Potentiel de séquestration de carbone des biochars et hydrochars, et impact après plusieurs siècles sur le fonctionnement du sol

Christophe Naisse

▶ **To cite this version:**

Christophe Naisse. Potentiel de séquestration de carbone des biochars et hydrochars, et impact après plusieurs siècles sur le fonctionnement du sol. Sciences de la Terre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066518 . tel-01130038

HAL Id: tel-01130038

https://theses.hal.science/tel-01130038

Submitted on 11 Mar 2015

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : « Sciences de l'environnement d'Ile de France »

Par Christophe NAISSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences du sol et de l'environnement

Potentiel de séquestration de carbone des biochars et hydrochars, et impact après plusieurs siècles sur le fonctionnement du sol

Directrice de recherche : Cornelia Rumpel

Soutenue le : 24 Juin 2014

Devant la commission d'examen formée de :

M. Luc ABBADIE	Professeur, IEES Paris, Université Paris VI	Président du Jury
Mme. Cornelia RUMPEL	Directrice de Recherche, IEES Paris, CNRS	Directrice de thèse
M. Christopher CARCAILLET	Directeur d'Etudes, EPHE, Université Montpellier 2	Rapporteur
M. Bruno MARY	Directeur de Recherche, AgroImpact, INRA Laon	Rapporteur
M. Sébastien FONTAINE	Chargé de Recherche, UREP, INRA Clermont-Ferrand	Examinateur

A mon frère

Remerciement

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de l'équipe MOS du laboratoire Bioemco à Grignon, désormais Institut d'écologie et des sciences de l'environnement de Paris (iEES Paris). Ils ont été financés intégralement par le programme européen EUROCHAR (WP7).

Je remercie tout d'abord Cornelia Rumpel qui a encadrée cette thèse. Merci pour la confiance qu'elle m'a accordée en me confiant la réalisation de ces travaux, et pour la liberté qu'elle m'a donnée tout au long de ce projet. Merci pour les discussions scientifiques, les encouragements et le temps consacré durant ces trois années.

Je tiens à remercier Cyril Girardin et Andréa Rigaud pour leur aide et leur forte implication dans la réalisation de ce projet.

Un grand merci à Katja Wiedner pour nos précieuses collaborations, et à Bruno Glaser de l'université de l'Université Martin Luther en Allemagne qui inspira fortement le deuxième chapitre de ce doctorat.

Merci à Bernard Davasse et Didier Galop de l'OHM Haut Vicdessos pour leur expertise des charbonnières des Pyrénées.

Egalement merci à Alain Plante de l'Université de Pennsylvanie au Etats Unis et Clément Peltre pour leur collaboration, ainsi que Pierre Barré et Jean-Noël Rouzaud de l'ENS.

Je remercie les personnes qui ont participé aux deux comités de pilotage de ma thèse : Marie Alexis, Sabine Houot, Samuel Abiven, Sébastien Barot, Cyril Girardin, et Bertrand Guenet.

Je remercie chaleureusement les membres de l'ex team MOS : Valérie, Naoise, Sabrina, Daniel, Claire, Cyril, Marie-France, Audrey, Alexandra et Romain. Egalement à Gérard avec qui j'ai partagé fort sympathiquement un bureau durant la majeure partie de ces travaux.

Merci à Thierry, Philippe, Patricia, et Céline de l'ex team Transfert de Grignon, pour l'ambiance chaleureuse et familiale qui fait la vie de labo.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Abad Chabbi, qui me permit de réaliser mes premiers travaux dans l'équipe MOS sur l'ORE de Lusignan, avant mes travaux de doctorat.

Sommaire

Introduction générale **2**
Objectifs de la thèse 5
Synthèse bibliographique **7**
Les biochars dans l'ancienne agriculture européenne 8
Techniques de conversion thermique de la biomasse 11
Facteurs déterminants les propriétés physicochimiques, et la stabilité des biochars et hydrochars 20
Modifications physicochimiques de biologiques des sols 25
Chapitre 1 : Stabilité chimique des biochars et hydrochars **28**
Introduction 29
Matériels et méthodes 31
Résultats et discussion 35
Conclusion 44
Chapitre 2: Potentiel de séquestration de carbone d'un amendement de biochar et hydrochar – Effet de l'altération physique **47**
Introduction 48
Matériels et méthodes 49
Résultats 54
Discussion 60
Conclusion 66
Chapitre 3: Impact d'un amendement de biochar après plusieurs siècles sur le fonctionnement des sols **68**
Introduction 70
Matériels et méthodes 72
Résultats 77
Discussion 85
Conclusion 91
Conclusion générale **94**
Bibliographies **100**
Liste des figures **115**
Liste des tableaux **118**
Résumé **119**
Abstract **120**

Introduction générale

La matière organique des sols constitue le plus grand réservoir de carbone organique de la biosphère avec 615 GT de carbone dans les premiers 20 centimètres (Jobbágy et Jackson, 2000), et est responsable d'une grande part de la fertilité des sols (Schlesinger, W., 1984 ; Lal, R., 2006). Plusieurs études ont montré une diminution de la teneur en carbone des sols opérée au cours des dernières décennies, d'une part due au changement d'usage des sols et d'autre part due aux modifications climatiques (réchauffement global, sécheresse). Celle-ci a été démontrée par des études de terrains à grande échelle, au niveau de pays tels l'Angleterre et le Pays de Galles (Bellamy et al., 2005), ou encore sur de grandes zones climatiques comme les zones montagnardes françaises (Saby et al., 2008) ou bien de façon plus localisée mais répétée dans les pays nordiques (Gronlund et al., 2008 ; Heikkinen et al., 2013). A l'échelle globale, une solution inspirée des techniques agronomiques des civilisations précolombiennes en Amazonie (*Terra preta*), consistant à amender les sols avec des matériaux enrichis en carbone (biochar), est envisagée à l'échelle mondiale, pour séquestrer massivement du carbone, tout en permettant d'accroître durablement la fertilité des agrosystèmes.

Le 'biochar' correspond au produit de la transformation thermique en condition limitée en oxygène (pyrolyse ou carbonisation) de biomasse végétale ou animale, ayant pour objectif d'amender le sol. La littérature agronomique française des 17^{e} et 18^{e} siècles distingue principalement le 'charbon végétal' obtenu à partir de végétaux au sens large, du 'charbon animal' ou 'noir animal' produit à partir de matières animales azotées, mais le terme 'charbon' ne comprend pas la destination agronomique du 'biochar'. Les techniques de transformation thermique de la biomasse pouvant générer des produits aux caractéristiques très différentes, il convient de distinguer le biochar produit à haute température, constitué exclusivement de carbone aromatique avec un pH basique, de l'hydrochar produit à basse température et haute pression en milieu liquide (carbonisation hydrothermale), chimiquement très complexe et au pH acide.

Les incubations de sols en milieu contrôlé sont la méthode de référence permettant de suivre la dégradation d'un substrat dans le sol. Néanmoins, cette méthode sont coûteuses tant en temps qu'en investissements, et nécessitent l'élaboration de critères d'évaluations physico-chimiques permettant de statuer rapidement sur la stabilité des biochars et hydrochars en condition environnementale. En 2002, les travaux de Baldock et Smernik ont établi que des matériaux enrichis en carbone aromatique après carbonisation étaient biologiquement plus stables que les résidus végétaux de nature cellulosique, et se caractérisaient par un plus faible rapport atomique H/C (taux de condensation du carbone).

Des méthodes basées sur des techniques telles que l'analyse thermogravimétrique (Harvey et al., 2011) présentent une bonne corrélation avec la stabilité biologique des biochars, mais également avec le rapport atomique H/C. Cependant à l'heure actuelle, ces méthodes développées uniquement à partir de biochars produits dans des conditions très spécifiques de laboratoire permettent difficilement de rendre compte des comportements de matériaux hétérogènes et chimiquement complexes, que sont les hydrochars. Toutefois, l'adaptation des méthodes chimiques destinées à isoler la fraction stable de matière organique du sol (« Black Carbon ») a été envisagée afin d'établir des méthodes permettant d'évaluer rapidement la stabilité à long terme des biochars (Cross et Sohi, 2013). La réactivité chimique de nombre de ces réactifs, visant à reproduire le vieillissement accéléré ayant lieu dans le sol, tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'hypochlorite de sodium (NaOCl), peuvent être soit trop faibles, soit fortement pH dépendants (Mikutta et al., 2005), ce qui n'est pas sans poser quelques difficultés pour évaluer la stabilité de matériaux dont le pH en fonction des conditions de production varie de pH 3 à pH 10. Ainsi, il reste à établir des méthodes utilisant des réactifs chimiques puissants et non fortement pH dépendantes, tel que l'acide dichromate ($K_2Cr_2O_7$) (Bird & Gröcke, 1997) ou l'acide chlorhydrique (HCl) (Paul et al., 1997).

Ces dernières années, de nombreuses avancées ont été apportées quant à la compréhension de l'impact d'un amendement de biochar sur la dynamique du carbone des sols, intégrant principalement la cinétique de minéralisation du biochar, et l'impact de l'apport de biochar sur la minéralisation de la matière organique du sol par rapport au sol non amendé (« priming effect ») (Zimmerman et al., 2011). La stabilité des biochars et hydrochars en condition environnementale, dépend à la fois des propriétés du sol, tant physicochimique que biologique, mais également des interactions avec les plantes, notamment via les exsudats racinaires, et le climat (lessivage par les eaux de pluies, cycle de gel et dégel, température). Les paramètres climatiques sont primordiaux, puisque pouvant survenir immédiatement après l'apport à la parcelle des biochars et hydrochars, et impacter la dynamique de minéralisation.

A long terme, les conséquences d'un amendement de biochar, sur les propriétés physicochimiques et biologiques du sol sont un champ de recherche à explorer. Aucune donnée n'a encore été établie sur l'adaptation des communautés microbiennes ayant évolué à long terme dans un environnement riche en biochar, ainsi que sur l'impact sur la pédogénèse.

Objectifs de la thèse

Objectif n°1 : Déterminer si la stabilité des biochars et hydrochars peut être évaluée par des méthodes chimiques.

1. La stabilité chimique des biochars et hydrochars a été déterminée par des méthodes d'oxydation à l'acide dichromate ($K_2Cr_2O_7$) et des hydrolyses à l'acide chlorhydrique (HCl).
2. La stabilité des biochars et hydrochars a été comparée à celle de charbons environnementaux d'âges différents (150 et 2000 ans).
3. La résistance aux différentes attaques chimiques a été comparée à la composition élémentaire, indicatrice du taux de condensation du carbone aromatique constituant les biochars et hydrochars.

Objectif n°2 : Evaluer le potentiel de séquestration de carbone d'un amendement de biochar et hydrochar au cours du temps.

1. Un dispositif expérimental a été réalisé afin de reproduire et d'évaluer les pertes en carbone des biochars et hydrochars lors des phénomènes d'érosion préférentiels de la fraction fine et soluble par les pluies, se produisant au cours de l'automne et du printemps, accentuées par les processus de dessiccation- humectation au cours de l'été, et de fractionnement lors des cycles hivernaux de gel et dégel.
2. L'impact de l'altération physique sur la stabilité biologique des biochars et hydrochars a été évalué par des incubations de sol en milieu contrôlé de biochars C4 dans des sols C3.
3. Les données isotopiques obtenues au cours des incubations de sols, ont permis de quantifier l'impact d'un amendement de biochar et hydrochar sur la dynamique de minéralisation de la matière organique native du sol (« Priming Effect »).
4. La prise en compte de l'ensemble de ces paramètres (minéralisation, Priming Effect, sensibilité à l'altération physique) a permis de déterminer le potentiel de séquestration de carbone des biochars et hydrochars.

Objectif n°3 : Evaluer après plusieurs siècles l'impact d'un amendement de biochar sur la dynamique du carbone du sol.

1. La caractérisation pédologique et physicochimique d'horizons de sol de charbonnière – site de fabrication de charbon de bois – a constitué l'occasion d'évaluer l'impact d'un amendement de biochar après plusieurs siècles en condition environnementale sur les propriétés physico-chimiques du sol.
2. Des incubations de sol d'horizon de charbonnières et de sols adjacents ont permis d'évaluer la modification du potentiel de minéralisation d'un amendement de biochar à très long terme.
3. L'ajout de biochars et de résidus végétaux enrichis en ^{13}C a permis d'évaluer la dynamique de minéralisation de nouveaux apports organiques dans des sols anciennement amendés par des charbons, mais également de suivre l'impact de ces nouveaux apports sur la dynamique de minéralisation de la matière organique native (« priming effect »).

Synthèse bibliographique

Les biochars dans l'ancienne agriculture européenne

Les traces attestant la maîtrise de la réaction de carbonisation par l'homme remontent au paléolithique, il y a plus de 30 000 ans, par l'utilisation de charbons pour la réalisation des peintures de la grotte Chauvet (Valladas et al., 2005), confectionnées exclusivement à partir d'essences de bois sélectionnées de pin (Théry-Parisot et Thébault, 2005). L'utilisation de charbon en agronomie, n'est également pas récente, et remonte aux origines de l'agriculture, commune tant aux techniques de l'ancienne agriculture européenne (Sigault, 1975), qu'à celles de civilisations de l'Amérique précolombienne (Glaser et al., 2001).

La pratique agricole de l'écobuage présente de nombreuses similitudes avec le concept de biochar moderne et est couramment décrite par les auteurs de la seconde moitié du 18^{e} siècle. Le plus ancien auteur connu rapportant cette pratique est Olivier de Serres (1600), mais c'est Duhamel de Monceau (1762) qui en fit la description la plus détaillée et illustrée (figure I-1). L'écobuage consistant en une semi combustion de la couche superficielle de l'humus des sols, des végétaux herbacés et ligneux contenus dans une parcelle à défricher, était couramment pratiqué en France au cours des XVIe et XVIIe siècles.

Duhamel de Monceau (1762) a décrit cette technique opérée sur les « terres qu'on ne laboure que tous les huit à dix ans » en cinq phases : 1°, le fauchage ainsi que le dégazonnement, c'est-à-dire le pelage de l'horizon organique de surface des sols (humus) à l'aide d'une pioche courbe dont le fer est large et mince ; 2°, le séchage des gazons dressés en faîtière ; 3°, la construction des fourreaux avec des gazons en guise de briques ; 4°, le brûlage ; et en fin 5°, l'épandage des cendres noires (biochar). Sigaut (1975) rapporte que l'ensemble des auteurs décrivant cette technique insiste sur la nécessité d'un feu lent et couvert, laissant des cendres noires ou grises plutôt que rouges et blanches. L'écobuage correspond donc à une technique de production de matériaux charbonneux, à partir de biomasse végétale non exclusivement ligneuse, avec pour objectif de fournir un amendement aux cultures, ce qui correspond à la définition moderne du biochar.

L'écobuage présentait de nombreux intérêts dans une agriculture dépourvue d'herbicides, de fongicides et d'insecticides, puisqu'elle permettait d'éliminer pendant plusieurs années les adventices et leurs graines, les insectes nuisibles et leurs larves, ainsi que les parasites cryptogamiques (Sigaut, 1975). Turbilly (1761) avait observé sur les parcelles écobuées, une meilleure germination et levée du blé, de plus forts rendements et un travail du blé plus facile. L'impact sur les caractéristiques physicochimiques des sols que pouvait

imputer les auteurs du 18e à l'écobuage, réside principalement dans la diminution de l'acidité du sol, ainsi que dans l'apport d'éléments nutritifs. Sigaut (1975) signale à ce titre que le rôle fertilisant des cendres est connu depuis Pline l'Ancien (1er siècle) et il faudra attendre près d'un siècle pour que Justus von Liebig (1840) élabore la théorie de nutrition minérale des plantes.

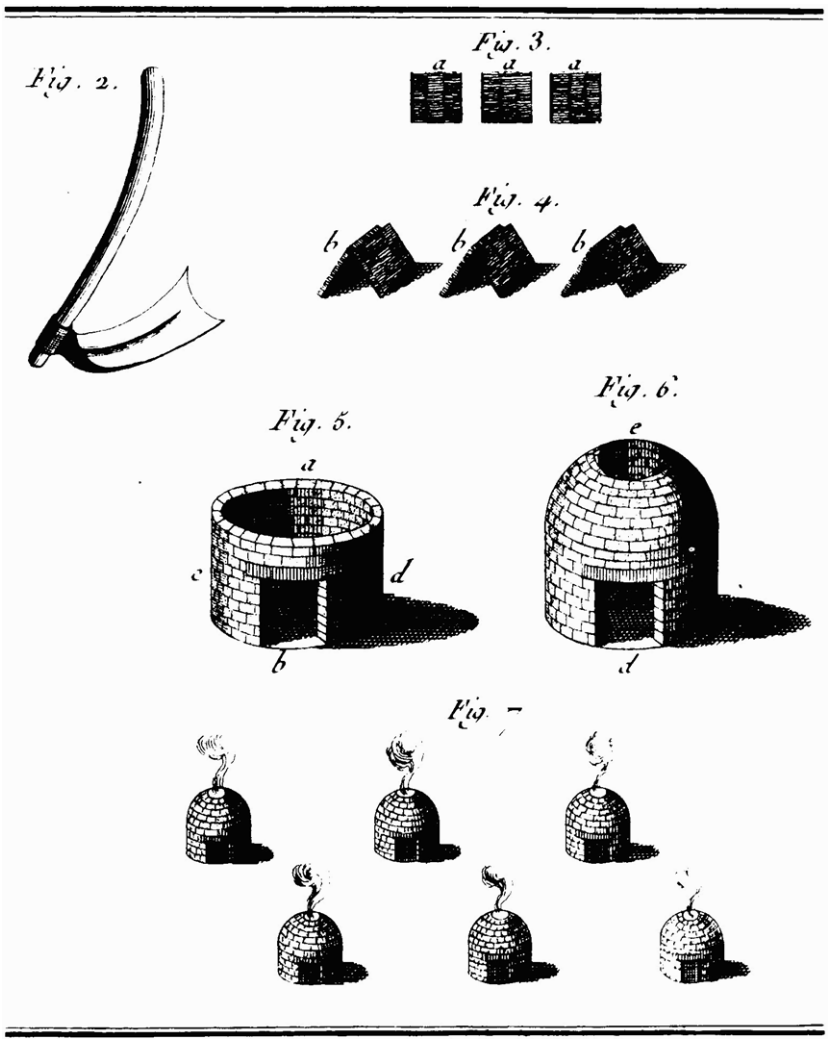


Figure I-1 Dessin illustrant l'écobuage d'après Duhamel de Monceau (1762)

Néanmoins, ces auteurs des 17e et 18e siècles ne mettaient pas directement en évidence les propriétés des charbons dans le sol, qui ont été mises en lumière au début du 19e siècle. En 1823, les observations de Batillat relatant les propriétés agronomiques des charbons végétaux, suscitèrent un vif débat auprès de la communauté agronomique. Nicolas Batillat, pharmacien et amateur de vins de Beaujolais, avait fait la relation entre la grande qualité et productivité de vignes et la couleur très noire du sol de ces parcelles. Il avait découvert, après enquête, que le propriétaire des parcelles avait réalisé un amendement de charbon cinquante ans auparavant,

conférant à ces parcelles un travail du sol bien plus facile que sur les parcelles voisines non amendées. De ces observations et à partir des connaissances sur les propriétés générales des charbons découvertes par ces contemporains, il avançait les explications suivantes sur les propriétés que présentaient les charbons comme amendement :

''1-° Le charbon, comme corps noir et non poli, absorbe plus facilement que les autres corps la lumière et le calorique. […]

2-° Le charbon est, de tous les corps, celui qui jouit au plus haut degré de la propriété d'absorber l'air atmosphérique ; cette faculté est telle qu'il peut en retenir un poids égal au sien. En sorte qu'un morceau de charbon, parfaitement sec, et pesant un gros *(unité représentant 1/128 de livre métrique, soit 3,8 g)*, peut loger entre ses molécules environ 8 litres d'air. Or, l'influence de l'air sur la végétation est assez reconnue pour qu'on n'ait pas besoin d'insister sur l'avantage de pouvoir le porter en assez grande quantité jusqu'aux racines des plantes par l'intermédiaire du charbon.

3-° Une propriété non moins importante de ce corps, est celle d'attirer l'humidité. On concevra tout ce qu'offre d'avantageux cette propriété hygrométrique, si l'on réfléchit qu'en été où les rosées sont très abondantes, le charbon s'imprègne d'humidité pendant la nuit, et la rend peu à peu lorsqu'il est imprégné des rayons solaires.''

Les observations de Batillat (1823) contribuèrent à la considération des charbons comme amendement des sols et ont permis la mise en place d'expérimentations en champs. Les résultats de ces expérimentations se retrouvent dans les traités généraux d'agronomie de la décennie qui suivit et d'Arcet et al. (1832) rapportèrent les observations suivantes :

''Il résulte des observations faites, que le charbon végétal, mêlé au moment du labour avec les semences, hâte la germination, rend la végétation plus active dans les terres blanches, légères et crayeuses ; qu'il est sans effet dans les terres siliceuses ; que, mis en trop grande quantité, les végétaux avec lesquelles il est en contact, deviennent élancés, maigres et faibles. […] D'autre part, et considéré comme amendement, le charbon a l'avantage de garder l'humidité, de diviser la terre compacte et d'absorber puissamment les gaz des engrais confiés simultanément à la terre, et de les rendre ensuite aux végétaux, en quelque sorte à mesure de leurs besoins. Le charbon offre le moyen facile de rendre la terre des jardins aussi légère qu'il la faut pour les plantes délicates. […] Le charbon animal qui provient des manufactures et des raffineries est aussi un excellent engrais […] ; c'est surtout sur les terres légères et calcaires qu'il produit un bon effet. Sa manière d'agir est la même que le charbon de bois. Les terres fortes, argileuses, sont améliorées par ce moyen, ainsi que les prairies naturelles et les vieux pâturages.''

Techniques de conversion thermique de la biomasse

L'homme maitrise l'utilisation de la pyrolyse pour la production de charbons depuis des millénaires, tant en art par les peintures murales (Bard, 2001; Valladas et al., 2005), pour les rituels et notamment lors de l'embaumement dans l'antiquité égyptienne (Beauclair et al., 2009), ou en métallurgie pour l'extraction du minerai de fer (Davasse, 1993). La technique traditionnelle de conversion thermique de la biomasse est la pyrolyse lente (Tableau I-1), et se caractérise par une température de pyrolyse modérée de l'ordre de 500°C, un temps de résidence long pouvant dépasser la journée dans le cas du charbonnage (Figure I-2 et 3). Cette technique est à l'heure actuelle la technique de pyrolyse la plus répandue à travers le monde tant pour la production de biochar que de charbon de bois.

Tableau I-1 Comparaison des produits typiques obtenus par les différentes technologies de pyrolyse (Brown, 2009 ; Libra et al., 2011)

Technologie		Conditions	Liquide (%)	charbon (%)	Gaz (%)
Pyro.	Lente	Température modérée ~500°C Temps de résidence vapeur ~15min	30	35	35
	rapide	Température modérée ~ 500°C Temps de résidence vapeur ~1sec	75	12	13
Gazéification		Haute température > 750 Temps de résidence vapeur ~15sec	5	10	85
Carbonisation hydrothermale		Basse température 180 - 250°C Milieu liquide sous pression ~20MPa	20	75	5

Depuis le début du XX^{e} siècle, de nouvelles techniques de conversion thermique de la biomasse ont été développées, permettant en orientant la réaction de pyrolyse de synthétiser massivement certains produits de la pyrolyse, tel que du biocarburant en pyrolyse rapide (Tableau I-1) ou à très haute température, du biogaz tel que l'hydrogène en gazéification (Tableau I-1 et Figure I-4). La technique de carbonisation hydrothermale (Tableau I-1 et Figure I-4), en milieu liquide à basse température sous pression (Bergius 1913), présente la spécificité de pouvoir traiter des biomasses avec un haut degré d'humidité tels que des résidus organiques d'élevage, des boues d'épuration ou des digestats de méthanisation, et de produire une grande quantité de résidus carbonés (hydrochar).

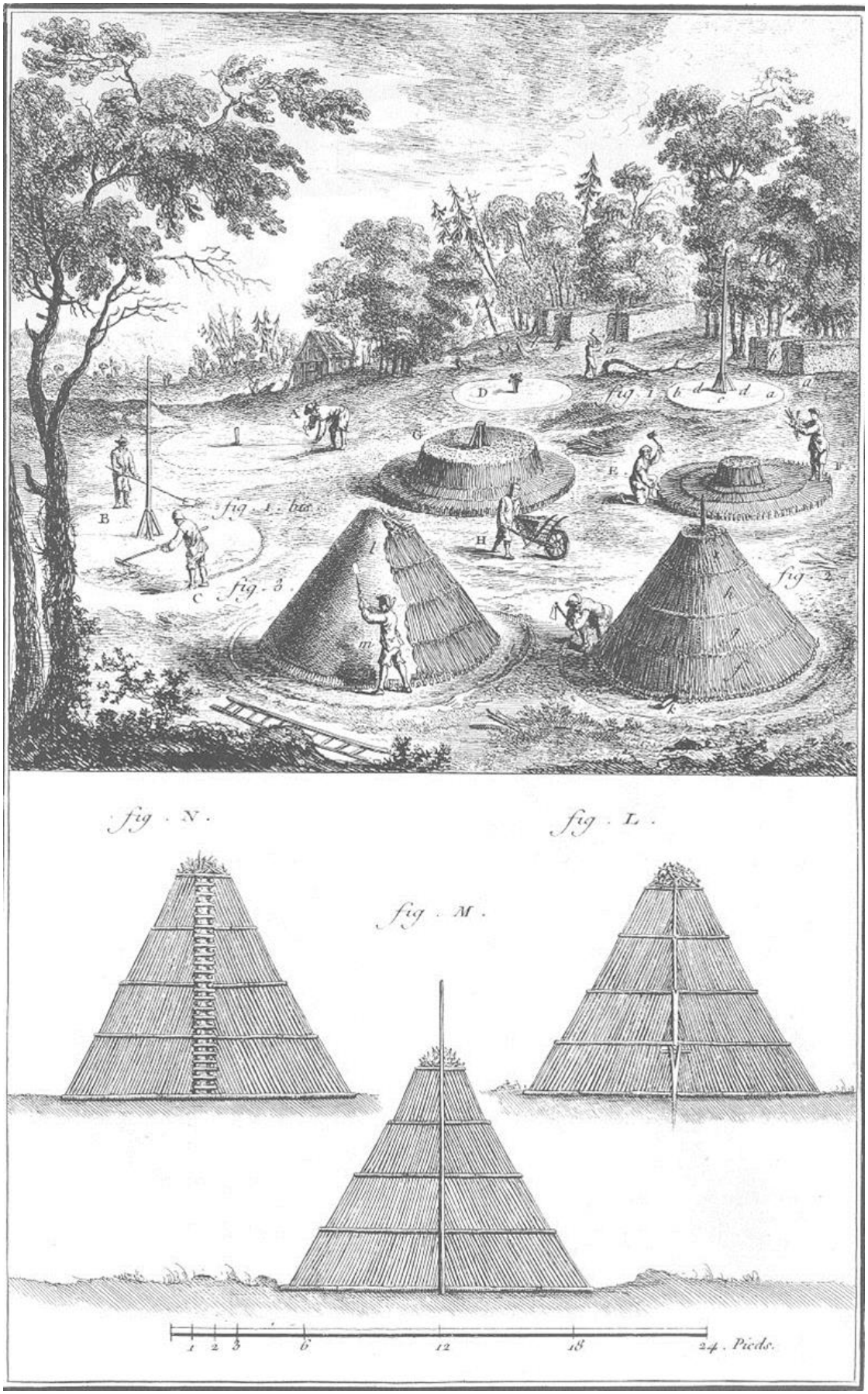


Figure I-2 Etapes de construction d'une charbonnière (Diderot, 1762)

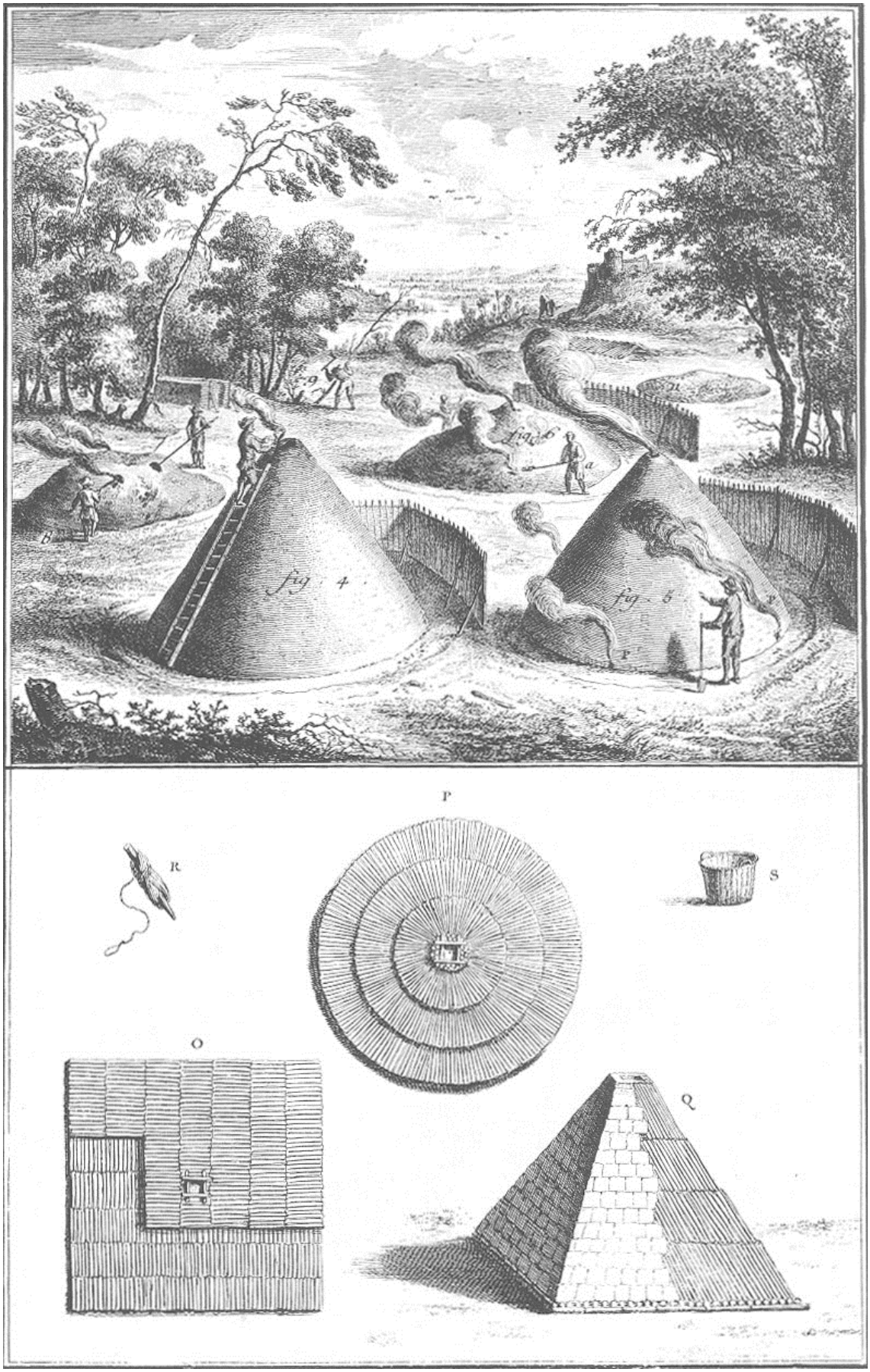


Figure I-3 Mise en route et fonctionnement d'une charbonnière (Diderot, 1762)

La pyrolyse (ou carbonisation) consiste en une décomposition thermochimique (du grec « pyros » : feu et « lyse » : détacher) de la matière organique à de haute température en l'absence d'oxygène et de façon irréversible. Durant cette réaction, des composés chimiques sous forme gazeuse sont synthétisés, tels que l'hydrogène (H), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'eau (H_2O), et des réarrangements atomiques s'opèrent dans les constituants de la biomasse (lignine, cellulose et hémicellulose) afin de former des structures de carbone aromatique de plus en plus organisées, tendant à l'organisation du graphite (figure I-7).

La fabrication du charbon de bois traditionnel, que décrivait Diderot dans l'Encyclopédie (1762), reste semblable aux techniques de pyrolyse lente, les plus communément utilisées pour la fabrication de biochar et de charbon de bois à travers le monde. Le charbonnage consistait traditionnellement à assembler successivement en cercle du bois séché en plaçant au centre les rondins les plus gros, afin de former une pyramide (figure 2). Au centre de la pyramide, une cheminée est réservée, permettant de libérer les gaz produits durant la pyrolyse. Afin de maintenir l'anoxie, la pyramide de bois est recouverte de terre puis d'une litière de feuilles (figure I-2), entretenue au cours de l'avancement du processus de carbonisation (figure I-3), afin d'éviter l'entrée d'oxygène à l'intérieur de la charbonnière. Lorsque la charbonnière est conduite sur terrain plat, des évents sont installés et servent à la bonne propagation du processus du centre vers la périphérie.

La structure physique des biochars produits par pyrolyse lente dérive directement de la structure des parois végétales (figure I-5). Le biochar conserve la structure cellulaire de l'origine botanique des végétaux (Wildman et Derbyshire, 1991), permettant aux archéologues de déterminer à partir de fragments de charbons conservés dans le sol, l'espèce de bois, le tissu, et l'histoire climatique par l'analyse des stries de croissance (dendrochronologie). Durant la carbonisation, Haas et al. (2009) observe uniquement une expansion latérale de cellules, liée principalement à la pression exercée par les gaz produits au cours de la dégradation des composés partiaux (cellulose et hémicellulose), mais également par les réactions chimiques provoquées par la libération de constituants cellulaires quittant la membrane plasmique qui se rétrécit. Ces auteurs observent que les parois cellulaires complexes (paroi primaire et secondaire et lamelle moyenne) forment suite à la pyrolyse une paroi unique aux cellules indifférenciées 5 à 10 fois plus mince. A cette mince paroi, sont associés des goudrons provenant de la carbonisation des parois, ainsi que des structures condensées riches en éléments minéraux (P, N, Ca, Fe,…) issues de la transformation des constituants cellulaires.

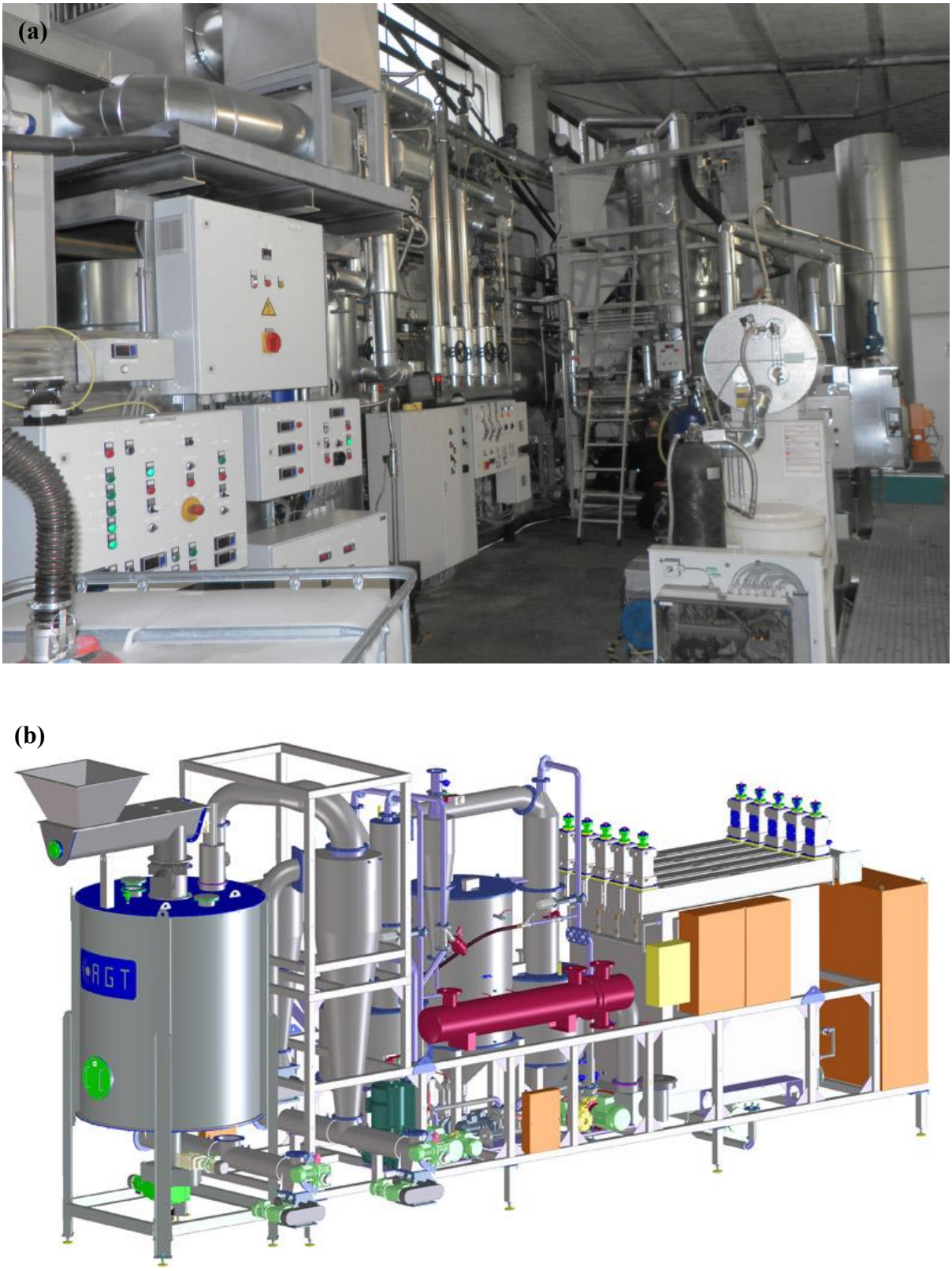


Figure I-4 Installation de conversion thermique de la biomasse par (a) gazéification (http://www.agtgasification.com) ; et par (b) carbonisation hydrothermale (www.cs-carbonsolutions.de) ; et par gazéification (http://www.agtgasification.com).

Les propriétés physicochimiques des biochars sont :

- une forte capacité d'échange cationique (CEC) (Fuertes et al., 2010) ;
- un pH fortement basique (pH 9 – 10) (Spokas et al., 2011)
- une forte capacité de rétention en eau (Abel et al., 2013)
- une faible densité (0,4 à 0,8)
- une forte surface spécifique

La gazéification est un processus de conversion thermochimique de la biomasse dans lequel la biomasse est partiellement oxydée par une teneur contrôlée en oxygène (équation 1), lors du chauffage à haute température, produisant un gaz de synthèse (syngaz) principalement composé de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2). Cette réaction de combustion partielle de la matière organique permet la montée en température du réacteur et la libération de vapeur d'eau permettant la réaction de gazéification.

(1) Matière organique (C) + O_2 → CO2 + H_2O

A haute température, lorsque l'oxygène est absent du réacteur, deux réactions endothermiques vont conduire à la réduction du dioxyde de carbone et de l'eau, produites à l'issue de l'oxydation partielle, en monoxyde de carbone et hydrogène (équation 2 et 3).

(2) $C + H_2O + \text{chaleur} \rightarrow H_2 + CO$ $\Delta H_{298K} = +117$ KJ/mol

(3) $C + CO_2 + \text{chaleur} \rightarrow 2CO$ $\Delta H_{298K} = +159$KJ/mol

A très haute température (800°C), une partie du monoxyde de carbone produit lors de la réaction de gazéification se recombinera avec l'eau encore présente dans le réacteur pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène (équation 4).

(4) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $Keq._{800°C} \approx 1$

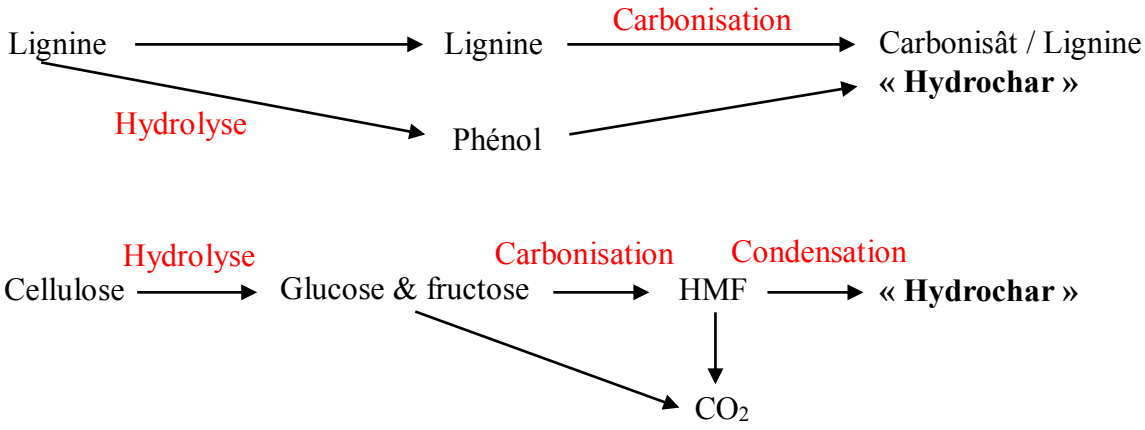
De nombreux types de gazéification existent dans la littérature, distinguée en fonction des caractéristiques du lit de combustible et de la façon d'ajouter l'air et l'oxygène (Lamarche, 2011). Dans la gazéification en « lit fixe », le combustible biomasse forme un lit dense au sein du réacteur et se déplace verticalement, alors que dans la gazéification en « lit

fluidisé » la biomasse, sous forme de fine particules de 2 à 5 mm, est en suspension dans le réacteur, favorisant les échanges thermiques entre le gaz et le solide. Parmi les procédés en lit fixe, se distinguent les procédés à contre-courant (« updraft »), où l'air est introduit par le bas permettant de traiter des biomasses avec un fort taux d'humidité, mais libérant un syngaz fortement chargé en goudron, des procédés à co-courant (« downdraft »), où l'air est introduit en partie haute du réacteur favorisant un faible taux de goudron dans le syngaz. Le haut degré de paramétrage de la réaction de pyrolyse permis par les techniques de gazéification, permet de faire varier de façon importante la quantité et les propriétés du biochar produit (Antal et Grønli, 2003).

Figure I-5 Microscopie électronique à balayage de Switchgrass (*Panicum virgatum*) (a) biomasse, et biochar produit par (b) pyrolyse lente, (c) pyrolyse rapide, et (d) gazéification (Brewer et al., 2009).

Les caractéristiques physicochimiques des biochars produits par gazéification sont fort proche de celles des produits de pyrolyse lente, avec une plus grande macroporosité liée aux hautes températures de ce procédé générant des pressions considérables (Brewer et al., 2009 ; Figure I-5).

Dans le procédé de carbonisation hydrothermale (HTC), la biomasse est en milieu liquide, permettant lors de la montée en température (220/250°C) de générer une haute pression dans le réacteur (20 MPa). Durant ce procédé, la réaction de carbonisation est associée à une réaction d'hydrolyse partielle en milieu acide. Ces conditions permettent la dépolymérisation d'une partie de matière organique, qui lors de la descente en température du réacteur, se condenseront en des sphérules de carbone pyrogénique de taille nanométrique (Fuertes et al., 2010 ; Figure I-6), associée à une matrice de constituants chimiquement hétérogène et soluble dans l'eau (furfural, hydroxymethylfurfural (HMF), acides organiques et phénols) (Karagöz et al., 2005).



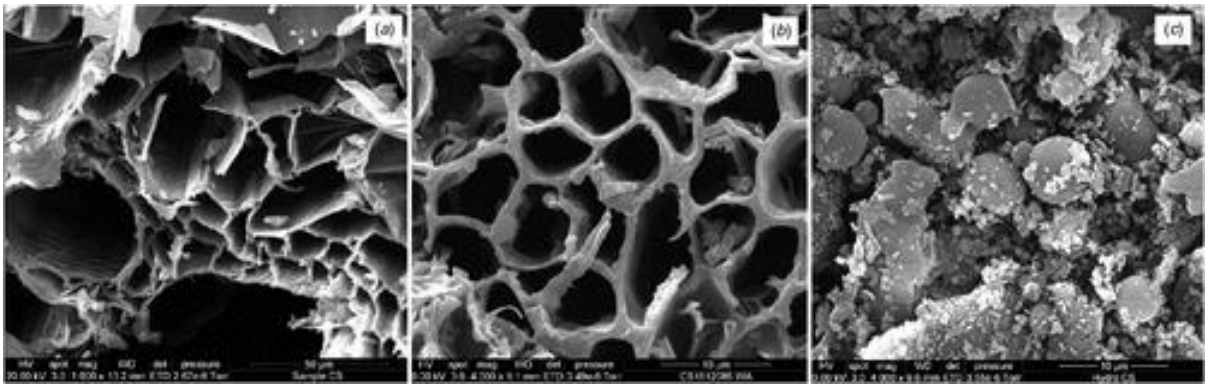


Figure I-6. Images de microscopie électronique à balayage de maïs a) biomasse, b) biochar en pyrolyse rapide, et c) hydrochar (Fuertes et al. 2010).

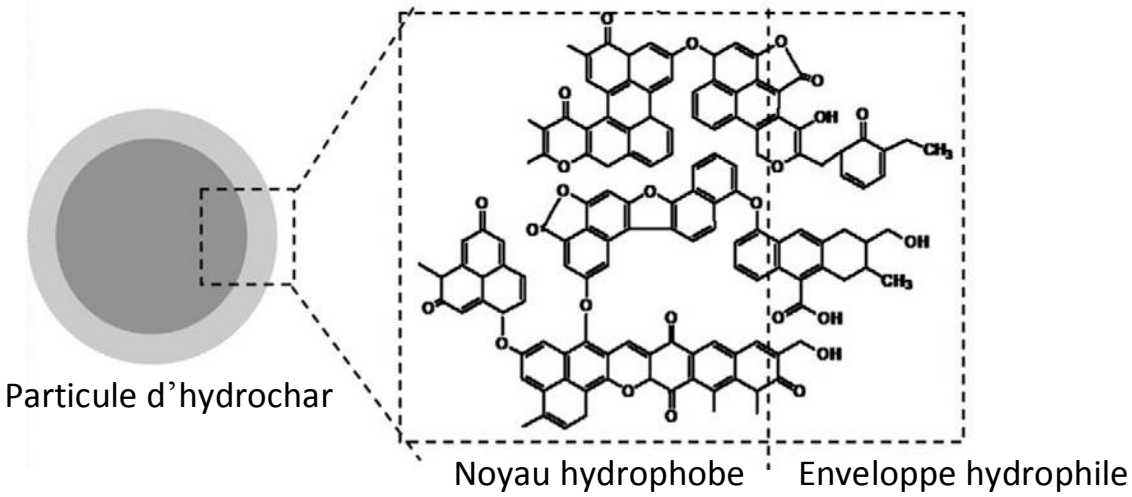


Figure I-7. Représentation schématique de la structure chimique hydrophobe (noyau) / hydrophile (enveloppe) des microsphères d'hydrochar résultant de la carbonisation hydrothermale d'amidon (adapté de Sevilla et Fuertes, 2009a).

Les travaux de Sévilla et Fuertes (2009a et b), combinant différentes techniques spectroscopiques (spectroscopie infrarouge et Raman et XPS), ont permis de déduire la structure chimique des microsphères d'hydrochar (figure I-7), composés d'un cœur hydrophobe fortement aromatique, constitué de noyaux benzéniques condensés associé à des noyaux stable contenant de l'oxygène (éther, quinone et pyrone), et d'une enveloppe hydrophile contenant une forte concentration de groupes fonctionnels réactifs de l'oxygène (groupe hydroxyle / phénolique, groupe carbonyle, ou carboxylique). Leurs résultats montrent également la forte similitude des spectres Raman obtenus pour des microsphères d'hydrochar obtenus à 230 °C avec des biochars produits à 800 °C, impliquant un degré d'ordre du carbone similaire entre ces deux matériaux.

Les propriétés physicochimiques des biochars sont :

- une plus faible CEC que les biochar (Fuertes et al., 2010) ;
- un pH acide (pH 2 – 5) (Spokas et al., 2011 ; Widner et al., 2013a) ;
- une très forte capacité de rétention en eau (Abel et al., 2013) ;
- une faible taille de particules (Libra et al., 2011) ;
- une faible surface spécifique (Spokas et al., 2011).

La résistance des hydrochars à la décomposition par les microorganismes est inférieure à celle des biochars constitués uniquement de carbone pyrogénique (Hu et al., 2010 ; Malghani et al.,

2013), mais les espoirs suscités par cette technique dans un objectif de séquestration de carbone à grande échelle sont principalement dus au fait qu'une grande partie de la biomasse est convertie en hydrochar (environ 75%) durant la carbonisation, alors que la quantité de biochar produite par gazéification est relativement faible (environ 10%) (Tableau I-1). De plus, le grand avantage de la technique de carbonisation hydrothermale est de pouvoir traiter des biomasses avec un fort taux d'humidité, ce qui évite de sécher la biomasse, ce qui est coûteux en énergie.

Facteurs déterminants les propriétés physicochimiques, et la stabilité des biochars et hydrochars

La température

La température constitue le principal paramètre déterminant les propriétés physicochimiques des biochars, en intervenant directement dans le degré de conversation des constituants pariétaux, mais également dans le degré d'ordre du carbone pyrogénique. La cellulose et l'hémicellulose sont les composés les moins stables thermiquement, disparaissant entre 230 et 400°C, alors que la lignine est plus stable, se dégradant jusqu'à 900 °C (Yang et al., 2007). De façon similaire au carbone, une grande partie de l'azote est volatilisée au cours de la carbonisation, où la quantité d'azote constitutive des biomasses est divisée par deux entre 400 et 800°C (Shinogi, 2004), une grande partie de l'azote est toutefois protégée dans des hétérocycles (Knicker et al., 1996). Le phosphore est très peu impacté par la température de pyrolyse (Shinogi, 2004) car associé par de fortes liaisons, sous forme organique, à l'intérieur des cellules. La fraction soluble du potassium est sensible à la température de pyrolyse et disparaît totalement à partir de 1000 °C, alors que la fraction échangeable est relativement stable (Yu et al., 2005).

Rosalind Franklin (1951), par ses travaux sur les rayons-X, a été la première à démontrer que le charbon est constitué d'une variété de structures carbonées non-graphitisées, distinguant les cristallites formant un système fortement réticulé orienté aléatoirement, à l'origine d'une nanoporosité (Figure I-8a), et les cristallites beaucoup plus faiblement réticulés formant des structures plus compactes et pré-orientées (Figure I-8b) qui croîtront au cours de la carbonisation.

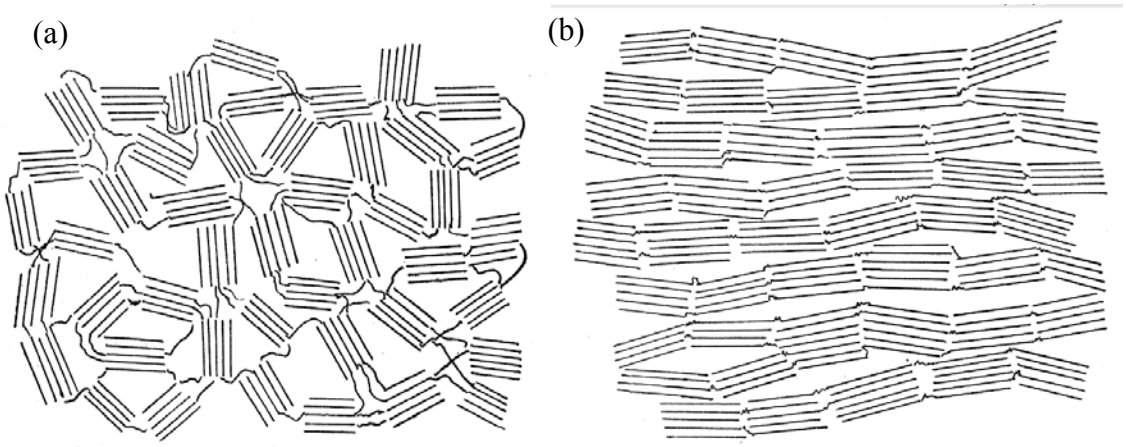


Figure I-8. Représentation schématique de structure de carbone (a) non-graphitisée, et (b) graphitisée (mais non graphitique) (Franklin, 1951)

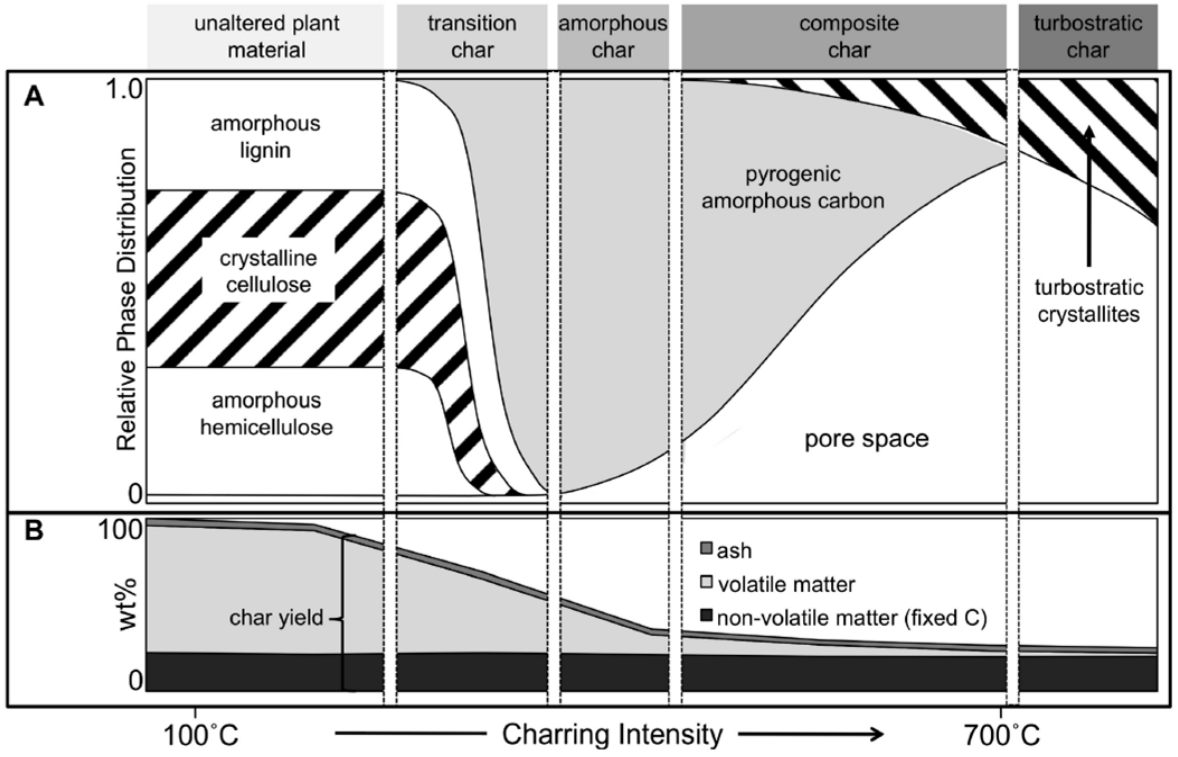


Figure I-9. Dynamique de la structure moléculaire des biochars à travers un gradient de température et représentation schématique de quatre catégories d'état du charbon et de leurs phases individuelles. (A) Caractérisation physicochimique de la phase organique. (B) Evolution de la composition des biochars par analyse gravimétrique (Keiluweit et al, 2010).

Keiluweit et al., (2010) en étudiant des biochars produits entre 100 et 700°C, proposent quatre catégories de biochar (figure I-9), en fonction du degré de carbonisation : (i) à faibles températures, « les biochars de transition » où le caractère cristallin des matériaux précurseurs est conservé, (ii) « les biochars amorphes » constitués de polycondensats aromatiques organisés aléatoirement, (iii) « les biochars composites » composés de cristallites associées à une phase amorphe de carbone pyrogénique, et (iv) « les biochars turbostratiques » avec uniquement des cristallites plus ou moins ordonnées.

La plus faible épaisseur des parois cellulaires, due à la plus forte organisation du carbone à haute température est à l'origine de l'augmentation de l'espace poral (figure I-8), créant une plus forte surface spécifique (Alaya et al., 2000 ; Zhang et al., 2004), favorisant ainsi les échanges moléculaires.

Sevilla et Fuertes (2009b) ont montré, en utilisant la cellulose comme biomasse, que la formation des microsphères d'hydrochar se produit uniquement à partir de 220 °C, avec un profil en rayons X pour l'hydrochar produit à 210 °C similaire à celui de la cellulose initiale. Wiedner et al. (2013a) observent pour trois thermoséquences d'hydrochars produits à partir de biomasses non exclusivement cellulosiques (paille de blé, résidus d'olive, et bois de peuplier), que la proportion de carbone aromatique augmente significativement dès 180 °C jusqu'à 230 °C. Leurs résultats montrent qu'en carbonisation hydrothermale, même à basse température, la teneur en lignine diminue environ par quatre en moyenne pour l'ensemble des biomasses, avec une forte variabilité observée entre chaque type de biomasse. A partir de paille de blé, la teneur en lignine de l'hydrochar est divisée par 2 entre 180 et 230 °C, à partir de bois de peuplier elle diminue fortement dès 210°C, mais n'évolue plus de 210 °C à 230 °C, alors qu'à partir de résidus d'olive, la lignine est quasi totalement dégradée à 230 °C. À 230°C, pour des biomasses complexes, les microsphères ne constituent qu'une faible fraction du carbone constituant l'hydrochar, noyées dans des structures amorphes dérivant des constituants pariétaux.

Le diagramme de Van Krevelen (figure I-10), représentant le ratio atomique H/C et O/C est communément utilisé pour caractériser le taux de condensation du carbone des biochars. A la fois pour les biochars et les hydrochars, plus la température de carbonisation augmente, plus le ratio atomique H/C et O/C augmente. Généralement, uniquement le rapport atomique H/C est utilisé pour caractériser des biochars comparés à des charbons environnementaux, puisque les conditions oxydantes du sol induisent une augmentation du ratio atomique O/C (Baldock et Smernick, 2002).

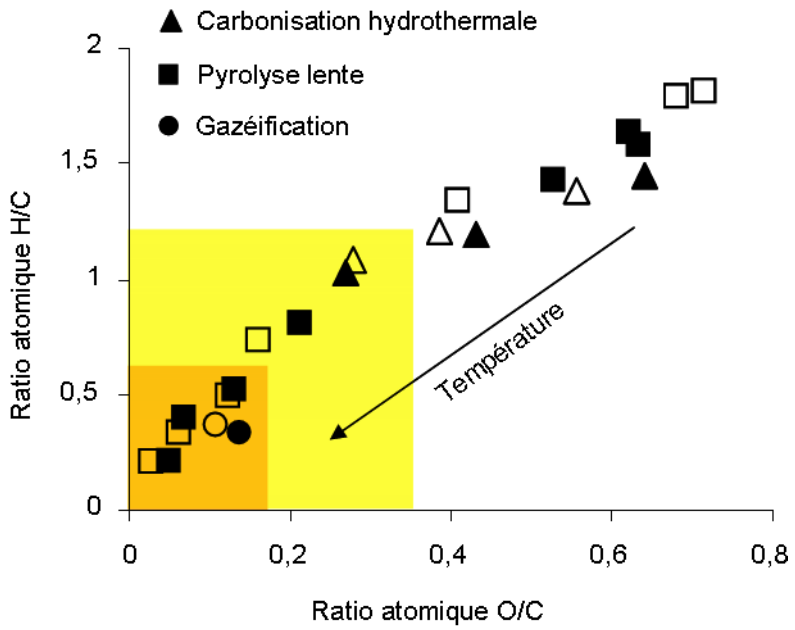


Figure I-10 Diagramme Van Krevelen, caractérisant le taux de condensation du carbone, pour des hydrochars produits à 180°C, 210°C et 230°C (triangles) (données de l'étude) ; des biochars produits en pyrolyse lente entre 100°C et 700°C (carrés) (Keluweit et al., 2010) et en gazéification à 1200°C (cercles) (données de l'étude) ; produits à partir de bois (marques noirs) et d'herbacée (marques vides).

Les hydrochars produits à basse température (180-250°C) se caractérisent par des ratios H/C supérieurs à 1. Les biochars produits par gazéification à 1200°C se caractérisent par des ratios atomiques H/C faibles de l'ordre de 0,3, constitués de carbone aromatique hautement condensé à 50 atomes de carbone (17 cycles), alors que les biochars produits par pyrolyse lente à plus faible température forment des structures aromatiques moins condensées à 28 atomes de carbone (8 cycles) (Brewer et al., 2009). Les ratios atomiques H/C pour les biochars produits en pyrolyse lente sont très largement dépendants de la température de carbonisation. Les biochars produits à partir de 500°C se caractérisent par une constitution entièrement composée de carbone aromatique, se traduisant par un taux de condensation élevé, avec un des ratios atomiques inférieurs à 0,6. Les biochars produits entre 100 et 300 °C avec des ratios atomiques H/C supérieurs à 1,2 se caractérisent par la subsistance d'un grand nombre de constituants dérivant de la biomasse d'origine se simplifiant avec l'augmentation en température (Freitas et al., 1999 ; Baldock et Smernick, 2002 ; Keluweit et al., 2010), pouvant ainsi être qualifiés de « Biochars de transition ».

Le lien entre température de carbonisation et stabilité des biochars dans le sol a été montré par Bruun et al. (2011), avec de biochars produits entre 475 et 575°C. Entre ces deux températures, le rendement de biochar est divisé par deux, mais la stabilité du biochar dans le sol quadruple. L'origine de la stabilité des biochars dans le sol est premièrement à attribuer

aux caractéristiques des biochars, tel le degré de carbonisation des biochars (Baldock et Smarnick, 2002 ; Bruun et al., 2011), ou la teneur en azote facilement extractible (Luo et al., 2011), diminuant avec des températures élevées de carbonisation. Deuxièmement, les caractéristiques intrinsèques du sol interviennent directement dans la stabilité des biochars. En effet, la stabilité des biochars produits à relativement basse température (350°C) est sensible au pH du sol, alors que ceux produits à haute température (700°C) sont peu sensibles (Luo et al., 2011). Egalement la teneur en matière organique facilement dégradable dans le sol (Keith et al., 2011 ; Luo et al., 2011), en augmentant réduira la différence de stabilité entre biochars produits à basse et haute température.

La biomasse

Rosalind Franklin lors de ses travaux sur les rayons X, observe dès 1951 que la structure du carbone dans les charbons est influencée par la composition de la biomasse carbonisée. Au cours de la pyrolyse, la lignine est le composé formant le plus préférentiellement des structures charbonneuses (Antal, 1983). Ainsi, les biomasses avec de fortes teneurs en lignine ont les rendements en biochars les plus importants (Mackay et Roberts, 1982 ; Mok et al., 1992). Le rapport atomique H/C, qui caractérise le taux de condensation du carbone, varie peu pour deux biochars produits à partir de biomasses très différentes : du bois et des graminées, pour des mêmes conditions de production (figure 8). Néanmoins, à basse température, comme par carbonisation hydrothermale, la composition chimique des résidus de carbonisation est relativement dépendante des caractéristiques de la biomasse, induisant pour de mêmes conditions de carbonisation, des ratios H/C relativement variables (figure I-10).

D'autre part, des caractéristiques des biochars dérivent directement des caractéristiques de la biomasse, comme la porosité, la densité (Byrne et Nagle, 1997) et en partie la teneur en cendre, en azote, en phosphore et en soufre. Les éléments comme le phosphore et le soufre sont bien conservés au cours de la pyrolyse (Shinogi et al., 2004), impliquant que les biomasses caractérisées par de fortes teneurs en phosphore et soufre, formeront les biochars les plus fortement enrichis en ces éléments. La conservation de l'azote durant la pyrolyse dépendant assez fortement des structures chimiques auxquelles est associé cet élément (Bagreev et al., 2001), met en lumière des biochars produits à partir de différentes biomasses pouvant être soit enrichies ou appauvries en azote par rapport à la teneur en azote de la biomasse d'origine, en fonction des conditions de production (Wiedner et al., 2013b).

Ainsi, Streubel et al. (2011) dans une expérimentation au champ sur cinq sols différents, d'amendements de biochars fabriqués à partir de quatre biomasses contrastées, observent une grande variabilité d'impact de ces amendements sur les caractéristiques physicochimiques du sol, tels le pH, la rétention en eau et la capacité de minéralisation de l'azote.

Modifications physicochimiques et biologiques des sols

Agronomiquement, les biochars par leur forte porosité et surface spécifique augmentent la capacité de rétention en eau des sols (Streubel et al., 2011) et diminuent leur densité (Zhang et al., 2012). Les biochars, caractérisés par une forte capacité d'échange cationique (CEC), ainsi qu'un pH basique, améliorent significativement le potentiel de rétention de nutriments des sols dégradés (Major et al., 2010). De plus, les biochars en conservant tout ou partie des éléments minéraux de la biomasse d'origine (N, P, K, S) constituent une source stable pour la nutrition minérale des plantes à long terme. En effet, des études montrent que certains biochars favorisent significativement la diminution du lessivage de nutriment, ceci à la fois pour des sols tempérés (Laird et al., 2010), mais également pour des sols tropicaux très dégradés (Steiner et al., 2007 ; Steiner et al., 2008 ; Novak et al., 2009). L'immobilisation des nutriments par les biochars dans le sol explique en partie le fait que l'effet d'un amendement de biochar sur les rendements des cultures, n'est souvent pas visible immédiatement, mais après plusieurs années d'expérimentation (Major et al., 2010), lorsque les sols témoins plus lessivés en nutriments, sont moins fertiles que les sols amendés en biochars. Ainsi la diminution du lessivage des nutriments permise par un amendement de biochar apparait comme une solution permettant de diminuer l'impact des agrosystèmes sur la qualité de la ressource en eau, mais également la dépendance de l'agriculture envers les engrais minéraux.

A l'heure actuelle, peu d'études ont été effectuées afin d'évaluer l'impact des hydrochars sur les propriétés physicochimiques du sol en conditions environnementales. Néanmoins, Bargmann et al. (2014) mettent en évidence par des incubations que les hydrochars réduiraient la lixiviation de NO_3^-. Ces auteurs observent dans des expériences menées en pots que l'apport d'hydrochars avec un C/N élevé et une faible teneur en azote minéral induit une diminution de la teneur en azote des végétaux, affectant ainsi la croissance des végétaux.

Des sols contenant d'importantes quantités de charbons depuis plus cent ans constituent des systèmes modèles permettant de prédire l'impact à long terme d'un amendement de biochar sur le fonctionnement du sol. En Amazonie, les sols de *Terra preta* (Anthrosol) hérités des civilisations précolombiennes, il y a 500 à 8700 ans, caractérisés par des teneurs en carbone plus élevées que les sols adjacents, avec une proportion importante de carbone aromatique, constituent des modèles d'évolution des propriétés physico-chimiques et biologiques des sols pour un amendement de biochar à long terme en contexte tropical (Neves et al., 2003). Ces sols anthropiques très fertiles contrastent fortement avec les Oxisols dégradés adjacents, et sont caractérisés par une haute teneur en carbone, une forte capacité d'échange cationique (CEC) et une haute teneur en phosphore (P) et calcium (Ca) (Lehmann et al., 2003). Des études de biologie moléculaire effectuées sur ces systèmes ont montré de très fortes divergences au sein des communautés de micro-organismes entre Anthrosols et Oxisols avec une diversité bactérienne 25% plus forte dans les Anthrosols (Kim et al., 2007) et des micro-organismes pionnés uniquement constitutifs des Oxisols, telles que les cyanobactéries (Grossman et al., 2010), révélant un degré important de résilience des communautés microbiennes permis par un amendement de biochars à long terme. Néanmoins à court terme, l'amendement de biochar semble réduire la diversité microbienne, tant par le nombre de taxons, que par leur richesse spécifique (Khodadad et al., 2011). Cependant en modifiant la structure des communautés microbiennes, les biochars peuvent impacter directement les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du phosphore. Pour exemple, une étude menée sur 97 microorganismes isolés du sol, montrait que seulement 60% étaient capables de solubiliser le phosphore, avec *Pseudomonas chlororaphis* et *Bacillus pumilus* montrant les plus haut niveau de solubilisation du phosphore (Postma et al., 2010). A long terme, en offrant une structure physique autour de laquelle peuvent s'organiser des filaments mycéliens, le biochar permet une meilleure agrégation (Liang et al., 2010), améliorant l'aération du sol, la capacité d'exploration racinaire, ainsi que l'incorporation de résidus de plantes.

Ainsi, les sols de *Terra preta* constituent un modèle d'étude intéressant permettant d'établir, qu'il existe des conditions permettant le maintien durable d'un amendement de biochars au fil des siècles. Ainsi, il est primordial d'améliorer la compréhension des mécanismes conduisant à l'augmentation sur de longues échelles de temps de la teneur en carbone des sols par amendement de biochars. L'altération physique est un des processus pouvant survenir rapidement après l'apport de biochar au champ pouvant impacter la stabilité des biochars, notamment par l'action des cycles de gel/dégel et d'humectation/dessiccation se

produisant dans le sol au cours des saisons. L'étude d'un modèle de sol permettant d'évaluer après plusieurs siècles un amendement unique de biochar en climat européen est essentiel afin de prédire l'impact économique et environnemental d'un amendement carboné pouvant persister durant plusieurs siècles. Les horizons de sol hérités d'anciennes zones de charbonnage (figures I-2 & 3) sont des systèmes intéressants permettant de répondre à ces objectifs.

Chapitre 1

Stabilité chimique des biochars et hydrochars

Naisse C, Alexis M, Plante A, Wiedner K, Glaser B, Pozzi A, Carcaillet C, Criscuolli I, Rumpel C (2013) Can biochar and hydrochar stability be assessed with chemical methods? Organic Geochemistry 60, 40-44.

Christophe Naisse[a], Marie Alexis[a], Alain Plante[b], Katja Wiedner[c], Bruno Glaser[c], Alessandro Pozzi[d], Christopher Carcaillet[e], Irene Criscuoli[f], Cornelia Rumpel[a]

[a]Bioemco, CNRS, UPMC (UMR 7618 CNRS-UPM-ENS-UPEC-IRD-AgroParisTech), Thiverval-Grignon, France

[b]Department of Earth & Environmental Science, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA

[c]Soil Biogeochemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle, Germany

[d]Advanced Gasification Technology, Cremona, Italy

[e]Paleoenvironments and Chronoecology (PALECO), Ecole de Hautes Etudes and Centre for Bio-Archaeology and Ecology (UMR5059 CNRA), Université de Montpellier2, Montpellier, France

[f]Foxlab – Fondazione Edmund Mach, S. Michele all'Adige, Trento, Italy

Introduction

Un des intérêts majeurs des biochars et hydrochars réside dans leur capacité à séquestrer massivement du carbone, de par la stabilité à long terme de ces matériaux dans le sol, réduisant ainsi les émissions carbonées d'origine anthropique. Le processus de production de biochar le plus fréquemment utilisé est la pyrolyse lente à une température comprise entre 450 et 550 °C, durant plusieurs heures. La gazéification est réalisée à une température plus élevée (1200 °C) pendant un temps plus court, de quelques dizaines de minutes. Le procédé de conversion de la biomasse par carbonisation hydrothermale, permet de produire à basse température (220 à 250 °C) sous pression en phase aqueuse, des matériaux enrichis en carbone aromatique, nommés hydrochars. La carbonisation hydrothermale et la gazéification sont deux processus formant des matériaux se caractérisant par des morphologies et des structures très contrastées (Fuertes et al., 2010), pouvant impacter leur réactivité, et probablement leur sensibilité à la dégradation microbienne dans le sol.

L'évaluation de la stabilité du biochar est réalisée essentiellement sur des études d'incubation en laboratoire à court terme (Kuzyakov et al., 2009 ; Zimmerman, 2010). Toutefois, la dégradation d'un substrat dans un sol dépend de la capacité de dégradation de communautés microbiennes envers ce substrat, et des propriétés du milieu, pouvant toutes deux être impactées par l'apport du substrat. Dans le cas d'un apport de biochar et hydrochar, la modification des caractéristiques du milieu, telles que le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), la quantité de carbone soluble, et la libération de composés organiques volatiles, peuvent impacter plus ou moins, la structure et le fonctionnement des communautés microbiennes, spécifiques à chaque sol. Ainsi, les incubations en milieu contrôlé, ne peuvent fournir une méthode absolue permettant d'évaluer la stabilité des biochars et hydrochars.

Récemment, les méthodes d'oxydation chimique ont été proposées comme proxy permettant d'évaluer de façon fiable et rapide la stabilité à long terme des biochars (Cross et Sohi, 2013). Nous supposons que les biochars produits par gazéification (GS) et les hydrochars produits de la carbonisation hydrothermale (HTC) se caractériseront par des réactivités chimiques très contrastées : avec une faible réactivité pour biochars et une forte réactivité pour les hydrochars. L'acide dichromate est un oxydant très puissant couramment utilisé pour évaluer la réactivité des charbons (Rumpel et al., 2007 ; Ascough et al., 2008 ; Knicker, 2010 et Calvelo Pereira et al., 2011), ainsi que l'hydrolyse acide (Rumpel et al., 2007 et Nocentini et al., 2010). De plus, l'oxydation à l'acide dichromate (0,1 M $K_2Cr_2O_7$ à 2 M

H_2SO_4) est largement utilisée pour la détermination de la fraction de carbone organique résistante (« Black Carbon ») dans le sol (Bird et Gröcke, 1997 et Certini et al., 2011). Récemment, il a été suggéré que C résistant à l'oxydation de dichromate acide pourrait refléter le degré d'aromatisation des biochars (Calvelo Pereira et al., 2011). L'hydrolyse acide est une autre technique couramment utilisée pour déterminer la fraction de carbone organique récalcitrante dans le sol (Paul et Clarck, 1996 ; Rovira et Vallejo, 2002 et Plante et al., 2006). La fraction de carbone organique résistante à l'hydrolyse est plus stable que la matière organique globale du sol (MOS), pouvant contenir des charbons de bois, datés aux ^{14}C de plusieurs centaines d'années (Rumpel et al., 2008). Nous avons supposé que l'oxydation à l'acide dichromate, ainsi que l'hydrolyse acide, peuvent être capable de discriminer les biochars des hydrochars.

Nous proposons d'élaborer deux méthodes en laboratoire simulant un vieillissement accéléré par des attaques chimiques, afin de distinguer différents types de biochars et hydrochars, en fonction de leurs compositions élémentaires. Par ces techniques, nous cherchons à explorer le potentiel des méthodes chimiques à compresser l'altération des biochars et hydrochars se produits dans le sol en conditions environnementales au cours des décennies et des siècles, dans une période de moins d'une semaine de traitement. Pour cela, nous avons soumis des biochars et hydrochars produits à partir de trois biomasses différentes à l'oxydation à l'acide dichromate et à l'hydrolyse acide avec HCl. En outre, nous avons évalué la réactivité de charbon archéologique (de l'Holocène) ayant évolué durant une longue période de temps dans le sol, de deux âges différents : un lot récent de 150 ans provenant d'un ancien site de charbonnage, et un lot ancien de 2000 ans provenant d'un incendie de forêt. Ces charbons de l'Holocène sont supposés avoir une faible réactivité en raison de leur longue durée de séjour dans le sol. Les objectifs de l'étude étaient: (i) d'évaluer si la réactivité des différents matériaux est liée à leur composition élémentaire, (ii) d'évaluer la variabilité de réactivité des biochars et hydrochars introduite par l'utilisation de biomasses contrastées et (iii) déterminer si oui ou non les charbons de l'Holocène peuvent être utilisés comme standards en termes de faible réactivité chimique.

Matériels et méthodes

Production des biochars et hydrochars

Les biochars et hydrochars ont étés produits à partir de bois de peuplier (*Populus spp. L.*), de paille de blé (*Triticum spp. L.*) et de résidus de pression d'olive (*Olea europaea L.*). Le bois de peuplier provient d'un peuplement de 5 ans d'âge de taillis à rotation rapide situé dans le nord de l'Italie (Vallée du Po – Gadesco Pieve Delmona (CR), Lombardie, 45° 10' 13'' N, 10° 06' 01'' E). La paille de blé a été récoltée près de la plantation de peuplier (Vallée du Po – Gadesco Pieve Delmona (CR), Lombardie, 45° 08' 59'' N, 10° 08' 28'' E), et conditionnée en briquettes. Les résidus d'olives sont issus d'un processus d'extraction d'huile par un système continu d'extraction avec centrifugation à 2 phases situé en Toscane (San Giovanni Valdarno (AR), Toscane).

Les hydrochars ont été produits à 230°C et à une pression de 30 MPa durant 8 h, en utilisant un réacteur de laboratoire b.coal 2.0 par Artec Biotechnology GmbH (Bad Königshofen, Allemagne). Environ 300 g de chaque type de biomasse ont été mélangés à 1000 ml d'eau, où de l'acide citrique a été ajouté comme catalyseur. Les échantillons ont été séchés dans une étuve à 40°C pendant 48h, puis broyés dans un broyeur à disque oscillant.

Les biochars ont été produits dans une installation de gazéification en lit fixe à co-courant (« down-draft ») générant une capacité électrique de 1800 MJ (figure 4 b) située en Italie par Advanced Gasification Technology (Vallée du Po – Gadesco Pieve Delmona (CR), Lombardie). L'installation de gazéification distingue deux sections, le réacteur où a lieu la réaction de gazéification atteignant une température de 1200 °C, puis l'unité de filtration électrostatique, permettant à la fois de refroidir et de débarrasser de ces goudrons le syngaz, constitué de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, d'hydrogène et de méthane, alimentant ensuite un moteur endothermique produisant électricité et énergie thermique.

Charbons archéologiques de l'holocène (150 et 2000 ans)

Le deuxième ensemble d'échantillons se constitue de charbons archéologiques provenant de deux sites, diffèrent en termes d'âge, de géolocalisation et de processus de formations. Le premier site a été décrit par Carcaillet et al. (1997). Les charbons y correspondent à des fragments de charbon de bois échantillonnés dans un profil de sol (Fango 3, 42 ° 20'N, 8 ° 49'E) dans la vallée du Fango (Corse, France). Ils ont été produits à partir de

bois de *Pinus nigra laricio* pendant des paléo-incendies. Les charbons de bois ont été datés par analyse radiocarbone, et remontent à 2100 et 2500 ans (Before Present). Les bioturbations du sol ont contribué à enfouir les fragments de charbon de bois, les séquestrant dans le sol depuis des millénaires (Carcaillet et al., 1997). Nous avons analysé six réplicats de charbons échantillonnés sur ce site.

Le second site, situé dans les Alpes italiennes, comporte plusieurs horizons de charbonnières (vestige de site de charbonnage – figure I – 2 & 3) à Pejo (46 ° 20'N, 10 ° 38' E) et Palù (46° 20' N, 10 ° 36' E). Les horizons de charbonnières couvrent en moyenne une superficie de 100 m^2, avec une ou plusieurs couches de charbons de bois débutant à partir de 20 cm de profondeur. Le charbon de bois a été produit à partir de *Larix decidua* et *Picea abies L. L.* et a été utilisé pour l'extraction de minerai de fer dans la Vallée de Pejo (Italie). L'âge des particules de charbon provenant des horizons de charbonnières a été estimé à 150 ans par datation dendrochronologique. Cette datation consiste en une comparaison des stries de croissances des fragments de charbons les plus gros, avec des séquences de stries de croissances d'arbres très anciens provenant de la même vallée. Nous avons analysé huit charbons provenant de ces charbonnières.

Les charbons produits pendant les incendies de forêt et dans les charbonnières sont différents en termes de processus de carbonisation, principalement par la température, la concentration en oxygène et la durée de carbonisation. Alors qu'au cours d'un incendie, les charbons sont produits rapidement (quelques minutes) dans une atmosphère riche en oxygène sous des températures très variables, les charbons produits dans les charbonnières, sont produits dans une atmosphérique relativement pauvre en oxygène durant plusieurs jours à une température constante d'environ 300 °C.

Analyse élémentaire et isotopique

Les teneurs élémentaires en carbone et azote des biomasses, biochars et hydrochars ont été mesurées à l'aide d'un analyseur élémentaire (CHN, NA 1500 Carlo Erba), couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (Micromass-GVI Optima) afin de déterminer l'abondance du carbone 13 ($\delta^{13}C$). Les résultats $\delta^{13}C$ des échantillons sont exprimés en valeur relative par rapport à la teneur ^{13}C du standard international. Le standard international pour le carbone est un échantillon de calcaire provenant d'un rostre de fossile de Bélemnite de Caroline du Sud (Pee Dee Belemnite : « PDB »).

La détermination du $\delta^{13}C$ est définie par : $\delta^{13}C$ ‰ = $[(R_{éch} - R_{std}) / R_{std}] \times 1000$

où $R_{éch} = {}^{13}C / {}^{12}C$ de l'échantillon et $R_{std} = {}^{13}C / {}^{12}C$ du standard PDB.

Les teneurs en hydrogène et oxygène ont été mesurées avec un analyseur élémentaire au Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS de Solaize (France). Les rapports atomiques H/C et O/C ont été déterminés en tenant compte de la masse atomique de chaque atome.

Caractérisation de la composition chimique des biomasses, biochars et hydrochars par résonnance magnétique nucléaire (RMN) du 13C par polarisation croisée à l'angle magique de rotation (CPMAS) à l'état solide

La spectroscopie RMN solide CPMAS est couramment utilisée pour étudier des composés organiques insolubles. La polarisation croisée permet d'augmenter la sensibilité du ^{13}C en transférant la polarisation importante des ^{1}H aux noyaux faiblement polarisés de ^{13}C. La rotation à l'angle magique permet d'éliminer toutes les interactions magnétiques résultant d'interactions dipolaires, d'anisotropies de déplacements chimiques et d'interactions quadripolaires. Les spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker DSX 200 avec une fréquence de résonance de 50,32 MHz, avec un angle magique de rotation de 54,7° et une vitesse de rotation de 6,8 KHz. Une impulsion a été initiée à 1H, soit 100% de puissance, puis réduite à 50% durant le temps de contact pour éviter les décalages de Hartmann-Hahn (Peersen et al., 1993). L'attente entre deux impulsions a été de 2 s pour tous les échantillons. Les spectres ont été intégrés par intégration des spectres après phasage et correction de la ligne de base.

Protocole d'hydrolyse acide (HCl)

La réaction d'hydrolyse des biomasses, biochars et hydrochars a consisté (Figure II-1) à faire réagir dans des flacons 0,3 g d'échantillon avec 25 ml de HCl 6M à 105 °C durant 24 h. Suite à l'hydrolyse, les résidus ont été filtrés avec des filtres en fibre de verre (Whatman GF/C), puis lavés à l'eau distillée et lyophilisée. Les résidus secs ont été pesés et un échantillon est réservé pour analyse élémentaire. Les résultats ont été exprimés en pourcentage de carbone restant après hydrolyse par rapport à la quantité de carbone initial.

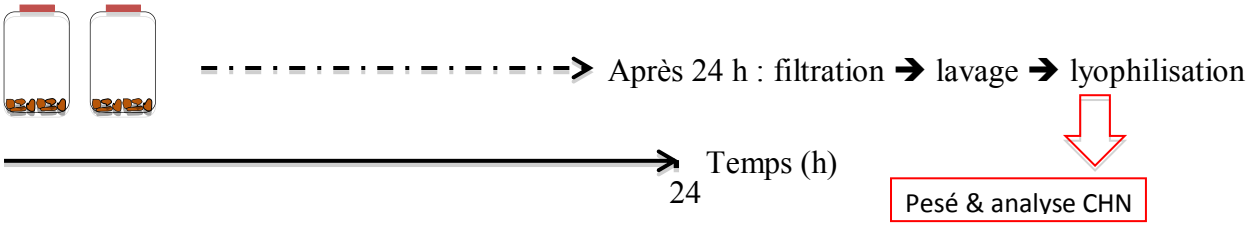


Figure II-1. Schéma récapitulatif des étapes du protocole d'hydrolyse acide (HCl)

Protocole d'oxydation chimique avec l'acide dichromate ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$)

L'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) est un puissant oxydant utilisé couramment dans les réactions d'oxydoréductions ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) en laboratoire et dans l'industrie (teinture, tannage du cuir). A pH acide l'ion dichromate est plus stable et présente une coloration orange intense dûe aux transferts de charges des ions oxydes vers ceux des chromes. La réduction des ions dichromate conduit à la formation des ions chrome III (Cr^{3+}) présentant une coloration verte caractéristique. Le test d'oxydation consiste en une série d'oxydations successives résumée dans la Figure II-2, suivant l'équation 1.

(1) $3C + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CO2 + 2K_2SO_4 + 2Cr(SO_4)_3 + 8H_2O$

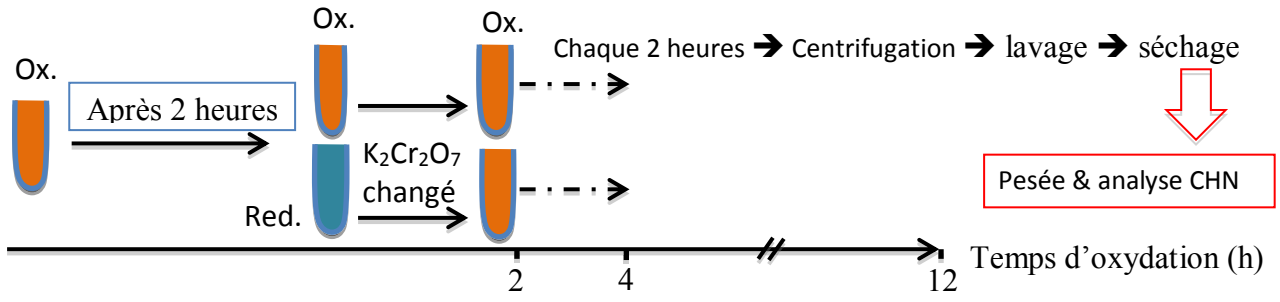


Figure II-2. Schéma récapitulatif des étapes du protocole d'oxydation à l'acide dichromate

La réaction a consistée à faire réagir 0,3 g de chaque échantillon (biomasses, biochars, hydrochars) dans des tubes en PET (polyethylene terephthalate) avec 5 ml d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 0,1 M et H_2SO_4 à 2 M, à 78 °C sous ultrasons, durant 12 h. Le réactif, une fois réduit (coloration verte/bleu), a été remplacé après centrifugation à 12 000 rpm (15 min à 5°C), généralement tout les 2 h. Ici, l'utilisation de tubes en verre n'est pas recommandé sous

peine de voir les tubes se briser au cours de la centrifugation, après chauffage sous ultrasons. Le temps d'oxydation de 12 h a été choisi afin d'isoler la fraction stable de biochar, car c'est le temps plus 1 h généralement nécessaire à l'oxydation complète des biomasses. A la fin de l'oxydation, l'échantillon est lavé 4 fois à l'eau distillée, puis séché sous hotte. Les résultats ont été exprimés en pourcentage de carbone restant après oxydation par rapport à la quantité de carbone initial.

Calculs statistiques

La significativité de l'ensemble des données a été vérifiée avec le test de Mann et Whitney, en utilisant le logiciel Microsoft Excel. Les relations entre les ensembles de données ont été analysées en utilisant des corrélations non-paramétriques de Spearman. Le coefficient de corrélation de Spearman ρ a été obtenu en utilisant le logiciel R (2.15.0, R Development Core Team, 2012) et a servi à déterminer la force des corrélations.

Résultats et discussion

Composition élémentaire des biomasses, biochars, hydrochars et charbons archéologiques

Les compositions élémentaires et isotopiques ont été présentées dans le tableau II-1, et les rapports isotopiques H/C et O/C dans le tableau II-1 et la figure II-3. Les teneurs en C des trois biomasses ont été en moyenne de 46,4%. Après carbonisation, les teneurs en C des hydrochars et biochars ont augmenté, avec des valeurs moyennes entre 64,7 et 65,9%. Les charbons de bois de l'Holocène se caractérisent par des teneurs en C entre 60,6% et 62,7%. En dépit de teneurs assez semblables de tous les charbons en C, les rapports C/N et les rapports isotopiques H/C étaient très différents. Les rapports C/N étaient similaires pour les biochars et les biomasses, mais plus faibles pour les hydrochars. Les deux types de charbons de l'Holocène ont montré des rapports C/N plus élevés que les matériaux récents, avec des rapports C/N supérieurs à 200 pour les charbons les plus anciens (2000 ans). Le rapport H/C a décru suivant l'ordre : biomasse > Hydrochars > charbons de l'Holocène de 2000 ans > charbons de l'holocène de 150 ans > biochars.

Tableau II-1

Teneur élémentaire et composition isotopique du C stable. Les résultats sont présentés en moyennes avec erreurs standard (n=3 pour les biomasses, biochars, et hydrochars ; n=9 pour les charbons de l'Holocène datant de 2000 ans ; n=6 pour les charbons de l'Holocène de 150 ans).

	C (g kg^{-1})	C/N	O/C	H/C	$\Delta^{13}C$ (‰)
Biomasses	$46,4 \pm 3,1^{a}$	68 ± 18^{ab}	$0,66 \pm 0,10^{a}$	$1,60 \pm 0,10^{a}$	$-27,3 \pm 1,3^{a}$
HTCs	$64,7 \pm 4,2^{b}$	43 ± 2^{a}	$0,26 \pm 0,03^{b}$	$1,09 \pm 0,09^{b}$	$-27,7 \pm 1,3^{a}$
GSs	$65,9 \pm 7,3^{b}$	61 ± 11^{b}	$0,11 \pm 0,01^{b}$	$0,37 \pm 0,04^{c}$	$-27,5 \pm 0,1^{a}$
Charbons 2000 ans	$60,6 \pm 2,0^{b}$	261 ± 38^{c}	$0,35 \pm 0,03^{c}$	$0,80 \pm 0,10^{d}$	$-25,0 \pm 0,3^{b}$
Charbons 150 ans	$62,7 \pm 5,3^{b}$	115 ± 40^{d}	$0,31 \pm 0,07^{c}$	$0,54 \pm 0,14^{e}$	$-24,1 \pm 0,9^{b}$

[a-c] Les différentes lettres indiquent les différentes significativité ($p < 0,05$).

Tous les hydrochars, biochars et charbons de l'holocène ont été caractérisés par des teneurs en C comparables (Tableau II-1), et sont généralement différenciés par leur degré de condensation (rapport atomique H/C) qui diminue avec l'augmentation de la température de carbonisation (Brewer et al., 2009 et Fuertes et al., 2010) . Le diagramme de Van Krevelen (figure II-3) distingue les biomasses avec un rapport atomique H/C moyen de 1,60 ± 0,10, des hydrochars avec un rapport atomiques H/C moyen de 1,09 ± 0,09, et des biochars avec un rapport atomique H/C moyen de 0,37 ± 0,04, généralement associés à des structures aromatiques plus condensées (Kuhlbusch et Crutzen, 1995 et Hammes et al., 2006). Alors que les biochars et hydrochars sont peu dispersés sur le diagramme de Van Krevelen, les charbons de l'holocène couvrent une région allant des hydrochars aux biochars, avec rapport atomique H/C supérieur pour les charbons les plus anciens de 0,80 ± 0,10 (2000 ans), par rapport aux charbons les plus récents 0,54 ± 0,14 (150 ans). Cette hétérogénéité entre charbons récents et anciens, outre la différence potentielle de conditions de production, pourrait être due à l'addition de groupements fonctionnels contenant de l'hydrogène et de l'oxygène à la surface des charbons au fil du temps en condition oxydante du sol (Baldock et Smernick, 2002).

Les rapports C/N (tableau II-1) variant fortement pour des biomasses d'origines différentes, et le carbone étant conservé de façon relativement similaire à l'azote au cours de la pyrolyse à haute température par incorporation dans des hétérocycles (Knicker et al., 1996), les rapports C/N des biochars présentent peu de différence avec ceux de leurs biomasses d'origine. A basse température, en carbonisation hydrothermale, l'azote bien conservé, confère aux hydrochars un rapport C/N moyen (43 ± 2) inférieur à celui des biochars (61 ± 11). Les charbons de l'Holocène se caractérisent par des rapports C/N considérablement plus importants pour les charbons âgés de 2000 ans (261 ± 38) par rapport à ceux âgés de 150 ans (115 ± 40). L'ensemble des charbons de l'holocène produit à partir de bois de conifère devait se caractériser par des rapports C/N similaires (environ 47, données non montrées) lors de leur

production, qui au cours du temps a augmenté, traduisant un appauvrissement successif de l'azote contenu dans les charbons, probablement dans un premier temps consommé par les microorganismes, puis évacué des charbons via la solution du sol. En cela, l'azote contenu dans les hétérocycles des charbons, bien que chimiquement stable (Knicker, 2010), a été montré comme dégradable (de la Rosa et Knicker, 2011). Nos résultats obtenus pour les charbons de l'Holocène confirment la dégradation préférentielle des hétérocycles contenant de l'azote, par rapport à ceux contenant uniquement du carbone en condition environnementale (Rumpel et al., 2007 ; Knicker, 2010 ; Nocentini et al., 2010). Ils permettent également d'appréhender la dynamique temporelle relativement lente de cette dégradation préférentielle des hétérocycles contenant de l'azote, par rapport à ceux constitués uniquement de carbone, qui diminuerait le nombre d'hétérocycles contenant de l'azote par plus de 2 au bout de 150 ans, et par plus de 5 au bout de 2000 ans.

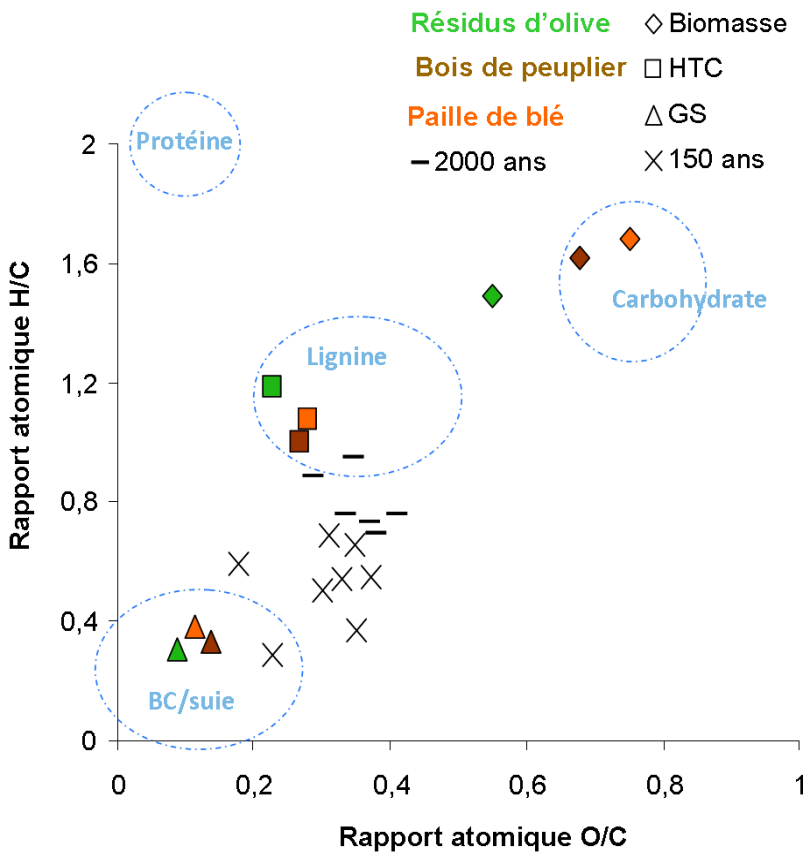


Figure II-3. Diagramme de Van krevelen représentant en fonction des rapports atomiques H/C et O/C, les biochars, hydrochars et biomasses à partir de résidus d'olives, de bois de peuplier et de paille de blé, avec des charbons archéologiques datant de 150 et 2000 ans.

La signature isotopique ^{13}C a été analysée (tableau II-1) pour déterminer si un processus de fractionnement isotopique s'est opéré au cours de la carbonisation pour l'ensemble des biomasses. Les $\delta^{13}C$ (tableau II-1) n'ont pas été modifiés suite aux réactions de carbonisation hydrothermale et de gazéification par rapport aux biomasses, probablement en raison de la température basse de carbonisation hydrothermale pour les hydrochars, ou au temps très court de gazéification pour les biochars. De petits changements dans la signature isotopique des charbons ont été enregistrés par Hammes et al. (2006) et Turney et al. (2006) pour des biochars produits au laboratoire, tandis que Alexis et al. (2010) ont enregistré une baisse significative du $\delta^{13}C$ après carbonisation dans un incendie de forêt. Les $\delta^{13}C$ plus élevés pour les charbons de l'Holocène par rapport aux $\delta^{13}C$ des biochars pourraient résulter d'un enrichissement progressif en ^{13}C, dû à la minéralisation préférentielle du ^{12}C (Ehleringer et al., 2000 ; Ascough et al., 2011). Cependant, les différences de signatures ^{13}C des charbons de l'Holocène par rapport aux biochars et hydrochars modernes pourraient également résulter de la diminution du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique mondial depuis les révolutions industrielles (Indermühle et al., 1999 et Martín-Chivelet et al., 2011) contribuant à former une végétation avec des valeurs $\delta^{13}C$ plus basses que celles formées durant les milliers d'années précédentes.

Caractérisations chimiques des biomasses, biochars, hydrochars et charbons de l'holocène

Le tableau II-2 présente les contributions relatives des différentes structures, alkyles (0-45 ppm), O-alkyles (45-110 ppm), aromatiques (110-160 ppm), carbonyles (160-220 ppm) constitutives des échantillons de biomasses, hydrochars et biochars, obtenus par intégration des différentes régions du spectre RMN ^{13}C (figure II-4). Les spectres RMN 13C des charbons de l'Holocène ne sont pas présentés, car identiques à ceux obtenus pour les biochars. Les biomasses sont caractérisées par la prédominance de structures O-alkyles (71 à 81%), encore relativement présentes dans les hydrochars (21 à 27%), mais totalement absentes dans les biochars. Les régions alkyles, aromatiques et carboxyliques sont faiblement représentées dans les biomasses, avec respectivement entre 5 à 11%, 11 à 14 % et 3 à 4%. L'intensité du signal des structures aromatiques augmente par rapport aux biomasses pour les hydrochars, représentant entre 37 à 42 %, et 100 % de celles des biochars. Kögel-Knaber (1997) identifie l'origine des structures O-alkyles, comme provenant de polysaccharides et de protéines, les structures aromatiques de lignines, tannins et autres molécules aromatiques, les structures alkyles des lipides, cutines, subérines ainsi que d'autres composés aliphatiques. Alors que les biochars sont constitués uniquement de carbone aromatique hautement condensé (figure II-3), les hydrochars se caractérisent par la coexistence de structures héritées des biomasses

d'origines, avec des structures aliphatiques et aromatiques synthétisées aux cours du processus de carbonisation hydrothermale.

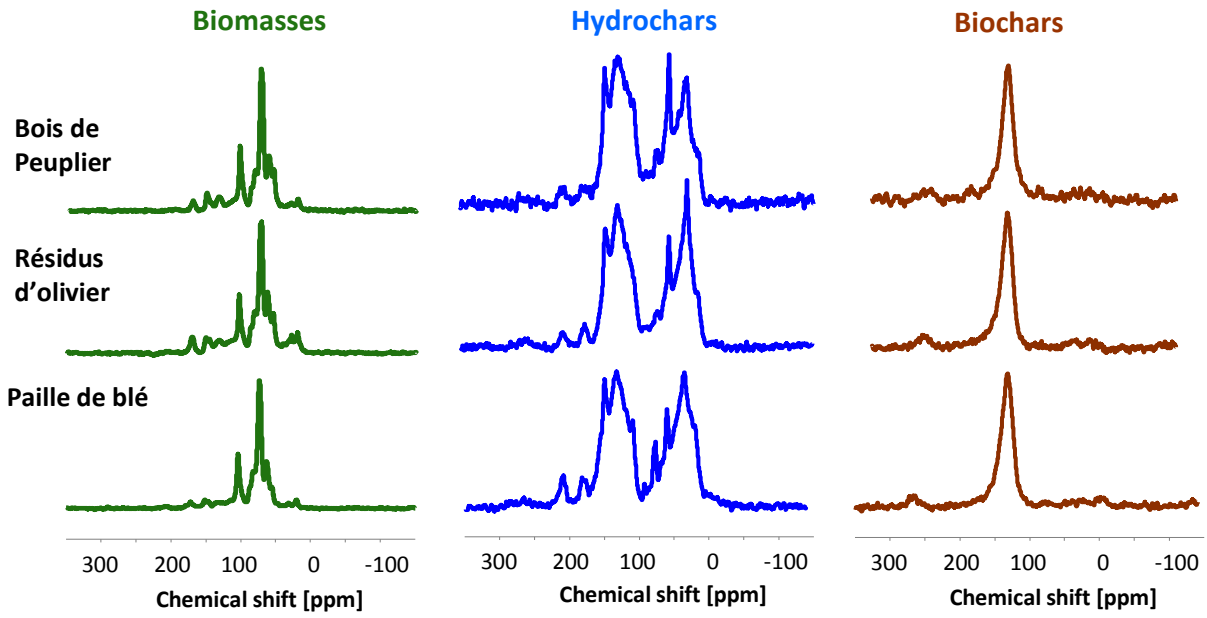


Figure II-4. Spectres RMN ^{13}C à l'état solide de biomasses, hydrochars et biochars, à partir de bois de peuplier, résidus d'olive et de paille de blé.

Les résultats obtenus pour les biochars restent cohérents avec ceux obtenus par Wiedner et al. (2013b) avec d'autres biomasses et des conditions de gazéification identiques, mais également avec des biochars obtenus avec des conditions de gazéifications différentes (température plus basse de 760 °C) et par pyrolyse (550 °C). Néanmoins, les résultats de Wiedner et al. (2013b) pour des hydrochars produits à partir de maïs ensilage, de digestats de méthanisation, et de boues de station d'épuration produits par CS CarbonSolution Deutschland Gmbh, présentaient une forte hétérogénéité, avec des proportions de structures alkyles variant de 8 à 48 % et aromatiques de 15 à 41 %, induisant que contrairement aux biochars, les caractéristiques des biomasses d'origine impactent fortement la structure chimique des hydrochars. Ceci s'expliquerait principalement par le fait que dans ce procédé de conversion thermique à basse température, une proportion importante des matériaux initiaux est conservée. Wiedner et al. (2013a) en utilisant des hydrochars similaires à ceux de cette étude, complétés avec des hydrochars issus des mêmes biomasses mais produits à des températures inférieures de 180 °C et 210 °C, ont montré que l'augmentation de la température du processus de carbonisation hydrothermal conduisait à un enrichissement en structures aromatiques et alkyles. L'augmentation de ces structures pourrait se traduire par une plus forte stabilité envers des attaques chimiques.

Tableau II-2.

Contribution relative en pourcentage des structures alkyl, O-alkyl, aromatique et carbonyle sur l'intensité total du spectre RMN ^{13}C à l'état solide

Echantillons	Alkyl 0-45 ppm	O-Alkyl 45-110 ppm	Aromatique 110-160 ppm	Carbonyle 160-220 ppm
Biomasses				
Blé	4,9	80,9	10,5	3,7
Olivier	10,5	71,4	13,9	4,2
Peuplier	6,4	78,3	12,9	2,5
Hydrochars				
Blé	30,8	20,5	40,7	8,1
Olivier	29,9	24,9	41,7	3,5
Peuplier	26,5	27,2	36,6	9,7
Biochars				
Blé	0	0	100	0
Olivier	0	0	100	0
Peuplier	0	0	100	0
Charbons de l'holocène				
150 ans	0	0	100	0
2000 ans	0	0	100	0

Tests de stabilité chimique – hydrolyse acide

La proportion de C restant après hydrolyse acide (C_{HCl}) pour les biomasses, biochars et hydrochars est rapportée dans le tableau II-3. La figure II-5 représente la quantité de C restant après l'hydrolyse acide en fonction du rapport atomique H/C. C_{HCl} était plus faible pour les biomasses (46-52%) que pour les biochars et hydrochars, qui ont montré des valeurs étonnamment similaires de 79-87% pour les hydrochars et de 74-91% pour les biochars. Cette faible différence de récalcitrance à l'hydrolyse des biochars et hydrochars est probablement due au fait que l'hydrolyse acide solubilise essentiellement les composés avec des groupes fonctionnels contenant de l'azote et du soufre (Barriuoso et al., 1987), conduisant à la dégradation de petites molécules tels que des acides gras, les protéines et les polysaccharides. En général, les composés labiles sont de préférence éliminés par hydrolyse acide (Rovira et Vallejo, 2002 et Silveira et al., 2008). Des composés complexes tels que les composants alkyles à longue chaîne, la lignine et les composés aromatiques sont généralement résistants à l'hydrolyse (Paul et al., 2006 et Gani et Naruse, 2007). Par conséquent, les charbons très aromatiques produits lors de feux de forêt ont été trouvés comme étant très résistants à l'hydrolyse acide (Rumpel et al., 2007 et Nocentini et al., 2010). Bien que les biochars soient composés de structures de carbone aromatique condensées, et que les hydrochars contiennent

une fraction importante de composés aliphatiques associés à du carbone aromatique, se traduisant par des rapports atomiques H/C bien distincts, la résistance à l'hydrolyse acide des deux matériaux n'était pas significativement différente (tableau II-3). Nous suggérons donc que l'hydrolyse acide n'est pas être appropriée pour évaluer la stabilité de biochars et hydrochars.

Tests de stabilité chimique – oxydation à l'acide dichromate

Historiquement, l'oxydation à l'acide dichromate a été utilisée pour les sols et les sédiments avec une large gamme de temps de réaction pour oxyder le carbone labile et isoler la fraction de carbone stable des sols (« black carbon ») dans le résidu d'oxydation (Bird et Gröcke, 1997, Masiello et al., 2002 et Rumpel et al., 2006). La méthode a également été utilisée pour caractériser la réactivité de charbon de bois (Rumpel et al., 2007 et Nocentini et al., 2010). Nous avons utilisé l'oxydation au dichromate pour tester s'il est possible de distinguer des biochars et hydrochars fabriqués à partir de biomasses différentes. Pour évaluer leur stabilité, nous avons utilisé un temps d'oxydation de 12 h, qui correspond au temps nécessaire pour oxyder l'intégralité du carbone des biomasses. Les quantités de C restantes (%) au bout de 12 h d'oxydation à l'acide bichromate (C_{dichr}) sont présentées dans le tableau II-3. Pour les hydrochars, seulement de 2 à 12 % du C initial subsiste après oxydation, alors que pour les biochars de 72 % et 85 % du C initial ont été récalcitrants. Les résultats indiquent que les biochars ont été beaucoup moins réactifs à l'oxydation chimique que les hydrochars. La nature des biomasses a semblé avoir peu d'influence sur la réactivité des biochars et hydrochars à l'oxydation. Néanmoins, des quantités significativement plus élevées de carbone récalcitrantes ont été isolées à partir de résidus d'olive, à la fois pour les biochars et hydrochars, par rapport à ceux produits à partir de paille de blé et bois de peuplier, mais cette proportion restait non significativement différente pour les hydrochars (tableau II-3). La fraction de carbone réfractaire variait de 34 % pour les charbons de l'Holocène âgés de 2000 ans, à 86 % pour les charbons âgés de 150 ans (tableau II-3). Les différences de stabilité chimique à l'oxydation sont principalement liées à la composition chimique des échantillons, notamment aux taux de condensation du carbone, et nous avons observé une relation significative entre le rapport atomique H/C et la quantité de carbone réfractaire à l'oxydation (ρ = -0,88, Figure II-5). Il est intéressant de noter que, malgré la légère variabilité de réactivité à l'oxydation, introduite par l'utilisation de trois types de biomasses différentes pour la production des biochars (tableau II-3), la séparation des biochars des deux types de charbons de l'Holocène à été facile, montrant que les caractéristiques des biomasses ont été moins

importantes que les conditions de production dans la détermination de la réactivité chimique des biochars.

Tableau II-3

Fraction de carbone (%) résistant à l'oxydation à l'acide dichromate (C_{dichr}) et à l'hydrolyse acide (C_{HCl}). Les résultats sont présentés en moyennes avec erreurs standard (n=3 pour les biomasses, biochars, et hydrochars ; n=9 pour les charbons de l'Holocène datant de 2000 ans ; n=6 pour les charbons de l'Holocène de 150 ans).

	C_{HCl} (% du C initial)	C_{dichr} (% du C initial)
Biomasses		
Paille de blé	$46,2 \pm 0,3^{a}$	$0,0^{a}$
Résidus d'olive	$52,0 \pm 2,9^{b}$	$0,0^{a}$
Bois de peuplier	$48,6 \pm 1,0^{b}$	$0,5 \pm 0,2^{b}$
Hydrochars		
Paille de blé	$79,4 \pm 0,7^{c}$	$3,2 \pm 0,9^{b}$
Résidus d'olive	$86,6 \pm 1,3^{d}$	$11,7 \pm 7,2^{c}$
Bois de peuplier	$84,7 \pm 0,7^{e}$	$1,8 \pm 1,7^{ab}$
Biochars		
Paille de blé	$87,9 \pm 9,9^{cdeg}$	$72,2 \pm 3,2^{d}$
Résidus d'olive	$74,9 \pm 0,9^{f}$	$84,7 \pm 4,5^{e}$
Bois de peuplier	$91,5 \pm 1,6^{g}$	$73,7 \pm 4,1^{d}$
Charbons archéologique		
2000 ans	n.d.	$33,5 \pm 8,2^{f}$
150 ans	n.d.	$85,7 \pm 9,4^{e}$

[a-g] Les différentes lettres indiquent les différentes significativité ($p < 0,05$).

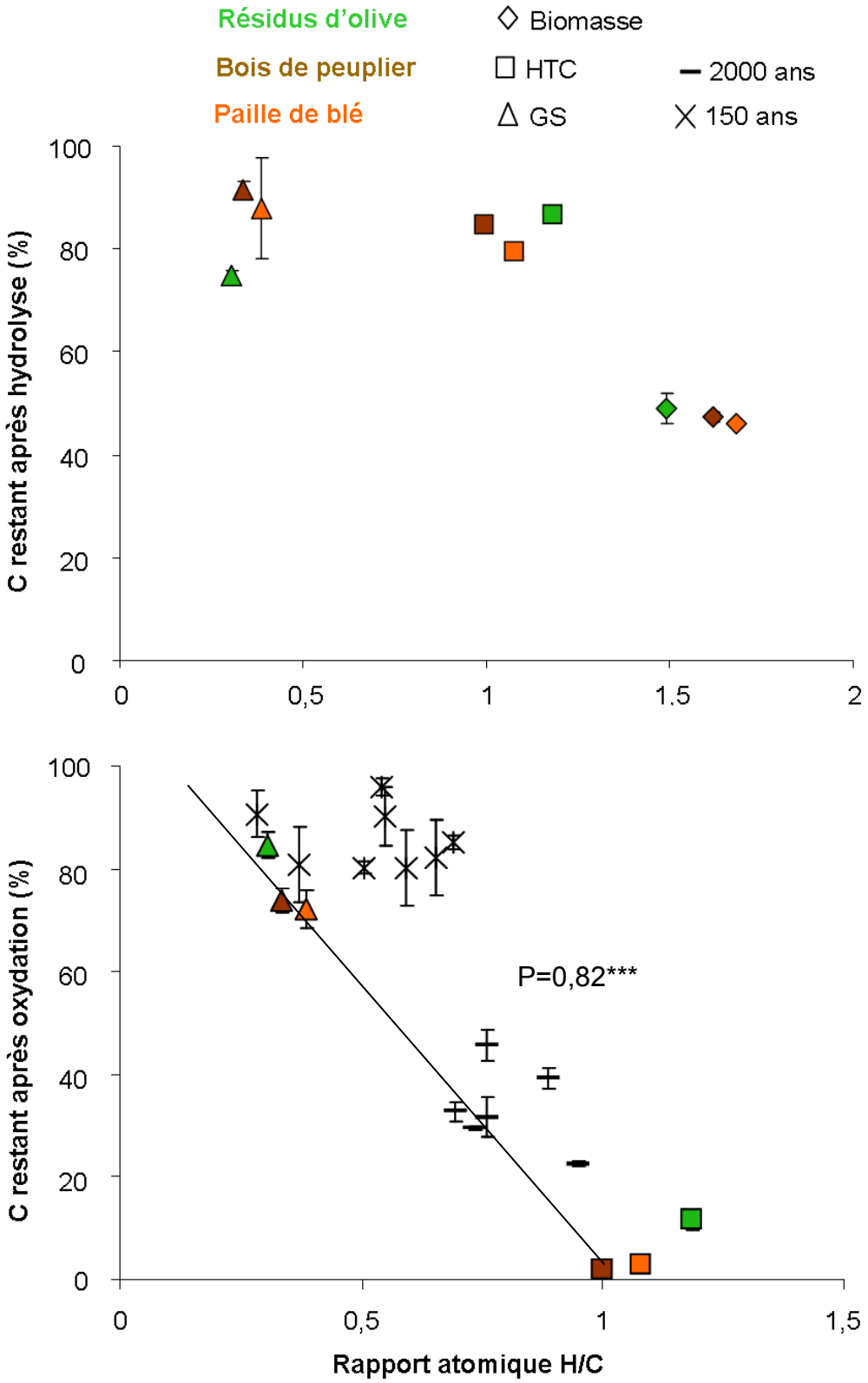


Figure II-5. Relation entre la quantité de carbone restant après oxydation à l'acide dichromate et hydrolyse avec HCl et le rapport atomique H/C.

Bien que les deux types de charbons de l'Holocène aient été produits à partir d'essence de bois de conifères, les charbons les plus anciens (2000 ans) se sont montrés moins récalcitrants à l'oxydation à l'acide dichromate que les charbons les plus récents (150 ans). Ce résultat pourrait être expliqué par le temps d'exposition plus long aux conditions oxydantes de l'environnement. En cela, Cohen Offri et al. (2006) ont suggéré qu'au cours du temps, les conditions oxydantes du sol conduisent à l'augmentation de la phase non-organisée des charbons au détriment de la phase graphitisée. De plus, l'altération physique, qui durant les cycles de gel-dégel et d'humectation-dessiccation se produit au cours des saisons, contribuant à déstructurer l'organisation porale des charbons. Ces processus peuvent avoir et conduie à une fragmentation importante (Carcaillet et Talon, 1996), améliorant l'accessibilité à la minéralisation microbiologique et aux attaques chimiques (Nocentini et al., 2010) grâce à l'augmentation des surfaces de contact. En effet, la réactivité des biochars produits à partir de bois de peuplier par gazéification a augmenté après un protocole de vieillissement physique simulé artificiellement (données présentées dans le chapitre 2). Nous suggérons donc que la résistance à l'acide dichromate des biochars pourrait diminuer une fois exposée à des agents environnementaux dans le sol. Cela peut être particulièrement le cas dans les systèmes agricoles, qui comprend le labour et d'autres traitements réduisant potentiellement la stabilité des biochars. Nos résultats indiquent que l'âge des charbons de bois trouvés dans le sol est totalement indépendant de la stabilité chimique réelle, qui à son tour indique que les charbons de l'Holocène ne peuvent en aucun cas servir de standard de référence pour la stabilité de biochars récalcitrants à l'altération chimique.

Conclusion

Nous avons analysé la réactivité chimique des biochars (GS) et hydrochars (HTC) et l'avons comparée avec la réactivité des biomasses dont ils dérivaient. De plus, nous avons analysé la réactivité de charbons archéologiques de l'Holocène. Nos résultats ont montré que, pour les biochars et hydrochars et leur biomasse, la proportion stable à l'oxydation à l'acide dichromate pourrait être corrélée au taux de condensation du carbone (rapport atomique H/C). Cependant, la fraction de carbone restant après hydrolyse acide étant assez similaire entre biochars et hydrochars, nous suggérons que la méthode ne convient pas pour discrimination de matériaux carbonés en fonction de leur stabilité. L'oxydation à l'acide bichromate semble être mieux adaptée pour évaluer la stabilité à long terme de biochars et hydrochar. L'impact

des caractéristiques de la biomasse n'a influencé que légèrement la réactivité de biochars et hydrochars. Nos résultats ont également montré que la réactivité chimique des charbons de l'Holocène augmente avec le temps d'exposition dans le sol, ce qui indiquant qu'ils ne peuvent pas être utilisés comme matériaux de référence en termes de stabilité à long terme.

Chapitre 2

Potentiel de séquestration de carbone d'un amendement de biochar et hydrochar – Effet de l'altération physique

Naisse C, Girardin C, Lefevre R, Pozzi A, Maas R, Stark A, Rumpel C (2014) Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. Global Change Biology Bioenergy. doi: 10.1111/gcbb.12158.

Christophe Naisse[a], Cyril Girardin[a], Romain Lefevre[a], Alessandro Pozzi[b], Robert Maas[c], Arne Stark[c], Cornelia Rumpel[a]

[a]Bioemco, CNRS, UPMC (UMR 7618 CNRS-UPM-ENS-UPEC-IRD-AgroParisTech), Thiverval-Grignon, France

[b]Advanced Gasification Technology, Cremona, Italy

[c]CS CarbonSolutions, Deutschland GmbH, Kleinmachnow, Germany

Introduction

Le biochar, une fois ajouté au sol, contribue à modifier son environnement physicochimique, diminuant l'acidité des sols (Van Zwieten et al., 2010a), réduisant la disponibilité de métaux (Steiner et al., 2008 ; Hale et al., 2011), augmentant la capacité d'échange cationique (Glaser et al., 2002), réduisant le lessivage de nutriments azotés (Major et al., 2010a), et réduisant les émissions de gaz à effet de serre émis par le sol (Major et al., 2010a ;Singh et al., 2011 ; Sohi et al., 2010 ; Spokas et al., 2012). Néanmoins, le biochar installé dans son environnement, n'est pas inaltérable et subit de nombreux événements continus ou discontinus susceptible de modifier ses propriétés physicochimiques. Les conditions oxydantes du sol constituent un événement continu contribuant à modifier au cours du temps la complexité chimique, ainsi que les charges à la surface des biochars (Cheng et al., 2008a). En conséquence, au cours du vieillissement de biochar en milieu contrôlé, Sheldon (1920), observe au cours du temps une augmentation de la sorption de N_2. L'action de l'eau, lors de sa circulation dans le sol (lixiviation), de son action lors des cycles d'humectation/dessiccation et gel/dégel, ou par son action mécanique de transport de particules (érosion), va contribuer à modifier physiquement ce matériau poreux de faible densité qu'est le biochar, premièrement par l'érosion ou le lessivage préférentiel de sa fraction fine et soluble (Jaffé et al., 2013), et deuxièmement par le morcellement progressif de la structure poreuse des biochars. En outre, l'altération physique pourrait modifier sensiblement l'interaction entre biochars et microorganismes du sol (Spokas, 2013).

Pour évaluer le potentiel de séquestration de carbone du biochar et de l'hydrochar dans le sol, nous proposons d'établir le bilan des pertes de carbone au cours du temps, comprenant : la minéralisation spécifique de ces amendements pyrogéniques, la perte de la fraction de carbone sensible à la lixiviation, ainsi que l'interaction éventuelle du rythme de minéralisation de la matière organique native du sol par l'apport de ces matériaux pyrogéniques (*priming effect* positif (stimulation) ou négatif (inhibition)). Le biochar ainsi que l'hydrochar exposés en conditions environnementales, soumis à l'altération physique, conduisent potentiellement à une fragmentation, et à une modification de leur réactivité (Rumpel et al., 2007 ; Nocentini et al., 2010).

Dans cette étude, nous avons effectué un processus d'altération physique, de biochars produits par gazéification (GS), et d'hydrochar (HTC) produit par la carbonisation hydrothermale, visant à simuler les processus physiques liés à l'action de l'eau se déroulant en

conditions environnementales. Nous avons estimé la perte de carbone et évalué l'effet de l'altération physique sur la stabilité biologique et chimique des biochars et hydrochars. Pour évaluer la stabilité biologique et l'impact sur la minéralisation de la matière organique native, nous avons réalisé des incubations en laboratoire et déterminé la minéralisation de carbone, ainsi que la composition en isotopes stables du CO_2 minéralisé. En outre, nous avons étudié la relation entre la stabilité biologique et la stabilité chimique. Le but de notre étude était d'évaluer quantitativement les effets de l'altération physique sur la stabilité chimique et biologique du biochar et de l'hydrochar et d'évaluer leur potentiel de séquestration de carbone à différentes échelles de temps.

Matériels et méthodes

Production des biochars (GS) et hydrochars (HTC)

Les échantillons de biochars (GS) ont été produits à l'échelle commerciale par gazéification par Advanced Gasification Technology (Cf chapitre 1) à partir de bois de peuplier (*Populus spp. L.*) et d'ensilage de maïs (*Zea mays L.*). Brièvement, les biomasses sont pyrolysées à une température de 1200 °C durant 30 à 45 min sous pression atmosphérique, avec un rendement de biochar de 10 %.

L'hydrochar (HTC) a été préparé à partir d'ensilage de maïs dans un réacteur à l'échelle de laboratoire d'un volume total de 5 l, avec des températures, temps de résidence et les profils de pression similaires à ceux employés dans les réacteurs à échelle commerciale (CS CarbonSolutions Deutschland GmbH, Kleinmachnow, Brandebourg, Allemagne). La réaction de carbonisation hydrothermale est constituée de deux étapes de réaction, se conduisant premièrement à une température de 230 °C, puis deuxièmement à 180°C. Afin d'obtenir une meilleur efficacité du procédé (pression suffisante), de l'eau distillée a été ajouté à la biomasse dans le réacteur, puis de l'acide citrique afin d'atteindre un pH final de 4. Le procédé de carbonisation hydrothermale produit des particules en suspension (hydrochars) dans une phase liquide.

L'utilisation d'ensilage de maïs pour la production des biochars et hydrochars a été contraint uniquement pour des raisons techniques (enrichissement en $\delta^{13}C$ des plantes en C4), car l'ensilage de maïs est une biomasse de haute qualité alimentaire, et non un résidu agricole faiblement valorisable, comme le sont les biomasses destinées à la conversion thermique que se soit par carbonisation hydrothermale ou par gazéification

Processus de vieillissement artificiel

Le protocole d'altération a été réalisé avec 3-5 grammes de GS et HTC. Le traitement a inclus une étape préliminaire de chauffage à 150 °C durant 10 min afin de dégazer le carbone volatil adsorbé sur les surfaces des biochars au cours du processus de carbonisation (Spokas et al., 2011). Ces composés sont susceptibles d'être perdus au cours des phases initiales de dégradation des biochars dans le sol. Par la suite, le GS et HTC ont été placés sur une toile de polyamide ayant une maille de 20 mm (SEFAR - Nitex, Sefar, Haiden, Suisse), qui a été collée au fond d'un cylindre en PVC de 5 cm de diamètre (figure III-1b). Le processus de simulation climatique (figure III-1a) a consisté en trois cycles successifs, comprenant trois cycles d'humectation / dessiccation, où l'eau gravitaire a été récoltée dans des pots et quantifiée, puis trois cycles de congélation / décongélation, terminant par une étape de séchage. Ces expériences ont été répétées avec 4 réplicats.

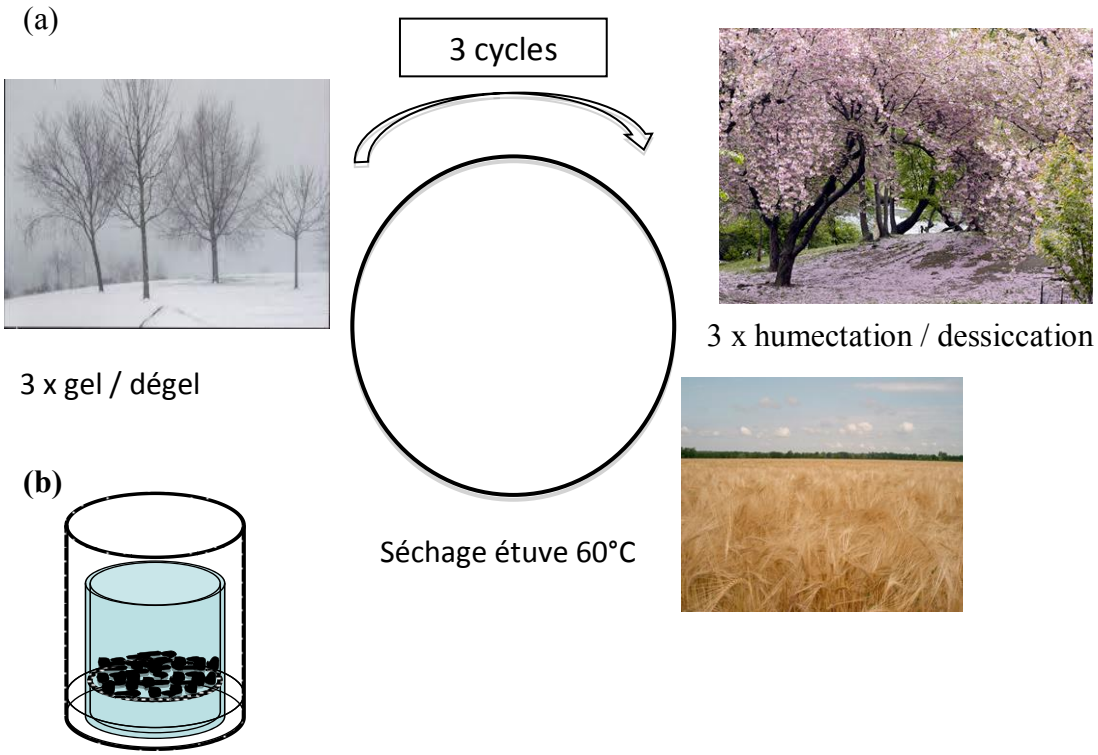


Figure III-1. (a) Simulation de l'impact des saisons comprenant 3 cycles successifs comprenant 3 étapes de gel/dégel des biochars saturés en eau (hiver), suivi de 3 étapes d'humectation/dessiccation (printemps), et une étape de séchage à 60°C (été) ; et **(b)** schéma du dispositif d'altération physique permettant de recueillir l'eau gravitaire.

Durant l'étape d'humectation / dessiccation, les échantillons ont été saturés avec de l'eau distillée, puis séchés complètement durant 1 nuit à 60 °C dans une étuve. Par la suite, les échantillons ont été à nouveau saturés avec de l'eau et congelés à -20 °C pendant 1 jour, puis décongelés à température ambiante. Les deux traitements (3 x humectation / dessiccation et de 3 × congélation / décongélation) ont été répétés trois fois pour simuler trois années d'altération physique. A la fin, les échantillons ont été séchés à l'air libre, pesés et une fraction a été broyée pour déterminer des teneurs élémentaires, une aliquote soumise à l'oxydation chimique. Les pertes de carbone après vieillissement artificiel ont été évaluées par bilan de masse. La taille des particules perdues durant l'altération du GS et HTC a été déterminée à l'aide d'un analyseur laser de taille de particules (Beckman Coulter LS 13 320 MW ; Beckman Coulter, Inc, Fullerton, CA, USA).

Oxydation chimique à l'acide dichromate

La stabilité chimique a été évaluée par oxydation à l'acide dichromate en utilisant le protocole décrit précédemment (chapitre 1). Brièvement, 0,3 g de chaque échantillon a été mélangé à 5 ml d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ 0,1M / H_2SO_4 2M. La réaction a été réalisée pendant 12 h à 78 °C dans un bain à ultrasons. Le réactif a été changé plusieurs fois au cours de la réaction, et a passé de la couleur orange à vert/bleu, une fois consommé. Après 12 h, les échantillons ont été lavés quatre fois avec 5 ml d'eau déminéralisée, centrifugés, puis séchés pendant 3 jours sous hotte aspirante.

Incubations en laboratoire

Les biochars et hydrochars frais (GS et HTC) et altérés (WGS et W/HTC) ont été ajoutés dans le sol et incubés à 20 ° C à une teneur en eau optimale (pF = 2,5) pendant 222 jours. Un Cambisol a été échantillonné à l'unité de recherche expérimentale de Lusignan (INRA) dans l'ouest de la France, sur les 20 premiers centimètres sous une prairie temporaire. Ce sol frais a une teneur en carbone de 1,14 % et un pH de 5,89. Après échantillonnage, le sol a été passé à travers un tamis de 5 mm. Ensuite, quinze grammes de sol ont été ajoutés dans des flacons d'incubation de 120 ml (trois répétitions), auxquels nous avons mélangé 0,3 g C de biochars ou hydrochars frais et altéré. Ainsi, nous avons ajouté 0,57 g et 0,65 g pour HTC et WHTC et 0,43 g et 0,47 g pour GS et WGS. L'échantillon a ensuite été ajusté afin d'obtenir une humidité correspondant à un pF = 2,5 avec de l'eau désionisée en tenant compte des teneurs en eau des différents amendements. L'atmosphère était remplie d'air dépourvue de

CO2 et les pots ont été scellés et pré-incubés pendant 2 semaines à 20 °C. Le sol sans GS et HTC a été utilisé comme contrôle. La modification du rythme de minéralisation de la matière organique native du sol induite par l'apport de GS et HTC (« Priming Effect »), a été déterminée par traçage isotopique du carbone stable ^{13}C, grâce à la différence entre la signature isotopique C4 des GS et HTC produites à partir de maïs ensilage et la signature isotopique C3 du sol.

Mesures de la minéralisation du carbone et signature isotopique du C stable du CO2

La minéralisation de la matière organique native du sol (MOS), des GS et HTC a été suivie par mesure de la concentration de CO2 (ppm) et du $\delta^{13}C$ (%) du $C0_2$ libéré après 1, 2, 4, 7, 9, 15, 22, 29, 36, 61, 80, 101, 147, 181 et 222 jours d'incubation dans l'espace laissé libre des flacons d'incubation. La concentration de CO_2 a été mesurée avec un micro-GC (Agilent 490, Santa Clara, CA, USA) à température constante (60 °C) et de pression (150 kPa). La composition isotopique ($\delta^{13}C$,%) du CO_2 a été déterminée en utilisant un chromatographe GC gaz (5890 Hewlett Packard, Avondale, PA, USA) couplé à un spectromètre de masse de rapport isotopique (Isochrom III, Micromass-GVI Optima) et équipé d'une colonne de 3 m Porapak QS remplie d'une phase stationnaire (80-100 mesh). La température a été augmentée de 80 °C à 160 °C à un rythme de 50 °C min^{-1}. Après les mesures de CO_2, l'espace libre des flacons a été renouvelé avec de l'air synthétique dépourvu de CO_2.

Calcule

La signature isotopique 13C du GS et HTC produite à partir de plantes C4 est similaire à celle de leur biomasse (Naisse et al., 2013) et plus élevée que celle du C organique des sols des plantes C3. Par conséquent, la minéralisation de GS et HTC ainsi que le *priming effect* ont été déterminés par l'analyse du $\delta^{13}C$ de CO_2 issu à partir des incubations de sol avec GS et HTC produite à partir de maïs ensilage. La proportion de CO_2 libéré des GS et HTC en C4 a été calculée par bilan de masse isotopique utilisant l'équation (1) :

$$\Delta\ (\%) = (\delta^{13}CO_{2\ \text{traitement}} - \delta^{13}CO_{2\ \text{control}}) / (\delta^{13}CO_{2\ \text{charbon}} - \delta^{13}CO_{2\ \text{control}}) \quad (1)$$

où le $\delta^{13}CO_2$ du traitement correspond au $\delta^{13}C$ (‰) du CO_2 minéralisé à partir de mélanges de sol et de biochar, $\delta^{13}CO_{2\ \text{control}}$ est le $\delta^{13}C$ (‰) du CO_2 minéralisé du sol contrôle sans biochar. Le $\delta^{13}C$ du CO_2 minéralisé du biochar s'est révélé stable au cours d'un test d''incubation, de

façon similaire à Malghani et al. (2013). Par conséquent, nous avons utilisé le $\delta^{13}C$ du HTC et du GS à la place du δ^{13} du CO_2 minéralisé à partir du biochar et de l'hydrochar. Le *priming effect* induit par l'apport de GS et de HTC sur la MOS a été calculé comme la différence entre la minéralisation du carbone des sols dans les traitements avec apport de HTC et GS (Csoil) et le traitement de contrôle sans apports de HTC et GS (Ccontrol) :

$$PE\ (mgCg^{-1}days^{-1}) = C_{soil} - C_{control} \quad (2)$$

Le Potentiel de séquestration du carbone (en % de C apporté) a été calculé comme la somme des pertes de carbone liées à la minéralisation des amendements pyrogéniques, au *priming effect*, et aux pertes de carbone durant l'altération physique.

Statistiques

Les données obtenues après les expériences d'incubation ont été exprimées en moyennes de trois réplicats ± SE. Les différences entre les traitements de sol ont été déterminées en utilisant une analyse de variance (ANOVA) et le test de comparaison multiple de Tukey.

La minéralisation du biochar et hydrochar a été modélisée par un modèle exponentiel à deux pools de premier ordre à l'aide de l'équation suivante:

$$y = a \times b^{(-kt)} + c \times d^{(-kt)} \quad (3)$$

L'ajustement de la courbe a été réalisé en utilisant une courbe d'ajustement bayésienne et le logiciel R version 2.15.1 (R Development Core Team, Vienne, Autriche).

Résultats

Teneurs élémentaires

Les principales caractéristiques des biochars et hydrochar, frais (GS et HTC) et altérés (W/GS et W/HTC) sont présentées dans le tableau III-1. Comme indiqué précédemment (chapitre I), les GS ont montré une teneur plus élevée de C par rapport au HTC. L'utilisation de différentes biomasses n'a pas influencé de manière significative la teneur en C des GS. Le vieillissement artificiel induit une diminution de la teneur en C des GS et HTC (tableau III-1). La perte en C pendant l'altération physique se situait entre 16,2 ± 0,4 % et 38,3 ± 2,4 % pour GS de peuplier et maïs, et pour le HTC avec 23,9 ± 2,8 % (figure III-2).

Tableau III-1

Composition élémentaire et pH des biochars frais et altéré.

	pH	Composition chimique (% poids sec)					
		C	$\Delta\ ^{13}C$	N	C/N	H/C	O/C
GS peuplier	9.6±0.1^{d}	70.5±1.8^{b}	-28.4±0.1^{c}	1.7±0.0^{b}	40.4±1.8^{ab}	0.33	0.25
W/GS peuplier	7.9±0.1^{c}	66.4±3.0^{b}	-28.4±0.0^{c}	1.7±0.0^{b}	40.0±1.3^{ab}	0.41	0.31
GS maïs	10.1±0.0^{e}	69.6±1.3^{b}	-13.7±0.2^{a}	1.7±0.1^{ab}	41.7±1.2^{a}	0.40	0.33
W/GS maïs	9.4±0.2^{d}	63.7±1.2^{b}	-13.8±0.1^{a}	1.8±0.1^{ab}	35.6±1.4^{bc}	0.30	0.24
HTC maïs	3.6±0.0^{a}	52.2±4.9^{a}	-14.6±0.4^{b}	1.5±0.1^{a}	36.0±2.8^{bc}	1.22	0.63
W/HTC maïs	4.5±0.1^{b}	46.1±6.1^{a}	-14.5±0.2^{b}	1.4±0.2^{a}	32.5±1.8^{c}	1.49	0.67

Les différentes lettres correspondent pour une même colonne aux différences significatives (n=3)

Le type de biomasse a influencé la résistance des GS pendant l'altération physique, avec des pertes inférieures pour le GS produit à partir de bois de peuplier par rapport au maïs. Aucun effet n'a été observé pour la teneur en azote. Le rapport C/N a diminué après altération physique (tableau III-1). Les rapports atomiques H/C et O/C sont plus élevés pour le HTC que pour les deux GS, et après les altérations physiques ces ratios ont augmenté pour le GS de peuplier et le HTC, mais diminué pour le GS à partir de maïs (Tableau III-1). La taille des particules lessivées au cours de l'altération physique du HTC est largement dispersée (Figure III-1), tandis que celles de GS le sont moins. La taille des particules lessivées de GS dépend fortement du type de biomasse avec des particules lessivées en moyenne plus petites pour le GS de peuplier (6,1 µm), par rapport au GS de maïs (18,3 µm).

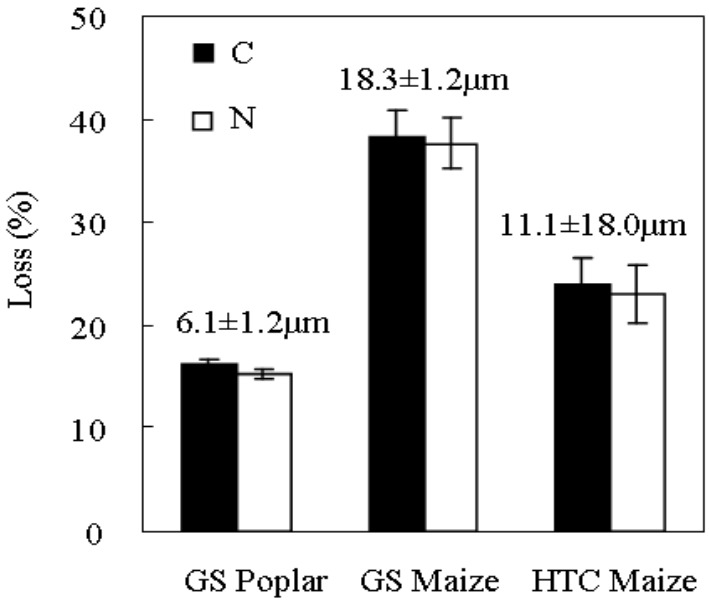


Figure III-2 Pourcentage de perte de carbone et azote durant le processus d'altération artificiel avec la taille des particules lessivés

Les valeurs de pH enregistrées pour GS sont fortement alcalines (environ 10), tandis que le HTC est acide (3,6). L'altération physique a affecté les valeurs de pH des GS et HTC, avec des valeurs de pH tendant vers la neutralité, (c'est-à-dire moins basique pour GS et moins acide pour HTC). Après altération, les signatures de $\delta^{13}C$ du de GS maïs et du HTC ont diminué, respectivement de 0,5 et 1,3 ‰.

Stabilité chimique

Les quantités de C restant après 12 h d'oxydation à l'acide dichromate pour les GS et HTC frais et latérés sont présentées dans la figure. III-3. Les quantités de carbone restant après oxydation ont varié de 27% pour le HTC à 88,6% pour les GS. De façon similaire aux résultats observés précédemment (Cf chapitre 1), les GS ont été plus résistants à l'oxydation que le HTC. L'altération n'a pas changé de manière significative la réactivité chimique des GS et HTC (Figure III-3).

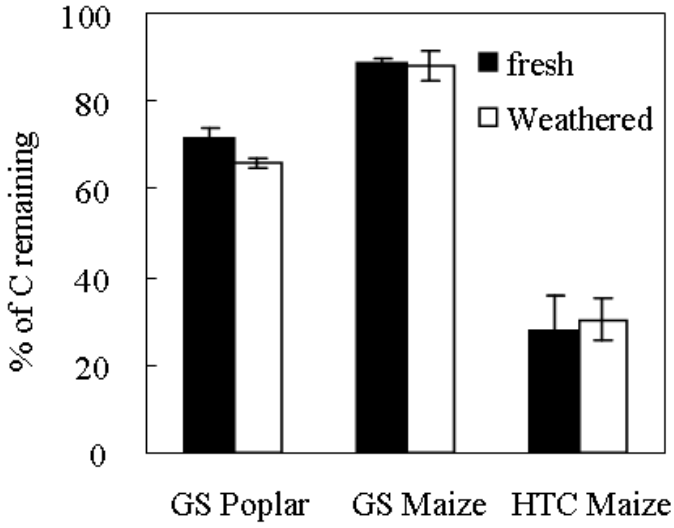


Figure III-3 Pourcentage de carbone résistant à l'oxydation à l'acide dichromate de biochars (GS) et hydrochar (HTC), frais et altéré.

Stabilité biologique

L'apport de GS n'a pas conduit à une augmentation significative de la minéralisation totale de carbone au cours de l'incubation ($P>0,05$), tandis que l'apport de HTC a augmenté de manière significative la minéralisation totale de carbone au cours de l'incubation ($P<0,001$) (figure III-4). Après 222 jours d'incubation, la minéralisation de HTC et W/HTC a représenté 77 % et 56 % des émissions totales de CO_2 minéralisées. La minéralisation spécifique des GS et W/GS a été inférieure à celle des HTC et W/HTC (tableau III-2 ; figure III-5). Pour les deux GS et W/GS, les taux de minéralisation ont diminué rapidement au cours des premiers stades d'incubation, et atteignaient des taux de minéralisation quasi constants dès 36 jours. En outre, les différences de minéralisation cumulées à la fin de l'incubation entre GS et W/GS étaient dues à des différences dans le taux de minéralisation pendant les premiers stades d'incubation. Le vieillissement artificiel n'a eu aucun effet significatif ($P<0,05$) sur la quantité totale de CO_2 minéralisée pour le GS de peuplier, tandis qu'il a diminué la minéralisation du C pour les GS et HTC provenant d'ensilage de maïs (figure III-4). En conséquence, le vieillissement artificiel des GS et HTC conduit significativement à une plus faible minéralisation après 222 jours d'incubation par rapport aux GS et HTC non altérés (tableau III-2).

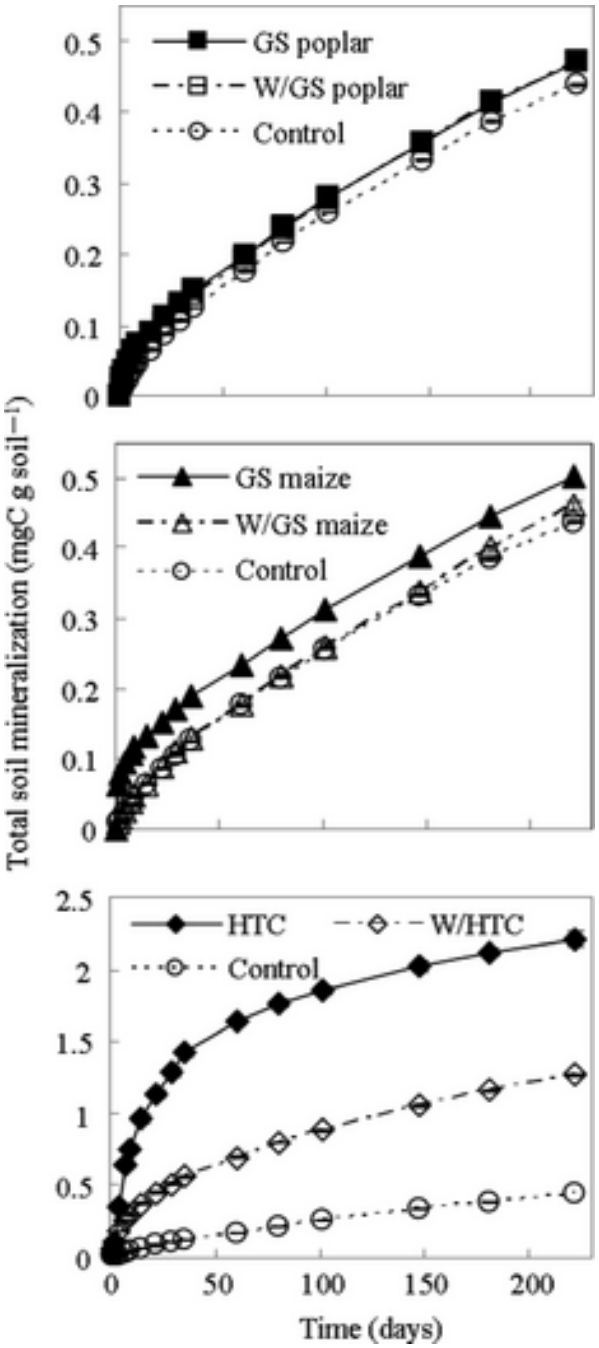


Figure III-4 Minéralisation total du CO2 cumulé des sols après addition de biochar et hydrochar, frais (GS et HTC) et altéré (W/GS et W/HTC) (moyenne ± SD, n=3)

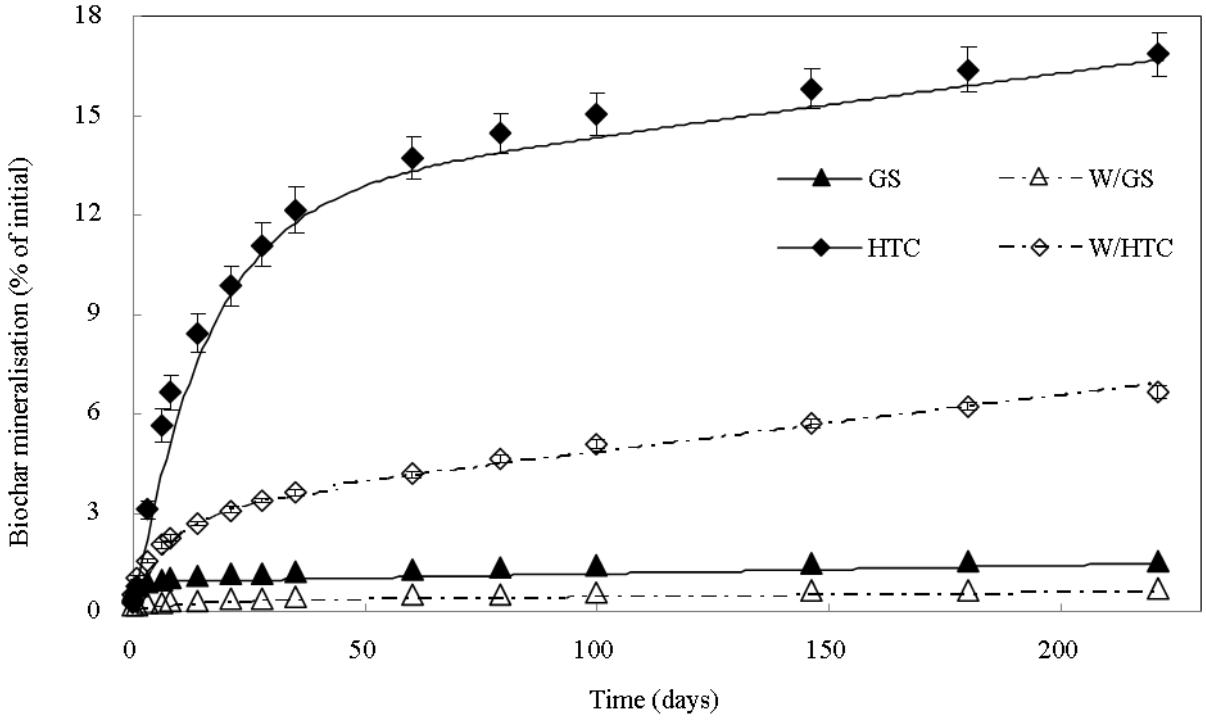


Figure III-5 Minéralisation des biochars (GS) et hydrochars (HTC) frais et physiquement altéré (W/GS et W/HTC) produit à partir de maïs. Les barres d'erreurs indiquent l'erreur standard de la moyenne (n=3) et les courbes sont le résultat du calcul du modèle à deux pools de C.

Tableau III-2

Données récapitulatives de la minéralisation du biochar et de l'hydrochar de maïs, frais (GS et HTC) et altéré (W/GS et W/HTC) à la fin de l'incubation (222 jours), et extrapolé à partir du modèle à deux pools de carbone, après 10 ans et 100 ans.

	Minéralisation cumulée (% of C input)			PE cumulé (% of C input)
	222 jours	10 ans	100 ans	222 ans
GS maïs	1.4±0.1[a]	9.8	61.4	-0.85±0.11[a]
W/GS maïs	0.6±0.1[b]	4.9	38.2	-0.38±0.04[b]
HTC maïs	16.7±0.7[c]	61.7	99.9	0.83±0.03[c]
W/HTC maïs	6.5±0.2[d]	50.1	99.9	1.25±0.11[d]

Les différentes lettres correspondent pour une même colonne aux différences significatives (n=3)

Priming Effect (PE)

L'apport de GS induit un « Priming Effect » (PE) négatif sur la matière organique native du sol (MOS), c'est-à-dire une diminution de la minéralisation de la MOS du traitement par rapport au sol control, tandis que le HTC conduit à un PE positif, c'est-à-dire a une stimulation de la minéralisation de la MOS (tableau II-2 ; figure III-6).

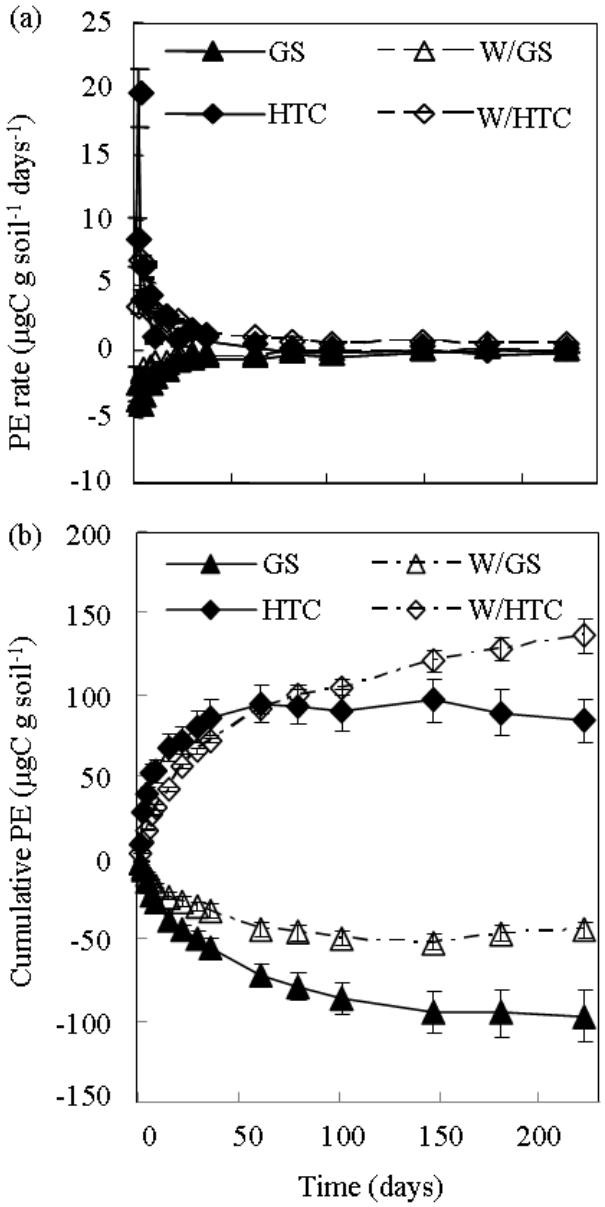


Figure III-6 *Priming effect*, exprimé en taux (a) et en cumulé (b) de la matière organique native du sol (MOS) induite par l'apport biochar et hydrochar, frais (GS et HTC) et altéré (W/GS et W/HTC), produit à partir de maïs (n=3 ± SD)

Après 3 semaines d'incubation, l'effet de PE devient nul (figure III-6a). Après 222 jours d'incubation, la diminution de la minéralisation de la MOS pour le traitement GS correspond à 0,097 ± 0,016 mg de C-CO_2 g^{-1} de sol sec, et pour traitement HTC a une augmentation de minéralisation de MOS de 0,084 ± 0,014 mg C-CO_2 g^{-1} de sol sec. A la fin de l'incubation, l'altération réduit de manière significative le *priming effect* positif (P <0,001) pour GS ainsi que le *priming effect* négatif pour HTC (P <0,001).

Modélisation des données

Le modèle à deux pools de carbone était le plus adéquat pour les GS et HTC, fournissant le meilleur ajustement par rapport aux données expérimentales (figure III-5). Le temps de séjour des pools de carbone labiles et stables et la taille du pool stable sont donnés dans le tableau III-3. La proportion du pool stable de carbone était plus élevée pour le GS que pour le HTC, avec respectivement 99,1% et 87,6%. Le temps de séjour du pool de carbone stable, est d'environ 10 fois plus élevé pour le GS que le HTC, avec respectivement une demi-vie de 73,6 ± 5,6 et 8,3 ± 0,9 ans. L'altération physique a augmenté la taille et le temps de séjour du pool stable carbone pour le biochar et l'hydrochar (tableau III-3).

Tableau III-3

Estimation par un modèle exponentiel à deux pools de carbone du temps de demi-vie ($t_{1/2}$) pour le pool labile et stable de carbone, ainsi que la taille du pool stable de carbone des biochars et hydrochars.

	Pool C labile		Pool C stable		Taille du pool stable (%)
	k (days)	$T_{1/2}$ (days)	k (days)	$T_{1/2}$ (years)	
GS maïs	($6.4.10^{-1}$)	**1.1 ± 0.1**	($2.6.10^{-5}$)	**73.6 ± 5.6**	99.1
W/GS maïs	($8.2.10^{-2}$)	**8.4 ± 2.0**	($1.3.10^{-5}$)	**145.0 ± 24.0**	99.7
HTC maïs	($6.4.10^{-2}$)	**10.8 ± 0.6**	($2.3.10^{-4}$)	**8.4 ± 0.9**	87.6
W/HTC maïs	($1.3.10^{-1}$)	**5.4 ± 0.4**	($1.8.10^{-4}$)	**10.4 ± 0.3**	97.6

Discussion

Teneurs élémentaires

Le but du processus de vieillissement artificiel était de simuler l'exposition de biochar (GS) et hydrochar (HTC) à des conditions environnementales. Cela comprend la lixiviation des composés solubles, le fractionnement physique, l'érosion des particules fines, ainsi que la

désorption des composés organiques volatils. Après altération physique, nous observons significativement de plus faibles teneurs en carbone et des modifications de pH, faisant tendre le pH des biochars et hydrochar vers la neutralité (tableau III-1). Les pertes de carbone soluble et de particules fines du système lors de l'altération physique ont été observées de façon importante dans notre étude, comme chez d'autres auteurs (Abiven et al., 2011). Nos données font ici écho avec la suggestion récente que le lessivage pourrait être un facteur important d'exportation de carbone pyrogénique du sol (Jaffé et al., 2013 ; Norwood et al., 2013), bien que ces composés pourraient également être sensibles à la sorption et à la stabilisation par les interactions minérales. Le type de biomasse a eu une influence sur la perte de carbone durant l'altération physique des GS, où le GS produit à partir d'ensilage de maïs montre une sensibilité plus importante que le GS produit à partir de bois de peuplier (figure III-2). Ces différences sont le plus probablement à attribuer à la structure physique des biomasses végétales, où les tissus végétaux complexes tel que le bois, forment des biochars fortement cohérents, alors que les tissus végétaux plus simples, telles que les feuilles forment des biochars très friables. Il est intéressant de noter que malgré les fortes différences en perte de carbone entre les GS à partir de différentes biomasses (figure III-2), leurs stabilités chimiques ne sont modifiées que faiblement (figure III-3). Les pertes de carbone pour le HTC sont intermédiaires entre les deux GS. Ces résultats contrastent avec une étude récente montrant que des biochars produits à des températures inférieures induisaient une plus forte mobilité dans le sol (Wang et al., 2012). Ces résultats, suggèrent que dans le sol, les pertes enregistrées pour les biochars produits à très haute température pourraient être plus basses que celles enregistrées dans notre dispositif quelque peu rudimentaire.

En outre, l'augmentation du rapport atomique O/C pour le GS de peuplier et le HTC après altération physique (tableau III-1), en raison d'une teneur accrue en O, semble être le résultat du processus d'oxydation (Baldock & Smernik, 2002). En effet, Yao et al. (2010) ont démontré en laboratoire que durant l'altération la diminution de la teneur en carbone de biochar diminuait de 5,7 % en raison de l'augmentation en O et H contenue par la formation de groupement carbonyles et en groupes carboxyliques, indicatifs de l'état d'oxydation des biochars. Toutefois, l'érosion préférentielle d'un matériau hautement aromatique peut induire des changements dans les teneurs élémentaires. Plusieurs études ont observé une augmentation en O et H des biochars altérés échantillonnés au champ, associée à une diminution du pH (Joseph et al., 2010 ; Jones et al., 2012 ; Spokas., 2013). Notre étude a montré que l'altération conduit également à la diminution du pH pour GS, mais à l'augmentation du pH pour le HTC. Ces modifications physico-chimiques, se produisant

probablement au cours des premières années d'exposition in situ sont susceptibles d'influencer la stabilité chimique et biologique des biochars et hydrochars.

Stabilité chimique et biologique

La stabilité biologique des biochars et hydrochar a été évaluée par des incubations de sol. La minéralisation totale de carbone a augmenté après l'apport de GS durant les 222 jours d'incubation, de 7,28 ± 1,59 % et de 14,9 ± 1,8 %, respectivement pour le GS de peuplier et de maïs (figure III-4). Après l'apport de HTC, l'augmentation de la minéralisation totale de carbone a été beaucoup plus élevée que pour les GS (figure III-4). La plus faible augmentation de minéralisation totale de CO2 a été enregistrée après d'addition de GS de peuplier, et peut être attribuée à l'organisation plus complexe des tissus ligneux et à la plus grande taille des particules de GS, exposant ainsi par quantité de carbone de plus faibles surfaces aux conditions oxydantes du sol.

Après 222 jours d'incubation, 1,4% et 16 % du carbone du GS et du HTC de maïs ajoutés au sol ont été minéralisés (tableau III-2 ; figure III-5). Cette forte différence de minéralisation entre biochar et hydrochar est en accord avec les études de Malghani et al. (2013), et Gajić et al. (2012), impliquant pour le HTC un potentiel de stockage de C beaucoup plus faible par rapport au GS. Le rythme de minéralisation déterminé au cours de l'incubation pour le biochar produit par gazéification testé se situait dans la moyenne de ceux généralement observés dans la littérature, avec par exemple après 87 jours d'incubation une minéralisation de 0,14 à 0,18 % observée par Luo et al., (2011), et après 60 jours une minéralisation de 1,84 à 2,10 % pour Kuzyakov et al., (2009). Les différences de taux de minéralisation de biochar entre les différentes études sont principalement à attribuer aux types de sol employés, et aux conditions d'incubations (température, humidité, etc…).

La stabilité biologique pour le GS et HTC a augmenté après l'altération physique. En partie, cela pourrait être dû à l'élimination des composés organiques volatiles et au lessivage d'une partie des substances nutritives au cours de la procédure d'altération (Yao et al., 2010). En cela, il a été montré que les éléments K, S, Ca, Mg et P présents dans les biochars sont particulièrement sensibles à la lixiviation (Spokas, 2013 ; Novak et al., 2009). Néanmoins, des éléments comme l'azote sont relativement peu sensibles à la lixiviation, comme en atteste le fait que la teneur en N des GS et HTC n'a pas changé après altération physique (tableau III-1). Yao et al. (2010) ont déterminé que la fraction lessivée des biochars contenait de faible concentration en ammonium et nitrate, probablement liée au fait que l'azote des biochars est

présent au sein de structures hétérocycliques (Knicker, 2007). Nos résultats indiquent que l'altération physique au cours de l'exposition précoce de HTC dans le sol augmenterait de manière significative sa capacité de stockage de carbone, et doit être pris en compte pour l'évaluation de son potentiel de stockage de carbone.

L'évaluation de la stabilité chimique par utilisation de réactifs chimiques peut être une technique prometteuse permettant de prédire rapidement le devenir à long terme des apports de matières organiques exogènes dans le sol (chapitre 1 ; Ngo et al., 2013). Alors que le GS est beaucoup plus résistant à l'oxydation à l'acide dichromate que le HTC, le vieillissement artificiel a peu d'effet sur la stabilité chimique des GS et HTC. Ceci peut être expliqué par la composition chimique contrasté de ces deux matériaux (Wiedner et al., 2013a) et les relativement faibles modifications induites lors de l'altération physique (tableau III-1). Ceci suggère que les deux matériaux possèdent des stabilités à long terme très contrastées, et que l'altération artificielle n'influence que marginalement la stabilité à long terme de ces matériaux. Le temps nécessaire pour obtenir la perte de carbone équivalent à l'oxydation chimique pendant l'incubation en laboratoire dans des conditions optimales de température et d'humidité est respectivement de 15,0 années et 23,3 années pour le GS et le W/GS, et respectivement de 10,7 années et 15,6 années pour le HTC et le W/HTC. Ainsi, l'oxydation chimique à l'acide dichromate constitue un protocole expérimental permettant de déterminer rapidement la quantité de carbone d'un matériau survivant à une décennie de dégradation dans le sol.

Nos résultats indiquent que l'évolution des propriétés physico-chimiques dues à l'altération physique après l'exposition dans le sol doivent être considérées, en plus de la récalcitrante chimique initial afin d'évaluer le temps de séjour des biochars et hydrochars dans le sol. Par la suite, nous avons évalué le potentiel de séquestration de carbone des GS et HTC, en intégrant les pertes de carbone durant le processus d'altération physique aux cinétiques de minéralisation des GS et HTC, avec les modification de minéralisation de matière organique native du sol (MOS) induite par l'apport de GS et HTC (« Priming Effect »).

Potentiel de séquestration de carbone

Nos données montrent que la demi-vie du pool de C stable, représentant la grande majorité du C total dans le HTC et le GS, était de 8,4 ± 0,9 ans pour le HTC et 73,6 ± 5,6 ans pour le GS (tableau III-3). Bai et al. (2013) en incubant un biochar produit à 575 °C et un HTC produit à 200 °C, dans trois sols différents, obtenaient des demi-vies de 19,7 à 44,5 années pour le biochar et de 0,7 à 2,1 années pour les HTC. Ces différences de demi-vies

obtenues par Bai et al. (2013), montrent que les propriétés intrinsèques du sol peuvent multiplier par plus de deux la stabilité des biochars et hydrochars dans le sol en fonction.

L'altération physique a conduit à une réduction de la taille du pool de carbone labile, et une augmentation de la durée de vie (stabilité) du pool de carbone stable, particulièrement pour le GS (tableau III-3). Ainsi, nous pouvons supposer que de façon similaire aux résultats trouvés pour le compost (Peltre et al., 2010), la fraction de carbone facilement mobilisable et décomposable du biochar pilote la dégradation de la fraction de carbone stable du biochar.

En plus de la minéralisation du GS et du HTC, nous devons prendre en compte la modification de minéralisation de la MOS due à l'apport de GS et HTC (stimulation : *priming effect* positif ou inhibition : *priming effect* négatif) pour estimer le potentiel de séquestration de carbone du GS et du HTC. En règle générale, il a été observé que les biochars produits à relativement basse température induisent un *priming effect* positif, tandis que les biochars produits à haute température induisent un *priming effect* négatif (Zimmeman et al., 2011). Nos résultats sont conformes à ce constat, puisque jusqu'à 35 jours d'incubation, nous avons observé un *priming effect* négatif pour le GS et un *priming effect* positif pour le HTC. L'altération physique a conduit à une réduction du *priming effect* induit par le GS et HTC (figure III-6). Nos résultats conformément à Keith et al. (2011) ont montré que l'interaction entre la MOS et biochar serait une réaction à court terme avec peu d'impact sur la séquestration du carbone à long terme (c'est à dire à l'échelle de temps de plusieurs décennies ou de siècles).

Le potentiel de séquestration de carbone a été calculé en % de carbone restant d'un matériau au cours du temps, par rapport à la quantité de carbone apporté dans le sol initialement, en tenant compte de la minéralisation spécifique des matériaux, du *priming effect*, ainsi que des pertes de carbone durant l'altération physique (figure III-7). A la fin de l'incubation (222 jours), le potentiel de séquestration de carbone est plus élevé pour le GS que pour le HTC ($P<0,05$), représentant 99,4 % et 82,5 % de l'apport initial de carbone. Le potentiel de séquestration du carbone représente près de 100 % pour le GS, résultant de la combinaison entre la stabilité biologique élevée et le *priming effect* négatif. En tenant compte des résultats du modèle à deux pools de carbone, nous estimons qu'après 10 ans 91,1 % et 36,8 % du carbone initial du GS et du HTC subsisteront dans le sol. À l'échelle du siècle, le potentiel de séquestration du C serait encore important pour le GS (39,0%), mais légèrement négatif pour HTC (-0,7 %). Le potentiel de séquestration de carbone négatif obtenu pour le HTC est le résultat de la combinaison entre le *priming effect* positif et la minéralisation quasi complète après 100 ans de ce matériau (tableau III-2). La sensibilité élevée à l'altération

physique des pertes de carbone au cours de l'altération physique de GS de maïs (W/GS) induit un plus faible potentiel de séquestration de carbone à la fin de la période d'incubation par rapport au GS non altéré (P<0,05). Dans ce cas, l'altération physique réduit le potentiel annuel de séquestration de carbone de 37,6 %. Toutefois, en raison de la grande stabilité du GS altéré, le potentiel de séquestration de carbone à l'échelle du siècle, serait probablement proche de celui du GS non-altéré. Le potentiel de séquestration de carbone à 222 jours était inférieur de 13 % pour le HTC altéré (W/HTC) par rapport au HTC non altéré (P <0,05), et 12 % supérieur à celui du GS altéré (P<0,05). A l'échelle de la décennie et du siècle, le potentiel de séquestration de carbone entre HTC altéré et non-altéré sera vraisemblablement très proche.

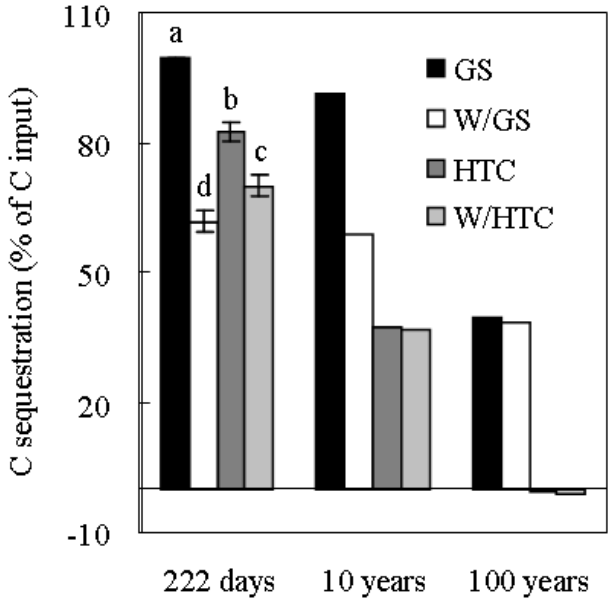


Figure III-7 Potentiel de séquestration de carbone d'un apport de biochar (GS) et hydrochar (HTC) (% du C apporté), frais et altérés (W/GS et W/HTC) produits à partir de maïs, représentant la somme de la quantité de C de biochar et hydrochar restant dans le sol, le « priming effect », ainsi que les pertes de C occasionnées durant l'altération physique (W/GS et W/HTC).

Ainsi, un utilisateur qui a pour but de stocker des quantités massives de C dans le sol à l'échelle de la décennie pourrait envisager autant l'utilisation de GS que de HTC en fonction des propriétés des biomasses disponibles. Toutefois, si l'objectif est de stocker massivement du carbone dans le sol à l'échelle du siècle, uniquement l'amendement de GS permet de réaliser cet objectif. Toutefois, ces résultats ont été obtenus dans un contexte de laboratoire et non en conditions environnementales. Des expériences en conditions de terrain impliquant les interactions complexes entre les plantes, les micro-organismes et la faune du sol, devront être

effectuées afin d'évaluer le potentiel de séquestration de carbone de ces amendements, avant d'être largement utilisées dans un contexte européen tempéré.

Conclusion

Les transformations thermochimiques de la biomasse par gazéification et carbonisation hydrothermale sont deux techniques intéressantes en cours de développement à l'échelle industrielle pour produire à la fois de l'énergie et des amendements stables. Ces deux procédés donnent des matériaux visant à augmenter le stockage de carbone du sol. Dans cette étude, nous avons évalué le potentiel de séquestration de carbone des biochars (GS) et hydrochars (HTC) à différentes échelles de temps, et quantifié les pertes de carbone dues à l'altération physique. La stabilité biologique, consistant à reproduire les conditions de minéralisation dans le sol par une incubation en milieu contrôlé avait pour objectif de déterminer la dégradation à court terme, tandis que la stabilité chimique, consistant en des oxydations successives par de puissants réactifs avait pour objectif de simuler la dégradation à long terme. La comparaison des résultats obtenus pour les deux méthodes a montré que 10,3 à 23,3 années d'incubation seront nécessaires pour obtenir une perte équivalente de carbone par rapport aux pertes de carbone enregistrées au bout de 12 heures d'oxydation chimique à l'acide dichromate. Ainsi, les méthodes chimiques pourraient être de bons moyens pour l'évaluation à moyen terme de la stabilité biologique des matériaux pyrogéniques.

Nos résultats ont confirmé que la stabilité chimique et biologique du biochar est plus importante que celle de l'hydrochar. Au cours de la première phase d'incubation, l'apport d'hydrochar a induit un *priming effect* positif, caractérisant une stimulation de la minéralisation de la matière organique native du sol, généralement relatif à l'addition de carbone facilement dégradable. En revanche, l'apport de biochar induit un *priming effect* négatif, relatif à une protection rapide de la matière organique du sol par adsorption de surface. Cependant, pour les deux matériaux, on n'a observé aucune évolution du *priming effect* au-delà des premières semaines d'incubation, indiquant que le *priming effect* est un phénomène à court terme.

L'altération physique des biochars et hydrochars a conduit d'une part à l'augmentation des rapports atomiques O/C en raison de l'oxydation des surfaces, et d'autre part à la perte des fines particules. Un effet de la biomasse a été observé pour le biochar, avec une perte massive de carbone au cours de l'altération physique avec le maïs comme précurseur par rapport au

bois. Ainsi, la large gamme de biomasse potentiellement utilisable comme précurseur pour la production de biochar et hydrochar nécessite une étude détaillée des principaux types de biomasses. L'effet de l'altération physique sur la stabilité biologique et chimique ainsi que le *priming effect* a des conséquences sur le potentiel de séquestration de carbone à l'échelle de la décennie et du siècle.

Les demi-vies de l'hydrochar non-altéré et altéré ont été estimées entre 8,4 ± 0,9 à 10,4 ± 0,3 années, et entre 73,6 ± 5,6 à 145,0 ± 24,0 années pour le biochar non-altéré et altéré. Le potentiel de séquestration du carbone, comprenant la minéralisation spécifique des biochars et hydrochars, le *priming effect*, et l'altération physique, indiquent qu'à l'échelle décennale, l'hydrochar et le biochar conduiraient à une augmentation similaire du stock de carbone des sols. Toutefois à l'échelle du siècle, uniquement le biochar aurait le potentiel de séquestrer massivement du carbone dans les sols

Chapitre 3

Impact d'un amendement de biochar après plusieurs siècles sur le fonctionnement des sols

Christophe Naisse[a], Thi-Phuong Ngo[ab], Bernard Davasse[c], Abad Chabbi[d], Cornelia Rumpel[a]

[a]Bioemco, CNRS, UPMC (UMR 7618 CNRS-UPM-ENS-UPEC-IRD-AgroParisTech), Thiverval-Grignon, France

[b]Institute of Environmental Technology, VAST, Hanoi, Vietnam

[c]CNRS-University of Bordeaux, Talence, France

[d]Inra, Poitou-Charentes, URP3F, 86000, Lusignan, France

"Time present and time past
Are both perhaps present in time future,
And time future contained in time past."

T.S. Eliot in Four Quartets, Prix Nobel 1948

Introduction

Amender les sols avec des biochars permettrait de séquestrer à l'échelle globale une quantité importante de carbone dans le sol, estimée annuellement à 1.8 Pg de C-CO_2, soit 12 % des émissions anthropiques de C-CO_2 (Woolf et al., 2010). Le temps de demi-vie d'un biochar (t1/2), dépend des caractéristiques des biochars, mais également des propriétés intrinsèques du sol (Bai et al., 2013), des événements environnementaux telles que l'altération physique des biochars liée à l'action de l'eau et du climat dans le sol (chapitre 2) et des interactions avec la rhizosphère (Ventura et al., 2014) ; ainsi le temps de résidence d'un même biochar peut varier de quelques dizaines d'années à plus de cent ans. Néanmoins, en plus d'augmenter la teneur en carbone des sols, l'apport de biochar impacte les caractéristiques physicochimiques des sols au point de vue de la teneur en eau, du pH, de la rétention en nutriments et de la nutrition des plantes (Lehmann et al., 2003 ; chapitre 1), et est ainsi susceptible à long terme de modifier le fonctionnement des communautés microbiennes du sol.

A court terme, l'apport de biochar au sol peut affecter directement l'activité des microorganismes, se traduisant par une modification du rythme de minéralisation de la matière organique native du sol (MOS) – « priming effect ». Le *priming effect* est dit positif lorsque le substrat apporté conduit à une stimulation de minéralisation de la MOS, et négatif pour une inhibition de minéralisation de MOS. Toutefois, la littérature n'est pas unanime quant aux effets induits par l'amendement de biochar sur le *priming effect*, à la fois de par l'hétérogénéité des biochars dépendant de leur mode production, et de la diversité de communautés microbiennes intrinsèquement spécifiques de chaque sol où elles sont inféodées. Ainsi, alors que certains auteurs n'observent pas de *priming effect* (Major et al., 2010 ; Novak et al., 2010), d'autres observent un *priming effect* strictement négatif (Kuzyakov et al., 2009 ; chapitre 2), ou alternativement positif, puis négatif (Zimmerman et al., 2011), ou encore strictement positif (Luo et al., 2011). Ces phénomènes ne sont toutefois observés bien souvent uniquement que durant les premières semaines d'incubation. L'augmentation rapide de certaines populations microbiennes par assimilation de carbone facilement dégradable (stratégie K), associée à une augmentation d'activité enzymatique est le principal facteur explicatif du *priming effect* positif (Fontaine et al., 2003). L'adsorption de carbone soluble facilement dégradable et d'enzymes à la surface de biochar fraichement produit dépourvu de colonisation microbienne sont les principaux facteurs expliquant le *priming effect* négatif (Zimmerman et al., 2011 ; chapitre 2). Sur le terrain, il est probable que

ce mécanisme s'opère également, par le simple fait qu'en conditions environnementales, la colonisation microbienne de la porosité des biochars est très lente, ne fournissant qu'un habitat de faible importance pour les microorganismes du sol au bout de 3 ans (Quilliam et al., 2013). Nous émettons ici l'hypothèse, qu'à long terme, à l'échelle des siècles, lorsque la porosité des biochars sera fortement colonisée par les microorganismes (Zackrisson et al., 1996 ; Hockaday et al., 2007), que les caches, permettant à la matière organique soluble de se soustraire à la destruction par les microorganismes, auront disparu. Ceci sous-entend, qu'à long terme, le phénomène de *priming effect* négatif ne constituerait uniquement qu'un effet transitoire, compensé une fois la porosité des biochars colonisée.

De plus, un amendement de biochar en constituant un milieu riche en carbone pyrogénique, pourrait potentiellement créer à long terme une augmentation du potentiel d'oxydation du carbone pyrogénique par les communautés microbiennes. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les mécanismes d'adaptations microbiens observés dans le cas d'exposition environnementale à des hydrocarbures ou des xénobiotiques (Leahy et Colwell, 1990), soient également induits par les biochars, incluant : (i) une production d'enzymes spécifiques, (ii) des modifications génétiques à l'origine de nouvelles capacités métaboliques, et (iii) un enrichissement sélectif d'organismes capables de dégrader le carbone pyrogénique. Ainsi, dans cette étude, nous essayerons de vérifier si l'amendement à long terme de biochar impacte la dynamique de minéralisation d'un nouvel apport de biochar, mais également de résidus de plante frais.

La vérification de ces hypothèses nécessite soit de laisser évoluer, sur une longue période de temps, un système que nous aurions amendé en biochar, ou d'adopter un système modèle reproduisant l'apport à long terme de biochar. A défaut de patience suffisante, différents auteurs proposèrent deux principaux systèmes permettant de répondre à ces questions. Premièrement, les sols de *Terra preta*, hérités des anciennes civilisations précolombiennes d'Amazonie constituent le premier système proposé. Ces sols tropicaux résultant d'un co-amendement de carbone pyrogénique et de résidus organiques domestiques et d'élevage permettent d'étudier la dynamique d'évolution de ce système sur de longues plages de temps, allant de 500 à 8700 ans. Si ces sols constituent un modèle de référence d'évolution à long terme pertinent quant aux problématiques de restauration de fertilité de sols dégradés tropicaux, ces systèmes restent assez éloignés de l'évolution d'un apport unique de biochar en contexte tempéré. Le deuxième système représente les horizons de sols résultant d'anciens sites de charbonnage, relatifs à la fabrication traditionnelle de charbon de bois (figure I-2 & 3). Ces systèmes présentent l'avantage d'être retrouvés dans de nombreux

endroits à travers le monde, notamment en Europe (Criscuoli et al., 2014), en Afrique (Oguntunde et al., 2004, 2008), et en Amérique du nord (Cheng et al., 2008b). Les travaux menés sur les horizons de charbonnage montrent assez nettement qu'un amendement de charbon à long terme induit une augmentation durable de la teneur en nutriments, à l'exception de l'azote (Ogutunde et al., 2004 ; Criscuoli et al., 2014), principalement due à l'augmentation de la capacité d'échange cationique.

Afin de tester si l'apport à long terme de biochar induit une modification de la dynamique de minéralisation de nouveaux apports exogènes de carbone, nous incubons du sol avec des résidus de plante et de biochars. Nous utilisons un résidu de plante et un biochar provenant de dactyle enrichi en ^{13}C, afin de séparer la minéralisation provenant de la matière organique native du sol (SOM) de celle du biochar ou du résidu de plante. Le taux de décomposition du biochar et résidu de plante a été quantifié en mesurant les flux de CO_2 et la composition isotopique au cours de l'incubation. Nous avons effectué deux séries d'incubation de sol en utilisant premièrement l'horizon de charbonnage et deuxièmement le sol adjacent (prélevé à la même profondeur), afin de comparer deux systèmes se caractérisant par un temps d'évolution. Nous émettons l'hypothèse que plusieurs siècles d'évolution d'un amendement de biochar, conduisent à la formation de conditions permettant une meilleure dégradation de résidus de cultures apportés annuellement, c'est à dire à une plus grande minéralisation du résidu de plante. Egalement, un environnement riche en carbone pyrogénique pourrait conduire après plusieurs siècles à la sélection de communautés microbiennes ayant une plus forte capacité de dégradation d'un deuxième apport de biochar. Nous prévoyons ainsi que la dynamique de minéralisation du carbone (nouveau ou hérité) soit de plus forte intensité dans un horizon de sol contenant du biochar depuis plusieurs centaines d'années par rapport à un sol adjacent (sans biochar).

Matériels et méthodes

Présentation du site d'étude – Vallée de Vicdessos (Ariège, France)

Entre le moyen âge et le début du 20ème siècle, la vallée de Vicdessos située dans les Pyrénées ariégeoises (Figure IV-1) a subi de profondes mutations sociaux-économiques liées à l'extraction intensive du fer. Cette activité industrielle eut pour conséquence d'importants changements du paysage, où s'alternaient successivement des espaces pastoraux traditionnels et forestiers (Figure IV-1), nécessaires à l'activité minière (Davasse, 1992). Le sol constitue

un témoin de cet équilibre passé, où les horizons de sol enrichis en charbon (Figure IV-2a) constituent des traces de l'activité de charbonnage. Le site d'étude a été choisi parmi les charbonnières précédemment datées par Davasse (2000). La charbonnière du bois de Fontanal (42°42'34N //1°25'543E), située à une altitude de 1276 m, a été sélectionnée par sa facilité d'accès et sa datation relativement ancienne remontant entre 400 et 500 années, et correspond à la période durant laquelle la pression du charbonnage a été la plus forte (Davasse, 2000). Ce site est constitué à l'heure actuelle d'une forêt de conifères se caractérisant par une précipitation annuelle de l'ordre de 1200 mm, et par une température moyenne durant le mois de juillet relativement stable depuis les 13150 dernières années d'environ 9,5°C (Jalut et al., 1982).

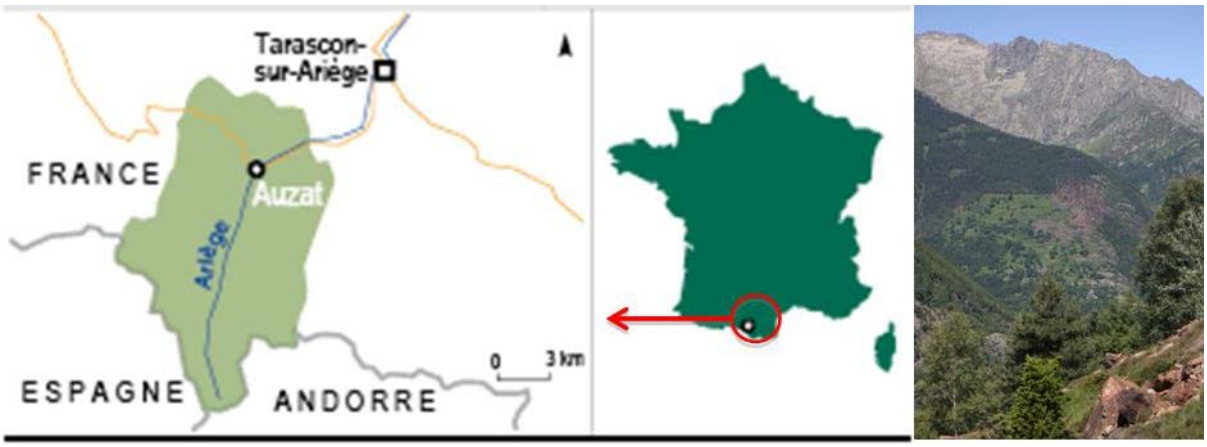


Figure IV-1. Localisation de la vallée de Vicdessos (Ariège, France) et paysage typique d'une vallée partagé entre sylviculture et pastoralisme.

Echantillonnage

Les échantillons d'horizon de sol de charbonnière sont caractérisés par leur couleur noire avec de nombreux petits fragments de charbon (Figure IV-2a), situés à une profondeur de 35 et 45 cm. Le sol servant de référence a été échantillonné à proximité immédiate de l'horizon de charbonnière (« sol adjacent ») et constitué d'un horizon d'Alocrisol (Cambisol), prélevé à la même profondeur (figure IV-2b). Le sol a été tamisé à 2 mm afin d'enlever les éléments grossiers, et une fraction a été broyée avant analyse élémentaire.

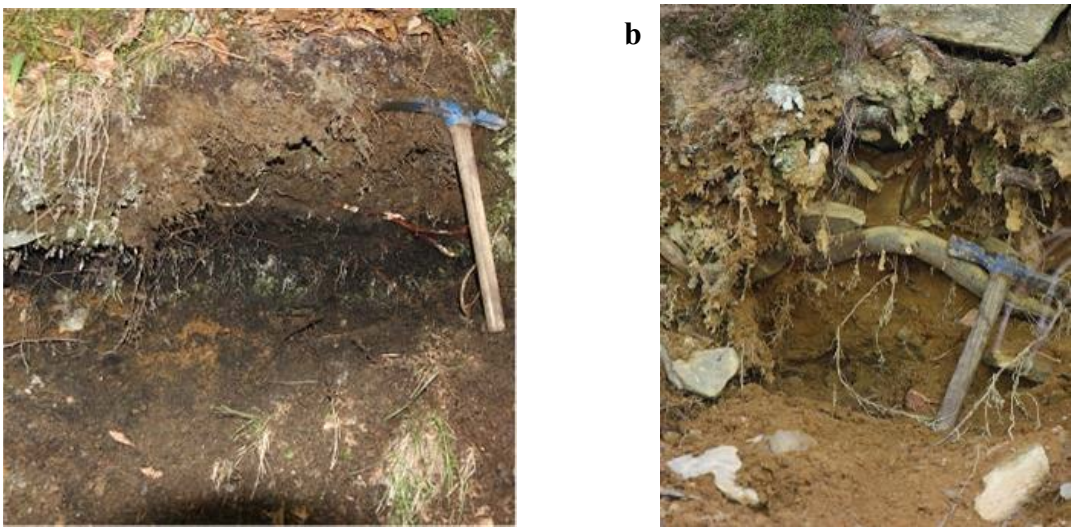


Figure IV-2. Photographies (a) d'un horizon de sol de charbonnière situé entre 35 et 45 cm, et (b) d'un horizon de sol adjacent.

Production du biochar

Les biochars ont été produits à partir de dactyles (*Dactylis glomerata* L.) enrichis en ^{13}C et ^{15}N. La pyrolyse a été conduite à 55°C durant 1h30min sous flux d'azote (figure IV-3). Le marquage a été créé en faisant croitre dans une chambre, en atmosphère contenant 2% de ^{13}C-CO_2, du dactyle et une solution nutritive contenant $^{15}NH_4$ et $^{15}NO_3$ (10% ^{15}N), afin de marquer uniformément les tissus de la plante.

Figure IV-3. Installation de pyrolyse sous flux d'azote

Analyse élémentaire

Les teneurs élémentaires en carbone organique (C) et azote (N) des sols et des substrats ajoutés (biochar et résidus de plante) ont été déterminées en utilisant un auto-analyseur CHN (CHN NA 1500, Carlo Erba).

Détermination de la fraction de phosphore totale et disponible pour les plantes

La quantité du phosphore disponible pour les plantes a été déterminée par la méthode d'extraction avec la solution de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$ à 0,5M, pH=8,5). Brièvement, 1 g de sol a été mélangé avec 30 ml de solution de bicarbonate de sodium dans des tubes en polyéthylène et agité avec un agitateur vertical pendant 16h. Ensuite, ces tubes ont été centrifugés pendant 20 minutes à 10 000 rpm. Les surnageants ont été filtrés et les concentrations de phosphore ont été déterminées par la méthode colorimétrique de Murphy et Riley (1962).

La quantité de phosphore totale du sol a été analysée en utilisant la méthode d'oxydation alcaline avec 3ml de solution de NaOBr-NaOH (3 ml de Br_2 pur dans 100 ml de NaOH à 2M) et ajoutée à un bécher de 0,3 g de sol. Ce mélange a été chauffé à 250°C avec une plaque chauffante électrique. Le temps d'évaporation était de 10 à 15 min. Après évaporation, l'échantillon a encore été chauffé pendant 30 min. Ensuite, les béchers contenant les échantillons ont été refroidis et dissous dans 4 ml d'eau distillée, 1 ml d'acide formique à 90% et 25 ml de H_2SO_4 à 0,5M. Cette solution a été transférée dans un tube de 50ml et centrifugée à 10 000 rpm pendant 10 min. Enfin, la concentration du phosphore du surnageant a été déterminée par la méthode colorimétrique de Murphy et Riley (1962)

Caractérisation physicochimique (pH, CEC, granulométrie)

Afin de mesurer le pH du sol, 1 g de sol a été agité dans 5 ml d'une solution de $CaCl_2$ à 0,01 M, puis laissé reposer 2 heures avant la mesure. La capacité d'échange cationique des sols (CEC-Metson) a été mesurée par le laboratoire d'analyses des sols d'Arras, suivant la norme NF X 31-131. La granulométrie en 5 fractions a été réalisée par le laboratoire d'analyses des sols d'Arras, conformément à la norme NF X 31-107.

Détermination du carbone soluble et composition chimique par pyrolyse GC-MS

Les échantillons ont été extraits avec l'eau déionisée (ratio sol/eau de 1/30) pendant 30 minutes avec un agitateur vertical et placé ensuite dans un bain marie à 80° pendant 6h (Haynes et Francis, 1993). Ces échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 15 minutes à 10 000 rpm et les surnageants ont été filtrés avec les papiers de filtre en fibre de verre de 0.45 µm de porosité. Puis, les solutions ont été filtrées, et lyophilisées. La quantité de carbone de la fraction soluble a été déterminée en pesant la fraction lyophilisée et en déterminant la teneur en C par analyse élémentaire.

La pyrolyse a été effectuée avec un pyrolyseur (CDS, pyroprobe series 5000). 0.5-1mg d'échantillons ont été placés dans un cylindre ferromagnétique et chauffés par induction à 650°C en 0.15 seconde. La température a été maintenue pendant 30s. Les analyses chromatographiques et l'identification des produits de pyrolyse ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse (Hewlett-Parkard HP 5890 série II) couplé à un spectromètre de masse (Hewlett-Parkard HP 5971 A, énergie d'électron 70eV) L'injecteur utilisé est un injecteur Split maintenu à une température de 280°C. La séparation chromatographique a été réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue (longueur : 60m ; diamètre interne : 0.32mm ; épaisseur de film : 0.25 µm, gaz vecteur hélium) à phase polaire (colonne SolGelWax, SGE) selon le programme de température suivant : 30-280°C à 2°C/min, et palier de 15 min à 280°C. Les composés ont été identifiés par leur spectre de masse, et leur temps de rétention dans la colonne, en comparaison à une bibliothèque de spectres de masse (Dignac et al, 2006). Ces composés seront regroupés en familles moléculaires précises tels que les polysaccharides (PS), les lignines (LIG), les lipides (LIP), et les composés azotés (N). Les composés qui n'ont pas de sources biochimiques distinctes sont considérés comme non-spécifiques (U).

Microscopie électronique à transmission environnementale

Des prises de vue microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à pression variable (EVO LS15, Zeiss), afin d'observer la colonisation par les microorganismes de la structure poreuse des charbons après plusieurs siècles d'exposition environnementale. Ce type de microscopie permet l'observation morphologique à petite échelle d'échantillons de sol sans préparation préalable, et la gestion de la pression permet de contrôler l'hygrométrie des échantillons. Elle permet d'observer les interactions biologiques et minérales d'un biochar à l'intérieur d'un agrégat de sol.

Incubation

L'incubation de sol a consisté à mesurer au cours du temps le CO_2 et la signature $\delta^{13}C$ du CO_2, libéré par le sol de charbonnière et adjacent, seul ou amendé avec les biochars et résidus de plante. L'enrichissement en ^{13}C du biochar à 3700 ‰ permet de distinguer dans le CO2 produit par le sol, la fraction provenant de la MOS de celle des substrats apportés. Les sols ont été préincubés durant 2 semaines à pF 2,5 à 20°C et maintenus à cette humidité et température tout au long de l'incubation. Dans cette incubation, des bocaux d'1 litre ont été utilisés pour chaque échantillon, dans lesquels 5 cylindres de sol contenaient 31 g de sol, associés ou non à respectivement 0,3 g et 0,4 g de biochar et résidus de plante, afin d'apporter la même quantité de carbone au sol. Le biochar se caractérisait par un rapport atomique H/C de 0,3, et de 1,6 pour le résidu de plante. La durée de l'incubation a été de 336 jours, et les mesures effectuées après 1, 2, 3, 4, 7, 8, 11, 14, 16, 18, 21, 28, 37, 45, 63, 108, 160, 223 et 336 jours, et 3 répétitions traitements ont été effectuées. Avant de refermer le bocal, l'atmosphère des échantillons a été remplacée par de l'air dépourvu de CO_2.

Les calculs relatifs à la détermination de la fraction de substrats amendés et de priming effect ont été identiques à ceux décrits dans le chapitre 2.

Résultats

Propriétés des sols

Les caractéristiques physicochimiques de l'horizon de charbonnière (Ck) et de l'Alocrisol adjacent (Ad) sont reportées dans le tableau IV-1 et IV-2. Ad est caractérisé par une texture sablo-limoneuse à structure fluffy (structure très légère, duveteuse), une très forte acidité (pH 4,9), et une forte teneur en carbone organique de 7,5%, typique des horizons Sal des alocrisols (Cabidoche, 1979). L'horizon Sal est défini par la dominance de composés minéraux de l'aluminium dans la solution du sol, avec une teneur de 41,4 g kg^{-1} par extraction à l'eau régale dans Ad, contre 28,8 g kg^{-1} pour Ck (données non illustrées). En comparaison, Ck est caractérisé par une structure grumeleuse, avec une texture plus argileuse, une capacité d'échange cationique (CEC) plus importante avec 28,9 cmol kg^{-1} contre 15,8 cmol kg^{-1} pour Ad, alors que le pH est très acide et peu différent entre les sols. L'apport de charbon dans le sol induit après plusieurs siècles une teneur en carbone organique plus élevée de 12,4%,

contre 7,5% pour Ad. Les teneurs en nutriments sont également plus importantes dans Ck par rapport à Ad, avec une teneur en azote 2 fois plus importante respectivement de 1,0% et 0,4%, et des teneurs en phosphore totale et assimilable respectivement de 11,0 et 8,2 mg g^{-1} et de 1,0 et 0,6 mg.g^{-1}. La faible biomasse microbienne dans Ad de 11 mg C kg^{-1} est caractéristique d'un environnement de faible activité biologique, où la faible intensité de dégradation du carbone a pour conséquence d'induire un rapport C/N élevé de 19,0. Comparativement, le sol de charbonnière est plus riche en biomasse microbienne de 74,4 mg C kg^{-1}, bien qu'enrichi en carbone organique, se caractérise par un rapport C/N plus faible de 12,4, de par la teneur plus élevée en azote.

La fraction soluble à l'eau

Le carbone de la fraction soluble (tableau IV-2) est 10 fois supérieur dans le sol de charbonnière par rapport au sol adjacent. Néanmoins, les résultats obtenus par pyrolyse GC-MS (tableau IV-2) montrent que le carbone soluble de Ad est constitué majoritairement à 57,4% de polysaccharides (PS), alors que celui du Ck représente 52,9% du carbone aromatique indifférencié (U). Parmi les composés indifférenciés (U), le benzène pourrait indiquer une structure condensée, tel que le carbone pyrogénique (Kaal et al., 2012) est 10 fois plus important dans la fraction soluble Ck par rapport à celle de Ad (données non-montrées). Les composés azotés sont 2 fois plus importants dans la fraction soluble du Ck comparé à Ad, représentant respectivement 18,6% et 9,1%, alors que les composés lipidiques ne sont identifiés uniquement que dans Ck. La plus importante proportion de composé lipidique dans la fraction soluble du Ck, absente dans celle du Ad, caractérise un niveau d'activité biologique intense, induisant une plus grande dégradation de composés pariétaux telle que la lignine, qui est plus faiblement présente par rapport au Ad, avec respectivement 1,0% et 2,7%.

Colonisation après plusieurs siècles des biochars

La figure IV-4 montre qu'après quatre à cinq siècles d'exposition dans le sol, les porosités des charbons constitués essentiellement de petits fragments millimétriques sont fortement colonisées par des microorganismes associés à des particules minérales. On remarque que notamment des organismes filamenteux vont tisser des liens entre les pores des charbons sur lesquels viennent se fixer des particules organo-minérales. A long terme, ces structures poreuses constituent un véritable squelette organique sur lequel viennent se

développer des microorganismes en association avec des structures organo-minérales, qui vont contribuer à structurer le sol en agrégats.

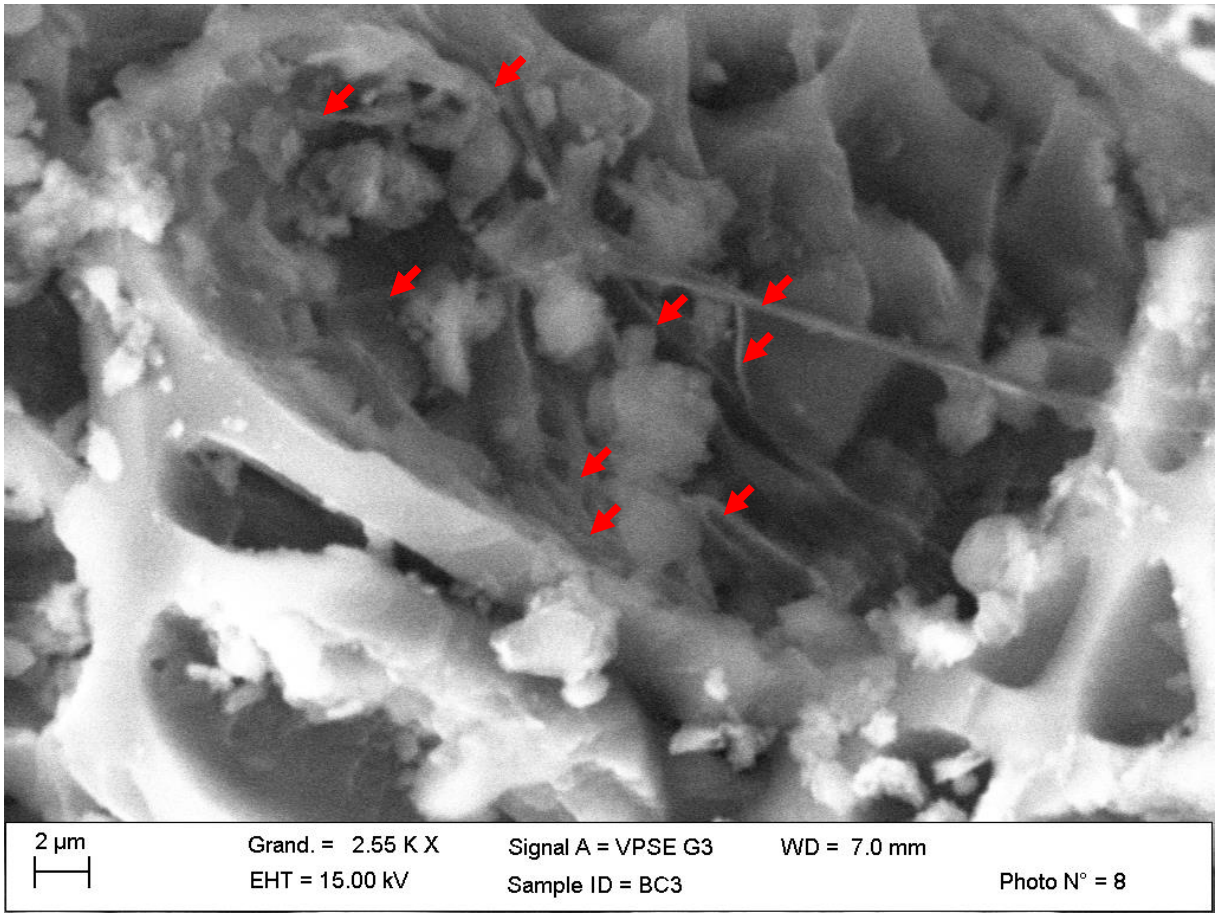


Figure IV-4 Photographie en microscopie électronique à transmission environnementale d'un charbon dans un agrégat de sol, colonisé par des microorganismes filamenteux (flèches rouge).

Tableau IV-1

Principale caractéristiques pédologique du sol de charbonnière (Ck) et adjacent (Ad)

Sol	Datation (années BP)	pH	Biomasse microbienne (mg C kg^{-1})	CEC (cmol kg-1)	Granulométrie (g kg^{-1})				
					Argile (< 2µm)	Limon fins (2-20µm)	Limon grossiers (20-50µm)	Sable fins (50-200µm)	Sable grossier (200-2000 µm)
Charbonnière (Ck)	400-500	4,7	84,0	28,9	286	248	149	177	140
Adjacent (Ad)		4,9	12,4	15,8	109	256	104	87	444

Tableau IV-2

Composition élémentaire des sols Ck et Ad et analyse quantitative et qualitative de la fraction soluble

Sol	OC (%)	N (%)	C/N	P total (mg P g^{-1})	P ($NaHCO_3$) (mg P g^{-1})	Carbone soluble (mg g^{-1})	Composition de la fraction soluble (% de l'air total des pics identifié en pyrolyse)				
							PS	N	Lipide	Lignine	U
Charbonnière (Ck)	12,4 ± 0,4	1,0 ± 0,0	12,4	11,0 ± 0,3	1,02 ± 0,1	4.4 ± 0,6	25,8	18,6	1,8	1,0	52,9
Adjacent (Ad)	7,4 ± 0,4	0,4 ± 0,1	19,0	8,2 ± 0,3	0,60 ± 0,1	0.4 ± 0,0	57,4	9,3	0,0	2,7	30,5

Minéralisation basale des sols et des amendements

Les minéralisations cumulées de Ck et Ad, et amendées avec du biochar ou des résidus de plantes, sont présentées dans la figure IV-5. La minéralisation de Ck et Ad se caractérise par une droite, caractéristique de sol constitué d'un unique pool de carbone. Durant les 336 jours d'incubation, la minéralisation est 4 fois plus importante dans Ck par rapport à Ad, représentant respectivement à la fin de l'incubation 480 mg C kg^{-1} et 120 mg C kg^{-1} (tableau IV-3). La minéralisation cumulée de Ad amendé avec du biochar est supérieure à celle de Ad, durant toute la durée de l'incubation ($p<0,001$). A contrario, la courbe de minéralisation cumulée de Ck amendé avec du biochar est supérieure à celle de Ck, uniquement au début de l'incubation, jusqu'aux 37 jours ($P<0,01$), qui est ensuite inférieure jusqu'à la fin de l'incubation ($p<0,01$). L'amendement de résidus de plante à augmenter durant l'intégralité de la minéralisation totale de CO_2 pour Ck ($P<0,001$) et Ad ($P<0,001$). A la fin de l'incubation, la minéralisation totale est supérieure à la fois après amendement de biochar et de résidus de plante dans Ck par rapport à Ad ($p<0,01$).

Dynamique de minéralisation des sols par unité de carbone

La minéralisation spécifique cumulée par unité de carbone organique est environ 2 fois supérieur dans Ck, en comparaison avec Ad ($p<0.001$) (figure IV-6). Après 336 jours d'incubation, la quantité de carbone minéralisée reste relativement faible pour les deux sols, avec pour Ad une minéralisation de CO_2 cumulé représentant 0,16 % de la teneur initial en carbone organique du sol, et 0,39 % pour Ck.

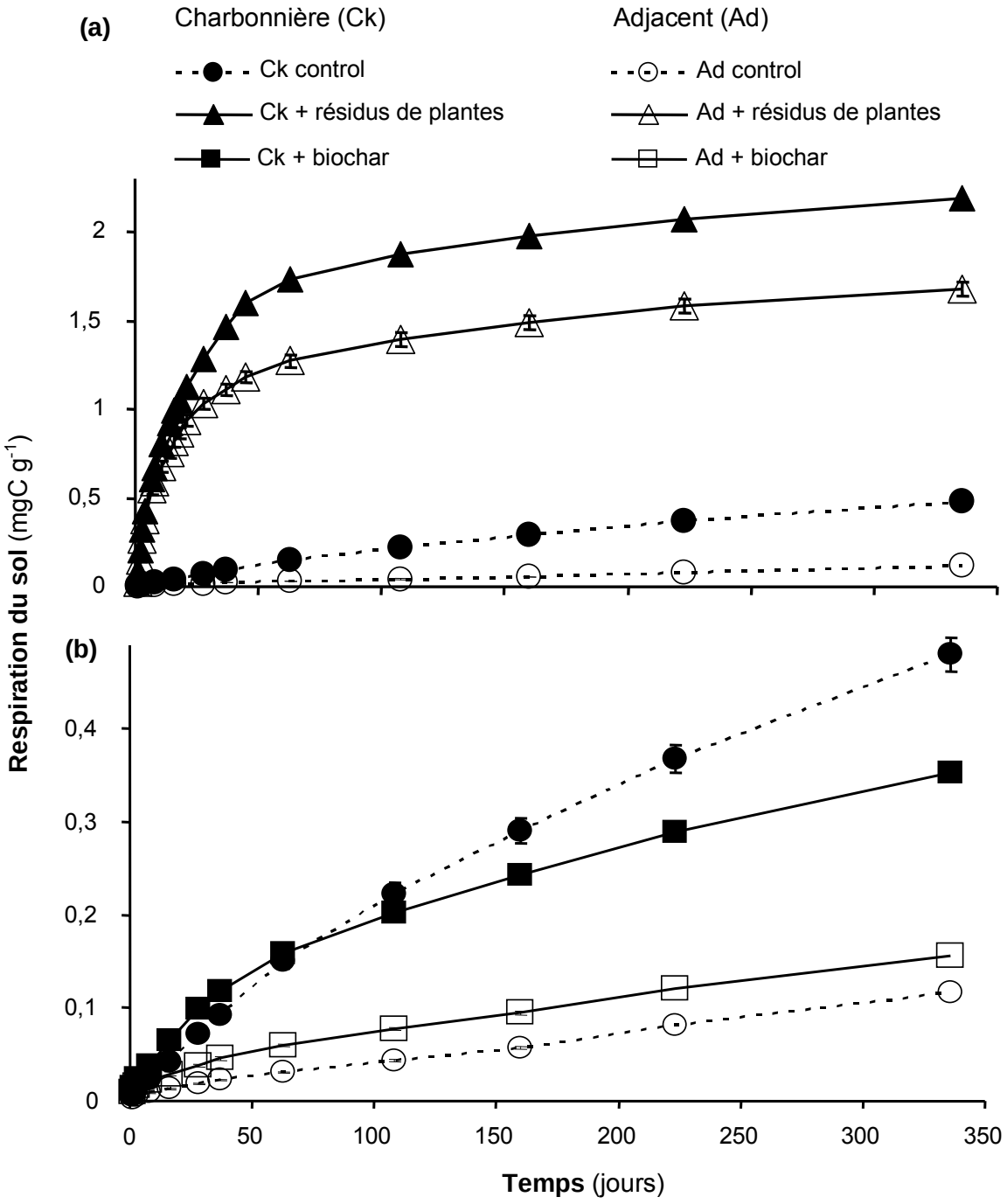


Figure IV-5. Respiration du sol en mg C-CO_2 g^{-1} de sol des sols de charbonnière (Ck) et adjacent (Ad) seul ou amendé aves des biochars et des résidus de plante.

Minéralisation spécifique d'un nouvel apport de biochas et de résidu de plante

Les courbes de minéralisation cumulée du biochar et du résidu de plante au cours de l'incubation dans Ck et Ad sont présentées dans la figure IV-7 et résumées dans le tableau III-3. Après 336 jours d'incubation, la minéralisation du biochar marqué ajouté au début de l'incubation est supérieure de 16% dans Ck comparé à Ad ($P<0,001$), représentant respectivement 0,56% et 0,47% du biochar initial. La minéralisation du résidu de plante marqué est, à la fin de l'incubation supérieure de 15% dans Ck par rapport à Ad ($p<0,05$), représentant respectivement 37% et 31% du résidu de plante initial.

Priming effect induit par l'apport de biochar et de résidu de plante

L'apport de biochar dans Ad induit une très faible modification de la dynamique de minéralisation de la MOS (*priming effect* positif), représentant à la fin de l'incubation 12 mg C kg^{-1} (figure IV-7 ; tableau IV-3). Dans Ck, l'apport de biochar induit à partir de 37 jours d'incubation conduit à une inhibition de la minéralisation de MOS (*priming effect* négatif), représentant à 336 jours 160 mg C kg^{-1}. L'apport de résidus de plante dans Ad induit un faible *priming effect* positif, représentant à 336 jours 22 mg C kg^{-1}. Dans Ck, l'apport de résidus de plante conduit à partir du 63ème jour à un *priming effect* négatif, qui à la fin de l'incubation représente 151 mg C kg^{-1}.

Tableau IV-3
Résumé des différents flux cumulés de carbone, provenant de la MOS provenant des sols témoins, de la minéralisation spécifique des amendements, et du priming induit par les amendements sur la minéralisation de la MOS.

	Sol	C minéralisé (mg C kg^{-1})	Priming Effect (mg C kg^{-1})
Matière organique (MOS)	Charbonnière	480 ± 70	
	Adjacent	120 ± 6	
Biochar ^{13}C	Charbonnière	33 ± 1	-160 ± 11
	Adjacent	28 ± 1	12 ± 2
Résidu de plante ^{13}C	Charbonnière	1861 ± 22	-151 ± 22
	Adjacent	1540 ± 26	22 ± 26

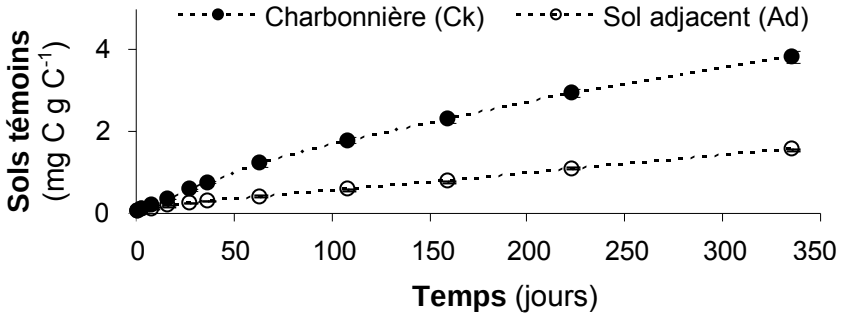


Figure IV-6 Minéralisation spécifique au cours du temps**,** de la matière organique native dans les sols témoins, non amendé, de charbonnière (Ck) et adjacent (Ad)

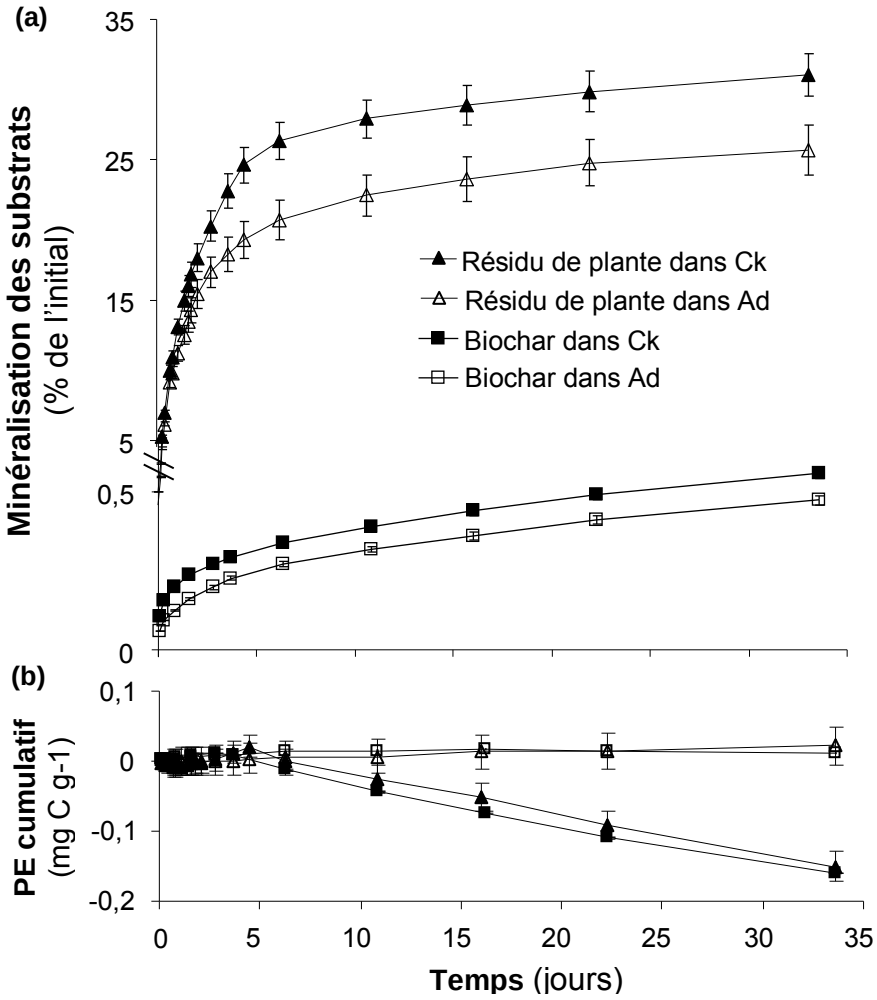


Figure IV-7 Minéralisation au cours du temps**, (a)** des biochars et résidus de plantes, et **(b)** de la différence de minéralisation de la matière organique native induite par l'ajout des substrats entre le sol amendés et non amendés (Priming Effect : PE) ± s.e.m. (n=3).

Discussion

Impact à long terme d'un amendement de biochar sur les propriétés du sol

La stabilité supérieure des biochars par rapport aux autres amendements organiques environnementaux (dépôts racinaires, épines de pin) conduit après quatre siècles d'un amendement de charbons dans le sol de charbonnière à une teneur en carbone organique du sol plus élevé. Récemment, Criscuoli et al. (2014) estimaient que 80% du carbone pyrogénique apporté sous forme de charbons par le charbonnage au milieu du XIXe siècle était encore présent dans le sol. Cet enrichissement en carbone à long terme à également été montré sur un gradient climatique en Amérique du nord (Cheng et al., 2008b), mais également dans le cas de co-amendement avec des résidus organiques d'élevage et domestique dans les *Terra preta* amazonienne (Glaser et al., 2000).

Après quatre siècles d'exposition environnementale, la colonisation de l'espace poral des fragments de charbons par des microorganismes filamenteux est relativement importante. Quilliam et al. (2013) après trois années d'exposition, trouvent une colonisation assez faible, alors que Hockaday et al. (2007) observent un très fort développement après un siècle d'exposition environnementale. Néanmoins nous observons que les pores de petite taille (<1 µm) semblent dépourvus de colonisation, confirmant les observations de Quilliam et al. (2013). Hockaday et al. (2007) montrent qu'à l'échelle du millimètre le fort développement de microorganismes filamenteux autour de petits fragments de charbon permet une forte cohésion entre particules organo-minérales, formant des agrégats millimétriques. De plus nos résultats mettent en évidence que l'apport à long terme de charbons endigue les processus d'éluviation des argiles, confirmant la forte cohésion entre particules minérales et organiques induite par l'apport de biochars. Ces interactions pourraient préserver à la fois les biochars et les MOS de la dégradation (Jastrow et al., 2007). Néanmoins à long terme, bien que la porosité superficielle des charbons soit le siège d'une forte colonisation microbienne, la porosité interne des charbons n'est pas colonisée par les microorganismes du sol (Criscuoli et al., 2014). Ces résultats impliquent qu'une partie des mécanismes de protection de la matière organique (*priming effect* negatif) par diffusion à travers la porosité interne et de petite taille des biochars pourraient se maintenir à long terme. Toutefois, les biochars produits à partir de biomasse non exclusivement ligneuse, se caractérisent par une taille et une résistance au fractionnement physique (chapitre 2) sensiblement inférieure à ceux développé à partir de bois. On peut émettre l'hypothèse que la colonisation microbienne des pores internes de

biochars non produit à partir de bois, avec une organisation spatial plus faible, pourrait être supérieure à ceux produit à partir de morceaux de bois centimétriques.

A long terme, l'apport de charbon induit une augmentation de la CEC, mais pas du pH (tableau IV-1). Les biochars se caractérisant par un pH fortement basique et une forte CEC, qui impactent généralement la CEC et le pH des sols à court terme, notamment le pH des sols acides (Glaser et al., 2002). Néanmoins, bien que l'augmentation de la CEC à long terme par apport de charbons est également observée dans d'autre études (Criscuoli et al., 2014 ; Cheng et al., 2008b), ces auteurs n'observent pas une modification du pH. Les processus oxydatifs opérant dans le sol au cours du temps conduisent à l'adjonction de groupements chimiques contenant de l'oxygène et de l'hydrogène à la surface des charbons, qui après plus d'un siècle se caractérisent par des rapports H/C et O/C important (Cheng et al., 2008a ; chapitre 1). Ce sont ces modifications chimiques de la surface des biochars qui semblent principalement être à l'origine de la légère acidification des sols à long terme, suite à l'apport de biochar.

La différence de granulométrie observée entre nos deux sols indique que l'apport de biochar semble jouer un rôle important dans les processus pédogénétiques à long terme. Les alocrisols, souvent caractérisés par une éluviation relativement importante des argiles (Aurousseau et al., 2008), sont dans Ck présents en quantité plus de 2,6 fois supérieure, par rapport à Ad. Ainsi on peut supposer que le biochar par sa forte CEC, mais également en diminuant l'acidité du sol à court terme, permet de retenir d'avantage de cations Ca et Mg (Topaliantz et al., 2005) qui permettent de créer des ponts cationiques avec les argiles. Ce sont ces interactions organo-minérales induites par l'apport de charbon qui permettraient d'expliquer l'enrichissement en argile dans Ck.

L'augmentation de 25% de la teneur en phosphore totale dans Ck par rapport à Ad s'explique principalement par l'augmentation de la CEC et par les liaisons relativement stables avec lesquels cet élément est lié à l'intérieur des biochars. Dans notre cas, la teneur en phosphore assimilable pour les plantes, supérieure de 41% dans Ck en comparaison avec Ad, relativement similaire à l'augmentation observée pour la CEC. Criscuoli et al. (2014) rapportent une augmentation importante de la teneur en phosphore totale et assimilable par les plantes induites à long terme par l'amendement de biochar. La teneur très importante en azote dans Ck, 10 fois supérieure à celle de Ad, ne peut s'expliquer uniquement par l'augmentation de la CEC, impactant généralement que faiblement (Steiner et al., 2007), voir négativement la rétention de l'azote (Lehmann et al., 2003). L'explication la plus probable est que la grande quantité d'azote contenue dans le sol de charbonnière soit principalement due à de l'azote immobilisé dans la biomasse microbienne (Bengtsson et al., 2003 ; Burgen et Jackson, 2003).

L'apport de charbons à long terme, en formant un milieu 10 fois plus riche en carbone soluble, mais également en phosphore, contribue au maintien d'une biomasse microbienne importante (Tableau IV-2) capable de recycler l'azote sous forme NO_3^- (Steiner et al., 2007).

L'aluminium est présent en grande quantité, dans de nombreux sols à travers le monde, tant dans les ferrallitisols du Brésil (Steiner et al., 2007), que dans les alocrisols des régions montagneuses, où des problèmes de toxicité aluminique induisent une réduction de production (Sierra et al., 2003). A long terme, la concentration plus faible en aluminium dans la solution du sol Ck en comparaison à Ad, met en lumière le rôle du biochar dans l'amélioration durable de la fertilité du sol. Des expérimentations d'amendement de biochars montrent de façon similaire après plusieurs années (Topoliantz et al., 2005 ; Steiner et al., 2007) une large diminution de la quantité d'aluminium échangeable. Ces auteurs imputent à la diminution de l'acidité du sol induite par l'apport de biochar, l'origine de la forte diminution de l'aluminium échangeable, saturant une partie importante de la CEC, en faveur de l'augmentation de d'adsorption de Ca, Mg et P échangeable. Nos résultats montrent, qu'après plusieurs siècles, alors le pH ne différe plus par rapport à un sol non amendé, que la spéciation préférentielle d'éléments échangeables tel que le phosphore est conservée au détriment de l'aluminium échangeable.

Le carbone soluble est dans les sols, en véhiculant nutriments et composés carbonés facilement respirables, considéré comme le principal moteur de la respiration du sol (Ngo et al., 2013). Néanmoins, nos résultats semblent mettre en évidence l'impact important d'un amendement de biochar à long terme sur la composition chimique de cette fraction. En effet, alors que la fraction soluble de Ck est riche en structure aromatique, celle de Ad est majoritairement constituée de polysaccharides. Hockaday et al. (2007) et Abiven et al (2011) confirment ces résultats, en montrant qu'au cours du vieillissement des charbons, une proportion de la fraction fine, inférieure à 45 µm, se solubilise. Nous pouvons émettre l'hypothèse, qu'une des clés de la fertilité à long terme d'un amendement de biochar, observé dans les *Terra preta*, proviendrait en partie de la fraction fine de carbone aromatique rendu soluble. Ces particules, probablement rendues par l'adjonction au cours du temps de groupement carboxylique (Cheng et al., 2008a), et possédant une forte CEC, permettraient à la fois de retenir et de véhiculer les ressources minérales et organiques vers les microorganismes du sol, favorisant ainsi le maintien d'une activité microbienne intense (figure IV-6).

L'immobilisation de l'azote dans la biomasse microbienne dans Ck pourrait en partie avoir pour conséquence de générer un rapport C/N inférieur à celui de Ad, et ce bien que la

teneur en carbone soit plus importante dans Ck. Inversement, d'autres auteurs étudiant des charbonnières sur d'autres typologies de sol observent une augmentation du rapport C/N induit par le charbonnage après plusieurs siècles (Criscuoli et al., 2014 ; Dufey et al., 2014). Nos résultats montrent une augmentation de la fertilité induite par l'apport de biochar à long terme, traduisant la plus forte rétention de carbone soluble, et de nutriment tels que le phosphore et l'azote, associés à une diminution de la toxicité aluminique. Au niveau du phosphore et de l'azote, la plus grande rétention induite par un apport de biochar à long terme, permet un plus grand recyclage de ces éléments, limitant ainsi les transferts verticaux, à l'origine de contamination des nappes d'eau souterraine.

Dynamique de minéralisation dans le sol de charbonnière et adjacent

La faible minéralisation observée dans Ck et Ad est similaire à la minéralisation d'horizon B et C de sol de montagne (Wang et al., 2005 ; Budge et al., 2011), ne représentant au bout de 336 jours d'incubation que 480 et 120 mg C g^{-1} de sol (tableau IV-3). Ce faible turnover du carbone est principalement lié à la forte acidité de ces sols, dû aux substrats et à l'altitude à l'origine de basses températures, et de l'apport de matière organique de faible qualité provenant d'une végétation spécifiquement adaptée (conifères). La plus forte minéralisation de carbone, exprimée par masse de sol (figure IV-5) et par unité de carbone (figure III-6), entre Ck et Ad montre qu'à long terme un amendement de biochar forme un environnement plus favorable pour les microorganismes. En effet, comme le supposait Lehmann (2011), l'apport de biochar après plusieurs siècles constitue un environnement privilégié, ou la richesse en carbone soluble et nutriments favorise le maintien d'une biomasse microbienne 6 fois supérieure au sol adjacent (tableau IV-1). De façon opposée, Cheng et al. (2008b) ont observé des minéralisations par unité de carbone inférieures dans les sols amendés en charbons par rapport aux sols adjacents. Toutefois, ces différences de résultats entre études tiennent au taux d'enrichissement en carbone sensiblement différents. En moyenne 5 fois supérieur dans l'étude de Cheng et al. (2008b) pour les horizons enrichis en charbons par rapport aux adjacents, alors que dans notre étude, le taux d'enrichissement n'est seulement que de 1,65. Criscuoli et al. (2014) a montré récemment qu'après deux siècles d'exposition environnementale dans le sol, environ 80% du carbone pyrogénique initiale était encore présent, confirmant la cinétique très lente à l'échelle des siècles d'un amendement de biochar (chapitre 2). Ainsi, normaliser la respiration de sols amendés en charbons par la teneur initiale en carbone du sol, revient à diluer la respiration du carbone récent, facilement

assimilable, par la biomasse microbienne avec une quantité de charbons très stable, dépendant de la quantité apporté à l'origine. En effet, l'étude de Cheng et al. (2008b) montre qu'après plus d'un siècle d'exposition, la minéralisation exprimée par masse de sol après 177 jours d'incubation a été en moyenne 1,4 fois supérieure dans les 7 sols enrichis en charbons à celle des sols adjacents.

L'ensemble de ces résultats indique que l'apport de biochar modifie considérablement différents cycles biogéochimiques. En créant des conditions de plus grande fertilité, et en stimulant la synthèse de production racinaire (Spokas et al., 2010), on peut émettre l'hypothèse qu'un apport de biochar à long terme pourrait augmenter les apports de matières organiques par la végétation au sol. Néanmoins, la forte rétention de carbone soluble par le biochar, en bloquant la migration de la fraction soluble du carbone vers les horizons profonds, ainsi préservée de la dégradation microbienne, pourrait largement atténuer cette séquestration de carbone. De plus, en stimulant l'activité microbienne, la présence à long terme de biochar pourrait sensiblement induire au fil des siècles une minéralisation accrue de la MOS, en faveur des biochars, devenant ainsi prépondérante dans la composition du carbone du sol.

Minéralisation d'un nouvel apport de biochar et de résidus de plante

Dans cette étude, nous avons réalisé un nouvel amendement de résidus de plante et de biochar frais enrichis en ^{13}C, et distingué les flux de CO_2 provenant de la respiration de substrats marqués de la minéralisation de la MOS dans des sol amendés depuis quatre siècles avec des charbons. Les résultats de l'incubation montrent une plus forte minéralisation des deux amendements marqués dans Ck comparé avec Ad, de 15% pour le biochar et 16% pour le résidu de plante (tableau IV-3 ; figure IV-7a). Les faibles différences de minéralisation pour les deux amendements entre Ck et Ad impliquent qu'un amendement à long terme de biochar n'induit probablement pas une spécialisation des microorganismes du sol à la dégradation spécifique des substrats aromatiques. La plus forte minéralisation des deux substrats dans Ck est plus à attribuer à des conditions plus favorables pour l'activité microbienne par rapport à Ad (biomasse microbienne, carbone soluble, nutriments échangeables, toxicité aluminique). De façon similaire, l'apport de biochar au sol à court terme a été montré comme permettant d'augmenter la minéralisation de substrat simple tel que le glucose (Hamer et al., 2004) et complexe tel que l'humus de forêt (Wardle et al., 2008).

Priming effect induit par l'amendement de biochar et de résidu de plante

Les deux amendements ont induit des *priming effects* négatifs dans Ck (figure IV-7b), reflétant une diminution de la minéralisation de la MOS, alors ces apports n'ont que faiblement induit *des priming effets* positifs dans Ad. c'est-à-dire à l'origine d'une légère stimulation de la minéralisation de la MOS. Ces résultats contrastés témoignent d'une modification de la dynamique du carbone par l'amendement à long terme de biochar. Cependant, différencions les mécanismes induits par l'apport de biochars, hautement récalcitrants, de ceux induits par l'apport de résidus de plante facilement dégradable.

La réduction de la minéralisation de la SOM, faisant suite à l'apport de biochar est probablement à attribuer à une protection physique de la quantité importante de carbone soluble spécifique de Ck. L'augmentation au cours du temps du *priming effect* négatif dans Ck pourrait être expliquée par la diffusion progressive du carbone soluble à travers la porosité interne des biochars, comme supposé par Zimmerman et al. (2011). De plus, la minéralisation totale de CO_2 étant à partir du 63^{e} jour inférieure pour Ck avec apport de biochar par rapport au contrôle, impliquerait qu'une partie importante du carbone respiré par la biomasse microbienne dans Ck proviendrait du carbone soluble. De surcroît, cette plus faible minéralisation totale induite par l'apport de biochars pourrait être expliquée par la forte proportion de carbone aromatique constituant le carbone soluble, qui adsorbant une proportion importante des minéraux échangeables, les rendraient indisponibles pour les microorganismes. La constitution chimique de la fraction soluble du carbone de Ck (présent en quantité dix fois supérieur), semble confirmer cette hypothèse, puisque la proportion de composés azotés y est deux fois supérieure par rapport à Ad. Toutefois, si ces mécanismes étaient confirmés, ils n'induiraient qu'une faible atténuation de l'activité métabolique des microorganismes envers la dégradation de nouveaux substrats, comme en atteste la faible différence de minéralisation entre les deux sols pour les deux amendements, respectivement de 16% et 15% pour le biochar et le résidu de plante. L'induction d'un faible *priming effect* positif due à l'apport de biochar dans le sol adjacent pourrait être expliquée à la fois par l'apport de carbone facilement dégradable (Spokas et al., 2011 ; Zimmerman et al., 2011) et de nutriments, mais également par l'adsorption d'aluminium échangeable, réduisant ainsi la toxicité aluminique régnant dans ce sol.

Les expériences de priming effect résultant de l'apport de substrats facilement minéralisables ont permis à Fontaine et al. (2003) de proposer l'hypothèse que ce phénomène était régi en partie par la compétition entre communautés microbiennes. Deux types de

communautés sont distingués, les microorganismes spécialisés dans la dégradation de substrats facilement minéralisables avec un rythme de croissance élevé (Stratégie r), et les microorganismes spécialisés dans la dégradation de la MOS avec un rythme de croissance faible (stratégie K). L'apport de substrat facilement minéralisable dans un horizon profond de sol a été montré comme générant un priming effect positif dû à la limitation en énergie du système (Fontaine et al., 2007). Néanmoins, Kuzyakov et al. (2002) présentèrent l'hypothèse qu'un *priming effect* négatif pourrait résulter de l'utilisation préférentielle de substrats facilement dégradables par des communautés microbiennes capables d'adapter leur métabolisme aux ressources environnementales. Nos résultats montrent que dans Ad, l'apport de résidus de plante provoque uniquement un *priming effect* positif, confirmant les observations de Fontaine et al. (2007). L'intensité du priming effect induit dans Ad reste peu différent de celui induit par le biochar, due probablement au fait que bien que le système soit limité en énergie, seulement un pool restreint de carbone de la MOS est sujet au *priming effect* (Guenet et al., 2010b).

Dans Ck, l'apport de résidus de plante conduit à un *priming effect* négatif, à partir du 37ème jour et jusqu'à la fin de l'incubation. Dans ce cas, le temps durant lequel le *priming effect* positif est observé, pourrait correspondre au temps nécessaire aux communautés microbiennes pour réorienter leur métabolisme, afin de ne dégrader plus spécifiquement que la ressource énergétique la plus facilement assimilable. Guenet et al. (2010a) observaient que l'intensité du *priming effect* négatif résultant de l'apport de substrat facilement minéralisable, augmentait après l'inoculation de communauté microbienne décomposant spécifiquement le substrat inoculé. Ainsi nous pouvons émettre l'hypothèse que l'apport à long terme de biochar, en retenant une quantité importante de carbone soluble, contenant une proportion importante de carbone facilement minéralisable, permettrait de générer des conditions favorables au maintien de larges communautés microbiennes avec la capacité de réorienter assez facilement leur métabolisme.

Conclusion

L'amendement de biochar est une solution fortement envisagée à l'échelle globale dans le but d'augmenter la fertilité des sols, tout en séquestrant durablement d'importantes quantités de carbone dans les sols. Néanmoins, anticiper l'évolution à l'échelle de plusieurs siècles de sols amendés par des biochars, nécessite l'étude approfondie de systèmes

pédologiques ayant reçu d'importants apports de charbons par le passé, tels que les sols de charbonnière. Cette étude a eu pour objectif d'évaluer l'impact après plusieurs siècles d'un amendement de charbons sur les caractéristiques physicochimiques et le fonctionnement biologique du sol, vis-à-vis de la dégradation de nouveaux apports carbonés. Les résultats obtenus, pour le sol de charbonnière en comparaison avec le sol adjacent, ont permis de mettre en évidence le fort impact d'un apport de charbons à long terme sur le fonctionnement du sol (figure IV-8).

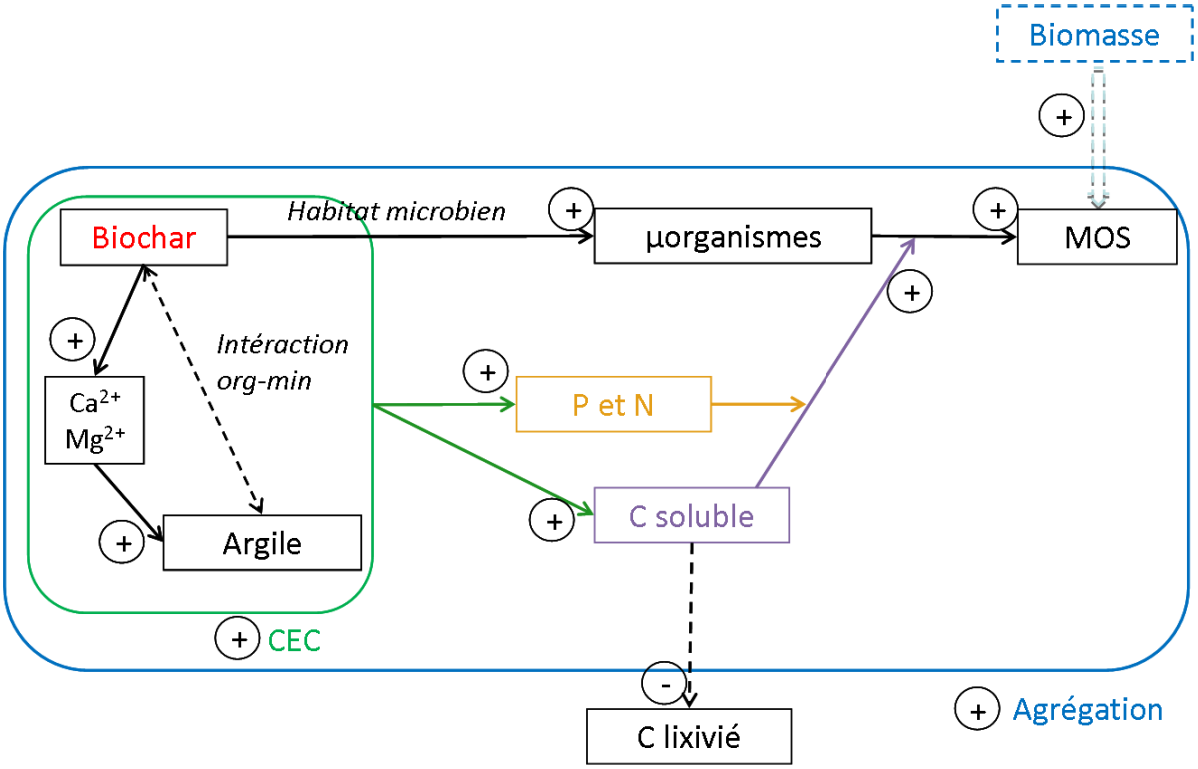


Figure IV-8 Schéma récapitulatif des différentes interactions physicochimiques, et biologiques résultant d'un apport de biochar après plusieurs siècles sur les propriétés du sol (traits pleins : paramètres mesurés ; traits pointillés : paramètres supposés ; (+) : stimulation ; (-) inhibition).

La plus forte fertilité du sol de charbonnière se caractérisait principalement par un enrichissement important en argile, une plus forte CEC, et des teneurs en carbone, azote, et phosphore assimilable plus élevées ; alors que l'augmentation durable en phosphore est principalement à attribuer à la plus forte CEC du sol de charbonnière, la teneur en azote plus élevée serait probablement due à une rétention dans la biomasse microbienne plus importante dans ce sol, par rapport au sol adjacent. Ces systèmes hérités ont permis de mettre en lumière les fortes interactions organo-minérales faisant suite à un apport de charbons à long terme, se traduisant d'une part par la plus grande teneur en argile et en carbone soluble. Le fort impact d'un apport de charbon sur les propriétés physicochimiques du sol a pour conséquence

d'accroitre l'activité de minéralisation pour la MOS, et pour de nouveaux apports de résidus de plantes et de biochars. Néanmoins, l'observation de la modification du *priming effect* met en évidence que l'évolution à long terme des propriétés du sol contribue à permettre le maintien de microorganismes possédant la capacité de réorientant de leur métabolisme enzymatique afin de ne dégrader que les substrats les plus facilement minéralisables. Ainsi, une utilisation préférentielle de substrat pourrait être à l'origine d'un *priming effect* négatif. Ainsi, l'étude des sols de charbonnières est une contribution essentielle permettant d'implémenter des modèles visant à évaluer l'impact environnemental d'apport de biochars à large échelle au cours du temps, sur le cycle du carbone et des principaux nutriments.

Conclusion générale

Les amendements de biochar et hydrochar sont des solutions particulièrement envisagées au niveau européen, comme solution durable permettant d'augmenter la fertilité des sols, tout en produisant d'importante quantité d'énergie renouvelable. De plus, ces amendements pourraient avoir de forts impacts positifs environnementaux, en réduisant le lessivage de nutriments, mais également en impactant directement la production de gaz à effet de serre, tel que le CO_2, séquestré massivement dans le sol. Le but de ces travaux a été de combler les lacunes existantes concernant l'évaluation de la stabilité de ces matériaux, mais également d'évaluer leur impact à long terme sur le fonctionnement du sol.

Impact d'un amendement de biochar sur les propriétés physicochimiques des sols

Le pH est l'un des principaux paramètres des sols modifiés juste après l'apport des biochars et hydrochars. En effet, nos résultats d'incubation montrent que le pH fortement basique des biochar augmente légèrement le pH du sol, alors que les hydrochars au pH acide diminuent le pH du sol (chapitre 2). Néanmoins, les analyses menées sur le sol de charbonnière (chapitre 3) ont mis en lumière qu'à très long terme, l'effet sur le pH d'un amendement de biochar après plusieurs siècles serait inexistant. Toutefois, la plus haute capacité d'échange cationique (CEC) dans le sol de charbonnière, met en évidence l'effet à long terme sur ce paramètre du sol. En effet, après quelques années d'un apport de biochar au champ, le sol ne présente généralement qu'une faible augmentation de la CEC (Steiner et al, 2007).

Le sol de charbonnière utilisé comme modèle d'étude à long terme d'un amendement de biochar laisse supposer que l'apport de biochar augmenterait les interactions organo-minérales, permettant d'endiguer en partie les processus d'éluviation des argiles. La forte porosité et CEC des biochars associée à celle des argiles ont permis d'obtenir des quantités de carbone soluble dix fois supérieures dans le sol de charbonnière en comparaison au sol adjacent. De plus, la plus grande CEC permet une plus forte rétention de nutriments et de cations échangeables. L'ensemble des modifications physicochimiques résultant de l'apport de charbon à long terme permet de générer des conditions plus favorables à l'installation d'une biomasse microbienne plus importante. Ces résultats confirment l'effet important d'un apport de biochar sur le maintien de la fertilité des sols à long terme.

Stabilité des biochars et hydrochars

Des incubations de sol en milieu contrôlé ont permis d'établir que la stabilité biologique des biochars et hydrochars sont très contrastés. Alors que les biochars présentent un potentiel de séquestration de carbone important à l'échelle du siècle, les hydrochars ne peuvent séquestrer d'importante quantité de carbone dans les sols qu'à l'échelle de la décennie (chapitre 2). L'altération physique est un processus qui peut survenir dès l'apport à la parcelle, suite à un événement pluvieux, en lessivant la fraction fine et soluble des biochars et hydrochars. Nos résultats mettent en lumière l'effet de l'altération physique sur la stabilité de ces matériaux. Ces résultats impliquent que l'apport de biochar devra être rapidement incorporé au sol afin d'éviter l'érosion préférentielle de ces matériaux de faible densité. Néanmoins, l'évaluation de la stabilité de ces nouveaux matériaux apportés seuls n'est qu'une première étape permettant d'améliorer la compréhension des mécanismes déterminant la stabilité de ces nouveaux matériaux au cours du temps. En effet, des travaux récents menés au Vietnam mettent en évidence l'intérêt limité de l'apport de biochar seul, en comparaison avec l'effet synergique observé lors de l'association du biochar avec du compost (Ngo et al., 2013). Ainsi, il est probable que le biochar soit dans le futur intégré dans la composition de nouveaux amendements, associé à des résidus organiques provenant par exemple d'élevages ou d'industrie agroalimentaire. Toutefois, ces associations pourraient diminuer la stabilité des biochars, en apportant à la surface des biochars une source de carbone soluble facilement labile (Keith et al., 2011), en même temps que des microorganismes.

Les oxydations chimiques à l'acide bichromate nous ont permis de distinguer très nettement les biochars très récalcitrants des hydrochars, nettement moins stables (chapitre 1). Nous estimons que 12 heurs d'oxydation à l'acide bichromate pourraient simuler 50 à 100 ans d'altération en condition environnemental, puisque les incubations de sols reproduisent les conditions d'humidité et température optimum de fonctionnement du sol, rarement atteinte en environnement naturel. De plus, les oxydations à l'acide bichromate menées sur les biochars et hydrochars physiquement altérés en comparaison avec ceux non altérés ne présentaient pas de différence significative, de façon similaire aux résultats d'incubation extrapolés à 100 ans. Ainsi, les résultats de stabilité pour les biochars et hydrochars obtenus par méthode chimique sont globalement bien corrélés avec ceux obtenus après les incubations de sol, faisant ainsi de la méthode d'oxydation à l'acide bichromate un proxi permettant d'évaluer rapidement la stabilité des biochars et hydrochars envers la dégradation microbienne. Toutefois l'origine de la plus faible stabilité des charbons ayant subi 2000 ans d'oxydation dans le sol reste non

élucidée. Elle proviendrait soit d'une désorganisation de la structure interne du carbone aromatique, soit d'une plus forte réactivité de l'acide bichromate pour les groupements fonctionnels carboxyliques et phénoliques constitutifs des surfaces oxydés des charbons (Cheng et al., 2008a). Ainsi, il est probable que la vitesse de dégradation des biochars sur de longues échelles de temps s'accélère par rapport à celle observée lors d'incubations avec des biochars frais. De plus, l'enrichissement en carbone aromatique de la fraction soluble des charbons anciens reflète probablement un processus d'érosion de la structure interne des charbons. Déterminer la stabilité des biochars sur de longues échelles de temps est relativement complexe, d'autant plus qu'il est impératif d'intégrer les modifications pédogénétiques s'opérant au cours du temps, susceptible de faire évoluer les interactions entre le biochar et son environnement.

Priming effect

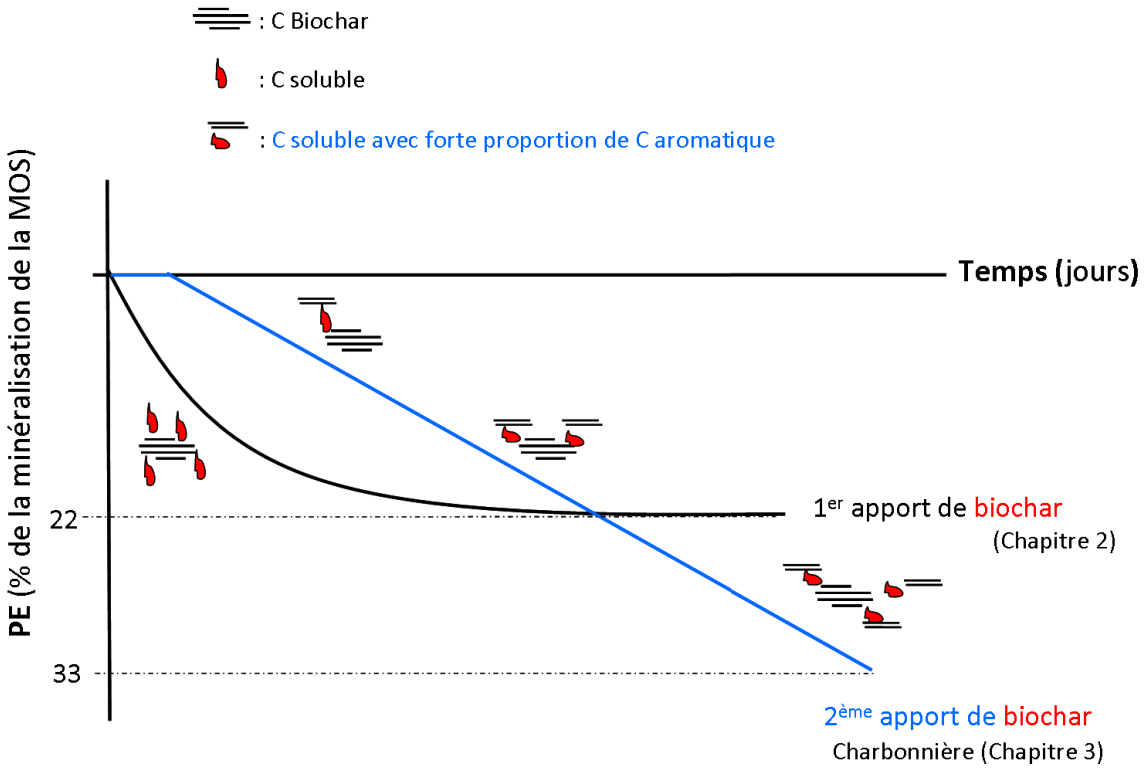


Figure V-1 : Priming effect cumulé exprimé en pourcentage de la minéralisation de la matière organique native du sol après un premier apport de biochar (chapitre 2), et après un second à l'échelle de plusieurs siècles (chapitre 3).

Nos résultats d'incubations en microcosmes nous ont permis d'établir que l'apport de biochar au sol pouvait induire un *priming effect* négatif (inhibition de la minéralisation de

MOS, alors qu'un apport d'hydrochar induirait uniquement qu'un *priming effect* positif (stimulation de la minéralisation de MOS) (chapitre 2 & 3). L'origine du *priming effect* négatif semblerait être due à la protection du carbone soluble par la porosité du biochar. En cela, l'altération physique en éliminant la fraction fine des biochars, diminue la surface disponible pour protéger la MOS, conduisant à une diminution du *priming effect* négatif (chapitre 2). Un apport de biochar effectué après plusieurs siècles induit un priming effect négatif plus important et évoluant de façon relativement linéaire (chapitre 3 ; figure V-1), en comparaison avec celui observé lors d'un première apport (chapitre 2 ; figure V-1). Ceci pourrait être principalement expliqué par la forte proportion de C aromatique présente dans la fraction soluble du sol de charbonnière, qui induirait une diminution de l'affinité de la matière organique soluble envers la surface du nouveau biochar.

La plus faible quantité de carbone soluble présente dans le sol adjacent de charbonnière, expliquerait probablement l'absence de *priming effect* négatif observé après apport de biochar. Ainsi, le sens du *priming effect* et son amplitude semblent être déterminés par la teneur en carbone labile des biochars, dérivant des conditions de production des biochars et hydrochars, mais également de la teneur en carbone soluble du sol. L'apport de résidus de plante dans le sol de charbonnière a induit un *priming effect* négatif, mais positif dans le sol adjacent. Ainsi, en constituant un milieu riche en nutriments, facilement véhiculé par l'importante quantité de carbone soluble, l'apport de biochar à long terme contribue à maintenir des communautés microbiennes avec la capacité de réorienter leur métabolisme pour dégrader spécifiquement des substrats facilement minéralisables, tels que des résidus de plante. Ces travaux révèlent les conséquences importantes d'un amendement de biochar à long terme, tant sur le fonctionnement physicochimique que biologique des sols, qui devront être prises en considération avant d'étendre l'application de cette solution à grande échelle.

Perspectives

Nos résultats ont mis en évidence que la stabilité des matériaux pyrogéniques dans le sol évoluait au cours de longues échelles de temps. Néanmoins, il reste à élucider l'origine physicochimique de l'évolution de cette stabilité. Toutefois, il est probable que, pour le moment, toute avancée dans ce domaine soit dépendante de l'application de nouvelles techniques, autre que celle couramment utilisée dans le domaine de la matière organique des sols.

D'autre part, alors que l'évolution de la minéralisation des biochars commence à être comprise, peu de données existent sur l'incorporation à court et long terme du carbone et de l'azote pyrogénique (black carbon & black nitrogen) dans la biomasse microbienne. De plus, la compréhension des mécanismes de la récupération de l'azote pyrogénique par les microorganismes reste à approfondir.

La meilleure compréhension de l'impact d'un apport de biochar au court du temps, sur la fertilité des sols, et notamment sur les cycles de l'azote et du phosphore, permettront de mieux évaluer l'intégration de cette pratique au niveau économique et environnemental. De plus, une compréhension plus fine des modifications du cycle du carbone à long terme induite par l'apport de biochar permettra de mieux évaluer les conséquences de cette pratique sur l'évolution du climat au cours des siècles.

Les résultats de l'expérimentation de terrain sur le site de l'ORE ACBB de Lusignan (figure V-1) mettront en lumière l'impact réel en condition de terrain de l'apport de biochar sur un système de prairie, sur l'augmentation de la fertilité du sol, la séquestration de carbone, ainsi que sur la dynamique des communautés microbiennes et leurs fonctionnements.

Figure V-2 : Le dispositif expérimental EUROCHAR (ORE ACBB – Lusignan) mesure en continu l'impact d'un amendement de biochar produit par gazéification (30t/ha) sur la respiration du sol avec ou sans végétation.

Bibliographies

Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Sconsky, H., Faclam, M., Wessolek, G. (2013) Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. Geoderma 202-203, 183-191.

Abiven, S., Hengartner, P., Schneider, M.W., Singh, N., Schmidt, M.W.I. (2011) Pyrogenic carbon soluble fraction is larger and more aromatic in aged charcoal than in fresh charcoal. Soil Biology & Biochemistry 43, 1615-1617.

Alaya, M.N., Girgis, B.S., and Mourad, W.E. (2000) Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis. Journal of Porous Materials 7, 509-517.

Alexis, M.A., Rumpel, C., Knicker, H., et al. (2010) Thermal alteration of organic matter during a Shrubland fire: a field study. Organic Geochemistry 41, 690–697.

Ameloot, N., Sleutel, S., Das, K.C., Kanagaratnam, J., De Neve, S. (2013) Biochar amendment to soils with contrasting organic matter level: effects on N mineralization and biological soil properties. GCB Bioenergy, doi: 10.1111/gcbb.12119.

Antal, M.J., Grønli, M. (2003) The art, Science, and technology of charcoal production. Ind. Eng. Chem. Res. 42, 1619-1640.

Antal, M.J. (1983) Effects of Reactor Severity on the Gas-Phase Pyrolysis of Cellulose- and Kraft Lignin-Derived Volatile Matter. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 366.

Ascough, P.L., Bird, M.I., Wormald, P., Snape, C.E., Apperley, D. (2008) Influence of pyrolysis variables and starting material on charcoal stable isotopic and molecular characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 6090–6102.

Ascough, P.L., Bird, M.I., Francis, S.M., et al. (2011) Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production condition and environmental exposure. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 2361-2378.

Aurousseau, P., Jabiol, B., Baize, D. (2008) Alocrisols. In Référentiel pédologique 2008. Editions Quae. 69-73.

Bagreev, A., Banosz, T.J. and Locke, D.C. (2001) Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by ptrolysis of sewage-derived fertiliser. Carbon 39, 1971-1979.

Bai, M., Wilske, B., Buegger, F., et al. (2013) Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. Plant and Soil 372, 375-387.

Baldock JA, Smernik RJ (2002) Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus Resinosa (Red pine) wood. Organic Geochemistry, 33, 1093–1109.

Bard, E. (2001) Extending the calibrated radiocarbon record. Science 292, 2443-2444.

Bargmann, I., Rillig, M.C., Kruse, A., Greel, J.-M., Kücke, M. (2014) Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant available. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 177, 48-58.

Barriuoso, E., Potal, J.M., Andreux, F. (1987) Kinetics and acid hydrolysis of organic matter in humic-rich mountain soil. Canadian Journal of Soil Science 67, 647–658.

Batillat, N. (1823) Note sur l'emploi du charbon agriculture. In: Annales De l'Agriculture Française. (eds Londet), Paris.

Beauclair, M., Scheel-Ybert, R., Bianchini, G.F., et al. (2009) Fire and ritual : bark hearths in South-American Tupiguarani mortuary rites. Journal of Archaeological Science 36 (7), 1409-1415.

Bellamy, P.H., Loveland, P.J., Bradley, R.I., Lark, R., Kirk, G.J.D. (2005) Carbon losses from all soils across England and Wales 1978–2003. Nature 437, 245–248.

Bengtsson, G., Bengtsson, P., Mansson, K.F. (2003) Gross nitrogen mineralization-, immobilization-, and nitrification rates as a function of soil C/N ratio and microbial activity. Soil Biology & Biochemistry 35, 143-154.

Bergius, F. (1913) Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbil dung des Entstehungsprozesses der Steinkohle ; Wilhelm Knapp : Halle an der Saale, Germany, 1913, 41-58.

Bird, M.I., Gröcke, D.R. (1997) Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 3413–3423.

Brewer, C.E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J.A., Brown, R.C. (2009) Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. Environmental Progress & Sustainable Energy 28, 386-396.

Brown, R. (2009) Biochar production technology. In: Biochar for environmental management: Science and technology. (eds Lehmann, J. and Joseph, S.). Earthscan, London, pp 127-146.

Bruun, E.W., Hauggard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P.A., 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.

Budge, K., Leifeld, J., Hiltbrunner, E., Fuhrer, J. (2011) Alpine grassland soils contain large proportion of labile carbon but indicate long turnover times. Biogeosciences 8, 1911-1923.

Burger, M., Jackson, L.E. (2003) Microbial immobilization of ammonium and nitrate in relation to ammonification and nitrification rates in organic and conventional cropping systems. Soil Biology & Biochemistry 35, 29-36.

Byrne, C.E. and Nagle, D.C. (1997) Carbonization of Wood for Advanced Materials Applications. Carbon 35, 259.

Cabidoche, Y.M. (1979) Contribution à l'étude des sols de haute montagne. Thèse de Université Sciences et Techniques du Lanquedoc, 152 pp

Calvelo Pereira, R., Kaal, J., Camps Arbestain, M., et al. (2011) Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. Organic Geochemistry 42, 1331–1342.

Carcaillet, C. and Talon, B. (1996) Aspects taphonomiques de la stratigraphie et de la datation de charbons de bois dans les sols: exemple de quelques sols des Alpes. Géographie physique et Quaternaire 50, 233-244.

Carcaillet, C., Barakat, H.N., Panaïotis, C., Loisel, R. (1997) Fire and late-Holocene expansion of Quercus ilex and Pinus pinaster on Corsica. Journal of Vegetation Science 8, 85–94.

Certini, G., Nocentini, C., Knicker, H., Arfaioli, P., Rumpel, C. (2011) Wildfire effects on soil organic matter quantity and quality in two fire-prone Mediterranean pine forests. Geoderma 167-168, 148-155.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H. (2008a) Natural oxidation of black carbon in soil: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 1598-1610.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D. (2008b) Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. Journal of Geophysical Research 113, 1-10.

Cohen-Ofri, I., Weiner L., Boaretto E., Mintz, G., Weiner, S. (2006) Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. Journal of Archaeological Science 33, 428-439.

Criscuoli, I., Alberti, G., Baronti, S., et al. (2014) Carbon sequestration and fertility after centennial time scale incorporation of charcoal into soil. Plos ONE, doi: 10.1371/journal.pone.0091114

Cross, A., Sohi, S.P. (2011) The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status. Soil Biology & Biochemistry 43, 2127-2134.

Cross, A., Sohi, S.P. (2013) A method for screening the relative long-term stability of biochar. Global Change Biology Bioenergy 5 (2), 215-220.

d'Arcet, M.M., Dupin, C., Payen, F., le comte de Lasteyrie, C., de Claubry, G., de St.-Vincent, B., de Pontenelle, J.,Le Normand, Vincent, A., Cottereau, Vavasseur, Gillet de Grandmant, M.M. (1832) In: Journal des connaissances usuelles et pratiques. (eds Gillet de Grandmont, M.M. et le comte de Lasteyrie), tome XV.

Davasse, B. (1992) Aspects méthodologiques de l'anthracoanalyse des charbonnières. Histoire des forêts de la vallée de Soulcem Vicdessos, Pyrénées ariégeoises, dans : Protoindustries et histoire des forêts, Toulouse, GDR ISARD-CNRS, Les Cahiers de l'ISARD 3, 207-211.

Davasse, B. (1993) Les espaces forestiers de la haute vallée du Vicdessos (Pyrénées ariégeoises) : analyse écohistorique et étude des charbonnières. In : J. Cramer. Phytodynamique et biogéographie historique des forêts, Berlin, Stuttgart, (XXe colloque phytosociologique de Bailleul, nov. 1991), 305-314.

Davasse, B. (2000) Forêts, charbonnier et paysans dans les Pyrénées de l'Est, du Moyen Age à nos jours. Une approche géographique de l'histoire du Moyen Age à nos jours. Une approche géographique de l'histoire de l'environnement. Toulouse, GEODE, 287 p.

Diderot, D., d'Alembert, J., et al. (1762) Agriculture et économie rustique – Charbon de bois," Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, vol. 1 (planches). Page 18:1:13, Paris.

Dignac, M.-F., Houot, S., Derenne, S. (2006) How the polarity of the separation column may influence the characterization of compost organic matter by pyrolysis-GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 75 (2), 128-139.

Dufey, J., Hardy, B., Cornelis, J.-T. (2014) Impact of ancient charcoal kilns on chemical properties of several forest soils after 2 centuries. EGU General Assembly 2014, Vol 16, 2569.

Duhamel de Monceau, H.L. (1762) Elémens d'agriculture. Paris.

Ehleringer, J.R., Buchmann, N., Flanagan, L.B. (2000) Carbon isotope ratios in below ground carbon cycle processes. Ecological Applications 10, 412–422.

Fontaine, S., Mariotti, A., Abbadie, L. (2003) The priming effect of organic matter : a question of microbial competition? Soil Biology & Biochemistry 35, 837-843.

Fontaine, S., Barot, S., Barré, P., Bdioui, N., Mary, B., Rumpel, C. (2007) Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh organic carbon supply. Nature 450, 277-281.

Franklin, R.E. (1951) Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and physical Sciences 209, 196-218.

Freitas, J.C.C., Bonagamba, T.J., Emmerich, F.G. (1999) ^{13}C High-Resolution Solid-State NMR Study of Peat Carbonization. Energt & Fuels 13, 53-59.

Fuertes, A.B., Camps Arbestain, M., Sevilla, M., et al. (2010) Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. Australian Journal of Soil Research 48, 618-626.

Gajić, A., Ramke, H.G., Hendricks, A., Koch, H.J. (2012) Microcosm study on the decomposability of hydrochars in a Cambisol. Biomass and Bioenergy, 47, 250–259.

Gani, A., Naruse, I. (2007) Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. Renewable Energy 32, 649–661.

Glaser, B., Balashov, E., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W. (2000) Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. Organic Geochemistry 31, 669-678.

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W. (2001) The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. Naturwissenschaften 88, 37-41.

Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W. (2002) Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. Biology and Fertility of Soils 35, 219-230.

Grønlund, A., Hauge, A., Hovde, A., Rasse, D.P., 2008. Carbon loss estimates from cultivated peat soils in Norway: a comparison of three methods. Nutrient Cycling in Agroecosystems 81, 157-167.

Grossman, J.M., O'Neill, B., Tsai, S.M., et al. (2010) Amazonian anthrosols support similar microbial communities that fdiffer distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineraly. Microbial Ecology 60, 192-205.

Guenet, B., Leloup, J., Raynaud, X., Bardoux, G., Abbadie, L. (2010a) Negative priming effect on mineralization in a soil free of vegetation for 80 years. European Journal of Soil Science 61, 384-391.

Guenet, B., Neill, C., Bardoux, G., Abbadie, L. (2010b) Is there a linear relationship between priming effect intensity and the amount of organic matter input? Applied Soil Ecology 46, 436-442.

Haas, T.J., Nimlos, M.R., Donohoe, B.S., 2009. Read-Time and Post-reaction Microscopic Structural Analysis of Biomass Undergoing Pyrolysis. Energy & Fuels 23, 3810-3819.

Hale, S.E., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, A.R., Cornelissen, G. (2011) Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. Environmental Science & Technology 45 (24), 10445-10453.

Hamer, U., Marschner, B., Brodowski, S., Amelung, W. (2004) Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. Organic Geochemistry 35, 823-830.

Hammes, K., Smernik, R.J., Skjemstad, J.O., Herzog, A., Vogt, U.F., Schmidt, M.W.I., 2006. Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (Oryza sativa) and chesnut wood (Castanea sativa) as reference materials for black carbon quantification. Organic Geochemistry 37, 1629–1633.

Harvey, O.R., Kuo, L.-J., Zimmerman, A.R., Louchouarn, P., Amonette, J.E., Herbert, B.E. (2011) An index-based approach to assessing recalcitrance and soil carbon sequestration potential of engineered black carbons (biochars). Environmental Science & Technology 46,1415-1421.

Haynes, R.J., Francis, G.S. (1993) Changes in microbial biomass C, soil carbohydrate composition and aggregate stability induced by growth of selected crop and forage species under field conditions. Journal of Soil Science 44, 665-675.

Heikkinen, J., Ketoja, E., Nuutinen, V., Regina, K., 2013. Declining trend of carbon in finnish cropland soils in 1974-2009. Global Change Biology 19, 1456-1469.

Hockaday, W.C., Gramnas, A.M., Kim, S., Hatcher, P.G. (2007) The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 3432-3445.

Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.-H., Antonietti, M., Titirici, M.M. (2010) Engineering carbon materials from hydrothermal carbonization process of biomass. Advanced Materials 22, 813–828.

Indermühle, A., Stocker, T.F., Joos, F., et al. (1999) Holocene carbon- cycle dynamics based on CO_2 trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. Nature 398, 121–126.

Jaffé, R., Ding, Y., Niggermann, J. *et al.* (2013) Global charcoal mobilization from soils via dissolution and riverine transport to oceans. Science 340, 345–347.

Jalut, G., Delibrias, G., Dagnac, J., Mardones, M., Bouhours, M. (1982) A palaeoecological approach to the last 21 000 years in the Pyrenees : The peat bog of freychinede (Alt.

1350 m, Ariege, south France). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 40, 321-359.

Jastrow, J.D., Amonette, J.E., Bailey, V.L. (2004) Mecanisms controlling soil carbon turnover and their potential application for enhancing carbon sequestration. Climatic Change 80, 5-23.

Jobbágy, E.G., Jackson, R.B. (2000) The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. Ecological Applications 10, 423-436.

Jones, D.L., Rousk, J., Edwards-Jones, G., Deluca, T.H., Murphy, D.V. (2012) Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. Soil Biology & Biochemistry 45, 113–124.

Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., *et al.* (2010) An investigation into the reactions of biochar in soil. Australian Journal of Soil Research 48, 501–515.

Kaal, J., Cortizas, A.M., Reyes, O., Soliño, M. (2012) Molecular characterization of Ulex europaeus biochar obtained laboratory heat treatment experiments – A pyrolysis-GC/MS study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 95, 205-212.

Kaiser, K. and Kalbitz, K. (2012) Cycling downwards dissolved organic matter in soils. Soil Biology & Biochemistry 52, 29-32.

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., SakataY., Oshiki, T., Kishimito, T., 2005. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal* 108, 127-137.

Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M. (2010) Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). Environmental Science & Technology 44, 1247-1253.

Keith, A., Singh, B., Singh, B.P. (2011) Interactive priming of biochar and labile organic matter mineralization in a smectite-rich soil. Environmental Science & Technology 45, 9611–9618.

Khodadad, C.L.M., Zimmerman, A.R., Green, S.J., Uthandi, S., Foster, J.S. (2011) Taxa-specific changes in soil microbial community composition induced by pyrogenic carbon amendments. Soil Biology & Biochemistry 43, 385-392.

Kim, J.S., Sparovek, G., Longo, R.M., De Melo, W.J., Crowley, D. (2007) Bacterial diversity of terra preta and pristine forest soil from the Western Amazon. Soil Biology & Biochemistry 39, 684-690.

Knicker, H., Almendros, G., González-Vila, F.J., Martin, F., Lüdemann, H.-D. (1996) 13C- and 15N-NMP spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in

plant biomass during thermal treatment. Soil Biology and Biochemistry 28, 1053-1060.

Knicker, H. (2010) ‘‘Black nitrogen’’ – an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal. Organic Geochemistry 41, 947–950.

Knicker, H., Almendros, G., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., Lüdemann, H.D. (1996) ^{13}C and ^{15}N-NMR spctrocopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment. Soil Biology & Biochemistry 28, 1053–1060.

Knicker, H. (2007) How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. Biogeochemistry-US 85, 91–118.

Kögel-Knaber, I. (1997) ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. Geoderma 80, 243–270.

Kuhlbusch, T.A.J., Crutzen, P.J., 1995. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO2 and a source of O2. Global Biogeochemical Cycles 9, 491–501.

Kuzyakov, Y. (2002) Review: Factors affecting rhizosphere priming effects. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 165, 382-396.

Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Boqomolova, I., Xu, X. (2009) Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by 14C labelling. Soil Biology & Biochemistry 41, 210–219.

Laird, D., Fleming, P., Wang, BQ, Horton, R., Karlen, D. Biochar impact on nutrient leaching from Midwestern agricultural soil. Geoderma 158, 436-442.

Lal, R., 2006. Enhancing crop yields in the developing countries through restoration of soil organic carbon pool in agricultural lands. Land Degradation & Development 17, 197-209.

Lamarche, P., 2011. Contribution à l’étude expérimentale et à la modélisation de la gazéification etagée de la biomasse en lit fixe. Thése de doctorat.

Leahy, J.G., Colwell, R.R. (1990) Microbial-degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiological Reviews 54 (3), 105-315.

Lehmann, J., Kern, D., German, L., McCann, J., Van Coimbra, M.G., Moreira, A. (2003) Soil fertility and production potential. In: Lehmann J, Kern D, Glaser B, Woods WI (eds) Amazonian dark earths: origin, properties and management. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp 105-124.

Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D. (2011) Biochar effects on soil biota – A review. Soil Biology & Biochemistry, 43, 1812–1836.

Liang B, Lehmann J, Sohi SP, et al. (2010) Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. Organic Geochemistry 41, 206-213.

Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C. *et al.* (2011) Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, process and applications of wet and dry pyrolysis - A review. Biofuels, 2, 89–124.

Luo, Y., Durenkamp, M., De Nobili, M., Lin, Q., Brookes, P.C. (2011) Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. Soil Biology & Biochemistry 43, 2304–2314.

Mackay, D.M. and Roberts, P.V., 1982. The Dependence of Char and Carbon Yield on Lignocellulosic Precursor Composition. Carbon 20, 87.

Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J. (2010) Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. Plant Soil 333, 117-128.

Malghani, S., Gleixner, G., Trumbore, S.E. (2013) Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. Soil Biology & Biochemistry 62, 137–146.

Martín-Chivelet, J., Muñoz-García, M.B., Edwards, R.I., Turrero, M.J., Ortega, A.I. (2011) Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based on d13C of speleothems. Global and Planetary Change 77, 1–12.

Masiello, C., Druffel, E., Currie, L. (2002) Radiocarbon measurements of black carbon in aerosols and ocean sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 1025–1036.

Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., Jahn, R. (2005) Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. Soil SCI. Soc. Am. J. 69, 120-135.

Mok, W.S.L., Antal, M.J., Szabo, P., Varhegyi, G., Zelei, B., 1992. Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 31, 1162.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica 27, 31-36.

Neves EG, Petersen JB, Bartone RN, Augusto Da Silva C (2003) Historical and socio-cultural origins of Amazonian dark earths. In: Lehmann J, Kern D, Glaser B, Woods WI (eds)

Amazonian dark earths: origin, properties, management. Kluwer Academic Publishers, London, pp 29-50.

Ngo, P.T., Rumpel, C., Alexis, M., *et al.* (2013) Biological and chemical reactivity and phosphorus forms of buffalo manure, compost, vermicompost and their mixture with biochar. Bioressource Technology 148, 401–407.

Nocentini, C., Certini, G.,, Knicker, H., Francioso, O., Rumpel, C. (2010) Nature and reactivity of charcoal produced and added to soil during wildfire are particle-size dependent. Organic Geochemistry, 41, 682–689.

Norwood, M.J., Louchouarn, P., Kuo, L.-J., Harvey, O.R. (2013) Characterization and biodegradation of water-soluble biomarkers and organic carbon extracted from low temperature chars. Organic Geochemistry, 56, 111–119.

Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D.L., Ahmedna, M., Watts, D.W., Niandou, M.A.S. (2009) Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern Coastal Plan soil. Soil Science, 174, 105–112.

Novak, J.M., Busscher, Watts, D.W., W.J., Laird, D.L., Ahmedna, M., Watts, D.W., Niandou, M.A.S. (2010) Short-term CO2 mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiudult. Geoderma 154 (3-4), 281-288.

Oguntunde, P.G., Fosu, M., Ajayi, A.E., van de Giesen, N. (2004) Effects of charcoal production on maize yield, chemical properties and texture of soil. Biology and Fertility of Soils 39 (4), 295-299.

Oguntunde, P.G., Abiodun, B.J., Ajayi, A.E., van de Giesen, N. (2008) Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 171 (4), 591-596.

Postma, J., Nijhuis, E.H., Someus, E. (2010) Selection of phosphorus solubilising bacteria with biocontrol potential for growth in phosphorus rich animal bone charcoal. Appl Soil Ecol 46, 464-469.

Paul, E.A., Clarck, F.E. (1996) Soil Microbiology and Biochemistry, 2nd edn. *Academic Press,* New York.

Paul, E.A., Follett, R.F., Leavitt, S.W., Halvorson, A., Peterson, G.A., Lyon, D.J. (1997) Radiocarbon dating for determination of soil organic matter pool sizes and dynamics. Soil Science Society of America Journal 61, 1058–1067.

Paul, E.A., Morris, S.J., Conant, R.T., Plante, A.F. (2006) Does the acid hydrolysis-incubation method measure meaningful soil organic carbon pools? Soil Science Society of America Journal 70, 1023-1035.

Peersen, O.B., Wu, X.L., Kustanovich, I., Smith, S.O. (1993) Variable amplitude cross-polarzation MAS NMR. J Magn Reson 104 (3), 334-339.

Peltre, C., Dignac, M.F., Derenne, S., Houot, S. (2010) Change of the chemical composition and biodegradability of the Van Soest soluble fraction during composting: a study using a novel extraction method. Waste Management, 30, 2248–2260.

Plante, A.F., Conant, R.T., Paul, E.A., Paustian, K., Six, J., 2006. Acid hydrolysis of easily dispersed and microaggregate-derived silt- and clay-sized fractions to isolate resistant soil organic matter. European Journal of Soil Science 57, 456–467.

Quilliam, R.S., Glanville, H.C., Wade, S.C., Jones, D.L. (2013) Life in the 'charosphere' – Does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms? Soil Biology & Biochemistry 65, 287-293.

Rösch, M., (1993) Prehistoric land use as recorded in a lake-shore core at Lake Constance, Vegetation History and Archeobotany 2, 213-232.

Rovira, P., Vallejo, V.R. (2002) Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach. Geoderma 107, 109–141.

Rumpel, C., Alexis, M., Chabbi, A., et al. (2006) Black carbon contribution to soil organic matter composition in tropical sloping land under slash and burn agriculture. Geoderma 130, 35–46.

Rumpel, C., González-Pérez, J.A., Bardoux, G., Largeau, C., Gonzalez-Vila, F.J., Valentin, C. (2007) Composition and reactivity of morphologically distinct charred materials left after slash-and-burn practices in agricultural tropical soils. Organic Geochemistry, 38, 911–920.

Rumpel, C., Chaplot, V., Chabbi, A., Largeau, C., Valentin, C. (2008) Stabilisation of HF soluble and HCl resistant organic matter in tropical sloping soils under slash and burn agriculture. Geoderma 145, 347–354.

Saby, N.P.A., Arrouays, D., Antoni, V., Lemercier, B., Follain, S., Walter, C., Schvartz, C. (2008) Changes in soil organic carbon in a mountainous French region, 1990–2004. Soil Use and Management, 24, 254–262.

Schlesinger, W. (1984) Soil organic matter: a source of athmospheric CO2. In: Wood-well, G.M. (Ed.). The Role of Terrestrial Vegetation in the Global Carbon Cycle: Measurements by Remote Sensing. SCOPE, John Wiley & Sons, pp. 111-127.

Sevilla, M., Fuertes, A.B. (2009a) Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. Chemistry – A European Journal 15 (16), 4195-4203.

Sevilla, M., Fuertes, A.B. (2009b) The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. Carbon 47 (9), 2281-2289.

Sheldon, H.H. (1920) Charcoal activation. Physical Review 16, 165-172.

Shinogi, Y. (2004) Nutrient leaching from carbon products of sludge. ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper number 044063, Ottawa, Ontario, Canada.

Sierra, J., Noël, C., Dufour, L., Ozier-Lafontaine, H., Welcker, C., Desfontaines, L. (2003) Mineral nutrition and growth of tropical maize as affected by soil acidity. Plant Soil 252, 215-226.

Sigaut, F. (1975) L'agriculture et le feu – Rôle et place du feu dans les techniques de préparation du champ de l'ancienne agriculture européenne. Mouton and Co., Paris.

Silveira, M.L., Comerford, N.B., Reddy, K.R., Cooper, W.T., El-Rifai, H. (2008) Characterization of soil organic carbon pools by acid hydrolysis. Geoderma 144, 405–414.

Singh, B.P., Hatton, B.J., Singh, B., Cowie, A.L., Kathuria, A. (2010) Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. Journal of Environmental quality 39 (4), 1224-1235.

Sohi, S., Krull, E., Lopez-Capel, E., Bol, R. (2010) A review of biochar and its use and function in soil. Advances in Agronomy 105, 47–82.

Spokas, K.A., Baker, J.M., Reicosky, D.C. (2010) Ethylene: potential key for biochar amendment impacts. Plant Soil 333, 443-452.

Spokas, K.A., Novak, J.M., Stewart, C.E., Cantrell, K.B., Uchimiya, M., DuSaire, M.G., Ro, K.S., 2011. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. Chemosphere 85, 869-882.

Spokas, K.A., Cantrell, K.B., Novak, J.M., et al. (2012) Biochar: A synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. Journal of environmental quality 41 (4), 973-989.

Spokas, K.A. (2013) Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials. GCB Bioenergy 5, 165–176.

Steiner, C., Teixeira, W.G., Lehmann, J., et al. (2007) Long term effect of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. Plant Soil 291, 275-290.

Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W.G., Lehmann, J., Blum, W.E.H, Zech, W. (2008) Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 171 (6), 893-899.

Streubel, J.D., Collins, H.P., Garcia-Perez, M., Tarara, J., Granatstein, D., Kruger, C.E. (2011) Influence of Contrasting Biochar Types on Five Soils at Increasing Rates of Application. Soil Sci. Soc. Am. J. 75, 1402-1413.

Thery-Parisot, I., et Thiebault, S. (2005) Le Pin (Pinus sylvestris) : préférence d'un taxon ou contrainte de l'environnement. Etude des charbons de la Grotte Chauvet. Actes des Journées Nationales de la Société Préhistorique Française. Lyon 11-12 Octobre 2003.

Topoliantz, S., Ponge, J.-F., Ballot, S. (2005) Manioc peel and charcoal: a potential organic amendment for suitainable soil fertility in the tropics. Biol Fertil Soils 41, 15-21.

Tubilly, L.F.H (1761) Pratique des défrichemens. 3e éd., rev. & cor. A Paris : Chez la Vve d'Houry , 1761

Turney, C.S.M., Wheeler, D., Chivas, A.R. (2006) Carbon isotope fractionation in wood during carbonization. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 960–964.

Valladas, H., Tisnérat-Laborde, N., Cachier, H., et al. (2003) Bilan des datations carbone 14 effectuées sur des charbons de bois de grotte Chauvet. Bulletin de la Société préhistorique française 102 (1), 109-113.

Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., et al. (2010) Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. Plant and Soil 327 (1-2), 235-246.

Ventura, M., Alberti, G., Viger, M., (2014) Biochar mineralisation and priming effect on SOM decomposition in two European short rotation coppices during one year field exposure. (en soumission).

Von Liebig, J. (1840) Traité de Chimie organique, traduction faite sur les manuscrits de l'auteur par Charles Gerhardt. Paris, Fortin, Masson et Cie, 1840-44. 3 vol. in-8°, CXCVI-611, 664, 528 p.

Wang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel 86, 1781-1788.

Wang, D., Zhang, W., Hao, X., Zhou, D. (2012) Transport of biochar particles in saturated granular media: effects of pyrolysis temperature and particle size. Environmental Science & Technology, 47, 821–828.

Wang, L., Ouyang, H., Zhou, C.P., Zhang, F., Song, M.H., Tian, Y.Q. (2005) Soil organic matter dynamics along a vertical vegetation gradient in the Gongga Mountain on the Tibetan Plateau. Journal of Intergrative Plant Biology 47 (4), 411-420.

Wardle, D.A., Nilsson, M.-C., Zackrisson, O. (2008) Fire-derived charcoal causes loss of forest humis. Science 320, 629

Wildman, J. and Derbyshire, F. (1991) Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coals and wood precursors. Fuel 70, 655-661.

Wiedner, K., Naisse, C., Rumpel, C., Pozzi, A., Wieczorek, P., Glaser, B. (2013a) Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? Organic Geochemistry 54, 91-100.

Wiedner, K., Rumpel, C., Steiner, C., Pozzi, A., Maas, R., Glaser, B. (2013b) Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonisation) of agro-industrial biomass on a commercial scale. Biomass and Bioenergy 59, 264-278.

Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J., Joseph, S. (2010) Sustainable biochar to mitigate global climate change. Nature Communication 1, 56.

Yang, H., Chen, H., Ju, F., Yan, R., Zhang, S. (2007) Influence of pressure on coal pyrolysis and char gasification. Energy & Fuel 21, 3165-3170.

Yao, F.X., Camps Arbestain, M., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-Agulló Macías, F. (2010) Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxlet reactor. Chemosphere, 80, 724–732.

Zackrisson, O., Nilsson, M.C., Wardle, D.A. (1996) Key ecological function of charcoal from wildfire in the boreal forest. Oikos 77, 10-19.

Zhang, AF, Bian, RJ, Pan, GX, et al. (2012) Effect of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles. Field Crops Research 127, 153-160.

Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C., 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO_2 activation. Chemical Engineering Journal 105, 53-59.

Zimmerman, A.R. (2010) Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). Environmental Science and Technology 44, 1295-1301.

Zimmeman, A.R., Gao, B., Ahn, M.Y. (2011) Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. Soil Biology & Biochemistry, 43, 1169–1179.

Liste des figures

Synthèse bibliographique

Figure I-1 : Dessin illustrant l'écobuage d'après Duhamel de Monceau (1762)…….10

Figures I-2 & 3 : Mise en route et fonctionnement d'une charbonnière (Diderot, 1762)…....13 & 14

Figure I-4 : Installation de conversion thermique de la biomasse par (a) gazéification (http://www.agtgasification.com) ; et par (b) carbonisation hydrothermale (www.cs-carbonsolutions.de) ; et par gazéification (http://www.agtgasification.com).....16

Figure I-5 : Microscopie électronique à balayage de Switchgrass (a) biomasse, et biochar produit par (b) pyrolyse lente, (c) pyrolyse rapide, et (d) gazéification (Brewer et al., 2009)…….18

Figure I-6 : Images de microscopie électronique à balayage de maïs a) biomasse, b) biochar en pyrolyse rapide, et c) hydrochar (Fuertes et al. 2010)……19

Figure I-7 : Représentation schématique de la structure chimique hydrophobe (noyau) / hydrophile (enveloppe) des microsphères d'hydrochar résultant de la carbonisation hydrothermale d'amidon (adapté de Sevilla et Fuertes, 2009a)……...……..20

Figure I-8 : Représentation schématique de structure de carbone (a) non-graphitisée, et (b) graphitisée (mais non graphitique) (Frankiln, 1951)……..22

Figure I-9 : Dynamique de la structure moléculaire des biochars à travers un gradient de température et représentation schématique de quatre catégories d'état du charbon et de leurs phases individuelles. (A) Caractérisation physicochimique de la phase organique. (B) Evolution de la composition des biochars par analyse gravimétrique (Keiluweit et al, 2010)……...22

Figure I-10 : Diagramme Van Krevelen, caractérisant le taux de condensation du carbone, pour des hydrochars produits à 180°C, 210°C et 230°C (données de l'étude) ; des biochars produits en pyrolyse lente entre 100°C et 700°C (Keluweit et al., 2010) et en gazéification à 1200°C (données de l'étude) ; produits à partir de bois et d'herbacée…….....24

Chapitre 1 : Stabilité chimique des biochars et hydrochars

Figure II-1 : Schéma récapitulatif des étapes du protocole d'hydrolyse acide (HCl)…….36

Figure II-2 : Schéma récapitulatif des étapes du protocole d'oxydation à l'acide dichromate……...36

Figure II-3 : Diagramme de Van krevelen représentant en fonction des rapports atomiques H/C et O/C, les biochars, hydrochars et biomasses à partir de résidus d'olives, de bois de peuplier et de paille de blé, avec des charbons archéologiques datant de 150 et 2000 ans…..39

Figure II-4 : Spectres RMN ^{13}C à l'état solide de biomasses, hydrochars et biochars, à partir de bois de peuplier, résidus d'olive et de paille de blé……41
Figure II-5 : Relation entre la quantité de carbone restant après oxydation à l'acide dichromate et hydrolyse avec HCl et le rapport atomique H/C…….45

Chapitre 2 : Potentiel de séquestration de carbone d'un amendement de biochar et hydrochar – Effet de l'altération physique

Figure III-1 : (a) Simulation de l'impact des saisons comprenant 3 cycles successifs comprenant 3 étapes de gel/dégel des biochars saturés en eau (hiver), suivi de 3 étapes d'humectation/dessiccation (printemps), et une étape de séchage à 60°C (été) ; et **(b)** schéma du dispositif d'altération physique permettant de recueillir l'eau gravitaire. ……53
Figure III-2 : Pourcentage de perte de carbone et azote durant le processus d'altération artificiel avec la taille des particules lessivés…….....58
Figure III-3 : Pourcentage de carbone résistant à l'oxydation à l'acide dichromate de biochars (GS) et hydrochar (HTC), frais et altéré…….……59
Figure III-4 : Minéralisation total du CO2 cumulé des sols après addition de biochar et hydrochar, frais (GS et HTC) et altéré (W/GS et W/HTC)……..60
Figure III-5 : Minéralisation des biochars (GS) et hydrochars (HTC) frais et physiquement altéré (W/GS et W/HTC) produit à partir de maïs……61
Figure III-6 : *Priming effect*, exprimé en taux (a) et en cumulé (b) de la matière organique native du sol (MOS) induite par l'apport biochar et hydrochar, frais (GS et HTC) et altéré (W/GS et W/HTC), produit à partir de maïs……...62
Figure III-7 : 7 Potentiel de séquestration de carbone d'un apport de biochar (GS) et hydrochar (HTC) (% du C apporté), frais et altérés (W/GS et W/HTC) produits à partir de maïs, représentant la somme de la quantité de C de biochar et hydrochar restant dans le sol, le « priming effect », ainsi que les pertes de C occasionnées durant l'altération physique (W/GS et W/HTC)…….68

Chapitre 3 : Impact d'un amendement de biochar après plusieurs siècles sur le fonctionnement des sols

Figure IV-1 : Localisation de la vallée de Vicdessos (Ariège, France) et paysage typique d'une vallée partagé entre sylviculture et pastoralisme.……...76
Figure IV-2 : Photographies (a) d'un horizon de sol de charbonnière situé entre 35 et 45 cm, et (b) d'un horizon de sol adjacent……77
Figure IV-3 : Installation de pyrolyse sous flux d'azote ……78

Figure IV-4 : Photographie en microscopie électronique à transmission environnementale d'un charbon dans un agrégat de sol, colonisé par des microorganismes filamenteux ……..……..82
Figure IV-5 : Respiration du sol en mg $C\text{-}CO_2$ g^{-1} de sol des sols de charbonnière (Ck) et adjacent (Ad) seul ou amendé aves des biochars et des résidus de plante……85
Figure IV-6 : Minéralisation au cours du temps**,** de la matière organique native dans les sols témoins, non amendé, de charbonnière (Ck) et adjacent (Ad)……86
Figure IV-7 : Minéralisation au cours du temps**, (a)** des biochars et résidus de plantes, et **(b)** de la différence de minéralisation de la matière organique native induite par l'ajout des substrats entre le sol amendés et non amendés……87
Figure IV-8 : Schéma récapitulatif des différentes interactions physicochimiques, et biologiques résultant d'un apport de biochar après plusieurs siècles sur les propriétés du sol (traits pleins : paramètres mesurés, traits pointillés : paramètres supposés)……95

Conclusion générale

Figure V-1 : Priming effect cumulé exprimé en pourcentage de la minéralisation de la matière organique native du sol après un premier apport de biochar (chapitre 2), et après un second à l'échelle de plusieurs siècles (chapitre 3)……101
Figure V-2 : Le dispositif expérimental EUROCHAR (ORE ACBB – Lusignan), mesure en continue l'impact d'un amendement de biochar produit par gazéification (30t/ha) sur la respiration du sol avec ou sans végétation……..103

Liste des tableaux

Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Comparaison des produits typiques obtenus par les différentes technologies de pyrolyse (Brown, 2009 ; Libra et al., 2011)……12

Chapitre 1 : Stabilité chimique des biochars et hydrochars

Tableau II-1 : Teneur élémentaire et composition isotopique du C stable.……...…… 38

Tableau II-2 : Contribution relative en pourcentage des structures alkyle, O-alkyle, aromatique et carbonyle sur l'intensité total du spectre RMN ^{13}C à l'état solide…….……42

Tableau II-3 : Fraction de carbone (%) résistant à l'oxydation à l'acide dichromate (C_{dichr}) et à l'hydrolyse acide (C_{HCl})……..44

Chapitre 2 : Potentiel de séquestration de carbone d'un amendement de biochar et hydrochar – Effet de l'altération physique

Tableau III-1 : Composition élémentaire et pH des biochars frais et altéré……..…57

Tableau III-2 : Données récapitulatives de la minéralisation du biochar et de l'hydrochar de maïs, frais (GS et HTC) et altéré (W/GS et W/HTC) à la fin de l'incubation (222 jours), et extrapolé à partir du model à deux pools de carbone, après 10 ans et 100 ans……...61

Tableau III-3 : Estimation par un modèle exponentielle à deux pools de carbone du temps de demi-vie ($t_{1/2}$) pour le pool labile et stable de carbone, ainsi que la taille du pool stable de carbone des biochars et hydrochars……63

Chapitre 3 : Impact d'un amendement de biochar après plusieurs siècles sur le fonctionnement des sols

Tableau IV-1 : Principale caractéristiques pédologique du sol de charbonnière et adjacent……..83

Tableau IV-2 : Composition élémentaire des sols de charbonnière et adjacent et analyse quantitative et qualitative de la fraction soluble…….83

Tableau IV-3 : Résumé des différents flux cumulés de carbone, provenant de la MOS provenant des sols témoins, de la minéralisation spécifique des amendements, et du priming induit par les amendements sur la minéralisation de la MOS……..86

Résumé

La production de biochars par pyrolyse et d'hydrochars par carbonisation hydrothermale permet de former des amendements enrichis en carbone aromatique, potentiellement récalcitrants contre les dégradations dans le sol, tout en produisant massivement des énergies renouvelables. Ces amendements ont pour objectif d'augmenter la quantité de matières organiques des sols (MOS), ainsi que leur fertilité. Néanmoins, due à la diversité des biomasses pouvant être utilisées et des procédés de production, des incompréhensions existent sur le potentiel de ces matériaux à stocker du C dans le sol, à court et à long terme. En particulier, leurs effets sur la MOS native, ainsi que l'évolution dans le temps des sols riches en biochars est peu connus. De plus, des méthodes permettant d'évaluer rapidement la stabilité à long terme de ces matériaux restent à mettre au point, afin de permettre aux utilisateurs de statuer de la qualité de ces nouveaux amendements. Ces travaux ont consisté à évaluer la stabilité de biochars et hydrochars, biologiquement par des incubations de sols, chimiquement par des dégradations par des réactifs chimiques, et physiquement par les cycles de dessiccation/humectation et congélation/décongélation. Les biochars ont montré un haut niveau de stabilité biologique et chimique, permettant de stocker une quantité importante de carbone à l'échelle du siècle. De façon contrastée, les hydrochars se sont caractérisés par une stabilité beaucoup plus faible que les biochars, ne permettant probablement pas de séquestrer massivement du carbone au-delà de la décennie. Les hydrochars ont induit un *priming effect* positif (stimulation de la dégradation de MOS native), alors que les biochars ont induit un *priming effect* négatif (protection de MOS native). L'altération physique des deux types de matériaux a conduit à une perte de matière, une augmentation de la stabilité, et une diminution du *priming effect*, indiquant, que ces processus nécessitent d'être considérés dans l'évaluation du potentiel des biochars et hydrochars à séquestrer du carbone dans les sols. Les sols d'anciennes charbonnières ont été utilisés comme modèle d'étude à long terme de l'effet d'un apport de biochar après plusieurs siècles. Leur analyse a mis en évidence que l'apport de biochars améliore durablement les propriétés physicochimiques des sols, telles que la teneur en argile, la capacité d'échange cationique (CEC), la quantité de carbone soluble, et les teneurs en azote et phosphore. Toutefois, après plusieurs siècles d'un amendement de biochar, les communautés microbiennes ne présentaient pas d'adaptation spécifique à la dégradation d'un nouvel apport de biochar. Dans ce modèle, l'apport de résidus de plante a entraîné un *priming effect* négatif. Ainsi, l'apport de biochar, en générant des conditions particulières, permet le maintien de communautés de microorganismes avec la capacité de réorienter leur métabolisme, afin de dégrader spécifiquement de nouveaux substrats plus facilement minéralisables. D'autres travaux seront nécessaires afin d'évaluer la stabilité des biochars dans le système sol-plante.

Mots clés : biochar ; hydrochar ; carbone pyrogénique ; priming effect ; séquestration carbone

Abstract

Production of Biochar by pyrolysis and hydrochars by hydrothermal carbonization yields amendments enriched in aromatic carbon, potentially recalcitrant against microbial degradation, while massively producing renewable energy. These amendments are aimed to increase soil organic matter (SOM) quantity, and soil fertility. However, due to the diversity of their feedstock and production processes, there are knowledge gabs with regards to the potential of these materials to store C in soil at short and long term. In particular their effect on native SOM mineralization and the evolution of properties of soil containing biochar is poorly known. In addition, methods to rapidly evaluate the long-term stability of these materials remain to be developed, in order to allow users to determine the quality of these new amendments. This work was consisted for assessing the stability of biochar and hydrochars, biologically by soil incubations, chemically by acid treatments and physically by wetting/ drying and freezing/thawing cycles. The biochars showed a high level of biological and chemical stability, allowing to storage a large amount of carbon throughout the century. In contrast, the hydrochars might not allow sequestering massively carbon beyond the decade, due to their lower biological and chemical stability. The hydrochars induced a positive priming effect (stimulation of native SOM mineralization) while biochar induced a negative priming effect (protection of native SOM). Physical weathering of both materials led to material loss, an increase of stability and a decrease of the priming effect, highlighting the importance of these processes when evaluating the C sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. Charcoal kiln soils were used as a model for long-term study the properties of in soil several centuries after a biochar amendment. Their analysis showed that the contribution of biochar sustainably improves the physicochemical properties of the soil, such as clay content, cation exchange capacity (CEC), amount of nitrogen, phosphorus, and soluble carbon. However, after several centuries of biochar amendment, microbial communities showed no specific adaptation to the degradation of a new biochar input. In this soil model, the input of plant residues resulted in a negative priming effect. Thus, the contribution of biochar is generating specific conditions, allowing for the maintenance of microbial communities with the ability to switch to the mineralization of more easily degradable substrates. Further works are needed to assess the stability of biochar in soil-plant system.

Key words: biochar ; hydrochar ; black carbon ; priming effect ; C sequestration potential