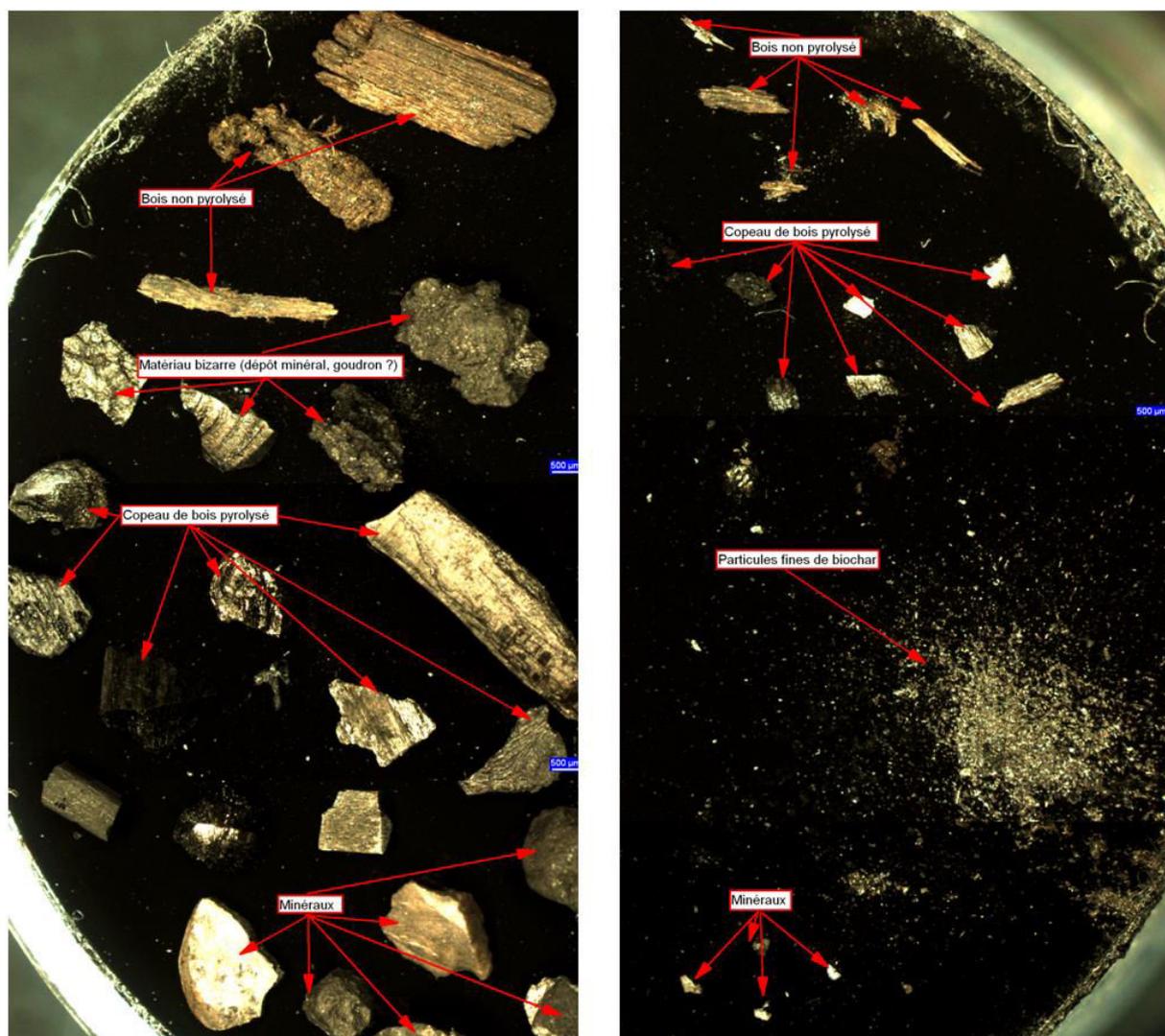
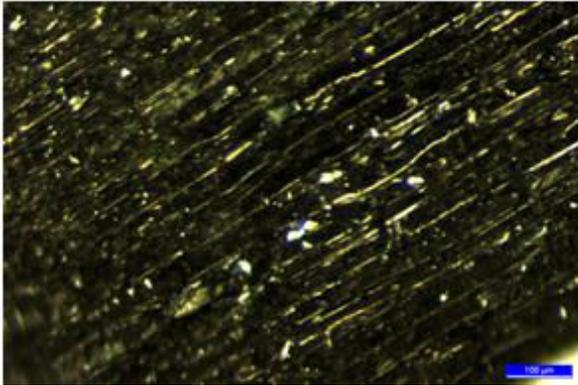
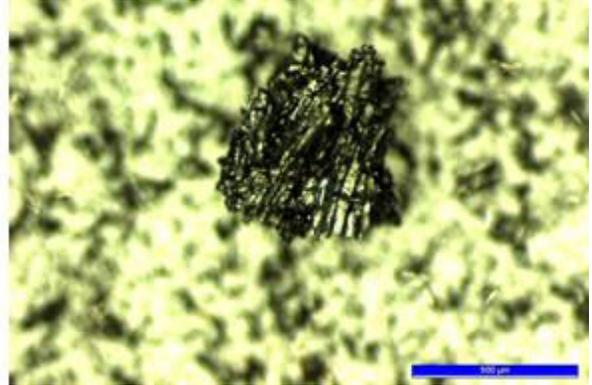


Figure 99 : Exemple d'un portoir avec particules de biochar triées à la loupe, avant observations au MEB

1. Vaisseaux ligneux réguliers



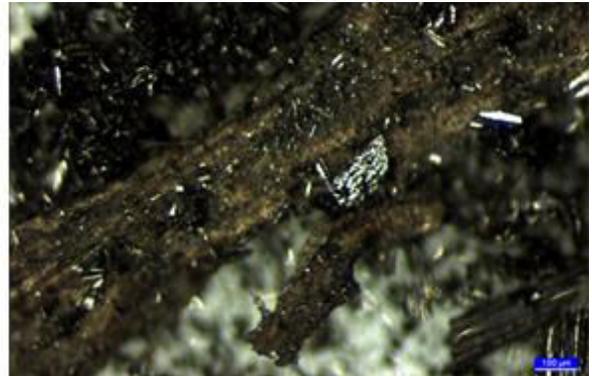
2. Vaisseaux ligneux irréguliers



3. Pas de vaisseaux ligneux



4. Bois non pyrolysé



5. Particules minérales

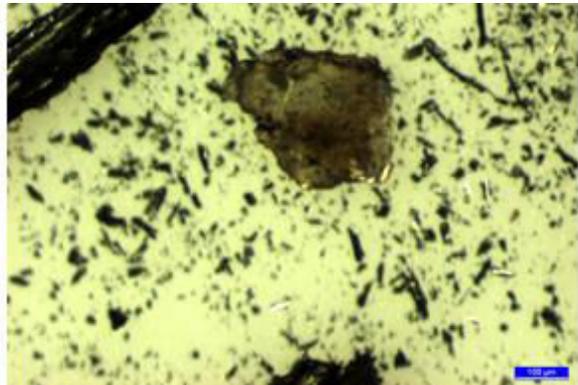


Figure 100 : Morphologies apparentes des particules de biochar 1 sous la loupe binoculaire

2.2 Comparaison du bois 2 avant et après pyrolyse

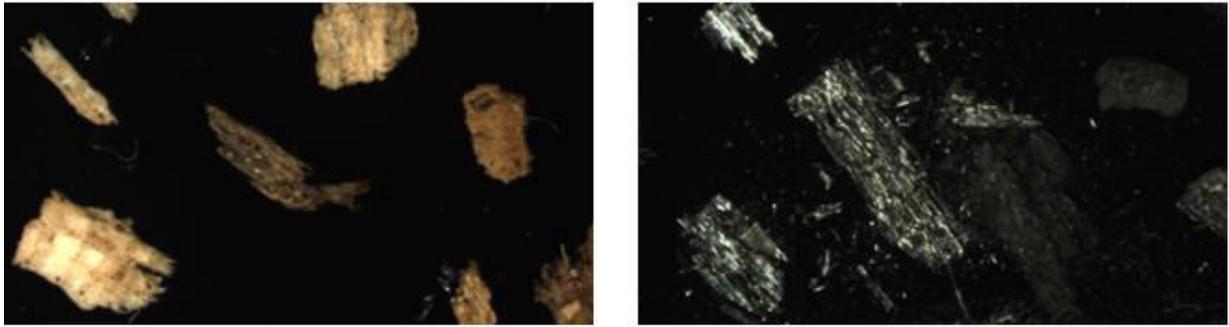
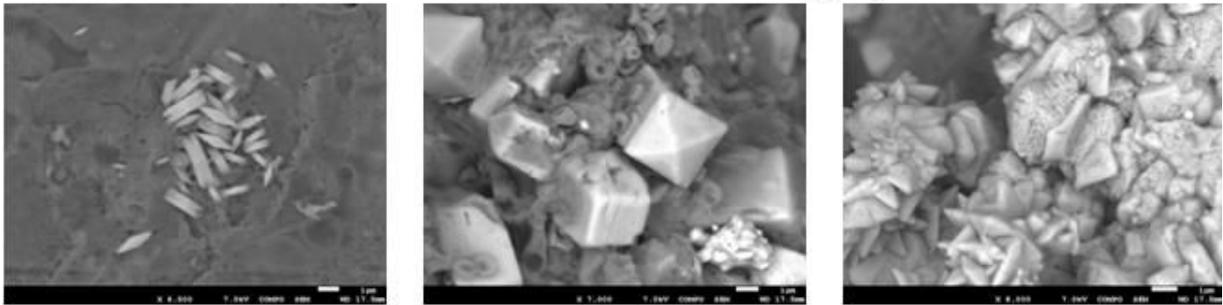


Figure 101 : Cliché prise sous la loupe binoculaire de copeaux de bois avant pyrolyse (à gauche) et du biochar 2 correspondant (à droite)

Cristaux de calcite observés sur le bois avant pyrolyse :



Cristaux de calcite observés sur le bois après pyrolyse :

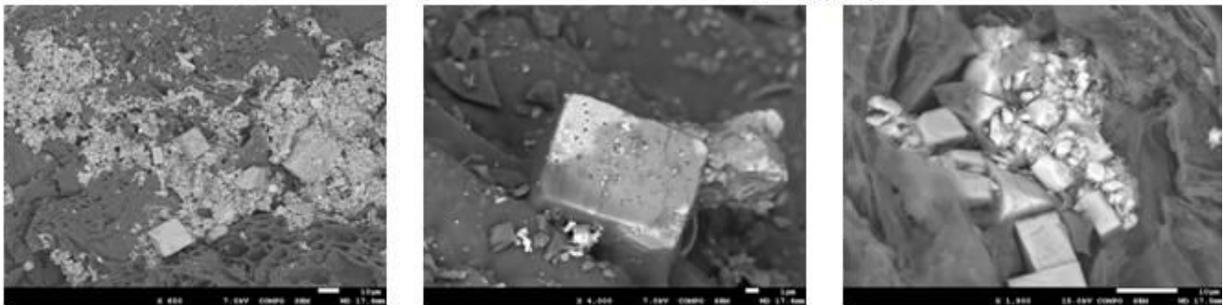


Figure 102 : Cristaux de calcite observés au MEB sur le bois avant pyrolyse et sur le biochar 2 résultant après pyrolyse

- Annexes -

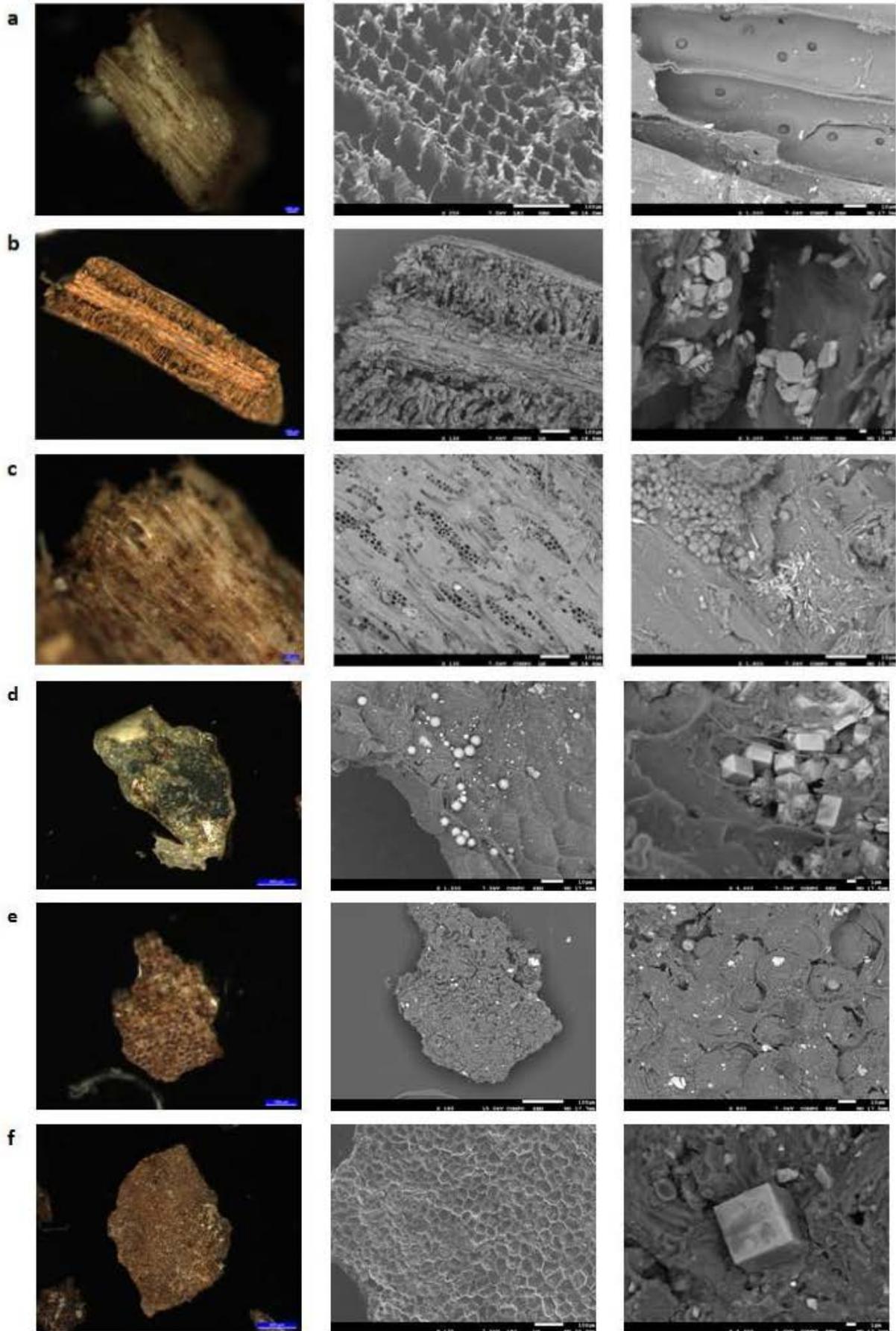
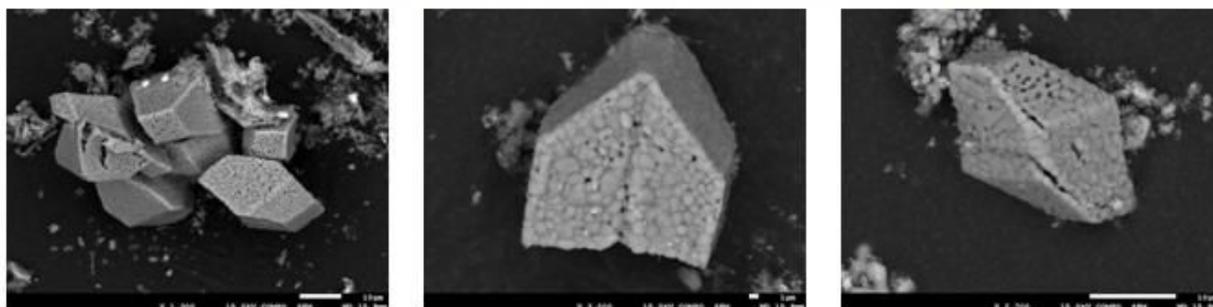


Figure 103 : Images prises à la loupe binoculaire (1^{ère} colonne) et au MEB (2^{ème} et 3^{ème} colonne) de copeaux de bois avant la pyrolyse ayant conduit au biochar 2.

- a. Copeau de bois résineux, avec trachéides en coupe et ponctuations aréolées
- b. Aiguille de conifère en coupe, avec cristaux de calcite plats
- c. Copeau de bois feuillu, avec boules de phosphate de Ca et cristaux de calcite en forme d'arrêtes
- d. Particule plane à structure cellulaire (fruit), avec boules de phosphate de Ca et cristaux de calcite en forme d'arrêtes
- e. Particule plane à structure cellulaire (écorce ?), avec quelques cristaux de calcite
- f. Particule plane à structure cellulaire (écorce ?), avec un cristal de calcite cubique

Phases minérales de calcite observées sur les cendres du bois avant pyrolyse



Phases minérales de calcite observées sur les cendres du bois après pyrolyse

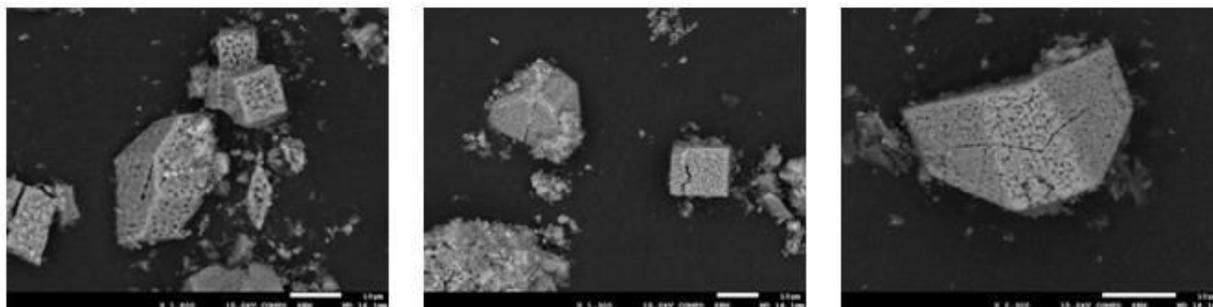


Figure 104 : Images au MEB de phases de calcite observées sur les cendres de bois avant pyrolyse et après pyrolyse (biochar 2)

2.3 Comparaisons des phases minérales présentes sur deux essences de bois avant et après pyrolyse

Ce travail a été mené dans l'objectif d'évaluer si *la pyrolyse affecte la nature des phases minérales présentes dans la biomasse d'un bois feuillus*, en particulier les phases de carbonates ou de phosphates de Ca. Des observations microscopiques de particules de bois feuillus et résineux avant et après pyrolyse obtenues en conditions contrôlées ont donc été réalisées.

Deux types d'essences de bois sont utilisées, un résineux, le **douglas**, et un feuillus, le **chêne**. Des copeaux de chaque bois sont récupérés et broyés pour permettre leur passage dans le lit fluidisé d'un réacteur de pyrolyse au LRGP à Nancy. Deux températures de pyrolyse sont appliquées pour chaque type de bois, **350°C et 700°C**. Les échantillons avant et après pyrolyse sont récupérés sous forme de poudre et séchés. Une aliquote de chaque poudre est collée sur un portoir métallique à l'aide d'un papier adhésif spécifique, puis analysées au MEB (voir **Chapitre A-3**).

Les observations montrent la **quasi-absence de phases minérales apparentes dans le cas du douglas**, contrairement au chêne. Les observations ont donc été minimisées pour les 3 échantillons dérivés du douglas et se sont principalement focalisées sur le chêne, comme en atteste le nombre de clichés et d'analyses EDS effectué :

- Chêne - Non pyrolysé : 16 clichés, 7 analyses EDS
- Chêne - Pyrolysé à 350°C : 22 clichés, 11 analyses EDS
- Chêne - Pyrolysé à 700°C : 23 clichés, 11 analyses EDS
- Douglas - Non pyrolysé : 5 clichés, 1 analyse EDS
- Douglas - Pyrolysé à 700°C : 9 clichés, 5 analyses EDS

Les observations et analyses effectuées ne montrent pas de différences apparentes dans la structure des particules de bois avant ou après pyrolyse (Figure 105).

Dans le cas du chêne, différentes phases minérales peuvent être observées, en particulier :

- des phases de **carbonate de Ca**, de forme généralement régulière et droites, pures ou en présence de Mg,
- des phases composées de **SiO₂**,
- des phases mixtes comportant du **Si, Al ou Fe**
- quelques cristaux de **KCl**

Des traces d'une pollution extérieure à Au et Pd sont également détectés sur les différents échantillons (Figure 106).

Les observations ne montrent pas de différences d'aspect ou de composition de ces phases minérales avant pyrolyse, à 350°C ou à 700°C (Figure 107). Il apparaît en revanche que ces phases sont **plus abondantes à 350°C et à 700°C**, *i.e.* qu'elles ont été concentrées par rapport à la matrice organique grâce au processus de pyrolyse.

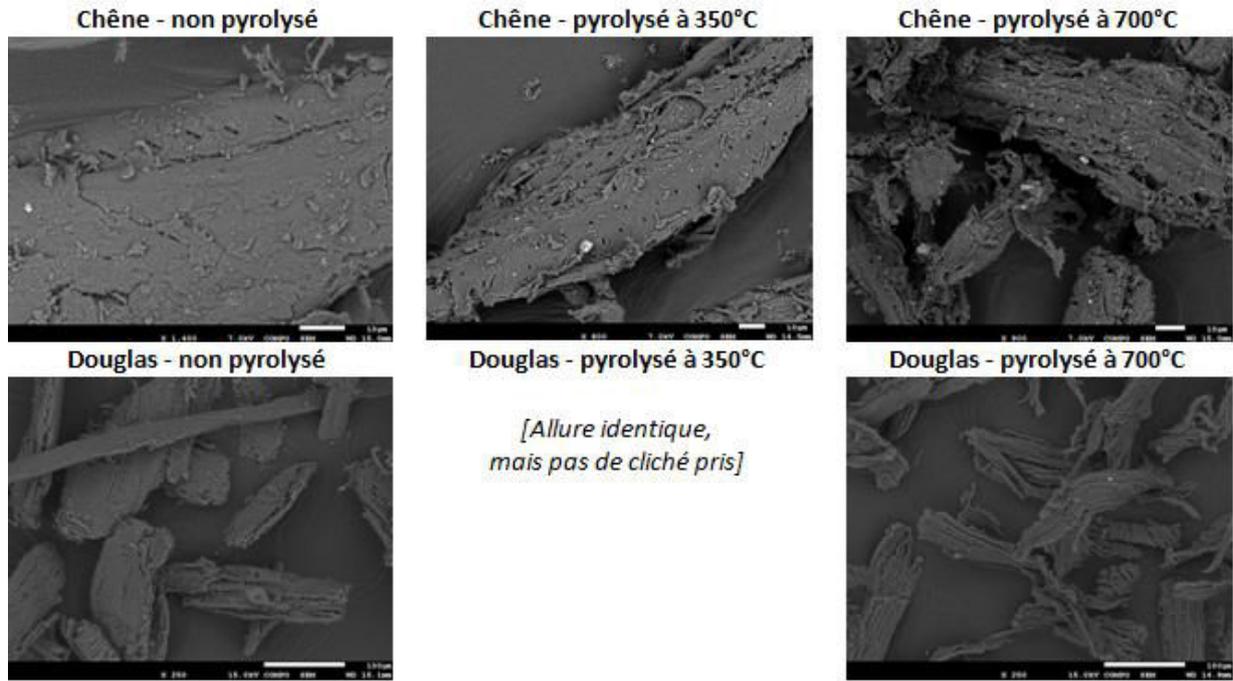


Figure 105 : Exemple de structures microscopiques semblables entre chêne ou douglas pyrolysé et non pyrolysé

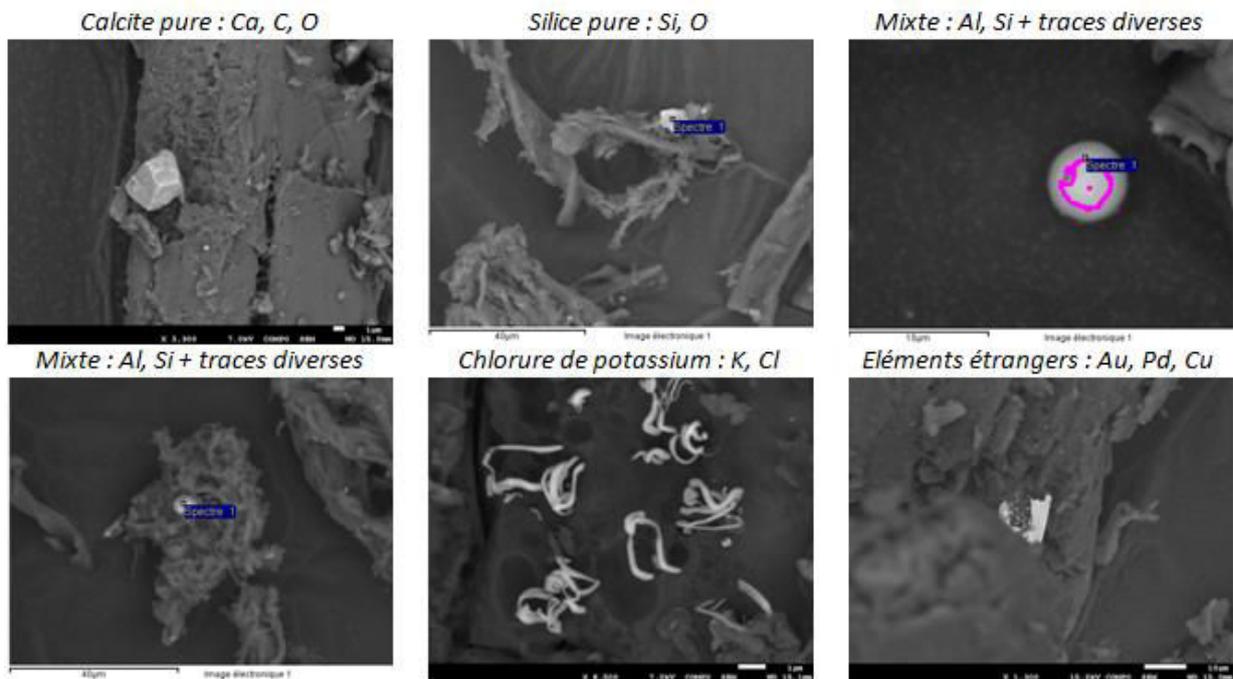


Figure 106 : Variété des phases minérales observées sur les particules de bois de chêne avant et après pyrolyse

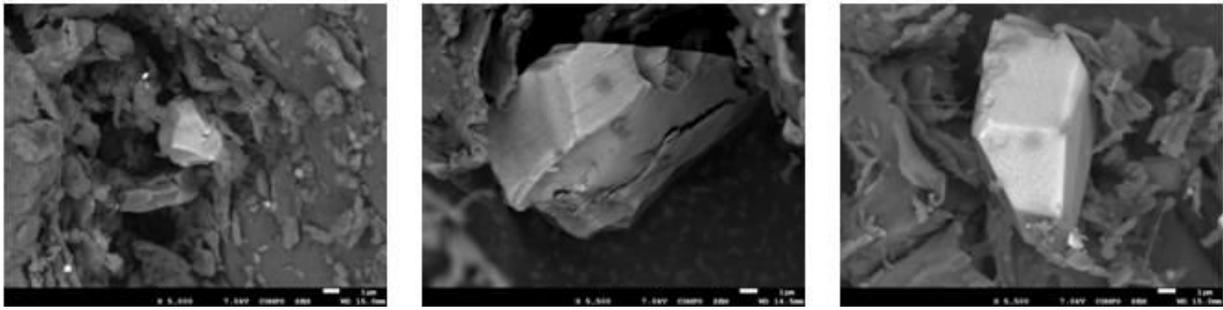


Figure 107 : Exemple de cristaux de calcite similaires trouvés dans les particules de bois de chêne, quelque soit le degré de pyrolyse

En conclusion, ces observations révèlent une plus grande **abondance des phases minérales présentes dans le bois de chêne, pyrolysé ou non, par rapport au douglas**. Le degré de pyrolyse semble **concentrer les phases minérales** par rapport à la matière organique résiduelle. En revanche, aucun effet du degré de pyrolyse sur la nature et l'aspect des phases minérales de carbonates de Ca présentes dans le bois feuillu n'a pu être mis en évidence.

2.4 Observations de rondelles de peuplier contaminé pyrolysé

Des observations au MEB été réalisés sur des **tronçons de peupliers** récoltés sur le site de Pierrelaye, contaminé par des métaux. L'observation des tronçons avant et après pyrolyse permet de cibler spécifiquement les parties du bois associées à la présence de cristaux de calcite.

Des rondelles fines de 5 mm environ d'épaisseur sont découpées à la scie circulaire en acier inoxydable, en conservant la structure du tronçon intacte avec son cœur et son écorce. Des lamelles sont découpées à l'intérieur des rondelles, puis pyrolysées au LRGP à Nancy. Des portoirs MEB sont préparés à partir des fragments de lamelles de bois avant et après pyrolyse.

Les observations au MEB conduisant à deux constats majeurs :

- **Les tissus contenant le plus de cristaux de calcite correspondent à l'écorce du bois** (avec cambium et liber), et, dans une moindre mesure, à la transition entre moelle et bois primaire (Figure 108).
- La comparaison avant et après pyrolyse révèle que **les cristaux de calcite après pyrolyse conservent la même forme mais deviennent plus poreux** (Figure 108).

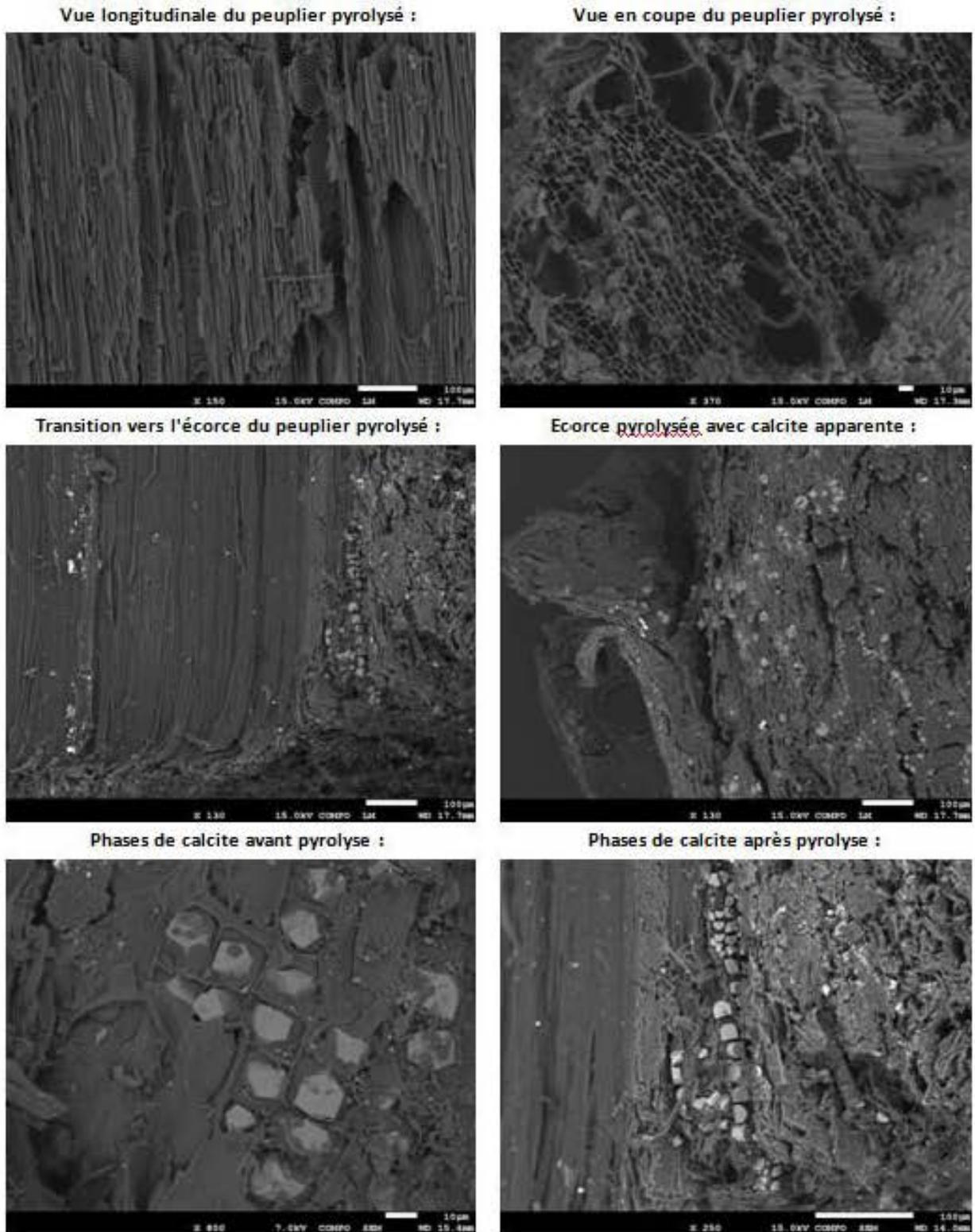
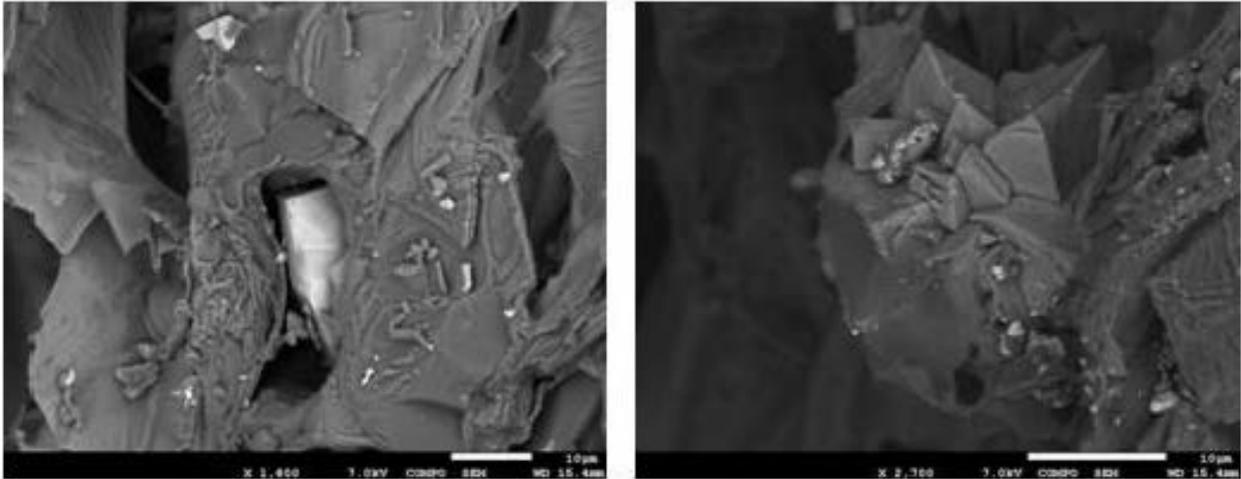


Figure 108 : Localisation des phases de calcite sur le peuplier, avant ou après pyrolyse, dans l'écorce ou la zone de transition bois primaire -moelle.

Phases de calcite du peuplier avant pyrolyse :



Phases de calcite du peuplier après pyrolyse :

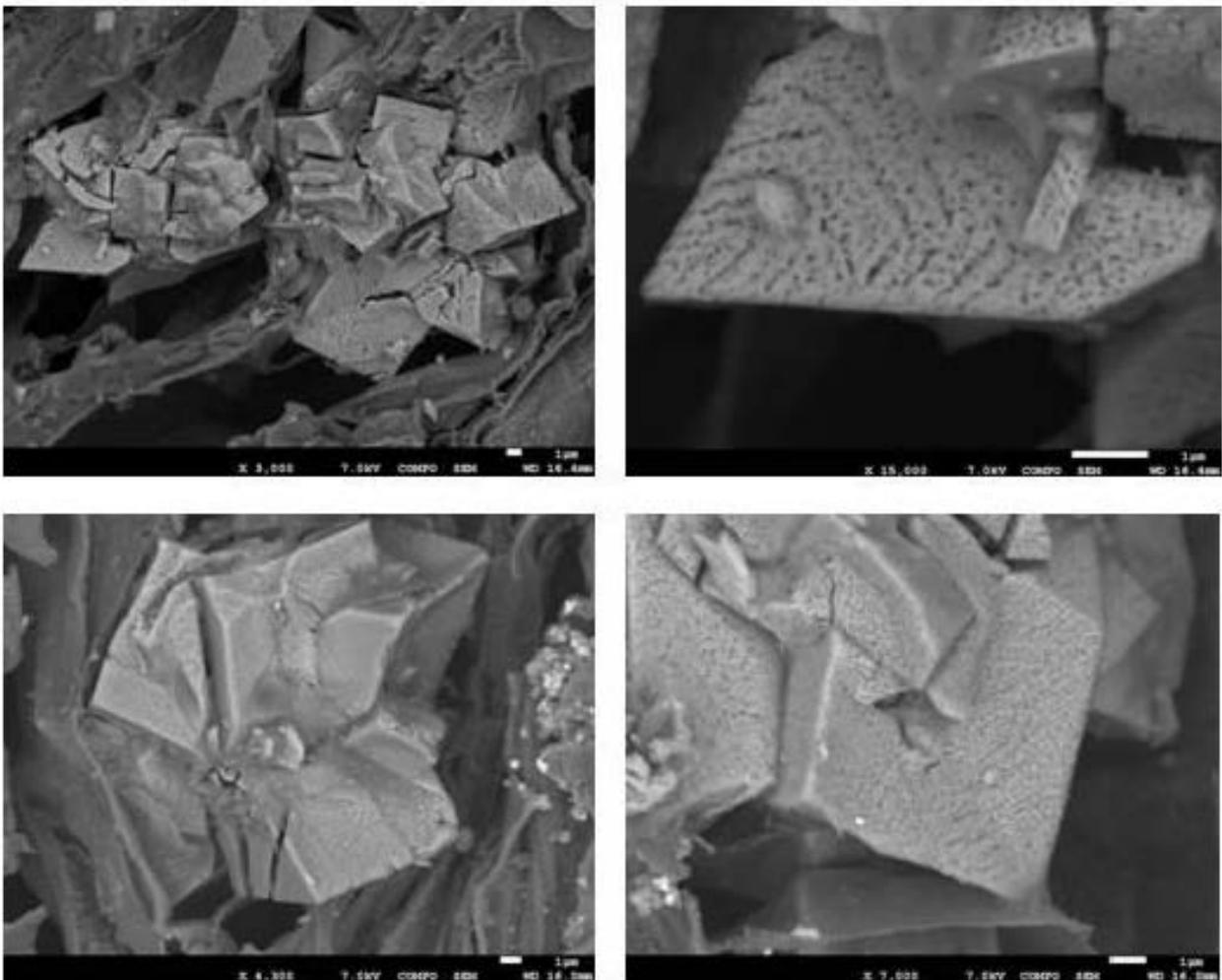


Figure 109 : Exemples de phases de calcite observées au MEB sur le peuplier avant et après pyrolyse. La pyrolyse conduit au développement d'une rugosité à la surface des phases de calcite.

2.5 Morphologie des biochar 3, 4 et 5

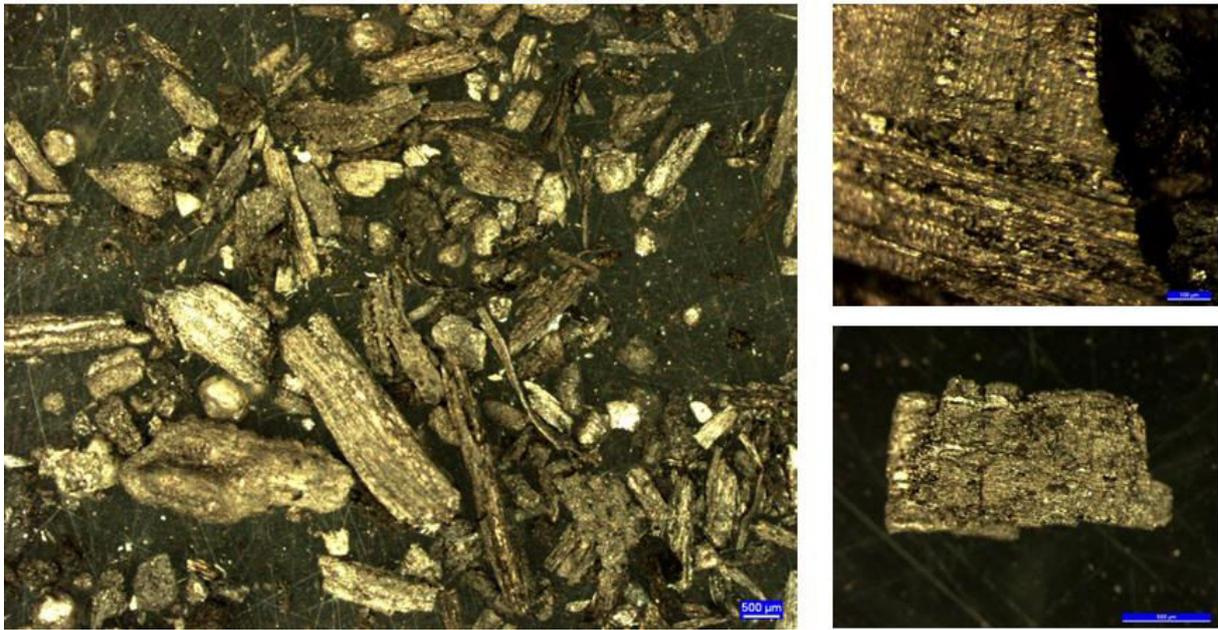


Figure 110 : Clichés de particules du biochar de bois 3 prises sous la loupe binoculaire, avec structure de vaisseaux ligneux reconnaissables



Figure 111 : Clichés de particules de biochar 4 prises sous la loupe binoculaire, avec structure ligneuse du miscanthus

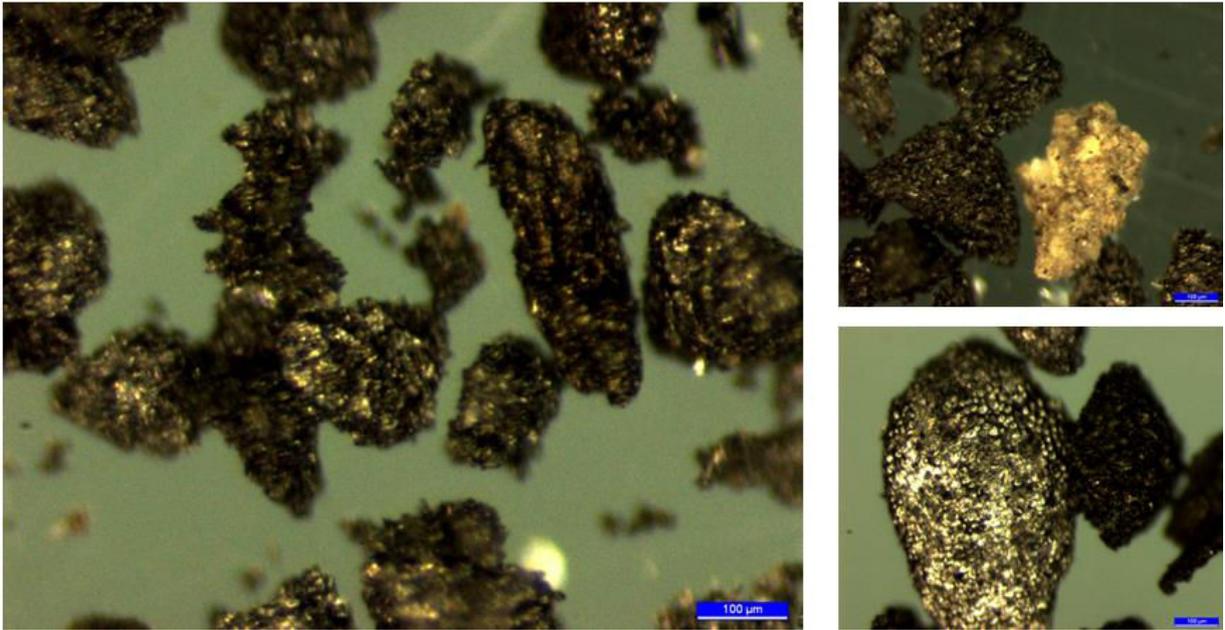


Figure 112 : Clichés de particules de biochar 5 prises sous la loupe binoculaire, avec structure en grains de café et particules minérales

3 Annexes du Chapitre B-1

3.1 Modèles de cinétiques de sorption

Plusieurs modèles de cinétiques d'adsorption peuvent s'appliquer sur les points expérimentaux obtenus représentant la quantité de métal adsorbé au cours du temps $Q(t)$ en moles rapporté à la masse de biochar présente.

➤ **Modèle de pseudo-premier ordre**

Introduit la première fois par (Lagergren, 1898), le modèle de pseudo-premier ordre implique que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité adsorbée au cours du temps :

$$dQ(t)/dt = -k_1 \cdot (Q(t) - Q_{\text{éq}})$$

La linéarisation de cette relation donne l'équation : $\ln(1 - Q(t)/Q_{\text{éq}}) = -k_1 \cdot t$.

➤ **Modèle de pseudo-deuxième ordre**

Le modèle de pseudo-second ordre décrit par (Ho Y.S. *et al.* 1996) implique que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré de la quantité adsorbée au cours du temps :

$$dQ(t)/dt = -k_2 \cdot (Q(t) - Q_{\text{éq}})^2$$

Ce modèle implique les hypothèses suivantes (Mohan *et al.* 2007) :

- La sorption ne se produit que sur des sites spécifiques et il n'existe pas d'interactions entre les ions sorbés
- L'énergie d'adsorption ne dépend pas du recouvrement surfacique
- L'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée d'ions sorbés
- La sorption des ions par l'adsorbant correspond à une équation de pseudo-second ordre dans le cadre d'une chimisorption
- La vitesse de désorption est négligeable devant la vitesse d'adsorption

L'intégration de cette relation donne : $Q(t) = k_2 \cdot Q_{\text{éq}}^2 \cdot t / (1 + Q_{\text{éq}} \cdot t)$. Les auteurs ayant introduit ce modèle utilisaient la forme linéarisée de cette relation $t/Q(t) = 1/(k_2 \cdot Q_{\text{éq}}^2) + 1/Q_{\text{éq}} \cdot t$, où $k_2 \cdot Q_{\text{éq}}^2$ correspond à la vitesse de sorption initiale v_0 à $t=0$. (El-Khaiary *et al.* 2010) ont comparé les erreurs induites sur les paramètres estimés suivant quatre formes de linéarisation utilisables par rapport à une régression non linéaire et indique que la forme ci-dessus reste la plus fiable bien que dans ce cas le coefficient de régression R^2 constitue un « artéfact mathématique » et n'a qu'une faible valeur statistique.

➤ **Modèle d'Elovich**

Le modèle d'Elovich rapporté par (Chien and Clayton, 1980; Sparks, 1986) implique que la vitesse d'adsorption possède une décroissance exponentielle : $dQ(t)/dt = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot Q(t))$ où α représente la vitesse de sorption initiale et β correspond à une constante de désorption. On peut linéariser cette relation en supposant le produit $\alpha\beta$ très grand devant t sous la forme : $Q(t) = 1/\beta \cdot \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \cdot \ln(t)$.

➤ **Modèle de diffusion intraparticulaire**

Lorsque la diffusion intraparticulaire est le processus limitant la cinétique, le pourcentage d'adsorption au cours du temps s'exprime normalement sous la forme $Q(t)/Q_{\max} \cdot 100 = k_{id} \cdot t^a$ (Demirbas *et al.* 2004) ce qui peut se linéariser sous la forme $\log(Q(t)/Q_{\max} \cdot 100) = \log(k_{id}) + a \cdot \log(t)$. D'après (Ho *et al.*, 1996), le paramètre a devrait valoir 0,5 lorsque la diffusion intraparticulaire représente le seul processus intervenant dans la cinétique.

➤ **Modèle empirique « Loi puissance »**

Il semble que des corrélations exponentielles puissent être appliquées aux courbes $C(t) = f(\log(t))$, ce qui suggère que des relations mathématiques du type $C(t) = Kt^{-n}$ pourraient s'appliquer, ou encore $Q(t) = Q_{\max} - K' \cdot t^{-n}$, avec $K' = K \cdot \rho$ où ρ est le taux de suspension de biochar (g/L). On détermine les paramètres K et n en linéarisant la première relation, soit : $\ln(C(t)) = \ln(K) - n \cdot \ln(t)$. Ce modèle implique par contre une vitesse initiale « infinie ».

➤ **Modèle empirique « Décroissance logarithmique »**

Il semble que des corrélations linéaires puissent être appliquées aux courbes $C(t) = f(\log(t))$, ce qui suggère que des relations mathématiques du type $Q(t) = A \cdot \log(t) + B$ pourraient s'appliquer. Ce modèle implique par contre une vitesse initiale « infinie » et aucune limite supérieure, il ne devra donc être utilisé que dans une gamme temporelle restreinte. Il revient en fait à la version simplifiée linéarisée du modèle d'Elovitch, avec $A = 1/\beta \cdot \ln(10)$ et $B = 1/\beta \cdot \ln(\alpha\beta)$.

3.2 Modèles d'équilibre de sorption

La thermodynamique de l'adsorption en solution prédit que pour une température et une concentration en solution à l'équilibre $C_{\text{éq}}$ données, la concentration du soluté à la surface du solide q_{ads} est également fixée. L'ensemble de ces points constitue une isotherme d'adsorption qu'il est possible de représenter grâce à des modèles mathématiques, en particulier celui de Langmuir et de Freundlich. Des variantes de ces deux modèles ainsi que d'autres modèles plus originaux ont depuis été également proposées.

➤ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir repose sur l'équation suivante :

$$q_{\text{ads}} = q_{\text{max}} \cdot b \cdot C_{\text{éq}} / (1 + b \cdot C_{\text{éq}})$$

où q_{ads} est la quantité de métal adsorbé rapportée à la masse d'adsorbant, $C_{\text{éq}}$ est la concentration du métal en solution à l'équilibre, q_{max} la quantité de métal maximale adsorbable sous la forme d'une monocouche et b une constante liée à l'énergie de liaison entre le métal et l'adsorbant.

Cette équation est linéarisable sous la forme $C_{\text{éq}} / q_{\text{ads}} = 1 / (q_{\text{max}} \cdot b) + C_{\text{éq}} / q_{\text{max}}$ ce qui permet de déterminer facilement les deux paramètres inconnus par une régression linéaire à partir des points de l'isotherme mesurés.

Le modèle de Langmuir suppose une distribution uniforme des sites d'adsorption et l'absence d'interaction entre les différentes molécules adsorbées. De plus, ce modèle prédit que pour les hautes concentrations en solution, l'adsorbant devient saturé et la quantité adsorbée atteint alors un maximum, q_{max} . Ce modèle simple et très utilisé ne permet donc pas d'envisager l'adsorption du métal sur plusieurs couches à la surface du biochar.

➤ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est l'autre modèle le plus utilisé pour les isothermes d'adsorption. Il repose sur l'équation suivante :

$$q_{ads} = K \cdot C_{\text{éq}}^n$$

où K et n sont des constantes empiriques. A la différence du modèle de Langmuir, celui de Freundlich ne prédit pas l'atteinte d'un pallier d'adsorption, mais il suppose aussi une distribution uniforme des sites d'adsorption et l'absence d'interaction entre les différentes molécules adsorbées.

➤ **Modèle Kd**

Le modèle Kd est une version simplifiée du modèle de Langmuir ou de Freundlich, et suppose une proportionnalité directe entre la quantité adsorbée et la concentration en solution, représentée par un coefficient de proportionnalité Kd. Il correspond à la portion pseudo-linéaire observée sur les deux précédents modèles pour de faibles concentrations en solution.

Le modèle Kd permet d'évaluer simplement les résultats d'adsorption entre différents adsorbats ou adsorbants en comparant le coefficient Kd obtenu dans chaque cas.

➤ **Modèle de Langmuir à deux sites**

$$q_{ads} = Q_1 \cdot b_1 \cdot C_{\text{éq}} / (1 + b_1 \cdot C_{\text{éq}}) + Q_2 \cdot b_2 \cdot C_{\text{éq}} / (1 + b_2 \cdot C_{\text{éq}})$$

Ce modèle dual est une version modifiée du modèle classique de Langmuir et est utilisé pour décrire l'adsorption intervenant sur deux types de sites à travers des énergies de liaisons différentes (Onyango *et al.* 2004). D'autres auteurs ont cependant suggéré que ce modèle dual permettait de prendre en compte un mécanisme de précipitation dans le système et ont ainsi quantifié à partir de la comparaison des paramètres du modèle la part d'immobilisation du métal attribuable à la sorption de surface sur le biochar et la part d'immobilisation attribuable à des effets de précipitation (Cao *et al.* 2009).

Il n'existe pas de forme linéarisée simplifiée de cette relation, la détermination des quatre paramètres du modèle nécessite une résolution numérique approchée.

➤ **Modèle de Redlich-Peterson**

Le modèle de Redlich-Peterson repose sur l'équation suivante :

$$q_{ads} = K_R \cdot b \cdot C_{\text{éq}} / (1 + a_R \cdot C_{\text{éq}}^\beta)$$

Celle-ci peut être linéarisée sous la forme : $\ln(K_R / q_{ads} - 1) = \ln(a_R) + \beta \cdot \ln(C_{\text{éq}})$

➤ **Modèle Langmuir-Freundlich**

Le modèle de Langmuir-Freundlich repose sur l'équation suivante :

$$q_{\text{ads}} = K_{\text{LF}} \cdot b \cdot C_{\text{éq}}^{1/n} / (1 + a_{\text{LF}} \cdot C_{\text{éq}}^{1/n})$$

Celle-ci peut être linéarisée sous la forme : $\ln(1/q_{\text{ads}} - a_{\text{LF}}/K_{\text{LF}}) = -\ln(K_{\text{LF}}) - 1/n \cdot \ln(C_{\text{éq}})$

Les modèles de Redlich-Peterson et de Langmuir-Freundlich proposent une réunion des deux modèles principaux. Les formes linéarisées de ces modèles ne permettent pas de déterminer directement les paramètres par régression linéaire, mais il est possible de les estimer par maximisation du coefficient de régression linéaire des courbes obtenues en faisant varier l'un des paramètres (Onyango *et al.* 2004).

➤ **Modèle de Tóth**

$$q_{\text{ads}} = q_m \cdot C_{\text{éq}} / (a_t + C_{\text{éq}})^{1/t}$$

Le modèle de Tóth s'applique dans le cas de d'adsorption sur les surfaces hétérogènes d'un point de vue énergétique, en supposant que la plupart des sites possèdent des énergies de sorption plus basses que l'énergie maximale d'adsorption (Onyango *et al.* 2004).

Il n'existe pas de forme linéarisée simplifiée de cette relation, la détermination des 3 paramètres du modèle nécessite une résolution numérique approchée.

➤ **Modèle de Dubinin–Radushkevitch**

$$q_{\text{ads}}/q_{\text{max}} = \exp(-K \cdot \varepsilon^2) \text{ soit } \ln(q_{\text{ads}}) = \ln(q_{\text{max}}) - K \cdot \varepsilon^2$$

où ε est le potentiel de Polanyi d'après la théorie de Polanyi, équivalent dans le cas d'une adsorption en phase liquide à $R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_{\text{éq}})$ où R est la constante des gaz parfait et T la température absolue de l'adsorption.

Le modèle de Dubinin–Radushkevitch permet de distinguer des mécanismes d'adsorption à partir du calcul de l'énergie libre moyenne de sorption, $E = (2 \cdot K)^{-0,5}$: si $8 < E < 16$ kJ/mol, l'adsorption intervient par échange d'ions, alors que si $E < 8$ kJ/mol, l'adsorption relève d'une nature physique (Onyango *et al.* 2004).

3.3 Pré-essais de sorption du Ni

Dans l'objectif d'ajuster le protocole final de sorption des métaux en réacteur batch présenté dans le **Chapitre B-1**, des expériences de sorption de Ni ont été réalisées sur le biochar 1 afin de comparer les effets de différents paramètres du mode opératoire.

3.3.1 Protocole

➤ *Déroulement des expériences*

Afin d'obtenir un taux de suspension initial de 10 g L^{-1} de biochar en solution, une quantité de $0,500 \pm 0.001 \text{ g}$ de biochar tamisé à 2 mm est mélangée à $49,5 \pm 0,5 \text{ mL}$ d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M dans un flacon en polypropylène de 125 mL. Trois répétitions sont réalisées par modalité. Les suspensions formées sont mises en agitation (agitateur rotatif, 12.5 t min^{-1}) en chambre climatisée à $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ au minimum 48 h avant d'introduire la solution métallique.

Ni est alors introduit en solution à partir d'une solution concentrée de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, préalablement acidifiée par l'ajout de 2 % en volume d'acide nitrique, pour aboutir à une concentration initiale de $5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en Ni. Au bout d'un certain temps, les suspensions sont centrifugées et filtrées pour mesurer la concentration résiduelle de Ni en solution et en déduire la quantité adsorbée sur le biochar. Les paramètres chimiques suivis en solution sont les mêmes que ceux décrits au **Chapitre B-1**, mais en plus de la mesure à la fin de la durée de sorption, le pH des suspensions est également suivi au cours du temps. Trois répétitions sont réalisées dans chaque cas.

➤ *Paramètres expérimentaux testés*

Les modalités de ces pré-essais ont été préparées dans le but de comparer les effets des paramètres expérimentaux suivants : pré-lavage du biochar, durée de pré-équilibre des suspensions avant l'introduction de métal, durée des expériences d'adsorption, présence d'un biocide dans la solution, dilution nécessaire pour les essais de désorption. Des modalités témoins sans métal sont également introduites.

Pré-lavage : Des essais d'adsorption supplémentaires ont été réalisés sur du biochar lavé à l'eau distillée au lieu du biochar brut. Le biochar « lavé » a été préalablement mis en suspension à un taux de 100 g L^{-1} dans de l'eau distillée pendant 24 h puis filtré et mis à sécher pendant plusieurs semaines à température ambiante afin d'éliminer l'eau résiduelle sans pour autant soumettre le matériau à de trop fortes températures.

Durée de pré-équilibre des suspensions : La durée de pré-équilibre de la suspension avant l'introduction du Ni en solution a été fixée à 48h dans tous les cas sauf pour une modalité où la durée est fixée à 7 j.

Durée des essais de sorption : Des durées d'adsorption de 24 h, 72 h et 7 j ont été testées.

Ajout de biocide : Des modalités avec et sans biocide ont été comparées pour évaluer son influence sur la sorption des métaux. L'ajout de biocide a été réalisé en introduisant dans la suspension 500 μL d'une solution concentrée à 1 g L^{-1} d'azide de sodium solubilisé dans de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration finale de 10 mg L^{-1} de NaN_3 .

Désorption : Sur certains échantillons, des expériences de désorption sont réalisées en remettant en solution pendant 24 h le biochar contenu dans la suspension résiduelle. Deux protocoles sont testés pour récupérer le biochar. Dans le protocole 1, on récupère les particules flottantes en haut du tube à l'aide d'un godet en plastique, puis on évacue le surnageant en inclinant le tube jusqu'à ce qu'aucune goutte de liquide ne puisse plus s'écouler. 44 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M sont rajoutés au solide humide restant ($0,45 \pm 0,01\text{g}$ de biochar dans $1,4 \pm 0,1\text{mL}$ de solution) pour obtenir une nouvelle suspension voisine de 10 g L^{-1} . La solution résiduelle contenant le métal est donc théoriquement diluée plus de 30 fois par le nouvel apport de nitrates de Ca pur. Dans le protocole 2, qui correspond à celui décrit dans le **Chapitre B-1**, les 2 x 20 mL de solution à analyser sont prélevés dans le surnageant en introduisant directement la seringue dans le tube. Les grosses particules surnageantes éventuellement accrochées à la seringue sont récupérées puis réintroduites dans la suspension résiduelle, composée de l'essentiel du biochar solide initialement introduit ($0,444 \pm 0,001 \text{ g}$ mesuré) et de $5,4 \pm 1,0 \text{ mL}$ environ de solution (d'après les mesures effectués sur 3 échantillons). 40 mL sont alors rajoutés afin de d'amener le taux de suspension à une valeur identique à la valeur précédente, ce qui correspond à une dilution théorique par 5 de la concentration à l'équilibre de sorption.

Les différentes modalités et leur identifiant sont résumés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Synthèse des différentes modalités expérimentales et des échantillons associés

Identifiant	Prélavage	Pré-équilibre	Biocide	Métal	Durée de sorption	Désorption
M24		48h		x	24h	
M72		48h		x	72h	Dilution /30
MT72		48h		x	72h	
ML72	x	48h		x	72h	Dilution /30
T72		48h			72h	
TL72	x	48h			72h	
MB72		48h	x	x	72h	
M7j		48h		x	7 jours	Dilution /5
MB7j		48h	x	x	7 jours	
7M7j		7 jours		x	7 jours	Dilution /5

3.3.2 Résultats essentiels

Les quantités de Ni adsorbées en présence de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sont environ deux fois inférieures à celles mesurées lors de précédents tests en présence d'eau distillée, ce qui peut s'expliquer par la différence de force ionique et souligne l'intérêt d'utiliser un électrolyte de fond comme $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour harmoniser cette force ionique.

➤ Prélavage du biochar

La comparaison à 72 h de sorption entre le biochar lavé et le biochar non lavé ne montre pas de différences significatives de quantité de Ni sorbé ou de pH. Elle montre par contre une diminution nette du C organique dissous, alors que le C inorganique varie peu. En revanche, dans les expériences

témoins en l'absence de métal et pour les expériences de désorption, le C inorganique dissous diminue significativement avec le lavage du biochar.

➤ **Durée de pré-équilibrage de la suspension**

Des résultats différents sont obtenus si l'on fait varier la durée de pré-équilibrage de la suspension de biochar avant l'introduction du métal. Lorsque l'on fait passer cette durée de 48 h à 7 j, la quantité de Ni adsorbé diminue et le pH augmente (Figure 115) tandis le C organique et inorganique en solution diminuent (Figure 116).

➤ **Durée d'adsorption**

Les résultats évoluent au cours du temps et restent différents entre la durée d'adsorption de 72 h et 7 j. La quantité de Ni sorbée tend à augmenter au cours du temps (Figure 117) et la quantité de C organique dissous diminue au cours du temps tandis que celle en C inorganique augmente (Figure 118).

➤ **Ajout de biocide**

La présence de biocide dans la suspension n'a pas d'impact significatif sur la quantité de Ni sorbée ou le pH, que ce soit à 72 h ou après 7 j (Figure 119). La teneur en C organique est par contre significativement plus élevée en présence de biocide, que ce soit à 72 h, à 7 j ou dans le cas des expériences de désorption (Figure 120), ce qui peut s'interpréter par une inhibition de l'activité microbienne en solution.

➤ **Protocole de désorption**

Les résultats de désorption suivant les deux protocoles ne sont pas directement comparables car ils sont appliqués à des durées de sorption initialement différentes. Le protocole 1, avec une dilution de la concentration à l'équilibre de sorption par plus de 30, conduit proportionnellement à davantage de désorption que le protocole 2 correspondant à une dilution par 5 seulement (Tableau 28). Le protocole 2 étant cependant plus facile à mettre en œuvre et fournissant des résultats plus reproductibles, il a été retenu pour la suite des essais présentés au **Chapitre B-1**.

Tableau 28 : Comparaison de la proportion de Ni désorbé en fonction du protocole 1 et 2 de désorption

<i>Modalité</i>	<i>Protocole</i>	<i>Désorption (%)</i>
M72	Protocole 1	22 ± 6
ML72	Protocole 1	29 ± 5
M7j	Protocole 2	4 ± 2
MB7j	Protocole 2	9 ± 6

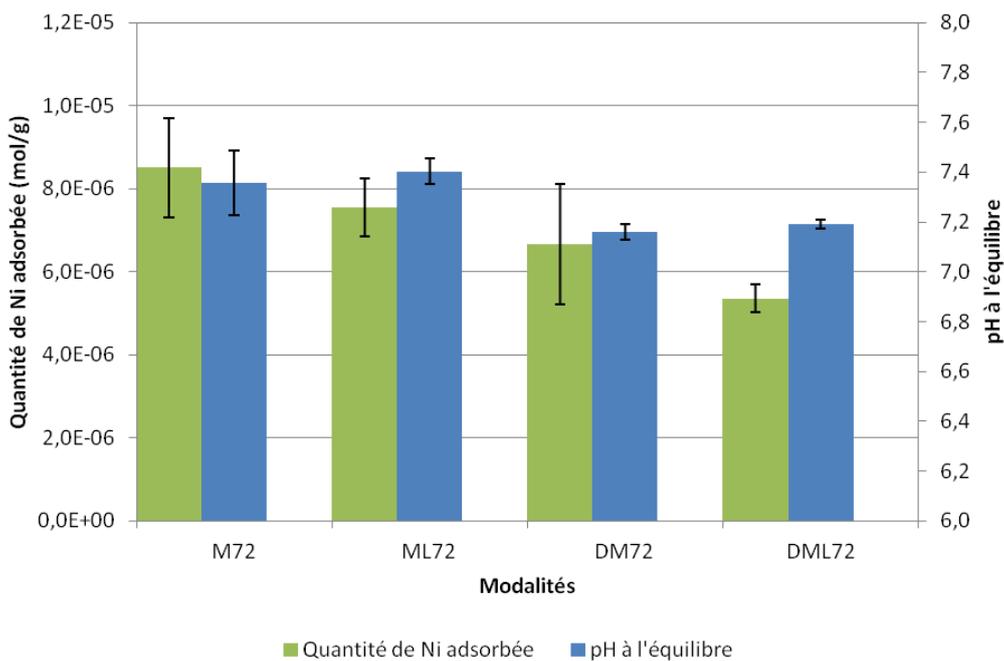


Figure 113 : Comparaison du paramètre "Lavage" sur la quantité de Ni adsorbée (M72 : sans lavage, ML72 : avec lavage) et désorbée (DM72 : sans lavage, DML72 : avec lavage) ainsi que sur le pH

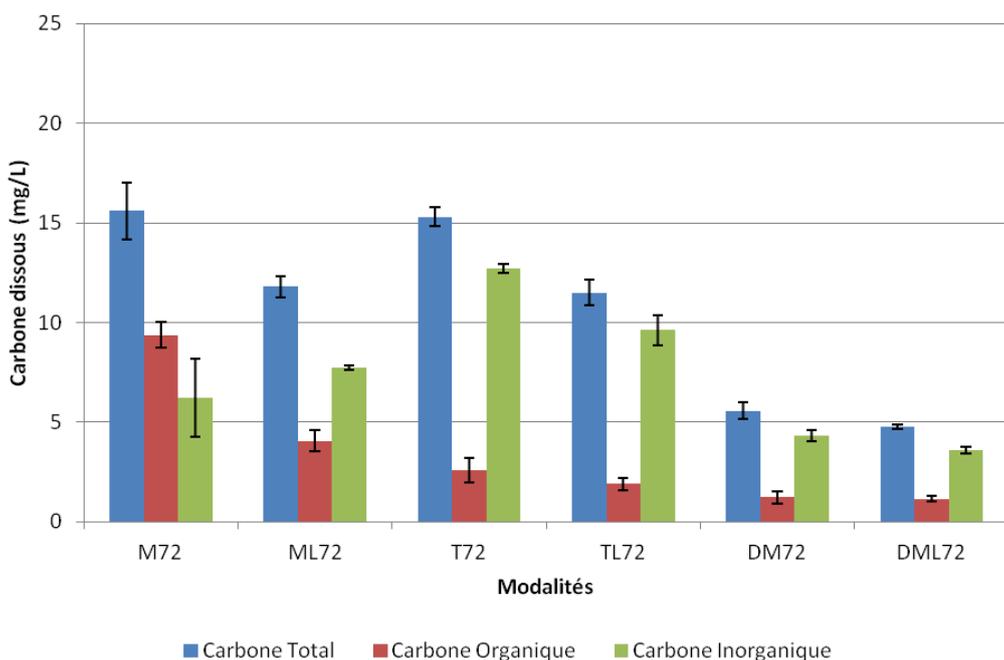


Figure 114 : Comparaison du paramètre "Lavage" sur le carbone dissous mesuré après sorption (M72 ou T72 : sans lavage, ML72 ou TL72 : avec lavage) et désorption (DM72 : sans lavage, DML72 : avec lavage)

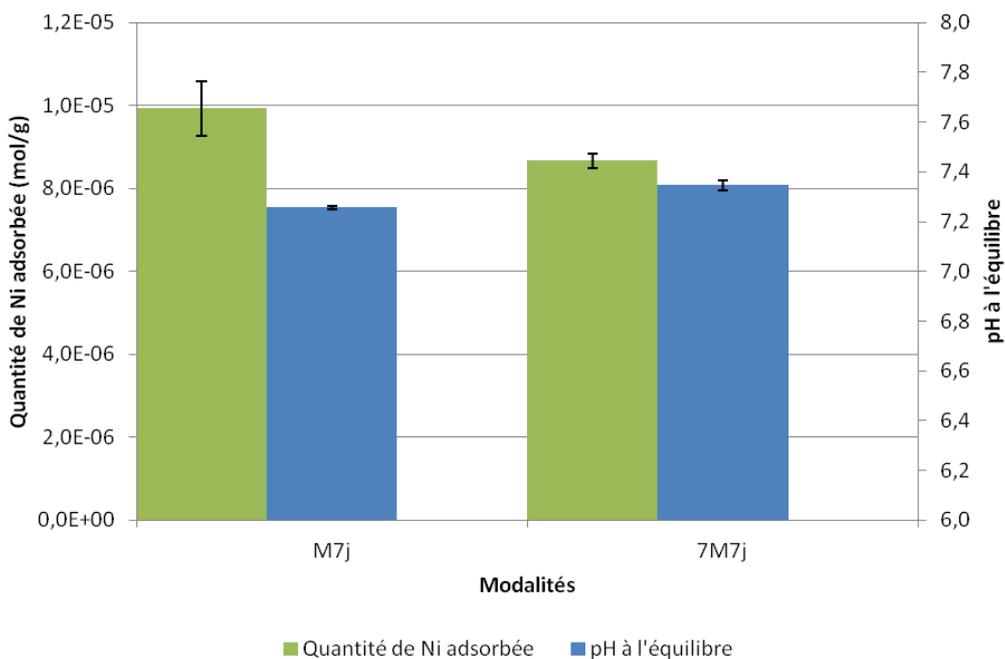


Figure 115 : Comparaison du paramètre "Durée de pré-équilibre" à 48h (M7j) et à 7 jours (7M7j) sur la quantité de Ni adsorbée et le pH

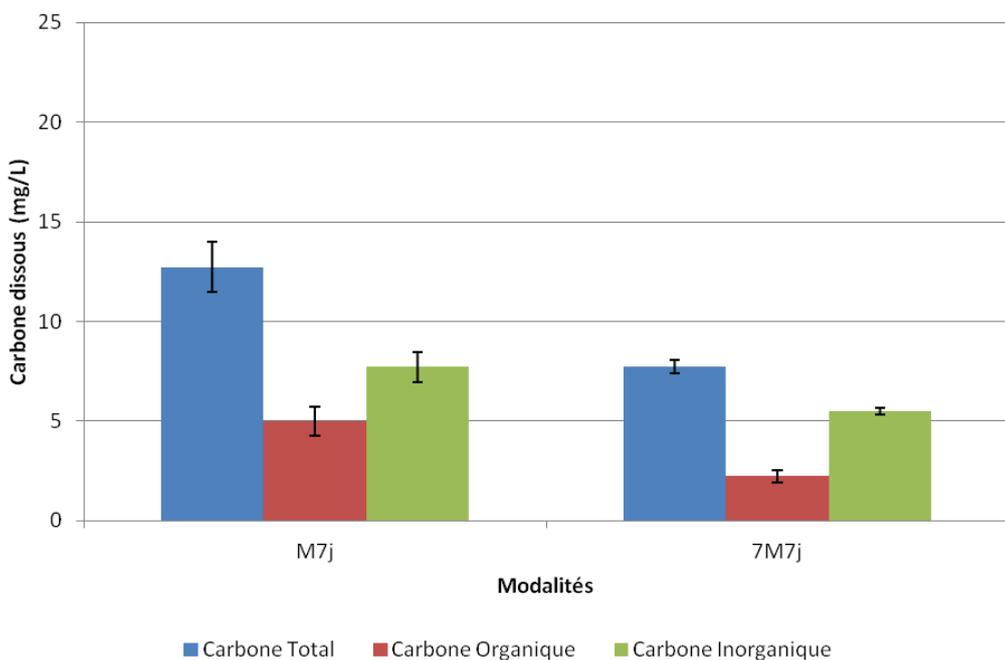


Figure 116 : Comparaison du paramètre "Durée de pré-équilibre" à 48h (M7j) et à 7 jours (7M7j) sur le carbone dissous

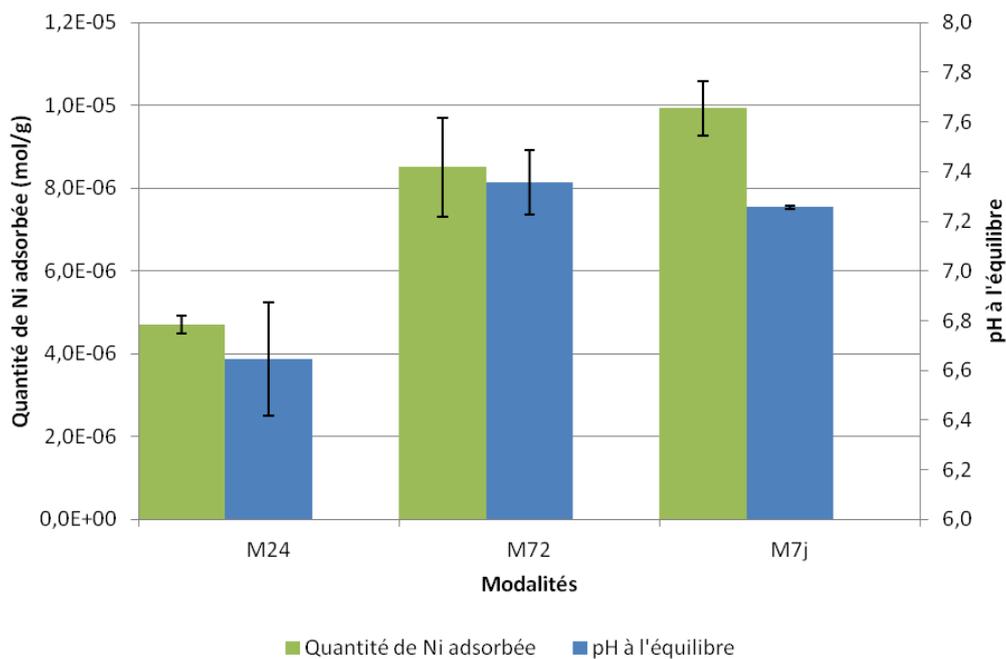


Figure 117 : Comparaison du paramètre "Durée de sorption" à 24h (M24), 72h (M72) et 7 jours (M7j) sur la quantité de Ni adsorbée et le pH de la suspension

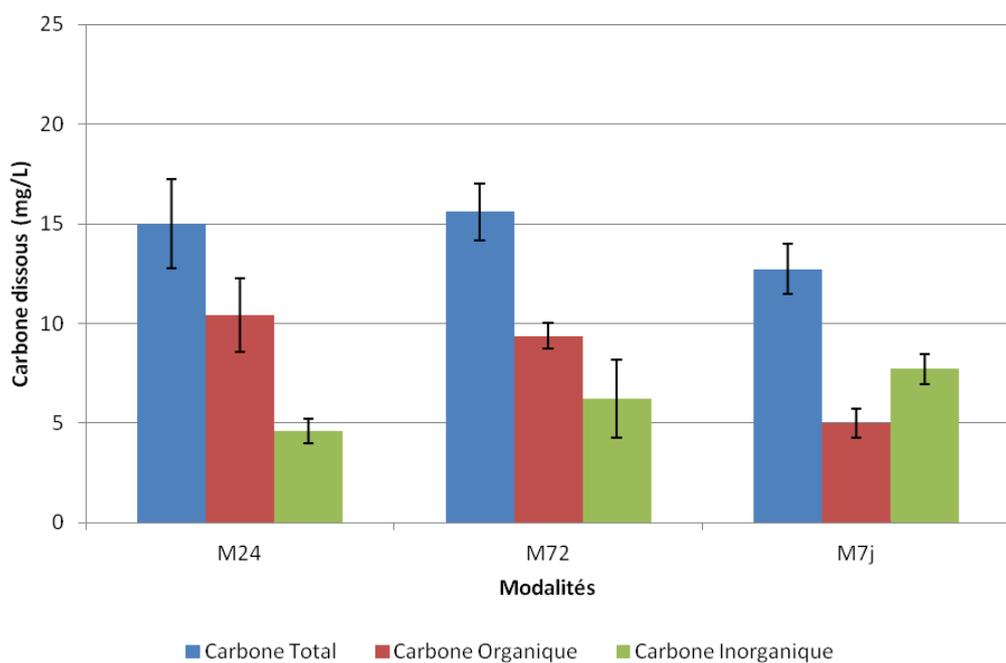


Figure 118 : Comparaison du paramètre "Durée de sorption" à 24h (M24), 72h (M72) et 7 jours (M7j) sur le carbone dissous en solution

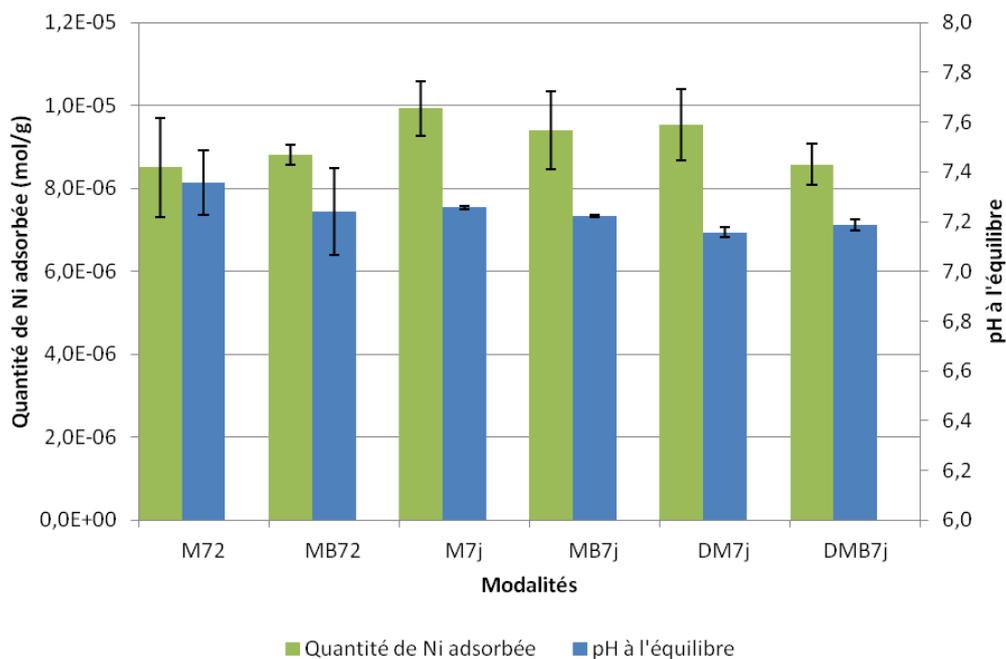


Figure 119 : Comparaison du paramètre "Biocide" sur la quantité de Ni adsorbée et le pH pour la sorption à 72h (M72 : sans biocide, MB72 : avec biocide) et à 7 jours (M7j : sans biocide, MB7j : avec biocide) ainsi que pour la désorption à 7 jours (DM7j : sans biocide, DMB7j : avec biocide)

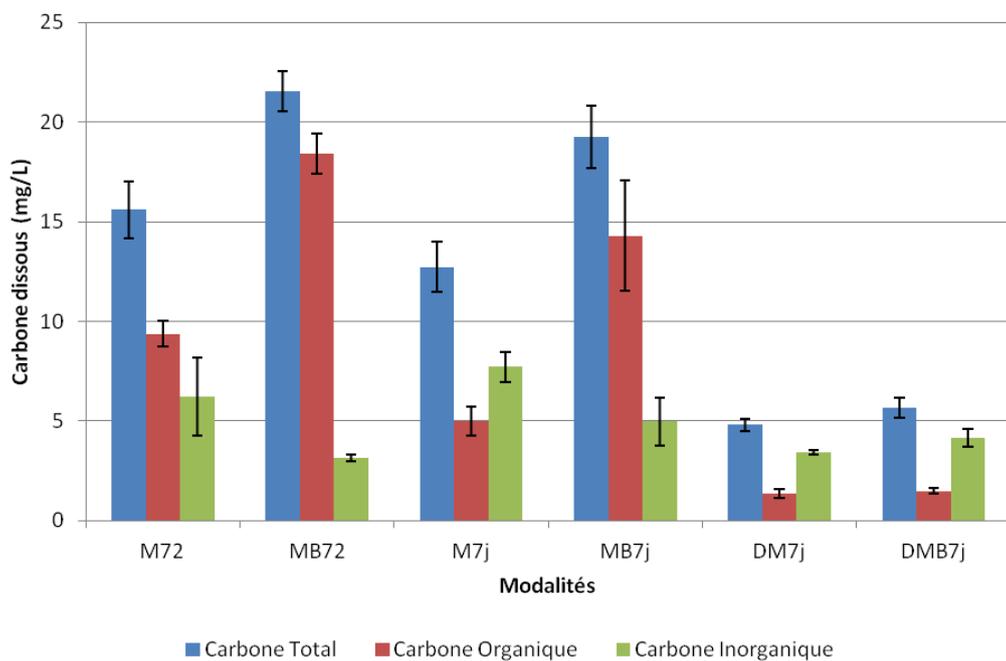


Figure 120 : Comparaison du paramètre "Biocide" sur le carbone dissous pour la sorption à 72h (M72 : sans biocide, MB72 : avec biocide) et à 7 jours (M7j : sans biocide, MB7j : avec biocide) ainsi que pour la désorption à 7 jours (DM7j : sans biocide, DMB7j : avec biocide)

3.3.3 Evolution du pH des suspensions

Une attention particulière a été apportée au suivi du pH durant la sorption. Ainsi, le pH a été mesuré successivement sur différents échantillons pour permettre son suivi sur 7 j (Figure 121). Les résultats mettent clairement en évidence le phénomène de remontée du pH de la suspension grâce au biochar après la baisse initiale due à l'introduction de la solution acide. La comparaison entre la série d'échantillons ML72 avec injection du Ni et la série TL72 avec injection d'eau distillée acidifiée à 2% montre un comportement similaire. **La variation du pH dans le système est donc avant tout due à l'introduction d'une solution acide dans la suspension alcaline puis au pouvoir tampon exercé par le biochar et n'est pas directement liée à la présence du métal.**

Des tentatives de contrôle du pH des suspensions au cours du temps ont été effectuées en utilisant des ajouts ponctuels d'acide ou de soude (Figure 122). Ces tentatives ont été cependant **infructueuses**, et, en l'absence de système de titreuse automatique régulée par une mesure de pH en ligne, l'idée d'un contrôle du pH des suspensions de biochar au cours du temps a été abandonnée.

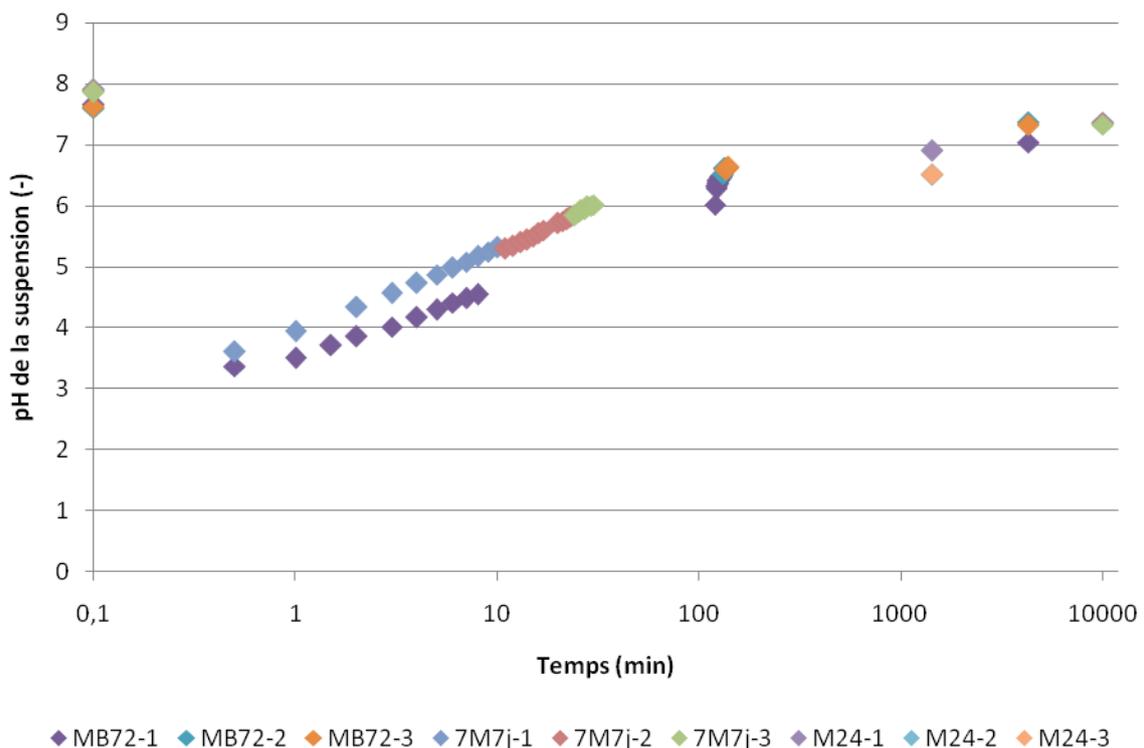


Figure 121 : Evolution du pH des suspensions de biochar suivant l'injection d'une solution acidifiée de Ni (échantillons MB72, 7M7j et M24, échelle logarithmique)

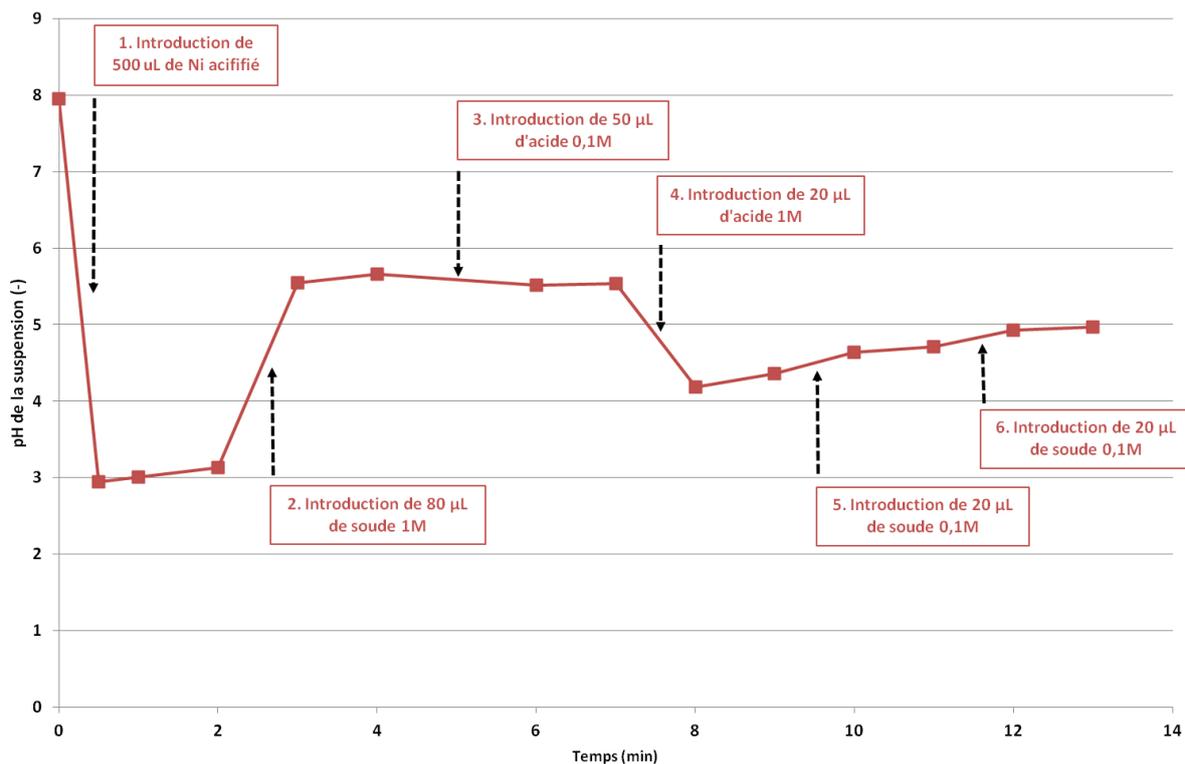


Figure 122 : Evolution du pH de la suspension au cours du temps suivant l'injection de solutions acides ou basiques sur l'échantillon ML72-2

3.3.4 Conclusion

Le pré-lavage du biochar n'affecte pas la sorption du Ni ou le pH à l'équilibre mais élimine les phases labiles de C organique et inorganique, qui peuvent jouer un rôle dans la sorption des autres éléments métalliques. Aucun pré-lavage n'a donc été appliqué dans les autres expériences. La durée de pré-équilibre de la suspension a un impact sur les résultats de sorption. **Une durée plus importante amène un pH plus élevé** et une diminution du C dissous, le C organique étant vraisemblablement dégradé par voie biotique tandis que le C inorganique entre peut-être dans la formation de nouveaux précipités sur le biochar. Pour éviter des durées excessives, la durée de pré-équilibre est donc fixée à 48 h. Il est nécessaire d'attendre de longues durées d'agitation pour se rapprocher de l'état d'équilibre de sorption du système compte tenu des processus lents observés. Le choix de 7 jours de sorption et 7 jours de désorption est donc acté. La présence d'un biocide en faible concentration permet de limiter la disparition du C organique en solution par voie biotique, elle est donc préconisée pour les autres expériences des chapitres B-1 et B-2.

3.4 Détails des expériences de sorption

3.4.1 Concentrations en métaux utilisées

Pour les solutions métalliques multiéléments, les concentrations individuelles de chaque métal sont choisies identiques entre les éléments et de manière à ce que la gamme de concentration de la somme des cinq métaux soit similaire à la gamme de concentrations individuelles en solutions mono-élément.

Tableau 29 : Concentrations molaires des solutions métalliques mères de chaque métal et concentrations initiales correspondantes dans les suspensions après injection (solutions filles)

<i>Solution monoélément</i>		<i>Solution multiélément</i>	
<i>Solution mère</i>	<i>Solution fille</i>	<i>Solution mère</i>	<i>Solution fille</i>
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

3.4.2 Modalités de contrôle

Pour évaluer l'influence de différents paramètres (présence d'azide de sodium, présence d'acide nitrique dans les solutions mères) et de tester des échantillons de contrôle (suspension sans métal, électrolyte pur ou électrolyte et métal sans biochar), une série 24 échantillons supplémentaires sont préparés suivant un protocole plus spécifique (Tableau 30).

Tableau 30 : Préparation des modalités de contrôle des expériences de sorption par ajout ou retrait de produits

<i>Nom</i>	<i>Biochar (g)</i>	<i>Ca(NO₃)₂ (mL)</i>	<i>NaN₃ 1g/L (mL)</i>	<i>Eau (mL)</i>	<i>M(NO₃)₂ (mL)</i>	<i>HNO₃ 65% (μL)</i>
[Normal]	0,5	49	0,5	0	0,5	10
BMix-10-az	0,5	49	0,5	0	0,5	10
B0-az	0,5	49	0,5	0,5	0	10
BMix-10-Naz	0,5	49	0	0,5	0,5	10
B0-az (2)	0,5	49	0,5	0,5	0	10
TMix-10-az	0	49	0,5	0	0,5	10
T0-az	0	49,5	0,5	0	0	10
B0-A	0,5	49,5	0,5	0	0	10
B0-NA	0,5	49,5	0,5	0	0	0

Les résultats issus de ces modalités de contrôle (non montrés ici) permettent d'évaluer l'impact du protocole expérimental choisi. De plus, la comparaison des résultats de pH entre un échantillon témoin « TMix-10-az », avec ajout d'une solution métallique mixte concentrée et acidifiée sans biochar, et un échantillon « BMix-10-az » correspondant au même système mais avec le biochar, montre clairement le rôle de **pouvoir tampon exercé par le biochar** : le pH augmente ainsi de $2,60 \pm 0,02$ à $7,18 \pm 0,06$ en présence de biochar. La comparaison du pH de cette dernière suspension « BMix-10-az » avec une suspension témoin « B0-az », où l'ajout de la solution métallique acidifiée a été remplacé par l'ajout d'eau distillée acidifiée de la même manière, révèle un écart faible mais significatif ($7,45 \pm 0,06$ au lieu de $7,18 \pm 0,06$), indiquant un **effet significatif de la sorption de Ni sur le pH du milieu (acidification)**.

3.5 Isothermes d'adsorption du Ca et du nitrate

Dans l'objectif de vérifier l'absence d'interactions importantes entre le biochar 1 et Ca ou NO_3^- présents en fortes concentrations en solutions des isothermes d'adsorption de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ont été réalisées en se basant sur le protocole décrit au **Chapitre B-1**.

3.5.1 Protocole

Des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sont préparées par dissolution du sel pur dans de l'eau déionisée, afin d'obtenir 6 concentrations différentes : 0, 1, 2,5, 5, 7,5 et 10 mmol L^{-1} . Une quantité de 0,500 g de biochar 1 tamisé à 2 mm est mélangée à $49,5 \pm 0,5$ mL d'une des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Trois répétitions sont réalisées par modalité. Les suspensions formées sont mises en agitation (agitateur rotatif, $12,5 \text{ t min}^{-1}$) en chambre climatisée à 20 ± 1 °C pendant 7 j pour atteindre un pseudo-équilibre d'adsorption. Les suspensions sont ensuite centrifugées et filtrées pour mesurer la concentration résiduelle de Ca et de nitrate en solution et en déduire la quantité adsorbée sur le biochar. Les paramètres chimiques suivis en solution sont les mêmes que ceux décrits au **Chapitre B-1** et incluent une analyse des anions majeurs présents (nitrates, sulfates, chlorures).

3.5.2 Résultats essentiels

Les résultats montrent l'absence de sorption importante de Ca et NO_3^- aux concentrations testées (Tableau 31). Dans le cas de Ca, les différences entre concentration initiale et la concentration finale sont quasiment indétectables et donc parfois négatives, ce qui rend le tracé d'une isotherme assez douteux. Dans le cas de NO_3^- , les différences sont plus significatives bien que la variabilité soit élevée. La quantité maximale adsorbée mesurée parmi les 6 points de l'isotherme est de $21 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour Ca et de $36 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour NO_3^- .

Aucune variation importante des paramètres chimiques en solution ne permet d'identifier un éventuel mécanisme de sorption prédominant pour Ca ou NO_3^- , en particulier un phénomène de précipitation ou d'échange cationique pour Ca ou anionique pour NO_3^- . On constate cependant une diminution simultanée des phosphates, du Si et du C inorganique en solution avec NO_3^- , bien que l'ordre de grandeur de concentrations ne soit pas le même. Ces variations pourraient être dues à la légère diminution du pH de la suspension. On observe aussi une légère augmentation de Mn en solution, mais d'une amplitude faible par rapport à l'immobilisation des NO_3^- .

3.5.3 Conclusion

Les interactions entre le biochar et Ca ou NO_3^- en solution sont faibles voire inexistantes pour les fortes concentrations testées. L'emploi de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,01M comme électrolyte de fond se justifie donc dans les expériences décrites au **Chapitre B-1** et au **Chapitre B-2**.

Tableau 31 : Quantités adsorbées (Q_{ads}) de Ca et de nitrate en fonction de la concentration initiale théorique en solution (C_{ini}) et de la concentration finale à l'équilibre ($C_{éq}$) de Ca et de nitrates, et variations chimiques associées du pH, du carbone organique (C_{org}) et inorganique (C_{inorg}) dissous, des chlorures (Cl^-) et des sulfates (SO_4^{2-}) ainsi que des autres éléments dosés à l'ICP-AES.

C_{ini} (Ca)	$C_{éq}$ (Ca)	Q_{ads} (Ca)	C_{ini} (nitrate)	$C_{éq}$ (nitrate)	Q_{ads} (nitrate)	pH	C_{org}	C_{inorg}	
(mmol/L)	(mmol/L)	(μ mol/g)	(mmol/L)	(mmol/L)	(μ mol/g)	(-)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	
0	0,14 ± 0,00	-14,3 ± 0,3	0	0 ± 0	0,1 ± 0	8,83 ± 0,06	512 ± 51	583 ± 10	
1	1,00 ± 0,02	11,9 ± 2,3	2	1,99 ± 0,03	6,5 ± 2,6	8,4 ± 0,02	324 ± 22	375 ± 7	
2,5	2,51 ± 0,02	14,9 ± 1,7	5	4,95 ± 0,05	13,4 ± 4,6	8,24 ± 0,01	304 ± 24	332 ± 28	
5	4,99 ± 0,02	9,1 ± 2,4	10	9,89 ± 0,09	18,9 ± 8,6	8,1 ± 0,03	372 ± 87	306 ± 19	
7,5	7,11 ± 0,15	20,9 ± 15,1	15	14,5 ± 0,11	29,1 ± 10,8	8,09 ± 0,04	319 ± 10	297 ± 24	
10	9,71 ± 0,15	-11,1 ± 15,4	20	19,89 ± 0,1	35,5 ± 10,3	8,12 ± 0,02	355 ± 15	279 ± 12	
C_{ini} (Ca)	Al	Cl^-	K	Mg	Mn	Na	P	Si	SO_4^{2-}
(mmol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)	(μ mol/L)
0	22,4 ± 2,2	9,4 ± 1,8	520 ± 15	45,7 ± 1	0,14 ± 0,02	22,6 ± 0,8	15,5 ± 0,8	45,7 ± 2,1	10,2 ± 0,2
1	12,9 ± 0,3	10,9 ± 1,2	553 ± 10	80,6 ± 0,8	0,42 ± 0,03	22,9 ± 0,3	6,1 ± 0,4	34,6 ± 0,8	8,8 ± 0,3
2,5	9,8 ± 0,5	10,8 ± 0,3	617 ± 28	91,7 ± 3,4	0,85 ± 0,07	25,2 ± 1,1	4,1 ± 0,2	32,4 ± 0,3	9,1 ± 0,2
5	8 ± 0,8	10,6 ± 0,4	647 ± 13	93,5 ± 1,6	1,31 ± 0,21	25,3 ± 0,2	3,1 ± 0,2	31,1 ± 1,3	10,4 ± 0,7
7,5	6,9 ± 1,3	11,2 ± 0,6	624 ± 10	88,1 ± 1,4	1,57 ± 0,29	23 ± 0,4	2,7 ± 0,3	28,4 ± 1,4	9,8 ± 0,6
10	6,5 ± 0,7	11,4 ± 1,5	655 ± 3	93,5 ± 3,7	1,75 ± 0,31	23,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2	29,2 ± 0,3	9,2 ± 0,2

3.6 Résultats complémentaires au chapitre B-1

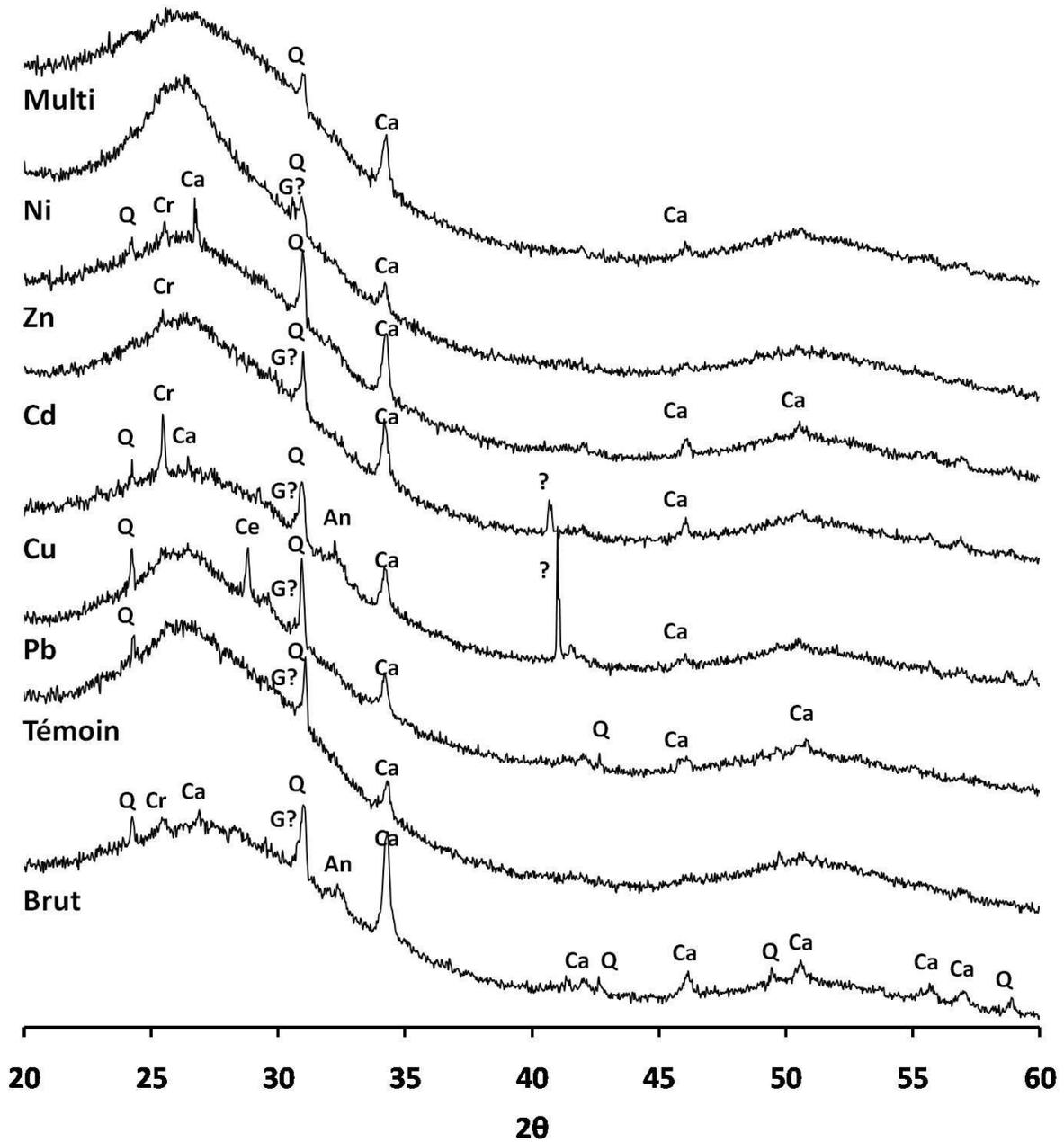


Figure 123 : Diagramme de DRX obtenu sur le biochar 1 réduit en poudre après sorption des métaux. Brut : non traité ; Témoin : récupéré après essais témoins sans métaux ; M = Pb, Cu, Cd, Zn, Ni : récupéré après essais de désorption en solution mono-élément avec une concentration initiale de 500 μM ; Multi : récupéré après essais de désorption en solution multiélément avec une concentration initiale de 100 μM pour chaque métal. Les pics ont été attribués aux cristaux suivants : calcite (Ca), quartz (Q), cristobalite (Cr), anorthoclase (An), graphite (G), céroussite (Ce). Un pic majeur dans l'échantillon Cu ($d = 2,55$) n'a pas pu être identifié. Les traces de graphites ne peuvent pas être confirmées car elles interfèrent avec le pic de quartz.

Tableau 32 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g⁻¹) et concentration $C_{éq}$ à l'équilibre (mol L⁻¹) de Pb en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol l⁻¹), dans Ca(NO₃)₂ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, en solution mono-élément. Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne ± l'erreur standard.

Equilibre	Métal	C_{ini}	Q_{ads}	$C_{éq}$	Cu	Cd	Ni	Zn	Pb
Sorption	Pb	10	1,0±0,0	0,02±0,01	-	-	-	0,53±0,03	0,02±0,01
		25	2,5±0,0	0,12±0,01	-	-	-	0,62±0,05	0,12±0,01
		50	5,0±0,0	0,46±0,03	-	-	-	0,91±0,20	0,46±0,03
		100	9,8±0,0	1,8±0,2	-	-	-	1,09±0,08	1,8±0,2
		250	23,5±0,1	15,1±1,4	-	-	-	1,68±0,03	15,1±1,4
		500	42,6±0,7	73,8±7,4	-	-	-	2,17±0,10	73,8±7,4
Désorption	Pb	10	1,0±0,0	0,00±0,00	-	-	-	0,27±0,04	0,00±0,00
		25	2,5±0,0	0,07±0,01	-	-	-	0,29±0,01	0,07±0,01
		50	4,9±0,0	0,23±0,02	-	-	-	0,38±0,17	0,23±0,02
		100	9,8±0,0	1,0±0,1	-	-	-	0,40±0,01	1,0±0,1
		250	23,1±0,1	7,1±0,4	-	-	-	0,49±0,02	7,1±0,4
		500	41,5±0,8	26,2±2,3	-	-	-	0,47±0,02	26,2±2,3
Equilibre	Métal	C_{ini}	pH	C_{org}	C_{inorg}	P	K	Na	Mg
Sorption	Pb	10	7,47±0,07	164±12	1541±22	3,41±0,17	789±11	184±1	136±2
		25	7,42±0,04	197±24	1449±21	2,30±0,17	779±6	181±2	126±4
		50	7,21±0,08	249±43	1287±80	1,43±0,09	795±9	183±1	134±2
		100	7,23±0,02	213±53	1181±57	0,50±0,04	764±7	180±2	119±3
		250	6,87±0,04	218±25	888±19	0,25±0,08	787±6	183±2	128±5
		500	6,61±0,12	408±31	518±12	0,21±0,09	795±8	183±0	123±1
Désorption	Pb	10	7,63±0,06	266±75	582±22	1,83±0,05	144±3	34±0	27±1
		25	7,56±0,04	286±102	548±7	1,45±0,05	139±4	32±1	25±1
		50	7,55±0,04	223±162	489±12	0,96±0,07	146±7	33±2	27±2
		100	7,58±0,06	251±104	478±28	0,46±0,02	135±0	32±1	25±1
		250	7,31±0,04	198±99	378±12	0,14±0,04	135±0	32±1	25±1
		500	7,07±0,04	287±170	257±16	0,12±0,01	135±4	32±1	23±1

Tableau 33 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g⁻¹) et concentration $C_{éq}$ à l'équilibre (mol L⁻¹) de Cu en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol l⁻¹), dans Ca(NO₃)₂ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, en solution mono-élément. Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne ± l'erreur standard.

Equilibre	Métal	C_{ini}	Q_{ads}	$C_{éq}$	Cu	Cd	Ni	Zn	Pb
Sorption	Cu	10	1,0±0,0	0,02±0,01	0,02±0,01	-	-	0,55±0,01	-
		25	2,5±0,0	0,07±0,00	0,07±0,00	-	-	0,70±0,02	-
		50	5,0±0,0	0,25±0,01	0,25±0,01	-	-	0,82±0,01	-
		100	9,8±0,0	2,0±0,3	1,98±0,27	-	-	1,40±0,15	-
		250	21,2±0,3	37,8±2,6	37,80±2,62	-	-	2,31±0,02	-
		500	36,2±0,5	138,1±4,7	138,12±4,70	-	-	3,75±0,12	-
Désorption	Cu	10	1,0±0,0	-0,01±0,00	-0,01±0,00	-	-	0,28±0,02	-
		25	2,5±0,0	0,02±0,00	0,02±0,00	-	-	0,30±0,01	-
		50	5,0±0,0	0,09±0,00	0,09±0,00	-	-	0,35±0,01	-
		100	9,8±0,0	0,6±0,0	0,60±0,02	-	-	0,54±0,07	-
		250	21,4±0,3	5,7±0,7	5,70±0,71	-	-	0,67±0,02	-
		500	35,4±0,5	36,0±1,5	35,95±1,54	-	-	0,89±0,04	-
Equilibre	Métal	C_{ini}	pH	C_{org}	C_{inorg}	P	K	Na	Mg
Sorption	Cu	10	7,39±0,05	224±6	1589±13	4,27±0,28	790±17	183±2	139±3
		25	7,41±0,04	213±6	1413±134	4,60±0,02	782±4	187±3	139±3
		50	7,30±0,02	247±2	1564±11	4,19±0,29	791±10	184±1	139±0
		100	7,25±0,02	294±21	1417±30	3,50±0,61	778±16	185±2	134±1
		250	7,09±0,02	428±46	1114±43	1,37±0,29	791±7	184±4	126±4
		500	6,83±0,03	870±176	704±114	0,36±0,05	797±12	188±2	124±1
Désorption	Cu	10	7,63±0,03	74±12	603±5	2,25±0,08	152±3	30±0	28±0
		25	7,55±0,04	91±13	534±61	2,39±0,00	143±2	29±2	27±0
		50	7,59±0,02	58±21	597±15	2,23±0,12	146±1	30±1	28±0
		100	7,65±0,05	67±5	553±12	2,06±0,16	144±5	30±1	27±1
		250	7,47±0,03	113±13	453±13	1,35±0,12	143±2	28±0	24±1
		500	7,17±0,02	141±9	353±8	0,62±0,01	141±3	29±0	24±1

Tableau 34 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g⁻¹) et concentration C_{eq} à l'équilibre (mol L⁻¹) de Cd en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol l⁻¹), dans Ca(NO₃)₂ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, en solution mono-élément. Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne ± l'erreur standard.

Equilibre	Métal	C_{ini}	Q_{ads}	C_{eq}	Cu	Cd	Ni	Zn	Pb
Sorption	Cd	10	0,6±0,0	4,3±0,1	-	4,3±0,1	-	0,61±0,05	-
		25	1,4±0,0	11,2±0,4	-	11,2±0,4	-	0,57±0,03	-
		50	2,3±0,1	26,7±0,7	-	26,7±0,7	-	0,72±0,02	-
		100	4,0±0,1	59,8±1,0	-	59,8±1,0	-	0,93±0,04	-
		250	8,2±0,2	167,6±2,0	-	167,6±2,0	-	1,07±0,03	-
		500	11,2±0,2	388,0±2,4	-	388,0±2,4	-	1,45±0,00	-
Désorption	Cd	10	0,5±0,0	2,0±0,0	-	2,0±0,0	-	0,28±0,04	-
		25	1,1±0,0	4,9±0,1	-	4,9±0,1	-	0,21±0,01	-
		50	1,9±0,1	10,1±0,2	-	10,1±0,2	-	0,27±0,00	-
		100	3,2±0,1	20,4±0,3	-	20,4±0,3	-	0,32±0,01	-
		250	6,7±0,2	48,7±0,3	-	48,7±0,3	-	0,34±0,01	-
		500	9,7±0,0	92,2±1,8	-	92,2±1,8	-	0,41±0,00	-
Equilibre	Métal	C_{ini}	pH	C_{org}	C_{inorg}	P	K	Na	Mg
Sorption	Cd	10	7,44±0,03	202±7	1418±42	5,13±0,84	792±13	186±1	134±3
		25	7,45±0,06	201±31	1376±13	3,83±0,20	776±8	183±1	130±3
		50	7,25±0,03	221±12	1302±20	3,46±0,14	797±10	185±2	130±3
		100	7,22±0,01	219±11	1140±34	3,02±0,14	785±6	183±1	126±1
		250	7,09±0,05	247±17	1108±11	2,57±0,44	805±21	184±2	131±4
		500	7,04±0,04	322±10	878±74	1,63±0,01	792±1	185±0	122±1
Désorption	Cd	10	7,64±0,05	224±36	542±11	2,49±0,30	144±1	30±0	28±1
		25	7,73±0,01	237±56	560±7	2,11±0,07	143±3	30±1	28±1
		50	7,64±0,06	254±47	519±25	1,99±0,10	142±2	29±0	27±1
		100	7,56±0,05	193±79	481±27	1,81±0,07	140±3	28±1	27±1
		250	7,45±0,01	187±14	420±11	1,68±0,17	144±4	30±1	28±1
		500	7,37±0,03	192±18	310±30	1,38±0,05	141±7	29±2	25±1

Tableau 35 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g⁻¹) et concentration C_{eq} à l'équilibre (mol L⁻¹) de Zn en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol l⁻¹), dans Ca(NO₃)₂ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, en solution mono-élément. Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne ± l'erreur standard.

Equilibre	Métal	C_{ini}	Q_{ads}	C_{eq}	Cu	Cd	Ni	Zn	Pb
Sorption	Zn	10	0,6±0,0	4,3±0,2	-	-	-	4,3±0,2	-
		25	1,2±0,1	12,7±0,8	-	-	-	12,7±0,8	-
		50	2,2±0,0	27,5±0,5	-	-	-	27,5±0,5	-
		100	3,8±0,1	61,8±0,6	-	-	-	61,8±0,6	-
		250	6,9±0,3	180,6±3,1	-	-	-	180,6±3,1	-
		500	11,1±0,1	389,4±1,1	-	-	-	389,4±1,1	-
Désorption	Zn	10	0,3±0,0	1,9±0,1	-	-	-	1,9±0,1	-
		25	0,3±0,0	4,6±0,2	-	-	-	4,6±0,2	-
		50	0,4±0,2	9,3±0,0	-	-	-	9,3±0,0	-
		100	0,4±0,0	19,2±0,1	-	-	-	19,2±0,1	-
		250	0,5±0,0	47,4±0,1	-	-	-	47,4±0,1	-
		500	0,5±0,0	89,2±1,2	-	-	-	89,2±1,2	-
Equilibre	Métal	C_{ini}	pH	C_{org}	C_{inorg}	P	K	Na	Mg
Sorption	Zn	10	7,39±0,08	113±14	1369±25	2,73±0,15	772±14	183±1	127±2
		25	7,55±0,20	121±14	1289±39	2,34±0,26	767±7	180±0	121±3
		50	7,24±0,01	154±9	1351±11	2,25±0,06	778±10	181±1	125±2
		100	7,62±0,12	158±19	1268±48	2,34±0,10	791±8	182±1	123±1
		250	7,36±0,01	218±31	1202±12	1,52±0,18	781±16	181±1	119±3
		500	7,22±0,04	243±40	1140±34	1,29±0,07	776±11	182±1	123±3
Désorption	Zn	10	7,60±0,02	112±17	500±10	1,83±0,05	144±3	34±0	27±1
		25	7,45±0,03	95±12	472±26	1,45±0,05	139±4	32±1	25±1
		50	7,65±0,02	164±37	479±2	0,96±0,07	146±7	33±2	27±2
		100	7,53±0,02	115±13	471±9	0,46±0,02	135±	32±1	25±1
		250	7,48±0,06	283±113	434±9	0,14±0,04	135±	32±1	25±1
		500	7,42±0,04	156±16	414±7	0,12±0,01	135±4	32±1	23±1

Tableau 36 : Quantité sorbée Q_{ads} (mol g⁻¹) et concentration C_{eq} à l'équilibre (mol L⁻¹) de Ni en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol l⁻¹), dans Ca(NO₃)₂ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, en solution mono-élément. Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne ± l'erreur standard.

Equilibre	Métal	C_{ini}	Q_{ads}	C_{eq}	Cu	Cd	Ni	Zn	Pb
Sorption	Ni	10	0,5±0,0	5,3±0,1	-	-	5,3±0,1	0,52±0,01	-
		25	1,0±0,0	15,0±0,1	-	-	15,0±0,1	0,66±0,03	-
		50	1,6±0,1	34,0±0,6	-	-	34,0±0,6	0,53±0,02	-
		100	2,5±0,1	75,4±1,4	-	-	75,4±1,4	0,74±0,11	-
		250	4,6±0,3	203,6±2,7	-	-	203,6±2,7	0,87±0,18	-
		500	6,3±0,3	436,5±2,6	-	-	436,5±2,6	0,92±0,00	-
Désorption	Ni	10	0,4±0,0	1,9±0,0	-	-	1,9±0,0	0,23±0,01	-
		25	0,8±0,0	5,0±0,1	-	-	5,0±0,1	0,29±0,01	-
		50	1,3±0,0	9,2±0,0	-	-	9,2±0,0	0,17±0,00	-
		100	2,0±0,1	19,7±0,4	-	-	19,7±0,4	0,30±0,06	-
		250	3,9±0,1	48,0±0,8	-	-	48,0±0,8	0,31±0,05	-
		500	6,3±0,3	87,9±1,3	-	-	87,9±1,3	0,34±0,05	-
Equilibre	Métal	C_{ini}	pH	C_{org}	C_{inorg}	P	K	Na	Mg
Sorption	Ni	10	7,33±0,03	162±25	1493±39	3,08±0,21	759±5	178±1	135±8
		25	7,28±0,02	156±5	1376±16	2,79±0,14	774±7	177±1	122±1
		50	7,45±0,05	179±26	1510±11	3,53±1,32	778±25	178±2	128±9
		100	7,39±0,02	235±17	1414±44	3,06±0,33	763±19	177±3	127±5
		250	7,41±0,02	298±24	1444±18	2,75±0,24	765±2	175±2	128±5
		500				2,73±0,09	754±19	185±3	118±4
Désorption	Ni	10	7,47±0,02	114±19	576±6	1,96±0,05	142±2	32±1	29±4
		25	7,31±0,02	193±51	505±9	1,89±0,04	146±4	31±1	24±1
		50	7,49±0,01	175±7	768±170	1,74±0,00	138±0	32±0	23±0
		100	7,46±0,04	124±6	585±31	1,92±0,18	147±3	32±1	26±1
		250	7,42±0,04	161±25	561±36	2,05±0,08	146±3	32±1	26±1
		500				1,87±0,05	146±3	31±1	23±1

Tableau 37 : Quantité sorbée X_{ads} (mol g⁻¹) et concentration X à l'équilibre (mol L⁻¹) pour $X = Pb, Cu, Cd, Zn$ et Ni , en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol l⁻¹), dans Ca(NO₃)₂ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, en solution multi-élément. Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne ± l'erreur standard.

Equilibre	Métal	C_{ini}	Pb_{ads}	Cu_{ads}	Cd_{ads}	Zn_{ads}	Ni_{ads}	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
Sorption	5 métaux	10	0,20±0,00	0,20±0,00	0,12±0,00	0,06±0,01	0,10±0,00	0,01±0,01	0,01±0,00	0,81±0,03	1,40±0,10	0,95±0,03
		25	0,50±0,00	0,50±0,00	0,26±0,01	0,20±0,02	0,22±0,01	0,02±0,00	0,01±0,00	2,38±0,11	3,02±0,16	2,78±0,09
		50	1,00±0,00	1,00±0,00	0,47±0,02	0,39±0,03	0,38±0,01	0,03±0,01	0,03±0,00	5,29±0,16	6,05±0,26	6,22±0,13
		100	2,48±0,00	2,48±0,00	0,68±0,04	0,60±0,09	0,68±0,02	0,24±0,02	0,19±0,02	18,19±0,41	19,02±0,86	18,16±0,20
		250	4,89±0,01	4,89±0,01	0,86±0,06	0,83±0,02	0,92±0,02	1,07±0,06	1,10±0,09	41,37±0,62	41,73±0,21	40,76±0,24
		500	9,30±0,04	8,22±0,07	0,73±0,05	0,67±0,08	1,04±0,06	6,99±0,40	17,75±0,71	92,75±0,51	93,33±0,81	89,61±0,59
Désorption	5 métaux	10	0,20±0,00	0,20±0,00	0,10±0,00	0,03±0,01	0,09±0,00	0,00±0,01	0,00±0,00	0,37±0,01	0,56±0,04	0,39±0,01
		25	0,50±0,00	0,50±0,00	0,21±0,01	0,15±0,02	0,18±0,01	-0,01±0,01	0,01±0,00	1,00±0,01	1,10±0,05	1,02±0,00
		50	0,99±0,00	1,00±0,00	0,37±0,01	0,31±0,03	0,29±0,01	0,03±0,00	0,01±0,00	2,06±0,01	2,05±0,06	2,08±0,02
		100	2,47±0,00	2,48±0,00	0,52±0,03	0,43±0,09	0,54±0,01	0,12±0,01	0,08±0,01	5,22±0,02	5,47±0,22	5,09±0,03
		250	4,87±0,01	4,87±0,01	0,56±0,04	0,68±0,01	0,78±0,02	0,49±0,04	0,38±0,04	11,35±0,14	9,85±0,05	9,58±0,12
		500	9,24±0,04	8,40±0,10	0,61±0,07	0,82±0,09	1,17±0,08	2,56±0,09	2,21±0,10	20,09±0,44	17,72±0,51	16,97±0,43
Equilibre	Métal	C_{ini}	pH	C_{org}	C_{inorg}	K	Na	Mg	P	Mn	Si	
Sorption	5 métaux	10	6,97±0,01	350±37	1387±29	778±8	187±2	125±1	2,78±0,23	23,6±0,4	117,7±2,6	
		25	6,93±0,04	421±118	1334±69	757±11	185±1	119±5	1,95±0,28	22,8±0,8	114,0±4,5	
		50	6,92±0,03	300±25	1297±58	762±6	186±1	119±1	1,81±0,19	23,2±0,5	114,6±2,0	
		100	6,82±0,03	300±28	1037±59	759±4	187±1	116±4	1,14±0,15	22,6±0,5	109,5±2,2	
		250	6,71±0,02	376±16	914±49	766±14	186±1	111±3	0,35±0,06	22,3±0,2	105,9±0,9	
		500	6,43±0,04	637±61	582±24	748±12	184±2	105±2	-0,01±0,06	21,0±0,2	103,1±1,6	
Désorption	5 métaux	10	7,03±0,01	70±12	501±4	149±0	31±1	24±0	1,83±0,09	6,1±0,0	30,5±1,6	
		25	7,02±0,02	67±30	501±27	147±5	31±1	23±1	1,36±0,12	5,7±0,4	29,7±2,7	
		50	7,01±0,01	115±32	487±20	145±6	30±1	22±1	1,33±0,12	5,7±0,3	28,7±1,5	
		100	6,87±0,02	131±35	425±24	145±2	31±1	22±1	1,00±0,11	5,3±0,2	26,0±1,1	
		250	6,80±0,05	107±24	406±18	145±1	30±1	21±1	0,42±0,06	5,1±0,1	24,9±0,8	
		500	6,59±0,02	164±49	301±11	140±6	29±1	20±1	0,18±0,04	4,5±0,1	21,9±0,6	

Tableau 38 : Quantité sorbée X_{ads} (mol g^{-1}) et concentration X à l'équilibre (mol L^{-1}) pour $X = \text{Pb, Cu, Cd, Zn}$ et Ni , en fonction de la concentration initiale en solution C_{ini} (mol L^{-1}), dans $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M à l'équilibre de sorption et de désorption, dans les échantillons de contrôle (voir plus haut). Le pH et les concentrations des autres éléments à l'équilibre sont également indiqués. Les résultats correspondent à la moyenne \pm l'erreur standard (sur 2 pages).

Equilibre	Echantillon	C_{ini}	Pb_{ads}	Cu_{ads}	Cd_{ads}	Zn_{ads}	Ni_{ads}	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
Sorption	B-Mix-az-A	10	1,00±0,00	1,00±0,00	0,47±0,02	0,45±0,01	0,40±0,02	0,04±0,00	0,01±0	5,29±0,24	0,45±0,01	5,96±0,19
	B-0-az-A	0						0,01±0,00	-0,02±0	-0,01±0	0,44±0,04	-0,01±0,01
	B-Mix-0-A	10	1,00±0,00	1,00±0,00	0,45±0,01	0,44±0,02	0,38±0,01	0,04±0,00	0,01±0	5,55±0,12	0,44±0,02	6,18±0,08
	Mix-az-A	10						10,2±0,0	10±0,29	10,08±0,46	9,76±0,04	9,75±0,22
	0-az-A	0						0±0	-0,01±0	-0,01±0	0,02±0,01	-0,02±0
	B-0-az-A	0						0±0	0,01±0	0,02±0,01	0,47±0,04	0,03±0,01
	B-0-az	0						-0,01±0	0,01±0	0,01±0	-0,03±0	0,01±0
Désorption	B-Mix-az-A	10	1,00±0,00	1,00±0,00	0,37±0,02	0,37±0,01	0,32±0,02	0,01±0	-0,01±0	2,06±0,01	1,9±0,03	2,02±0,02
	B-0-az-A	0						-0,01±0	-0,02±0	-0,01±0	0,21±0,01	-0,02±0
	B-Mix-0-A	10	1,00±0,00	1,00±0,00	0,33±0,00	0,36±0,02	0,29±0,00	0,01±0,01	0±0,01	2,27±0,12	1,94±0,07	2,15±0,04
	Mix-az-A	10						1,52±0,05	1,55±0,05	1,54±0,05	1,74±0,08	1,52±0,05
	0-az-A	0						0±0	-0,02±0	-0,01±0	0,06±0,02	-0,02±0
	B-0-az-A	0						-0,01±0	0,01±0	0±0	0,2±0,05	0,04±0,02
	B-0-az	0						-0,01±0	0±0	0±0	-0,02±0,01	0±0

- Annexes -

Equilibre	Echantillon	C _{ini}	pH	C _{org}	C _{inorg}	K	Na	Mg	P	Mn	Si
Sorption	B-Mix-az-A	10	7,18±0,03	187±14	1249±40	762±13	181±3	129±1	2,56±0,12		
	B-0-az-A	0	7,41±0,03	166±25	1503±17	759±	184±3	140±4	6,11±1,58		
	B-Mix-0-A	10	7,24±0,03	144±1	1196±15	761±	27±2	133±2	3,26±0,47		
	Mix-az-A	10	2,60±0,01	327±20	28±4	-8±3	162±1	4±0	0,02±0,01		
	0-az-A	0	2,57±0,01	315±12	33±2	-9±4	160±1	3±0	0,03±0,03		
	B-0-az-A	0	7,02±0,01	381±129	1327±68	727±6	182±2	110±2	2,97±0,04	20,7±0,2	108,5±2,5
	B-0-az	0	7,72±0,01	231±40	1236±16	670±24	179±1	69±3	1,51±0,08	5,8±0,3	41,4±1,8
Désorption	B-Mix-az-A	10	7,44±0,01	189±111	504±21	153±2	31±2	26±0	1,65±0,03		
	B-0-az-A	0	7,44±0,01	93±3	591±5	149±	32±0	31±2	2,70±0,43		
	B-Mix-0-A	10	7,32±0,01	95±12	494±7	180±	7±1	29±0	1,80±0,22		
	Mix-az-A	10	3,32±0,01	173±9	5±0		26±1	4±0	0,00±0,02		
	0-az-A	0	3,33±0,00	218±28	5±1		25±0	4±0	-0,01±0,04		
	B-0-az-A	0	6,99±0,05	88±5	540±49	142±5	30±0	22±1	1,96±0,17	5,5±0,4	30,6±1,5
	B-0-az	0	7,53±0,02	70±9	537±9	142±4	30±1	19±1	1,32±0,04	3,6±0,3	27,1±1,1

Tableau 39 : Spéciation théorique de Ca, Pb, Cu, Cd, Zn et Ni, exprimée en distribution relative (%) de l'élément suivant ses formes prédominantes, dans les suspensions de biochar 1 et Ca(NO₃)₂ 0,01M, à l'équilibre de sorption en solution multi-élément, en fonction de la concentration initiale de chaque élément en solution. Les calculs sont réalisés grâce au code CHESS en utilisant les concentrations de différents éléments et ions mesurés en solution.

Elément	C_{ini} (μM)	2	5	10	25	50	100
Ca	Ca ²⁺	94,4	94,4	94,4	94,6	94,7	94,9
	CaNO ₃ ⁺	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
	CaHCO ₃ ⁺	0,6	0,6	0,6	0,4	0,3	0,2
Pb	PbHPO ₄ (s)	51,7	83	92,1	98	0	0
	Pb ²⁺	21,8	8,5	4	1,2	53,8	28,2
	PbCO ₃ (aq)	19,8	6,1	2,7	0,5	13,9	1,7
	PbNO ₃ ⁺	3,8	1,5	0,7	0,2	9,5	4,9
	PbOH ⁺	2,8	0,9	0,4	0,1	3,4	0,9
	PbCO ₃ (s)	0	0	0	0	0	64,3
	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl (s)	0	0	0	0	19,4	0
Cu	CuCO ₃ (aq)	61,6	57,2	56,1	44,5	34,4	10,7
	Cu ²⁺	28,6	33,7	34,8	45,8	56,4	74,9
	CuOH ⁺	9,5	9,1	9,2	9,6	9,2	6,1
	CuO (s)	0	0	0	0	0	8,3
Cd	Cd ²⁺	90	90,1	82	39,6	27,7	53,1
	CdNO ₃ ⁺	7,6	7,6	6,9	3,4	2,3	4,5
	CdHCO ₃ ⁺	1,6	1,6	1,4	0,5	0,3	0,3
	CdCl ⁺	0,7	0,7	0,6	0,3	0,2	0,4
	CdCO ₃ (s)	0	0	9	56,2	69,4	41,8
Zn	Zn ²⁺	97,6	97,8	97,8	98,4	98,7	99,4
	ZnHCO ₃ ⁺	1,5	1,4	1,4	1,1	0,9	0,4
	ZnOH ⁺	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
	ZnCO ₃ (aq)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0
Ni	Ni ²⁺	97,4	97,4	97,4	97,4	97,4	97,4
	NiNO ₃ ⁺	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

4 Annexes du Chapitre B-2

4.1 Description du système Äkta Prime

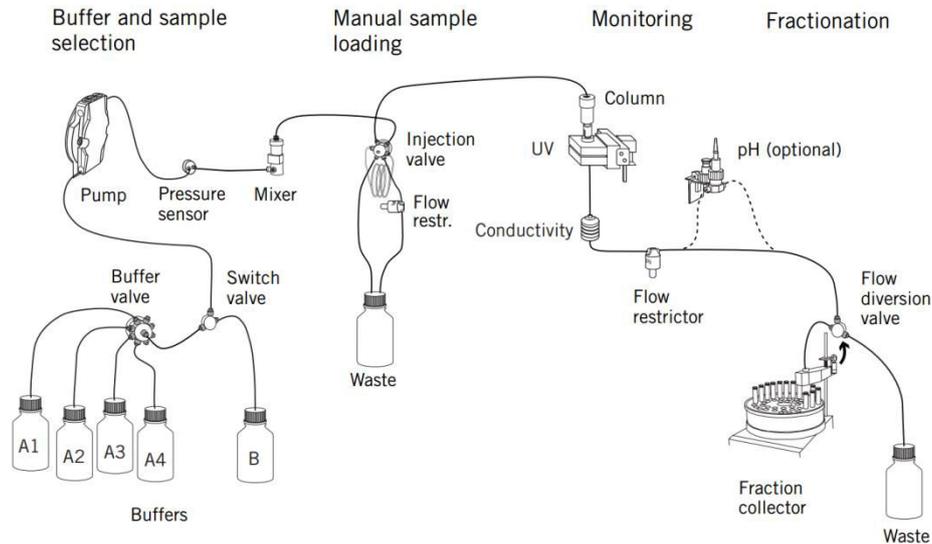


Figure 124 : Description du système Äkta Prime (documentation GE Healthcare)

4.2 Distribution du temps de séjour et estimation des volumes de pore dans les colonnes

4.2.1 Mesure de la DTS par injection d'un traceur

La DTS peut être mesurée par l'injection d'un traceur en appliquant un échelon de concentration. La réponse à cet échelon mesurée à la sortie de la colonne permet de déterminer graphiquement le temps moyen de séjour des molécules en solution dans la colonne et la dispersion hydrodynamique correspondante (Scholtus *et al.* 2009).

Dans le cas de figure des travaux du **Chapitre B-2** et du **Chapitre B-3**, le temps de séjour moyen d'une molécule dans la colonne (t_m), le volume poral V_p et la variance σ^2 décrivant la dispersion hydrodynamique peuvent être estimées graphiquement de la manière suivante (Figure 125) :

- t_m est le temps pour lequel $(C(t)-C_0) / (C_0-C_1) = 0,5$
- $V_p = Q * t_m$
- $\sigma^2 = (\Delta t)^2 / 2\pi$

où $C(t)$ représente le signal mesuré en sortie au cours du temps, C_0 le signal mesuré initialement, C_1 le signal mesuré à l'équilibre et Q le débit volumique de circulation.

Le nombre théorique de mélangeurs en cascade J est alors calculé par la relation :

- $J = 2\pi (t_m/\Delta t)^2$

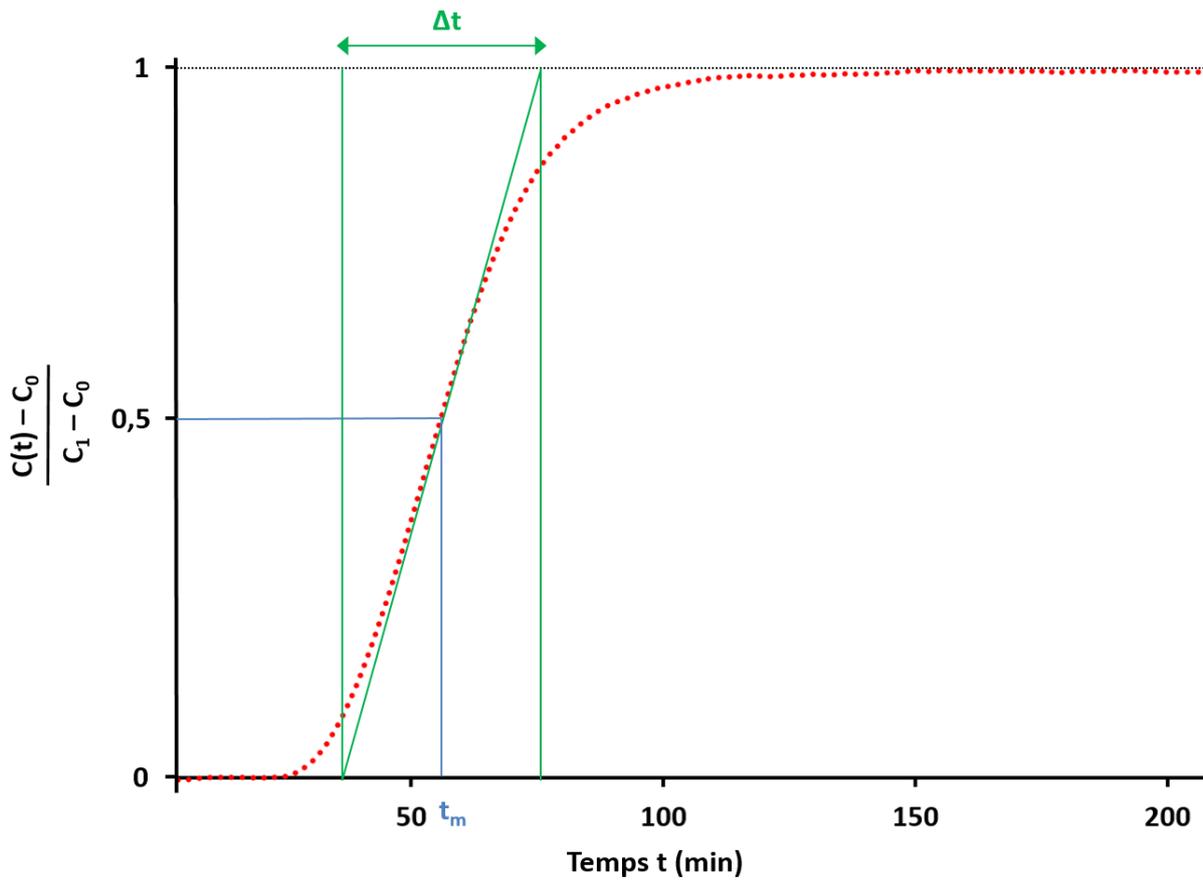


Figure 125 : Exemple de détermination graphique des paramètres hydrodynamiques d'une colonne. Courbe de DTS obtenue pour une colonne de 2,6 cm de diamètre remplie de 25 g de biochar pur, avec une circulation de 1 mL min⁻¹. L'ordonnée représente la réponse normée enregistrée à partir de l'application d'un échelon de concentration de Ca(NO₃)₂, de C₀ = 0,01 M à C₁ = 0,02 M. Le temps t_m représente la durée de temps de séjour moyen dans la colonne et Δt représente un facteur de dispersion.

4.2.2 Mesures de DTS réalisées au chapitre B-2

Tableau 40 : Comparaison des volumes de pore des colonnes de sol et de biochar entre les différents essais de lixiviation, estimé soit par différence de masse entre le sol saturé et le sol sec, soit par DTS. Les volumes calculés sont rapportés à la masse de matériau introduite. L'essai 0 correspond à des pré-essais sur colonnes seules. NA = Non applicable.

		Sol A		Sol B	
		Sol	Biochar	Sol	Biochar
Essai 0	Masse (g)	90	25	90	NA
	V _p (masse) (mL/g)	NA	2,168	0,409	NA
	V _p (DTS) (mL/g)	0,393	2,220	0,219	NA
Essai 1	Masse (g)	360	40	360	40
	V _p (masse) (mL/g)	0,417	2,220	0,218	2,220
	V _p (DTS) (mL/g)	0,396	NA	0,239	NA
Essai 2	Masse (g)	405	45	405	45
	V _p (masse) (mL/g)	0,417	2,220	0,218	2,220
	V _p (DTS) (mL/g)	0,514	2,076	0,339	2,347
Essai 3	Masse (g)	405	0	405	0
	V _p (masse) (mL/g)	0,432	NA	NA	NA
	V _p (DTS) (mL/g)	0,228	NA	0,347	NA
V_p final retenu (mL/g)		0,383	2,214	0,343	2,214

4.3 Approximation des quantités échangées par la méthode des trapèzes

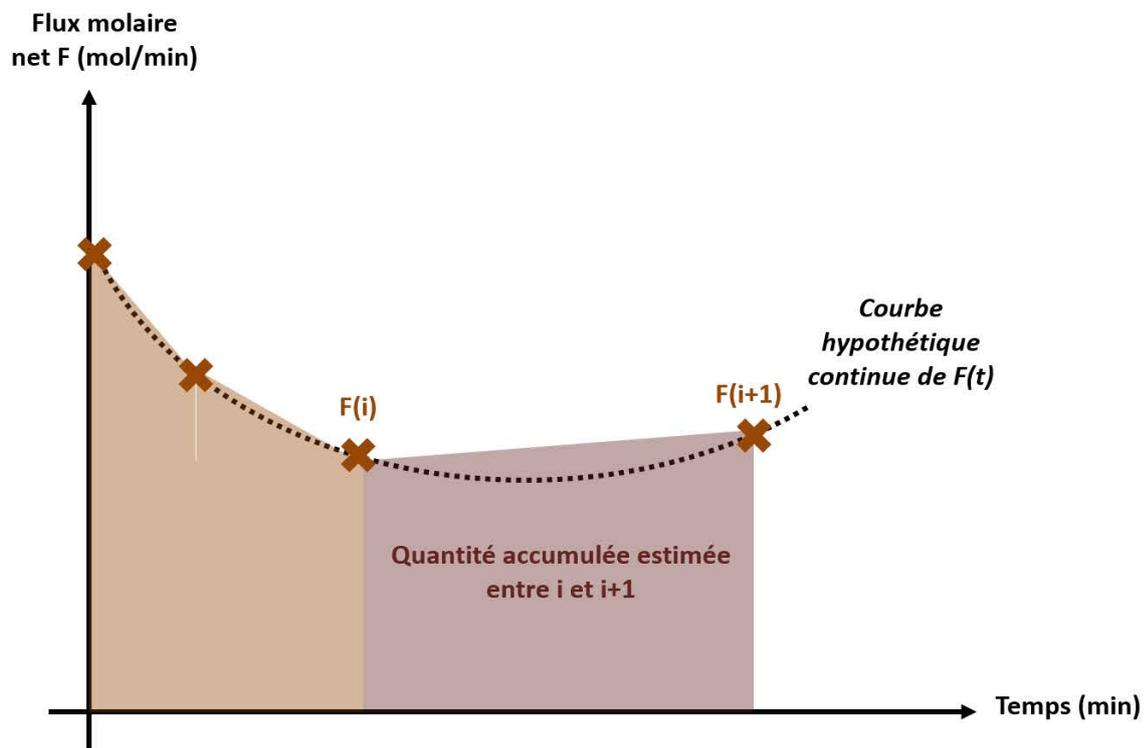
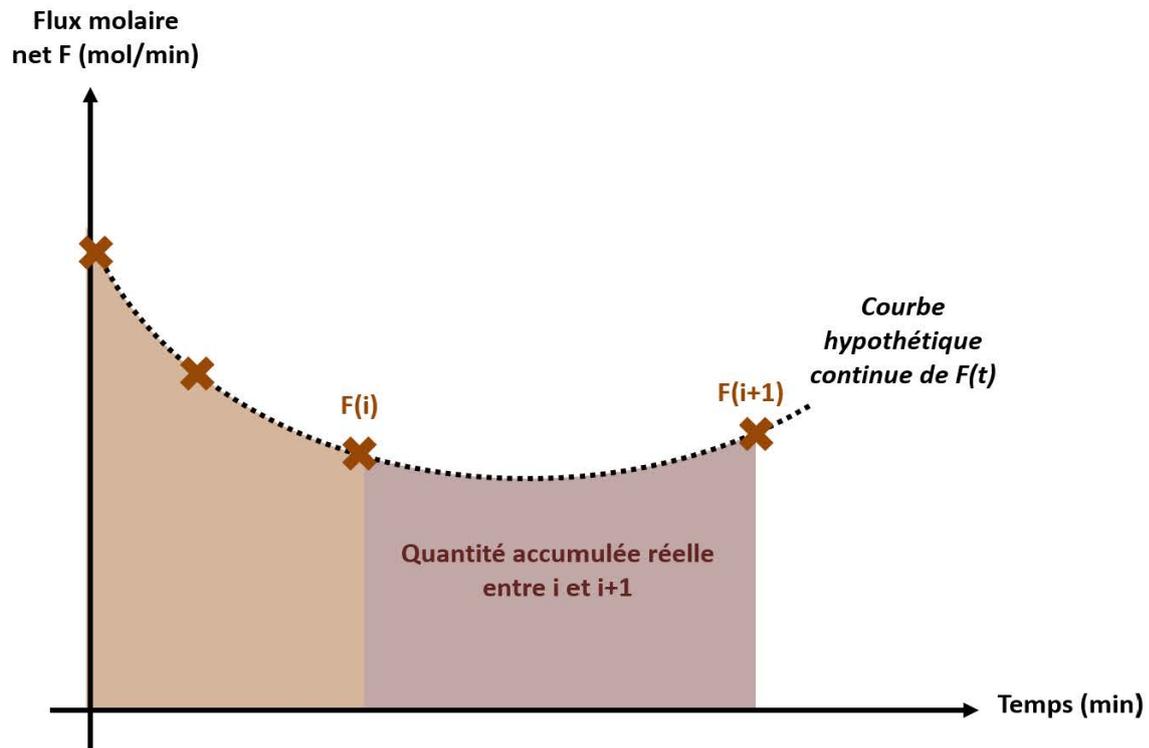


Figure 126 : Impact de l'approximation mathématique de la méthode des trapèzes pour calculer les quantités d'éléments accumulées entre deux prélèvements i et $i+1$, par comparaison entre la courbe réelle de $F(t)$ et celle estimée.

4.4 Résultats complémentaires du Chapitre B-2

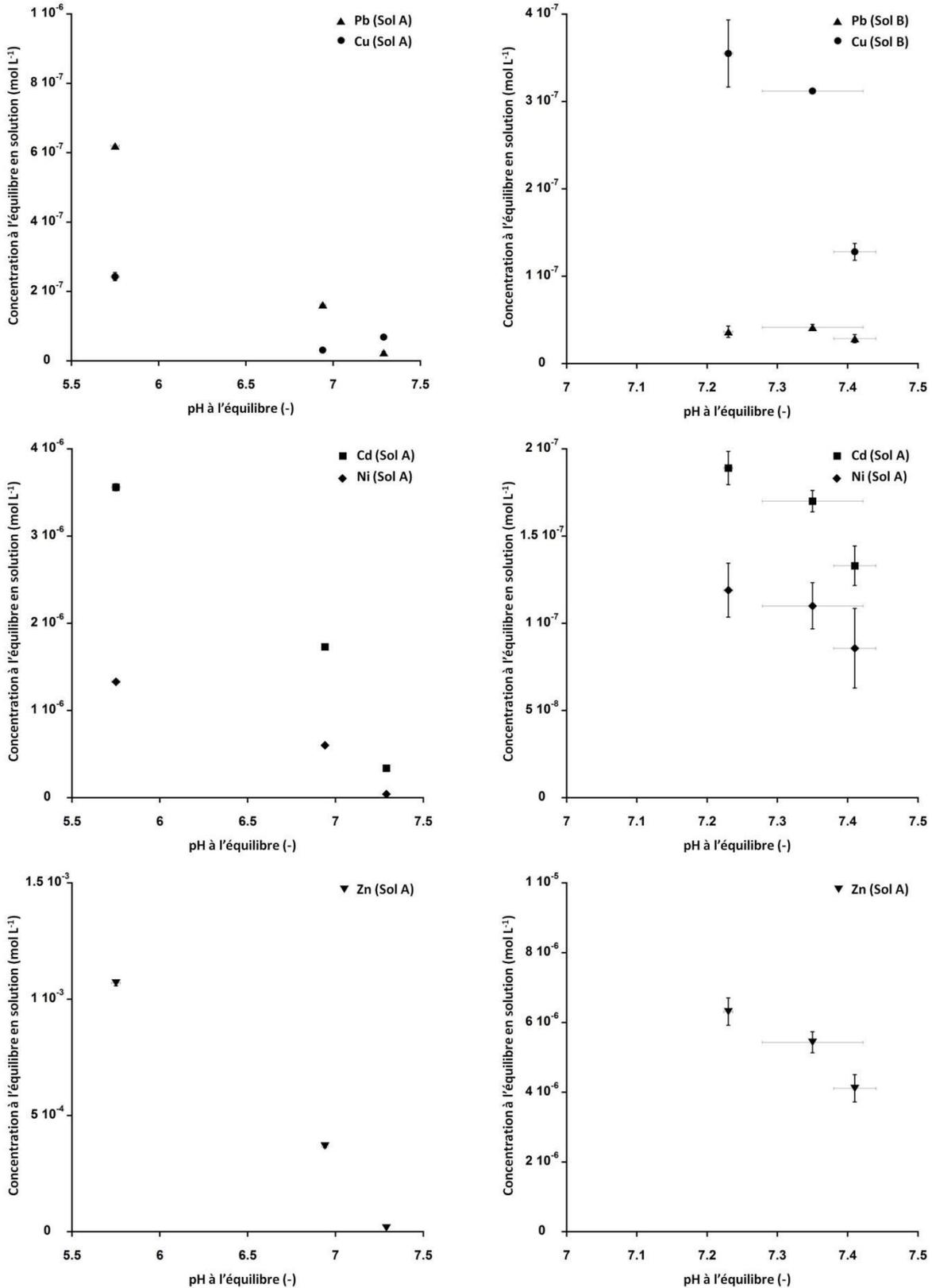


Figure 127 : Variation des concentrations de Pb et Cu (en haut), Cd et Ni (au milieu) et Zn (en bas) dans les suspensions à l'équilibre avec le pH, en mélangeant les modalités témoin, biochar et NaOH. Les barres d'erreur représentent l'erreur standard.

4.4.1 Particule de biochar récupérée dans la colonne C2 en association avec la colonne de sol A (essai N°1)

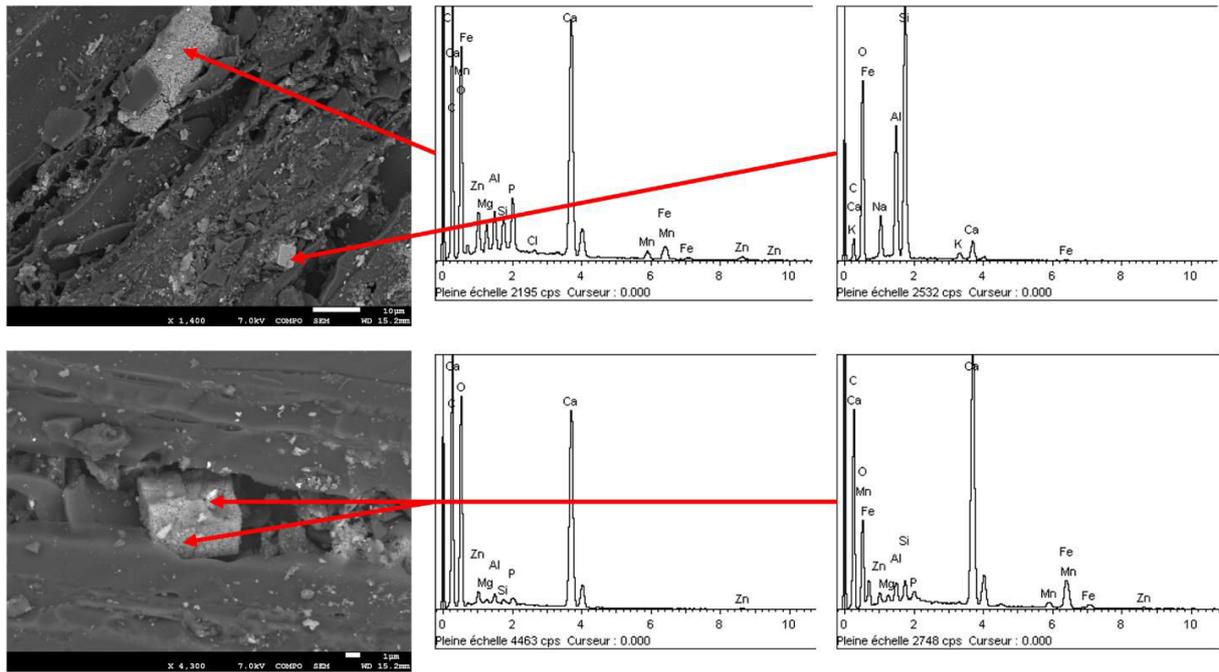


Figure 128 : Observations au MEB de particules de biochar récupéré en entrée de la colonne C2 associée à la colonne C1 contenant le sol A (essai N°1), avec cristaux de calcite contenant Zn, Mg, Al, Si et P et cristaux de Al/Si ou Fe ne contenant pas de Zn

4.4.2 Charbon de bois récupéré sur le sol A

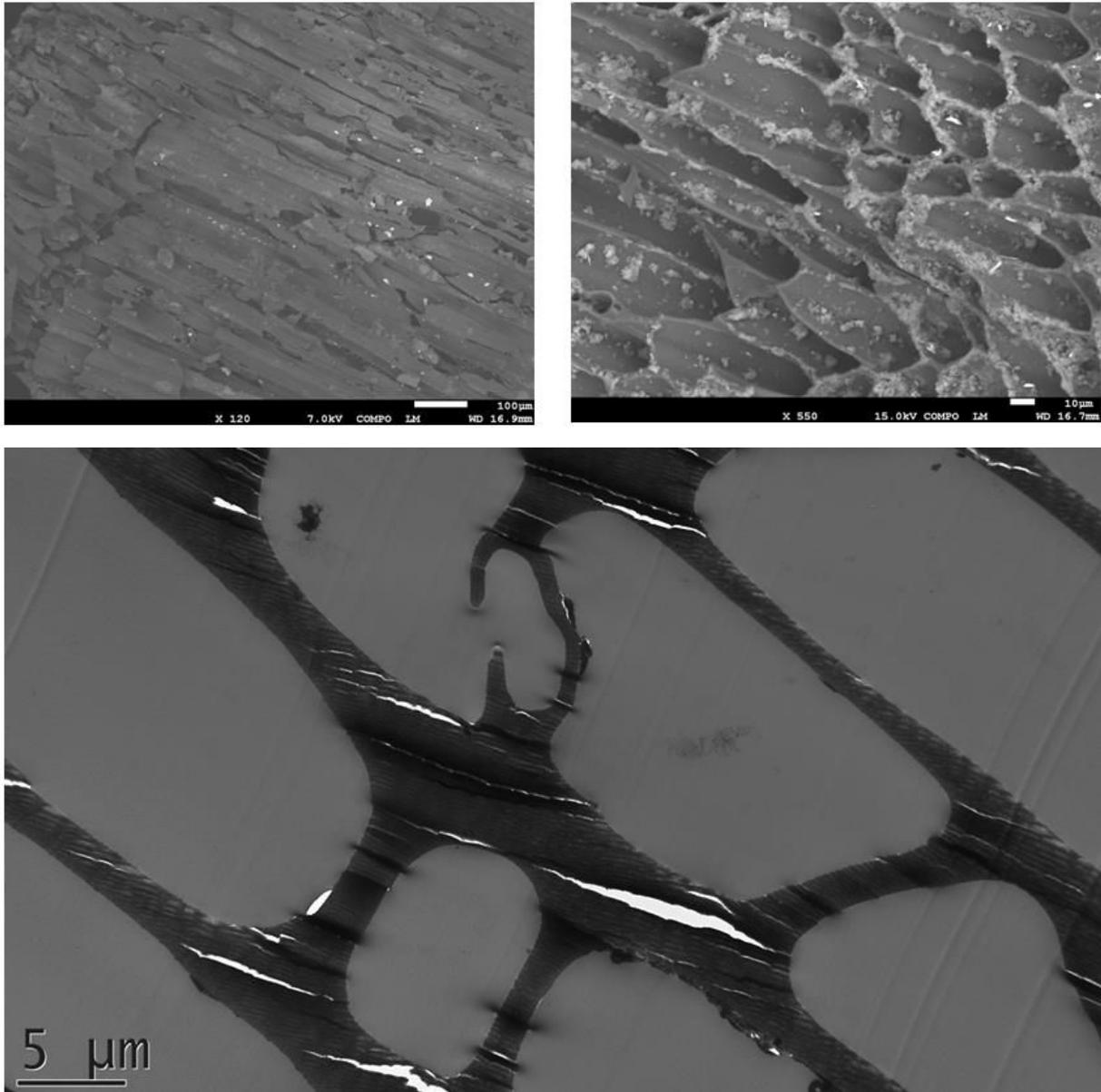


Figure 129 : Observations microscopiques de particules de charbon de bois retrouvées dans le sol A, au MEB (en haut) et en coupe au MET (en bas)

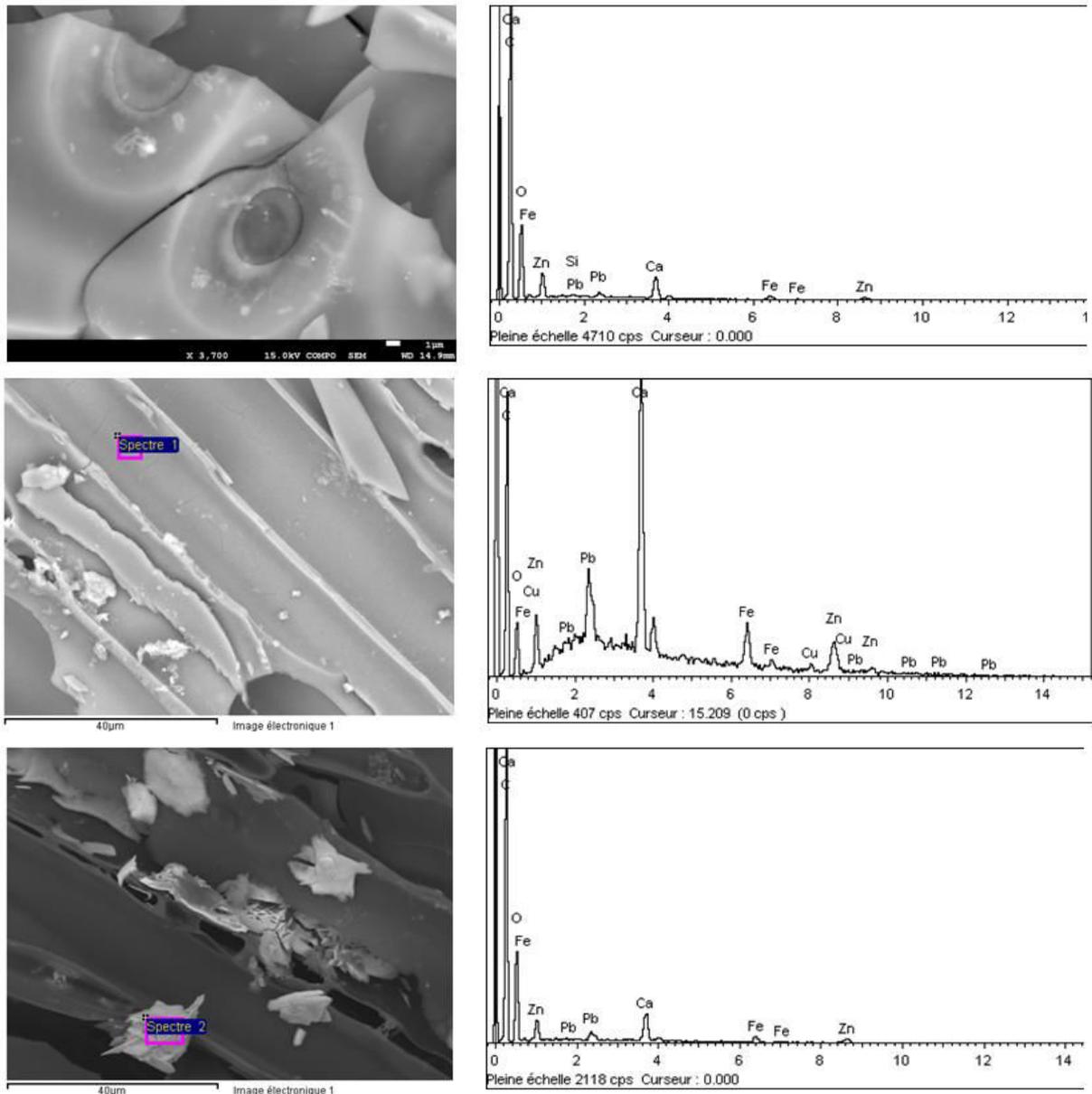


Figure 130 : Images MEB et analyse EDX de copeaux de charbon de bois retrouvés dans le sol contaminé A. Zn, Pb et Cu sont détectés en présence de Ca à la surface d'aréoles (en haut), de trachéides (au milieu) et sur une particule minérale avec Fe (en bas). Des plaques contenant Ba, S et des traces de Zn sont également repérées (en bas).

4.4.3 Résultats d'analyse des échantillons de solution dans les colonnes

Les mesures de composition chimique des échantillons de solution dans le système des colonnes en boucle sont données dans les tableaux ci-après.

Tableau 41 : ESSAI 1, SOL A. Valeurs du pH et des concentrations molaires de la solution lixiviante aux trois points du système. E : Réservoir ; C1 : Sortie de la colonne de sol ; C2 : Sortie de la colonne de biochar. Vp réel : Volume cumulé percolé à travers la colonne C1.

		V _p réel	pH	Al	As	C _{org}	C _{inorg}	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn
Point	N°	V/V _p	-	μmol L ⁻²	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹
E	1	0,0	7,97	0,000	0,000	0,443	0,053	0,000	0,024	0,000	0,008	0,001	0,000	0,168	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000
	2	4,1	7,70	0,000	0,017	2,219	5,880	0,003	0,013	0,000	1,702	1,042	0,068	0,341	0,112	0,006	0,014	0,016	0,248	0,008	0,042
	3	11,5	7,12	0,000	0,005	1,335	3,558	0,715	0,000	0,000	1,306	1,113	0,046	0,353	1,266	0,000	0,006	0,001	0,179	0,000	0,387
	4	20,0	7,23	0,000	0,009	0,834	2,529	1,483	0,000	0,000	1,373	1,119	0,032	0,358	1,249	0,000	0,008	0,002	0,166	0,000	0,482
	5	62,3	7,45	0,081	0,011	0,511	0,838	1,818	0,000	0,000	1,296	1,027	0,032	0,369	0,663	0,001	0,007	0,022	0,188	0,008	0,426
	6	105,3	7,48	0,122	0,013	0,245	0,205	1,390	0,000	0,000	1,233	0,997	0,028	0,366	0,494	0,001	0,007	0,011	0,171	0,006	0,321
C1	1	0,9	6,61	0,933	0,023	8,358	0,747	17,571	1,586	0,050	1,828	3,274	0,068	2,223	7,363	0,005	1,346	0,000	0,616	0,010	5,954
	2	5,1	6,84	0,389	0,016	2,117	1,264	6,865	0,594	0,009	1,080	1,300	0,028	0,348	2,942	0,002	0,460	0,000	0,202	0,006	2,350
	3	12,5	7,13	0,000	0,017	1,236	1,903	3,784	0,306	0,002	1,240	1,106	0,016	0,351	1,521	0,000	0,105	0,006	0,132	0,002	0,925
	4	21,0	7,25	0,000	0,009	0,864	1,562	2,905	0,211	0,059	1,198	1,081	0,040	0,358	1,112	0,001	0,111	0,011	0,171	0,002	0,687
	5	63,3	7,43	0,000	0,017	1,043	0,620	1,728	0,039	0,000	1,255	1,013	0,030	0,365	0,627	0,000	0,153	0,010	0,175	0,000	0,411
	6	105,9	7,51	0,000	0,011	0,243	0,173	1,386	0,025	0,000	1,236	0,992	0,028	0,367	0,479	0,001	0,120	0,016	0,167	0,002	0,313
C2	1	1,9	7,91	0,000	0,159	37,608	82,825	0,001	0,000	0,023	72,711	7,185	0,000	2,454	0,237	0,092	0,051	0,032	1,270	0,200	0,000
	2	5,9	7,10	0,000	0,004	2,058	3,846	0,060	0,000	0,000	1,646	1,398	0,085	0,350	1,332	0,000	0,018	0,000	0,188	0,000	0,655
	3	13,3	7,00	0,000	0,013	1,763	2,908	1,458	0,000	0,000	1,351	1,117	0,026	0,355	1,445	0,000	0,011	0,006	0,160	0,002	0,580
	4	21,8	7,06	0,000	0,004	0,874	2,043	1,829	0,000	0,000	1,277	1,087	0,040	0,355	1,201	0,000	0,012	0,000	0,163	0,000	0,590
	5	64,1	7,20	0,104	0,008	0,370	0,818	1,791	0,000	0,000	1,258	1,013	0,031	0,366	0,641	0,001	0,012	0,015	0,190	0,002	0,410
	6	106,1	7,29	0,193	0,012	0,229	0,209	1,397	0,000	0,000	1,258	0,989	0,028	0,371	0,491	0,001	0,008	0,011	0,178	0,000	0,315

Tableau 42 : ESSAI 1, SOL B. Valeurs du pH et des concentrations molaires de la solution lixiviante aux trois points du système. E : Réservoir ; C1 : Sortie de la colonne de sol ; C2 : Sortie de la colonne de biochar. Vp réel : Volume cumulé percolé à travers la colonne C1.

		V _p réel	pH	Al	As	C _{org}	C _{inorg}	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn
Point	N°	V/V _p	-	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹
E	1	0,0	6,28	0,107	0,000	0,360	0,044	0,003	0,000	0,077	0,003	0,001	0,000	0,155	0,000	0,000	0,002	0,010	0,001	0,000	0,000
	2	3,3	8,25	0,130	0,016	2,603	6,054	0,004	0,016	0,073	1,448	0,572	0,022	0,246	0,072	0,020	0,027	0,057	0,168	0,000	0,001
	3	5,8	8,02	0,244	0,049	2,673	8,650	0,005	0,129	0,100	1,558	0,700	0,064	0,266	0,129	0,046	0,041	0,179	0,287	0,004	0,001
	4	13,7	8,06	0,230	0,312	3,251	7,315	0,003	0,041	0,125	1,416	0,640	0,020	0,284	0,143	0,032	0,024	0,301	0,345	0,031	0,000
	5	37,8	8,22	0,381	0,338	1,535	5,365	0,002	0,044	0,086	1,325	0,574	0,010	0,283	0,133	0,026	0,016	0,337	0,287	0,132	0,000
	6	71,7	8,26	0,607	0,362	1,181	5,478	0,004	0,039	0,079	1,331	0,544	0,006	0,284	0,133	0,026	0,012	0,343	0,249	0,163	0,000
C1	1	1,0	7,79	0,222	0,785	46,225	14,800	0,550	4,652	0,776	1,841	1,253	0,006	1,312	2,121	0,092	0,149	0,595	0,465	0,638	0,026
	2	4,0	7,39	0,078	0,519	3,993	6,587	0,297	0,633	0,176	1,021	0,518	0,007	0,269	0,237	0,049	0,115	0,310	0,307	0,271	0,013
	3	6,7	7,46	0,107	0,554	3,426	8,255	0,345	0,529	0,151	1,217	0,605	0,009	0,285	0,264	0,049	0,145	0,320	0,340	0,308	0,014
	4	14,3	7,67	0,170	0,439	3,748	7,056	0,248	0,320	0,118	1,355	0,621	0,013	0,287	0,206	0,037	0,132	0,338	0,322	0,271	0,008
	5	38,5	7,91	0,067	0,370	1,246	5,400	0,165	0,189	0,084	1,315	0,570	0,008	0,286	0,165	0,029	0,085	0,347	0,280	0,208	0,004
	6	72,4	8,04	0,126	0,382	1,747	5,573	0,111	0,137	0,097	1,290	0,539	0,005	0,282	0,147	0,027	0,083	0,351	0,242	0,190	0,002
C2	1	1,9	8,29	1,333	0,215	48,383	96,167	0,028	0,115	0,434	86,522	8,700	0,030	2,574	0,252	0,192	0,399	0,066	1,446	0,218	0,004
	2	4,9	7,14	0,478	0,092	3,268	11,242	0,004	0,035	0,156	1,402	0,671	0,106	0,248	0,152	0,078	0,030	0,287	0,362	0,000	0,001
	3	7,8	8,04	0,270	0,206	3,264	7,959	0,004	0,038	0,122	1,341	0,622	0,038	0,286	0,150	0,033	0,021	0,298	0,371	0,018	0,001
	4	15,2	7,59	0,219	0,348	3,545	6,968	0,003	0,047	0,104	1,367	0,623	0,014	0,283	0,143	0,029	0,016	0,324	0,333	0,035	0,000
	5	39,9	7,99	0,385	0,351	1,309	5,293	0,002	0,047	0,084	1,308	0,567	0,009	0,282	0,136	0,026	0,014	0,326	0,281	0,145	0,000
	6	73,3	8,05	0,604	0,374	1,299	5,488	0,004	0,036	0,077	1,320	0,537	0,006	0,283	0,133	0,026	0,013	0,336	0,244	0,173	0,000

Tableau 43 : ESSAI 2, SOL A. Valeurs du pH et des concentrations molaires de la solution lixiviante aux trois points du système. E : Réservoir ; C1 : Sortie de la colonne de sol ; C2 : Sortie de la colonne de biochar. Vp réel : Volume cumulé percolé à travers la colonne C1.

		V _p réel	pH	Al	As	C _{org}	C _{inorg}	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn
Point	N°	V/V _p	-	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹
E	1	0,0	6,18	0,000	0,000	0,128	0,043	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,148	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,002	0,000
	2	4,3	7,91	0,000	0,049	1,219	8,630	0,004	0,000	0,000	2,086	1,224	0,119	0,468	0,271	0,002	0,017	0,013	0,356	0,000	0,300
	3	11,9	7,33	0,070	0,028	0,299	3,608	1,088	0,000	0,000	1,511	1,206	0,045	0,446	1,792	0,001	0,007	0,000	0,254	0,020	1,354
	4	20,0	7,45	0,000	0,004	0,267	2,275	2,337	0,000	0,000	1,414	1,146	0,046	0,443	1,286	0,000	0,004	0,000	0,211	0,002	0,830
	5	59,6	7,57	0,244	0,007	0,089	0,792	1,710	0,000	0,000	1,106	1,017	0,037	0,391	0,671	0,000	0,002	0,013	0,174	0,006	0,398
	6	106,3	7,62	0,296	0,009	0,171	0,552	1,442	0,000	0,000	1,114	0,985	0,034	0,400	0,506	0,000	0,003	0,024	0,176	0,004	0,302
C1	1	1,1	6,88	0,967	0,040	12,313	0,931	19,528	2,304	0,118	4,215	5,103	0,101	2,526	8,426	0,007	2,108	0,000	0,653	0,002	6,694
	2	5,3	7,09	0,685	0,057	1,863	2,585	5,765	0,676	0,065	1,228	1,212	0,032	0,411	2,513	0,003	0,933	0,000	0,251	0,010	1,856
	3	13,0	7,26	0,244	0,024	0,629	2,508	3,590	0,417	0,066	1,366	1,182	0,042	0,439	1,487	0,001	0,586	0,000	0,186	0,008	1,043
	4	20,9	7,36	0,107	0,012	0,254	1,856	2,826	0,250	0,007	1,353	1,109	0,041	0,450	1,112	0,002	0,420	0,016	0,181	0,008	0,737
	5	60,7	7,51	0,000	0,004	0,070	0,582	1,709	0,061	0,002	1,114	1,012	0,035	0,391	0,654	0,001	0,208	0,021	0,166	0,004	0,387
	6	107,3	7,57	0,000	0,009	0,434	0,051	1,474	0,044	0,000	1,134	1,000	0,033	0,403	0,504	0,001	0,169	0,017	0,177	0,002	0,296
C2	1	1,7	8,52	1,185	0,335	4,123	102,2	0,000	0,000	0,065	91,662	14,621	0,005	4,342	0,252	0,091	0,039	0,036	1,365	0,196	0,000
	2	6,2	7,00	0,196	0,044	0,634	5,000	0,022	0,000	0,007	1,434	1,234	0,056	0,442	2,153	0,003	0,012	0,000	0,310	0,018	1,800
	3	13,7	7,29	0,056	0,011	0,262	2,835	2,106	0,000	0,000	1,456	1,182	0,046	0,449	1,542	0,001	0,006	0,000	0,229	0,020	1,061
	4	21,6	7,48	0,000	0,024	0,346	1,787	2,196	0,000	0,000	1,386	1,125	0,044	0,447	1,121	0,000	0,005	0,010	0,165	0,000	0,550
	5	61,5	7,50	0,263	0,009	0,056	0,761	1,687	0,000	0,000	1,126	1,009	0,036	0,392	0,654	0,000	0,004	0,021	0,178	0,014	0,382
	6	108,1	7,57	0,270	0,001	0,000	0,540	1,463	0,000	0,000	1,152	0,988	0,034	0,405	0,518	0,001	0,005	0,026	0,186	0,012	0,297

Tableau 44 : ESSAI 2, SOL B. Valeurs du pH et des concentrations molaires de la solution lixiviante aux trois points du système. E : Réservoir ; C1 : Sortie de la colonne de sol ; C2 : Sortie de la colonne de biochar. Vp réel : Volume cumulé percolé à travers la colonne C1.

		V _p réel	pH	Al	As	C _{org}	C _{inorg}	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn
Point	N°	V/V _p	-	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹
E	1	0,0	5,98	0,000	0,009	0,005	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,143	0,000	0,000	0,004	0,020	0,000	0,002	0,000
	2	4,4	7,98	6,607	0,092	1,690	10,408	0,006	0,000	0,039	1,569	0,713	0,049	0,267	0,133	0,028	0,032	0,143	0,502	0,012	0,001
	3	10,1	8,20	3,119	0,232	0,847	6,848	0,003	0,000	0,018	1,346	0,621	0,042	0,276	0,167	0,018	0,028	0,361	0,609	0,027	0,001
	4	20,0	8,08	0,063	0,315	0,174	7,475	0,002	0,000	0,009	1,329	0,583	0,023	0,271	0,150	0,015	0,019	0,376	0,440	0,047	0,000
	5	43,7	8,10	0,563	0,371	0,459	6,945	0,001	0,002	0,004	1,261	0,509	0,013	0,274	0,140	0,020	0,010	0,381	0,327	0,163	0,000
	6	69,4	8,48	0,870	0,352	0,444	6,538	0,001	0,000	0,013	1,335	0,475	0,009	0,292	0,119	0,020	0,010	0,401	0,314	0,198	0,000
C1	1	1,0	8,01	0,011	0,940	22,070	21,120	0,466	3,502	0,579	7,059	1,449	0,007	1,052	1,472	0,064	0,410	0,524	0,486	0,660	0,018
	2	5,1	7,84	0,441	0,694	2,037	8,720	0,351	0,646	0,165	1,080	0,540	0,018	0,250	0,302	0,049	0,192	0,424	0,451	0,342	0,013
	3	10,8	8,04	0,041	0,631	1,023	8,175	0,295	0,526	0,192	1,281	0,602	0,019	0,266	0,257	0,040	0,180	0,427	0,447	0,279	0,010
	4	20,7	7,86	0,000	0,510	0,542	7,380	0,212	0,260	0,057	1,303	0,572	0,015	0,276	0,233	0,035	0,162	0,415	0,414	0,302	0,006
	5	44,4	8,03	0,007	0,436	0,828	6,925	0,140	0,143	0,014	1,268	0,503	0,012	0,278	0,157	0,028	0,139	0,400	0,331	0,281	0,003
	6	70,1	8,15	0,100	0,427	0,579	6,095	0,111	0,120	0,030	1,305	0,475	0,008	0,291	0,141	0,027	0,136	0,406	0,304	0,269	0,002
C2	1	2,2	8,38	0,000	0,561	2,176	59,469	0,009	0,000	0,000	69,156	11,844	0,016	1,746	0,153	0,047	0,000	0,205	1,624	0,157	0,000
	2	6,0	8,18	0,196	0,163	0,379	9,485	0,004	0,046	0,545	1,293	0,621	0,072	0,246	0,685	0,029	0,022	0,383	0,508	0,020	0,001
	3	11,7	8,05	0,215	0,264	0,073	4,043	0,002	0,000	0,041	1,416	0,636	0,029	0,266	0,150	0,017	0,019	0,353	0,475	0,033	0,000
	4	21,6	7,99	0,319	0,336	0,353	7,108	0,001	0,000	0,020	1,354	0,587	0,018	0,279	0,153	0,018	0,020	0,390	0,426	0,071	0,000
	5	45,3	7,86	0,641	0,364	0,303	7,005	0,002	0,000	0,131	1,279	0,503	0,013	0,278	0,245	0,021	0,010	0,393	0,330	0,177	0,000
	6	71,0	8,07	0,952	0,356	0,253	6,730	0,003	0,000	0,007	1,319	0,469	0,009	0,290	0,118	0,019	0,011	0,385	0,305	0,192	0,000

Tableau 45 : ESSAI 3, SOL A. Valeurs du pH et des concentrations molaires de la solution lixiviante aux trois points du système. E : Réservoir ; C1 : Sortie de la colonne de sol ; C2 : Sortie de la deuxième colonne (vide). Vp réel : Volume cumulé percolé à travers la colonne C1.

		V _p réel	pH	Al	As	C _{org}	C _{inorg}	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn	
Point	N°	V/V _p	-	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	
E	1	0,0	6,22	0,000	0,003	1,192	1,220	0,001	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,151	0,007	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	2	5,1	6,77	0,744	0,023	1,366	1,692	3,750	0,463	0,097	0,490	0,726	0,030	0,345	1,586	0,002	0,615	0,000	0,163	0,002	1,221	
	3	12,8	6,57	0,930	0,019	0,959	1,081	5,227	0,565	0,047	0,638	0,946	0,040	0,363	2,101	0,003	0,903	0,000	0,266	0,004	1,609	
	4	22,0	5,85	1,393	0,027	1,425	1,444	5,282	0,570	0,066	0,664	0,979	0,043	0,362	2,167	0,003	0,958	0,000	0,301	0,000	1,683	
	5	61,3	5,54	1,167	0,024	1,087	1,096	5,425	0,554	0,059	0,670	1,000	0,048	0,366	2,239	0,003	0,906	0,000	0,343	0,000	1,761	
	6	107,1	5,55	1,107	0,029	1,385	1,393	5,536	0,570	0,057	0,697	1,012	0,052	0,373	2,278	0,004	0,939	0,000	0,372	0,002	1,758	
C1	1	1,3	6,46	2,256	0,049	11,798	12,903	19,012	1,920	0,136	1,630	4,444	0,160	1,867	8,187	0,012	3,450	0,000	0,510	0,000	6,417	
	2	5,7	6,14	1,144	0,035	0,912	1,156	5,564	0,573	0,079	0,650	0,919	0,041	0,369	2,216	0,004	0,943	0,000	0,260	0,002	1,709	
	3	13,8	6,09	1,037	0,027	1,067	1,089	5,268	0,557	0,057	0,651	0,969	0,042	0,361	2,147	0,003	0,934	0,000	0,285	0,000	1,654	
	4	23,0	5,67	1,030	0,020	1,266	1,281	5,312	0,556	0,063	0,665	0,993	0,044	0,361	2,191	0,003	0,940	0,000	0,306	0,000	1,699	
	5	62,3	5,58	1,093	0,013	1,283	1,299	5,440	0,561	0,082	0,676	1,008	0,048	0,368	2,239	0,003	0,912	0,000	0,347	0,000	1,748	
	6	107,2	5,57	1,878	0,021	1,701	1,708	5,525	0,570	0,466	0,702	1,012	0,052	0,374	2,276	0,004	0,942	0,000	0,375	0,004	1,740	
C2	1	2,6	6,18	1,922	0,072	2,418	3,240	7,977	1,260	0,185	1,038	1,802	0,071	0,759	3,530	0,012	0,882	0,000	0,337	0,014	2,786	
	2	6,5	6,14	1,470	0,031	0,937	1,163	5,570	0,587	0,084	0,654	0,943	0,041	0,378	2,228	0,004	0,986	0,000	0,259	0,002	1,713	
	3	14,6	6,08	1,278	0,024	1,293	1,314	5,276	0,559	0,099	0,649	0,965	0,042	0,362	2,150	0,003	0,952	0,000	0,284	0,002	1,638	
	4	23,9	5,66	1,241	0,020	1,198	1,211	5,338	0,567	0,056	0,665	0,986	0,044	0,364	2,203	0,003	0,955	0,000	0,310	0,002	1,683	
	5	63,1	5,57	1,144	0,012	1,337	1,344	5,453	0,557	0,052	0,676	1,007	0,049	0,368	2,240	0,003	0,915	0,000	0,346	0,002	1,749	
	6	107,2	5,55	1,104	0,024	1,278	1,300	5,530	0,575	0,052	0,703	1,011	0,052	0,377	2,283	0,004	0,927	0,000	0,374	0,000	1,735	

Tableau 46 : ESSAI 3, SOL B. Valeurs du pH et des concentrations molaires de la solution lixiviante aux trois points du système. E : Réservoir ; C1 : Sortie de la colonne de sol ; C2 : Sortie de la deuxième colonne (vide). Vp réel : Volume cumulé percolé à travers la colonne C1.

		V _p réel	pH	Al	As	C _{org}	C _{inorg}	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn
Point	N°	V/V _p	-	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹	μmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹
E	1	0,0	6,10	0,000	0,000	0,478	0,492	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,149	0,003	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000
	2	4,5	8,07	0,000	0,306	2,595	5,768	0,165	1,027	0,133	0,833	0,403	0,005	0,255	0,235	0,021	0,018	0,338	0,278	0,183	0,005
	3	8,0	8,07	0,000	0,418	2,570	5,615	0,229	1,020	0,131	0,909	0,438	0,010	0,253	0,266	0,030	0,044	0,448	0,354	0,239	0,007
	4	18,2	7,84	0,000	0,427	2,815	5,300	0,248	0,814	0,201	0,816	0,399	0,017	0,253	0,254	0,032	0,097	0,466	0,334	0,198	0,008
	5	45,7	7,75	0,000	0,396	2,773	4,890	0,210	0,699	0,120	0,800	0,404	0,020	0,256	0,237	0,029	0,103	0,433	0,300	0,167	0,006
	6	76,8	7,93	0,022	0,340	2,935	4,680	0,188	0,754	0,111	0,799	0,393	0,020	0,258	0,218	0,027	0,097	0,407	0,266	0,183	0,005
C1	1	1,3	7,67	0,126	1,022	43,325	63,525	0,722	7,554	1,030	2,208	1,582	0,014	1,388	2,898	0,118	0,509	0,779	0,493	0,795	0,021
	2	5,2	7,35	0,007	0,468	3,020	6,655	0,252	1,131	0,140	0,997	0,496	0,012	0,256	0,271	0,036	0,142	0,506	0,401	0,255	0,008
	3	8,6	7,52	1,770	0,463	2,828	5,680	0,262	1,043	1,145	0,831	0,403	0,015	0,254	0,262	0,037	0,207	0,486	0,370	0,247	0,008
	4	18,8	7,78	0,000	0,439	2,893	5,365	0,243	0,939	0,195	0,849	0,403	0,018	0,255	0,344	0,035	0,113	0,469	0,335	0,202	0,007
	5	46,3	7,68	0,204	0,431	2,875	4,970	0,221	0,904	0,281	0,789	0,406	0,024	0,256	0,240	0,030	0,123	0,443	0,305	0,159	0,006
	6	77,5	7,82	1,756	0,331	2,938	4,688	0,189	0,942	1,034	0,803	0,395	0,019	0,260	0,310	0,030	0,164	0,409	0,269	0,204	0,005
C2	1	1,5	7,87	0,163	0,634	10,000	22,338	0,281	3,146	0,385	1,516	0,847	0,009	0,628	0,797	0,050	0,139	0,600	0,477	0,422	0,009
	2	6,1	7,35	0,200	0,452	3,068	6,270	0,256	1,153	0,192	0,969	0,474	0,012	0,250	0,266	0,037	0,108	0,501	0,389	0,253	0,008
	3	9,5	7,57	0,000	0,442	2,895	5,723	0,260	0,995	0,156	0,809	0,396	0,014	0,253	0,271	0,036	0,106	0,480	0,357	0,234	0,008
	4	19,0	7,66	0,000	0,447	2,853	5,240	0,245	0,819	0,262	0,817	0,403	0,018	0,254	0,259	0,033	0,111	0,468	0,334	0,202	0,007
	5	47,0	7,84	0,022	0,395	2,838	4,935	0,211	0,833	0,215	0,795	0,400	0,021	0,256	0,399	0,030	0,107	0,431	0,295	0,169	0,006
	6	77,7	7,96	0,000	0,336	2,908	4,625	0,189	0,757	0,095	0,799	0,393	0,020	0,259	0,221	0,027	0,099	0,407	0,265	0,190	0,004

Matrices de corrélations incluant l'ensemble des prélèvements sur les trois points du système

Tableau 47 : Matrice de corrélations obtenue sur l'ensemble des essais de lixiviations du sol A, indiquant les coefficients de Pearson r calculés entre deux paramètres (en vert : $r > 0,8$; en rouge : $r < -0,8$)

SOLA	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	pH	Sb	Si	TIC	TOC	V	Zn
Al		-0,05	0,91	0,89	0,48	-0,14	0,16	0,25	0,48	0,85	-0,09	0,91	-0,55	-0,84	0,20	-0,17	0,03	-0,08	0,91
As	-0,05		-0,08	-0,02	0,33	0,99	0,95	-0,47	0,77	-0,10	0,99	0,02	0,52	0,21	0,94	0,98	0,98	0,99	-0,08
Cd	0,91	-0,08		0,98	0,62	-0,16	0,16	0,25	0,50	0,97	-0,13	0,98	-0,68	-0,93	0,18	-0,19	0,02	-0,11	0,99
Cu	0,89	-0,02	0,98		0,67	-0,11	0,22	0,29	0,53	0,96	-0,07	0,98	-0,63	-0,92	0,24	-0,13	0,08	-0,06	0,98
Fe	0,48	0,33	0,62	0,67		0,28	0,46	0,05	0,59	0,56	0,30	0,63	-0,22	-0,47	0,46	0,26	0,39	0,31	0,59
K	-0,14	0,99	-0,16	-0,11	0,28		0,94	-0,45	0,73	-0,17	1,00	-0,07	0,54	0,27	0,93	1,00	0,98	0,99	-0,15
Mg	0,16	0,95	0,16	0,22	0,46	0,94		-0,28	0,92	0,17	0,95	0,26	0,31	-0,07	0,99	0,93	0,99	0,94	0,18
Mn	0,25	-0,47	0,25	0,29	0,05	-0,45	-0,28		-0,09	0,37	-0,43	0,30	-0,36	-0,50	-0,25	-0,42	-0,35	-0,48	0,35
Na	0,48	0,77	0,50	0,53	0,59	0,73	0,92	-0,09		0,50	0,76	0,59	0,06	-0,40	0,93	0,72	0,85	0,75	0,51
Ni	0,85	-0,10	0,97	0,96	0,56	-0,17	0,17	0,37	0,50		-0,14	0,95	-0,77	-0,98	0,18	-0,18	0,02	-0,13	0,99
P	-0,09	0,99	-0,13	-0,07	0,30	1,00	0,95	-0,43	0,76	-0,14		-0,03	0,54	0,23	0,94	1,00	0,99	1,00	-0,12
Pb	0,91	0,02	0,98	0,98	0,63	-0,07	0,26	0,30	0,59	0,95	-0,03		-0,59	-0,93	0,29	-0,09	0,12	-0,02	0,98
pH	-0,55	0,52	-0,68	-0,63	-0,22	0,54	0,31	-0,36	0,06	-0,77	0,54	-0,59		0,79	0,33	0,55	0,41	0,54	-0,71
Sb	-0,84	0,21	-0,93	-0,92	-0,47	0,27	-0,07	-0,50	-0,40	-0,98	0,23	-0,93	0,79		-0,08	0,28	0,08	0,24	-0,97
Si	0,20	0,94	0,18	0,24	0,46	0,93	0,99	-0,25	0,93	0,18	0,94	0,29	0,33	-0,08		0,92	0,98	0,93	0,20
TIC	-0,17	0,98	-0,19	-0,13	0,26	1,00	0,93	-0,42	0,72	-0,18	1,00	-0,09	0,55	0,28	0,92		0,98	0,99	-0,18
TOC	0,03	0,98	0,02	0,08	0,39	0,98	0,99	-0,35	0,85	0,02	0,99	0,12	0,41	0,08	0,98	0,98		0,98	0,04
V	-0,08	0,99	-0,11	-0,06	0,31	0,99	0,94	-0,48	0,75	-0,13	1,00	-0,02	0,54	0,24	0,93	0,99	0,98		-0,11
Zn	0,91	-0,08	0,99	0,98	0,59	-0,15	0,18	0,35	0,51	0,99	-0,12	0,98	-0,71	-0,97	0,20	-0,18	0,04	-0,11	

Tableau 48 : Matrice de corrélations obtenue sur l'ensemble des essais de lixiviations du sol B, indiquant les coefficients de Pearson r calculés entre deux paramètres (en vert : $r > 0,8$; en rouge : $r < -0,8$)

SOL B	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	pH	Sb	Si	TIC	TOC	V	Zn
Al		-0,14	-0,33	-0,13	0,27	0,83	0,83	0,21	0,75	-0,04	0,74	0,55	0,37	-0,23	0,81	0,83	0,55	0,00	-0,21
As	-0,14		0,80	0,66	0,52	-0,12	-0,06	-0,50	0,16	0,65	0,12	0,26	0,14	0,84	0,08	-0,06	0,33	0,88	0,77
Cd	-0,33	0,80		0,81	0,66	-0,11	-0,05	-0,30	0,20	0,76	0,22	0,40	-0,16	0,58	0,05	-0,03	0,44	0,90	0,97
Cu	-0,13	0,66	0,81		0,89	-0,06	0,02	-0,17	0,36	0,99	0,29	0,26	-0,03	0,60	0,11	0,03	0,66	0,82	0,87
Fe	0,27	0,52	0,66	0,89		0,40	0,47	-0,03	0,73	0,91	0,68	0,60	0,05	0,38	0,54	0,48	0,92	0,75	0,77
K	0,83	-0,12	-0,11	-0,06	0,40		1,00	0,09	0,91	0,00	0,87	0,85	0,26	-0,40	0,95	0,99	0,71	0,10	-0,01
Mg	0,83	-0,06	-0,05	0,02	0,47	1,00		0,11	0,94	0,08	0,91	0,87	0,29	-0,32	0,97	1,00	0,76	0,17	0,06
Mn	0,21	-0,50	-0,30	-0,17	-0,03	0,09	0,11		0,02	-0,14	0,30	-0,03	-0,07	-0,19	0,17	0,15	-0,01	-0,43	-0,22
Na	0,75	0,16	0,20	0,36	0,73	0,91	0,94	0,02		0,42	0,93	0,88	0,26	-0,10	0,93	0,94	0,94	0,42	0,32
Ni	-0,04	0,65	0,76	0,99	0,91	0,00	0,08	-0,14	0,42		0,35	0,28	0,03	0,61	0,17	0,09	0,70	0,81	0,83
P	0,74	0,12	0,22	0,29	0,68	0,87	0,91	0,30	0,93	0,35		0,88	0,20	-0,07	0,95	0,92	0,86	0,36	0,34
Pb	0,55	0,26	0,40	0,26	0,60	0,85	0,87	-0,03	0,88	0,28	0,88		0,16	-0,10	0,88	0,88	0,79	0,50	0,44
pH	0,37	0,14	-0,16	-0,03	0,05	0,26	0,29	-0,07	0,26	0,03	0,20	0,16		0,21	0,34	0,27	0,18	0,09	-0,15
Sb	-0,23	0,84	0,58	0,60	0,38	-0,40	-0,32	-0,19	-0,10	0,61	-0,07	-0,10	0,21		-0,14	-0,32	0,12	0,66	0,54
Si	0,81	0,08	0,05	0,11	0,54	0,95	0,97	0,17	0,93	0,17	0,95	0,88	0,34	-0,14		0,97	0,79	0,25	0,16
TIC	0,83	-0,06	-0,03	0,03	0,48	0,99	1,00	0,15	0,94	0,09	0,92	0,88	0,27	-0,32	0,97		0,77	0,16	0,07
TOC	0,55	0,33	0,44	0,66	0,92	0,71	0,76	-0,01	0,94	0,70	0,86	0,79	0,18	0,12	0,79	0,77		0,61	0,56
V	0,00	0,88	0,90	0,82	0,75	0,10	0,17	-0,43	0,42	0,81	0,36	0,50	0,09	0,66	0,25	0,16	0,61		0,89
Zn	-0,21	0,77	0,97	0,87	0,77	-0,01	0,06	-0,22	0,32	0,83	0,34	0,44	-0,15	0,54	0,16	0,07	0,56	0,89	

**Matrices de corrélations incluant les paramètres mesurés en sortie de la colonne de sol,
à l'exclusion du premier point**

Tableau 49 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol A, indiquant les coefficients de Pearson r calculés entre deux paramètres à la sortie de la colonne de sol (en vert : $r > 0,8$; en rouge : $r < -0,8$)

Sol A	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	pH	Sb	Si	TIC	TOC	V	Zn
Al		0.27	0.88	0.84	0.02	-0.95	0.91	0.00	-0.64	0.89	0.89	1.00	-0.80	-0.97	0.78	0.09	0.83	0.89	0.94
As	0.27		0.35	0.31	-0.49	-0.04	0.31	-0.68	-0.42	0.35	-0.11	0.31	-0.36	-0.42	-0.10	0.22	0.60	0.03	0.34
Cd	0.88	0.35		1.00	0.21	-0.90	1.00	-0.19	-0.93	1.00	0.69	0.86	-0.99	-0.95	0.43	0.54	0.93	0.90	0.99
Cu	0.84	0.31	1.00		0.27	-0.88	0.99	-0.20	-0.95	0.99	0.65	0.81	-0.99	-0.92	0.37	0.60	0.90	0.90	0.97
Fe	0.02	-0.49	0.21	0.27		-0.27	0.23	0.66	-0.30	0.20	-0.04	-0.04	-0.29	-0.03	0.11	0.60	0.14	0.14	0.14
K	-0.95	-0.04	-0.90	-0.88	-0.27		-0.93	-0.14	0.69	-0.91	-0.89	-0.93	0.85	0.92	-0.73	-0.24	-0.78	-0.95	-0.94
Mg	0.91	0.31	1.00	0.99	0.23	-0.93		-0.13	-0.90	1.00	0.72	0.89	-0.98	-0.96	0.50	0.50	0.92	0.91	0.99
Mn	0.00	-0.68	-0.19	-0.20	0.66	-0.14	-0.13		0.34	-0.20	0.10	-0.02	0.21	0.16	0.53	-0.19	-0.20	-0.09	-0.15
Na	-0.64	-0.42	-0.93	-0.95	-0.30	0.69	-0.90	0.34		-0.92	-0.39	-0.61	0.97	0.79	-0.09	-0.80	-0.87	-0.73	-0.86
Ni	0.89	0.35	1.00	0.99	0.20	-0.91	1.00	-0.20	-0.92		0.70	0.87	-0.99	-0.96	0.44	0.52	0.93	0.91	0.99
P	0.89	-0.11	0.69	0.65	-0.04	-0.89	0.72	0.10	-0.39	0.70		0.87	-0.58	-0.78	0.77	-0.17	0.50	0.90	0.77
Pb	1.00	0.31	0.86	0.81	-0.04	-0.93	0.89	-0.02	-0.61	0.87	0.87		-0.78	-0.97	0.78	0.05	0.83	0.87	0.93
pH	-0.80	-0.36	-0.99	-0.99	-0.29	0.85	-0.98	0.21	0.97	-0.99	-0.58	-0.78		0.90	-0.33	-0.66	-0.93	-0.85	-0.95
Sb	-0.97	-0.42	-0.95	-0.92	-0.03	0.92	-0.96	0.16	0.79	-0.96	-0.78	-0.97	0.90		-0.62	-0.29	-0.93	-0.89	-0.99
Si	0.78	-0.10	0.43	0.37	0.11	-0.73	0.50	0.53	-0.09	0.44	0.77	0.78	-0.33	-0.62		-0.34	0.44	0.55	0.55
TIC	0.09	0.22	0.54	0.60	0.60	-0.24	0.50	-0.19	-0.80	0.52	-0.17	0.05	-0.66	-0.29	-0.34		0.52	0.26	0.40
TOC	0.83	0.60	0.93	0.90	0.14	-0.78	0.92	-0.20	-0.87	0.93	0.50	0.83	-0.93	-0.93	0.44	0.52		0.70	0.92
V	0.89	0.03	0.90	0.90	0.14	-0.95	0.91	-0.09	-0.73	0.91	0.90	0.87	-0.85	-0.89	0.55	0.26	0.70		0.93
Zn	0.94	0.34	0.99	0.97	0.14	-0.94	0.99	-0.15	-0.86	0.99	0.77	0.93	-0.95	-0.99	0.55	0.40	0.92	0.93	

Tableau 50 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol B, indiquant les coefficients de Pearson r calculés entre deux paramètres à la sortie de la colonne de sol (en vert : $r > 0,8$; en rouge : $r < -0,8$)

Sol B	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	pH	Sb	Si	TIC	TOC	V	Zn
Al		-0.06	-0.03	-0.22	-0.13	0.53	0.58	0.52	0.46	-0.04	-0.12	0.37	0.11	0.24	0.15	0.31	0.33	0.16	-0.10
As	-0.06		0.95	0.94	0.92	-0.65	0.11	0.25	-0.38	0.97	0.98	0.84	-0.94	-0.93	0.80	0.87	0.82	0.92	0.98
Cd	-0.03	0.95		0.91	0.85	-0.52	0.31	0.50	-0.23	1.00	0.95	0.91	-0.96	-0.89	0.94	0.90	0.83	0.98	0.98
Cu	-0.22	0.94	0.91		0.98	-0.82	-0.09	0.20	-0.61	0.92	0.99	0.71	-0.98	-1.00	0.74	0.69	0.84	0.84	0.98
Fe	-0.13	0.92	0.85	0.98		-0.85	-0.18	0.10	-0.68	0.87	0.96	0.67	-0.94	-0.98	0.64	0.66	0.86	0.78	0.94
K	0.53	-0.65	-0.52	-0.82	-0.85		0.65	0.36	0.93	-0.55	-0.73	-0.18	0.69	0.84	-0.22	-0.20	-0.51	-0.37	-0.68
Mg	0.58	0.11	0.31	-0.09	-0.18	0.65		0.86	0.81	0.27	0.03	0.60	-0.09	0.14	0.60	0.56	0.19	0.46	0.11
Mn	0.52	0.25	0.50	0.20	0.10	0.36	0.86		0.47	0.43	0.26	0.70	-0.38	-0.16	0.76	0.56	0.50	0.61	0.33
Na	0.46	-0.38	-0.23	-0.61	-0.68	0.93	0.81	0.47		-0.26	-0.49	0.08	0.47	0.64	0.06	0.09	-0.39	-0.10	-0.43
Ni	-0.04	0.97	1.00	0.92	0.87	-0.55	0.27	0.43	-0.26		0.97	0.90	-0.96	-0.90	0.91	0.90	0.82	0.97	0.98
P	-0.12	0.98	0.95	0.99	0.96	-0.73	0.03	0.26	-0.49	0.97		0.80	-0.98	-0.98	0.80	0.80	0.85	0.90	1.00
Pb	0.37	0.84	0.91	0.71	0.67	-0.18	0.60	0.70	0.08	0.90	0.80		-0.81	-0.68	0.94	0.98	0.84	0.97	0.84
pH	0.11	-0.94	-0.96	-0.98	-0.94	0.69	-0.09	-0.38	0.47	-0.96	-0.98	-0.81		0.97	-0.85	-0.77	-0.88	-0.91	-0.99
Sb	0.24	-0.93	-0.89	-1.00	-0.98	0.84	0.14	-0.16	0.64	-0.90	-0.98	-0.68	0.97		-0.70	-0.67	-0.82	-0.81	-0.97
Si	0.15	0.80	0.94	0.74	0.64	-0.22	0.60	0.76	0.06	0.91	0.80	0.94	-0.85	-0.70		0.89	0.77	0.96	0.85
TIC	0.31	0.87	0.90	0.69	0.66	-0.20	0.56	0.56	0.09	0.90	0.80	0.98	-0.77	-0.67	0.89		0.76	0.95	0.83
TOC	0.33	0.82	0.83	0.84	0.86	-0.51	0.19	0.50	-0.39	0.82	0.85	0.84	-0.88	-0.82	0.77	0.76		0.86	0.86
V	0.16	0.92	0.98	0.84	0.78	-0.37	0.46	0.61	-0.10	0.97	0.90	0.97	-0.91	-0.81	0.96	0.95	0.86		0.93
Zn	-0.10	0.98	0.98	0.98	0.94	-0.68	0.11	0.33	-0.43	0.98	1.00	0.84	-0.99	-0.97	0.85	0.83	0.86	0.93	

**Matrices de corrélations incluant les paramètres mesurés en sortie de la colonne de biochar,
à l'exclusion du premier point**

Tableau 51 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol A, indiquant les coefficients de Pearson r calculés entre deux paramètres en sortie de colonne de biochar (en vert : $r > 0,8$; en rouge : $r < -0,8$)

Sol A	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	pH	Sb	Si	TIC	TOC	V	Zn
Al		0.41	0.30	-0.89	-0.64	-0.53	-0.65	-0.43	0.97	-0.98	0.98	-0.55	0.95	0.77	0.46	-0.90	-0.84	0.12	-0.98
As	0.41		0.32	-0.15	-0.89	-0.44	-0.53	-0.71	0.50	-0.24	0.38	-0.71	0.17	0.70	-0.29	-0.38	-0.20	0.45	-0.53
Cd	0.30	0.32		-0.58	-0.46	-0.96	-0.90	-0.89	0.52	-0.37	0.32	-0.79	0.09	0.63	-0.45	-0.67	-0.69	0.93	-0.47
Cu	-0.89	-0.15	-0.58		0.46	0.73	0.78	0.52	-0.92	0.96	-0.90	0.58	-0.85	-0.72	-0.34	0.96	0.98	-0.34	0.90
Fe	-0.64	-0.89	-0.46	0.46		0.57	0.68	0.75	-0.72	0.52	-0.67	0.68	-0.40	-0.93	-0.02	0.60	0.45	-0.56	0.73
K	-0.53	-0.44	-0.96	0.73	0.57		0.98	0.93	-0.72	0.58	-0.52	0.90	-0.33	-0.73	0.35	0.83	0.83	-0.84	0.69
Mg	-0.65	-0.53	-0.90	0.78	0.68	0.98		0.93	-0.82	0.68	-0.65	0.92	-0.45	-0.83	0.25	0.90	0.87	-0.78	0.80
Mn	-0.43	-0.71	-0.89	0.52	0.75	0.93	0.93		-0.63	0.41	-0.43	0.94	-0.17	-0.79	0.48	0.69	0.62	-0.89	0.62
Na	0.97	0.50	0.52	-0.92	-0.72	-0.72	-0.82	-0.63		-0.96	0.96	-0.72	0.87	0.86	0.27	-0.97	-0.91	0.34	-1.00
Ni	-0.98	-0.24	-0.37	0.96	0.52	0.58	0.68	0.41	-0.96		-0.97	0.51	-0.95	-0.73	-0.48	0.93	0.91	-0.15	0.95
P	0.98	0.38	0.32	-0.90	-0.67	-0.52	-0.65	-0.43	0.96	-0.97		-0.49	0.92	0.82	0.53	-0.88	-0.83	0.18	-0.95
Pb	-0.55	-0.71	-0.79	0.58	0.68	0.90	0.92	0.94	-0.72	0.51	-0.49		-0.34	-0.71	0.48	0.77	0.69	-0.69	0.71
pH	0.95	0.17	0.09	-0.85	-0.40	-0.33	-0.45	-0.17	0.87	-0.95	0.92	-0.34		0.55	0.60	-0.80	-0.77	-0.15	-0.88
Sb	0.77	0.70	0.63	-0.72	-0.93	-0.73	-0.83	-0.79	0.86	-0.73	0.82	-0.71	0.55		0.14	-0.80	-0.71	0.64	-0.85
Si	0.46	-0.29	-0.45	-0.34	-0.02	0.35	0.25	0.48	0.27	-0.48	0.53	0.48	0.60	0.14		-0.14	-0.15	-0.50	-0.27
TIC	-0.90	-0.38	-0.67	0.96	0.60	0.83	0.90	0.69	-0.97	0.93	-0.88	0.77	-0.80	-0.80	-0.14		0.98	-0.46	0.95
TOC	-0.84	-0.20	-0.69	0.98	0.45	0.83	0.87	0.62	-0.91	0.91	-0.83	0.69	-0.77	-0.71	-0.15	0.98		-0.45	0.88
V	0.12	0.45	0.93	-0.34	-0.56	-0.84	-0.78	-0.89	0.34	-0.15	0.18	-0.69	-0.15	0.64	-0.50	-0.46	-0.45		-0.31
Zn	-0.98	-0.53	-0.47	0.90	0.73	0.69	0.80	0.62	-1.00	0.95	-0.95	0.71	-0.88	-0.85	-0.27	0.95	0.88	-0.31	

Tableau 52 : Matrice de corrélations obtenue pour les essais sur sol B, indiquant les coefficients de Pearson r calculés entre deux paramètres en sortie de colonne de biochar (en vert : $r > 0,8$; en rouge : $r < -0,8$)

Sol B	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	pH	Sb	Si	TIC	TOC	V	Zn
Al		0.01	0.60	-0.60	-0.16	-0.14	-0.42	0.12	-0.33	-0.43	0.23	-0.03	0.01	0.19	-0.61	-0.04	-0.64	0.56	0.11
As	0.01		-0.49	0.62	-0.96	-0.75	-0.84	-0.96	0.79	-0.89	-0.89	-0.98	0.66	0.98	-0.78	-0.95	-0.59	0.77	-0.99
Cd	0.60	-0.49		-0.94	0.42	0.44	0.20	0.52	-0.48	0.27	0.53	0.46	-0.30	-0.36	0.10	0.52	0.16	-0.19	0.60
Cu	-0.60	0.62	-0.94		-0.48	-0.34	-0.21	-0.60	0.50	-0.35	-0.57	-0.54	0.21	0.51	-0.17	-0.55	-0.09	0.20	-0.69
Fe	-0.16	-0.96	0.42	-0.48		0.88	0.95	0.95	-0.79	0.94	0.90	0.99	-0.79	-0.96	0.86	0.99	0.76	-0.89	0.96
K	-0.14	-0.75	0.44	-0.34	0.88		0.91	0.83	-0.79	0.78	0.85	0.86	-0.94	-0.71	0.71	0.91	0.80	-0.83	0.80
Mg	-0.42	-0.84	0.20	-0.21	0.95	0.91		0.83	-0.68	0.95	0.78	0.90	-0.81	-0.87	0.92	0.91	0.88	-0.96	0.82
Mn	0.12	-0.96	0.52	-0.60	0.95	0.83	0.83		-0.93	0.80	0.98	0.99	-0.81	-0.90	0.67	0.97	0.54	-0.71	0.98
Na	-0.33	0.79	-0.48	0.50	-0.79	-0.79	-0.68	-0.93		-0.55	-0.98	-0.87	0.88	0.68	-0.39	-0.86	-0.32	0.48	-0.85
Ni	-0.43	-0.89	0.27	-0.35	0.94	0.78	0.95	0.80	-0.55		0.70	0.89	-0.61	-0.95	0.98	0.89	0.87	-0.97	0.85
P	0.23	-0.89	0.53	-0.57	0.90	0.85	0.78	0.98	-0.98	0.70		0.95	-0.88	-0.80	0.55	0.94	0.46	-0.62	0.94
Pb	-0.03	-0.98	0.46	-0.54	0.99	0.86	0.90	0.99	-0.87	0.89	0.95		-0.80	-0.95	0.78	0.99	0.65	-0.81	0.98
pH	0.01	0.66	-0.30	0.21	-0.79	-0.94	-0.81	-0.81	0.88	-0.61	-0.88	-0.80		0.59	-0.52	-0.83	-0.59	0.65	-0.72
Sb	0.19	0.98	-0.36	0.51	-0.96	-0.71	-0.87	-0.90	0.68	-0.95	-0.80	-0.95	0.59		-0.88	-0.92	-0.67	0.84	-0.94
Si	-0.61	-0.78	0.10	-0.17	0.86	0.71	0.92	0.67	-0.39	0.98	0.55	0.78	-0.52	-0.88		0.78	0.91	-0.98	0.72
TIC	-0.04	-0.95	0.52	-0.55	0.99	0.91	0.91	0.97	-0.86	0.89	0.94	0.99	-0.83	-0.92	0.78		0.71	-0.84	0.97
TOC	-0.64	-0.59	0.16	-0.09	0.76	0.80	0.88	0.54	-0.32	0.87	0.46	0.65	-0.59	-0.67	0.91	0.71		-0.96	0.57
V	0.56	0.77	-0.19	0.20	-0.89	-0.83	-0.96	-0.71	0.48	-0.97	-0.62	-0.81	0.65	0.84	-0.98	-0.84	-0.96		-0.74
Zn	0.11	-0.99	0.60	-0.69	0.96	0.80	0.82	0.98	-0.85	0.85	0.94	0.98	-0.72	-0.94	0.72	0.97	0.57	-0.74	

Tableau 53 : Bilan des quantités nettes de métaux relargués par le sol A ou B et retenues par le biochar dans les essais 1 et 2

Sol	Essai	Quantité / mmol	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
A	1	Relarguée par le sol	18,4	2,85	3,94	2,40	4759
		Retenue par le biochar	16,4	2,94	3,01	2,33	3789
	2	Relarguée par le sol	16,6	4,13	3,66	5,74	2788
		Retenue par le biochar	15,9	4,07	2,83	5,71	2926
B	1	Relarguée par le sol	1,71	2,59	0,793	0,733	49
		Retenue par le biochar	1,71	2,59	0,695	0,696	48
	2	Relarguée par le sol	1,85	3,38	0,926	1,39	48
		Retenue par le biochar	1,85	3,46	0,157	1,43	49

5 Annexes du Chapitre B-3

Les résultats de caractérisation des échantillons de sol prélevés in situ avec ou sans charbons et de mesure du pouvoir tampon du biochar en batch et en colonne sont disponibles dans les tableaux ci-après.

Tableau 54 : pH et éléments extractibles au CaCl₂ 0,01 M dans les sols de Grèce et des Vosges, sans biochar (en blanc) ou avec biochar (en gris). Les résultats sont exprimés en Moyenne ± Erreur standard.

Sol	Horizon	pH	Corg $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Al $\mu\text{mol kg}^{-1}$	As $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Cd $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Cr $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Cu $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Fe $\mu\text{mol kg}^{-1}$	K mmol kg^{-1}
Ketora	A1	5.75 ± 0.01	482 ± 130	0 ± 0	0.00 ± 0.00	0.30 ± 0.00	2.24 ± 0.32	0.52 ± 0.52	4 ± 0	19 ± 1
	A-BC	5.94 ± 0.02	382 ± 70	0 ± 0	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.64 ± 0.00	0.00 ± 0.00	1 ± 1	30 ± 0
	B	5.88 ± 0.03	190 ± 35	0 ± 0	0.44 ± 0.44	0.00 ± 0.00	0.64 ± 0.64	0.00 ± 0.00	0 ± 0	13 ± 0
Smolica	A-BC	7.21 ± 0.21	612 ± 131	112 ± 88	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	1.92 ± 1.28	0.00 ± 0.00	10 ± 7	37 ± 4
	A	6.53 ± 0.11	540 ± 12	9 ± 2	0.22 ± 0.22	0.00 ± 0.00	2.88 ± 0.32	1.31 ± 1.31	15 ± 7	24 ± 1
Fleckenstein	T1	4.93 ± 0.01	545 ± 12	7380 ± 122	0.04 ± 0.04	0.53 ± 0.00	1.03 ± 0.06	0.63 ± 0.16	13 ± 0	7 ± 0
	T2	5.22 ± 0.00	565 ± 46	3715 ± 19	0.00 ± 0.00	0.83 ± 0.03	1.92 ± 0.11	0.37 ± 0.14	6 ± 0	8 ± 0
	BC _{sup}	5.22 ± 0.00	664 ± 83	1717 ± 25	0.00 ± 0.00	1.87 ± 0.00	4.62 ± 0.11	0.52 ± 0.10	16 ± 0	11 ± 0
	BC _{inf}	4.78 ± 0.01	411 ± 166	9654 ± 117	0.00 ± 0.00	1.99 ± 0.03	4.74 ± 0.06	0.10 ± 0.10	35 ± 0	8 ± 0

Sol	Horizon	Mg mmol kg^{-1}	Mn $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Na $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Ni $\mu\text{mol kg}^{-1}$	P $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Pb $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Sb $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Si mmol kg^{-1}	Zn $\mu\text{mol kg}^{-1}$
Ketora	A1	637 ± 4	1954 ± 21	3413 ± 91	3849 ± 41	250 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	16 ± 0	245 ± 155
	A-BC	1172 ± 26	1284 ± 22	6727 ± 138	3906 ± 32	247 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	16 ± 0	320 ± 182
	B	688 ± 6	628 ± 17	2271 ± 20	2188 ± 33	96 ± 1	0 ± 0	0 ± 0	13 ± 0	268 ± 132
Smolica	A-BC	154 ± 38	881 ± 451	6014 ± 366	69 ± 1	1427 ± 240	0 ± 0	0 ± 0	27 ± 5	594 ± 420
	A	177 ± 1	1188 ± 538	2436 ± 462	311 ± 138	151 ± 8	0 ± 0	0 ± 0	15 ± 0	1493 ± 1094
Fleckenstein	T1	1 ± 0	4160 ± 93	408 ± 37	9 ± 1	65 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	1 ± 0	81 ± 20
	T2	3 ± 0	4562 ± 40	327 ± 7	12 ± 0	68 ± 1	0 ± 0	0 ± 0	1 ± 0	85 ± 28
	BC _{sup}	8 ± 0	13014 ± 185	974 ± 17	21 ± 0	227 ± 1	0 ± 0	0 ± 0	1 ± 0	402 ± 238
	BC _{inf}	2 ± 0	13466 ± 254	1196 ± 42	31 ± 0	169 ± 4	0 ± 0	0 ± 0	1 ± 0	284 ± 55

Tableau 55 : pH et concentrations à l'équilibre en solution dans les suspensions de biochar et de Ca(NO₃)₂ 0,01M, 7 jours après introduction de HNO₃ 0,1M ou de NaOH 0,1M, en fonction du volume ajouté.

+ HNO ₃ 0,1 M	pH	C _{org}	C _{inorg}	Al	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Zn
μL	-	μmol L ⁻¹										
0	7,69	319	1229	0,47	0,01	143	19	1,54	5,84	0,26	10	0,00
100	7,62	457	1545	0,20	0,02	151	21	2,76	6,53	0,15	10	0,06
200	7,54	234	1429	0,20	0,03	150	22	2,98	6,44	0,88	13	-0,03
400	7,29	263	1363	-0,02	0,01	148	25	4,12	6,73	1,70	19	0,01
600	7,06	275	1240	-0,21	0,01	154	27	5,05	6,46	0,78	27	0,06
800	6,72	290	891	-0,26	0,00	159	34	5,98	7,52	0,26	39	0,28
1000	6,38	231	498	-0,37	0,01	164	35	6,77	8,04	0,06	49	0,41
1200	5,98	371	171	-0,56	0,00	171	36	7,13	8,92	-0,11	59	0,74
1400	4,33	420	9	28	0,94	174	36	7,30	8,53	0,79	65	0,80
1600	4,44	441	57	27	0,95	167	35	6,97	8,43	0,40	68	0,77
1800	3,43	465	55	54	4	176	39	8,22	9,59	5,63	74	1,08
2000	3,03	416	51	67	9	190	43	8,64	10,97	8,86	84	1,00

+ NaOH 0,1 M	pH	CO	Cl	Al	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Zn
μL	-	μmol L ⁻¹										
0	7,72	374	1150	0,54	0,02	131	17	1,54	4	0,27	10	-0,03
100	7,88	246	1289	0,91	0,00	144	17	1,19	81	0,17	9	0,01
200	7,77	697	1073	0,56	0,01	150	17	1,33	163	0,17	9	-0,03
400	7,73	240	692	0,48	0,00	129	16	0,91	307	0,15	9	-0,03
600	7,92	724	148	0,84	0,00	141	16	0,54	456	-0,03	9	0,12
800	8,07	282	619	1,87	0,00	134	15	0,37	605	-0,03	10	-0,06
1000	8,34	491	531	0,93	0,00	131	14	0,23	740	-0,06	10	-0,04
1200	9,3	1060	337	1,29	0,00	135	13	0,01	857	0,03	12	-0,05
1400	8,92	908	476	2	0,00	122	12	0,08	998	-0,09	12	-0,07
1600	9,84	986	447	9	0,00	133	7	0,01	1129	0,08	18	-0,07
1800	10,71	1297	334	14	0	120	1	0,01	1237	-0,05	25	0,05
2000	10,25	1058	573	12	0	138	3	0,01	1407	0,05	23	-0,02

Tableau 56 : pH et concentrations molaires des éléments anioniques en sortie de la colonne de biochar 1 (20 g) en fonction du volume cumulé de HNO₃ 1 mM introduit en entrée.

V _{percolé} mL	pH	C _{org} mmol L ⁻¹	C _{inorg} mmol L ⁻¹	Cl ⁻ mmol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mmol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol L ⁻¹	P mmol L ⁻¹	Si mmol L ⁻¹
20	7,59	13,215	44,025	0,094	NA	0,143	0,148	0,743
40	7,71	6,788	30,050	0,011	NA	0,052	0,122	0,362
60	7,58	5,548	27,100	0,005	NA	0,047	0,117	0,237
80	7,7	4,630	24,360	0,003	0,008	0,039	0,129	0,205
100	7,87	4,158	22,715	0,003	0,053	0,032	0,134	0,182
120	8	3,465	20,168	0,005	0,148	0,028	0,124	0,164
140	7,98	3,145	19,545	0,004	0,242	0,021	0,110	0,147
160	8,35	2,446	16,725	0,005	0,351	0,018	0,109	0,136
180	8,53	2,513	17,345	0,004	0,442	0,015	0,101	0,126
200	8,5	1,434	15,520	0,004	0,525	0,012	0,091	0,117
240	8,53	2,416	12,418	0,004	0,656	0,008	0,070	0,105
280	8,66	0,748	9,878	0,007	0,714	0,006	0,059	0,094
340	8,56	0,530	6,878	0,008	0,783	0,004	0,044	0,086
400	8,49	0,464	4,980	0,005	0,785	0,003	0,035	0,078
480	8,35	0,870	3,475	0,006	0,785	0,002	0,028	0,073
560	8,3	0,266	2,663	0,004	0,772	0,001	0,024	0,069
640	8,21	0,346	2,199	0,002	0,764	0,001	0,021	0,067
740	8,17	0,454	1,877	0,008	0,762	0,001	0,019	0,065
840	8,09	0,354	1,654	0,004	0,761	0,001	0,018	0,065
860	8,04	0,320	1,610	0,002	0,758	0,001	0,017	0,068
880	7,99	0,450	1,559	0,003	0,778	0,001	0,016	0,074
900	7,96	0,474	1,531	0,002	0,764	0,001	0,016	0,070
960	7,88	0,159	1,444	0,003	0,745	0,001	0,016	0,065
1020	7,89	1,001	1,368	0,003	0,746	0,001	0,015	0,066
1140	7,87	0,529	1,277	0,004	0,748	0,001	0,014	0,067
1220	7,84	0,421	1,234	0,003	0,738	0,000	0,014	0,067
1240	7,68	0,415	1,269	0,007	0,901	0,001	0,006	0,142
1260	7,69	0,478	1,168	0,004	1,159	0,001	0,006	0,227
1280	NA	0,063	1,133	0,004	1,030	0,002	0,006	0,159
1300	7,68	0,297	1,046	0,003	0,880	0,001	0,006	0,128
1320	NA	0,047	0,983	0,004	0,810	0,001	0,006	0,115
1340	NA	0,003	0,991	0,006	0,771	0,001	0,006	0,109
1360	NA	0,043	0,960	0,004	0,747	0,001	0,005	0,104
1420	NA	0,104	0,917	0,003	0,690	0,000	NA	NA
1460	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,005	0,095
1480	7,67	0,050	0,916	0,005	0,673	0,000	0,005	0,091
1540	NA	-0,020	0,899	0,004	0,660	0,000	0,005	0,089
1640	NA	-0,060	0,861	0,003	0,652	0,002	0,005	0,087
1740	7,6	0,025	0,836	0,004	0,638	0,000	0,004	0,087
1900	7,55	0,109	0,804	0,003	0,643	0,000	0,004	0,087
2040	7,5	0,121	0,779	0,004	0,646	0,001	0,004	0,087
2060	7,47	-0,012	0,635	0,003	0,671	0,000	0,004	0,092
2080	7,44	1,056	0,604	0,002	0,635	0,001	0,004	0,074
2100	NA	-0,129	0,564	0,002	0,598	0,001	0,004	0,055
2120	NA	-0,063	0,553	0,003	0,597	0,001	0,004	0,054
2140	NA	-0,063	0,709	0,002	0,613	0,001	0,004	0,057
2160	NA	-0,106	0,532	0,003	0,628	0,003	0,004	0,060
2200	7,37	0,030	0,529	0,002	0,651	0,001	0,003	0,063
2240	NA	-0,032	0,505	0,002	0,667	0,001	0,003	0,067
2300	NA	-0,060	0,470	0,005	0,688	0,001	0,003	0,072
2360	7,32	-0,037	0,435	0,005	0,699	0,002	0,003	0,072
2380	7,3	-0,059	0,486	0,002	0,757	0,001	0,002	0,095
2400	NA	-0,103	0,397	0,003	0,741	0,002	0,003	0,092
2420	7,31	-0,034	0,407	0,003	0,722	0,001	0,002	0,073
2440	NA	-0,117	0,371	0,003	0,714	0,001	0,002	0,071
2480	NA	-0,093	0,356	0,005	0,713	0,001	0,002	0,070
2520	NA	-0,075	0,338	0,003	0,723	0,001	0,002	0,072
2580	7,29	0,015	0,486	0,002	0,728	0,001	0,002	0,073
2640	NA	-0,116	0,278	0,002	0,729	0,001	0,002	0,071
2700	NA	-0,125	0,251	0,002	0,730	0,002	0,002	0,070
2760	7,24	-0,031	0,262	0,003	0,731	0,001	0,002	0,071
2840	NA	-0,089	0,197	0,002	0,741	0,003	0,002	0,071
2940	NA	-0,139	0,147	0,002	0,743	0,001	0,002	0,070
3040	7,2	-0,025	0,350	0,002	0,742	0,001	0,002	0,070
3160	NA	-0,041	0,073	0,003	0,742	0,001	0,002	0,070
3180	7,13	0,011	0,504	0,004	1,062	0,002	0,000	0,193
3200	NA	-0,020	0,426	0,003	0,925	0,000	0,001	0,163
3220	7,13	-0,024	0,122	0,005	0,755	0,001	0,002	0,082
3240	NA	-0,026	0,060	0,003	0,724	0,001	0,002	0,064
3280	NA	-0,039	0,038	0,002	0,716	0,000	0,002	0,062

Tableau 57 : pH et concentrations molaires des éléments cationiques en sortie de la colonne de biochar 1 (20 g) en fonction du volume cumulé de HNO₃ 1 mM introduit en entrée

V _{percolé} mL	pH	Al mmol L ⁻¹	Ca mmol L ⁻¹	K mmol L ⁻¹	Mg mmol L ⁻¹	Mn mmol L ⁻¹	Na mmol L ⁻¹	Zn mmol L ⁻¹
20	7,59	0,001	4,633	19,041	NA	0,024	0,449	0,003
40	7,71	0,001	7,207	4,721	1,423	0,032	0,133	0,002
60	7,58	0,001	7,594	2,203	0,730	0,033	0,067	0,001
80	7,7	0,001	7,703	1,372	0,479	0,037	0,047	0,001
100	7,87	0,001	7,324	0,991	0,372	0,039	0,038	0,001
120	8	0,001	6,723	0,771	0,310	0,040	0,032	0,001
140	7,98	0,001	6,147	0,613	0,265	0,039	0,027	0,001
160	8,35	0,001	5,733	0,524	0,232	0,040	0,024	0,001
180	8,53	0,001	5,182	0,460	0,202	0,038	0,021	0,001
200	8,5	0,003	4,646	0,392	0,175	0,035	0,019	0,001
240	8,53	0,000	3,753	0,315	0,135	0,028	0,015	0,000
280	8,66	0,000	2,973	0,245	0,104	0,023	0,012	0,000
340	8,56	0,000	2,216	0,194	0,077	0,016	0,010	0,000
400	8,49	0,000	1,699	0,167	0,060	0,011	0,008	0,000
480	8,35	0,000	1,287	0,144	0,049	0,008	0,007	0,000
560	8,3	0,001	1,056	0,125	0,043	0,006	0,006	0,000
640	8,21	0,001	0,924	0,128	0,039	0,005	0,006	0,000
740	8,17	0,002	0,831	0,115	0,037	0,004	0,006	0,000
840	8,09	0,003	0,765	0,111	0,036	0,003	0,006	0,000
860	8,04	0,003	0,766	0,123	0,037	0,003	0,006	0,000
880	7,99	0,003	0,746	0,120	0,036	0,003	0,006	0,000
900	7,96	0,003	0,732	0,114	0,036	0,003	0,006	0,000
960	7,88	0,004	0,705	0,120	0,036	0,003	0,006	0,000
1020	7,89	0,005	0,684	0,109	0,035	0,003	0,006	0,000
1140	7,87	0,006	0,648	0,112	0,035	0,002	0,006	0,000
1220	7,84	0,007	0,630	0,109	0,035	0,002	0,006	0,000
1240	7,68	0,002	0,669	0,123	0,044	0,021	0,010	0,000
1260	7,69	0,002	0,749	0,150	0,053	0,024	0,015	0,000
1280	NA	0,002	0,661	0,148	0,049	0,021	0,013	0,000
1300	7,68	0,002	0,588	0,133	0,044	0,019	0,012	0,000
1320	NA	0,002	0,546	0,138	0,042	0,017	0,011	0,000
1340	NA	0,002	0,531	0,141	0,041	0,017	0,010	0,000
1360	NA	0,002	0,516	0,120	0,040	0,017	0,009	0,000
1420	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1460	NA	0,002	0,490	0,120	0,038	0,016	0,008	0,000
1480	7,67	0,002	0,480	0,109	0,037	0,015	0,007	0,000
1540	NA	0,002	0,467	0,108	0,036	0,015	0,007	0,000
1640	NA	0,002	0,456	0,109	0,035	0,015	0,007	0,000
1740	7,6	0,002	0,448	0,108	0,034	0,015	0,006	0,000
1900	7,55	0,002	0,432	0,109	0,033	0,014	0,006	0,001
2040	7,5	0,002	0,429	0,101	0,033	0,014	0,007	0,001
2060	7,47	0,002	0,424	0,097	0,033	0,014	0,007	0,001
2080	7,44	0,002	0,396	0,081	0,030	0,014	0,006	0,001
2100	NA	0,002	0,376	0,076	0,028	0,013	0,005	0,001
2120	NA	0,003	0,372	0,081	0,027	0,013	0,004	0,001
2140	NA	0,003	0,378	0,081	0,027	0,014	0,005	0,002
2160	NA	0,004	0,380	0,084	0,027	0,014	0,005	0,002
2200	7,37	0,005	0,382	0,067	0,026	0,014	0,005	0,002
2240	NA	0,005	0,387	0,073	0,026	0,015	0,005	0,002
2300	NA	0,007	0,400	0,084	0,026	0,015	0,006	0,002
2360	7,32	0,008	0,394	0,081	0,026	0,015	0,005	0,002
2380	7,3	0,005	0,426	0,085	0,030	0,017	0,007	0,002
2400	NA	0,010	0,397	0,072	0,027	0,016	0,006	0,002
2420	7,31	0,010	0,384	0,082	0,025	0,016	0,005	0,002
2440	NA	0,010	0,384	0,082	0,025	0,016	0,005	0,002
2480	NA	0,011	0,373	0,078	0,025	0,015	0,005	0,002
2520	NA	0,011	0,377	0,078	0,025	0,016	0,005	0,002
2580	7,29	0,013	0,374	0,067	0,025	0,016	0,005	0,002
2640	NA	0,014	0,363	0,069	0,024	0,016	0,005	0,002
2700	NA	0,015	0,355	0,082	0,024	0,016	0,005	0,002
2760	7,24	0,016	0,354	0,073	0,024	0,017	0,005	0,002
2840	NA	0,018	0,349	0,071	0,024	0,017	0,005	0,002
2940	NA	0,021	0,337	0,060	0,024	0,017	0,005	0,002
3040	7,2	0,025	0,331	0,059	0,024	0,017	0,005	0,002
3160	NA	0,029	0,319	0,059	0,024	0,016	0,005	0,002
3180	7,13	0,003	0,526	0,106	0,057	0,025	0,015	0,002
3200	NA	0,015	0,409	0,109	0,038	0,020	0,012	0,003
3220	7,13	0,025	0,319	0,097	0,028	0,016	0,006	0,002
3240	NA	0,030	0,299	0,066	0,026	0,015	0,004	0,002
3280	NA	0,033	0,295	0,058	0,025	0,014	0,003	0,002

Tableau 58 : pH et concentrations molaires des éléments anioniques en sortie de la colonne de biochar 1 (20 g) en fonction du volume cumulé de HNO₃ 1 mM introduit en entrée

V _{percolé} mL	pH	C _{org} mmol L ⁻¹	C _{inorg} mmol L ⁻¹	Cl ⁻ mmol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mmol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol L ⁻¹	P mmol L ⁻¹	Si mmol L ⁻¹
3320	7,01	-0,039	0,056	0,004	0,725	0,002	0,002	0,063
3380	NA	0,028	0,004	0,002	0,747	0,001	0,002	0,066
3440	NA	0,018	-0,013	0,002	0,761	0,001	0,002	0,070
3520	6,84	0,051	0,068	0,005	0,770	0,001	0,002	0,073
3540	6,79	0,100	0,081	0,005	0,792	0,001	0,002	0,081
3560	NA	0,343	0,038	0,003	0,785	0,001	0,002	0,077
3600	6,7	0,078	0,048	0,002	0,781	0,001	0,001	0,072
3640	NA	0,018	0,008	0,004	0,780	0,001	0,001	0,073
3720	NA	-0,026	-0,003	0,011	0,769	0,001	0,001	0,073
3800	5,34	0,195	-0,016	0,003	0,772	0,001	0,001	0,071
3860	NA	-0,035	-0,025	0,006	0,773	0,001	0,001	0,071
3960	NA	-0,033	-0,032	0,002	0,777	0,001	0,001	0,072
4060	4,94	0,119	-0,029	0,003	0,782	0,001	0,001	0,072
4160	NA	-0,012	-0,035	0,003	0,788	0,001	0,001	0,072
4260	NA	-0,046	-0,034	0,004	0,790	0,001	0,001	0,072
4360	4,72	0,033	-0,034	0,003	0,791	0,000	0,001	0,073
4380	4,71	0,221	-0,038	0,002	1,181	0,001	0,000	0,246
4400	4,49	0,126	-0,037	0,002	0,957	0,001	0,001	0,145
4420	4,4	0,099	-0,042	0,003	0,808	0,000	0,001	0,078
4460	NA	-0,025	-0,042	0,004	0,774	0,000	0,001	0,063
4500	4,4	0,161	-0,042	0,004	0,778	0,000	0,001	0,064
4580	NA	-0,025	-0,042	0,003	0,803	0,000	0,001	0,069
4670	4,45	0,051	-0,041	0,003	0,814	0,000	NA	NA
4690	4,64	0,031	-0,040	0,003	0,908	0,000	0,001	0,111
4710	4,65	0,050	-0,039	0,003	0,847	0,000	0,001	0,081
4750	NA	-0,012	-0,042	0,006	0,819	0,000	0,001	0,068
4810	4,64	0,012	-0,041	0,002	0,822	0,000	0,002	0,071
4870	NA	-0,038	-0,042	0,004	0,820	0,000	0,002	0,071
4970	NA	-0,071	-0,044	0,002	0,814	0,000	0,002	0,072
5070	4,4	0,090	-0,042	0,003	0,819	0,000	0,003	0,074
5170	NA	-0,008	-0,044	0,003	0,817	0,000	0,003	0,075
5270	NA	-0,032	-0,044	0,002	0,818	0,000	0,004	0,076
5370	NA	-0,010	-0,044	0,003	0,820	0,000	0,004	0,076
5470	4,27	0,077	-0,042	0,003	0,828	0,000	0,004	0,077
5490	4,25	0,146	-0,035	0,003	0,914	0,000	0,004	0,112
5510	4,2	0,020	-0,042	0,002	0,868	0,000	0,005	0,085
5550	NA	0,002	-0,041	0,003	0,852	0,000	0,005	0,079
5590	4,17	0,031	-0,039	0,003	0,853	0,000	0,005	0,079
5670	NA	-0,038	-0,039	0,002	0,859	0,000	0,006	0,081
5770	4,11	0,015	-0,036	0,002	0,863	0,000	0,006	0,083
5870	NA	-0,085	-0,039	0,006	0,870	0,000	0,007	0,085
5890	4,08	-0,005	-0,033	0,003	0,933	0,000	0,006	0,112
5930	4,05	-0,018	-0,033	0,002	0,876	0,000	0,007	0,082
5970	NA	-0,016	-0,033	0,002	0,865	0,000	0,007	0,080
6070	3,99	0,010	-0,031	0,004	0,855	0,000	0,008	0,080
6170	NA	-0,031	-0,033	0,002	0,858	0,000	0,008	0,082
6270	3,92	-0,014	-0,031	0,004	0,857	0,000	0,009	0,080
6370	NA	0,015	-0,034	0,002	0,863	0,001	0,009	0,080
6470	NA	-0,054	-0,035	0,002	0,865	0,000	0,010	0,079
6570	NA	-0,029	-0,034	0,002	0,869	0,000	0,010	0,079
6670	3,83	0,034	-0,032	0,002	0,870	0,000	0,010	0,079

Tableau 59 : pH et concentrations molaires des éléments cationiques en sortie de la colonne de biochar 1 (20 g) en fonction du volume cumulé de HNO₃ 1 mM introduit en entrée

V _{percolé} mL	pH	Al mmol L ⁻¹	Ca mmol L ⁻¹	K mmol L ⁻¹	Mg mmol L ⁻¹	Mn mmol L ⁻¹	Na mmol L ⁻¹	Zn mmol L ⁻¹
3320	7,01	0,034	0,296	0,062	0,024	0,014	0,004	0,002
3380	NA	0,037	0,293	0,054	0,024	0,014	0,004	0,002
3440	NA	0,040	0,294	0,068	0,024	0,014	0,005	0,002
3520	6,84	0,045	0,292	0,067	0,025	0,014	0,005	0,002
3540	6,79	0,041	0,300	0,069	0,027	0,015	0,005	0,002
3560	NA	0,048	0,287	0,061	0,025	0,014	0,005	0,002
3600	6,7	0,050	0,275	0,056	0,025	0,014	0,004	0,002
3640	NA	0,053	0,276	0,063	0,025	0,013	0,005	0,003
3720	NA	0,057	0,265	0,060	0,024	0,013	0,004	0,003
3800	5,34	0,061	0,254	0,066	0,023	0,012	0,004	0,003
3860	NA	0,064	0,247	0,059	0,023	0,012	0,004	0,003
3960	NA	0,072	0,238	0,058	0,023	0,011	0,004	0,003
4060	4,94	0,081	0,226	0,057	0,022	0,010	0,004	0,003
4160	NA	0,087	0,212	0,058	0,022	0,009	0,004	0,003
4260	NA	0,094	0,203	0,054	0,022	0,009	0,004	0,003
4360	4,72	0,101	0,195	0,059	0,022	0,008	0,004	0,003
4380	4,71	0,011	0,414	0,132	0,075	0,018	0,019	0,005
4400	4,49	0,057	0,286	0,108	0,040	0,012	0,010	0,004
4420	4,4	0,087	0,211	0,065	0,023	0,008	0,004	0,003
4460	NA	0,105	0,188	0,049	0,020	0,008	0,003	0,003
4500	4,4	0,110	0,181	0,047	0,020	0,007	0,003	0,003
4580	NA	0,117	0,176	0,053	0,021	0,007	0,004	0,003
4670	4,45	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
4690	4,64	0,089	0,234	0,057	0,032	0,010	0,009	0,004
4710	4,65	0,116	0,180	0,049	0,021	0,007	0,004	0,003
4750	NA	0,124	0,164	0,041	0,018	0,006	0,003	0,002
4810	4,64	0,126	0,162	0,049	0,019	0,006	0,004	0,002
4870	NA	0,128	0,157	0,046	0,019	0,006	0,004	0,002
4970	NA	0,132	0,151	0,044	0,018	0,006	0,004	0,002
5070	4,4	0,135	0,146	0,041	0,018	0,006	0,004	0,002
5170	NA	0,138	0,142	0,044	0,018	0,006	0,003	0,002
5270	NA	0,140	0,139	0,043	0,018	0,006	0,003	0,002
5370	NA	0,142	0,134	0,044	0,018	0,006	0,003	0,002
5470	4,27	0,143	0,131	0,042	0,018	0,006	0,003	0,002
5490	4,25	0,126	0,177	0,050	0,028	0,008	0,006	0,003
5510	4,2	0,147	0,140	0,051	0,020	0,006	0,004	0,002
5550	NA	0,149	0,131	0,040	0,018	0,006	0,003	0,002
5590	4,17	0,149	0,128	0,041	0,018	0,006	0,003	0,002
5670	NA	0,149	0,126	0,044	0,018	0,006	0,003	0,002
5770	4,11	0,149	0,125	0,042	0,018	0,006	0,003	0,002
5870	NA	0,152	0,124	0,049	0,019	0,006	0,003	0,002
5890	4,08	0,138	0,160	0,054	0,027	0,008	0,005	0,003
5930	4,05	0,154	0,122	0,042	0,018	0,006	0,003	0,002
5970	NA	0,151	0,116	0,039	0,017	0,005	0,003	0,002
6070	3,99	0,150	0,113	0,038	0,017	0,005	0,003	0,002
6170	NA	0,151	0,111	0,041	0,017	0,005	0,003	0,002
6270	3,92	0,150	0,107	0,037	0,016	0,005	0,003	0,002
6370	NA	0,149	0,105	0,037	0,016	0,005	0,003	0,002
6470	NA	0,147	0,101	0,036	0,016	0,005	0,002	0,002
6570	NA	0,148	0,101	0,035	0,016	0,004	0,003	0,002
6670	3,83	0,148	0,098	0,035	0,016	0,004	0,002	0,002

6 Annexes du Chapitre C-1

6.1 Résultats complémentaires

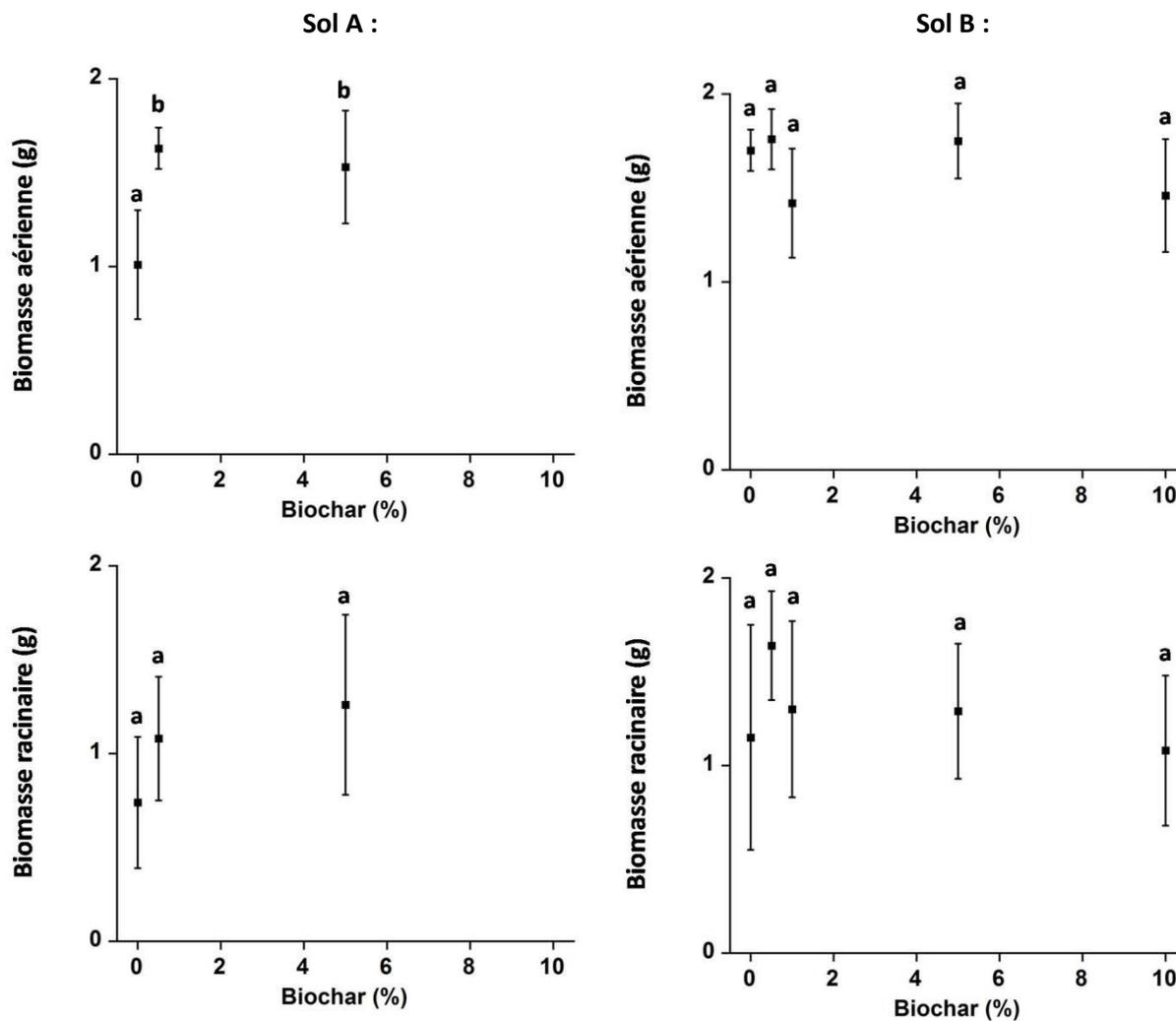


Figure 131 : Variation suivant la dose de biochar de la biomasse aérienne (en haut) et racinaire (en bas) de *L. perenne* produites à 12 semaines par pot, sur le sol A (à gauche) et B (à droite). Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard. Différentes lettres indiquent des différences significatives (Student-Newman-Keuls, $p < 0,05$).

Tableau 60 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de *L. perenne* produites à 6 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd / mmol kg ⁻¹	Cu / mmol kg ⁻¹	Ni / mmol kg ⁻¹	Pb / mmol kg ⁻¹	Zn / mmol kg ⁻¹
Sol A	0	0,121 ± 0,009	0,144 ± 0,004	0,092 ± 0,005	0,064 ± 0,02	49 ± 5
Exp.1	0,5	0,073 ± 0,003	0,148 ± 0,004	0,061 ± 0,002	0,048 ± 0,006	33 ± 1
	5	0,04 ± 0,001	0,121 ± 0,002	0,037 ± 0,001	0,026 ± 0,001	16 ± 0
Sol B	0	0,013 ± 0,001	0,159 ± 0,005	0,029 ± 0,002	0,061 ± 0,031	3,4 ± 0,1
Exp.1	0,5	0,012 ± 0,001	0,14 ± 0,009	0,028 ± 0,002	0,025 ± 0,001	3,1 ± 0,1
	1	0,01 ± 0	0,134 ± 0,005	0,026 ± 0,001	0,026 ± 0,002	2,9 ± 0,1
	5	0,007 ± 0	0,105 ± 0,01	0,016 ± 0,002	0,021 ± 0,002	1,9 ± 0,1
	10	0,004 ± 0,001	0,084 ± 0,004	0,013 ± 0,001	0,02 ± 0,003	1,6 ± 0,2

Tableau 61 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de *L. perenne* produites à 12 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd / mmol kg ⁻¹	Cu / mmol kg ⁻¹	Ni / mmol kg ⁻¹	Pb / mmol kg ⁻¹	Zn / mmol kg ⁻¹
Sol A	0	0,352 ± 0,023	0,456 ± 0,09	0,179 ± 0,007	0,682 ± 0,156	105 ± 7
Exp.1	0,5	0,123 ± 0,018	0,143 ± 0,026	0,075 ± 0,011	0,167 ± 0,058	31 ± 5
	5	0,089 ± 0,026	0,106 ± 0,023	0,06 ± 0,011	0,087 ± 0,045	23 ± 7
Sol B	0	0,017 ± 0,002	0,09 ± 0,013	0,026 ± 0,005	0,088 ± 0,024	2,7 ± 0,2
Exp.1	0,5	0,014 ± 0,001	0,067 ± 0,004	0,023 ± 0,001	0,057 ± 0,011	2,6 ± 0,2
	1	0,012 ± 0,001	0,064 ± 0,002	0,021 ± 0,001	0,032 ± 0,003	2,2 ± 0,1
	5	0,01 ± 0,001	0,059 ± 0,002	0,014 ± 0,001	0,06 ± 0,009	2 ± 0,1
	10	0,008 ± 0,001	0,055 ± 0,004	0,011 ± 0,001	0,065 ± 0,01	1,5 ± 0,2

Tableau 62 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties racinaires de *L. perenne* produites à 12 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd / mmol kg ⁻¹	Cu / mmol kg ⁻¹	Ni / mmol kg ⁻¹	Pb / mmol kg ⁻¹	Zn / mmol kg ⁻¹
Sol A	0	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,29 ± 0,03	2,1 ± 0,3	202 ± 13
Exp.1	0,5	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,23 ± 0,02	2 ± 0,1	145 ± 9
	5	2,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,14 ± 0,01	1,1 ± 0	119 ± 5
Sol B	0	0,52 ± 0,04	0,91 ± 0,07	0,08 ± 0,01	0,9 ± 0,06	9,4 ± 0,2
Exp.1	0,5	0,56 ± 0,03	0,6 ± 0,06	0,11 ± 0,02	0,85 ± 0,07	9,6 ± 0,7
	1	0,45 ± 0,02	0,61 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,87 ± 0,07	8,9 ± 0,3
	5	0,36 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,59 ± 0,04	6,4 ± 0,4
	10	0,23 ± 0,02	0,6 ± 0,2	0,04 ± 0	0,4 ± 0,01	4,4 ± 0,2

Tableau 63 : Variation suivant la dose de biochar des FT de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn à la récolte de *L. perenne* à 12 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd /-	Cu /-	Ni /-	Pb /-	Zn /-
Sol A	0	0,279 ± 0,042	0,185 ± 0,037	0,604 ± 0,032	0,271 ± 0,068	0,505 ± 0,024
Exp.1	0,5	0,086 ± 0,016	0,09 ± 0,02	0,337 ± 0,062	0,089 ± 0,034	0,223 ± 0,041
	5	0,032 ± 0,007	0,094 ± 0,013	0,415 ± 0,065	0,076 ± 0,037	0,187 ± 0,046
Sol B	0	0,034 ± 0,007	0,104 ± 0,025	0,336 ± 0,092	0,101 ± 0,033	0,286 ± 0,024
Exp.1	0,5	0,026 ± 0,002	0,115 ± 0,012	0,232 ± 0,037	0,072 ± 0,02	0,278 ± 0,03
	1	0,027 ± 0,001	0,105 ± 0,006	0,256 ± 0,018	0,039 ± 0,007	0,252 ± 0,008
	5	0,029 ± 0,003	0,157 ± 0,01	0,196 ± 0,053	0,104 ± 0,02	0,317 ± 0,004
	10	0,036 ± 0,003	0,123 ± 0,032	0,292 ± 0,034	0,161 ± 0,027	0,343 ± 0,039

Tableau 64 : Variation suivant la dose de biochar des quantités totales de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn exportées dans les parties aériennes de *L. perenne* par pot, sur le sol A et le sol B, exprimées en µmol ou relativement à la quantité totale initialement présente dans le sol. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
		/ µmol	/ %								
Soil A	0	0.40	0.32	0.58	0.05	0.22	0.07	0.81	0.02	120.3	0.31
Exp. 1	0.5	0.29	0.23	0.41	0.04	0.20	0.06	0.32	0.01	90.5	0.23
	5	0.17	0.14	0.32	0.03	0.14	0.05	0.13	0.00	51.9	0.14
Soil B	0	0.045	0.03	0.36	0.06	0.083	0.04	0.23	0.01	8.9	0.05
Exp. 1	0.5	0.045	0.03	0.35	0.06	0.087	0.04	0.14	0.00	9.9	0.06
	1	0.033	0.03	0.30	0.05	0.072	0.03	0.08	0.00	7.7	0.05
	5	0.027	0.02	0.24	0.05	0.046	0.02	0.14	0.00	6.1	0.04
	10	0.016	0.01	0.16	0.03	0.028	0.01	0.12	0.00	3.8	0.02

Tableau 65 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties aériennes de *N. caerulea* produites à 9 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd / mmol kg ⁻¹	Cu / mmol kg ⁻¹	Ni / mmol kg ⁻¹	Pb / mmol kg ⁻¹	Zn / mmol kg ⁻¹
Sol A	0	11,7 ± 0,6	0,164 ± 0,005	0,144 ± 0,005	0,191 ± 0,018	195 ± 4
Exp.1	0,5	9,9 ± 0,8	0,151 ± 0,009	0,093 ± 0,008	0,24 ± 0,005	129 ± 15
	5	14,7 ± 1,6	0,111 ± 0,011	0,042 ± 0,003	0,073 ± 0,017	110 ± 10
Sol B	0	6,3 ± 0,4	0,106 ± 0,01	0,084 ± 0,018	0,052 ± 0,008	88 ± 5
Exp.1	0,5	6,8 ± 1	0,099 ± 0,028	0,082 ± 0,007	0,038 ± 0,006	87 ± 22
	1	7,8 ± 0,5	0,106 ± 0,019	0,085 ± 0,005	0,069 ± 0,02	97 ± 11
	5	8,3 ± 0,7	0,107 ± 0,01	0,134 ± 0,013	0,048 ± 0,009	119 ± 5
	10	7,4 ± 0,4	0,084 ± 0,011	0,128 ± 0,014	0,051 ± 0,01	110 ± 5
Sol B	0	6,7 ± 0,3	0,071 ± 0,006	0,049 ± 0,004	0,017 ± 0,001	69 ± 2
Exp.2	0,5	6,9 ± 0,3	0,062 ± 0,004	0,062 ± 0,007	0,015 ± 0,001	70 ± 5
	5	7 ± 0,2	0,059 ± 0,002	0,075 ± 0,005	0,018 ± 0,001	76 ± 3

Tableau 66 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les parties racinaires de *N. caerulea* produites à 9 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd / mmol kg ⁻¹	Cu / mmol kg ⁻¹	Ni / mmol kg ⁻¹	Pb / mmol kg ⁻¹	Zn / mmol kg ⁻¹
Sol A	0	3,5 ± 1,6	0,66 ± 0,17	0,14 ± 0,04	1,6 ± 0,15	49,5 ± 9,6
Exp.1	0,5	6,9 ± 0,3	0,89 ± 0,06	0,14 ± 0,01	2,03 ± 0,03	59,4 ± 4,9
	5	5,3 ± 0,7	0,83 ± 0,1	0,19 ± 0,01	1,08 ± 0,02	42,3 ± 4,5
Sol B	0	3,8 ± 0,5	0,34 ± 0,14	0,1 ± 0,03	0,51 ± 0,23	26,5 ± 6,7
Exp.1	0,5	3,8 ± 0,6	0,33 ± 0,12	0,09 ± 0,01	0,62 ± 0,26	32,1 ± 9
	1	4 ± 2	0,29 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,84 ± 0,17	25,6 ± 3,6
	5	2,8 ± 0,5	0,71 ± 0,23	0,14 ± 0,02	0,64 ± 0,1	20,2 ± 3,2
	10	2,5 ± 0	0,95 ± 0,22	0,15 ± 0	0,68 ± 0,01	25,7 ± 3,7
Sol B	0	7,7 ± 0,3	0,57 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,82 ± 0,03	36,9 ± 3
Exp.2	0,5	7,2 ± 0,4	0,54 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,8 ± 0,01	32,4 ± 1,5
	5	6,5 ± 0,3	0,45 ± 0,02	0,1 ± 0	0,73 ± 0,03	38,4 ± 2,6

Tableau 67 : Variation suivant la dose de biochar des FT de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn à la récolte de *N. caeruleus* à 9 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd /-	Cu /-	Ni /-	Pb /-	Zn /-
Sol A	0	3,67 ± 0,75	0,218 ± 0,058	0,945 ± 0,32	0,094 ± 0,015	3,29 ± 0,66
Exp.1	0,5	1,44 ± 0,13	0,175 ± 0,024	0,69 ± 0,137	0,119 ± 0,003	2,24 ± 0,34
	5	2,83 ± 0,12	0,144 ± 0,033	0,219 ± 0,01	0,069 ± 0,018	2,66 ± 0,33
Sol B	0	1,92 ± 0,02	0,214 ± 0,046	0,587 ± 0,216	0,072 ± 0,009	4,35 ± 0,23
Exp.1	0,5	2,6 ± n,a	0,279 ± n,a	1,268 ± n,a	0,044 ± n,a	5,02 ± n,a
	1	2,82 ± 1,57	0,345 ± 0,077	1,032 ± 0,03	0,064 ± 0,022	3,79 ± 0,21
	5	3,34 ± 0,66	0,16 ± 0,059	1,074 ± 0,192	0,084 ± 0,024	6,38 ± 1,03
	10	2,9 ± 0,14	0,105 ± 0,023	0,849 ± 0,107	0,075 ± 0,015	4,6 ± 0,72
Sol B	0	0,87 ± 0,03	0,125 ± 0,008	0,538 ± 0,016	0,02 ± 0,001	1,95 ± 0,14
Exp.2	0,5	0,97 ± 0,06	0,114 ± 0,005	0,675 ± 0,033	0,018 ± 0,001	2,17 ± 0,15
	5	1,14 ± 0,05	0,126 ± 0,004	0,805 ± 0,072	0,023 ± 0,001	2,13 ± 0,16

Tableau 68 : Variation suivant la dose de biochar des quantités totales de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn exportées dans les parties aériennes de *N. caeruleus* par pot, sur le sol A et le sol B dans les deux expériences, exprimées en µmol ou relativement à la quantité totale initialement présente dans le sol. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar / %	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
		/ µmol	/ %								
Soil A	0	11,3	9	0,16	0,01	0,14	0,05	0,18	0	187	0,48
Exp. 1	0,5	10,8	8,7	0,16	0,01	0,1	0,03	0,27	0,01	138	0,36
	5	14,1	11,9	0,1	0,01	0,04	0,01	0,07	0	102	0,28
Soil B	0	7,4	5,6	0,13	0,02	0,101	0,05	0,06	0	104	0,61
Exp. 1	0,5	5,4	4,1	0,08	0,01	0,065	0,03	0,03	0	69	0,41
	1	6,2	4,8	0,09	0,02	0,069	0,03	0,06	0	78	0,47
	5	9,1	7,2	0,13	0,02	0,146	0,07	0,05	0	129	0,81
	10	4,9	4,1	0,05	0,01	0,086	0,04	0,03	0	73	0,48
Soil B	0	2,6	7,8	0,03	0,02	0,018	0,03	0,01	0	27	0,65
Exp. 2	0,5	2,6	8	0,02	0,02	0,024	0,04	0,01	0	27	0,64
	5	3,2	10,2	0,03	0,02	0,035	0,07	0,01	0	35	0,86

Tableau 69 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties aériennes de *L. perenne* produites à 6 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Ca / mmol kg ⁻¹	K / mmol kg ⁻¹	Mg / mmol kg ⁻¹	Na / mmol kg ⁻¹	P / mmol kg ⁻¹
Sol A <i>Exp.1</i>	0	264 \pm 11	446 \pm 41	81 \pm 6	42 \pm 2	50 \pm 6
	0,5	153 \pm 4	496 \pm 15	59 \pm 2	23 \pm 1	58 \pm 2
	5	139 \pm 3	555 \pm 22	73 \pm 2	16 \pm 1	41 \pm 2
Sol B <i>Exp.1</i>	0	189 \pm 8	705 \pm 14	71 \pm 3	24 \pm 2	133 \pm 4
	0,5	196 \pm 9	664 \pm 21	71 \pm 5	19 \pm 3	123 \pm 12
	1	176 \pm 3	662 \pm 25	69 \pm 3	16 \pm 1	122 \pm 7
	5	149 \pm 7	658 \pm 39	68 \pm 5	14 \pm 2	104 \pm 13
	10	124 \pm 2	605 \pm 18	68 \pm 2	12 \pm 1	91 \pm 4

Tableau 70 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties aériennes de *L. perenne* produites à 12 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Ca / mmol kg ⁻¹	K / mmol kg ⁻¹	Mg / mmol kg ⁻¹	Na / mmol kg ⁻¹	P / mmol kg ⁻¹
Sol A <i>Exp.1</i>	0	323 \pm 27	410 \pm 48	97 \pm 8	84 \pm 10	53 \pm 4
	0,5	117 \pm 5	305 \pm 12	49 \pm 2	29 \pm 3	59 \pm 4
	5	124 \pm 3	308 \pm 6	51 \pm 1	25 \pm 3	55 \pm 4
Sol B <i>Exp.1</i>	0	156 \pm 2	378 \pm 12	69 \pm 1	16 \pm 1	80 \pm 2
	0,5	153 \pm 5	373 \pm 22	72 \pm 1	14 \pm 1	75 \pm 6
	1	151 \pm 4	375 \pm 8	72 \pm 1	13 \pm 1	73 \pm 1
	5	136 \pm 1	401 \pm 14	70 \pm 1	15 \pm 1	68 \pm 3
	10	121 \pm 3	395 \pm 8	71 \pm 1	14 \pm 1	62 \pm 2

Tableau 71 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties racinaires de *L. perenne* produites à 12 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Ca / mmol kg ⁻¹	K / mmol kg ⁻¹	Mg / mmol kg ⁻¹	Na / mmol kg ⁻¹	P / mmol kg ⁻¹
Sol A <i>Exp.1</i>	0	158 \pm 12	137 \pm 5	36 \pm 3	55 \pm 4	76 \pm 1
	0,5	97 \pm 1	275 \pm 8	29 \pm 0	40 \pm 2	71 \pm 4
	5	87 \pm 2	411 \pm 15	31 \pm 1	37 \pm 4	56 \pm 1
Sol B <i>Exp.1</i>	0	129 \pm 4	224 \pm 8	26 \pm 1	27 \pm 2	77 \pm 3
	0,5	129 \pm 7	216 \pm 9	22 \pm 2	29 \pm 2	74 \pm 4
	1	136 \pm 4	207 \pm 5	22 \pm 1	24 \pm 4	70 \pm 2
	5	110 \pm 3	223 \pm 12	18 \pm 1	26 \pm 4	64 \pm 4
	10	96 \pm 6	214 \pm 6	16 \pm 1	23 \pm 2	55 \pm 1

Tableau 72 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties aériennes de *N. caerulea* produites à 9 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Ca / mmol kg ⁻¹	K / mmol kg ⁻¹	Mg / mmol kg ⁻¹	Na / mmol kg ⁻¹	P / mmol kg ⁻¹
Sol A <i>Exp.1</i>	0	238 \pm 11	1544 \pm 49	118 \pm 3	4,2 \pm 0,5	125 \pm 3
	0,5	140 \pm 17	1300 \pm 152	81 \pm 13	3,4 \pm 0,6	128 \pm 9
	5	184 \pm 15	1351 \pm 126	99 \pm 8	2,7 \pm 0,5	118 \pm 7
Sol B <i>Exp.1</i>	0	278 \pm 12	1237 \pm 215	103 \pm 3	2,7 \pm 0,2	149 \pm 5
	0,5	286 \pm 98	1434 \pm 380	101 \pm 41	4 \pm 0,6	136 \pm 23
	1	340 \pm 65	1593 \pm 270	108 \pm 16	4 \pm 0,7	151 \pm 19
	5	306 \pm 19	1348 \pm 118	118 \pm 7	3,1 \pm 0,5	134 \pm 7
	10	268 \pm 17	1180 \pm 121	111 \pm 11	2,9 \pm 0,6	129 \pm 7
Sol B <i>Exp.2</i>	0	239 \pm 11	699 \pm 63	77 \pm 4	5,1 \pm 0,7	119 \pm 7
	0,5	218 \pm 13	567 \pm 25	73 \pm 5	3,6 \pm 0,4	103 \pm 8
	5	212 \pm 6	515 \pm 9	71 \pm 2	3,2 \pm 0,2	97 \pm 4

Tableau 73 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg, Na et P dans les parties racinaires de *N. caerulea* produites à 9 semaines, sur le sol A et le sol B. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Ca / mmol kg ⁻¹	K / mmol kg ⁻¹	Mg / mmol kg ⁻¹	Na / mmol kg ⁻¹	P / mmol kg ⁻¹
Sol A <i>Exp.1</i>	0	66 \pm 7	431 \pm 20	34 \pm 1	35 \pm 10	108 \pm 3
	0,5	77 \pm 4	472 \pm 30	49 \pm 6	25 \pm 7	135 \pm 5
	5	106 \pm 6	510 \pm 29	45 \pm 2	44 \pm 8	138 \pm 6
Sol B <i>Exp.1</i>	0	161 \pm 15	494 \pm 48	46 \pm 6	15 \pm 4	137 \pm 25
	0,5	168 \pm 13	516 \pm 152	49 \pm 11	13 \pm 5	114 \pm 10
	1	161 \pm 26	408 \pm 11	42 \pm 4	22 \pm 9	125 \pm 1
	5	157 \pm 16	317 \pm 51	33 \pm 4	44 \pm 6	105 \pm 15
	10	176 \pm 3	371 \pm 41	38 \pm 2	52 \pm 3	124 \pm 13
Sol B <i>Exp.2</i>	0	200 \pm 5	324 \pm 16	38 \pm 1	13 \pm 2	148 \pm 5
	0,5	192 \pm 2	392 \pm 14	42 \pm 1	12 \pm 1	153 \pm 6
	5	190 \pm 4	351 \pm 16	47 \pm 3	12 \pm 0	145 \pm 2

Tableau 74 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Ca, K, Mg et Na et P dans les solutions du sol A et du sol B après 3 semaines d'incubation. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Ca / mmol L ⁻¹	K / mmol L ⁻¹	Mg / mmol L ⁻¹	Na / mmol L ⁻¹
Sol A	0	9,3 \pm 0,3	0,95 \pm 0,02	2,03 \pm 0,07	1,32 \pm 0,06
Exp.1	0,5	6,3 \pm 0,3	1,14 \pm 0,04	1,44 \pm 0,07	1,44 \pm 0,05
	5	4,2 \pm 0,5	1,47 \pm 0,09	0,91 \pm 0,11	1,19 \pm 0,07
Sol B	0	12,4 \pm 0,5	1,34 \pm 0,05	0,69 \pm 0,03	1,05 \pm 0,06
Exp.1	0,5	11 \pm 0,2	1,44 \pm 0,02	0,67 \pm 0,01	1,05 \pm 0,02
	1	10,5 \pm 0,3	1,48 \pm 0,03	0,65 \pm 0,02	1,08 \pm 0,05
	5	7 \pm 0,8	1,78 \pm 0,07	0,48 \pm 0,04	0,96 \pm 0,04
	10	3,3 \pm 0,7	1,97 \pm 0,55	0,28 \pm 0,07	0,92 \pm 0,25

Tableau 75 : Variation suivant la dose de biochar des concentrations de Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C_{org} et P dans les solutions du sol A et du sol B après 3 semaines d'incubation. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar / %	Cl ⁻ / mmol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ / mmol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ / mmol L ⁻¹	C _{org} / mmol L ⁻¹	P / mmol L ⁻¹
Sol A	0	1,39 \pm 0,12	42,6 \pm 1,7	2,21 \pm 0,08	91 \pm 7	0,003 \pm 0,000
Exp.1	0,5	1,68 \pm 0,07	17,8 \pm 1	2,05 \pm 0,09	117 \pm 11	0,005 \pm 0,000
	5	1,36 \pm 0,13	8,3 \pm 1,2	2,02 \pm 0,16	31 \pm 3	0,000 \pm 0,000
Sol B	0	2,07 \pm 0,1	9,5 \pm 0,7	6,18 \pm 0,21	112 \pm 8	0,02 \pm 0,001
Exp.1	0,5	2,24 \pm 0,13	7,2 \pm 0,3	6,15 \pm 0,09	112 \pm 7	0,021 \pm 0,001
	1	2,24 \pm 0,15	6,5 \pm 0,4	6,38 \pm 0,22	97 \pm 10	0,02 \pm 0,001
	5	1,79 \pm 0,13	3,3 \pm 0,8	4,71 \pm 0,42	74 \pm 9	0,015 \pm 0,001
	10	1,84 \pm 0,25	1,2 \pm 0,2	2,9 \pm 0,1	93 \pm 30	0,012 \pm 0,001

Tableau 76 : Résultat (*p values*) de l'ANOVA à trois facteurs (dose de biochar, type de sol et modalité de couvert) sur le pH des sols et les métaux extractibles dans l'expérience 1

	pH	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Dose	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Sol	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Plante	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Dose x Sol	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Dose x Plante	<0,001	<0,001	<0,001	0,17	<0,001	0,27
Sol x Plante	0,15	<0,001	<0,001	0,40	<0,001	0,23
Dose x Sol x Plante	<0,001	<0,001	<0,001	0,06	<0,001	0,05

Tableau 77 : Variations suivant la dose de biochar du potentiel électrique ψ et de l'activité de Cd et Zn à la membrane plasmique ($[Cd]_{\text{Membr.}}$ et $[Zn]_{\text{Membr.}}$) calculés par le programme SGCS (Kopittke *et al.* 2014) sur la base des mesures des concentrations dans la solution du sol ($[Cd]_{\text{sol.}}$ et $[Zn]_{\text{sol.}}$), pour le sol A et le sol B. Le bilan ionique des charges en solution n'est pas respecté dans le cas du sol A avec 0% et 0,5% de biochar.

	Biochar / %	ψ / mV	$[Cd]_{\text{sol.}}$ / μM	$[Zn]_{\text{sol.}}$ / μM	$[Cd]_{\text{Membr.}}$ / μM	$[Zn]_{\text{Membr.}}$ / μM
Soil A <i>Exp.1</i>	0	0	9,2	3001	3,9	1339
	0.5	0	4,4	1269	2,0	635
	5	-16,2	1,2	262	2,0	499
Soil B <i>Exp.1</i>	0	-10	0,3	4,7	0,2	4,3
	0.5	-11,3	0,2	3,6	0,2	3,7
	1	-11,9	0,2	3,9	0,1	4,1
	5	-16,1	0,1	2,6	0,1	4,1
	10	-24,1	0,0	3,4	0,1	11,0

7 Annexes du Chapitre C-2

7.1 Résultats complémentaires : essais en mini-rhizotrons

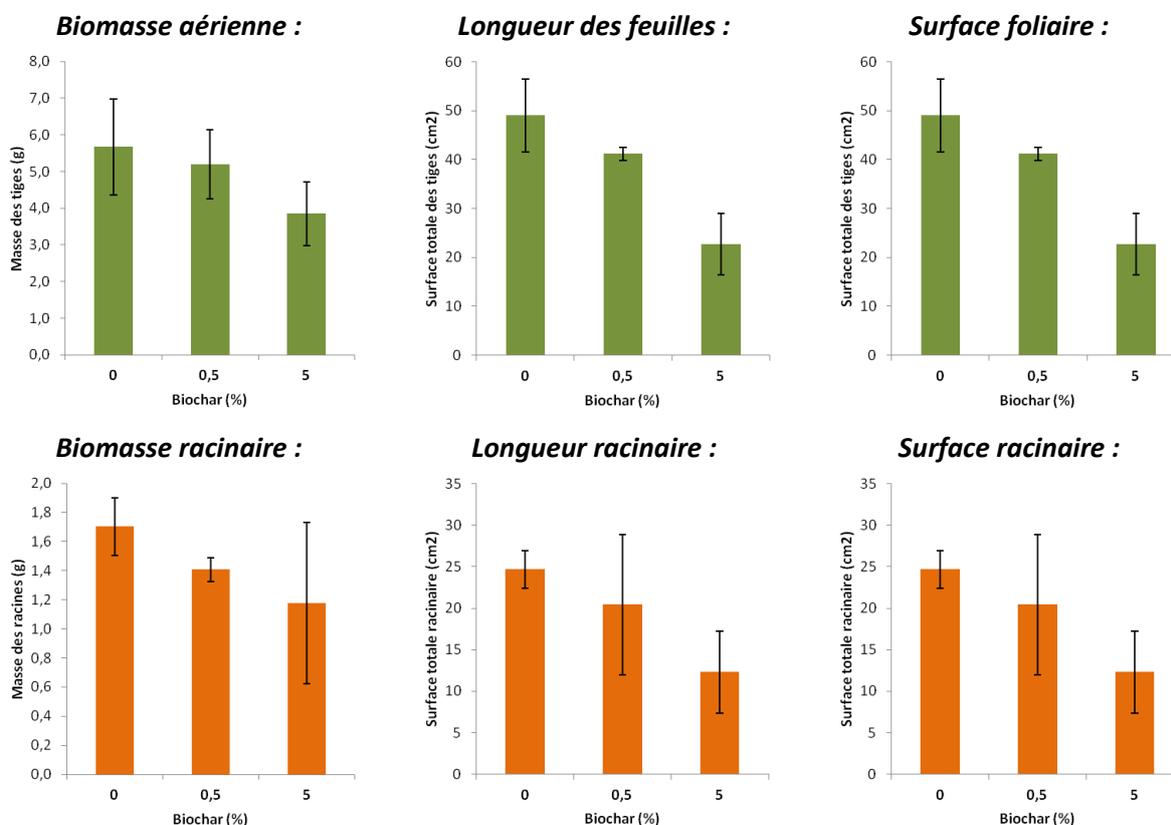


Figure 132 : Production de biomasse, de longueur et de surface foliaire et racinaire de *L. perenne* en fonction du taux d'amendement sur un profil de sol B comprenant 3 bandes homogènes avec 0 %, 0,5 % ou 5 % de biochar 1, avec 3 individus par bande. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type entre les deux réplicats.

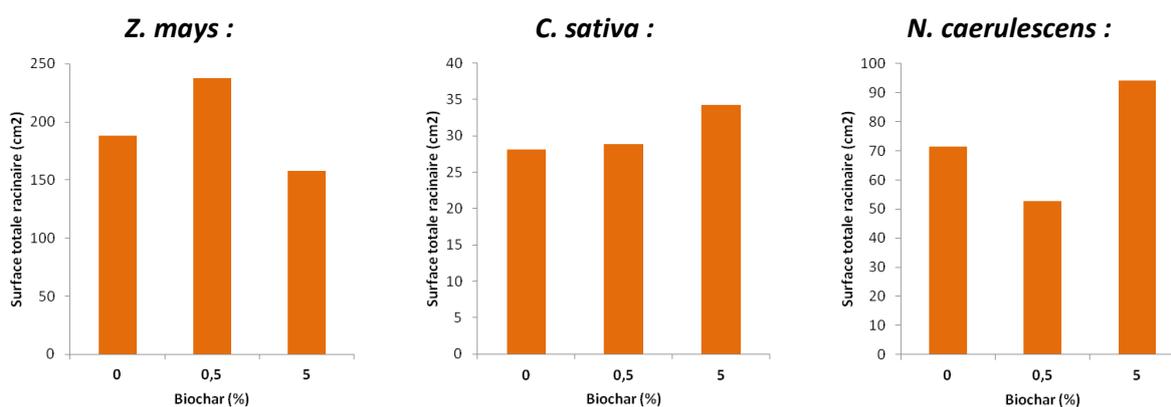


Figure 133 : Surface racinaire de *Z. mays*, *C. sativa* et *N. caerulea* en fonction du taux d'amendement sur un profil de sol B comprenant 3 bandes homogènes avec 0 %, 0,5 % ou 5 % de biochar 1, avec 3 individus par bande. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type entre les deux réplicats.

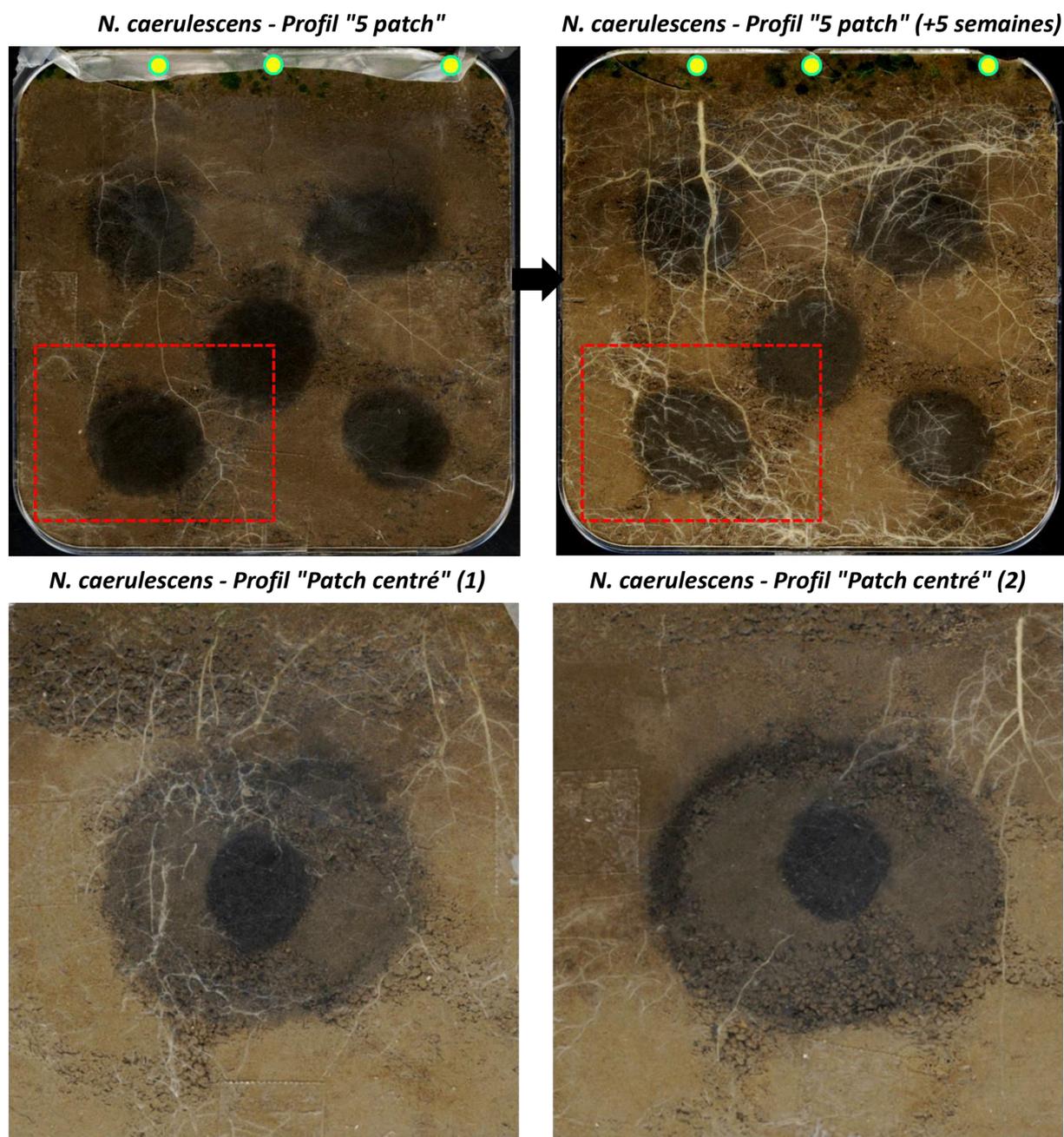


Figure 134 : Photographies des profils hétérogènes de sol B dans les mini-rhizotrons, avec racines visibles de *N. caerulescens*. En haut à gauche, les racines évitent le patch à 5%, mais s'y développent préférentiellement ensuite (à droite). En bas : les racines se développent préférentiellement dans la couronne de 5 % de biochar à gauche mais pas à droite.

7.2 Résultats complémentaires : essais en rhizotrons

Les données complètes synthétisées par moyenne des essais de croissance en rhizotrons sont données dans les tableaux suivants.

Tableau 78 : Paramètres de croissance mesuré sur les différentes modalités de sol et de profils des rhizotrons. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

Plante	Sol	Profil	Biochar /%	$m_{aérien}$	$m_{racinaire}$	$S_{racinaire}$	pH
				/ mg	/ mg	/ cm ²	/ -
<i>Z. mays</i>	A	D	0	210 ± 28	135 ± 7	75 ± 2	5,94 ± 0,02
			5	282 ± 5	143 ± 23	147 ± 37	6,64 ± 0,03
	B	D	0	400 ± 73	131 ± 11	169 ± 3	7,81 ± 0,03
			5	368 ± 65	186 ± 52	179 ± 40	7,92 ± 0,02
<i>L. perenne</i>	A	D	0	194 ± 57	76 ± 19	54 ± 13	6,04 ± 0,03
			5	530 ± 30	94 ± 57	104 ± 4	6,69 ± 0,03
	B	D	0	453 ± 392	85 ± 56	321 ± 76	7,92 ± 0,02
			5	1205 ± 105	132 ± 99	413 ± 99	8 ± 0,02
		H	0	883 ± 308	197 ± 84	214 ± 103	7,77 ± 0,03
			5	1564 ± 257	704 ± 170	1059 ± 257	7,92 ± 0,01
<i>N. caerulea</i>	A	D	0	996 ± 200	85 ± 56	192 ± 59	6,12 ± 0,04
			5	841 ± 75	132 ± 99	408 ± 95	6,73 ± 0,05
	B	D	0	299 ± 127	76 ± 19	69 ± 22	7,84 ± 0,03
			5	169 ± 24	94 ± 57	81 ± 9	7,94 ± 0,03
		H	0	1216 ± 281	147 ± 24	237 ± 33	7,8 ± 0,01
			5	1381 ± 270	249 ± 69	828 ± 273	7,97 ± 0,02

Tableau 79 : Concentrations dans les parties aériennes des plantes cultivées en rhizotrons. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

Plante	Sol	Profil	Biochar /%	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn
				/ mmol kg ⁻¹								
<i>Z. mays</i>	A	D	0	0,31 ± 0,05	0,01 ± 0	214 ± 27	0,1 ± 0,01	0,26 ± 0,03	1,53 ± 0,05	700 ± 197	127 ± 4	0,71 ± 0,15
			5	0,19 ± 0,06	0 ± 0	252 ± 15	0,11 ± 0,04	0,23 ± 0,05	1,29 ± 0,04	720 ± 118	135 ± 14	0,78 ± 0,28
	B	D	0	0,38 ± 0,05	0,01 ± 0	259 ± 6	0,05 ± 0	0,25 ± 0,01	1,61 ± 0,07	1100 ± 41	110 ± 8	1,81 ± 0
			5	0,31 ± 0,21	0,01 ± 0	236 ± 12	0,04 ± 0	0,23 ± 0,01	1,53 ± 0,23	1037 ± 71	103 ± 6	1,66 ± 0,05
<i>L. perenne</i>	A	D	0	15 ± 11,69	0,01 ± 0,01	252 ± 17	0,21 ± 0,04	0,28 ± 0,08	11,59 ± 8,51	860 ± 91	103 ± 2	0,74 ± 0,4
			5	2,82 ± 0,22	0,01 ± 0	298 ± 5	0,13 ± 0	0,2 ± 0,03	2,77 ± 0,25	860 ± 16	147 ± 1	0,29 ± 0,03
	B	D	0	1,25 ± 0,28	0,02 ± 0	240 ± 46	0,03 ± 0,01	0,3 ± 0,06	2,11 ± 0,21	1042 ± 291	201 ± 46	2,09 ± 0,03
			5	0,78 ± 0,24	0,02 ± 0	145 ± 20	0,02 ± 0	0,23 ± 0	1,31 ± 0,19	741 ± 2	141 ± 14	2,03 ± 0,24
	H	D	0	1,05 ± 0,42	0,02 ± 0	262 ± 11	0,05 ± 0,01	0,3 ± 0,01	1,5 ± 0,36	799 ± 64	173 ± 8	1,68 ± 0,04
			5	0,82 ± 0,37	0,02 ± 0	153 ± 6	0,01 ± 0	0,26 ± 0,01	1,32 ± 0,29	650 ± 16	145 ± 9	2,55 ± 0,17
<i>N. caerulea</i>	A	D	0	1,61 ± 0,01	0 ± 0	323 ± 23	12,12 ± 0,54	0,15 ± 0,01	2,03 ± 0,06	905 ± 23	140 ± 4	1,27 ± 0,14
			5	1,08 ± 0,18	0 ± 0	361 ± 4	12,39 ± 0,65	0,16 ± 0	1,71 ± 0,17	812 ± 29	132 ± 5	1,69 ± 0,06
	B	D	0	0,11 ± 0,08	0 ± 0	599 ± 29	8,39 ± 1,13	0,13 ± 0	1,37 ± 0,32	1107 ± 161	175 ± 18	1,2 ± 0,12
			5	0,28 ± 0,18	0,01 ± 0	624 ± 33	8,51 ± 0,17	0,15 ± 0	1,35 ± 0,23	1340 ± 23	178 ± 18	1,56 ± 0,12
	H	D	0	0,26 ± 0,09	0 ± 0	482 ± 60	8,38 ± 0,78	0,15 ± 0,01	1,34 ± 0,24	787 ± 15	128 ± 7	1,47 ± 0,06
			5	0,43 ± 0,08	0,01 ± 0	328 ± 24	11,17 ± 0,22	0,09 ± 0,01	1,03 ± 0,1	685 ± 62	115 ± 8	1,19 ± 0,1
				Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Zn	
Plante	Sol	Profil	Biochar /%	/ mmol kg ⁻¹								
<i>Z. mays</i>	A	D	0	6 ± 2	0,02 ± 0	126 ± 19	0,03 ± 0	132 ± 26	0 ± 0	4,07 ± 1,91	36,5 ± 0,4	
			5	9 ± 4	0,02 ± 0,01	108 ± 10	0,03 ± 0,01	128 ± 18	0 ± 0	4,46 ± 0,16	36,3 ± 6,8	
	B	D	0	3 ± 0	0,01 ± 0	176 ± 19	0,03 ± 0	140 ± 4	0 ± 0	2,47 ± 0,16	6 ± 0,1	
			5	3 ± 0	0,01 ± 0	164 ± 14	0,03 ± 0	117 ± 0	0 ± 0	3,81 ± 1,36	5,4 ± 0	
<i>L. perenne</i>	A	D	0	50 ± 4	0,08 ± 0,02	64 ± 10	0,24 ± 0,17	201 ± 33	0 ± 0	10,2 ± 5,66	53 ± 10,7	
			5	46 ± 10	0,07 ± 0	62 ± 3	0,06 ± 0	247 ± 6	0 ± 0	1,2 ± 0,04	38,3 ± 0,2	
	B	D	0	32 ± 15	0,04 ± 0	178 ± 10	0,08 ± 0,02	218 ± 47	0 ± 0	11,22 ± 10,26	7,6 ± 1,8	
			5	18 ± 5	0,03 ± 0	174 ± 9	0,06 ± 0	144 ± 6	0 ± 0	1,24 ± 0,04	5,6 ± 0,4	
	H	D	0	19 ± 2	0,04 ± 0	184 ± 9	0,07 ± 0,01	184 ± 8	0 ± 0	1,64 ± 0,48	6,7 ± 0,3	
			5	14 ± 2	0,03 ± 0	154 ± 8	0,05 ± 0	122 ± 13	0 ± 0	1,72 ± 0,38	6,5 ± 0,2	
<i>N. caerulea</i>	A	D	0	7 ± 1	0,06 ± 0	145 ± 13	0,11 ± 0,02	331 ± 38	0 ± 0	5,15 ± 0,63	183,9 ± 4,9	
			5	6 ± 0	0,06 ± 0	140 ± 0	0,12 ± 0	317 ± 19	0 ± 0	4,79 ± 0,42	214,3 ± 5,9	
	B	D	0	11 ± 3	0,06 ± 0,01	142 ± 2	0,03 ± 0,01	353 ± 1	0 ± 0	3,07 ± 0,03	99,9 ± 27,1	
			5	13 ± 1	0,06 ± 0,01	147 ± 13	0,04 ± 0,01	385 ± 3	0 ± 0	4,06 ± 0,69	97,4 ± 0,9	
	H	D	0	8 ± 1	0,07 ± 0,02	150 ± 6	0,03 ± 0	290 ± 27	0 ± 0	2,49 ± 0,14	103,5 ± 15,2	
			5	5 ± 1	0,11 ± 0,01	118 ± 6	0,05 ± 0	234 ± 25	0 ± 0	2,84 ± 0,44	152,1 ± 9,2	

Tableau 80 : Concentrations dans les parties racinaires des plantes cultivées en rhizotrons. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

Plante	Sol	Profil	Biochar /%	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	
				/ mmol kg ⁻¹									
<i>Z. mays</i>	A	D	0	65 ± 24,01	0,17 ± 0,07	137 ± 26	0,43 ± 0,04	1,86 ± 0,16	49,26 ± 20,6	356 ± 17	96 ± 2	1,17 ± 0,39	
			5	73 ± 5,88	0,06 ± 0	212 ± 25	0,76 ± 0,07	3,52 ± 0,3	53,82 ± 7	338 ± 4	188 ± 6	0,83 ± 0,09	
	B	D	0	70 ± 0,33	0,24 ± 0,02	371 ± 44	0,49 ± 0,01	2,09 ± 0,05	51,59 ± 2,64	455 ± 16	132 ± 7	2,11 ± 0,11	
			5	56 ± 6,34	0,24 ± 0,02	333 ± 17	0,36 ± 0,01	1,48 ± 0,13	41,41 ± 5,27	522 ± 29	135 ± 2	2,21 ± 0,03	
<i>L. perenne</i>	A	D	0	48 ± 10,37	0,02 ± 0	74 ± 7	2,22 ± 0,17	7,68 ± 1,51	36,07 ± 9,75	148 ± 22	28 ± 2	0,68 ± 0,18	
			5	32 ± 3,6	0,02 ± 0	70 ± 6	1,51 ± 0,04	2,3 ± 0,08	20,3 ± 3,07	156 ± 18	28 ± 2	0,41 ± 0,04	
	B	D	0	27 ± 2,82	0,03 ± 0	147 ± 17	0,36 ± 0,06	1,06 ± 0,13	18,55 ± 1,47	249 ± 24	21 ± 0	1,28 ± 0,25	
			5	29 ± 0,05	0,03 ± 0	153 ± 7	0,38 ± 0,03	1,17 ± 0,23	19,45 ± 0,35	271 ± 3	22 ± 0	1,24 ± 0,21	
	H	D	0	24 ± 1,39	0,04 ± 0,01	190 ± 10	0,62 ± 0,09	1,39 ± 0,18	15,76 ± 1,05	168 ± 27	23 ± 1	1,04 ± 0,08	
			5	30 ± 2,35	0,03 ± 0	159 ± 6	0,28 ± 0,01	0,72 ± 0,04	20,2 ± 1,45	211 ± 24	22 ± 1	1,49 ± 0,04	
		H	D	0	16 ± 0,28	0,01 ± 0	72 ± 1	4,33 ± 0,42	0,6 ± 0,05	10,81 ± 0,24	507 ± 37	41 ± 1	0,49 ± 0,02
				5	20 ± 0,06	0,02 ± 0	101 ± 3	3,64 ± 0,18	0,48 ± 0,01	13,73 ± 0,08	455 ± 6	46 ± 2	0,43 ± 0,01
<i>N. caerulea</i>	A	D	0	16 ± 0,28	0,01 ± 0	72 ± 1	4,33 ± 0,42	0,6 ± 0,05	10,81 ± 0,24	507 ± 37	41 ± 1	0,49 ± 0,02	
			5	20 ± 0,06	0,02 ± 0	101 ± 3	3,64 ± 0,18	0,48 ± 0,01	13,73 ± 0,08	455 ± 6	46 ± 2	0,43 ± 0,01	
	B	D	0	36 ± 7,22	0,03 ± 0	178 ± 3	2,62 ± 0,48	2 ± 1,3	24,71 ± 3,34	473 ± 82	42 ± 4	0,73 ± 0,07	
			5	27 ± 5,82	0,02 ± 0,01	177 ± 2	2,28 ± 0,34	0,64 ± 0,16	19,16 ± 1,96	462 ± 17	45 ± 1	0,6 ± 0,08	
H	D	0	22 ± 5,21	0,03 ± 0	165 ± 5	4,41 ± 1,05	0,53 ± 0,06	15,51 ± 3,54	450 ± 47	40 ± 2	0,67 ± 0,04		
		5	15 ± 2,45	0,03 ± 0	183 ± 7	3,74 ± 0,31	0,36 ± 0,06	11,21 ± 1,68	391 ± 24	44 ± 4	0,54 ± 0,08		
				Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Zn		
Plante	Sol	Profil	Biochar /%	/ mmol kg ⁻¹									
<i>Z. mays</i>	A	D	0	96 ± 7	0,49 ± 0,11	70 ± 6	1,21 ± 0,4	109 ± 21	0,05 ± 0,04	20 ± 2,72	84,3 ± 3,5		
			5	172 ± 4	0,43 ± 0,07	71 ± 3	0,97 ± 0,06	173 ± 10	0,01 ± 0	28 ± 0,92	109,2 ± 12,5		
	B	D	0	71 ± 15	0,43 ± 0,02	81 ± 10	1,41 ± 0,09	152 ± 1	0,02 ± 0	31 ± 5,31	29,7 ± 4,2		
			5	65 ± 0	0,35 ± 0,03	80 ± 14	1,14 ± 0,09	155 ± 9	0,02 ± 0	28 ± 1,96	22,6 ± 1,1		
<i>L. perenne</i>	A	D	0	81 ± 45	1,27 ± 1,03	58 ± 1	2,97 ± 0,11	115 ± 7	0,04 ± 0,01	91 ± 13,29	157,6 ± 3,4		
			5	23 ± 2	0,14 ± 0,01	51 ± 2	1,38 ± 0,08	78 ± 0	0,01 ± 0	34 ± 9,03	104,9 ± 4		
	B	D	0	20 ± 1	0,1 ± 0,01	82 ± 3	1,3 ± 0,25	53 ± 3	0,02 ± 0	19 ± 2,48	17,4 ± 1,5		
			5	24 ± 3	0,12 ± 0,01	87 ± 0	1,3 ± 0,11	57 ± 0	0,02 ± 0	22 ± 0,71	18,5 ± 0,5		
	H	D	0	19 ± 5	0,12 ± 0,01	80 ± 6	1,19 ± 0,08	68 ± 4	0,02 ± 0	28 ± 7,45	19,7 ± 2,1		
			5	15 ± 1	0,08 ± 0	75 ± 5	1,24 ± 0,05	46 ± 2	0,02 ± 0	25 ± 2,53	16,3 ± 0,2		
		H	D	0	12 ± 1	0,09 ± 0	168 ± 10	2,41 ± 0,09	398 ± 5	0 ± 0	25 ± 0,72	86,8 ± 4,9	
				5	20 ± 2	0,08 ± 0,01	156 ± 5	1,81 ± 0	299 ± 2	0 ± 0	26 ± 0,2	80,1 ± 3,9	
<i>N. caerulea</i>	A	D	0	12 ± 1	0,09 ± 0	168 ± 10	2,41 ± 0,09	398 ± 5	0 ± 0	25 ± 0,72	86,8 ± 4,9		
			5	20 ± 2	0,08 ± 0,01	156 ± 5	1,81 ± 0	299 ± 2	0 ± 0	26 ± 0,2	80,1 ± 3,9		
	B	D	0	27 ± 2	0,15 ± 0,01	158 ± 28	1,44 ± 0,2	299 ± 64	0,05 ± 0,01	68 ± 28,44	33,3 ± 3,9		
			5	32 ± 2	0,15 ± 0	177 ± 3	1,11 ± 0,09	277 ± 28	0,03 ± 0	60 ± 10,96	30,4 ± 4		
H	D	0	10 ± 2	0,08 ± 0,01	182 ± 13	1,02 ± 0,1	338 ± 21	0,02 ± 0	26 ± 4,77	33,9 ± 1,6			
		5	9 ± 2	0,08 ± 0,02	146 ± 11	0,8 ± 0,09	244 ± 10	0,02 ± 0	23 ± 2,91	30,6 ± 4,3			

Tableau 81 : Elements extractibles au CaCl₂ 0,01 M des sols récupérés dans les rhizotrons. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

Plante	Sol	Profil	Biochar /%	CO	Cl	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	
				/ μmol kg ⁻¹									
Z. mays	A	D	0	13606 ± 258	-91 ± 17	63 ± 1,9	2,3 ± 0,1	465,9 ± 2,5	50,7 ± 1	9,3 ± 0,2	34767 ± 385	46121 ± 409	
			5	8358 ± 265	58 ± 32	0,2 ± 0,1	1,6 ± 0,1	272,3 ± 4,7	25 ± 3,8	1,5 ± 0,1	42177 ± 1244	49794 ± 592	
	B	D	0	10153 ± 313	996 ± 53	0 ± 0	19,5 ± 0,6	21,8 ± 0,3	27,5 ± 1	1,6 ± 0,1	27714 ± 1643	14729 ± 104	
			5	7608 ± 282	1401 ± 100	0 ± 0	19,4 ± 0,6	15 ± 0,2	12,4 ± 0,9	0,5 ± 0,1	36499 ± 1207	16908 ± 103	
L. perenne	A	D	0	10060 ± 214	55 ± 48	49,5 ± 2,5	2,1 ± 0,1	437,8 ± 6	120,6 ± 31,7	8,7 ± 0,7	33875 ± 742	46404 ± 408	
			5	6833 ± 233	265 ± 41	0,8 ± 0,3	1,4 ± 0,1	270,4 ± 9,5	104,6 ± 35,8	2 ± 0,4	40473 ± 1763	49588 ± 318	
	B	D	0	8305 ± 505	1393 ± 72	0 ± 0	18,7 ± 0,4	18,7 ± 0,5	34,4 ± 4	1,3 ± 0,2	28160 ± 1227	14223 ± 256	
			5	6121 ± 338	1853 ± 107	0,2 ± 0,2	18,3 ± 0,5	13,9 ± 0,4	17,2 ± 1,2	0,4 ± 0,1	33402 ± 1319	15979 ± 197	
	H	D	0	9330 ± 545	1137 ± 63	1 ± 0,5	20,3 ± 0,3	18,9 ± 0,8	33,8 ± 2,1	1,5 ± 0,2	22600 ± 924	13317 ± 266	
			5	6094 ± 272	1801 ± 70	0,6 ± 0,3	18,8 ± 0,2	13,6 ± 0,2	15,4 ± 0,9	0,2 ± 0,1	41422 ± 380	15876 ± 111	
	N. caerulea	A	D	0	10846 ± 453	-97 ± 25	59,3 ± 3,9	1,8 ± 0,2	415,4 ± 4,7	46,4 ± 1,8	10 ± 0,8	27477 ± 705	45607 ± 728
				5	7387 ± 485	112 ± 25	0 ± 0	1,3 ± 0,2	220,5 ± 8,2	20,8 ± 2	2,6 ± 0,4	34226 ± 967	49156 ± 962
B		D	0	8554 ± 253	1219 ± 81	0 ± 0	21,4 ± 0,6	19,9 ± 0,6	25,9 ± 0,7	1,5 ± 0,1	32516 ± 671	14860 ± 81	
			5	6432 ± 177	1649 ± 120	0 ± 0	20,4 ± 0,8	13,4 ± 0,4	10,8 ± 0,7	0,1 ± 0	39389 ± 803	16766 ± 151	
H		D	0	10265 ± 264	1052 ± 70	2,3 ± 0,5	19,9 ± 0,3	17,4 ± 0,6	30,9 ± 1,2	1,4 ± 0,1	22485 ± 511	13431 ± 94	
			5	7701 ± 188	1560 ± 101	3,5 ± 0,9	19,3 ± 0,5	11,2 ± 0,3	12,3 ± 0,3	0,2 ± 0,1	39627 ± 629	15967 ± 155	
				Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	Zn		
Plante		Sol	Profil	Biochar /%	/ μmol kg ⁻¹								
Z. mays	A	D	0	1433 ± 144	7321 ± 307	97,4 ± 0,6	377 ± 3	71,5 ± 1,4	2,3 ± 0,2	10000 ± 263	72571 ± 751		
			5	580 ± 42	7999 ± 596	42,6 ± 1,1	251 ± 4	16,8 ± 0,3	2,3 ± 0,3	9972 ± 296	28804 ± 939		
	B	D	0	188 ± 11	2983 ± 182	12,2 ± 1,5	1452 ± 44	3,4 ± 0,1	25,2 ± 1,5	12941 ± 291	326 ± 16		
			5	174 ± 9	3115 ± 147	9,8 ± 1,7	1365 ± 29	2 ± 0,1	26,4 ± 1,7	12838 ± 304	205 ± 20		
L. perenne	A	D	0	828 ± 57	7766 ± 630	93,3 ± 1,3	313 ± 6	62,8 ± 2,1	2 ± 0,2	9490 ± 249	65287 ± 1193		
			5	393 ± 13	8439 ± 436	45,5 ± 1,4	210 ± 5	15,9 ± 0,7	2,7 ± 0,3	10422 ± 176	28968 ± 1607		
	B	D	0	106 ± 6	3649 ± 353	17,4 ± 6,6	1236 ± 35	3,1 ± 0,1	29,3 ± 1,4	12774 ± 265	280 ± 22		
			5	111 ± 4	3511 ± 332	10,4 ± 3	1194 ± 38	1,8 ± 0,1	27,3 ± 1,2	12454 ± 235	182 ± 17		
	H	D	0	114 ± 8	2959 ± 219	20,5 ± 4,4	1378 ± 23	3,4 ± 0,1	32 ± 1,1	13943 ± 167	257 ± 15		
			5	128 ± 3	4030 ± 193	10,2 ± 1,2	1219 ± 10	1,7 ± 0,1	30,6 ± 0,8	13112 ± 125	173 ± 10		
	N. caerulea	A	D	0	1033 ± 111	7844 ± 762	95,8 ± 0,9	285 ± 6	66,8 ± 1,7	1,7 ± 0,4	9308 ± 309	68641 ± 877	
				5	521 ± 25	9308 ± 1280	43,3 ± 1,4	206 ± 7	17,1 ± 0,5	2,2 ± 0,2	9442 ± 173	28821 ± 921	
B		D	0	121 ± 8	3351 ± 188	11,6 ± 1,7	1536 ± 33	3,2 ± 0,1	30,7 ± 1,7	13565 ± 332	289 ± 15		
			5	128 ± 9	3617 ± 234	9,8 ± 2	1374 ± 38	1,9 ± 0	27,3 ± 1,7	12971 ± 293	176 ± 12		
H		D	0	148 ± 9	2622 ± 193	13,9 ± 1,5	1463 ± 22	3,4 ± 0,1	30,7 ± 1,5	13668 ± 222	285 ± 12		
			5	151 ± 4	3526 ± 167	7,1 ± 0,8	1343 ± 21	1,8 ± 0,1	30,3 ± 1,3	13389 ± 264	194 ± 23		

8 Annexes du Chapitre C-3

8.1 Propriétés du sol témoin Lufa 2.2

Les données indiquées dans le tableau suivant ont été tirées d'autres travaux (Bastos *et al.* 2014).

Tableau 82 : Propriétés du sol Lufa 2.2 correspondant au sol témoin T, d'après Bastos *et al.* (2014)

Mesure	Valeur	Unité
pH (CaCl ₂)	5,5	-
Argile (< 2 µm)	6,6	%
Limons (2/50 µm)	12,1	%
Sables (50/2000 µm)	81,3	%
C _{org}	1,93	%
CEC	10	cmol+ kg ⁻¹
Cd	0,14	mg kg ⁻¹
Pb	16,00	mg kg ⁻¹
Cr	8,83	mg kg ⁻¹
Cu	1,53	mg kg ⁻¹
Ni	2,45	mg kg ⁻¹
Zn	17,20	mg kg ⁻¹
As	0,01	mg kg ⁻¹

8.2 Résultats complémentaires

Les résultats complémentaires des essais de génotoxicité présentés au **Chapitre C-3** sont présentés dans les tableaux ci-après.

Tableau 83 : Paramètres de croissance de *V. faba* après 7 j d'exposition en fonction des différents substrats d'exposition testés. BC : biochar pur ; T : sol témoin ; A25 : A mélangé à 25 % dans T ; A50 : A mélangé à 50% avec T. m_{tiges} : masse des tiges ; $m_{racines}$: masse des racines secondaires ; $L_{racines}$: Longueur des racines secondaires ; $D_{racines}$: Diamètre moyen des racines secondaires ; Ratio A/R : ratio des biomasses aériennes et racinaires ; IM : Indice mitotique ; Mcn : Fréquence de micronoyaux. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

	Biochar	m_{tiges}	$m_{racines}$	$L_{racines}$	$D_{racines}$	$S_{racines}$	Ratio A/R	IM	Mcn
Substrat principal	/ %	/ mg	/ mg	/ cm	/ mm	/ cm²	/ -	/ 1000	/ 1000
BC	100	15 \pm 2	22 \pm 1	42 \pm 1	1,11 \pm 0,01	15 \pm 1	0,78 \pm 0,08	77,50 \pm 3,08	0,17 \pm 0,17
T	0	41 \pm 7	39 \pm 2	74 \pm 3	1,08 \pm 0,03	25 \pm 1	1,10 \pm 0,15	88,50 \pm 2,31	0,33 \pm 0,21
T	5	54 \pm 8	50 \pm 2	97 \pm 2	1,08 \pm 0,01	33 \pm 1	1,02 \pm 0,07	91,17 \pm 3,43	0,50 \pm 0,22
B	0	55 \pm 5	51 \pm 3	80 \pm 2	1,14 \pm 0,01	29 \pm 1	1,13 \pm 0,08	80,17 \pm 4,63	3,50 \pm 0,43
B	5	50 \pm 2	53 \pm 6	81 \pm 8	1,15 \pm 0,01	29 \pm 3	1,06 \pm 0,12	86,50 \pm 3,70	0,67 \pm 0,33
A25	0	60 \pm 2	37 \pm 3	61 \pm 9	1,09 \pm 0,03	21 \pm 3	1,58 \pm 0,11	57,00 \pm 3,34	6,67 \pm 0,71
A25	5	52 \pm 7	50 \pm 5	89 \pm 8	1,16 \pm 0,01	32 \pm 2	1,08 \pm 0,07	79,33 \pm 3,44	1,67 \pm 0,21
A50	0	40 \pm 6	22 \pm 3	38 \pm 7	1,04 \pm 0,02	12 \pm 2	1,90 \pm 0,06	36,83 \pm 3,58	10,67 \pm 1,33
A50	5	59 \pm 6	49 \pm 5	82 \pm 6	1,12 \pm 0,01	29 \pm 2	1,26 \pm 0,18	73,50 \pm 3,00	3,67 \pm 0,42

Tableau 84 : Concentrations élémentaires dans les racines secondaires de *V. faba* après 7 j d'exposition en fonction des différents substrats d'exposition testés. BC : biochar pur ; T : sol témoin ; A25 : A mélangé à 25 % dans T ; A50 : A mélangé à 50% avec T. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Substrat principal	/ %	/ mmol kg⁻¹								
BC	100	3 ± 0	0,01 ± 0,00	69 ± 3	0,00 ± 0,00	0,32 ± 0,02	3,40 ± 0,19	798 ± 58	46,86 ± 1,95	1,24 ± 0,11
T	0	13 ± 1	0,01 ± 0,00	69 ± 4	0,00 ± 0,00	0,40 ± 0,01	6,96 ± 0,18	639 ± 26	44,08 ± 0,60	4,98 ± 2,17
T	5	16 ± 2	0,01 ± 0,00	72 ± 2	0,00 ± 0,00	0,34 ± 0,01	7,36 ± 1,10	831 ± 46	70,51 ± 4,19	1,83 ± 0,11
B	0	22 ± 3	0,07 ± 0,01	96 ± 1	0,12 ± 0,01	0,45 ± 0,04	17,90 ± 2,48	816 ± 56	61,68 ± 1,92	2,15 ± 0,20
B	5	17 ± 3	0,06 ± 0,00	86 ± 2	0,09 ± 0,00	0,39 ± 0,01	14,30 ± 2,27	788 ± 10	39,02 ± 0,18	1,65 ± 0,16
A25	0	17 ± 5	0,02 ± 0,00	62 ± 2	0,08 ± 0,01	0,50 ± 0,03	11,00 ± 2,59	758 ± 6	38,15 ± 1,43	1,67 ± 0,11
A25	5	25 ± 5	0,02 ± 0,00	75 ± 2	0,09 ± 0,01	0,44 ± 0,01	15,86 ± 3,10	815 ± 21	38,63 ± 0,38	2,76 ± 0,31
A50	0	15 ± 1	0,03 ± 0,00	58 ± 1	0,16 ± 0,01	0,70 ± 0,02	10,53 ± 0,77	785 ± 31	36,85 ± 2,71	1,40 ± 0,03
A50	5	31 ± 7	0,03 ± 0,00	71 ± 1	0,13 ± 0,01	0,49 ± 0,02	20,97 ± 5,01	792 ± 15	32,46 ± 0,12	1,74 ± 0,26

	Biochar	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Zn
Substrat principal	/ %	/ mmol kg⁻¹							
BC	100	85 ± 10	0,12 ± 0,01	240,51 ± 3,61	0,02 ± 0,00	86,80 ± 3,02	0,00 ± 0,00	5,01 ± 0,35	1,49 ± 0,09
T	0	151 ± 14	0,17 ± 0,01	294,26 ± 7,74	0,07 ± 0,04	132,58 ± 7,04	0,00 ± 0,00	11,31 ± 0,67	1,55 ± 0,10
T	5	145,94 ± 4,28	0,14 ± 0,01	288,62 ± 5,08	0,02 ± 0,00	123,83 ± 2,44	0,00 ± 0,00	13,25 ± 1,97	1,19 ± 0,02
B	0	100,66 ± 3,65	0,14 ± 0,02	276,07 ± 18,08	0,86 ± 0,06	120,62 ± 2,07	0,01 ± 0,00	24,58 ± 3,44	5,99 ± 0,50
B	5	92,76 ± 5,47	0,16 ± 0,01	281,57 ± 3,62	0,82 ± 0,07	122,50 ± 2,91	0,01 ± 0,00	21,87 ± 1,95	5,05 ± 0,25
A25	0	165,86 ± 9,09	0,17 ± 0,02	295,03 ± 3,59	0,54 ± 0,05	144,73 ± 6,04	0,00 ± 0,00	17,76 ± 3,79	22,90 ± 3,05
A25	5	160,82 ± 4,29	0,17 ± 0,01	279,63 ± 10,57	0,46 ± 0,05	136,43 ± 7,21	0,00 ± 0,00	22,73 ± 2,74	11,29 ± 0,23
A50	0	171,61 ± 3,30	0,21 ± 0,02	302,14 ± 0,90	1,16 ± 0,12	161,96 ± 11,13	0,00 ± 0,00	20,63 ± 0,97	46,86 ± 0,99
A50	5	167,36 ± 3,13	0,16 ± 0,03	253,74 ± 0,59	0,96 ± 0,08	139,41 ± 6,73	0,01 ± 0,00	28,17 ± 2,18	21,09 ± 0,73

Tableau 85 : pH et quantités d'éléments extractibles dans les substrats après 7 j d'exposition de *V. faba*. BC : biochar pur ; T : sol témoin ; A25 : A mélangé à 25 % dans T ; A50 : A mélangé à 50% avec T. Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

	Biochar	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg
Substrat principal	/ %	/ $\mu\text{mol kg}^{-1}$							
BC	100	9,57 ± 0,05	194 ± 6	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	494629 ± 1023	64074 ± 337
T	0	5,88 ± 0,04	454 ± 46	1,20 ± 0,40	1,30 ± 0,06	3,46 ± 0,18	66,37 ± 2,28	4442 ± 136	11996 ± 70
T	5	7,37 ± 0,01	24 ± 1	1,25 ± 0,09	0,09 ± 0,00	1,47 ± 0,05	18,28 ± 0,10	18783 ± 1657	21407 ± 99
B	0	7,90 ± 0,01	0 ± 0	16,42 ± 0,63	19,54 ± 0,21	30,39 ± 1,02	3,29 ± 0,06	30290 ± 520	14606 ± 122
B	5	8,06 ± 0,06	0 ± 0	15,26 ± 0,49	14,35 ± 0,55	17,48 ± 1,58	2,45 ± 0,22	49105 ± 1581	17364 ± 100
A25	0	5,89 ± 0,07	238 ± 31	1,51 ± 0,22	109,99 ± 4,67	22,57 ± 0,34	35,07 ± 1,26	11307 ± 316	21857 ± 302
A25	5	6,94 ± 0,02	13 ± 2	0,89 ± 0,19	39,41 ± 1,62	10,92 ± 0,37	13,80 ± 0,18	26633 ± 257	23384 ± 495
A50	0	5,92 ± 0,07	135 ± 15	1,16 ± 0,19	238,17 ± 6,59	32,28 ± 0,55	19,65 ± 1,05	18348 ± 110	30198 ± 168
A50	5	6,70 ± 0,04	7 ± 1	1,38 ± 0,18	112,37 ± 4,76	15,85 ± 0,97	7,29 ± 0,32	33819 ± 712	31073 ± 270

	Biochar	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	Zn
Substrat principal	/ %	/ $\mu\text{mol kg}^{-1}$							
BC	100	236 ± 16	15414 ± 38	0,45 ± 0,15	391 ± 34	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	2793 ± 71	31 ± 20
T	0	2298 ± 115	2607 ± 91	10,11 ± 0,35	291 ± 12	0,00 ± 0,00	0,19 ± 0,10	966 ± 38	125 ± 51
T	5	282 ± 41	2798 ± 131	1,76 ± 0,06	245 ± 12	0,00 ± 0,00	0,25 ± 0,21	1656 ± 69	15 ± 8
B	0	193 ± 8	2945 ± 98	9,26 ± 0,20	1251 ± 31	3,06 ± 0,06	27,98 ± 0,59	11624 ± 193	274 ± 19
B	5	170 ± 13	3905 ± 49	6,36 ± 0,75	1136 ± 25	1,64 ± 0,05	24,36 ± 1,81	10535 ± 399	176 ± 14
A25	0	3529 ± 89	3723 ± 132	40,49 ± 2,27	337 ± 6	16,23 ± 1,10	0,33 ± 0,33	3448 ± 27	17294 ± 1198
A25	5	1170 ± 206	4300 ± 88	9,94 ± 0,20	192 ± 11	2,11 ± 0,19	1,72 ± 0,26	4050 ± 105	2777 ± 194
A50	0	3264 ± 99	4709 ± 225	87,11 ± 6,18	325 ± 7	39,33 ± 3,34	2,35 ± 0,43	5482 ± 128	37824 ± 1841
A50	5	894 ± 81	4671 ± 114	26,12 ± 1,22	217 ± 7	7,29 ± 0,49	0,82 ± 0,42	4902 ± 149	11244 ± 845

9 Annexes du Chapitre C-4

9.1 Prélèvement *in situ* des colonnes lysimétriques



Figure 135 : Photographies du prélèvement *in situ* des colonnes de sol C et des profils ainsi formés

9.2 Résultats complémentaires du Chapitre C-4

Les données expérimentales complémentaires du Chapitre C-4 figurent dans les pages suivantes.

Tableau 86 : Concentrations en métaux dans les parties aériennes de *N. caerulea* et des adventices à la récolte de juillet et d'octobre 2013 (en mmol kg⁻¹). Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

Plante	Récolte	Lysimètre	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
<i>N. caerulea</i>	Juillet	Témoin	2,9 ± 0,3	0,01 ± 0	372 ± 27	31,2 ± 2,6	0,013 ± 0,001	0,01 ± 0,003	0,123 ± 0,007	3,21 ± 0,21
		Amendé	2,6 ± 0,2	0,01 ± 0	428 ± 33	27,9 ± 1,3	0,014 ± 0,001	0,008 ± 0	0,162 ± 0,019	2,95 ± 0,25
	Octobre	Témoin	5,3 ± 0,8	0,01 ± 0	399 ± 8	27,2 ± 0,5	0,017 ± 0,001	0,017 ± 0,003	0,112 ± 0,011	5,76 ± 0,85
		Amendé	1,9 ± 0,3	0,01 ± 0	418 ± 9	27,4 ± 0,7	0,015 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,102 ± 0,002	2,11 ± 0,23
Adventices	Octobre	Témoin	4,4 ± 0,1	0,02 ± 0	433 ± 2	0,9 ± 0	0,007 ± 0,001	0,017 ± 0	0,253 ± 0,001	4,69 ± 0,32
		Amendé	4 ± 0,3	0,02 ± 0	389 ± 30	0,6 ± 0	0,005 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,211 ± 0,019	3,63 ± 0,29

Plante	Récolte	Lysimètre	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S
<i>N. caerulea</i>	Juillet	Témoin	1329 ± 29	114 ± 8	1,35 ± 0,1	4,3 ± 0,3	0,15 ± 0,01	132 ± 3	0,095 ± 0,005	261 ± 27
		Amendé	1489 ± 71	116 ± 6	1,85 ± 0,11	5,2 ± 0,2	0,16 ± 0,02	139 ± 4	0,101 ± 0,004	266 ± 22
	Octobre	Témoin	885 ± 22	75 ± 2	1,44 ± 0,07	3,5 ± 0,4	0,82 ± 0,03	98 ± 3	0,16 ± 0,013	201 ± 4
		Amendé	873 ± 10	70 ± 3	1,8 ± 0,05	2,7 ± 0,2	0,43 ± 0,04	87 ± 3	0,116 ± 0,004	186 ± 5
Adventices	Octobre	Témoin	686 ± 4	84 ± 0	1,21 ± 0	323 ± 2	0,04 ± 0	151 ± 1	0,088 ± 0,003	241 ± 0
		Amendé	758 ± 71	94 ± 8	1,13 ± 0,1	153 ± 12	0,02 ± 0	144 ± 11	0,108 ± 0,007	166 ± 13

Plante	Récolte	Lysimètre	Sb	Si	Zn
<i>N. caerulea</i>	Juillet	Témoin	0 ± 0	3,31 ± 0,48	128 ± 8
		Amendé	0 ± 0	3,06 ± 0,55	140 ± 5
	Octobre	Témoin	0 ± 0	2,81 ± 0,78	199 ± 5
		Amendé	0 ± 0	3,13 ± 0,66	215 ± 6
Adventices	Octobre	Témoin	0 ± 0	2,75 ± 0,66	6,9 ± 0
		Amendé	0,01 ± 0	1,32 ± 0,03	6,4 ± 0,4

Tableau 87 : Concentrations en métaux dans les parties racinaires de *N. caeruleus* à la récolte de juillet et d'octobre 2013 (en mmol kg⁻¹). Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne ± Erreur standard.

Plante	Récolte	Lysimètre	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
<i>N. caeruleus</i>	Juillet	Témoin	4,5 ± 0,1	0,02 ± 0	164 ± 11	24,4 ± 2,6	0,003 ± 0,001	0,012 ± 0	0,205 ± 0,01	3,96 ± 0,11
		Amendé	3,5 ± 0,2	0,02 ± 0	148 ± 10	16,7 ± 5,7	0,002 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,215 ± 0,022	3,05 ± 0,15
	Octobre	Témoin	9,7 ± 2,9	0,02 ± 0	172 ± 11	11,4 ± 1,4	0,006 ± 0,001	0,023 ± 0,002	0,551 ± 0,127	8,79 ± 2,76
		Amendé	8,4 ± 0,9	0,02 ± 0	184 ± 5	9,3 ± 1,1	0,006 ± 0	0,024 ± 0,002	0,653 ± 0,171	7,23 ± 0,67

Plante	Récolte	Lysimètre	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S
<i>N. caeruleus</i>	Juillet	Témoin	595 ± 32	90 ± 4	0,44 ± 0,05	68,5 ± 16,9	0,05 ± 0	297 ± 25	0,39 ± 0,025	381 ± 12
		Amendé	648 ± 13	92 ± 3	0,46 ± 0,03	60,5 ± 9,8	0,04 ± 0,01	333 ± 22	0,427 ± 0,036	401 ± 9
	Octobre	Témoin	311 ± 55	72 ± 16	0,53 ± 0,03	12,2 ± 5,9	0,09 ± 0,02	183 ± 24	1,082 ± 0,116	187 ± 27
		Amendé	256 ± 15	65 ± 4	0,53 ± 0,04	23,9 ± 20,5	0,06 ± 0	160 ± 12	1,062 ± 0,037	154 ± 11

Plante	Récolte	Lysimètre	Sb	Si	Zn
<i>N. caeruleus</i>	Juillet	Témoin	0,01 ± 0	6,81 ± 0,47	18 ± 1
		Amendé	0,01 ± 0	5,46 ± 0,2	22 ± 1
	Octobre	Témoin	0,03 ± 0	3,62 ± 0,41	44 ± 9
		Amendé	0,03 ± 0	3,48 ± 0,96	39 ± 3

Tableau 88 : Concentrations d'éléments extractibles au CaCl₂ 0,01M dans les sols des lysimètres après culture (en $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Les résultats sont donnés sous la forme de Moyenne \pm Erreur standard.

Lysimètre	C _{org}	C _{inorg}	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg
Témoin	861 \pm 102	216 \pm 24	0 \pm 0	11,4 \pm 1	9,8 \pm 1,8	0,3 \pm 0,1	23,3 \pm 2,6	1,5 \pm 0,4	14435 \pm 1139	14912 \pm 285
Amendé	651 \pm 64	173 \pm 30	0 \pm 0	12 \pm 0,2	8,5 \pm 0,3	0,2 \pm 0,2	19,1 \pm 5,9	0,8 \pm 0,5	28887 \pm 809	17655 \pm 194

Lysimètre	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	Si	V	Zn
Témoin	210 \pm 27	5645 \pm 1233	6,5 \pm 0,8	1165 \pm 113	2,2 \pm 0,4	12,5 \pm 0,4	0,475 \pm 0,395	9423 \pm 143	7,1 \pm 0,3	290 \pm 44
Amendé	153 \pm 5	4625 \pm 66	5,5 \pm 1,4	1106 \pm 48	2,1 \pm 0,5	12,6 \pm 0,1	0,222 \pm 0,131	9215 \pm 82	7,1 \pm 0,3	259 \pm 16

Mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante-biochar

Les biochars sont au cœur de la lutte contre les changements globaux. Ils constituent aussi un enjeu pour la gestion durable des sols contaminés. Ces travaux ont été conduits afin de mieux comprendre les effets du biochar sur la mobilité des métaux dans les sols et leur transfert vers les plantes. Une série d'expériences de complexité croissante ont été conduites, impliquant un biochar obtenu par pyrolyse de bois à 450 °C, et deux sols, l'un acide et l'autre alcalin, contaminés par Cd, Pb et Zn suite à l'activité d'une fonderie. Une gamme d'espèces végétales aux réponses contrastées vis-à-vis des métaux a été testée. Des essais de sorption en batch et de lixiviation en colonnes couplés à une caractérisation microscopique et spectroscopique du biochar ont été réalisés, ainsi que des expériences de croissance végétale en vases de végétation, en rhizotrons et en lysimètres. Les résultats démontrent que les phases minérales carbonatées du biochar jouent un rôle prépondérant dans l'immobilisation des métaux. Elles interviennent dans la sorption directe des métaux à la surface du biochar par co-précipitation. Leur dissolution contribue également à l'augmentation du pH du sol, conduisant à une rétention accrue des métaux à la surface des particules du sol. Le biochar modifie le transfert des métaux vers la plante en diminuant la disponibilité des métaux, mais également en diminuant la mobilité de cations majeurs et en modifiant la surface racinaire développée par la plante. Une diminution du transfert du métal vers les parties aériennes de la plante a généralement été observée avec *Lolium perenne* ou *Zea mays*, alors qu'une augmentation du prélèvement de Cd et Zn par l'hyperaccumulateur *Noccaea caerulea* a été mise en évidence. En conclusion, le biochar contrôle la mobilité des métaux dans les systèmes sol-plante grâce à une série de mécanismes différents. Au plan pratique, le biochar favorise les stratégies de phytostabilisation et de phytoextraction des métaux dans les sols contaminés.

Mots-clés : biochar, métaux, sols contaminés, sorption, phytoremédiation, hyperaccumulateur

Mobility of metals in soil-plant-biochar systems

Biochars play a central part in the mitigation of global changes. They also represent a challenge for the sustainable management of contaminated soils. This work was conducted in order to better understand the effects of biochar on the mobility of metals in soils and their uptake by plants. A range of experiments was set up following a gradual increase of complexity, with a wood-derived biochar obtained by pyrolysis at 450 °C and two soils, acidic or alkaline, contaminated by Cd, Pb and Zn from smelter activity. Various plant species with contrasting response to metals were tested. Batch sorption and column leaching experiments coupled to microscopic and spectroscopic characterization of biochars were conducted, together with plant growth experiment in pots, rhizoboxes and lysimeters. Results demonstrate that biochar's carbonated mineral phases play a dominant role in the immobilization of metals. They lead to metals direct sorption on the surface of biochar by co-precipitation. Their dissolution also contributes to the increase of soil pH, leading to an increased retention of metals on soil particles. Biochar alters the transfer of metals to the plants by decreasing the availability of metals, but also by decreasing the mobility of major cations and by modifying root surface. A decrease of metal transfer to the shoots was generally observed with *Lolium perenne* or *Zea mays*, while an increase of the uptake of Cd and Zn by the hyperaccumulator *Noccaea caerulea* was evidenced. In conclusion, biochar controls the mobility of metals in soil-plant systems through a range of different mechanisms. From a practical point of view, biochar promotes both strategies of phytostabilization and phytoextraction of metals in contaminated soils.

Key-words: biochar, metals, contaminated soils, sorption, phytoremediation, hyperaccumulator