



**HAL**  
open science

# Optimisation des cultures d'agromine du Cd et du Zn sur des Technosols construits

Ali Kanso

► **To cite this version:**

Ali Kanso. Optimisation des cultures d'agromine du Cd et du Zn sur des Technosols construits. Sciences agricoles. Université de Lorraine; Université libanaise, 2016. Français. NNT : 2016LORR0065 . tel-01754659

**HAL Id: tel-01754659**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754659>**

Submitted on 20 Jun 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**



Université Libanaise

**THESE EN COTUTELLE**

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

**L'Université de Lorraine**

**Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement**

Et

**L'Université Libanaise**

**Ecole Doctorale des Sciences et Technologies**

Spécialité : Sciences agronomiques

**Optimisation des cultures d'agromine du Cd et du Zn sur des Technosols construits**

Par Ali KANSO

Soutenue le 21 juin 2016

**Membres du Jury :**

<b>Michel MENCH</b>	Directeur de Recherche, INRA Bordeaux	<b>Rapporteur</b>
<b>Jihad ATTIEH</b>	Professeur, Université de Balamand	<b>Rapporteur</b>
<b>Catherine SIRGEY</b>	Maître de Conférences, Université de Lorraine	<b>Examinatrice</b>
<b>Fawaz EL OMAR</b>	Professeur, Université Libanaise	<b>Examineur</b>
<b>Damien BLAUDEZ</b>	Maître de Conférences, Université de Lorraine	<b>Examineur</b>
<b>Ahmad KOBEISSI</b>	Professeur, Université Libanaise	<b>Co-directeur</b>
<b>Antoine EL SAMRANI</b>	Professeur, Université Libanaise	<b>Directeur</b>
<b>Guillaume ECHEVARRIA</b>	Professeur, Université de Lorraine	<b>Directeur</b>



## Remerciements

Il me semble que c'est la partie la plus dure à écrire. Après deux ans et demi passés en compagnie de toutes les personnes qui m'ont aidé scientifiquement et humainement, je suis heureux enfin de prendre le temps de les remercier, et en espérant de les recroiser un jour avec la fierté d'avoir mis en application leurs précieux conseils.

Je souhaite remercier tout d'abord le programme de mobilité **Erasmus Mundus – EPIC** pour avoir financé la thèse. Merci en particulier à **Delphine Laurant**, **Stéphane Desobry** et **Lara Blagojevic**. Ma gratitude va également aux organismes à l'origine du financement des travaux de thèse, à savoir, la **Région Lorraine** et le **Fonds Européen de Développement Régional**. Merci également à tous les gens du **projet LORVER**, et plus particulièrement à **Sophie Guimont** et **Lucas Gossiaux**.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été menés essentiellement au **Laboratoire Sols et Environnement (LSE)** et à la **Plateforme de Recherche et d'Analyse en Sciences de l'Environnement (PRASE)**. Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble de ces personnels (permanents et temporaires) pour m'avoir aidé à mener ce projet à terme et pour tous les moments de partage, d'apprentissage, de joie et de réconfort, que j'y ai trouvé durant cette période. Je remercie **Christophe Schwartz** et **Fouad Haj-Hassan** en tant que directeurs des deux unités pour m'avoir assuré les meilleures conditions pour réaliser et terminer ma thèse et m'avoir offert la possibilité de participer à de nombreux congrès.

Je voudrais remercier également l'ensemble des membres du jury : **Michel Mench**, **Jihad Attieh**, **Damien Blaudez** et **Fawaz El-Omar**, pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail ainsi que pour vos remarques constructives, qui vont me permettre d'aller plus loin dans la réflexion et de mieux valoriser ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement mes directeurs de thèse, **Catherine Sirguez**, **Ahmad Kobeissi**, **Guillaume Echevarria** et **Antoine El-Samrani**, pour m'avoir donné la chance de travailler sur ce très beau sujet, qui fût un cadre idéal pour m'initier à la science du sol et à de nombreuses techniques analytiques. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour m'avoir guidé en me laissant une grande liberté et en m'encourageant à aller chercher les compétences auprès des spécialistes. Je les remercie pour la grande confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces années et surtout pour leur soutien infaillible qui m'a permis de finir ce travail.

**Catherine**, j'aurais eu aimé mentionner votre nom en tant que co-directrice de la thèse, mais malheureusement cela n'est pas possible administrativement. Je n'oublierai pas tous les instants et les temps que vous avez passé à m'expliquer et à m'apprendre la recherche, ainsi que toutes les discussions scientifiques et culturelles. Merci d'avoir toujours répondu avec le sourire à l'ensemble de mes questions. Merci également pour les leçons de français et les échanges durant les trajets en tram. Vous m'avez enseigné l'essence même de la recherche, je tiens donc à vous exprimer ma plus haute reconnaissance.

Je remercie très sincèrement **Emile Benizri** pour m'avoir aidé à découvrir la microbiologie du sol et à plonger dans ce domaine. Je le remercie également pour avoir m'a accompagné durant l'aventure au Japon. Je voudrais également remercier **Françoise Watteau** pour son aide aux analyses MET-EDX. Je la remercie pour sa gentillesse et pour ses discussions constructives au cours de ses années. Merci à **Sophie Leguedois** pour m'avoir aidé à préparer la candidature de bourse Demolon, et à **Geoffroy Séré** pour son aide et ses conseils concernant l'étude de l'hydrodynamique des sols et pour les corrections de mon premier article de la thèse. Je remercie **Stéphanie Ouvrard** pour les analyses en chromatographie ionique. J'adresse mes remerciements à **Apolline Auclerc**, à **Pierre Légize**, à **Jean Louis Morel**, à **Frédéric Darboux** et **Noele Raoult** pour leur bonne humeur et les discussions. Merci aussi aux Microhumussiens, en particulier **Gaylord Machinet** et **Maxime Maire**.

Je tiens à exprimer mes remerciements à l'ensemble de la belle équipe technique du LSE. J'aimerais remercier **Lucas Charrois** pour les longues et nombreuses séances d'analyses CNS et P<sub>olsen</sub>, et **Romain Goudon** pour m'avoir formé sur l'ICP-AES ainsi que les analyses en ICP, les minéralisations. Je remercie **Stéphane Colin** pour son aide pour la mise en place des différents systèmes expérimentaux mais aussi pour m'avoir fait découvrir le théâtre, et à **Adeline Bouchard** pour le fractionnement granulodensimétrique qui a pris beaucoup de temps, et pour avoir répondu à mes nombreuses questions. Je la remercie également pour sa gentillesse et pour ses qualités de régisseuse de théâtre. Je remercie **Jean-Claude Bégin** pour son bon humour si particulier et **Alain Rakoto** pour son aide informatique, sa gentillesse et sa bonne humeur. Je remercie également les techniciens de GISFI **Rémi Baldo** et **Mélanie Malacarne** pour m'avoir aidé à broyer les sols. Je remercie également **Odile Barrès** pour les analyses en spectroscopie infrarouge et leurs interprétations et pour sa gentillesse, et **Isabelle Bihannic** pour les analyses en DRX et leurs interprétations.

Je remercie l'ensemble des secrétaires, **Sylvia L'Huillier** et **Laetitia Despouy** pour leur aide administrative, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Un grand merci à **Yannick Cazes** pour son aide précieuse pour l'échantillonnage et la culture de *Noccaea caerulea*, même sous les mauvaises conditions, et pour sa bonne humeur et sa gentillesse. Je ne saurais non plus comment remercier **Marie-Laure Bonis** pour son écoute, son soutien, ses conseils, sa gentillesse et son aide précieuse et inestimable dès mon arrivée en France. Je remercie également **Elodie-Denise Chenot** pour sa gentillesse et nos échanges.

Je voudrais dire un grand merci à tous mes collègues doctorants et post-doctorants du LSE où j'ai passé la plus longue durée de ma thèse. Je remercie ceux qui m'ont précédé dans cette expérience, **Hermine Huot**, **Cédric Gonneau**, **Sarah Rokia**, **Ryad Bouzouidja**, **Ivan Zelko**, **Joan Dupuy**, **Sophie Joimel** et **Robin Dagois** pour leur agréable compagnie, les bons moments partagés et pour leurs conseils et les discussions. Je tiens à remercier **Frédéric Rees** pour sa bonne humeur, ses conseils et les bons moments passés au Japon. Je voudrais remercier également les doctorants actuels, **Marie Rue** pour les discussions, sa bonne humeur, son soutien, son écoute et pour le plaisir d'avoir co-encadré un groupe d'étudiants avec elle. Un grand merci à **Séverine Lopez**, **Clémentine Lapie**, **Quentin Vincent** et **Ramez Saad**, mes compagnons de bureau qui m'ont encouragé et aidé pendant la réalisation de ce travail, pour le soutien indéfectible et l'aide pour trouver les bons mots durant la rédaction. J'adresse également mes remerciements à **Anne Blanchart** pour sa bonne humeur et les beaux dessins dans le bureau.

Je tiens également à remercier mon deuxième laboratoire d'accueil, la **Plateforme de Recherche et d'Analyse en Sciences de l'Environnement** et en particulier, **Sara**, **Manal** et **Sahar** pour les analyses analytiques.

Ainsi, la thèse permet de belles rencontres amicales et des moments de partage. Il est difficile de trouver les mots pour remercier mes amis **Hassan Moussa**, **Hussein Kanbar**, **Hassan Haj-Ali**, **Mohamad Wazne** et **Hamidreza Zandi**.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma **famille** pour m'avoir accompagné et soutenu jusque-là. Merci à mes parents, mes sœurs et mes frères pour leur soutien infaillible et l'amour qu'ils me témoignent, pour avoir fait en sorte que mes études se passent du mieux possible et pour avoir supporté ma faible disponibilité et ma mauvaise humeur durant ces années de thèse.





# Sommaire

<b>Sommaire .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre 1 - État de l'art .....</b>	<b>17</b>
1. Impact des activités humaines sur les sols.....	17
1.1. Dégradation des sols et superficies touchées .....	17
1.2. La pollution des sols : un enjeu majeur.....	19
1.3. Déchets et sous-produits urbain et industriels : une filière à valoriser .....	22
2. Les Technosols : une classe de sols à part.....	25
2.1. Propriétés agronomiques.....	26
2.2. Évolution pédogénétique .....	28
2.3. Fonctions et services assurés .....	30
3. Gestion des sites dégradés .....	31
3.1. Gestion traditionnelle des sites contaminés .....	31
3.2. Méthodes émergentes.....	32
3.3. Concilier agromine et construction de sol.....	36
4. Conclusion de l'état d'art.....	37
<b>Objectifs de la thèse .....</b>	<b>38</b>
1. Contexte.....	38
2. Objectifs de la thèse.....	39
<b>Chapitre 2 - Matériels et méthodes .....</b>	<b>42</b>
3. Matériels .....	42
3.1. Plantes .....	42
3.2. Matériaux utilisés.....	42
4. Formulation des Technosols construits .....	44
5. Dispositifs expérimentaux .....	44
6. Echantillonnage du sol rhizosphérique et non rhizosphérique .....	45
7. Méthodes d'analyse .....	45
7.1. Modélisation de la solution du sol .....	45
7.2. Caractérisation physico-chimiques des matériaux et des terres.....	47
7.3. Caractérisation des plantes.....	51
7.4. Analyses microbiologiques .....	52
7.5. Analyses statistiques .....	57

### **Chapitre 3 - Constructing Technosols from derelict land and industrial by-products for metal agromining and non-food plant biomass production ..... 59**

1.	Introduction.....	59
2.	Materials and Methods .....	60
2.1.	Origin and properties of parent materials .....	60
2.2.	Experimental design and Technosols formulation.....	63
2.3.	Soil sampling and analysis.....	64
2.4.	Statistical analyses .....	64
3.	Results .....	65
3.1.	Technosols fertility .....	65
3.2.	Metal content and availability.....	66
3.3.	Mineral oxide phases .....	67
3.4.	Relationship between oxide phases and metal available pools.....	68
3.5.	Mineral composition .....	70
4.	Discussion.....	73
4.1.	Industrial by-products and biochar to improve services provided by Technosols.....	73
4.2.	Mineral phases govern the metal availability in the constructed Technosols.....	75
4.3.	Potential of Technosols to produce plant biomass.....	77
5.	Conclusion .....	78

### **Chapitre 4 - Evolution des matériaux au cours du temps sous l'influence de facteurs environnementaux..... 81**

1.	Introduction.....	81
2.	Matériels et méthodes .....	81
2.1.	Dispositif en colonne .....	81
2.2.	Dispositif en parcelle .....	83
2.3.	Paramètres mesurés.....	83
3.	Résultats.....	86
3.1.	Effet d'une lixiviation forcée en colonne sur les propriétés des Technosols.....	86
3.2.	Evolution des Technosols en conditions climatiques réelles.....	97
2.	Discussion.....	106
2.1.	Précipitation/dissolution et lixiviation : deux moteurs de l'évolution initiale des Technosols.....	106
2.2.	Des phases porteuses peu favorables à la mobilité des métaux.....	108
3.	Conclusion .....	110

### **Chapitre 5 - Potentiel et optimisation de l'agromine à partir de Technosols construits ..... 112**

1.	Introduction.....	112
2.	Matériels et méthodes .....	113
2.1.	Culture en conditions contrôlées.....	113
2.2.	Culture in-situ .....	114

3.	Résultats.....	117
3.1.	Influence des amendements en compost et en biochar sur le potentiel de phytoextraction de <i>N. caerulescens</i> .....	117
3.2.	Effet du mode d'implantation de <i>N. caerulescens</i> sur le potentiel de phytoextraction	130
4.	Discussion.....	138
4.1.	Biochar et compost : des effets contrastés .....	138
4.2.	Le mode d'implantation : un facteur clé pour la réussite de la phytoextraction en conditions réelles.....	143
4.3.	Implication pour l'agromine .....	144
5.	Conclusion .....	146
<b>Chapitre 6 - Réponse de la communauté microbienne aux amendements organiques et à l'établissement des plantes .....</b>		<b>148</b>
1.	Introduction.....	148
2.	Matériels et méthodes .....	148
3.	Résultats.....	149
3.1.	Effet des amendements organiques sur la biomasse microbienne carbonée (BMC), azotée (BMN) et phosphatée (BMP).....	149
3.2.	Quantification de la taille des communautés bactérienne et fongique par approche moléculaire.....	151
3.3.	Activités enzymatiques potentielles en lien avec les cycles biogéochimiques de C, P et N et effets des différents amendements .....	152
4.	Discussion.....	156
4.1.	Activité microbienne dans les Technosols: un effet opposé du biochar et du compost	157
4.2.	Une structuration différente de la communauté microbienne avec les amendements	159
5.	Conclusion .....	160
<b>Discussion générale .....</b>		<b>162</b>
1.	Fonctionnement des Technosols.....	162
2.	Evolution des Technosols .....	163
3.	Optimisation de l'agromine de métaux stratégiques à partir de Technosols .....	165
<b>Conclusion générale et perspective.....</b>		<b>169</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>172</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>194</b>

## Liste des figures

### Chapitre 1

Figure 1: Photos d'un site industriel en Lorraine (Homécourt) : avant 1980 (à gauche) et après 1980 (à droite). .....	19
Figure 2: Composition des sols en polluants.....	19
Figure 3: Évolution du mode de traitement des déchets dangereux de 2006 à 2012 en France .....	25
Figure 4: Classification des SUTMAs selon leur capacité à assurer des services écosystémiques .....	27
Figure 5: Evolution pédogénétique de deux types de Technosols .....	29
Figure 6: Les mécanismes impliqués dans la tolérance et la distribution de métaux en traces dans une plante non hyperaccumulatrice (à gauche) et dans une plante hyperaccumulatrice (à droite).. .....	35
Figure 7: Schéma conceptuel du projet LORVER ( <a href="http://www.lorver.org">www.lorver.org</a> ).....	39

### Chapitre 2

Figure 8: Plan expérimental de la thèse .....	45
---	----

### Chapitre 3

Figure 9: soil profile .....	63
Figure 10: Experimental plots .....	64
Figure 11: Selective extraction of Al, Fe, Mn and Si for the different Technosols. ....	67
Figure 12 : Selective extraction of Cd, Cu, Pb and Zn for the different technosols. ....	69
Figure 13: Comparison of Infra-Red spectra for different constructed Technosols. The main absorption bands are annotated according to the corresponding wavenumber (cm-1) which refer to different mineral phases. ....	72

### Chapitre 4

Figure 14: Dispositif expérimental pour la lixiviation forcée des Technosols .....	82
Figure 15: Protocole expérimental de lixiviation en colonne des terres BTS, BTSB et BTSC. ....	83
Figure 16: Plan d'échantillonnage et des analyses sur les parcelles expérimentales .....	85

Figure 17: Extraction sélective d'Al, Fe, Mn et Si dans les différents Technosols. ....	90
Figure 18: Extraction sélective de Cd et Zn dans les différents Technosols.....	92
Figure 19 : Evolution du pH (A), de la conductivité électrique (B) et de la teneur en carbone organique dissous (C ; COD) dans les percolats des Technosols au cours de la lixiviation. ...	93
Figure 20: Evolution au cours du temps de la conductivité électrique (A), du pH (B) et de la capacité d'échange cationique (CEC ; C) (moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	98
Figure 21: Evolution au cours du temps des concentrations en potassium échangeable (A), azote total (B) et phosphore assimilable ( $P_{olsen}$ ; C) (moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	100
Figure 22: Evolution au cours du temps des concentrations pseudo-totales en Cd et Zn (eau régale ; moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	101
Figure 23: Evolution au cours du temps de la concentration en Zn échangeable à la cobalthexammine (moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	101
Figure 24: Evolution au cours du temps des concentrations en Cd et Zn extractibles (DTPA ; moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	102
Figure 25: Evolution au cours du temps des concentrations en Fe amorphe (A) et cristallin (b) et en oxydes de Mn (C) (moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	105
Figure 26: Evolution au cours du temps de la concentration en Zn liée aux oxydes de fer amorphe (A ; moyenne ± écart type) et de la concentration en Cd lié aux oxydes de Mn (B ; moyenne ± écart type) sur les parcelles de Technosols construits. ....	106
Figure 27: Vue des quatre parcelles de sols construits lors de la visite du 14/10/2014. ....	109

## Chapitre 5

Figure 28: Schéma expérimental des différents traitements réalisés. ....	113
Figure 29: photographie du dispositif expérimental en conditions contrôlées.....	114
Figure 30: Plan de repiquage ou semis par parcelle.....	116
Figure 31: Evolution du pH (A) et de la concentration en carbone organique dissous (COD ; B) de la solution des Technosols construits (moyenne). ....	122
Figure 32: Evolution de la concentration moyenne en Ca (A) et en Mg (B) dans la solution des Technosols construits. ....	122
Figure 33: Evolution de la concentration moyenne en nitrates ( $NO_3^-$ ) (A), en phosphore total (P) (B) et en potassium ( $K^+$ ) (C) dans la solution des Technosols construits. ....	124
Figure 34: Evolution de la concentration moyenne en Cd (A) et en Zn (B) dans la solution des Technosols construits. ....	125

Figure 35: Concentrations moyennes en Cd et Zn dans les parties aériennes (A) et racinaires (B) de <i>N. caerulescens</i> .	127
Figure 36: Facteur de translocation de Cd et de Zn chez <i>N. caerulescens</i> .	128
Figure 37: Quantités de Cd et Zn extraites par les parties aériennes de <i>N. caerulescens</i> .	129
Figure 38: analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les propriétés physicochimiques des Technosols cultivés ou non par <i>Noccaea caerulescens</i> (N.c.).	130
Figure 39: Biomasse sèche aérienne de <i>N. caerulescens</i> en fonction du mode d'implantation	133
Figure 40: Production de biomasse sèche aérienne par <i>N. caerulescens</i> en fonction du mode d'implantation.	133
Figure 41: Concentrations moyennes en Cd et Zn dans les parties aériennes de <i>N. caerulescens</i> cultivé durant quatre mois sur les parcelles suivant deux modes d'implantation semis et repiquage.	135
Figure 42: Concentrations moyennes en Cd et Zn dans les parties aériennes de <i>N. caerulescens</i> cultivé durant douze mois sur la parcelle BTS suivant deux modes d'implantation semis et repiquage.	136
Figure 43: Quantités de Cd et Zn extraits par les parties aériennes de <i>N. caerulescens</i> cultivé durant douze mois sur les parcelles suivant deux modes d'implantation semis et repiquage.	136

## Chapitre 6

Figure 44: Biomasse microbienne carbonée (A), azotée (B) et phosphatée (C) et rapport BMC/BMN dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec <i>N. caerulescens</i> (N.c.).	150
Figure 45: Diagramme de dispersion des rapports molaires des biomasses carbonée, phosphatée et azotée dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec <i>N. caerulescens</i> (N.c.).	151
Figure 46: Biomasse moléculaire bactérienne (A), fongique (B) et le rapport 16S/18S (C) dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec <i>N. caerulescens</i> (N.c.).	152
Figure 47: Hydrolyse de la fluorescéine diacétate dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec <i>N. caerulescens</i> (N.c.).	153
Figure 48: Evolution des activités uréase (A), $\beta$ -glucosidase (B) et phosphatase acide (C) et alcaline (D) en fonction des Technosols construits et de la couverture par <i>Noccaea caerulescens</i> (N.c.).	154
Figure 49: Evolution des activités uréase (A), $\beta$ -glucosidase (B) et phosphatase acide (C) et alcaline (D) normalisées par rapport à la biomasse microbienne carbonée (BMC) en fonction des Technosols construits et de la couverture par <i>Noccaea caerulescens</i> (N.c.).	156

Figure 50: Analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les propriétés microbiologiques et chimiques des Technosols cultivés durant quatre mois avec *N. caeruleus* (N.c). ..... 156

### **Discussion générale**

Figure 51: schéma récapitulatif des processus impliqués dans l'évolution des Technosols construits ..... 165

Figure 52: Schéma des mécanismes permettant au compost (gauche) et au biochar (droite) d'influer sur le système sol-plante-microorganismes..... 167

## Liste des tableaux

### Chapitre 2

Tableau 1: Mélange réactionnel d'extraction d'ADN .....	54
---	----

### Chapitre 3

Tableau 2: Total and available metal concentrations and total PAHs concentration (sum of 16 USEPA) in both raw materials (a) and constructed Technosols (b). .....	61
--	----

Tableau 3: Agronomic properties of the raw materials (a) and the constructed Technosols (b). .....	62
---	----

Tableau 4: Estimation of Cd, Cu, Pb and Zn percentages bound to mineral phases according to their total concentration in the different constructed Technosols. ....	70
---	----

Tableau 5: Mineral composition of Technosols according to DRX analysis. +++: most abundant; ++: common; +: minor; (+): trace.....	71
---	----

Tableau 6: Carbonate/Quartz ratios in Technosols according to FTIR peaks area. ....	72
---	----

### Chapitre 4

Tableau 7 : Précipitations moyennes mensuelles (mm) pour la station Nancy-Essey (source : MétéoFrance) .....	82
--	----

Tableau 8: Récapitulatif des paramètres et des méthodes analytiques mise en œuvre pour étudier l'évolution des Technosols. Pour plus de détails sur les méthodes se référer au chapitre 2. ...	84
--	----

Tableau 9 : Evolution des propriétés agronomiques des Technosols construits sous l'effet d'une lixiviation forcée. ....	86
---	----

Tableau 10: Evolution des concentrations en éléments majeurs et en traces métalliques dans les Technosols construits. ....	88
--	----

Tableau 11: Résultats de la modélisation de la spéciation chimique à l'équilibre des éléments dans les percolats sous PHREEQC.. ....	95
--	----

Tableau 12: Bilan des quantités totales d'éléments perdus par lixiviation sur les colonnes de sols.....	97
---	----

Tableau 13: Evolution au cours du temps des concentrations en Cd et Zn total, en oxydes de Fe amorphes et cristallins, en oxydes de Mn, en Cd lié aux oxydes de Mn et en Zn lié aux oxydes de Fe amorphe. ....	100
--	-----



Tableau 14: Description semi-quantitative des phases minérales présentes dans l'horizon de surface des parcelles de Technosols construits. Comparaison entre juillet 2013 et avril 2014..	104
---	-----

## Chapitre 5

Tableau 15: Propriétés agronomiques des Technosols construits. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes.	118
Tableau 16: Concentration en éléments majeurs et en trace disponibles dans les Technosols construits.	119
Tableau 17 : Evolution du pH et de la composition de la solution du sol au cours de la culture.	120
Tableau 18: les résultats des tests ANOVA avec 2 facteurs dont le facteur sol, plante et temps. Les tests considèrent l'impact sur les propriétés physicochimiques du sol.	121
Tableau 19: Valeurs moyennes du nombre de feuilles, de la biomasse sèche aérienne et de la teneur en eau de <i>N. caerulea</i> cultivé sur les Technosols construits.	125
Tableau 20: Architecture racinaire chez <i>N. caerulea</i> .	126
Tableau 21: Contenu en éléments nutritifs des parties aériennes et racinaires de <i>N. caerulea</i> .	127
Tableau 22: Pourcentages de moyenne de Cd et de Zn extraits du sol par une récolte de <i>Noccaea caerulea</i> en fonction du pool de métal (pseudo-total et extractible au DTPA).	129
Tableau 23: Nombre de plants de <i>Noccaea caerulea</i> en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage).	131
Tableau 24: Propriétés agronomiques du substrat de culture utilisé pour la production de plantules de <i>Noccaea caerulea</i> et des Technosols rhizosphérique et non rhizosphérique.	132
Tableau 25: Contenu en éléments nutritifs dans les parties aériennes de <i>N. caerulea</i> récolté quatre mois après implantation (S : plante semée, R : plante repiquée).	134
Tableau 26: Contenu en éléments nutritifs dans les parties aériennes de <i>N. caerulea</i> récolté sur la parcelle BTS un an après implantation (S : plante semée, R : plante repiquée).	135
Tableau 27: Pourcentage de Cd et Zn du sol extraits par une récolte de <i>Noccaea caerulea</i> en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage) et du pool de métal (pseudo-total et extractible au DTPA).	137
Tableau 28: Teneur en caroténoïdes et en chlorophylles dans les parties aériennes de <i>N. caerulea</i> cultivés sur la parcelle BTS en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage).	137
Tableau 29: Architecture racinaire chez <i>N. caerulea</i> cultivés sur la parcelle BTS en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage).	137

Tableau 30: Récapitulatif général des effets du biochar et du compost sur les propriétés physico-chimiques des Technosols, l'état morpho-physiologique de *N. caeruleus* et le potentiel d'agromine de Cd et de Zn..... 142

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'expansion urbaine et industrielle a transformé de grandes surfaces de sol, souvent productifs, en sols anthropisés fortement dégradés. La dégradation du sol se manifeste par des changements drastiques dans sa composition et sa qualité pouvant se traduire par une altération des services écosystémiques<sup>1</sup> rendus. Par ailleurs, les activités industrielles et urbaines génèrent de grandes quantités de déchets spécifiques et toxiques ayant parfois des teneurs élevées en éléments traces métalliques et en de nombreuses autres substances dangereuses. La contamination potentielle des friches et des sous-produits industriels fait de leur gestion un défi prioritaire, en particulier en ce qui concerne la valorisation des déchets industriels qui sont en majorité stockés en centres d'enfouissement.

A ce jour, il n'existe aucune technique à la fois durable, fiable et efficace pour dépolluer de tels volumes de sol et de matériaux contaminés par des polluants persistants. Les méthodes classiques de remédiation actuellement utilisées dans le but d'éliminer ces polluants, telles que la désorption thermique, le lessivage chimique, le traitement par biopile ou l'assainissement électrocinétique, présentent comme inconvénients des coûts prohibitifs en lien avec le transport du sol contaminé vers les centres de traitement et de gestion et la dégradation de la qualité du sol traité.

Cependant et dans le contexte de la rareté des ressources minières mondiales, l'apparition du concept des mines secondaires qui visent à recycler les métaux dans les milieux urbains, a permis aux friches et déchets industriels contaminés de devenir des ressources en métaux d'intérêt. L'agromine représente l'une des méthodes alternatives de remédiation qui a reçu une attention croissante en tant que méthode stratégique prometteuse et rentable pour la gestion des sites pollués en éléments métalliques. Cette phytotechnologie consiste à utiliser des plantes hyperaccumulatrices pour extraire les métaux du sol et les transporter jusqu'aux parties aériennes des plantes où ils sont accumulés en vue de leur valorisation ultérieure pour des fins économiques.

---

<sup>1</sup> Les services écosystémiques représentent les bienfaits, directs et indirects, que retire l'Homme de la nature. Ces services découlent des fonctions assurées par les écosystèmes, eux même influencés par de nombreux facteurs abiotiques (*e.g.* climat) et biotiques (*e.g.* composition des communautés)

Parallèlement, l'introduction de matériaux technogéniques<sup>2</sup> dans les sols a été envisagée pour améliorer leur qualité grâce au développement de procédés de construction de sol par le biais du génie pédologique. Des matériaux technogéniques parents naturels (*e.g.* matériaux d'excavation) ou anthropiques (*e.g.* déchets, gravats, terres traitées, composts) sont incorporés, souvent de manière empirique, dans des sols qualifiés de Technosols<sup>3</sup>. Dans cette catégorie de sols, les Technosols construits présentent la particularité d'être issus uniquement de la combinaison de matériaux d'origine technogéniques. La nature technogénique des matériaux parents des Technosols crée des conditions spécifiques susceptibles d'engendrer des processus particuliers par rapport à ceux présidant à l'évolution des sols naturels. Malgré ces particularités, les Technosols deviennent le support de nouveaux écosystèmes dont le fonctionnement et la pérennité dépendent de leur évolution.

Ces Technosols présentent des propriétés fonctionnelles (*e.g.* alimentaire, filtre, stockage) notablement différentes de celles observées pour les sols formés sur roche mère naturelle. Ainsi, la connaissance des processus d'évolution des Technosols sous l'influence des facteurs environnementaux s'avère primordiale tant au plan fondamental qu'au plan appliqué pour assurer leur gestion durable. L'utilisation des déchets et sous-produits industriels et urbains dans le procédé de construction de sol constitue une innovation et une alternative permettant leur recyclage. Cependant, en considérant la contamination potentielle en éléments traces métalliques de ces matériaux, l'agromine apparaît la phytotechnologie la plus appropriée pour la gestion et la valorisation de ce type de sol construit. Vu la faible fertilité des Technosols, des amendements organiques, tels que le biochar et le compost, présentent un intérêt pour améliorer la fertilité, la structure du sol, et par suite le potentiel d'agromine des métaux en améliorant l'établissement et la croissance des plantes hyperaccumulatrices.

Ce travail a été conduit dans le but de caractériser d'une manière approfondie le fonctionnement et l'évolution de Technosols construits à partir de déchets industriels riches en métaux et d'identifier les processus affectant la mobilité des éléments en traces. A partir de ces Technosols, le potentiel d'agromine de Cd et de Zn par l'espèce hyperaccumulatrice *Noccaea caerulescens* a été évalué. L'optimisation de la phytoextraction des métaux a été testée en

---

<sup>2</sup> Les matériaux d'origine technogénique, c'est-à-dire issus des activités humaines, comprennent non seulement des matériaux manufacturés mais aussi de matériaux naturels excavés puis transportés hors de leur contexte de formation ou d'évolution.

<sup>3</sup> Les Technosols représentent les sols contenant au moins 20 % des matériaux technogéniques dans les 100 premiers cm du profil ou étant couverts par une couche continue indurée

comparant d'une part, l'ajout de compost et de biochar dans les sols et d'autre part, deux méthodes d'implantation des cultures (repiquage et semis).

Il s'agissait d'abord de montrer l'intérêt de la construction des Technosols contaminés à partir de déchets ou sous-produits industriels comme support d'agromine des éléments en traces. C'est l'objet du **premier chapitre** qui présente une synthèse bibliographique focalisée notamment sur la dégradation des sols, la valorisation des déchets et des sous-produits industriels, les Technosols et leurs propriétés et, l'agromine comme méthode émergente pour la gestion des Technosols contaminés.

Au plan expérimental, le **second chapitre** présente les dispositifs d'étude utilisés *in situ* et en conditions contrôlées, ainsi que l'ensemble des techniques analytiques utilisées.

Les quatre chapitres restants présentent les résultats acquis sur les Technosols construits en termes de i) caractérisation des propriétés physico-chimiques, ii) fonctionnement et évolution, iii) potentiel et optimisation de l'agromine de Cd et Zn par *N. caerulescens* et, iv) propriétés microbiologiques.

A partir de la caractérisation des propriétés chimiques, physiques et minéralogiques des Technosols construits détaillée dans le **troisième chapitre**, il a été possible d'établir des hypothèses sur le fonctionnement des Technosols notamment en regard de la fertilité du sol et de la biodisponibilité des métaux. Dans le **quatrième chapitre**, le travail a été consacré à étudier l'évolution des sols sous l'influence des facteurs climatiques *in-situ*, et sous l'influence de la lixiviation forcée en conditions contrôlées afin de modéliser la dynamique des éléments en traces dans le système sol-solution du sol. Les résultats présentés dans le **cinquième chapitre** portent sur l'impact des amendements organiques (compost et biochar) et de la méthode d'implantation de la culture (semis et repiquage) sur le développement et l'accumulation des métaux chez *N. caerulescens*. Finalement, le **sixième chapitre** présente l'évolution de la communauté microbienne des Technosols construits sous l'effet de l'apport de biochar et de compost aux niveaux fonctionnels et structuraux.

Dans la **discussion générale**, à partir de l'ensemble des résultats obtenus, sont proposés les modes de fonctionnement, les processus d'évolution pédogénétique ainsi que les flux d'éléments dans les Technosols construits. L'accent sera également mis sur les mécanismes d'(im)mobilisation des métaux en présence de biochar et de compost et les conséquences sur le fonctionnement du système sol-plante-microorganisme et la phytoextraction des éléments en

traces. Enfin, la discussion portera sur le choix du mode d'implantation comme facteur d'optimisation de l'agromine de Cd et Zn *in situ*.

# **CHAPITRE 1 - ÉTAT DE L'ART**



# Chapitre 1 - État de l'art

## 1. Impact des activités humaines sur les sols

Le sol, étant une couche supérieure de la croûte terrestre, est le résultat i) d'altération des roches mères sous-jacentes sous l'influence de divers mécanismes physiques, chimiques et biologiques, et ii) de la dégradation de la matière organique d'origine végétale et animale (Baize 2009). La composition d'un sol dépend de nombreux facteurs abiotiques (climat, nature de la roche-mère, pente, exposition...) et biotiques (couvert végétal, abondances et diversités des organismes vivant...) (Baize 2009). En tant que composant principal de l'écosystème terrestre, le sol remplit une gamme de fonctions et de services utiles et essentiels à l'homme (de Groot *et al.* 2010; De Groot *et al.* 2013), tels que (1) la croissance des plantes, (2) le maintien de la biodiversité, (3) la filtration d'eau, (4) le stockage des nutriments et des substances et (5) le soutien physique et culturel de l'homme (Morel *et al.* 2015). Cependant et suite à la consommation accélérée des ressources naturelles, les activités anthropiques diverses (agricoles, industrielles et urbaines) ont altéré les sols et leur fonctionnement.

### 1.1. Dégradation des sols et superficies touchées

L'accroissement de la population humaine et des activités anthropiques ont induit des modifications du sol (Blum et Eswaran 2004; Norra 2009) d'une manière considérable à l'échelle mondiale (UNEP 2006). Ces modifications sont essentiellement provoquées par les apports dans le sol de matériaux d'origine naturelle (*i.e.* matériaux excavés et transportés en dehors de leur environnement de formation ou d'évolution) ou d'origines anthropiques (*e.g.* déchets, gravats, terres traitées, composts, polluants) (Morel *et al.* 2015). Différents processus physiques et chimiques peuvent être impliqués dans la dégradation des sols, tels que la destruction de la matière organique, l'appauvrissement de la biodiversité, la contamination, l'imperméabilisation, l'érosion, le tassement et la salinisation des sols (Farlin *et al.* 2013; Steinmetz *et al.* 2016). L'altération de la composition du sol affecte sa capacité à accomplir ses fonctions (De Kimpe et Morel 2000; Richter 2007). Par conséquent, la durabilité des fonctions écologiques du sol est mise en danger suite à la baisse de sa fertilité, de sa productivité et de sa stabilité (Morel *et al.* 2015). Les friches industrielles contaminées peuvent être le cas extrême de sols dégradés en raison des fortes perturbation tant physique que chimique et de la forte teneur en polluants persistants issus des procédés industriels souvent anciens et peu soucieux de leurs rejets occasionnés et discontinus (Huot *et al.* 2013). Cette contamination a des effets

néfastes sur le fonctionnement de l'écosystème mais aussi sur la santé publique suite au transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire (Jiao *et al.* 2012).

L'avancement technologique et l'accroissement des activités anthropiques, en particulier le développement urbain et industriel (infrastructures de transports et zones interurbaines) et les activités agricoles ont transformé de grandes surfaces de sols, souvent productifs, en sols anthropisés ou fortement dégradés (Jiao *et al.* 2012; Bolan *et al.* 2014; Morel *et al.* 2015). A l'échelle mondiale, environ 2000 millions d'hectares de sol, représentant 15 % de la surface continentale, ont été classés comme dégradés par ces activités (UNEP 2006). En Europe, environ 4 % du territoire sont considérés comme urbanisés (Martin et Henrichs 2010). Ainsi, l'anthropisation progresse rapidement en France (Naizot 2005). En 2006, les territoires anthropisés occupaient environ 5 % de la superficie totale de la France (Pageaud et Carré 2009). Selon la même étude, le taux d'accroissement des espaces artificialisés a été estimé à 136 km<sup>2</sup> par an entre 2000 et 2006, dominés surtout par l'expansion urbaine (+58 km<sup>2</sup> par an) et industrielle (+38 km<sup>2</sup> par an).

Par ailleurs, et suite à la révolution industrielle au 19<sup>ème</sup> siècle, une expansion rapide de l'exploitation minière a commencé en Europe de l'Ouest, et particulièrement dans le Nord et l'Est de la France. A la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, ces activités industrielles et minières ont fortement diminué, laissant par conséquent de nombreux sites industriels plus ou moins contaminés en cessation d'activité. La forte contamination des sols sur ces sites peut être attribuée à la production d'énergie (cokeries), à la production métallurgique et aux activités des industries chimiques (raffinage). Ainsi, les friches industrielles constituent aujourd'hui un lourd passif foncier laissé par les anciennes activités industrielles. Ces sols sont fréquemment contaminés par des polluants persistants minéraux ou organiques. Dans la région Lorraine à l'Est de la France, 400 sites sont considérés comme des friches industrielles équivalents à 8000 hectares de surface, soit plus de 7,5 % de la totalité des sites et des sols pollués en France (Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie 2015). La Figure 1 montre un exemple de ces sites pollués en Lorraine qui a laissé derrière lui de nombreuses pollutions telles que des hydrocarbures et des éléments en traces ([www.gisfi.fr](http://www.gisfi.fr)).



Figure 1: Photos d'un site industriel en Lorraine (Homécourt) : avant 1980 (à gauche) et après 1980 (à droite).

## 1.2. La pollution des sols : un enjeu majeur

Malgré l'effort global pour freiner les impacts des activités humaines qui sont préjudiciables à la santé et à l'environnement, il existe de nombreux sites pouvant être contaminés par des composés organiques toxiques ou des éléments-traces métalliques (ETM) (Jie *et al.* 2002; Hudson et Alcántara-Ayala 2006). Ces derniers sont considérés comme la contamination dominante des sols. Selon l'Agence Européenne pour l'Environnement 2011, les ETM représentent 37,3 % de la pollution totale dans les sites contaminés inventoriés en Europe (Figure 2).

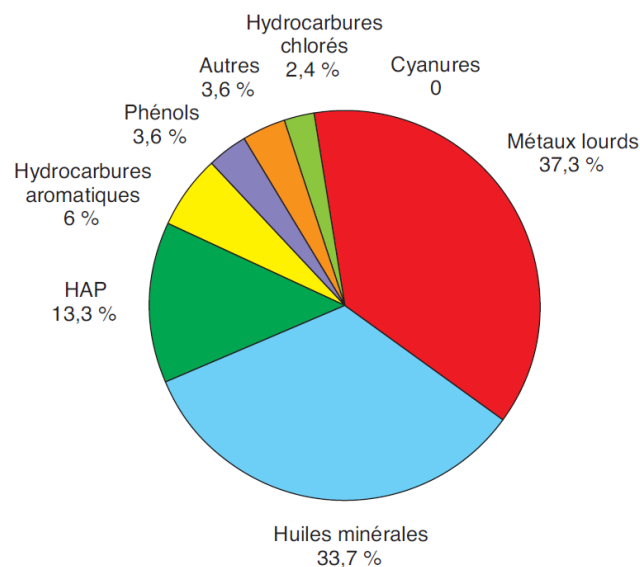


Figure 2: Composition des sols en polluants (Agence Européenne pour l'Environnement, 2011)

### 1.2.1. Origine et nature des métaux dans le sol

Les ETM sont des éléments naturels qui se trouvent généralement dans le sol à de plus ou moins faibles teneurs par rapport aux éléments majeurs (*i.e.* Si, Al, Fe, Mn, K, Ca, Mg, Na, P, N, C, O, S, Cl). En dehors de toute intervention de l'Homme, les sols ont une concentration naturelle en métaux provenant de l'altération des roches-mères (Baize 1997). Dans ce cas, la nature et la concentration des métaux en traces dans le sol dépend des conditions environnementales, de la composition chimique et de la nature des roches mères altérées qui évoluent en minéraux secondaires et minéraux néogènes (Baize 2009). La concentration d'un élément dans le sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine, représente le fond géochimique naturel de cet élément dans un sol (Baize 1997). C'est pourquoi il est nécessaire de connaître le fond géochimique du métal dans le sol afin de distinguer entre les ETMs d'origine naturelle et ceux d'origine anthropique.

Cependant, la concentration en ETM dans l'environnement ne cesse d'augmenter suite aux activités anthropiques qui représentent la source majeure des ETM dans le sol. La forte pollution du sol pourrait être essentiellement attribuée à la production d'énergie, aux activités des industries chimiques et aux activités agricoles qui sont les trois sources majeures de la contamination métallique du sol (Jiao *et al.* 2012; Laraia 2015). Les activités industrielles et les pratiques agricoles génèrent une grande quantité de métaux dans le sol. Par exemple, les cimenteries sont des sources d'émissions importantes de pollution à la fois organique et inorganique. La fabrication du ciment est l'une des sources industrielles clés d'émission de métaux, en particulier Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Hg et As (Chen *et al.* 2010; Gupta *et al.* 2012). Ainsi, la production de ciment est responsable d'environ de 9 % des émissions mondiales de mercure (UNEP 2013). Egalement, les engrais phosphatés représentent une source de contamination en ETM et en radionucléides à cause des impuretés dans les roches phosphatées utilisées (Taylor 1997). Ces roches contiennent en moyenne 11, 25, 188, 32, 10 et 239 mg kg<sup>-1</sup> d'As, Cd, Cr, Cu, Pb et Zn respectivement (He *et al.* 2005) avec une grande quantité de ces impuretés pouvant être transférée de la roche aux engrais (Brigden *et al.* 2002).

La contamination des sols est donc le résultat de l'incorporation dans le sol de différents composés considérés comme polluants. Dans les sols agricoles, industriels et urbains, le degré d'anthropisation est fortement corrélé aux taux de pollution (Schwartz *et al.* 2001). Les sols très anthropisés sont caractérisés par des teneurs élevées en polluants organiques ou métalliques (Morel *et al.* 2005). Selon les types d'activités humaines, la pollution peut concerner des

surfaces importantes (pollution diffuse) ou limitées (pollution ponctuelle). La pollution des secteurs agricoles et péri-urbains est considérée comme une pollution diffuse en raison de l'application à grande échelle de produits chimiques faiblement contaminants (engrais, pesticides, certains déchets urbains ou industriels), ou de la présence de retombées atmosphériques globales et locales (trafic routier, fumées d'usines) (Elskens *et al.* 2013; Guzzella *et al.* 2016; Tóth *et al.* 2016). Alors que, dans les secteurs urbains et industriels, la pollution est considérée comme ponctuelle et aiguë, en raison de la concentration des activités industrielles (exploitation minière, production d'énergie, fonderie de métaux...) et urbaines (déchets, trafic routier...) (Darmendrail 2001).

### **1.2.2. Dynamique des éléments métalliques dans les sols**

Comparés aux polluants organiques, les ETM ne se dégradent pas dans le sol par des processus chimiques ou biologiques. Ils ne sont susceptibles que de changer de forme chimique, dont leur répartition et leur passage d'un compartiment à un autre dans le sol est désignée sous le nom de spéciation. Les formes chimiques et la biodisponibilité des éléments métalliques dépendent fortement de leurs interactions avec les différentes phases et compartiments du sol (phases minérales, matières organiques, solution du sol...). La rétention des métaux par les phases minérales et organiques en équilibre dynamique avec la solution du sol, ainsi que le type des liaisons chimiques (libre, complexation, adsorption...) déterminent leur spéciation (Lebourg *et al.* 1996), et par suite leur mobilité dans le sol (*i.e.* migration de la phase solide vers la phase liquide et inversement) (Juste et Soldà 1988). Les éléments métalliques peuvent se fixer aux argiles ou aux matières organiques par liaison ionique, ou bien former des complexes en solution, ou des composés inorganiques, ou encore se fixer à la surface de particules par adsorption. L'altération des roches mères sous-jacentes libère dans un premier temps les minéraux primaires. Ces phases minérales sont généralement caractérisées par une très faible réactivité *vis-à-vis* des éléments métalliques en raison de leur structure, de leur grande taille et de leur faible surface spécifique (Baize 2009). Les minéraux primaires évoluent sous les différents processus physicochimiques et biologiques durant la pédogénèse pour former les minéraux secondaires (Baize 2009). Les argiles, les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et les carbonates représentent les principales phases minéralogiques réactives du sol. Ils peuvent être issus directement ou indirectement des minéraux primaires par altération chimique ou biologique. La grande surface spécifique des argiles, fournie par leur petite taille et le nombre élevé de sites de liaison chargés négativement, confère aux argiles une grande capacité de sorption des éléments métalliques (Czurda et Wagner 1991; Helios Rybicka *et al.*

1995). Comme les argiles, les oxydes et les hydroxydes de Fe, Al et Mn sont des éléments couramment trouvés dans les sols et qui peuvent jouer un rôle important dans la rétention, la mobilité et la biodisponibilité des métaux. Ces minéraux, grâce à leur petite taille, possèdent une grande surface spécifique (Healy *et al.* 1966; Golden *et al.* 1986; Post 1999). Leur charge de surface, qui dépend fortement du pH, permet la fixation des éléments métalliques (ions libres et formes complexées) par complexation (Subramaniam *et al.* 2003). Les oxydes métalliques non ou faiblement cristallisés constituent des réservoirs d'éléments en traces disponibles comme cela a été montré pour le Ni (Massoura *et al.* 2006). Le carbonate joue un rôle essentiel dans le sol car sa dissolution permet de tamponner le pH par la neutralisation des protons, et donc influe sur les processus de sorption des métaux. Les carbonates ne réagissent pas avec les métaux par adsorption de surface, mais ils favorisent l'incorporation d'ions métalliques au sein des précipités formés (Plassard *et al.* 2000).

Les deux fractions de matière organique, vivante et morte, jouent aussi un rôle essentiel dans les échanges ioniques et les cycles géochimiques des éléments métalliques. Ces composés carbonés et azotés sont généralement issus de l'activité biologique des végétaux et des animaux et de leur décomposition, mais ils peuvent aussi avoir une origine anthropique (compost, biochar, boues...). La fraction vivante agit sur la spéciation des ETM en modifiant certains facteurs pédologiques (pH, potentiel d'oxydoréduction...) alors que les groupements fonctionnels des composés issus de la décomposition des matières organiques mortes telles que les substances humiques peuvent former des complexes avec les ions métalliques (Kabata-Pendias 2010).

La teneur totale en ETM dans le sol ne reflète pas la fraction disponible car les ions métalliques sont retenus par la phase solide du sol souvent chargée négativement (Kabata-Pendias 2010). La biodisponibilité est alors déterminée par la teneur des métaux capables d'être transférés de la phase solide à la phase liquide du sol sous forme ionique libre (Ernst 1996). Selon les propriétés physicochimiques du sol, les ETM existent sous des formes diverses dans la solution du sol : ion libre, complexé avec des substances organiques (sidérophores, substances humiques...), ou complexé avec des composés minéraux (sulfate, chlorure, phosphate...) (Kabata-Pendias 2010).

### **1.3. Déchets et sous-produits urbain et industriels : une filière à valoriser**

Actuellement les activités anthropiques conduisent à une large production de déchets et de sous-produits qui sont en partie recyclés, bien que la majorité soit stockée en centres d'enfouissement

(Ademe 2015). Avec l'accroissement des populations, les activités anthropogéniques génèrent des quantités croissantes de déchets spécifiques parfois toxiques. En 2012, la production de déchets en France a représenté 345 millions de tonnes, dont 247 millions pour le secteur de la construction, 64 millions pour les activités économiques en-dehors de la construction, 30 millions pour les ménages et 4 millions pour les collectivités (Ademe 2015). Ces déchets sont régulièrement exportés hors des villes avec, une partie recyclée par les processus industriels, une autre partie épandue directement sur les sols agricoles comme amendements (compost, boues urbaines et industrielles ...) et la plus grande partie stockée en centres d'enfouissement techniques en fonction de leurs caractéristiques et leur dangerosité (Marshall et Farahbakhsh 2013).

Plusieurs catégories de déchets peuvent être distinguées (Morana 2005) :

- les déchets ménagers et assimilés : les ordures ménagères sont produites en moyenne à raison d'environ 1 kg par habitant et par jour dans un pays européen. Leurs caractéristiques varient en fonction de la saison et du mode d'habitation et sont révélatrices du niveau de vie de la population.
- les déchets à risques infectieux : ces déchets sont issus, pour la majorité, des centres hospitaliers. Ils peuvent présenter des risques bactériologiques.
- les déchets dangereux : les déchets dangereux regroupent tous les déchets issus d'une activité industrielle. Les principales catégories de déchets dangereux sont les déchets de cuisson, fusion, incinération, les déchets de traitement de dépollution et de préparation d'eau, les matériaux et matériels souillés, les déchets minéraux solides.
- les déchets industriels banals : ces sont des déchets non dangereux et non inertes résultant d'une activité artisanale et commerciale, industrielle ou tertiaire.

### **1.3.1. Intérêt de l'utilisation des déchets dans les sols**

L'augmentation des quantités produites et la mise en décharge des déchets nécessitent le développement de nouvelles méthodes pour la gestion durable et la valorisation. A cet égard, l'intérêt d'utiliser ces matériaux augmente en raison de leur potentiel agronomique (*e.g.* réserve en nutriment, réserve en eau) et de leur disponibilité aux faibles coûts (Vetterlein et Hüttl 1999b). Dans cette optique, de nombreuses études ont démontré les effets bénéfiques de l'utilisation des déchets et des sous-produits urbains, tels que le compost (Ok *et al.* 2011; Lim *et al.* 2012), le biochar (Hossain *et al.* 2010; Rees *et al.* 2015a; b), les matériaux bruts de

déconstruction (Rosenbaum *et al.* 2003) ainsi que d'autres déchets (Macía *et al.* 2014; Almendro-Candel *et al.* 2014), tant sur les propriétés chimiques (*e.g.* apport de nutriments) que physiques des sols (*e.g.* diminution de la densité, augmentation de la capacité de rétention en eau). Par conséquent, ils ont la capacité d'améliorer la qualité physique, chimique et biologique des sols ainsi que la mise en place et la croissance de cultures.

Ces différents matériaux ont de nombreuses propriétés intéressantes :

- Un grand volume de porosité pour certains matériaux grossiers, tels que les briques (Nehls *et al.* 2012) ;
- Une capacité de rétention en eau et d'amélioration des propriétés physiques pour certains sous-produits organo-minéraux ou organiques, tels que les boues de papeteries et le compost (Séré *et al.* 2008; Grosbellet *et al.* 2011) ;
- Une capacité de stockage d'éléments nutritifs et un contenu important en éléments nutritifs pour certains déchets organiques, tels que les boues de station d'épuration, les résidus végétaux et les composts (Killi *et al.* 2014; Abegunrin *et al.* 2016; Meena *et al.* 2016).

L'utilisation de déchets et de sous-produits urbains comparée à une fertilisation classique du sol ont montré des résultats similaires (Pichtel *et al.* 1994). Ceci pourrait être attribué à la libération lente des éléments nutritifs de certains matériaux. Ce genre de minéralisation représente une source pérenne de matières organiques et de nutriments (Boni *et al.* 2004; Mondal *et al.* 2015) permettant donc de répondre aux besoins des plantes à long terme (Vetterlein *et al.* 1999a; Fierro *et al.* 2000). De plus, ces matériaux sont capables de participer à l'agrégation et à la structuration du sol (Król *et al.* 2015; Peng *et al.* 2016).

### **1.3.2. Limites et risques de l'utilisation des déchets dans les sols**

Les limites de ce type de pratique sont essentiellement dues à l'efficacité limitée de certains déchets au cours du temps et aux risques environnementaux liés à la présence de contaminants organiques (hydrocarbures) ou inorganiques (métaux et métalloïdes) (Calace *et al.* 2005). Par exemple certains sous-produits organiques libèrent rapidement les nutriments ce qui réduit par la suite leur effet bénéfique à long terme (Vetterlein *et al.* 1999b). De plus, certains sous-produits peuvent induire des impacts négatifs sur l'environnement (*e.g.* lixiviation d'azote ou d'éléments en traces) (Bacholle *et al.* 2006), ainsi que l'accumulation éventuelle de polluants dans la biomasse végétale.



### 1.3.3. Gestion et traitement

Sur l'ensemble des déchets produits en France pendant l'année 2012, 65 % ont été valorisés (61 % en valorisation matière et 4 % en valorisation énergétique) tandis que 35 % ont été expédiés en centres de stockage (Ademe 2015). Si pour certaines filières la majeure partie des déchets est valorisée, comme pour les déchets ménagers (valorisation supérieure à 60 %), la gestion des déchets industriels dangereux représentent un grand défi en raison de la forte teneur en ETM, dioxines toxiques et autres substances dangereuses (Azeez *et al.* 2011; Jin *et al.* 2014) ; cela réduit leur réutilisation et leur valorisation. Selon l'Ademe (2015), 52 % des déchets dangereux ont été valorisés (valorisation énergétique, régénération d'huiles noires, recyclage de métaux dangereux...), alors qu'environ 48 % ne sont pas valorisés (Figure 3). Toutefois, le traitement des différents types de déchets par incinération ou par stockage se traduit par des rejets de gaz à effet de serre et aux caractères polluants. De ce fait, la gestion et le devenir des déchets, particulièrement les déchets dangereux, devient une priorité à la fois environnementale et économique.

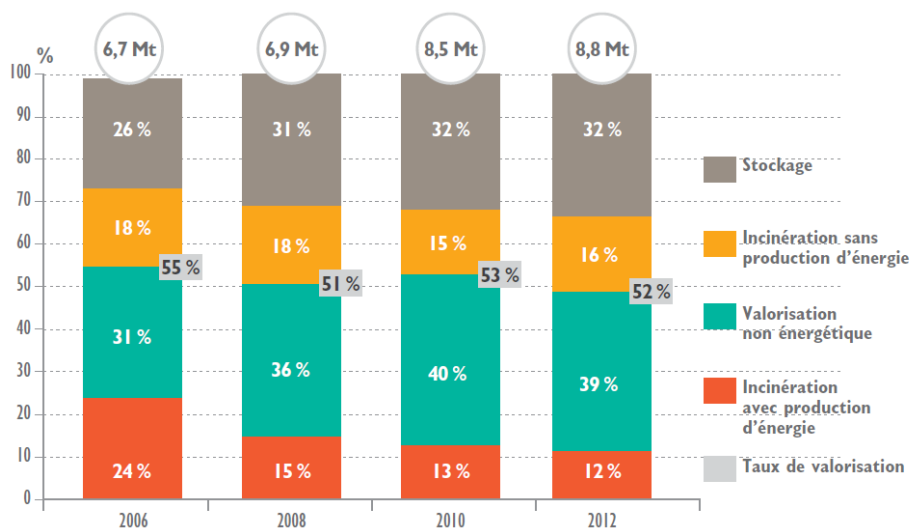


Figure 3: Évolution du mode de traitement des déchets dangereux de 2006 à 2012 en France (Ademe 2015)

## 2. Les Technosols : une classe de sols à part

Le Technosol a été introduit en 2006 dans la WRB (*World reference base for soil resources*). Cette classe regroupe les sols contenant au moins 20 % de matériaux technogéniques dans les 100 premiers cm du profil ou étant couverts par une couche continue indurée (IUSS Working Group 2006). Les Technosols résultent de nombreuses activités anthropiques et se forment surtout dans les zones urbaines, industrielles, de transport, militaires et minières (IUSS Working Group 2006). Ces Technosols présentent des propriétés fonctionnelles et des services

écosystémiques notablement différents de ceux des sols naturels formés sur la roche mère initiale. Ils sont généralement caractérisés par une forte hétérogénéité due à la diversité des matériaux technogéniques (Morel *et al.* 2005), et sont plus susceptibles d'être contaminés que les autres sols (Rossiter 2007).

## **2.1. Propriétés agronomiques**

En dépit de leur grande diversité, les Technosols ont des caractéristiques communes (Morel *et al.* 2005; Charzyński *et al.* 2013). Ces caractéristiques sont liées à la composition des matériaux technogéniques, ce qui les rend très différents des sols naturels. Les Technosols sont souvent composés de matériaux naturels et anthropiques grossiers (e.g. briques, béton, asphalte), très souvent alcalins et fortement carbonatés (Nehls *et al.* 2012). Les Technosols peuvent également contenir des teneurs élevées en polluants à une fréquence plus élevée que les autres sols.

Les propriétés spécifiques d'un Technosol dépendent fortement de la nature des matériaux technogéniques qu'il contient, de l'environnement et des conditions climatiques (Pavao-Zuckerman 2008). Généralement, les Technosols semblent avoir une faible qualité agronomique du fait de propriétés physiques, chimiques et biologiques défavorables, de par la nature de leurs constituants. Ceci se traduit par une perte partielle ou complète des fonctions et des services fournis par le sol naturel par exemple en tant que support de la végétation et de la biodiversité, régulateur du cycle de l'eau et des nutriments... (Morel *et al.* 2015). Afin d'évaluer les capacités des sols profondément altérés par l'activité humaine (SUITMAs), Morel *et al.* (2015) proposent d'attribuer un qualificatif supplémentaire permettant de renseigner sur les fonctions et les services attendus de ces sols. Ces qualificatifs permettent de classer les SUITMAs en 4 groupes le long d'un gradient d'anthropisation et en fonction de leur capacité à servir de support à la végétation (Figure 4).

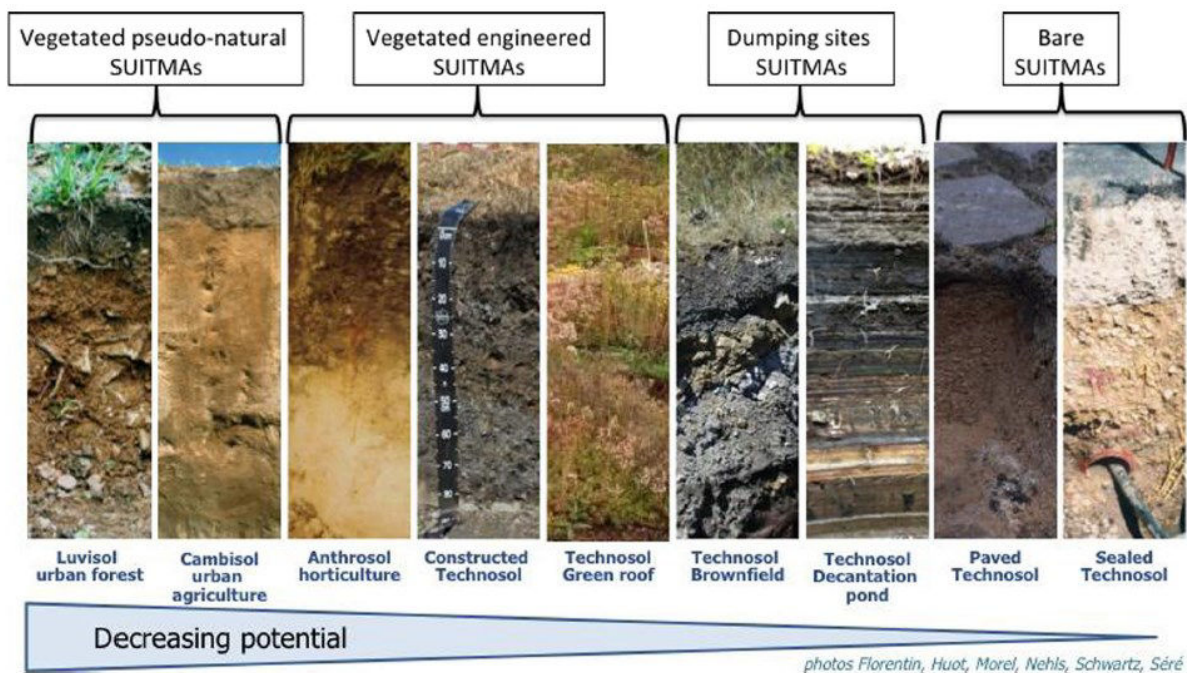


Figure 4: Classification des SUTIMAs selon leur capacité à assurer des services écosystémiques (Morel *et al.* 2015)

Les Technosols sont caractérisés par des propriétés physiques très médiocres. La texture est souvent sableuse pauvre en argiles (Morel *et al.* 2005). La structure est fortement dégradée due à la présence d'une grande proportion de matières grossières et une mauvaise agrégation (Baumgartl 1998). Ils ont également une densité apparente très extrême dans certains cas avec des valeurs inférieures à  $0,5 \text{ g cm}^{-3}$  ou supérieures à  $2 \text{ g cm}^{-3}$  (Morel *et al.* 2005; Lorenz et Kandeler 2005). Généralement, la couche superficielle est souvent dense et fortement compactée due au piétinement et au passage de véhicules qui provoquent une compaction mécanique (Jim 1998a). Par conséquent, le transfert d'eau et d'air est limité (Jim 1998b).

La grande hétérogénéité de structure et de taille des matériaux technogéniques peut provoquer i) soit une faible capacité de rétention d'eau et une forte conductivité hydraulique résultant d'un système de macropores bien établi (Hiller 2000), ou ii) soit une hydromorphie provoquée par une faible infiltration d'eau en raison d'un volume poreux réduit et de la discontinuité des macropores. Des problèmes de sécheresse en été ou d'inondation en hiver peuvent donc survenir sur ces sols (King et Evans 1989).

Les Technosols sont également marqués par une faible fertilité chimique qui se manifeste par une carence en certains éléments nutritifs (N, P et K), une faible capacité de rétention des nutriments (*i.e.* la capacité d'échange cationique) et des valeurs élevées de pH (Morel *et al.* 2005). Un pH alcalin conduit à la précipitation de minéraux (e.g. phosphate de calcium) responsables de l'absence de disponibilité des éléments nutritifs (Jim 1998b). Malgré la carence

en éléments nutritifs essentiels pour le développement des plantes (N, P et K), certains Technosols contiennent des quantités importantes de carbone organique et inorganique. Les Technosols sont potentiellement pollués par des composés organiques (hydrocarbures) ou inorganiques (ETM) (Jim 1998a).

En raison d'un risque élevé de pollution et de dégradation des propriétés physico-chimiques, les Technosols sont souvent considérés non viables pour les organismes du sol. Cependant, une forte diversité biologique (vers de terre, collemboles, microbes...) peut exister dans des Technosols fortement contaminés (Eijsackers 2010; Hafeez *et al.* 2012; Frouz *et al.* 2013b; Huot *et al.* 2014). Même si la plupart des matériaux technogéniques ne sont pas ou peu vivants (Watteau et Villemin 2011), les Technosols peuvent être rapidement colonisés par la faune du sol et évoluer rapidement vers un écosystème fonctionnel et un sol biologiquement actif (Pouyat *et al.* 2010; Frouz *et al.* 2013a). La faune et la végétation sont considérés comme des contributeurs majeurs aux services écosystémiques fournis par les Technosols, même dans les zones fortement anthropisées. Cela est dû à leur rôle clé dans les cycles biogéochimiques, et la lixiviation des nitrates et des polluants (Boyer et Wratten 2010; McPhearson 2011; Morel *et al.* 2015). Ces êtres vivants sont cruciaux pour les processus de pédogenèse, où la présence de racines et de communautés microbiennes influe sur la structure des Technosols, sur l'altération chimique, ainsi que sur la dynamique du carbone et de l'azote dans les Technosols (Frouz *et al.* 2013a; b).

## **2.2. Évolution pédogénétique**

Pendant de nombreuses années, le sol a été considéré comme un élément naturel relativement stable qui évolue lentement au cours de plusieurs milliers d'années. Cependant, plusieurs études récentes ont montré que l'évolution plus rapide peut se produire sur une échelle de temps beaucoup plus courte (plusieurs décennies ou moins) dans les Technosols (Richter 2007; Howard et Olszewska 2011).

En comparaison avec la majorité des sols naturels, les Technosols sont des sols récents et jeunes (Burghardt 2001; Lehmann 2006) qui pourraient donc évoluer plus rapidement (Sauer 2010; Egli *et al.* 2014). En plus des facteurs classiques de pédogenèse (climat, microorganismes, topographie, roche mère et temps) (Jenny 1994), l'action humaine représente un facteur additionnel de formation et d'évolution du Technosol (Dudal 2005). En effet, les matériaux technogéniques des Technosols jouent un rôle similaire aux roches mères naturelles du sol, évoluant sous des processus physiques, chimiques et biologiques contrôlés par les facteurs

environnementaux. La nature et la présence de ces matériaux, fortement altérés par les activités humaines, contrôlent considérablement la pédogenèse des Technosols en déterminant la cinétique des réactions chimiques et d'altération (Huot *et al.* 2015). La Figure 5 montre l'évolution rapide de deux types de Technosols décrits par Séré *et al.* (2010) selon la nature des matériaux utilisés. La figure montre que l'évolution du profil du Technosol dépend des matériaux technogéniques utilisés. Ainsi, la formation du profil du sol (apparition de nouveaux horizons) nécessite à peu près deux ans pour le Technosol construit à partir de terre traitée et de compost, alors que le Technosol construit à partir de boue de papeterie, de terre traitée et de compost évolue plus rapidement avec l'apparition d'un nouvel horizon après six mois.

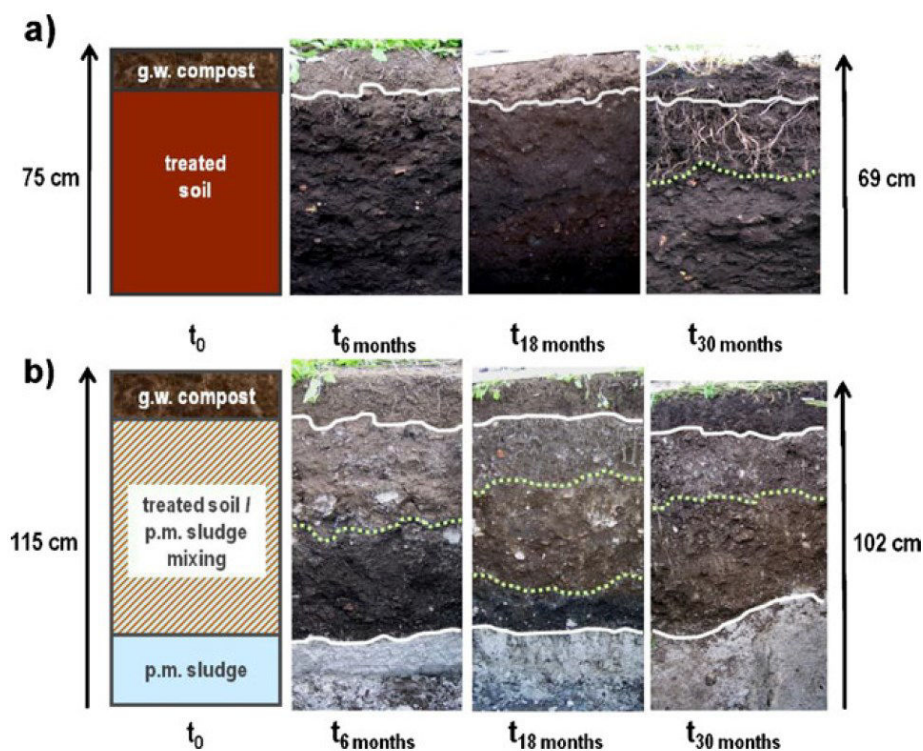


Figure 5: Evolution pédogénétique de deux types de Technosols (Séré *et al.* 2010)

Dans un environnement en évolution rapide, il est nécessaire d'évaluer la durabilité et la capacité des Technosols à fournir des services écosystémiques. D'où l'importance de comprendre les processus pédogénétiques dus à leur composition particulière dans un contexte de gestion durable (Kesavan et Swaminathan 2008; Kibblewhite *et al.* 2008; Doré *et al.* 2011).

Généralement, les processus pédogénétiques des Technosols semblent être similaires à ceux des sols naturels (Séré *et al.* 2010; Uzarowicz 2013; Huot *et al.* 2014, 2015). Toutefois, ces processus sont significativement plus rapides et plus intenses dans les Technosols (Zevenbergen *et al.* 1999; Rossiter 2007). Cette situation particulière pourrait être attribuée à la jeunesse des Technosols, au déséquilibre entre les différents matériaux (issus d'activités humaines ou

naturelles *i.e.* excavés) ainsi qu'aux conditions environnementales (Chadwick *et al.* 1990; Séré *et al.* 2010), mais principalement à la forte réactivité de certains matériaux technogéniques qui sont caractérisés par une grande surface spécifique. L'assemblage des différents matériaux technogéniques, les conditions physico-chimiques inhabituelles et la forte hétérogénéité, peuvent conduire à des combinaisons inattendues de processus pédogénétiques (Séré *et al.* 2010; Huot *et al.* 2014, 2015). Par exemple, la présence de sels ou de sulfates dans les Technosols accélère l'altération des matériaux par les processus de corrosion (Howard *et al.* 2011).

Au cours de l'évolution des Technosols, une accumulation de matière organique est souvent observée dans la couche superficielle (Šourková *et al.* 2005; Howard *et al.* 2011; Uzarowicz et Skiba 2011). Ainsi, des modifications de structure et des propriétés physiques et hydrodynamiques du sol peuvent se produire selon la nature des matériaux technogéniques (Hartmann 1998; Pini *et al.* 2009; Séré *et al.* 2012). Ces matériaux minéraux ou organiques sont également capables de changer le niveau et la qualité de l'agrégation des Technosols (Badin *et al.* 2008; Monserie *et al.* 2009; Séré *et al.* 2010).

Les valeurs élevées de pH, l'alcalinité et la salinité des Technosols créent des conditions appropriées pour la formation, la transformation ou la disparition de phases minérales (oxydes de Fe, sulfates ou argiles) suite à l'altération des phases primaires (sulfures, carbonates, argiles héritées) (Uzarowicz *et al.* 2011). Par conséquent, des phénomènes de transferts peuvent être ensuite mis en place dans le profil de sol (migration de carbonates, de potassium ou de gypse) (Zikeli *et al.* 2002; Séré *et al.* 2010). La transformation minérale représente un indicateur essentiel de pédogenèse des Technosols (Uzarowicz *et al.* 2011). Plusieurs travaux ont montré une transformation importante des phases primaires et une formation de phases secondaires au cours de l'évolution des Technosols (Ettler *et al.* 2001, 2003).

L'altération des matériaux technogéniques sous l'influence des facteurs environnementaux représente un mécanisme important dans l'explication de leur comportement à long terme (Yvon *et al.* 2006; Saffarzadeh *et al.* 2011; Lanteigne *et al.* 2012).

### **2.3. Fonctions et services assurés**

Une grande variété de services écosystémiques sont actuellement attendus des Technosols construits (Lehmann 2006; Pouyat *et al.* 2010; Morel *et al.* 2015). Cependant, les services



écosystémiques fournis par un Technosol sont différents de ceux fournis par un sol naturel forestier ou agricole.

Le génie pédologique vise à construire des Technosols pour accomplir des fonctions spécifiques. La végétation du Technosol peut consister en des plantes à usage industriel ce qui conduit à une voie de gestion optimisée. Ce genre de Technosol construit offre alors plusieurs services écosystémiques (Novo *et al.* 2013; Macía *et al.* 2014; Morel *et al.* 2015). Il est capable de remplir une série de fonctions quasi similaires à celles de sols naturels (Séré *et al.* 2008; Macía *et al.* 2014) . Ces services vont de la production de biomasse végétale à usage non alimentaire (*e.g.* production d'énergie et de fibres) jusqu'à la production de biomasse alimentaire (toiture végétalisée) passant par la production de sels métalliques par l'agromine ou d'autres produits à usage industriel. En plus, les Technosols végétalisés peuvent être utilisés pour contrôler la qualité et l'écoulement de l'eau, la qualité de l'air et le stockage de carbone, mais également pour maintenir la biodiversité et atténuer la toxicité des polluants (Morel *et al.* 2015).

### **3. Gestion des sites dégradés**

#### **3.1. Gestion traditionnelle des sites contaminés**

Le traitement des sols contaminés consiste à réduire la teneur en polluants pour atteindre des valeurs qui ne représentent ni un risque environnemental ni un risque sanitaire. Au cours des processus de traitement, de nombreuses technologies physiques, chimiques ou biologiques peuvent être utilisées pour transformer ou éliminer les contaminants (Gan *et al.* 2009), tels que la désorption thermique, le lessivage chimique, la bioaugmentation ou l'assainissement électrocinétique (Yao *et al.* 2012). Le type de méthode de dépollution est déterminé sur la base de la nature des polluants (organique ou minérale), de leurs propriétés (biodisponibilité, biodégradabilité...) ainsi que des caractéristiques des sites à traiter (Colombano *et al.* 2010). Les différentes techniques sont classées selon leurs mode d'application (Colombano *et al.* 2010). On distingue ainsi :

- Le traitement hors site (*ex situ*) qui consiste en l'excavation du milieu pollué vers un centre de traitement adéquat ;
- Le traitement sur site (*on site*) qui consiste en l'excavation du milieu pollué suivi par un traitement sur site ;
- Le traitement en place (*in situ*) qui consiste en la dégradation, la fixation ou l'extraction des polluants du milieu sans excavation ;

- Le confinement (*in situ*) qui consiste à empêcher ou à limiter la migration des polluants.

Cependant, jusqu'à présent il n'y a pas de techniques efficaces et fiables pour nettoyer de grandes surfaces de friches industrielles contaminées par des polluants persistants (Bradshaw 1997). Les procédés classiques de restauration des sols et les techniques industrielles de remédiation (extraction chimique, biolixiviation...) sont très onéreux, peu écologiques et uniquement centrées sur la réduction du risque écotoxicologique représenté par la présence des polluants, sans tenir compte de la qualité agronomique du sol. La méthode de lavage acide, utilisée pour éliminer les contaminations métalliques, peut ainsi affecter la structure physique et les propriétés chimiques du sol (Tokunaga et Hakuta 2002; Taneez *et al.* 2015). L'extraction chimique par des agents chélateurs (EDTA, DTPA...) peut également avoir des effets toxiques sur l'environnement (Lo *et al.* 2011; Jelusic et Lestan 2014), car ces substances chimiques sont difficilement dégradables et peuvent persister pendant de longues périodes dans le sol (Udovic et Lestan 2012). Par conséquent, ce type de techniques ne semble pas constituer une solution pérenne et réaliste au problème de réhabilitation des sites dégradés.

### 3.2. Méthodes émergentes

#### 3.2.1. L'agromine une nouvelle voie de valorisation des sols dégradés

##### 3.2.1.1. Principe de la méthode

La phytoremédiation est un concept très large qui recouvre une gamme de technologies relativement différentes, mais toutes basées sur l'utilisation des plantes pour réduire les risques écotoxicologiques liés à la contamination des sols. Elle regroupe quatre modes d'action différents :

– **La phytostabilisation** : c'est le premier effet observé dès lors qu'une surface est cultivée. Elle est ainsi protégée contre des phénomènes de dégradation comme l'érosion, ce qui limite le transport de particules chargées en polluants par l'eau et le vent. Lorsqu'on implante un couvert végétal, quel qu'il soit, on stabilise le sol. Ce procédé est largement utilisé par le génie civil pour stabiliser les ouvrages, comme, par exemple, les talus routiers. Au-delà des effets mécaniques, les plantes contribuent aussi à stabiliser les polluants ;

– **La rhizoatténuation** : ce processus intervient dans la rhizosphère, résultant en premier lieu de la stimulation de l'activité biologique, qui peut contribuer à la dégradation des polluants organiques, avec production in fine de dioxyde de carbone, mais aussi de produits intermédiaires ;



- **La phytoextraction** : c'est le principe de l'aspirateur. La plante prélève les polluants par ses racines. Ils sont transférés dans les parties aériennes où ils sont séquestrés dans les feuilles. Pour les métaux, des plantes particulières, décrites plus loin, sont dites hyperaccumulatrices : elles sont capables d'absorber jusqu'à mille fois plus de métaux que les autres espèces végétales ;
- **La phytovolatilisation** : est le prolongement de la phytoextraction, dès lors que la plante est capable de métaboliser les polluants. Ces derniers, comme les polluants organiques de type solvants chlorés très volatils, peuvent alors être volatilisés. Les plantes peuvent aussi transformer des éléments traces comme le sélénium, le mercure ou l'arsenic, qui prennent alors des formes chimiques volatiles.

Actuellement, l'agromine représente l'une des méthodes alternatives de remédiation qui reçoit une attention croissante en tant que stratégie prometteuse et rentable pour la gestion des sites pollués en ETM (Bani *et al.* 2015; Álvarez-López *et al.* 2016). Cette technologie consiste à utiliser des plantes hyperaccumulatrices éventuellement en association avec des microorganismes afin d'extraire les métaux du sol en les transportant jusqu'aux parties aériennes où ils sont accumulés en vue de leur valorisation ultérieure à des fins économiques (Zhang *et al.* 2014; van der Ent *et al.* 2015). L'Agromine permet en outre la réduction du risque écotoxicologique et sanitaire représenté par la présence de ces éléments métalliques dans les sols, en diminuant leur fraction disponible. Cette filière a pour but de créer un agrosystème qui combine des procédés agronomiques pour produire une quantité maximale de biomasse végétale riche en métaux (Jiang *et al.* 2015; Bani *et al.* 2015; Álvarez-López *et al.* 2016) et des procédés métallurgiques visant à récupérer les sels métalliques (Zhang *et al.* 2014).

L'agromine utilise les plantes hyperaccumulatrices de la même façon que l'agriculture utilise des espèces cultivées. Cette phytotechnologie peut s'appliquer pour extraire des éléments tels que As, Se, Cd, Co, Mn, Ni, Tl et Zn, comme le montre la grande diversité de plantes hyperaccumulatrices connues pour l'ensemble de ces éléments (van der Ent *et al.* 2013). Cependant, l'intérêt de l'agromine réside dans la production de métaux ayant une valeur économique élevée. Les prix courants du marché (début 2016) sont élevés pour le Ni (8700 USD), le Se (6500 USD) et le Tl (8500 USD), mais faible pour As, Mn, Cd et Zn (moins de 1500 USD). Par conséquent, l'agromine ne serait donc rentable que dans le cas de Ni, Se et Tl. Des exceptions peuvent être faites dans les cas où la biomasse riche en éléments métalliques ayant une valeur en dehors de la valeur unique du métal, comme dans le cas :

- i. De catalyseurs à base de Zn ou Mn préparés à partir de plantes hyperaccumulatrices (Losfeld *et al.* 2012; Escande *et al.* 2014) ;
- ii. D'engrais fabriqués à partir de la biomasse d'hyperaccumulateur riche en Zn, Ni, Mn ou Se (Wood *et al.* 2006; Bañuelos *et al.* 2015).

La faisabilité économique dépend donc de la valeur économique de l'élément ou de celle de la biomasse produite, du rendement annuel par unité de surface (*i.e.* la quantité de biomasse produite et le contenu de l'élément cible), et de la disponibilité des sols enrichis en cet élément. Donc, l'agromine est considérée alors comme une source secondaire et rentable d'exploitation de métaux d'intérêt à partir de sols ou de Technosols contaminés et peu fertiles.

### **3.2.1.2. Les plantes hyperaccumulatrices**

Le terme hyperaccumulateur a été utilisé pour la première fois pour décrire l'accumulation de nickel par l'espèce *Sebertia (=Pycnantha) acuminata* (Jaffré *et al.* 1976). Depuis lors, plusieurs plantes capables d'accumuler d'autres éléments métalliques ont été découvertes (Brooks *et al.* 1977). Par définition, une plante hyperaccumulatrice a une capacité à accumuler et concentrer un élément métallique avec des valeurs inhabituelles pour d'autres espèces dans leurs parties aériennes (Rascio et Navari-Izzo 2011). Il existe environ 500 espèces hyperaccumulatrices (0,2 % du total des Angiospermes) dont 80 % proviennent de la zone tropicale. Ces plantes sont capables d'accumuler des éléments essentiels tels que Mn, Zn, Ni, Cu et Mg, mais également des éléments toxiques tels Cd, Co, Pb, Sb, As et les terres rares (Rascio *et al.* 2011). Les plantes hyperaccumulatrices présentent ainsi une capacité extraordinaire à prélever et à accumuler les métaux dans leur biomasse aérienne avec des concentrations dépassant par exemple 100 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 3000 mg Zn kg<sup>-1</sup> ou encore 1000 mg Ni kg<sup>-1</sup>.

Ces plantes recourent à une série de mécanismes physiologiques pour contrôler l'absorption, l'accumulation, la translocation et la détoxification de ces éléments dangereux, en excluant les formes ioniques libres dans le cytoplasme de leurs cellules racinaires (symplasma) (Verbruggen *et al.* 2009; Rascio *et al.* 2011; Hanikenne et Nouet 2011). Les plantes hyperaccumulatrices ont développé une stratégie d'absorption des éléments métalliques par les racines (voie symplasmique) suivie de leur chargement dans le xylème à l'aide de transporteurs spécifiques aux métaux comme celui du fer –IRT- pour être transportés ensuite vers les parties aériennes où ils sont accumulés à des concentrations 100 à 1000 fois supérieures à celles trouvées chez les espèces non-hyperaccumulatrices sans apparition de symptômes de phytotoxicité (Rascio *et al.* 2011). Dans les feuilles, ces éléments métalliques sont stockés dans les vacuoles et les parois

cellulaires complexés par des composés organiques, le plus souvent des acides carboxyliques (Callahan *et al.* 2005) (Figure 6).

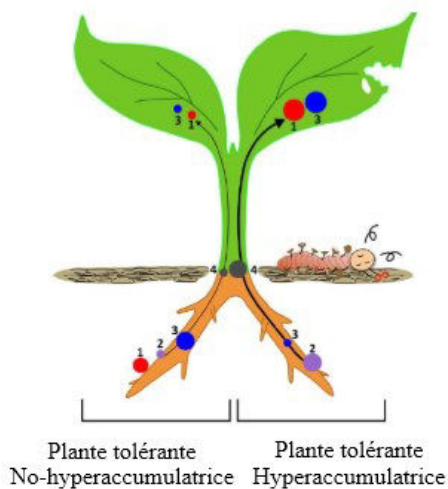


Figure 6: Les mécanismes impliqués dans la tolérance et la distribution de métaux en traces dans une plante non hyperaccumulatrice (à gauche) et dans une plante hyperaccumulatrice (à droite) (Rascio and Navari-Izzo 2011). (1) Liaison des ETMs à la paroi cellulaire et/ou aux exsudats cellulaires, (2) Absorption racinaire, (3) Chélation dans le cytosol et/ou isolation dans les vacuoles, (4) Translocation des racines vers la tige. Les points indiquent l'organe végétal dans lequel les différents mécanismes se produisent et la taille des points indique le niveau d'implication de chacun d'eux. Selon l'hypothèse de la défense élémentaire, les concentrations élevées des ETMs dans les plantes hyperaccumulatrices rendraient ces plantes toxiques pour les herbivores.

Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer ce phénomène naturel tel que la protection contre les herbivores, les pathogènes et les plantes compétitrices, ou contre la toxicité des métaux (Boyd et Martens 1992). Jusqu'à présent le débat sur ce mécanisme reste ouvert du fait de plusieurs résultats contradictoires qui dépendent fortement des conditions environnementales et du type de plantes hyperaccumulatrices.

### 3.2.2. La construction de sol : une nouvelle voie de valorisation des sols dégradés et des déchets

Dans le but de restaurer les fonctions des sol dégradés pour fournir à nouveau des services écosystémiques, la construction de Technosol représente une nouvelle méthode de gestion écologique durable des friches et sous-produits industriels (Séré *et al.* 2008; Almendro-Candel *et al.* 2014; Rokia *et al.* 2014). En effet, le développement du génie pédologique a permis de construire des Technosols fertiles exclusivement à partir de terres de friches et de déchets industriels (Séré *et al.* 2008; Rokia *et al.* 2014), et qui sont capables de fournir des services écosystémiques divers (Morel *et al.* 2015). D'une part, les Technosols construits doivent répondre aux besoins des plantes en apportant les éléments nutritifs en quantités suffisantes et sous formes assimilables. D'autre part, ils doivent répondre aux contraintes imposées par le milieu urbain. Dans cette optique, divers matériaux anthropiques (compost, biochar, boues, brique, béton) peuvent être recyclés pour construire un Technosol visant à rétablir les propriétés physiques (structure, densité, composition...) mais aussi chimiques (matière organique,

éléments nutritifs...) de la couverture pédologique pour créer des conditions favorables à l'établissement des plantes (Séré *et al.* 2008; Rokia *et al.* 2014).

### **3.3. Concilier agromine et construction de sol**

Dans le contexte de la rareté croissante des ressources minières mondiales (International Council on Mining and Metals 2012) et l'augmentation continue des volumes de déchets industriels dangereux, l'agromine, qui vise à recycler les métaux stratégiques de l'environnement, permet aux Technosols construits à partir de ces déchets et de terres de friches industrielles contaminées, de devenir des ressources. Considérant la contamination potentielle en ETM, l'agromine apparaît la phytotechnologie la plus appropriée pour gérer ce type de sites. Cette stratégie de gestion consiste à cultiver des plantes hyperaccumulatrices capables d'extraire les métaux sur des Technosols construits à partir de matériaux toxiques afin de récupérer les métaux d'intérêts des biomasses végétales récoltées.

Le succès de la phytoextraction est lié à la capacité de l'espèce végétale à accumuler des teneurs élevées en métaux et à produire également une biomasse végétale importante. Dans les sols, la disponibilité des ETM et la faible fertilité du sol représentent en général les principaux facteurs limitant pour la phytoextraction. Afin d'améliorer l'absorption des métaux par le système racinaire et leur accumulation ensuite dans les parties aériennes de la plante, différents amendements organiques peuvent être utilisés (Rees *et al.* 2015a; b; Álvarez-López *et al.* 2016). De nombreuses études ont démontré les effets bénéfiques du compost et du biochar tant sur les propriétés chimiques (*e.g.* apport de nutriments, amélioration de l'activité biologique) que sur les propriétés physiques (*e.g.* diminution de la densité, augmentation de la capacité de rétention en eau) des sols (Fagnano *et al.* 2011; Beesley *et al.* 2011; Martínez-Fernández *et al.* 2014; Rees *et al.* 2015a; b).

Le compost a été utilisé comme un amendement des sols agricoles depuis de nombreuses années. En outre, dans le domaine de l'agromine, l'application de compost amène à une réduction de la disponibilité des métaux qui est particulièrement attribuée à la concentration élevée en acides humique et fulvique (Güngör et Bekbölet 2010). Cependant, Álvarez-López *et al.* (2016) a mis en évidence une augmentation de la quantité de Ni extrait à partir d'un sol de serpentine amendé par du compost par un fort effet positif sur la croissance de la plante et la production de biomasse, malgré la baisse de la disponibilité de Ni et de son accumulation dans les parties aériennes. De même, le biochar possède de nombreux effets bénéfiques comme amendement du sol visant à augmenter les rendements agricoles et la fertilité du sol. Ce

matériau carboné issu de la pyrolyse de biomasse végétale, constitué essentiellement de carbone et riche en éléments nutritifs, a montré son efficacité pour améliorer la capacité d'échange cationique et augmenter le pH et la teneur en nutriments du sol avec pour conséquence une meilleure croissance des plantes (Boyter *et al.* 2008; Hossain *et al.* 2010; Rees *et al.* 2014). De nombreux mécanismes d'interaction entre le biochar et les métaux ont été mis en évidence dans le sol impliquant des réactions de complexation, de précipitation, la diffusion intra-particules et l'attraction électrostatique avec le biochar chargé négativement (Tong *et al.* 2011; Park *et al.* 2011; Rees *et al.* 2014). Ces interactions affectent la mobilité des éléments en traces par une diminution ou une augmentation de leur disponibilité. Cet effet est fonction de l'élément considéré, de la nature du biochar et des propriétés physico-chimiques du sol (Beesley *et al.* 2011). Il semble en particulier pour le Cd que le biochar participe systématiquement à son immobilisation, tandis que son effet sur Cu, Pb et Zn peut varier entre immobilisation, mobilisation ou absence d'effet (Gomez-Eyles *et al.* 2011; Uchimiya *et al.* 2011; Fellet *et al.* 2011; Park *et al.* 2011; Beesley *et al.* 2011; Khan *et al.* 2013; Brennan *et al.* 2014).

#### **4. Conclusion de l'état d'art**

Il est apparu de cette synthèse bibliographique que les actions anthropiques à l'origine de la dégradation de la qualité des sols, ainsi que leurs conséquences immédiates sur leurs propriétés et leur fonctionnement font l'objet de nombreuses recherches. Par ailleurs, la construction du sol, basées sur le génie pédologique, a permis l'émergence de cette technique capable d'assurer la restauration de la qualité et la fertilité des sols, le concept de Technosol construit s'est donc développé. La construction de sols intègre des matériaux technogéniques qui peuvent constituer des sources d'éléments nutritifs ou peuvent présenter un potentiel améliorant. Néanmoins, l'évolution de ces sols construits a été très peu étudié pourtant son importance dans la remise en état de l'écosystème sol a été démontrée. Ainsi, la construction de sol présente un certain nombre de limites liées à la contamination potentielle des matériaux délaissés utilisés. C'est pourquoi l'agromine pourrait être une approche de gestion des Technosols contaminés. En conclusion, cet état de l'art souligne donc la nécessité de développer de nouveaux outils expérimentaux afin de mieux comprendre le fonctionnement et l'évolution des Technosols construits à partir des sous-produits toxiques et d'évaluer le potentiel et la faisabilité de l'agromine des métaux à partir de ces sols construits.

## Objectifs de la thèse

### 1. Contexte

En dépit de son importance, le sol est presque totalement ignoré et généralement considéré comme un compartiment secondaire, surtout dans les zones urbaines et industrielles. Dans ces zones, les sols sont trop souvent considérés comme une ressource qui peut être gérée d'une manière intensive pour répondre aux besoins des citoyens. Il en résulte que les sols sont fortement affectés par les activités humaines. Ainsi, la composition et les fonctions des sols sont souvent altérées en milieux urbains et industriels et, par conséquent, leur capacité à fournir des services écosystémiques est différente de celle de sols naturels. Toutefois, ces sols peuvent faire l'objet de nouveaux modes de gestion, notamment par le génie pédologique, dans l'objectif qu'ils remplissent des fonctions spécifiques. La construction de Technosols représente alors une méthode de gestion durable de ces territoires pour développer des services écosystémiques bénéfiques pour l'Homme.

Dans ce contexte, le projet LORVER ([www.lover.org](http://www.lover.org)), soutenu par la Région Lorraine (nord-est de la France) et l'Union européenne (FEDER), vise à créer une filière de production de biomasse végétale à usage industriel à partir de sites et matériaux délaissés (*e.g.* friches industrielles, matériaux et sous-produits industriels et urbains) (Figure 7). Des friches et sous-produits industriels, trouvés dans la Région Lorraine qui pourraient être utilisés pour la construction de Technosols ont été choisis. Ces Technosols ont pour but de ré-fonctionnaliser et d'améliorer la fertilité des sols des friches en valorisant des sous-produits et des matériaux délaissés afin de produire de la biomasse végétale valorisable suivant différents procédés :

- Pyrolyse de biomasses ligneuses (peuplier) conduisant à la production d'énergie et de biochar ;
- Production de fibres végétales pour différents usages industriels ;
- Récupération des éléments métalliques d'intérêt par l'agromine.

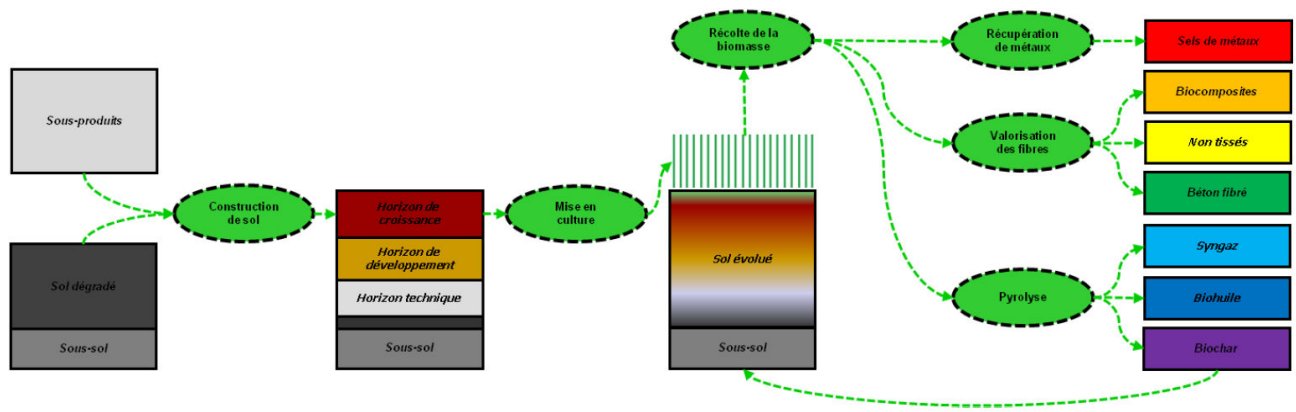


Figure 7: Schéma conceptuel du projet LORVER ([www.lorver.org](http://www.lorver.org))

## 2. Objectifs de la thèse

L'agromine des métaux à partir de Technosols construits représente une nouvelle approche pour une gestion durable des sous-produits industriels dangereux. Afin que ce mode de gestion soit applicable, une démonstration à grande échelle pour mieux comprendre les défis opérationnels et pour fournir une preuve de son efficacité est requise. Par ailleurs, le succès de l'agromine dépend fortement de la production d'une biomasse végétale riche en métaux stratégiques afin de pouvoir la valoriser comme une ressource minière. Dès lors, il apparaît nécessaire de mieux comprendre les processus affectant la mobilité des métaux et leur transfert vers la plante dans le système Technosol construit. Cela ne peut être atteint que par une étude approfondie de la nature de ces sols et des processus pédogénétiques mis en œuvre. Cette caractérisation fine des Technosols et de leur évolution est également nécessaire pour mieux les gérer dans le futur. Dans cette optique, les parcelles expérimentales construites dans le cadre du projet LORVER constituent un support idéal pour étudier l'évolution pédogénétique des Technosols construits à partir de matériaux purement technogéniques. Ces parcelles de démonstration sont également l'occasion d'éprouver la faisabilité de l'agromine à partir de matériaux délaissés.

Ainsi, le but de ce travail est de :

- i) Comprendre l'évolution et le fonctionnement de Technosols construits à partir de plusieurs matériaux tels que des terres industrielles traitées, et des sous-produits toxiques (boues industrielles) ou non toxiques (biochar, compost) ;
- ii) Identifier les mécanismes impliqués dans la spéciation et la disponibilité des métaux dans les Technosols construits ;

- iii) Evaluer le potentiel d'agromine sur ces Technosols en se focalisant sur les interactions « microorganismes – plantes hyperaccumulatrices (représentée par l'espèce *Noccaea caerulescens*) – sol »

Cela permet de poser un certain nombre de questions sur le plan fondamental et appliqué :

- Quel sera le potentiel d'un mélange de matériaux délaissés plus ou moins dangereux pour répondre aux besoins agronomiques des plantes ?
- Quelle sera la dynamique des métaux dans ces Technosols formés à partir de matériaux potentiellement pollués et riches en métaux ?
- Comment ces Technosols vont-ils évoluer au cours du temps et sous l'impact de facteurs pédogénétiques ? Quelles seront les conséquences sur le fonctionnement futur des Technosols construits ?
- L'agromine constitue-t-elle une solution de gestion durable pour ces sites ?
- Quelles sont les meilleures pratiques agronomiques afin d'augmenter la biomasse et l'accumulation des métaux ?

Deux grands axes de recherche ont été développés pour répondre à ces questions scientifiques. Le premier vise à caractériser finement les différents Technosols construits et la spéciation des éléments en traces. Le second se porte sur la croissance végétale et le prélèvement des métaux par la plante.



## **CHAPITRE 2 - MATERIELS ET METHODES**

## Chapitre 2 - Matériels et méthodes

Ce chapitre présente (i) les méthodes mises en œuvre pour la construction des Technosols et le suivi de leurs propriétés physico-chimiques au cours du temps et, (ii) les méthodes utilisées pour évaluer et améliorer le potentiel d'agromine de Cd et de Zn par l'espèce hyperaccumulatrice *Noccaea caerulescens*. Ces méthodes ont été mises en œuvre dans le cadre d'expérimentations en conditions climatiques réelles et en conditions contrôlées.

### 3. Matériels

#### 3.1. Plantes

Les essais d'agromine ont été réalisés avec l'espèce hyperaccumulatrice *Noccaea caerulescens* (J.Presl & C.Presl), et spécifiquement la population "Ganges" qui a été sélectionnée pour son taux élevé de phytoextraction de Cd et de Zn. Les graines ont été récoltées en 2007 sur des plantes naturellement implantées sur le site minier de Ganges, sud de la France.

#### 3.2. Matériaux utilisés

Dans le cadre du projet LORVER, différents sous-produits industriels provenant de la région Lorraine (France) ont été choisis, suite à une étude préliminaire, pour construire des Technosols permettant de fournir des services similaires aux sols naturels en termes de support pour la production de biomasse végétale. Les matériaux ont été sélectionnés sur la base de leur statut réglementaire (*i.e.* déchets), leur richesse en métaux d'intérêt ou leur capacité potentielle à favoriser le développement des plantes. Les sous-produits et déchets utilisés sont : une terre de biocentre et des boues industrielles basiques et acides fournies par SITA FD (<http://www.sita.fr>; Jeandelaincourt, France) et du compost et du biochar utilisés pour améliorer la fertilité des Technosols construits.

##### 3.2.1. Terre de biocentre

Le procédé Biocentre® est une méthode de traitement biologique hors-site (*ex situ*) des terres polluées par des composés organiques (*e.g.* hydrocarbures aromatiques polycycliques). Cette technologie repose sur la capacité des microorganismes à utiliser les polluants organiques comme substrats carbonés pour leur métabolisme. Ceci conduit à la minéralisation de ces composés et les transforme ensuite en des molécules de faible poids moléculaire. Les

populations microbiennes impliquées peuvent être des espèces indigènes du sol ou des espèces ajoutées et spécifiques au traitement des hydrocarbures.

Dans ce travail, la terre de biocentre (BT) représente le substrat principal des Technosols construits pour permettre l'enracinement des plantes. Cette terre, qui provient initialement d'un site contaminé par des activités industrielles génératrices de pollution organique, est considérée comme un *déchet solide provenant de la décontamination des sols contenant des substances dangereuses* dans la liste européenne des déchets (LED). L'analyse des polluants dans ce sol a révélé des faibles niveaux de contamination métallique et organique (Tableau 2).

### **3.2.2. Boues industrielles**

Afin d'enrichir les Technosols construits en éléments en traces, dans l'objectif de mettre en œuvre l'agromine de "bio-métaux" d'intérêt, une boue industrielle minérale (S1) contaminée a été utilisée. Cette boue, issue d'un processus de lavage des gaz de combustion, est référencée comme *déchets catalogués comme dangereux, partiellement stabilisés* dans le LED. Elle est caractérisée par un pH fortement alcalin (pH 10,2) et très concentrée en Cd (284 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (5108 mg kg<sup>-1</sup>) et Zn (23630 mg kg<sup>-1</sup>). Malgré ces teneurs élevées en ETM, la fraction disponible est très faible (Tableau 2). En complément de S1, une autre boue minérale fortement acide S2 (pH = 1,45) a été utilisée afin d'optimiser le pH des Technosols construits c'est-à-dire d'obtenir un pH approprié pour l'établissement et la croissance des plantes. Cette boue, issue d'un processus de production d'acide de chlorure ferrique, est référencée dans le LED comme *déchets contenant d'autres métaux lourds*.

### **3.2.3. Biochar**

Le biochar utilisé dans ce travail est fourni par Swiss Biochar GmbH. Ce charbon est produit à partir d'un mélange de 50 % de bois résineux et 50 % de bois feuillus par une pyrolyse rapide, sans oxygène, selon le procédé Pyreg (20 min, dont 3 min à T<sub>max</sub> ~650°C). Le biochar est utilisé afin d'améliorer la fertilité physico-chimique du sol et la croissance des plantes de par sa richesse en carbone, potassium et calcium (Tableau 2 et Tableau 3).

### **3.2.4. Compost**

Les composts sont des matières organiques humifiées produites par bio-oxydation microbienne spontanée des déchets organiques. Le compost utilisé dans ce travail (BIOMAZOR®) est composé d'un mélange de 92 % de MAZOR et 8 % des poudres de viandes stérilisées C3. Le MAZOR est issu du compostage de tourteaux végétaux de plantes médicinales, marc de café et

pulpes de raisins et d'olives. Le BIOMAZOR®, normalisé selon NF 44-051, est fourni par la société Germiflor ([www.germiflor.com](http://www.germiflor.com)). Ce produit organique riche en éléments nutritifs est capable de couvrir les besoins des plantes et de la flore microbienne, ce qui pourrait stimuler l'établissement des plantes sur des Technosols peu fertiles. Ce produit est exempt de pathogènes, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de graines de plantes adventices.

#### **4. Formulation des Technosols construits**

Quatre formulations de Technosols ont été mise en œuvre à partir de ces matériaux et sous-produits. Les différents mélanges ont été préparés sur la base de pourcentage en poids sec. Ces mélanges visent à « recycler » les terres de friches et sous-produits industriels en créant des conditions optimales pour la croissance et le développement des plantes.

- **BT** : Cette modalité, formée seulement de terre industrielle traitée en biocentre (100 % BT), constitue le témoin de référence pour les différentes modalités.

- **BTS** : Cette modalité est construite à partir d'un mélange de terre de biocentre (95 %), de boue basique (2 %) et de boue acide (3 %). Ce Technosol est riche en éléments métalliques d'intérêt, notamment Zn et Cd.

- **BTSB** : Cette modalité est construite à partir d'un mélange de terre de biocentre (92 %), de boue basique (2 %), de boue acide (3 %) et de biochar (3 %). Ce Technosol est riche en éléments métalliques et sa fertilité physique et chimique est présumée améliorée par la présence de biochar.

- **BTSC** : Cette modalité est construite à partir d'un mélange de terre de biocentre (92 %), de boue basique (2 %), de boue acide (3 %) et de compost (3 %). Ce Technosol est riche en éléments métalliques et sa fertilité physique et chimique est présumée améliorée par la présence de compost.

#### **5. Dispositifs expérimentaux**

Pour répondre au mieux aux objectifs de cette étude, des expériences en conditions contrôlées et sur le terrain ont été réalisées. Ces expérimentations impliquant un degré de complexité croissante ont été conduites avec i) *Noccaea caerulescens*, une espèce hyperaccumulatrice de Cd et Zn ii) sur les Technosols construits à partir des matériaux délaissées iii) amendés ou non en composés organiques (compost ou biochar). Le Figure 8 résume la structure du travail de recherche élaboré dans cette perspective.

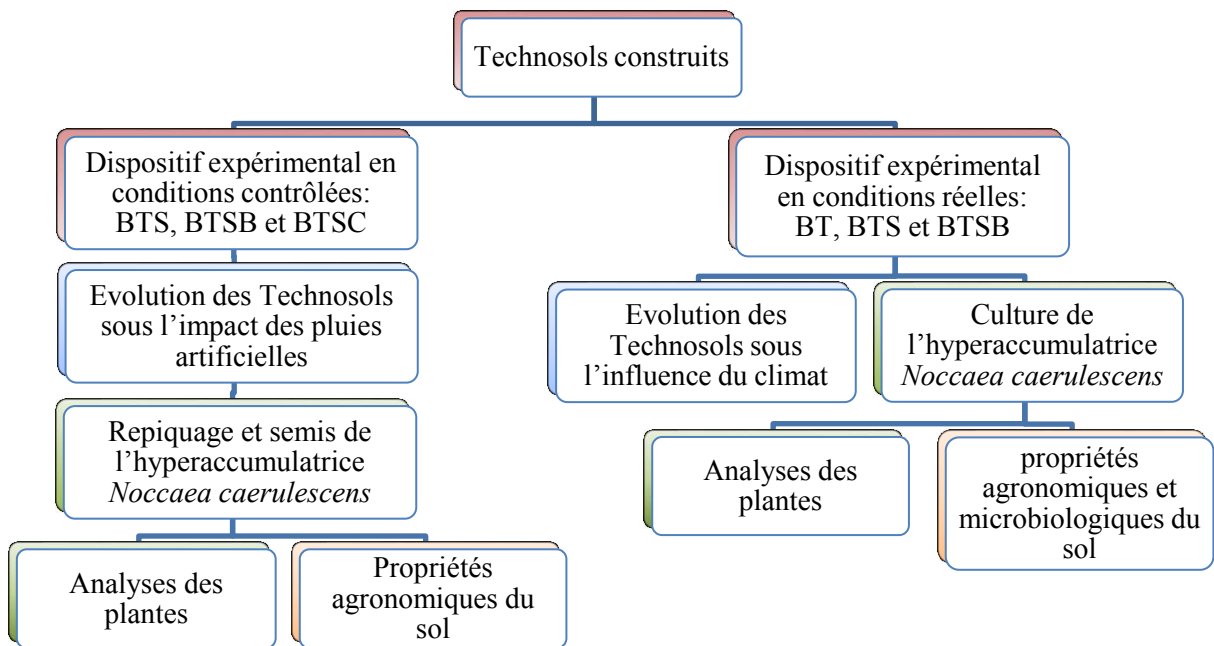


Figure 8: Plan expérimental de la thèse

## 6. Echantillonnage du sol rhizosphérique et non rhizosphérique

Dans un bac en plastique, les parties racinaires et le sol adhérent sont extraits délicatement et déposés sur un tamis de maille 2 mm pour séparer plus facilement les racines du sol adhérent. La terre adhérent directement aux racines, après avoir secoué la plante entière et éliminé la terre non adhérente, est considérée comme terre rhizosphérique alors que les échantillons de terre issus des sols non cultivés sont considérés comme terre non-rhizosphérique.

Une aliquote des échantillons de terre rhizosphérique et non-rhizosphérique est stockée séparément dans des pots en plastique et entreposée à 4°C en chambre froide afin de bloquer toute activité microbienne pour des analyses ultérieures. Une autre aliquote de terre est séchée dans une étuve à 40°C, pendant 48 heures minimum en fonction de l'humidité du sol. Aucune température supérieure à 40 °C n'est appliquée afin de ne pas altérer les matières organiques.

## 7. Méthodes d'analyse

Ce travail exige de nombreuses méthodes analytiques dans différents domaines scientifiques (chimie de l'environnement, microbiologie, physiologie végétale, modélisation...). La partie ci-dessous décrit les méthodes d'analyses communes qui ont été utilisées dans l'ensemble des expérimentations menées.

### 7.1. Modélisation de la solution du sol

Afin de déterminer la spéciation des éléments métalliques dans les percolats, différents paramètres chimiques ont été déterminés après filtration des échantillons à 0,45 µm. Les analyses réalisées sont les suivantes :

**pH :** le pH des solutions a été déterminé directement à température ambiante. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre (HQ440d Multi, Hach) avec une agitation continue des solutions afin de stabiliser le pH.

**Carbone :** la mesure de carbone organique et inorganique dissous dans la solution a été réalisée par un COT-mètre (TOC VSCN, Shimadzu). Le carbone total est déterminé par une mesure directe du dioxyde de carbone libéré après combustion de l'échantillon liquide. Le carbone inorganique est déterminé après une attaque à l'acide chlorhydrique (HCl 2M). Finalement, le carbone organique est calculé à partir de la différence entre le carbone total et le carbone inorganique. La teneur en carbonate dans la solution a été estimée à partir du carbone inorganique en considérant que  $\text{HCO}_3^-$  est la forme ionique majeure.

**Acides humique et fulvique :** La concentration en acides humique et fulvique a été déterminée dans la solution selon la norme NF EN ISO 12782-5. Les acides humiques sont précipités à pH 1 tandis que les acides fulviques et la fraction organique neutre hydrophobe sont adsorbés sur de la résine DAX-8. Les substances organiques restant en solution après l'ajout de résine sont classées en tant que substances organiques hydrophiles. Les concentrations en carbone organique dissous sont mesurées à la fin de chaque étape; c'est à partir de ces concentrations que sont calculées les concentrations individuelles des acides humiques et fulviques, des substances organiques neutres hydrophobes et des substances organiques hydrophiles.

**Cations :** les solutions sont acidifiées à 2 % par l'acide nitrique (65 %) afin d'assurer la dissolution des complexes ou des éléments précipités. Les concentrations totales des éléments métalliques sont déterminées par spectroscopie d'émission atomique à plasma induit couplé (ICP-AES, iCAP6300 Duo - ThermoScientific). Des échantillons standards ont été utilisés pour vérifier la fiabilité des analyses.

**Anions :** la chromatographie ionique (Dionex) est utilisée pour déterminer les concentrations des anions majeurs ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) dans la solution.

Ces paramètres chimiques représentent ensuite la base pour la modélisation de la spéciation des éléments métalliques à l'aide du code géochimique PHREEQC. Ces résultats permettent de mieux comprendre les mécanismes régissant la mobilité des métaux et la dissolution des sels

dans les Technosols construits. Ce programme permet d'estimer la concentration en éléments métalliques sous forme complexée, précipitée ou libre dans la solution. Le calcul est basé sur un ensemble d'équations chimiques et sur la loi de conservation de la masse et de la charge électrique pour un élément à l'équilibre. La réaction spécifique de chaque élément métallique est reliée à une constante de stabilité du complexe ( $\log K$ ). Les bases de données MINTEQ.v4 et WHAM 6 ont été utilisées pour réaliser ce calcul.

## **7.2. Caractérisation physico-chimiques des matériaux et des terres**

### **7.2.1. Propriété agronomiques du sol**

Les différents matériaux utilisés ainsi que les échantillons de terre prélevés sur les dispositifs *in situ* et en conditions contrôlées ont été caractérisés pour leurs propriétés agronomiques et physico-chimiques. Les échantillons ont été tout d'abord séchés à l'étuve à 40°C pour ne pas altérer les matières organiques. Après tamisage à 2 mm, les propriétés agronomiques ont été déterminées selon des protocoles normalisés en fonction du type de mesure.

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

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

**Mesure du pH :** Le  $pH_{\text{eau}}$  a été déterminé par mesure du pH après la mise en suspension du sol sec dans de l'eau déminéralisée suivant avec un rapport 1/5 (v/v) (NF ISO 10390).

**Dosage du phosphore assimilable:** Le phosphore assimilable a été déterminé par la méthode Olsen, qui consiste à agiter un échantillon de 2,5 g de sol dans une solution de  $\text{NaHCO}_3$  à 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  tamponnée à pH 8,5 par NaOH suivant un rapport d'extraction de 1/20 (m/v). Le dosage du phosphore extrait est effectué par spectrophotométrie à 825 nm après développement de la coloration d'un complexe phosphomolybdique (NF ISO 11263).

**La capacité d'échange cationique :** La capacité d'échange cationique (CEC) et les cations échangeables (éléments majeurs et mineurs) ont été déterminés suite à une extraction des

cations au trichlorure de cobaltihexammine. Une aliquote de 2,5 g d'échantillon a été mise en contact avec une solution de chlorure de cobaltihexammine ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ) à  $50 \text{ mmol}^+ \text{ L}^{-1}$ . La concentration en ions cobaltihexammine restés en solution après échange a été mesurée par spectrophotométrie (absorbance à 475 nm), permettant de calculer la quantité d'ions fixés et d'en déduire la CEC (NF ISO 31-130). Les cations échangeables majeurs (Ca, K, Mg et Na) sont dosés par ICP-AES (il faut préciser l'appareil) dans les extraits. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir travailler au pH du sol.

**Teneur en carbone, azote et soufre :** Les teneurs totales en C, N et S ont été déterminées par combustion sèche, après broyage des échantillons à une granulométrie  $< 250 \mu\text{m}$  en utilisant un analyseur élémentaire CHNS (Vario micro, Elementar). Afin de déterminer la teneur en C et en N, les échantillons ont été chauffés à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  en présence d'oxygène et en quantifiant, après séparation chromatographique le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{N}_2$  formés. Pour déterminer la teneur en S total, l'échantillon a été chauffé à  $1400^\circ\text{C}$  et la quantité de  $\text{SO}_2$  formée a été quantifiée par un détecteur infrarouge.

**Calcaire total et carbone organique :** après acidification de l'échantillon par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl } 4\text{M}$ ), qui permet l'élimination des carbonates par dégagement de  $\text{CO}_2$ , le carbone organique ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) a été déterminé dans les échantillons de sol par l'analyseur élémentaire CHNS. Les carbonates totaux ( $\text{CaCO}_3$ ) ont été alors calculés à partir de la différence entre le carbone total et le carbone organique.

**Distribution granulométrique (texture) :** La détermination de la distribution pondérale des cinq fractions granulométriques sans et avec décarbonatation préalable (NF X 31-107) a été réalisée sur les échantillons prélevés des parcelles à T0. La granulométrie avec décarbonatation a été réalisée par SAS Laboratoire (ARDON, France).

- Texture sans décarbonatation : La granulométrie (cinq fractions) avec décarbonatation a été réalisée sur une prise d'essai de 10 g (inférieur à 2 mm). Les sables grossiers ont été séparés par tamisage à  $200 \mu\text{m}$  après destruction préalable de la matière organique par ajout d'eau oxygénée. Une dispersion par un court passage aux ultrasons en présence d'un dispersant [ $(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ] a été opérée avant la séparation des autres fractions. Pour les fractions inférieures à  $50 \mu\text{m}$ , des prélèvements successifs à la pipette de Robinson ont été effectués dans la suspension de sol au cours de la sédimentation. Les proportions ont été déterminées par pesée des fractions prélevées après séchage. Les sables fins ont été



récupérés par tamisage humide à 50  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont exprimés par rapport à la phase minérale, la somme des cinq fractions étant égale à 100 %.

- Texture avec décarbonatation : pour la granulométrie après décarbonatation, le même protocole a été appliqué après une étape de détermination de la teneur en carbonates et leur destruction par ajout d'acide chlorhydrique. Les sels solubilisés par l'attaque acide ont été éliminés par décantations successives avant destruction de la matière organique par l'eau oxygénée. La dispersion finale a été réalisée avec des résines sodiques. Les résultats sont exprimés par rapport à la phase minérale sans les carbonates de calcium, la somme des cinq fractions et de la teneur en carbonates de Ca est égale à 100 %.

**Eau utile** (Bruand *et al.* 1996) : la mesure a été réalisée par la technique de la presse à membrane (appareils Labotest 11500 et 11600). Cette méthode consiste à saturer les échantillons en eau sur une plaque en céramique poreuse qui permet d'évacuer l'eau lorsqu'elle est exposée à une pression. Les humidités caractéristiques ont été mesurées à pF 2 (capacité au champ, 0,1 bar) et pF 4,2 (point de flétrissement permanent, 15 bars) après 24h d'équilibrage. L'eau disponible pour la plante (ou eau utile) a été déterminée par soustraction de la quantité d'eau à la capacité au champ et la quantité d'eau au point de flétrissement permanent.

### 7.2.2. Analyses minéralogiques

L'étude de la minéralogie a été menée en combinant différentes techniques d'observation et d'analyses.

**Extraction des oxydes de Fe et de Mn** : La dissolution sélective des oxydes a été effectuée sur des échantillons broyés à 250  $\mu\text{m}$ . Les oxydes de Fe amorphes ont été extraits selon la méthode proposée par Tamm (1922). Cette méthode consiste en une extraction par une solution complexante et acide constituée d'acide oxalique (0,0866 mol L<sup>-1</sup>) et d'oxalate d'ammonium (0,1134 mol L<sup>-1</sup>) et tamponnée à pH 3. Une aliquote du sol a été mise en contact avec ce réactif et agitée pendant deux heures à 20°C et dans l'obscurité, à l'abri des rayons ultra-violettes réducteurs.

Les oxydes amorphes et fortement cristallins ont été extraits à l'aide de la méthode CBD (citrate-bicarbonate-dithionite) modifiée proposée par (Alves *et al.* 2011). Cette méthode consiste en une extraction par une solution constituée de tri-citrate de sodium comme complexant et de dithionite de sodium comme réducteur. 0,5 g de sol a été agité pendant une nuit à 20 °C avec 0,5 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 6 g de Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O, et 30 ml de H<sub>2</sub>O. Ensuite, 5 ml de MgSO<sub>4</sub> (0,050 M) sont ajoutés en tant que flocculant avant agitation de la suspension pendant

15 min. Finalement, les oxydes de manganèse ont été extraits avec du chlorhydrate d'hydroxylamine tamponné à pH = 2 par HNO<sub>3</sub>. 0,5 g de sol a été agité pendant 30 min à 20°C avec 25 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,10 M) et HNO<sub>3</sub> (0,010 M).

Les éléments métalliques (Al, Si, Fe, Mn) et les éléments en traces ont été dosés par ICP-AES sur les extraits filtrés obtenus à l'issue de toutes les extractions décrites précédemment.

**Diffraction des rayons X :** cette méthode qualitative permet l'identification des phases minérales cristallisées majeures. Elle donne une information massique globale sur l'échantillon. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance, muni d'une source au cobalt (Co K $\alpha$ 1  $\lambda$  = 1,789 Å). Les mesures sont effectuées entre 3 et 64° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0,035° et un pas de temps de 540 à 570 s sur une prise d'essai d'un gramme de sol finement broyé.

**Spectroscopie infrarouge :** La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une spectroscopie d'absorption permettant de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques des molécules présentes dans un matériau et donc ses fonctions chimiques. Les extraits secs ont été analysés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur un spectromètre infrarouge Bruker IFS 55 couplé à un microscope Multipurpose Bruker IR doté d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

**Microscopie électronique à transmission :** Des observations et analyses complémentaires des particules les plus fines ont été réalisées en MET-EDXS sur des déposes des échantillons obtenus après un fractionnement granulo-densimétrique. Une goutte de fraction 0 – 2  $\mu$ m a été déposée sur des films de carbone supportés par des grilles en Ni. Les observations, analyses et clichés de diffractions ont été réalisés au microscope électronique à transmission (Synergy 4 215 Quantax, Bruker) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (EDX).

### 7.2.3. Concentrations en métaux

Les métaux ont été extraits d'une manière sélective avec des extractants de force différentes.

**Concentrations totales :** Les teneurs totales en éléments majeurs (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) et en éléments en traces (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) ainsi que la perte au feu ont été analysés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (CNRS) pour les échantillons prélevés des parcelles à T0. Elles ont été déterminées après fusion au LiBO<sub>2</sub> et dissolution acide dans HNO<sub>3</sub>

des échantillons avec un ICP-OES IRIS Advantage ERS à torche radiale de Thermo pour les éléments majeurs et ICP-MS X7 de Thermo sans préconcentrations des Terres rares et actinides (U, Th) pour les éléments en traces (Carignan *et al.* 2001). Les teneurs en Ag, Li, B, Cl, F, Hg et Se ont été déterminées par dosage en ICP-OES ou par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) suite à une attaque acide ou une combustion pour l'Hg.

**Mise en solution des éléments pseudo-totaux par l'eau régale :** La mise en solution des éléments pseudo-totaux sur les échantillons de sols a été réalisée par une incubation de 0,5 g de sol avec 7 mL HNO<sub>3</sub> (69 %) et 21 mL HCl (37 %) pendant 16 heures. La solution est ensuite chauffée à 50°C pendant 30 min, puis à 120°C pendant 2 heures dans un bloc en graphite dont le chauffage est contrôlé à l'aide du système Digiprep® (SCP Science). Après ajustement du volume à 50 mL avec de l'eau déminéralisée, le mélange réactionnel est dosé par ICP-AES.

**Compartment échangeable :** il a été apprécié par la méthode d'extraction au trichlorure de cobaltihexammine décrite précédemment. Cette méthode ayant l'avantage de permettre de travailler au pH du sol (Ciesielski *et al.* 1997). Les concentrations en éléments majeurs et mineurs ont été dosées en ICP-AES pour chacun des échantillons.

**Extraction à l'acide diéthylène triamine pentacétique (DTPA) :** elle a été réalisée selon la norme NF X 31- 121. Les échantillons ont été mis en contact dans un rapport 1/2 (m/v) avec une solution à pH 7,3 de triéthanolamine à 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de chlorure de Ca à 0,01 mol L<sup>-1</sup> et de DTPA à 0,005 mol L<sup>-1</sup>. Les éléments en traces extraits (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) ont été dosés par ICP-AES.

### 7.3. Caractérisation des plantes

Afin de caractériser le fonctionnement des plantes et leur potentiel à accumuler les éléments métalliques, différents paramètres morfo-physiologiques ont été mesurés.

#### 7.3.1. Nettoyage des parties aérienne et racinaire

Les parties aériennes des plantes sont coupées au niveau du sol, lavées à l'eau du robinet puis rincées à l'eau distillée et séchées avec du papier absorbant. Après détermination du poids frais, les plantes ont été mises à l'étuve à 70°C durant 48 h pour des analyses ultérieures. Les racines sont nettoyées soigneusement à l'aide d'un pinceau dans de l'eau distillée afin de détacher les agrégats de sol restés sur les racines. Cette étape est nécessaire pour obtenir des racines

dépourvues de sol et sur lesquelles des mesures des teneurs en métaux et de l'architecture racinaire sont effectuées.

### 7.3.2. Paramètres morphologiques

**Biomasses et teneur en eau :** Les biomasses fraîche (MF) et sèche (MS) ont été déterminées par pesée avant et après passage à l'étuve à 70°C pendant 48 h. La teneur en eau relative (% MS) est calculée telle que :  $\frac{MF-MS}{MS} \times 100$ .

**Morphologie racinaire :** La morphologie du système racinaire d'une plante peut être caractérisée par la quantification de la surface racinaire, la longueur racinaire totale et le diamètre racinaire moyen. Ces paramètres sont mesurés par analyse d'image par le logiciel WinRHIZO (V. 2005c, Regent Instruments) après avoir scanné à plat les racines fraîches sur un scanner Epson 10000 XL. Les mesures sont réalisées après avoir calibré le logiciel grâce à l'image d'un objet de dimension connue prise dans la même résolution d'image que l'échantillon.

### 7.3.3. Teneur en chlorophylle

Des échantillons frais de feuilles ont été coupés en carrés de 1 cm<sup>2</sup>. L'extraction de la chlorophylle s'effectue pendant 24 heures à l'obscurité et à 22°C par l'intermédiaire de 5 mL d'acétone (80%). L'absorbance est mesurée à 663 nm et à 645 nm à l'aide d'un spectrophotomètre, la chlorophylle totale est calculée selon l'équation d'Arnon (1949) : Chlorophylle totale (µg ml<sup>-1</sup>) = 20,2 (A<sub>645</sub>) + 8,02 (A<sub>663</sub>).

### 7.3.4. Concentrations en éléments

Mise en solution des éléments dans les tissus végétaux : Le matériel végétal récolté a été séché à l'étuve durant 24 h à 70°C puis broyé finement à l'aide d'un mortier en agate. La minéralisation a été effectuée à l'aide des tubes et bloc chauffant thermostaté Digiprep® (SCP Science) par attaque successive avec (1) HNO<sub>3</sub> à 65 % suivi de (2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 %. Les extraits ont été ensuite filtrés à 0,45 µm et le volume du filtrat ajusté à 25 mL avec de l'eau déminéralisée. Les éléments métalliques dans les extraits des tissus végétaux ont été dosés par ICP-AES.

## 7.4. Analyses microbiologiques

L'analyse de la communauté microbienne des Technosols représente un bio-indicateur du bon fonctionnement du sol ainsi qu'un indicateur des cycles géochimiques des éléments nutritifs principaux. Les protocoles suivants ont été mis en œuvre afin de décrire la biomasse microbienne et ses activités.

**Dosage de la biomasse microbienne du sol:** La notion de biomasse microbienne recouvre l'ensemble des microorganismes du sol (bactéries, champignons...). La méthode utilisée pour le dosage de la biomasse microbienne présente dans le sol est celle de la fumigation-extraction (ISO 14240-2) qui permet de déterminer le carbone organique extractible suite à un traitement biocide, une fumigation du sol avec des vapeurs de chloroforme pendant 16 heures. Les vapeurs de chloroforme vont dissoudre les membranes des microorganismes du sol et entraîner la libération du contenu intracellulaire (carbone, azote et phosphore) dans le sol.

La fumigation a été réalisée sur des échantillons de sol de 10 g frais placés dans un incubateur en verre avec du chloroforme. La mise sous vide entraîne le dégagement des vapeurs de chloroforme. Après 16 heures de traitement, les vapeurs de chloroforme ont été éliminées par des mises sous vide successives. Parallèlement à cela, des échantillons témoins, c'est à dire non fumigés, ont été préparés (10 g frais). L'ensemble des échantillons (fumigés et témoins) subissent ensuite une extraction dans 40 ml d'une solution de  $K_2SO_4$  (0,5M) pendant 45 minutes dans un agitateur rotatif pour l'extraction de C et N alors que P est extrait par  $NaHCO_3$  (0,5 M). A l'issue de cette extraction, les échantillons sont filtrés sur un filtre Whatman 42 (filtre sans cendre) puis dilués au 1/10ème et stockés au congélateur à  $-20^\circ C$ . La détermination des quantités totales de carbone et d'azote extractibles présentes dans les échantillons de sol est effectuée par passage à l'analyseur TOC (Carbone Organique Total) et TN (Azote Total). Le phosphore est quant à lui quantifié par la méthode Olsen. Les résultats (en milligrammes de carbone, azote et phosphore par litre) obtenus à partir des échantillons non fumigés ont été retranchés de ceux des échantillons fumigés puis divisées pour le carbone, l'azote et le phosphore par les coefficients d'extractibilité respectifs de 0,45 ; 0,54 et 0,4.

**Quantification de la taille de la communauté microbienne :** L'ADN de chaque échantillon a été extrait du sol à l'aide d'un kit d'extraction d'ADN (PowerSoil® DNA Isolation Kit - MO BIO Laboratories). L'ADN est ensuite déposé sur gel d'agarose à 1 % afin d'évaluer leur qualité, et ensuite dosé à 260 nm à l'aide d'un SmartSpec Plus Spectrophotometer (Bio-Rad). L'abondance des bactéries et des champignons a été déterminé par PCR quantitative.

Le principe de la PCR quantitative se base sur l'incorporation à chaque cycle d'amplification d'un fluorochrome (SYBR green) entre deux brins d'ADN néo-synthétisés. Cette incorporation conduit à l'émission d'une fluorescence qui sera proportionnelle aux nombres de brins d'ADN synthétisés au sein d'un échantillon. Le nombre de cycles d'amplification minimum pour que la fluorescence augmente linéairement dans un échantillon est alors déterminée et correspond à une valeur seuil appelée « Cycle Threshold » (CT). A partir d'une gamme étalon contenant des nombres connus de copies d'ADN, il est possible de convertir le CT des échantillons en une unité choisie. La PCR quantitative est réalisée afin d'estimer la taille de la communauté bactérienne (amorces ciblant une portion de l'ADNr 16S) et fongique (amorces ciblant une portion de l'ADNr18S) totale du sol. La PCR quantitative est réalisée sur une plaque 96 puits. Sur chaque plaque est déposée une gamme étalon. Les échantillons et les points de gamme sont déposés en triplicats. Le mélange réactionnel est décrit dans le Tableau 1.

**Tableau 1: Mélange réactionnel d'extraction d'ADN**

Réactif	Concentration initiale	Concentration finale
Amorce F	10 $\mu$ M	1 $\mu$ M
Amorce R	10 $\mu$ M	1 $\mu$ M
T4GP32	5 $\mu$ g	250 ng
SYBR Green	2X	1X
ADN	5 ng/ $\mu$ L	10 ng

**Dosage des activités enzymatiques :** Cinq dosages d'activités enzymatiques ont été réalisés afin d'appréhender une des composantes de la qualité biologique du sol. Une masse de sol déterminée est insérée dans un tube en plastique dans lequel les réactifs propres à chaque dosage sont ajoutés. Après une période d'incubation, une filtration est réalisée afin de s'affranchir du sol, puis la densité optique est mesurée. L'activité enzymatique est déduite d'une courbe étalon propre à chaque enzyme. Plus précisément, quatre dosages d'activités enzymatiques sont réalisés afin d'appréhender l'activité microbienne liée aux grands cycles biogéochimiques que sont celui du carbone, de l'azote et du phosphore. Un cinquième dosage a été effectué, mais celui-ci a pour but de caractériser une activité enzymatique plus générale dans le sol (hydrolyse du diacétate de fluorescéine). Afin de s'affranchir de la couleur du sol qui pourrait influencer la mesure de densité optique, chaque dosage de sol est accompagné d'un blanc dans lequel le substrat de l'enzyme dosée est mis après incubation et juste avant arrêt de la réaction.

- **$\beta$ -Glucosidase** : Cette enzyme est liée au cycle du carbone. Elle fournit des sources importantes de carbone et d'énergie pour la croissance des microorganismes du sol en hydrolysant des polymères, comme le cellobiose et le maltose, existant dans les résidus végétaux. Elle permet de transformer la cellulose en glucose. Ce dosage a été effectué selon la méthode de (Tabatabai 1982). Le principe de ce dosage est de déterminer la quantité de p-nitrophénol libérée par l'enzyme après une incubation du sol pendant une heure à 37 °C en présence du substrat le p-nitrophényl- $\beta$ -D-Glucoside. Un g de sol frais a été mis en présence de 0,25 mL de toluène, 4 mL de tampon Modified Universal Buffer (MUB) à pH 6 et 1 mL de p-nitrophényl- $\beta$ -D-glucoside (25 mM). Une heure d'incubation à 37°C est ensuite requise. La réaction enzymatique est ensuite arrêtée par ajout de 1 mL de CaCl<sub>2</sub> (0,5 M) et de 4 mL de tampon Tris (0,1 M et pH 12). Après, le contenu des tubes est filtré à travers des filtres Whatman 2v. Finalement, la densité optique est mesurée à 400 nm au spectrophotomètre. Pour la réalisation des blancs, le substrat (p-nitrophényl- $\beta$ -D-glucoside) a été ajouté immédiatement après l'incubation et avant de bloquer la réaction.
  
- **Uréase** : L'uréase est un régulateur central du cycle de l'azote. Cette enzyme est responsable de l'hydrolyse de l'urée en dioxyde de carbone et en ammoniac. Comme pour la  $\beta$ -glucosidase, le dosage est réalisé selon une méthode colorimétrique. Cette fois-ci, c'est l'ammonium NH<sub>4</sub> qui est mesuré par spectrométrie, ce qui permet d'en déduire l'activité d'uréase.  
 2,5 g de sol frais sont mis en présence de 1,25 mL d'urée et de 10 mL de tampon borate. Chaque tube est incubé pendant 2 heures à 37°C. Ensuite, 1,25 mL d'eau distillée et 15 mL de KCl 1 M, HCl 1 M sont ajoutés. Une mise à l'agitation pendant 30 minutes est ensuite requise avant de filtrer les suspensions sur des filtres exempts d'azote. Chaque filtrat est recueilli pour déterminer la concentration en ammonium. Concernant la réalisation des blancs, 1,25 mL d'eau distillée remplacent l'urée avant l'incubation. Ce n'est qu'après incubation et avant l'ajout de KCl 1 M, HCl 1M, que les 1,25 mL d'urée sont ajoutés.  
 Un mL de chaque filtrat est prélevé puis dilué en ajoutant 9 mL d'eau distillée, 5 mL d'un mélange 1/1/1 de salicylate de sodium, de NaOH 0,5M et d'eau distillée. La solution de salicylate de sodium est préparée en dissolvant 17 g de salicylate de sodium et 120 mg de nitroprusside de sodium dans de l'eau distillée et en complétant jusqu'à 100 ml. Deux mL de dichloroisocyanide de sodium sont également ajoutés. Enfin, chaque tube est agité vigoureusement puis laissé 30 minutes à température ambiante avant de mesurer la densité optique à 690 nm.

- **Phosphatase acide et alcaline** : Le terme phosphomonoestérase est un terme générique qui regroupe les enzymes capables de catalyser l'hydrolyse des esters d'acide phosphorique. Deux types peuvent être dosés dans les sols, les phosphatases alcalines (pH optimum de 9-10 unités) et les phosphatases acides (pH optimum de 5 unités). Les phosphatases sont des enzymes appartenant au cycle du phosphore. Elles catalysent l'hydrolyse d'esters liant les atomes de phosphore aux atomes de carbone dans les groupements phosphates organiques du sol. Par exemple, la phosphomonoestérase catalyse l'hydrolyse de phosphomonesters organiques alors que la phosphodiesterase catalyse l'hydrolyse de phosphodiesters organiques.

Un g de sol frais est mis en présence de 4 mL de tampon MUB, de 0,25 mL toluène et de 1 mL de p-nitrophényl phosphate (115 mM). Le MUB à pH 6 a été utilisé pour la phosphatase acide et celle de pH 11 pour la phosphatase alcaline. Les tubes sont ensuite agités vigoureusement puis mis à incuber pendant 1 heure à 37°C. Après l'incubation, 1 mL de CaCl<sub>2</sub> (0,5 M) et 4 mL de NaOH (5 M) sont ajoutés pour bloquer la réaction enzymatique et révéler la couleur du chromophore jaune : le p-nitrophényl. En ce qui concerne les blancs, le p-nitrophényl phosphate est ajouté après incubation à la suite de l'ajout du CaCl<sub>2</sub> et du NaOH. Le contenu de chaque tube a été filtré sur du papier Whatman 4 puis la densité optique est mesurée à 400 nm.

- **Acétate de fluorescéine** : l'hydrolyse enzymatique de l'acétate de fluorescéine (FDA) a été suggérée comme une possible méthode enzymatique pour mesurer l'activité globale microbienne des sols. Des enzymes telles que la lipase, la protéase, estérase sont capables de catalyser l'hydrolyse de la FDA. Ces enzymes sont ubiquistes dans les sols. Ainsi, ce composé n'est pas une enzyme proprement dite, mais un composé relativement non-polaire qui est hydrolysé par de nombreuses enzymes microbiennes (protéases, lipases, estérases) en fluorescéine. Ce composé présente une couleur jaune très marquée, ce qui permet de réaliser un dosage colorimétrique par spectrophotomètre. La fluorescéine reflète donc l'activité enzymatique globale du sol, ce qui fait de l'hydrolyse du FDA, un indice global de la qualité des sols.

Le dosage consiste en la mise en présence de 2 g de sol frais avec 15 mL de tampon PBS ajusté à 7,6. Puis, 0,2 mL de solution FDA (0.1%) est ajouté. Les tubes sont ensuite agités pendant 1h45, puis 20 mL d'un mélange 1/1 d'acétone/eau distillée sont ajoutés. En ce qui concerne les blancs, la solution de FDA est remplacée par de l'eau distillée. Le contenu de



chaque tube est ensuite filtré sur du papier Whatman 4. La densité optique est par suite mesurée à 490 nm.

- **Réalisation des gammes d'étalonnage** : Pour chacun des dosages, une gamme d'étalonnage est réalisée afin de calculer les concentrations en produit de réaction (p-nitrophénol pour la  $\beta$ -glucosidase et la phosphatase, l'ammonium pour l'uréase et la fluoresceine pour le FDA) puis d'en déduire les activités enzymatiques respectives.

### **7.5. Analyses statistiques**

Les analyses statistiques des données expérimentales ont été effectuées à l'aide du logiciel XLSTAT (Addinsoft TM). Si nécessaire, une transformation logarithmique a été effectuée afin de répondre aux critères de normalité des variables et d'homogénéité de la variance résiduelle. Les comparaisons à un seul niveau ont été réalisées par une analyse de variance de type ANOVA ( $\alpha = 5\%$ ) dans le cas où l'égalité des variances par test de Bartlett ( $\alpha = 5\%$ ) et la normalité des résidus par test de Shapiro-Wilk ( $\alpha = 5\%$ ) étaient vérifiées. Les comparaisons multiples ont été effectuées à l'aide de test Tukey (HSD) ( $\alpha = 5\%$ ). Les corrélations entre les différents paramètres mesurés ont été évaluées selon le test de Pearson. Certaines données ont fait l'objet d'une analyse en composantes principales (ACP) (Pearson,  $\alpha = 5\%$ ).

**CHAPITRE 3 - CONSTRUCTING  
TECHNOSOLS FROM DERELICT LAND  
AND INDUSTRIAL BY-PRODUCTS FOR  
METAL AGROMINING AND NON-FOOD  
PLANT BIOMASS PRODUCTION**

## **Chapitre 3 - Constructing Technosols from derelict land and industrial by-products for metal agromining and non-food plant biomass production**

*Article soumis dans Journal of Soils and Sediments*

Ali Kanso, Catherine Sirguy, Françoise Watteau, Geoffroy Séré, Jean Louis Morel, Ahmad Kobaissi, Antoine El-Samrani and Guillaume Echevarria

### **1. Introduction**

The management and disposal of derelict lands and industrial by-products represent a big challenge due to their high content of trace elements, toxic dioxins and others dangerous substances, which consequently limits their reuse and recovery. Until now, there were no reliable and effective techniques to clean-up such volumes contaminated by persistent pollutants. Simultaneously, in the context of the increasing scarcity of natural resources, the secondary mine, which aims at recycling metals in urban environments, will enable such wastes to become a new resource as a basis for the development of a circular economy. Furthermore, the development of pedological engineering demonstrated the feasibility to construct a Technosol exclusively with wastes for various applications such as the greening of cities or the revegetation of brownfields. One way of valorization of contaminated degraded sites and industrial by-products is the development of a production sector of non-food plant biomass. Such development is now conducted in the framework of the LORVER project ([www.lorver.org](http://www.lorver.org)) which main challenge is to develop an ecosystemic service chains leading to sustainable redevelopment of brownfields while allowing industrial use crop productions and its promotion. Some treated excavated industrial soil materials and mineral industrial sludges highly contaminated with trace elements, produced in Lorraine Region (east of France) and that could be used for soil construction, have been chosen to fill *in situ* micro-plots. In the present study, we aimed (i) to characterize the fertility of Technosols constructed from several materials, notably abandoned and toxic by-products, and designed to fulfill vegetation support, (ii) to identify the mechanisms that govern metal geochemistry and availability in the constructed Technosols through the characterization of the mineral phases and finally, (iii) to

evaluate the potential of these constructed Technosols as further support for agromining/industrial crop production.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Origin and properties of parent materials**

Different parent materials were considered on the basis of either their regulatory status (*i.e.* waste), their potential capacity to favor or to enhance vegetation development or their contribution as source for trace elements of interest. The selected materials were chosen according to preliminary laboratory tests. Some homogenized samples representative of each material were characterized according to standardized methods described in the section “soil sampling and analysis”. The first three materials used for the formulation of Technosols originated from the Lorraine Region (France) and were supplied by SITA FD (<http://www.sita.fr>; Jeandelaincourt, France). A Biocentre<sup>®</sup> treated soil (BT), referenced in the European Waste List (EWL) as *solid wastes from soil remediation containing dangerous substances* was used as the main substrate. This material consisted in a soil formerly contaminated by various industrial activities generating organic contamination (*e.g.* coking, fuel distribution, oil refinery) and treated according to a biopile remediation technology. The analysis of pollutants revealed low trace metals contamination levels without any organic contamination (Tableau 2).

**Tableau 2: Total and available metal concentrations and total PAHs concentration (sum of 16 USEPA) in both raw materials (a) and constructed Technosols (b). Results are given as mean values. For a given parameter, different letters indicate statistically significant differences between the treatments at the 5% level (one-way ANOVA; N=4). LQ – quantification limit; na – not analysed; S1, S2 – Industrial sludges; BT – Biocenter treated soil; BTS = BT + S1 + S2; BTSB = BTS + Biochar**

Parameters	Units	Biochar <sup>(a)</sup>	S1 <sup>(a)</sup>	S2 <sup>(a)</sup>	BT <sup>(a, b)</sup>	BTS <sup>(b)</sup>	BTSB <sup>(b)</sup>
<i>Total concentrations: Major elements</i>							
Al	g kg <sup>-1</sup>	na	34.4	11.4	58.6 a	52.1 b	43.1 c
Ca	g kg <sup>-1</sup>	48.3	215	4.22	65.0 c	70.6 b	74.2 a
Fe	g kg <sup>-1</sup>	1.58	8.52	180	32.6 b	59.7 a	60.5 a
K	g kg <sup>-1</sup>	9.88	4.69	0.40	20.6 a	15.8 b	12.5 c
Mg	g kg <sup>-1</sup>	3.50	12.0	6.65	10.1 a	10.1 a	9.29 b
Mn	g kg <sup>-1</sup>	0.25	1.22	2.03	0.88 b	1.36 a	1.33 a
Na	g kg <sup>-1</sup>	0.52	11.3	12.7	6.05 c	6.62 b	7.42 a
Si	g kg <sup>-1</sup>	16.9	58.4	221	253 a	213 b	169 c
<i>Total concentrations: Trace elements</i>							
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	0.20	284	1.02	5.1 c	50.8 b	66.2 a
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	35.0	1245	39.5	58.2 b	244 a	286 a
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	3.00	5108	5.40	149 c	813 b	1122 a
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	120	23630	230	426 c	2935 b	4013 a
<i>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>-Exchangeable cations</i>							
Ca	mg kg <sup>-1</sup>	2.70	678	31.1	2087 c	5542 b	10790 a
K	mg kg <sup>-1</sup>	301	124	1.41	174 b	227 b	611 a
Mg	mg kg <sup>-1</sup>	3.04	0.19	22.6	106 c	176 b	387 a
Na	mg kg <sup>-1</sup>	3.75	597	14.8	166 c	624 b	1775 a
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	LQ	LQ	LQ	LQ c	0.18 b	0.65 a
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	LQ	LQ	21.8	LQ a	LQ a	LQ a
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	LQ	LQ	59.7	LQ a	LQ a	LQ a
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	LQ	0.32	6.53	LQ c	0.49 b	2.42 a
<i>DTPA-Extractable metals</i>							
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	0.00	0.94	0.48	0.26 c	3.54 b	6.02 a
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	3.64	3.32	3.50	3.41 c	11.5 b	14.7 a
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	0.06	48.7	24.5	8.70 c	49.5 b	59.5 a
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	0.47	13.3	6.94	17.3 c	178 b	250 a
<i>Total PAHs</i>	mg kg <sup>-1</sup>	na	na	na	5.86	na	na

In order to increase the Technosols metal content for “bio-metals” recovery, a mineral industrial sludge (S1) was used. It’s consisted of an alkaline sludge (pH 10.2) referenced in the EWL as “wastes marked as hazardous, partly stabilized” (CED 19 03 04\*). This sludge comes from a flue gas washing process and is highly concentrated in Cd (284 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (5108 mg kg<sup>-1</sup>) and Zn (23630 mg kg<sup>-1</sup>) with however very low available trace metal pools (Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>-exchangeable and DTPA-extractable metals; Tableau 3). Thus, despite the high levels in toxic trace elements, their availability was assumed to be compatible with both non-accumulating and hyperaccumulating plant cultivation. S2 consisted of an acid sludge (pH 1.45) referenced in the EWL as “wastes containing other heavy metals”. This sludge comes from a ferric

chloride acid production process (CED 06 04 05\*) and was used in complement to S1 in order to obtain an optimal pH of the constructed Technosols, *i.e.* suitable for plant installation and growth. Beside metals content, both sludges presented very high levels of electrical conductivity levels (16.9 and 47.6 mS cm<sup>-1</sup> for S1 and S2 respectively). They were also characterized by low available nutrient contents as shown by the low P<sub>Olsen</sub> (< 0.1 g kg<sup>-1</sup>), nitrogen (< LQ) and organic carbon concentrations (< 19.8 g kg<sup>-1</sup>) and the very low CEC (< 2.1 cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) (Tableau 3). The texture of S1 and S2 was respectively dominated by sand (50.2%) and silt (100%) fractions.

**Tableau 3: Agronomic properties of the raw materials (a) and the constructed Technosols (b). Results are given as mean values. For a given parameter, different letters indicate statistically significant differences between the treatments at the 5% level (one-way ANOVA; N=4).**

LQ – quantification limit; na – not analysed; nd – not determined; sat – base-cation saturated complex; BT – Biocenter treated soil; BTS = BT + *sludges*; BTSB = BTS + Biochar

Parameters	Units	Biochar <sup>(a)</sup>	S1 <sup>(a)</sup>	S2 <sup>(a)</sup>	BT <sup>(a, b)</sup>	BTS <sup>(b)</sup>	BTSB <sup>(b)</sup>
<i>Granulometric fractions</i>							
Clay (0–2 µm)	%	-	5.70	0.00	14.4 a	15.1 a	15.1 a
Fine silt (2-20 µm)	%	-	6.40	0.00	10.3 a	12.9 b	13.9 c
Coarse silt (20-50 µm)	%	-	37.6	100	13.6 a	15.8 b	25.5 c
Fine sand (50-200 µm)	%	-	19.4	0.00	13.2 b	13.0 b	9.10 a
Coarse sand (200-2000 µm)	%	-	30.8	0.00	48.5 c	43.3 b	36.4 a
<i>Nutrient content</i>							
Total N	%	0.72	LQ	LQ	0.10 a	0.09 a	0.13 b
Total C	%	70.8	4.32	0.15	3.21 a	3.83 b	8.39 b
Total S	%	LQ	1.90	LQ	0.20 a	0.35 a	0.40 b
Organic C	%	-	1.98	1.32	1.54 a	2.18 a	6.94 b
C/N		-	98.8	65.9	15.7 a	25.3 b	56.2 c
Available P (Olsen)	mg kg <sup>-1</sup>	50.2	96.9	0.83	236 b	185 a	165 a
<i>Acido-basic status</i>							
pH		9.92	10.2	1.45	8.08 c	7.84 b	7.65 a
CaCO <sub>3</sub>	%	4.51	21.8	0	9.80 a	10.1 b	11.9 b
Effective CEC	cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	2.68	2.10	LQ	8.80 b	9.03 b	8.03 a
Saturation		sat	sat	nd	sat	sat	sat
<i>Water status</i>							
Field capacity	%	na	na	na	12.7 a	18.7 b	28.0 c
Permanent wilting point	%	na	na	na	8.20 a	12.6 b	15.7 c
Available water storage capacity	%	na	na	na	4.56 a	6.06 a	12.3 b
<i>Salt content</i>							
Electric conductivity	mS cm <sup>-1</sup>	1.99	16.9	47.6	0.45 a	3.57 b	8.57 c

The last material used was a biochar issued from wood pyrolysis (50% softwood and 50% hardwood) at 650°C max with Pyreg method (Maschinenring; <http://maschinenring.ch>) and was

supplied by Swiss Biochar. It was used in the formulation for its potential benefic effect on soil fertility and plant growth due to high total C content (70.8%) and high total concentrations of potassium and calcium (Tableau 2 and Tableau 3).

## 2.2. Experimental design and Technosols formulation

An *in situ* field experiment (225 m<sup>2</sup>) was set-up on the site of SITA FD, a hazardous waste storage facility, in June 2013. The experimental plots (6 x 6 m<sup>2</sup> in surface and 2 m in deep) were installed on the ground and individually equipped with an individual drainage system used to collect leachates. The profile of the three different constructed Technosols was constituted of a 0.3 m thick bottom drainage layer of gravel topped by a 1.3 m intermediate layer of BT beneath a 0.5 m thick top layer following three formulations: i) BT (100%), ii) BTS: BT artificially contaminated in trace elements by additions of industrial sludges (95% BT, 2% S1 and 3% S2) and iii) BTSB: BTS amended with biochar (92% BT, 2% S1, 3% S2 and 3% Biochar) (Figure 9). The various mixtures were carefully prepared with cement mixer based on dry weight percentage.

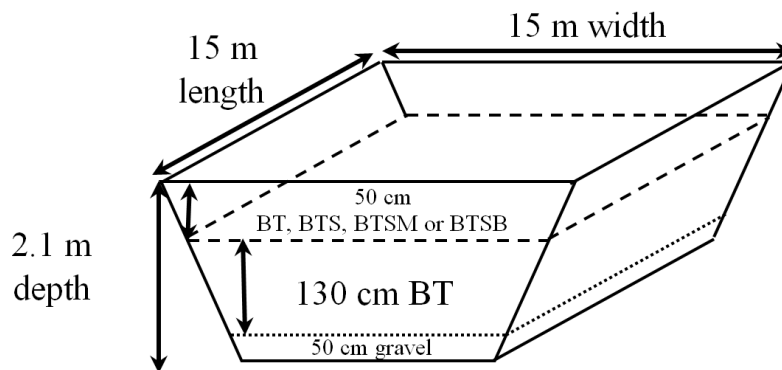


Figure 9: soil profile

Each plot was divided into four sub-plots that will be cultivated with four different plant species selected on the basis of a preliminary study: (i) poplar (*Populus* sp.) for its biomass potential production used to recover energy, hemp (*Cannabis sativa* L.) and nettle (*Urtica* sp.) for industrial use as textile fibers and, *Noccaea caerulescens* for agromining metals (Figure 10).

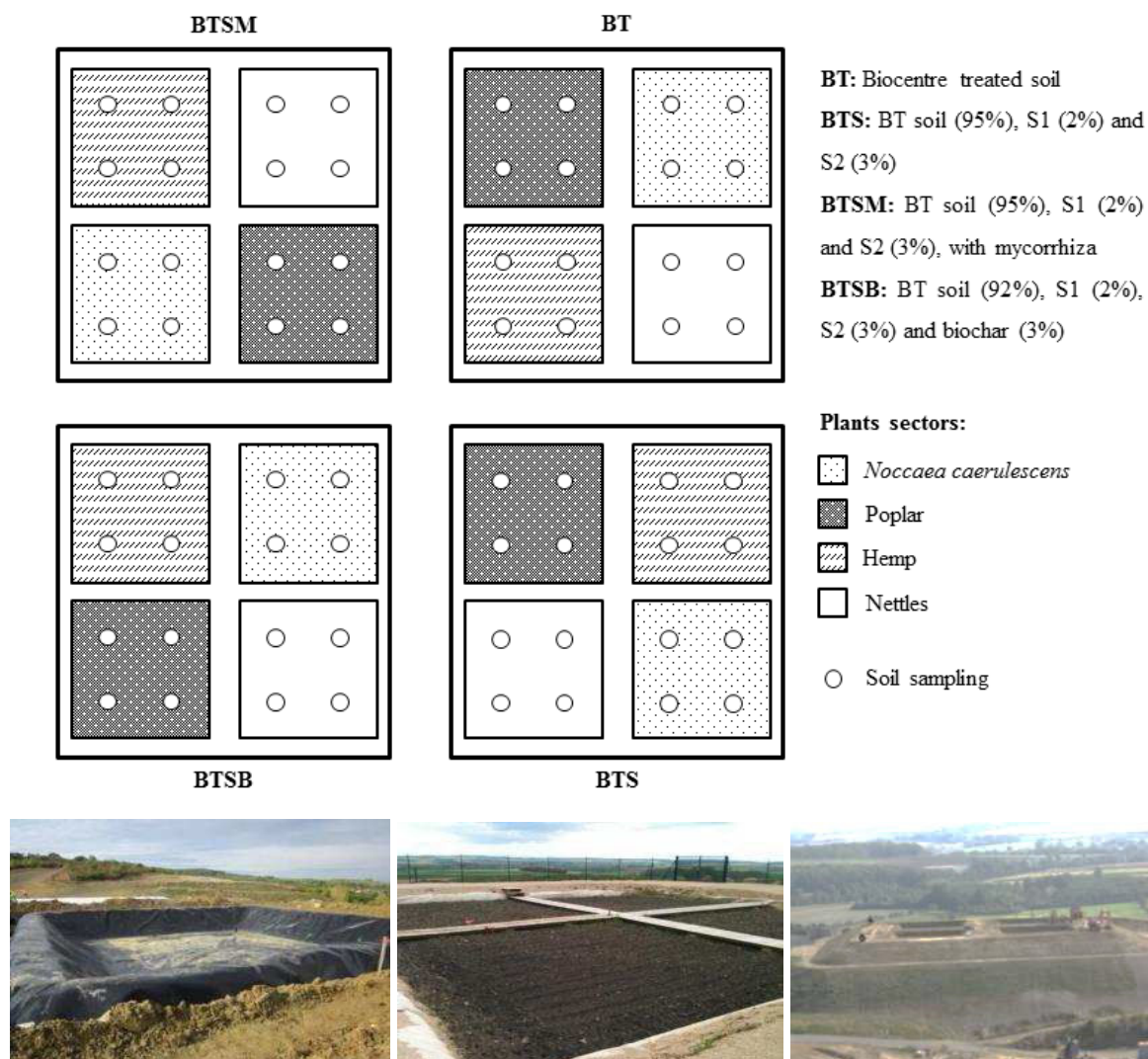


Figure 10: Experimental plots

### 2.3. Soil sampling and analysis

Soil samples were collected one month after plot installation, which was considered to be T0. Four sub-samples per sub-plot were collected with a hand auger and mixed to obtain one mean sample per sub-plot. Analysis of all subsamples gives an estimate of the soil heterogeneity and showed that this procedure guaranteed a representative sample of the sub-plot.

Both parent materials and soil samples were characterized for their agronomic and mineralogical properties. Moreover, The total and available ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -exchangeable and DTPA-extractable) metals content of parent materials and soil samples was analyzed. All the methods of analysis used in this work are described in the section “*Caractérisation physico-chimiques des matériaux et des terres*”.

### 2.4. Statistical analyses



Statistical analyses were performed using XLSTAT software (Addinsoft TM). When necessary, data were log-transformed before analysis in order to improve normality and variance homogeneity of residues. Variance analyses were performed by a one-way ANOVA with fixed effect (type I F statistics). Post hoc tests were performed using the Tukey's (HSD) method at the 5% level. Correlations between different measured parameters were assessed according to the Pearson's test.

### 3. Results

#### 3.1. Technosols fertility

The BT soil was characterized by poor agronomic properties (Tableau 3) as shown by its alkaline pH (8.08), low CEC ( $8.8 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ ), low nutrient content (organic C: 1.54%; total N: 0.10%) and AWS (4.56%). Considering the soil nutrient content, only phosphorus was high enough for plant cultivation ( $P_{\text{Olsen}}$ :  $236 \text{ mg kg}^{-1}$ ). EC value was less than  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  indicating negligible salinity effects according to (Hide 1954).

With more than 60% of sand and 14% of clay, BT could be characterized as a sandy loam soil. Only the clay content remained constant when amendments were supplied. Regarding the other fractions, sludge additions in BTS led to a significant increase of silt fraction by 4.6 % and a decrease of coarse sand fraction by 5.5 %. Similarly, a significant increase in coarse silt by 15.5% was observed with both sludge and biochar amendments (BTBSB) to the detriment of sand content which was significantly lower than BT by 16.2%.

Considering water retention, BT had a low field capacity ( $f_c = 12.7\%$ ) and permanent wilting point ( $w_p = 8.2\%$ ). Sludge additions increased significantly both parameters, which reached 18.7% and 12.6% respectively on BTS Technosol. The additional supply of biochar, in BTBSB, increased  $f_c$  up to 28%. A similar trend was observed for  $w_p$ . Consequently a very strong increase of available water storage in the surface horizon was observed in both BTS and BTBSB to reach respectively 6.1% and 12.3%.

The pH decreased significantly by 0.24 units after sludge additions. Furthermore, an additional decrease of 0.19 pH unit was observed after biochar addition in BTBSB treatment. Like pH, the CEC decreased also significantly in BTBSB to reach  $8.03 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ . Inversely, EC increased significantly from  $0.45 \text{ mS cm}^{-1}$  in BT to  $3.57 \text{ mS cm}^{-1}$  in BTS and  $8.57 \text{ mS cm}^{-1}$  in BTBSB. This increase in soil EC appeared to be positively correlated with the potassium ( $r = 0.91$ ,  $p < 0.0001$ ) and sulfur ( $r = 0.86$ ,  $p = 0.000$ ) contents (Tableau S1).

Sludge amendments lead to a significant decrease of available phosphorus ( $P_{\text{olsen}}$ ) by 21.7% and to a significant increase of sulfur content by 75% in BTS soils. There was no significant effect of sludge amendments (BTS), either on CEC or on total nitrogen and organic carbon content whilst C/N ratio increased significantly from 15.7 in BT to 25.3 in BTS. Biochar addition also increased the C/N ratio which reached 56.2 in BTBS despite the slight but significant increase in total nitrogen. Furthermore, biochar increased significantly both total and organic carbon contents.

### **3.2. Metal content and availability**

The results for BT show a low level of Cd and Zn contamination, equal to 5.10 and 426 mg kg<sup>-1</sup> respectively, and a very low content of total PAHs (5.86 mg kg<sup>-1</sup> for the 16 USEPA PAHs) (Tableau 2). The total concentration of Mn and Fe significantly increased by 55 and 83% respectively in both BTS and BTBS Technosols in relation with sludge additions only as no supplementary effect of biochar was observed. In the same way, the total Ca and Na contents increased significantly by 9% in BTS Technosol with however a significant supplementary increase with biochar addition by 5% and 12% respectively in BTBS Technosol. Cd, Cu, Pb and Zn concentration was respectively raised by a factor of 10, 4, 5 and 7 in BTS Technosol after sludge amendments. In BTBS, a supplementary significant increase was observed (between 20% and 40% depending on the element) although the analysis of biochar did not show any substantial content of trace elements (Tableau 2). Therefore, BTS and BTBS Technosols were contaminated with a panel of trace metals, especially Cd and Zn which presented very high concentrations.

The  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -exchangeable elements concentration increased significantly in BTS and BTBS Technosols (Tableau 2). The main exchangeable cation is  $\text{Ca}^{2+}$  followed by  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ . Relatively to the total content, the exchangeable fraction represented 3-15% for Ca, 2.7-24% for Na, and 0.8-5% for Mg and K. Most trace metals were not detected as exchangeable. For Cd and Zn, which were detected, exchangeable pools represented less than 1% of total content. The exchangeable complex was supersaturated by Ca, especially in BTS and BTBS Technosols.

The DTPA-extractable trace element pool was higher than the  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -exchangeable pool and reached up to 3-10% of the total element content. The concentrations of DTPA-extractable trace metals increased more than 3 times in both BTS and BTBS Technosols after both sludges and biochar amendments (Tableau 2).

### 3.3. Mineral oxide phases

In order to better understand the trace element bioavailability and speciation in the Technosols, complementary single selective extractions were carried out to provide quantitative estimation on Al, Si, Fe and Mn bearing phases and their association with trace metals (Figure 11).

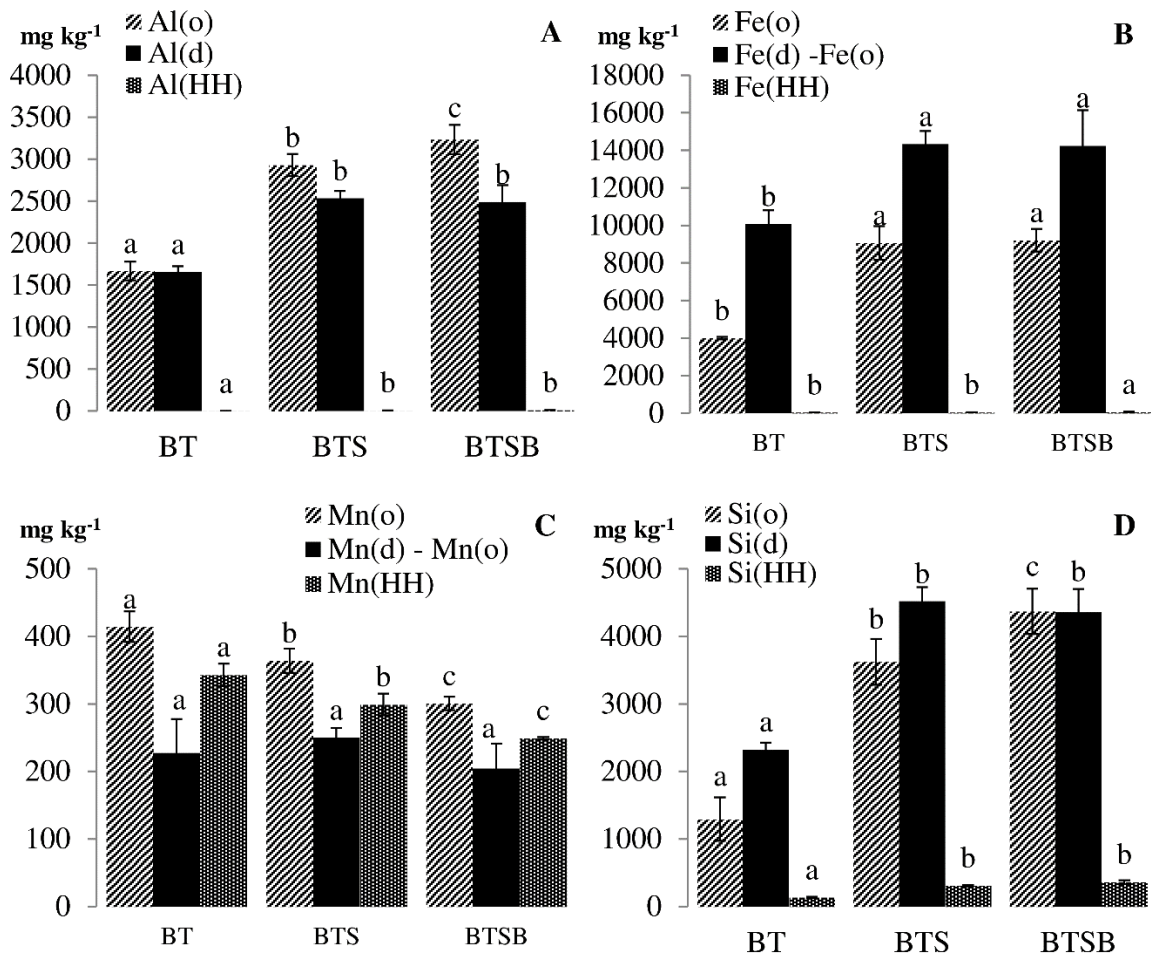


Figure 11: Selective extraction of Al, Fe, Mn and Si for the different Technosols. M(HH) – Metal (M) associated with hydrous Mn oxides (hydroxylamine extract); M(o) – Metal bound to amorphous Fe oxides (acid oxalic extract); M(d)-M(o) – Metal in crystallised Fe oxides (M(d) = citrate-dithionite extract). For a given parameter, different letters indicate statistically significant differences between the treatments at the 5% level (one-way ANOVA; n=4). BT = Biocenter treated soil; BTS = BT + sludges; BTSB = BTS + Biochar.

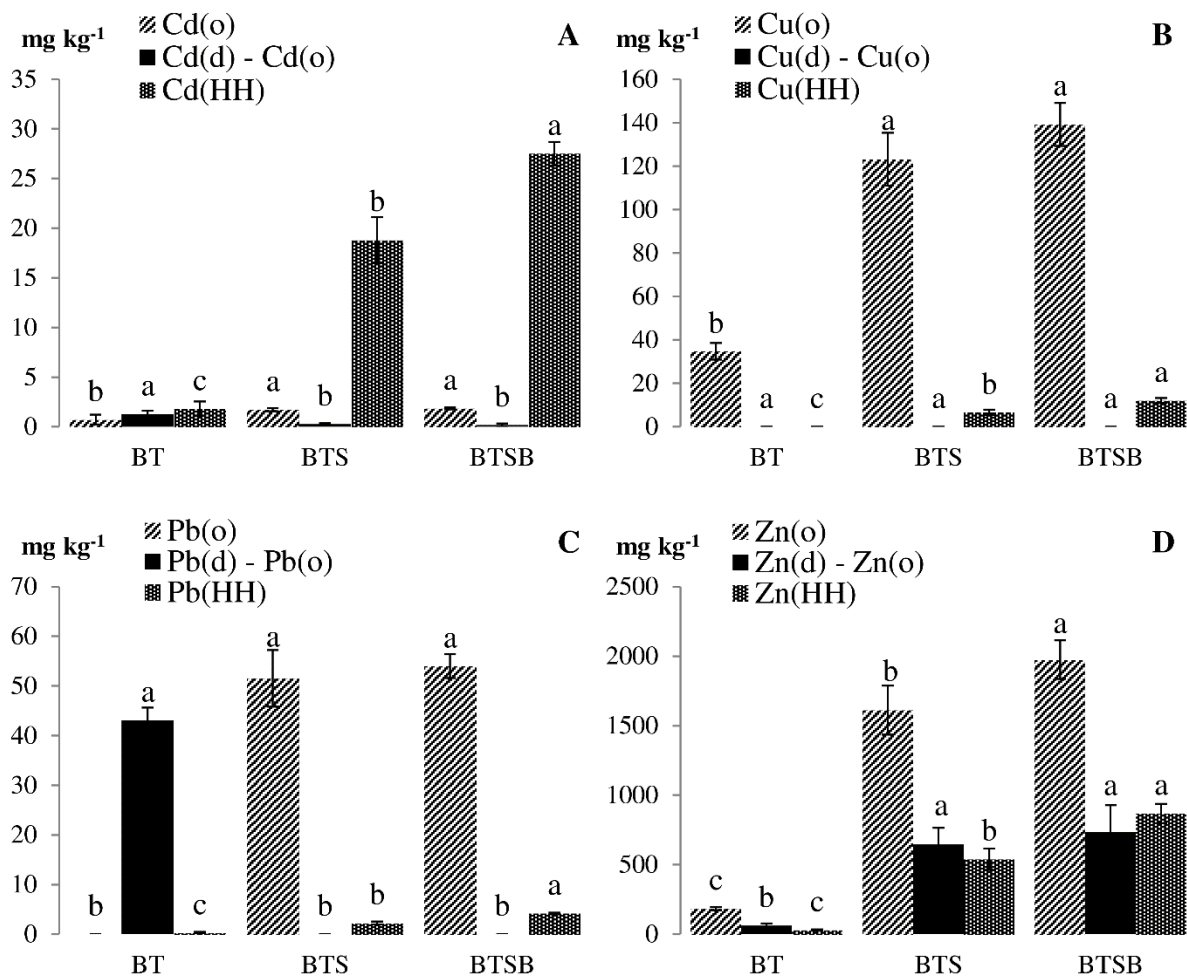
Both oxalate-extractable Si ( $Si_o$ ) and Al ( $Al_o$ ) were measured to estimate amorphous aluminosilicate contents (allophane phases). The amendment of Technosols with the industrial sludges significantly increased both  $Al_o$  and  $Si_o$  amounts by more than 75% with a significant supplementary effect of biochar in BTSB. Additionally, the amounts of dithionite–citrate–bicarbonate (DCB) extractable Al ( $Al_d$ ) and Si ( $Si_d$ ) were also significantly increased by more than 50% after sludge additions but without any supplementary biochar effect. In the three constructed Technosols,  $Al_d$  content was lower than  $Al_o$  (Figure 11 A). On the contrary,  $Si_d$  content was higher than  $Si_o$  in BT and BTS whereas they were equal in BTSB (Figure 11 D).

Regarding iron, the amorphous and poorly crystallized oxide, free iron and well crystallized oxide fractions were respectively estimated as the oxalate-extractable  $Fe_o$ , DCB-extractable  $Fe_d$  and the difference between  $Fe_d$  and  $Fe_o$  (Figure 11 B). The iron fraction remaining in silicate phases was estimated as following:  $Fe_{Silicate} = Fe_{Total} - (Fe_d + Fe_{HH})$  where  $Fe_{HH}$  is iron extracted by hydroxylamine hydrochloride. In Technosols, both  $Fe_o$  and  $Fe_d$  increased significantly with sludge amendments by more than 65%, without any effect of biochar addition (Figure 11 B). The major form of Fe present in the three Technosols was that included in silicate phases; it represented more than 50% of the total Fe. Free Fe was mainly dominated with well-crystallized oxides ( $Fe_d - Fe_o$ ) as shown by  $Fe_o/Fe_d$  ratio lower than 0.5. This fraction represented respectively 31%, 24% and 24% of the total Fe in BT, BTS and BTSB. In the three Technosols, amorphous and poorly-crystallized oxides ( $Fe_o$ ) concerned only 12% to 15% of the total iron.

Reversely to all the preceding mineral phases, the amount of Mn oxides ( $Mn_{HH}$ ) significantly decreased by 13% with the addition of sludges, but also with biochar addition by 27%. Manganese oxides represented more than 32% of total Mn in the different Technosols (Figure 11 C).

### **3.4. Relationship between oxide phases and metal available pools**

Regarding trace elements, the contents of Cd, Zn, Pb and Cu bound to both Fe and Mn oxides increased significantly with the addition of sludges. In BTSB Technosols, a more significant increase was observed in the quantity of Zn bound to amorphous Fe oxides by 22.5% and in the amounts of Cd, Cu, Pb and Zn associated to Mn oxides by more than 37% (Figure 12).



**Figure 12 :** Selective extraction of Cd, Cu, Pb and Zn for the different technosols. M(HH) – Metal (M) associated with hydrous Mn oxides (hydroxylamine extract); M(o) – Metal bound to amorphous Fe oxides (acid oxalic extract); M(d)-M(o) – Metal in crystallised Fe oxides (M(d) = citrate-dithionite extract). For a given parameter, different letters indicate statistically significant differences between the treatments at the 5% level (one-way ANOVA; n=4). BT = Biocenter treated soil; BTS = BT + sludges; BTSB = BTS + Biochar

The distribution of trace elements on the different oxide phases are shown in Tableau 4. In the three Technosols, more than 26% of total Cd was associated with Mn oxides, while the fraction retained by amorphous and well crystallized Fe oxides represents less than 4% in both BTS and BTSB Technosols. In BT Technosol, the amount of Cd associated with well crystallized Fe oxides (Cd<sub>d</sub>) was greater than that of Cd associated to amorphous Fe oxides (Cd<sub>o</sub>), whilst the opposite was observed after the addition of sludges. In the three Technosols, Zn and Cu were essentially found on amorphous Fe phases. This fraction of metals accounted for more than 44% of their total concentration. Less than 23% of total Zn was recovered in each well crystallized Fe oxide and Mn oxide fractions. In all Technosols no Cu was detected in the crystalline Fe phases. Less than 5% of total Cu was bound to Mn oxides in both BTS and BTSB Technosols. In BT Technosol, 29% of the total Pb was bound to crystallized Fe oxides and 0.17% to Mn oxides. After sludge amendments, Pb associated with crystalline phases was

unquantifiable. Only a small portion of total Pb appeared as bound to the amorphous phases and a very small amount as bound to Mn oxides.

**Tableau 4: Estimation of Cd, Cu, Pb and Zn percentages bound to mineral phases according to their total concentration in the different constructed Technosols. Means within line followed by the same letters do not differ significantly according to Tukeys (HSD) test ( $\alpha=0.05$ ). BT – Biocenter treated soil; BTS = BT + sludges; BTSB = BTS + Biochar**

Trace metals speciation		BT	BTS	BTSB
Cd	Amorphous Fe	7.29 <i>a</i>	3.41 <i>b</i>	2.81 <i>b</i>
	Crystalline Fe	22.7 <i>a</i>	0.54 <i>b</i>	0.24 <i>b</i>
	Mn Ox	26.5 <i>c</i>	37.2 <i>b</i>	41.6 <i>a</i>
	Silicate	36.3 <i>b</i>	55.5 <i>a</i>	52.6 <i>a</i>
	<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Cu	Amorphous Fe	59.6 <i>a</i>	51.2 <i>a</i>	48.8 <i>a</i>
	Crystalline Fe	0 <i>a</i>	0 <i>a</i>	0 <i>a</i>
	Mn Ox	0 <i>c</i>	2.75 <i>b</i>	4.25 <i>a</i>
	Silicate	40.4 <i>a</i>	46.1 <i>a</i>	47.0 <i>a</i>
	<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Pb	Amorphous Fe	0 <i>c</i>	6.33 <i>a</i>	4.83 <i>b</i>
	Crystalline Fe	29.1 <i>a</i>	0 <i>b</i>	0 <i>b</i>
	Mn Ox	0.17 <i>b</i>	0.28 <i>ab</i>	0.37 <i>a</i>
	Silicate	70.7 <i>a</i>	93.4 <i>b</i>	94.8 <i>b</i>
	<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
Zn	Amorphous Fe	43.5 <i>b</i>	54.9 <i>a</i>	49.2 <i>ab</i>
	Crystalline Fe	14.6 <i>a</i>	21.9 <i>a</i>	18.1 <i>a</i>
	Mn Ox	7.06 <i>c</i>	18.3 <i>b</i>	21.6 <i>a</i>
	Silicate	34.9 <i>a</i>	4.87 <i>b</i>	11.0 <i>b</i>
	<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

The DTPA-extractable fractions of Zn and Cd were positively correlated with  $C_{org}$ ,  $Si_o$  and  $Fe_o$  and negatively correlated with  $(Fe_d - Fe_o)$  and  $Mn_{HH}$  (Tableau S1). These correlations are very strong with more than 60% of the total variation explained by the regressions. For Pb and Cu no significant correlation was observed. Concerning Mn oxides, the results showed some other significant correlation like  $Mn_{HH} - pH$  ( $r = 0.97$ ,  $p < 0.0001$ ),  $Mn_{HH} - C_{org}$  ( $r = -0.75$ ,  $p = 0.009$ ) and  $Mn_{HH} - Si_o$  ( $r = -0.93$ ,  $p < 0.0001$ ). Finally,  $P_{olsen}$  was also negatively correlated with  $Si_o$  ( $r = -0.89$ ,  $p = 0.000$ ).

### 3.5. Mineral composition

XRD, FTIR and TEM-EDX characterizations were carried out on the industrial sludges and on the three constructed Technosols. XRD analysis revealed the dominance of silicate and carbonate phases in the alkaline sludge (S1) such as thaumasite, charlesite and gehlenite. Crystallized iron oxides and hydroxides (mainly hematite) and zinc-phosphate complex (spencerite) were also observed. As expected, the acid sludge (S2) was dominated by iron-rich

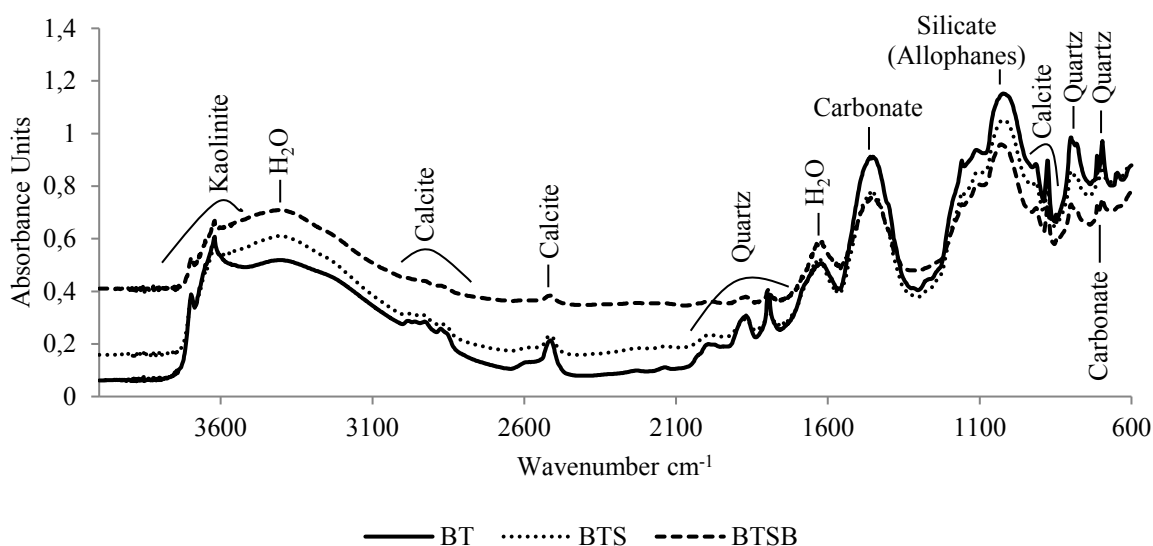
phases, especially hydromolysite ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and Magnetite ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$ ). Other sulphate and silicate phases were also observed, such as gypsum, magnesioriebeckite and cristobalite.

In the constructed Technosols, carbonate and silicate phases remained almost the same before and after the addition of industrial sludges and biochar (Tableau 5), whilst new iron oxides phases were detected (magnetite and illmenite). Salt phases appeared after sludge amendments with a very slight additional effect of biochar. Thus, the gypsum picks became more important after sludge addition in both BTS and BTBS. Moreover, halite picks appeared in BTBS after biochar addition. In general, amended Technosols mineralogy was dominated by aluminosilicates, Fe oxi-hydroxides and carbonates. Some clay minerals (probably of the kaolinite kind) were also detected.

**Tableau 5: Mineral composition of Technosols according to DRX analysis. +++: most abundant; ++: common; +: minor; (+): trace. BT – Biocenter treated soil; BTS = BT + sludges; BTBS = BTS + Biochar**

Mineral	BT	BTS	BTBS
<i>Quartz</i>	+++	+++	+++
<i>Microcline, intermediate</i>	++	++	++
<i>Albite, ordred</i>	++	++	++
<i>Cristobalite low</i>		++	++
<i>Ankerite</i>	(+)		
<i>Calcite</i>	++	++	++
<i>Dolomite</i>	(+)		
<i>Halite</i>			+
<i>Gypsum</i>	(+)	+	+
<i>Magnetite</i>		+	+
<i>Illmenite</i>			(+)

Almost the same mineral phases observed in XRD were observed after analyzing the IR spectra of the three constructed Technosols (Figure 13). The results reported that there were no major changes concerning the functional groups. However, IR spectroscopy does not clearly show the mineral phases that are present in small quantities in the soils. As for mineral phases, the quartz bands were greater in BT than in the two other Technosols, probably because of their dilution with other mineral phases after sludge amendments. A similar trend was recorded also for the other mineral existing phases in the BT soil. In addition, IR spectroscopy analysis revealed the presence of silicates in the different Technosols; the spectrum can be attributed to allophane minerals. Finally, the presence of gypsum, detected with XRD, was hard to observe in 1300 - 900  $\text{cm}^{-1}$  zone due to the overlap with silicate mineral phases.



**Figure 13:** Comparison of Infra-Red spectra for different constructed Technosols. The main absorption bands are annotated according to the corresponding wavenumber (cm-1) which refer to different mineral phases. BT = Biocenter treated soil; BTS = BT + sludges; BTSB = BTS + Biochar

In order to normalize the carbonates phases to quartz peaks, the surfaces of each peak were determined according to the baseline of each spectrum. The results for carbonates are presented in Tableau 6. Significant carbonate peaks were observed for BTS and BTSB Technosols.

**Tableau 6:** Carbonate/Quartz ratios in Technosols according to FTIR peaks area. BT = Biocenter treated soil; BTS = BT + sludges; BTSB = BTS + Biochar.

Peaks area ratio	BT	BTS	BTSB
Carbonate (1430 cm <sup>-1</sup> )/Quartz (790 cm <sup>-1</sup> )	5.45 ± 0.28 a	6.87 ± 0.10 b	6.20 ± 0.75 ab
Carbonate (870 cm <sup>-1</sup> )/Quartz (790 cm <sup>-1</sup> )	0.16 ± 0.02 a	0.19 ± 0.01 a	0.25 ± 0.02 b

Characterization of the parent materials and on soil samples from the three Technosols were performed by Transmission Electron Microscopy coupled with Energy Dispersion X-ray analyses (Figure S1, Figure S 2, Figure S3, Figure S4 and Figure S5). TEM-EDX analyses on alkaline sludge revealed the dominance of particles composed essentially of Ca associated with Si mostly, Al, Mg, Zn often, and Pb less frequently. It seems that Pb was associated in phases very rich in Ca with low association with Si, while Zn was associated with the most of mineral phases. Moreover, other mineral phases rich in Ca were also observed in association with Mn or Ti.

Regarding the acid sludge, the mineral phases constituted essentially of Fe in association with Cl was dominating. Other silicate phases associated with Al, Fe and Mg was also observed. Less frequently, these two main phases were found associated with Ti and traces of Ba.



From the 20 analyses of BT, we observed that organic matter was essentially found combined with Ca. The observed mineral phases rich in Al and Si in association with K, Fe and Ca could be attributed to soil clay minerals. Another mineral phase formed mainly of strong Ca peaks and few traces of Si, Na and Al were also found. This phase could be attributed to carbonates. Less frequently, Ti was also found in association with these phases.

In the 26 BTS TEM-EDX analyses, the same mineral phases as in BT Technosols were observed. Moreover, the soil aluminosilicate phases were found in association with organic matter as aggregates. Moreover, particles rich in Ti and Ca were observed under nodular structures in association with Si, Al and Fe. Zn was mainly observed in association with two phases: one consisting essentially of Si and Al in combination with other elements, and the second consisting of Fe in association with Ca, Si and Al.

The same mineral phases and organic matter associations were found on the 11 TEM-EDX analyses of the soil samples from BTSB Technosols to which biochar was added. Biochar was observed under the form of carbonated aggregates showing mainly C and O peaks which commonly associated to Ca.

## **4. Discussion**

### **4.1. Industrial by-products and biochar to improve services provided by Technosols**

The first evaluation of the results shows the efficiency of toxic industrial materials and biochar in Technosols construction and engineering to accomplish different ecosystem services like that of vegetated engineered SUITMAs (Soils of Urban, Industrial, Traffic, Mining and Military Areas) described by (Morel *et al.* 2015), particularly the functions of reservoir of minerals and water storage. Thus, both BTS and BTSB Technosols characteristics are targeted to allow the establishment and growth of plants due to suitable water drainage and content and sufficient nutrients pool.

As is known, the properties of constructed Technosols are strongly related to the characteristics of the parent materials (Huot *et al.* 2013; Rokia *et al.* 2014). In this study, the addition of both industrial sludges and biochar ameliorates the physical and hydraulic properties of the constructed Technosols. First, we observed a shift of the Technosols texture from sandy loam (BT) to loam (BTSB). Such a change had a direct effect on the textural porosity of the soils and thus on their water retention capacity which was greatly increased in the amended Technosols. Based on the negative correlation obtained by (Rokia *et al.* 2014) between bulk density and

field capacity in 25 Technosols constructed with urban wastes, a second effect of sludges and biochar amendments was the reduction of the bulk density which could be appreciated by the increase of the field capacity in BTS and BTBS. This more porous medium should advantageously increase the permeability of the amended Technosols. Consequently, this higher available water storage and lower bulk density seems to be helpful to sustain plant covers in both BTS and BTBS Technosols, compared to the initial BT Technosol.

Regarding agronomic properties, biochar ameliorated the chemical fertility of the initial Technosol (BT) whereas only slight effects of the addition of industrial sludges, which are characterized by low available nutrient contents, were observed. The initial pH was significantly decreased with sludge amendments, due to the strong influence of the acid sludge. Unlike what was observed by other authors (Rees *et al.* 2014; Kuppusamy *et al.* 2016), biochar addition in BTBS Technosol also led to a further decrease in pH. Though less frequently observed, this decrease of pH after biochar application was consistent with the study of (Liu XiangHong et Zhang XingChang 2012). These authors observed a decrease of alkaline soil pH after the application of a Chinese Pine- and Locust-derived biochar, especially at higher application rates. Authors assume that the effect was due to the oxidation of biochar and soil organic matter. Because of the alkalinity of the original material, the observed decrease of pH following sludge and biochar additions which gets closer to the median pH of 7.1 typical of French agricultural soils (statistics from the French Soil-testing database; Saby *et al.* 2014), may act positively on the growth and requirements of future crops.

Concerning available phosphorus (Olsen-P), contents were very high regardless of the treatments when compared to the median value for French soils ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ). In BT Technosol, the low organic carbon and total nitrogen contents represent a handicap to sustain plant cover. The observed levels in BT soils indicated a potential severe nitrogen deficiency for crops. However, the C/N ratio in this soil was 15.7, a value which is close to that of natural soils with sufficient biological activity. The value of  $C_{\text{org}}$  remained low in BTS Technosols even after the small increase following sludge additions. It was also accompanied by a significant increase in C/N ratio, thereby leading to a lower mineralization potential of organic matter. Biochar accentuated this phenomenon in BTBS Technosol despite the slight increase of  $N_{\text{tot}}$  to a value that is close to the median value of French soils (0.14%). In biochar amended soils, the C/N value is highly over-estimated by hydrocarbon contents and does not reflect the actual biological activity of the substrate (Luo *et al.* 2013). Overall, the constructed Technosols

appeared to be deficient in both reactive organic matter and nitrogen, thus requiring complementary supplies of organic or mineral fertilizers to sustain crop requirements.

The major limiting factor for optimal plant growth was identified to be EC, which was strongly increased in BTS and BT SB. Measured EC corresponded to highly saline (BTS) and hypersaline soils (BT SB) (Douaoui *et al.* 2006). This increase of EC was also pointed out by XRD and FTIR observations that revealed an increase of gypsum contents after sludge additions and the appearance of halite after biochar addition. These results were expected on the basis of the high salinity of industrial sludges and the effect of biochar in increasing soil salinity (Hossain *et al.* 2010; Kuppusamy *et al.* 2016). In fact, biochar has high exchangeable potassium content, which is probably due to its high content in potassium salts (Rees *et al.* 2014). As a consequence, the potential salinity problem could cause phytotoxicity symptoms on crops. However, (Séré *et al.* 2010) observed that the salinity of Technosols quickly reaches acceptable values after temperate winter rainfall conditions so that we expect a limited effect over time.

#### **4.2. Mineral phases govern the metal availability in the constructed Technosols**

The results highlighted the existence of a large amount of mineral reactive phases (allophane phases, Fe and Mn oxides...) and carbonate contents in both BTS and BT SB Technosols. These phases could influence substantially the pedogenetic evolution of these soils due to their strong reactivity (weathering and transformation). Thus, because of the high values for pH, alkalinity and salinity of the parent materials, the different mixtures created suitable conditions for the (1) formation, (2) transformation or (3) disappearance of several mineral phases.

The industrial sludges played an important role in the (trans)formation of iron phases. In the constructed Technosols, magnetite was inherited from the industrial sludges, whereas illmenite was neo-formed following the introduction of sludges. It is likely that the dissolution of  $\text{FeCl}_3$  in sludges amended Technosols was involved in the creation of new iron oxide phases, as shown by (Dixon et Weed 1989), who observed that new iron phases, such as ferrihydrite, could be precipitated from Fe released after primary phases dissolution. Regarding aluminosilicate phases, the higher contents of  $\text{Al}_o$  versus  $\text{Al}_d$  and FTIR observations also revealed the formation of allophane phases in both BTS and BT SB Technosols. The high pH of the alkaline sludge promotes the dissolution of silica phases, thus releasing both Al and Si. When supplied in the Technosols, sludges caused a decrease of pH and an increase of both salts and carbonate contents leading to the precipitation of allophane minerals. This was confirmed by the significant positive correlation between  $\text{Al}_o$  and EC, total S and exchangeable K and Mg and

by the significant negative correlation between  $Al_o$  and pH (Tableau S1). Indeed, many studies indicate that the decrease of pH and the increase of  $CaCO_3$  and Mg contents enhance the formation of amorphous aluminosilicates (Zevenbergen *et al.* 1999; Sauer et Burghardt 2006). The decrease of Mn oxides content in Technosols amended with biochar or industrial sludges can be attributed to the resulting decrease of pH, with synergetic effects of simultaneous additions (BTSSB). Indeed, (Ettler *et al.* 2014) observed a partial dissolution of amorphous Mn oxides as a function of soil pH. When Mn oxides were incubated in an acidic soil (pH 4.2), significant dissolution accompanied by Mn release into the soil pore water was observed whereas at higher pH (5.4 and 7.3) Mn oxides were less weathered when protected by secondary carbonate coatings on the surfaces.

The amorphous phases (allophane, Mn and Fe oxides) represent high reactive phases in soils because of their high specific surface area which constitute significant sorption surfaces for traces elements (Neaman *et al.* 2004; Huot *et al.* 2014), especially at high pH values (Sauvé *et al.* 2000). In BTS and BTSSB, the newly formed iron oxides and other amorphous phases acted as a sink for trace elements, which bound to their surfaces, as revealed by TEM-EDX characterizations for Zn. Allophane phases also allow for the sorption of trace metals (Cd, Cu, Pb and Zn) on their negative surface charges (Abd-Elfattah et Wada 1981). For these reasons, most of Cd and Zn were found on the Mn and Fe amorphous oxides respectively. Inversely, biochar addition did not have such a strong effect on metal speciation.

Another factor which also controls the speciation of trace elements in the constructed Technosols is their initial speciation in parent materials. For example in the alkaline sludge, Zn was associated to amorphous mineral phases such as Fe oxides and aluminosilicates. As a consequence, the fraction of Zn which was found on amorphous Fe oxides in the constructed Technosols could also result from its initial speciation. Moreover, the similar increase of the fraction of Cd bound to silicates in BTS and BTSSB indicates that the speciation of Cd was inherited from the contaminated sludge in which Cd was partly stabilized as unavailable forms during the sludge production process.

As a consequence of the modification and the evolution of metal-bearing phases in the amended Technosols, both exchangeable and extractable pools represented only a very small proportion of total metal concentrations. Despite higher concentrations of  $Co(NH_3)_6$ -exchangeable major metals after the addition of sludges, most trace elements (*i.e.* Al, As, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb) were not detected on the soil exchange complex. Only Cd, Mn and Zn were quantified at very

low levels. These results indicate that trace metals are surface-complexed onto the bearing phases rather than physically sorbed onto the soil complex surface. The strong correlations between the concentrations of  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -exchangeable Cd and Zn and the amounts of Cd and Zn retained by Mn oxides (Tableau S1) proved that this phase is a key factor in the control of their availability. In soils, Mn oxides are commonly found to be powerful sorbents of trace elements, including oxyanions and hydrolyzed cations (Post 1999). Moreover, these oxides have a very low point of zero charge, strong pH-dependent surface charges, and large specific surface areas (Healy *et al.* 1966), so that Mn dioxide has a well-developed cation exchange capacity greater than other minerals (Golden *et al.* 1986; Post 1999). In the constructed Technosols (BTS and BTSB), despite the decrease of Mn oxide contents, a higher amount of trace elements was associated with these oxides, which as in many soils, turned to be major trace element exchangers. Moreover, the DTPA extractable-Zn was strongly correlated to Fe oxides and allophane phases, while the DTPA extractable-Cd was highly correlated to the amount of Cd bound to Mn oxides. Whereas available Cd is entirely bound to Mn oxides (exchangeable and surface-complexed), a significant part of the available Zn is also represented by surface-complexed Zn from amorphous Fe oxides. In fact, the DTPA is able to solubilize the exchangeable trace elements and the metals complexed by organic matter and fixed on both Fe hydroxides and Mn oxides (Lebourg *et al.* 1996).

#### **4.3. Potential of Technosols to produce plant biomass**

Technosol physico-chemical properties changed with amendments. The future potential difficulties for plant growth would probably arise from the predominance of coarse fractions and from soil structural instability in BT Technosols, but also from soil salinity, which was strongly increased after sludge and biochar additions. Such properties can prevent optimal rooting and plant growth. They can also create strong nutrient imbalances in plants, and even salt toxicity in the more severe cases. However, this was expected, as described in previous works (Séré *et al.* 2010; Huot *et al.* 2013; Rokia *et al.* 2014). It should be taken into consideration that Technosols pedogenesis and evolution is known to be fast (Scholtus *et al.* 2014): salt content (sodium and potassium chloride) can be leached out in a few winters, even when the substrate has a poor hydraulic conductivity (Scholtus *et al.* 2014). A rapid and significant dissolution of gypsum in different constructed Technosols was also indicated by many works (Séré *et al.* 2010; Nehls *et al.* 2012; Huot *et al.* 2013). Furthermore, a decrease of marine sediments toxicity after percolation with water was equally observed (Sheehan *et al.* 2010; Bedell *et al.* 2013). For this reason, these limiting factors exerted by the salt content could

be quickly and easily leached before planting the first crop, hence the interest to confirm complete leaching of salts under short-period rainfall in a further experiment at laboratory scale.

During the evolution of constructed Technosols, the formation of new sorbent phases (i.e. Mn oxides) reduced the chemical availability of metals relative to their total content in soils. Available concentrations of metals should allow in the same time the production of plant biomass for energy (poplar) and fiber (hemp and nettle) and high metal content biomass in case of agromining for metal salts production (*Noccaea caerulescens*). The DTPA-extractable pool represents also the part potentially mobilized by plants (Lebourg *et al.* 1996; Echevarria *et al.* 2006). These available trace elements concentrations are well above those measured in agricultural French soils (Duigou *et al.* 2011), and reach critical values for Cd and Zn which are nevertheless similar (Cd) or below (Zn) those found at a highly metal-contaminated site, which bears a healthy forest vegetation (Huot *et al.* 2013). Therefore, these bioavailable contents of trace elements would permit their recovery in agromining by the hyperaccumulator crops without restricting other uses such as the production of non-hyperaccumulator plants for energy and fiber production, considering that these plants are tolerant for such available concentration of trace elements (Robinson *et al.* 2000; Shi et Cai 2009).

The use of abandoned contaminated sites and materials in Technosol construction, to produce crops that would yield high-added value products, represents an innovative site management approach. The low cost, energy and technological requirements strengthens the feasibility of this ecological friendly alternative technology. Moreover, additional amendments (*e.g.* with green waste compost) could still improve some observed fertility defects. The main problem for the implementation of such technologies is the lack of regulation regarding the re-use of industrial waste in Technosol construction. Recently, the European Union encouraged the development of new strategies aimed at re-using waste materials, reclamation of degraded soils and also at recycling strategic metal resources from urban and industrial wastes. This could perhaps help changing mentalities and push forward these innovative nature-based solutions.

## **5. Conclusion**

In this work, the construction of Technosols from derelict land using industrial by-products represents a breakthrough management strategy for brownfield sites. Such constructed Technosols are aimed at providing a full array of positive Ecosystem Services such as non-food crop production. Technosols were designed and formulated according to the expected resulting fertility and trace elements content, speciation and availability. Results revealed that agronomic

properties were improved through sludges and biochar addition although some chemical properties (*e.g.* salinity) remained unsatisfactory. The formation of new metal sorbent phases after mixing the components, such as neo-formed iron oxides and allophane phases, acted as metal scavengers and controlled the available trace elements pools. The resulting available trace element concentrations, although quite elevated, were assumed to be compatible for growing both hyperaccumulators (agromining crops) and non-accumulator plants (energy and fiber crops).

**CHAPITRE 4 - EVOLUTION DES  
MATERIAUX AU COURS DU TEMPS SOUS  
L'INFLUENCE DE FACTEURS  
ENVIRONNEMENTAUX**



## **Chapitre 4 - Evolution des matériaux au cours du temps sous l'influence de facteurs environnementaux**

### **1. Introduction**

Dans un sol, et d'une manière similaire aux matériaux naturels, les matériaux technogéniques provenant des activités humaines vont subir un ensemble de processus biologiques, physiques et chimiques sous l'influence de facteurs pédogénétiques tels que le climat, l'activité biologique, la topographie ou encore le temps. Contrairement à la pédogénèse des sols naturels, la pédogénèse des Technosols fait l'objet d'une recherche récente. Elle affecte des matériaux jeunes et hétérogènes par une altération intense et rapide. Cette évolution implique différents processus de transport, d'altération et de transformation des matériaux. Cependant, les processus pédogénétiques des Technosols sont peu connus. La compréhension de ces processus fournit des connaissances utiles qui renseignent sur le fonctionnement et la formation de ces sols construits, ainsi que sur les risques environnementaux liés à la présence d'éléments polluants.

La caractérisation détaillée des Technosols construits dans le chapitre 3 a permis d'identifier les propriétés agronomiques et minéralogiques initiales. La présence de phases minérales très réactives (oxydes de Fe et de Mn et allophanes) et les facteurs chimiques (pH alcalin et milieu carbonaté) et physiques dominants ont permis ainsi d'établir des hypothèses sur le fonctionnement de ces sols construits. L'objectif de ce chapitre est alors de caractériser l'évolution actuelle de ces Technosols sous l'action des facteurs pédogénétiques par un suivi des propriétés agronomiques et minéralogiques et par une caractérisation de la dynamique des éléments métalliques en conditions contrôlées (colonnes en chambre de culture) et *in-situ* sur les parcelles de Technosols construits.

### **2. Matériels et méthodes**

#### **2.1. Dispositif en colonne**

##### **2.1.1. Préparation des colonnes de sol**

Tous les matériaux utilisés dans la construction des Technosols ont été séchés à l'étuve à 40°C et tamisés à 2 mm. Trois Technosols ont été construits selon les modalités suivantes: BTS, BT SB et enfin BT SC suivant les pourcentages décrits plus haut (*4. Formulation des Technosols construits*). Les mélanges ont été soigneusement préparés sur la base de pourcentages de poids

sec. Après homogénéisation, les Technosols construits ont été introduits dans des colonnes en PVC (diamètre : 10 cm, longueur : 15 cm) (Figure 14) avec 5 répétitions par modalité.

Les colonnes ont été remplies avec un même volume de 785 cm<sup>3</sup> (hauteur de 10 cm), soit environ 860 g de sol. Les Technosols ont été ensuite compactés très légèrement à la main et irrigués avec 300 mL d'eau distillée (pH 5,5) pour atteindre la capacité au champ. La base de chaque colonne est constituée de 2 cm de gravier fin (granulométrie inférieure à 2 mm) préalablement lavé à l'eau distillée, et surmonté d'une fine membrane de géotextile afin de permettre le drainage de l'eau sans perdre les particules de sol. Chaque colonne a été équipée, au niveau de la couche de drainage, d'un embout en PVC de 3 mm de diamètre qui peut être fermé par un petit bouchon en caoutchouc. Cet orifice permet de récolter les percolats pour chaque colonne séparément.



Figure 14: Dispositif expérimental pour la lixiviation forcée des Technosols

### 2.1.2. Simulation de pluies artificielles

Il a été montré que les premiers stades d'évolution des Technosols sont la lixiviation des sels dans le profil (Séré *et al.* 2010; Scholtus *et al.* 2014). Nous avons donc simulé l'évolution des Technosols sous un événement pluvieux à court terme en focalisant plus particulièrement sur la spéciation des métaux en solution. La quantité totale d'eau ajoutée sur chaque colonne a été calculée selon le volume des précipitations mesuré entre Juillet et Septembre 2013 dans la région où les parcelles expérimentales ont été construites (Tableau 7) ce qui représente une lixiviation avec 1,3 L d'eau distillée par colonne.

Tableau 7 : Précipitations moyennes mensuelles (mm) pour la station Nancy-Essey (source : MétéoFrance)

Date	07/13	08/13	09/13	10/13	11/13	12/13	01/14	02/14	03/14	04/14	05/14	06/14
P (mm)	67,5	60,3	84,5	120	88,5	39	50	61,2	13,9	11,2	49,1	32,3

Trois répétitions (trois colonnes différents) ont été réalisées pour chaque Technosol. Plusieurs étapes de lixiviation ont été appliquées par additions successives d'aliquotes de 100 mL d'eau distillée. A chaque étape, les percolats ont été récupérés séparément dans des bouteilles en polyéthylène (Figure 15). Les analyses ont été réalisées sur le premier, cinquième et dixième volume percolé, équivalent respectivement aux volumes cumulés de 50, 300 et 1050 mL. Plusieurs paramètres physicochimiques ont été contrôlés dans les percolats tels que le pH, la conductivité électrique et la concentration en carbone organique et inorganique dissous, ainsi que les concentrations en anions et en cations dissous. La concentration en acides humique et fulvique a été mesurée selon la norme NF EN ISO 12782-5. Finalement, la spéciation des métaux en solution a été calculée à l'aide du code géochimique PHREEQC.

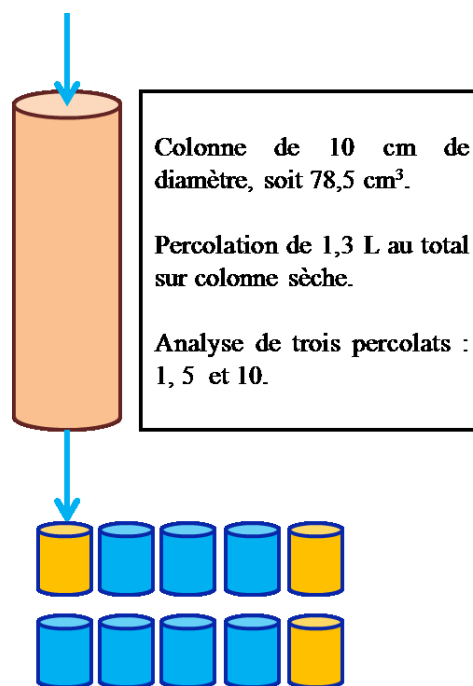


Figure 15: Protocole expérimental de lixiviation en colonne des terres BTS, BTBS et BTSC.

## 2.2. Dispositif en parcelle

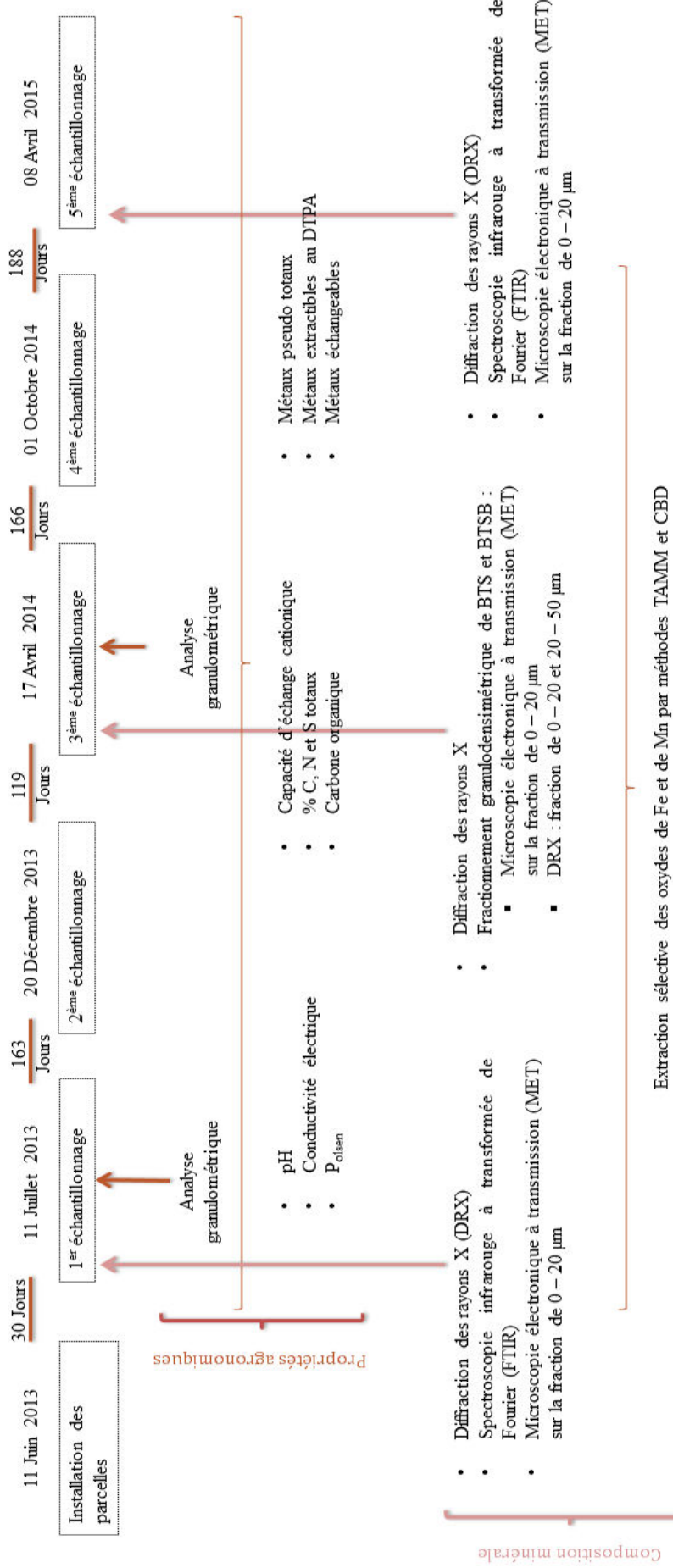
Des échantillons de terre ont été prélevés dans chaque sous-parcelle un mois après l'installation des parcelles. Ce prélèvement a été considéré comme correspondant à l'état initial (T0). Quatre sous-échantillons par sous-parcelles ont été collectés à l'aide d'une tarière à main et ensuite mélangés pour obtenir un échantillon moyen par sous-parcelle. L'analyse de tous les sous-échantillons a donné une estimation sur l'hétérogénéité du sol et a démontré également que cette procédure assure un échantillon représentatif pour chaque sous-parcelle. En plus, et afin de suivre l'évolution des Technosols construits et leur capacité à supporter une biomasse végétale, cinq prélèvements ont été réalisés en juillet 2013 (T1), décembre 2013 (T2), avril 2014 (T3), octobre 2014 (T4) et avril 2015 (T5) à hauteur de quatre répétitions par parcelle (Figure 16).

## 2.3. Paramètres mesurés

L'ensemble des échantillons de terre collectés sur les colonnes et les parcelles ont été caractérisés vis-à-vis de leurs propriétés agronomiques, de leur minéralogie (par analyse chimique) et de leurs teneurs en éléments en trace (Tableau 8). Certains échantillons collectés sur les parcelles ont fait l'objet d'analyses complémentaires (analyses minéralogiques globales et microscopique ; Tableau 8 et Figure 16).

**Tableau 8: Récapitulatif des paramètres et des méthodes analytiques mise en œuvre pour étudier l'évolution des Technosols. Pour plus de détails sur les méthodes se référer au chapitre 2.**

<b>Paramètre</b>	<b>Méthode</b>
<i>Propriétés agronomiques</i>	
Carbone, azote, soufre et matières organiques	Carbone total, carbone organique, soufre total et azote total par combustion sèche selon normes NF ISO 10694 et 13878
Phosphore disponible Statut acido-basique	Phosphore méthode de Olsen selon norme NF ISO 11263 pH eau selon norme NF ISO 10390 Carbonates déduits du carbone total et du carbone organique
CEC et cations échangeables	Capacité d'échange cationique au pH du sol et cations échangeables méthode cobaltihexammine selon norme NF ISO 31-130
Conductivité électrique	Conductivité électrique spécifique selon norme NF ISO 11265
<i>Minéralogie</i>	
Analyses globales	Identification des phases minérales cristallisées par DRX Identification des groupes fonctionnels par FTIR
Analyses microscopiques	Observation microscopique par MET-EDX
Analyses chimiques	Dissolution sélective des oxydes de fer et de manganèse amorphes et cristallins selon méthodes TAMM, CBD et hydroxylamine
<i>Eléments en traces</i>	
Eléments échangeables	Détermination des éléments en trace échangeables à la cobaltihexammine
Eléments extractibles	Mise en solution des éléments extractibles au DTPA selon norme NF X 31- 121 Détermination des éléments en trace mis en solution par dissolution sélective des oxydes de fer et de manganèse
Eléments totaux	Mise en solution des éléments pseudo-totaux selon méthode à l'eau régale



**Figure 16: Plan d'échantillonnage et des analyses sur les parcelles expérimentales**

### 3. Résultats

#### 3.1. Effet d'une lixiviation forcée en colonne sur les propriétés des Technosols

##### 3.1.1. Evolution des paramètres agronomiques

Le Tableau 9 décrit l'évolution des propriétés agronomiques des Technosols avant et après lixiviation. En ce qui concerne le pH et la conductivité électrique (CE) avant lixiviation, aucune différence significative n'a été observée entre les modalités mettant en évidence une absence d'effet des amendements de biochar et de compost sur ces paramètres. Les amendements organiques se démarquent par leurs effets sur le contenu des terres en nutriments. Ainsi, l'apport de compost dans le sol BTSC conduit à une augmentation significative des teneurs totales en C, N et S tout en conservant un rapport C/N (14,4) proche de celui de BTS (15,4). Par opposition, l'apport de biochar dans le sol BTSB n'augmente que la teneur totale en C ayant pour conséquence une très forte augmentation du rapport C/N (31,7). Par ailleurs, l'apport de biochar diminue significativement la CEC effective qui passe 10,6 à 8,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ .

Suite à la lixiviation, les résultats mettent en évidence une forte augmentation du pH de plus de 0,4 unité quelle que soit la modalité de sol construit. Ainsi, une augmentation de CEC de 40 % et 9,0 % a été observée après lixiviation pour les sols BTS et BTSB respectivement, alors que la CEC du sol BTSC reste invariée. Concernant la conductivité électrique des sols, une forte diminution de CE a été observée quelle que soit la modalité. Ainsi, les valeurs mesurées après lixiviation ne représentent plus que 13 %, 23 % et 21 % de la salinité initiale respectivement pour les Technosols BTS, BTSB et BTSC. Cette diminution de la salinité s'accompagne d'une perte en C et S total. Ainsi, l'analyse des terres après lixiviation indique une perte de 10 % et 6 % de C total dans les Technosols amendés en biochar et en compost respectivement. De même, une perte significative de 34 % et 29 % en S total a été observée pour les Technosols BT et BTSC respectivement, alors que cette teneur est restée presque constante dans le sol BTSB. En conséquence de la réduction de C total, une diminution du rapport C/N a été également observée dans tous les sols, celle-ci n'étant toutefois significative que dans le sol BTSB. Enfin, la lixiviation a conduit à une augmentation significative de la CEC dans les sols BTS et BTSB.

**Tableau 9 : Evolution des propriétés agronomiques des Technosols construits sous l'effet d'une lixiviation forcée. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). na - non analysé; nd - non déterminé; sat - complexe d'échange saturé ; BTS = terre de biocentre + boues; BTSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost**

Paramètres	Unité	Avant lixiviation			Après lixiviation		
		BTS	BTSB	BTSC	BTS	BTSB	BTSC

<i>Contenu en nutriments</i>							
N total	%	0,09 b	0,09 b	0,16 a	0,09 b	0,11 b	0,16 a
C total	%	2,97 e	4,45 a	3,86 c	2,99 e	4,02 b	3,64 d
S total	%	0,29 ab	0,26 bc	0,31 a	0,19 e	0,24 cd	0,22 de
C organique	%	1,37 c	2,93 a	2,92 b	1,21 c	2,75 a	2,10 b
C/N		15,4 c	31,7 a	14,4 cd	13,6 cd	25,0 b	13,0 d
P assimilable (Olsen)	mg kg <sup>-1</sup>	na	na	na	157 a	177 a	147 a
<i>Etat acido-basique</i>							
pH		7,46 b	7,60 b	7,60 b	8,13 a	8,01 a	8,04 a
CaCO <sub>3</sub>	%	13,4 a	12,7 ab	13,1 ab	14,9 a	10,5 b	12,8 ab
Effective CEC	cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	10,6 b	8,70 d	10,4 b	11,1 a	9,44 c	10,3 b
Saturation		sat	sat	sat	sat	sat	sat
<i>Teneur en sel</i>							
Conductivité électrique	mS cm <sup>-1</sup>	3,58 a	3,57 a	3,65 a	0,47 c	0,80 b	0,78 b

### 3.1.2. Spéciation des métaux dans les sols

La composition élémentaire initiale des Technosols avant lixiviation, dominée par Al, Fe, Ca, Mg, K, ne varie pas avec les apports de biochar et de compost (Tableau 10). Toutefois, les deux amendements organiques ont un effet significatif sur la disponibilité des éléments majeurs et en trace. Concernant les éléments majeurs, les teneurs échangeables en Ca et Na sont significativement diminuées (de l'ordre de 10 à 15 %) dans les sols BTSB et BTSC suite à l'apport de biochar et compost respectivement, tandis que les teneurs en K sont significativement augmentées avec un effet très supérieur du compost (+ 278 %) par rapport au biochar (+ 40 %). La teneur en Mg échangeable présente un comportement contrasté avec une diminution (-14 %) suite à l'addition de biochar et une augmentation (+ 10 %) suite à l'addition de compost. Concernant les éléments en trace métalliques, les teneurs en Cd échangeables sont divisées par 1,3 dans les sols BTSB par rapport au sol BTS. Alors qu'aucun effet significatif n'a été observé pour le Zn échangeable et pour les métaux en traces extractibles en DTPA.

La lixiviation forcée n'affecte pas la composition élémentaire des Technosols, à l'exception de Na. L'analyse révèle en effet une perte de 52 % du Na initial suite à la lixiviation quelle que soit la modalité. Toutefois, et malgré l'augmentation de CEC dans les sols BTS et BTSB, une forte diminution des teneurs en éléments majeurs échangeables a été observée. De même, une diminution de la concentration en éléments en traces échangeables a été mise en évidence dans tous les Technosols. En effet, une diminution de 175 %, 143 % et 156 % de la teneur en Cd échangeable, et de 185 %, 92 % et 208 % de la teneur en Zn échangeable a été observé dans les sols BTS, BTSB et BTSC respectivement. Par ailleurs, le compartiment des métaux extractible

au DTPA a baissé fortement dans tous les Technosols après la lixiviation avec une diminution de plus de 35 % pour Cd et Zn.

**Tableau 10: Evolution des concentrations en éléments majeurs et en traces métalliques dans les Technosols construits. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BTS = terre de biocentre + boues; BTSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost**

Paramètres	Unité	Avant lixiviation			Après lixiviation		
		BTS	BTSB	BTSC	BTS	BTSB	BTSC
<i>Eléments majeurs totaux</i>							
Al	g kg <sup>-1</sup>	20,6 a	18,4 a	18,3 a	21,2 a	18,9 a	19,0 a
Fe	g kg <sup>-1</sup>	33,0 a	33,8 a	31,8 a	31,5 a	31,8 a	30,6 a
Mn	g kg <sup>-1</sup>	0,75 a	0,74 a	0,72 a	0,74 a	0,73 a	0,72 a
Ca	g kg <sup>-1</sup>	58,8 a	56,3 a	55,6 a	54,3 a	51,9 a	51,4 a
Mg	g kg <sup>-1</sup>	6,78 a	6,25 a	6,58 a	6,74 a	6,18 a	6,6 a
Na	g kg <sup>-1</sup>	0,88 a	0,98 a	0,96 a	0,42 b	0,47 b	0,46 b
K	g kg <sup>-1</sup>	3,62 a	3,46 a	3,45 a	3,48 a	3,31 a	3,34 a
<i>Eléments en trace totaux</i>							
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	12,2 a	12,5 a	11,0 a	10,1 a	10,3 a	9,21 a
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	895 a	925 a	842 a	780 a	798 a	742 a
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	201 a	207 a	190 a	185 a	189 a	178 a
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	87,6 a	95,2 a	79,9 a	79,2 a	84,6 a	73,1 a
<i>Eléments échangeables</i>							
Ca	mg kg <sup>-1</sup>	5006 a	4288 b	4575 b	2377 c	2422 c	2462 c
Mg	mg kg <sup>-1</sup>	231 b	194 c	253 a	61,1 e	68,6 e	101 d
Na	mg kg <sup>-1</sup>	368 a	307 c	352 b	18,7 e	33,5 d	28,4 de
K	mg kg <sup>-1</sup>	182 c	256 b	689 a	125d	181 c	197 c
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	0,22 a	0,17 b	0,23 a	0,08 c	0,07 c	0,09 c
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	0,77 a	0,48 ab	0,80 a	0,27 b	0,25 b	0,26 b
<i>Eléments extractibles au DTPA</i>							
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	3,84 a	3,86 a	3,38 b	1,78 cd	1,71 d	1,98 c
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	149 a	151 a	129 b	72,5 d	68,6 d	84,1 c
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	49,6 a	49,7 a	39,5 b	38,5 bc	31,3 d	34,6 cd
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	10,8 a	10,9 a	9,15 b	9,27 b	7,42 c	9,58 b

Afin de mieux comprendre la biodisponibilité des éléments en trace et leur spéciation dans les Technosols, des extractions sélectives simples ont été réalisées pour fournir une estimation quantitative des phases minérales d'Al, Si, Fe et Mn (Figure 17).

Pour les trois Technosols, les extractions sélectives de Si et Al avant et après lixiviation mettent en évidence une dissolution préférentielle d'aluminosilicates mal cristallisés ( $Si_o > Si_d$  et  $Al_o > Al_d$ ). Les teneurs en allophanes, aluminosilicates amorphes hydratés, peuvent être estimées à partir des teneurs en Si extraite à l'oxalate ( $Si_o$ ) par la formule proposée par Parfitt et Wilson



(1985) : allophanes =  $7,1 \times \text{Si}_o$ . Dans les sols avant lixiviation, les amendements de biochar et de compost réduisent significativement les teneurs en  $\text{Si}_o$  de 9,0 % et 30 % respectivement. Des tendances similaires ont été également observées pour les oxydes de Mn, estimés à partir de Mn extrait par une solution d'hydroxylamine hydrochloride ( $\text{Mn}_{\text{HH}}$ ), avec une diminution de 14 % et 10 % respectivement pour les sols BTSB et BTSC par rapport au sol BTS. Concernant les oxydes de Fe, l'apport de biochar a baissé significativement les teneurs en oxyde de Fe amorphe ( $\text{Fe}_o$ ) de 38 % et les teneurs en oxyde de Fe cristallin ( $\text{Fe}_c\text{-Fe}_d$ ) de 45 %. Au contraire, le compost a augmenté significativement la teneur en  $\text{Fe}_o$  de 15 %.

Après lixiviation, la teneur en  $\text{Si}_o$  a augmenté significativement de 46 %, 18 % et 86 % dans les Technosols BTS, BTSB et BTSC respectivement. De même, il a été observé une augmentation des teneurs en  $\text{Al}_o$  de 12 %, 102 % et 21 % dans les Technosols BTS, BTSB et BTSC respectivement. La lixiviation ne semble pas affecter les teneurs dans les sols en oxydes de Fer amorphe et cristallin et en oxydes de Mn, excepté dans le Technosol BTSB. Suite à la lixiviation, les teneurs en  $\text{Fe}_o$ ,  $\text{Fe}_d$  et  $\text{Mn}_{\text{HH}}$  n'ont significativement augmenté que dans le sol amendé en biochar à hauteur respective de 93 %, 41 % et 13 %.

Pour les Technosols lixiviés, les résultats montrent que l'apport de biochar a augmenté significativement la teneur en  $\text{Al}_o$  et  $\text{Fe}_o$  de 11 % et 12 % respectivement, alors qu'il réduit celle de  $\text{Si}_o$  de 26 %. De façon similaire, le compost a augmenté la teneur en  $\text{Fe}_o$  de 7 % et réduit la teneur en  $\text{Si}_o$  de 11 %. Pour les trois Technosols, le fer libre est dominé par les oxydes cristallins ( $\text{Fe}_c\text{-Fe}_d$ ) puisque le ratio  $\text{Fe}_o/\text{Fe}_d$  est inférieur à 0,5. Dans les sols BTS, BTSB et BTSC, les oxydes de Fe cristallin représentent respectivement 28 %, 25 % et 24 % du Fe pseudo-total, alors que les oxydes de Fe amorphes en représentent respectivement 21 %, 23 % et 23 %. Par ailleurs, les oxydes de manganèse représentent plus de 40 % du Mn total pour les différents Technosols.

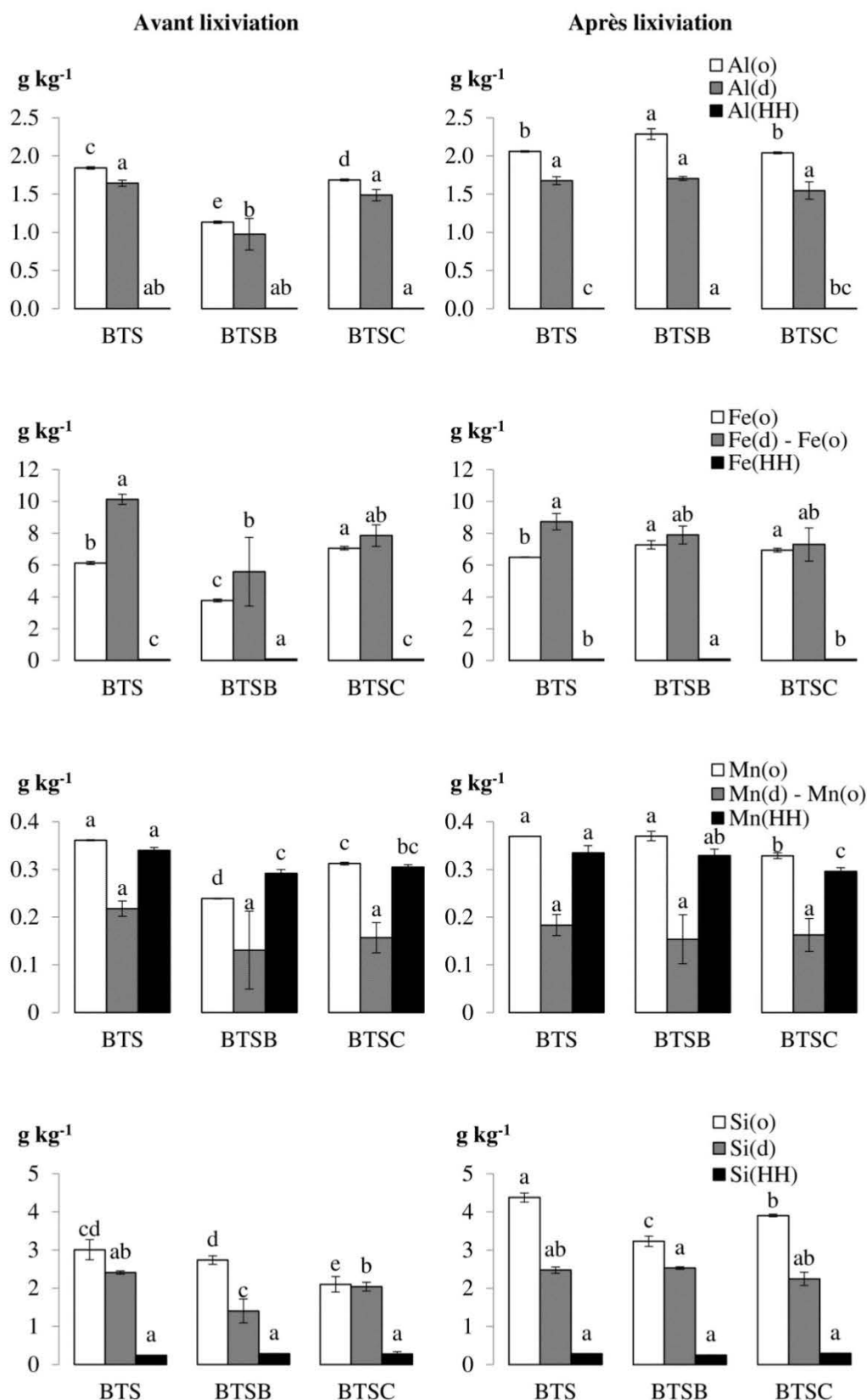


Figure 17: Extraction sélective d'Al, Fe, Mn et Si dans les différents Technosols. M (HH) - métal (M) associé aux oxydes de Mn (extrait hydroxylamine); M(o) - Métal lié aux oxydes de Fe amorphe (extrait oxalate); M(d) -M(o) - oxydes de Fe cristallin (M(d) = extraction citrate et dithionite). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; n = 3). BTS = terre de biocentre + boues; BTSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost.

Concernant les éléments en traces liés à ces phases minérales porteuses (Figure 18), les résultats obtenus pour les trois Technosols montrent que plus de 44 % du Cd pseudo-total a été associé aux oxydes de Mn, tandis que la fraction retenue par les oxydes de Fe amorphes et cristallins représente moins de 12 %. Par contre, le Zn a été essentiellement trouvé sur les oxydes de Fe amorphes avec un pourcentage qui varie entre 26 % et 69 % du Zn pseudo-total pour les différents traitements, alors que seulement 8 % du Zn pseudo-total a été trouvé sur les oxydes de Fe cristallins et sur les oxydes de Mn.

L'apport de biochar réduit significativement la teneur en Cd liée aux oxydes de Fe amorphe ( $Cd_o$ ) et cristallin ( $Cd_d$ ) et aux oxydes de Mn ( $Cd_{HH}$ ) respectivement de 41 %, 28 % et 22 %. Les mêmes tendances ont été observées pour le Zn liée aux oxydes de Fe amorphes ( $Zn_o$ ) et cristallins ( $Zn_d$ ) avec une diminution de 52 % et 81 % respectivement. Contrairement au biochar, le compost a augmenté la teneur de Zn liée aux oxydes de Fe cristallins ( $Zn_d$ ) et aux oxydes de Mn ( $Zn_{HH}$ ) de 52 % et 49 %, alors qu'il réduit la teneur en Zn liée aux oxydes de Fe amorphes ( $Zn_o$ ) de 24 %.

La lixiviation des sols conduits à une redistribution de Cd et Zn sur les oxydes. Une diminution significative de la teneur en Cd liée aux oxydes de Mn a été observée après lixiviation dans les Technosols BTS et BTSC, soit plus de 20 % de baisse. Par opposition, la concentration en Zn liée aux oxydes de Fe amorphe augmente significativement dans tous les Technosols avec des valeurs mesurées après lixiviation 1,04 ; 2,25 et 1,27 fois plus grandes que les valeurs initiales dans les Technosols BTS, BTSC et BTSC respectivement. Par rapport à BTS, l'addition de biochar accroît la teneur en Zn liée aux oxydes de Fe amorphe de 5 %, alors que l'apport de compost réduit cette fraction de 7 %.

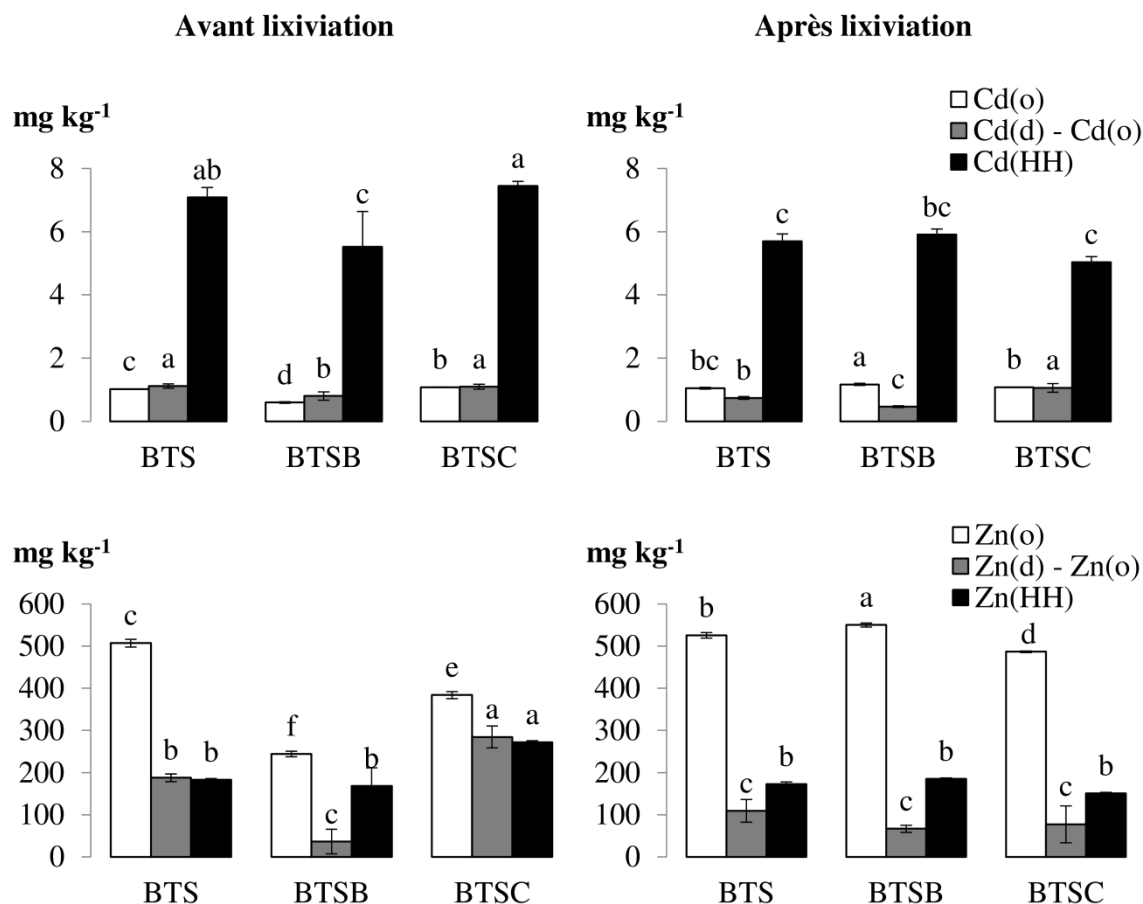


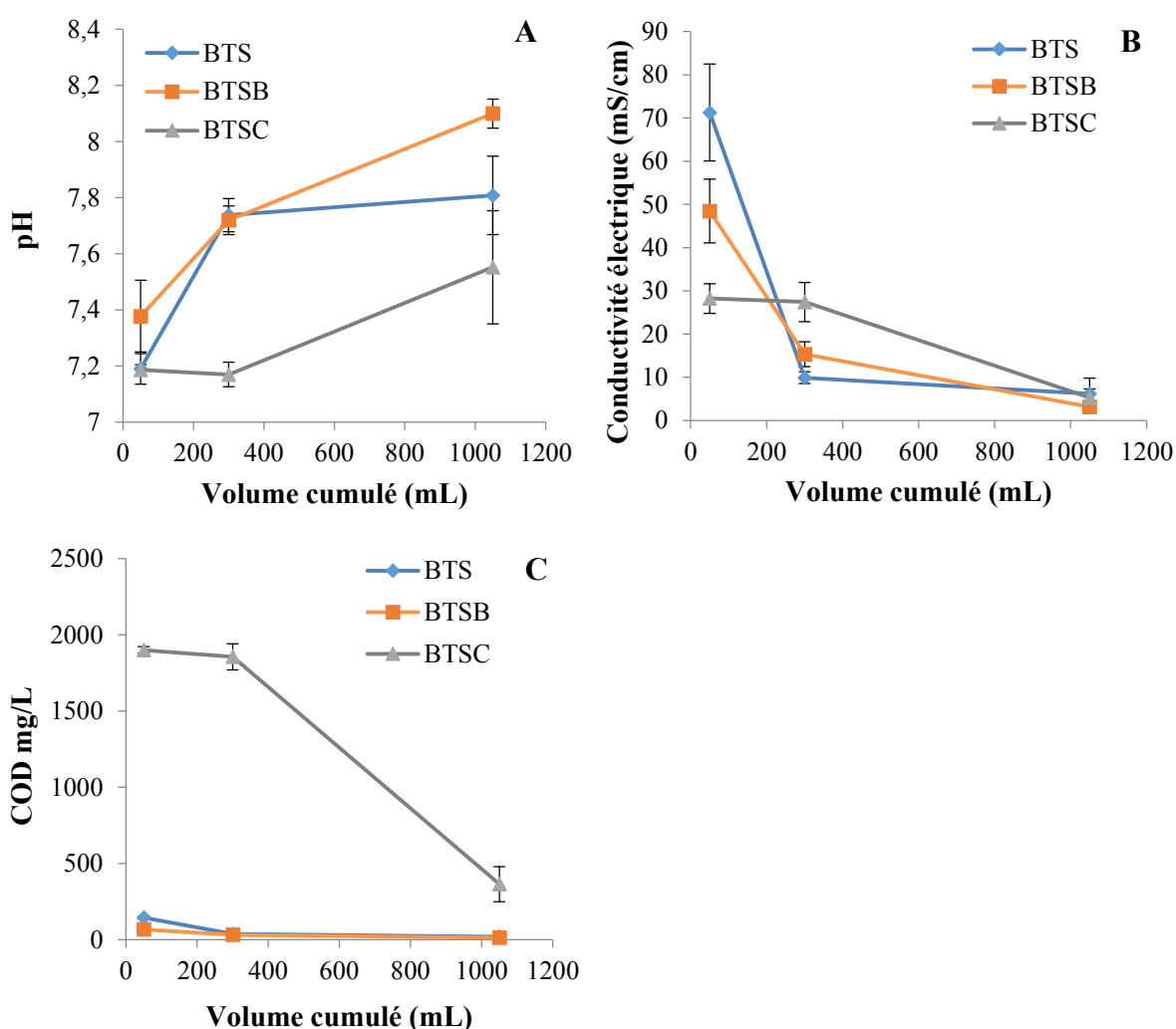
Figure 18: Extraction sélective de Cd et Zn dans les différents Technosols. M (HH) - métal (M) associé aux oxydes de Mn (extrait hydroxylamine); M(o) - Métal lié aux oxydes de Fe amorphes (extrait oxalate); M(d) - M(o) - oxydes de Fe cristallins (M(d) = extraction citrate et dithionite). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; n = 3). BTS = terre de biocentre + boues; BTSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost

### 3.1.3. Composition des percolats et flux d'éléments

Les eaux de percolation ont un pH légèrement alcalin (7,2 à 8,1). Par rapport à BTS, l'apport de biochar a augmenté le pH des percolats, à l'inverse du compost qui l'a diminué. Pour les trois Technosols, le pH des percolats tend à augmenter avec la lixiviation, mais avec une pente plus faible par rapport à BTSC (Figure 19 A). Au contraire, la conductivité électrique (CE) des percolats diminue fortement avec la lixiviation quel que soit le Technosol considéré. Dans un premier temps (après l'addition de 50 mL d'eau), les valeurs restent très élevées et atteignent 71, 49 et 28 mS cm<sup>-1</sup> dans les percolats BTS, BTSB et BTSC respectivement, ce qui indique une minéralisation importante de la solution du sol (Rodier *et al.* 1996). Les valeurs plus basses mesurées dans les sols BTSB et BTSC tendent à montrer que les amendements aient pour effet de diminuer la conductivité dans les percolats avec un effet plus prononcé du compost. Ensuite et après l'addition de 300 mL d'eau, les valeurs de CE des percolats BTS et BTSB diminuent rapidement et se rapprochent de 15 mS cm<sup>-1</sup>, tandis que la CE des percolats BTSC reste presque constante à hauteur de 27 mS cm<sup>-1</sup>. A la fin de lixiviation, la CE des eaux de percolations devient

très proche pour les trois modalités de sols avec 6,20 ; 3,14 et 5,34 mS cm<sup>-1</sup> pour BTS, BTSB et BTSC respectivement (Figure 19 B).

Par ailleurs, la teneur en carbone organique dissous (COD) des percolats BTSB et BTSC est respectivement 2 fois plus basse et 13 fois plus haute que celle du percolat BTS. Suite à la lixiviation par 300 mL d'eau distillée, les valeurs de COD pour les modalités BTS et BTSB atteignent respectivement 38,5 et 31,8 mg L<sup>-1</sup>, alors que celle de BTSC reste presque constante autour 1850 mg L<sup>-1</sup>. Les concentrations en COD diminuent progressivement pour atteindre à la fin de la lixiviation 18,3 ; 12,4 et 364 mg L<sup>-1</sup> pour BTS, BTSB et BTSC respectivement (Figure 19 C).



**Figure 19** : Evolution du pH (A), de la conductivité électrique (B) et de la teneur en carbone organique dissous (C ; COD) dans les percolats des Technosols au cours de la lixiviation. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes (n=3). BTS = terre de biocentre + boues; BTSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost

La diminution progressive de la conductivité électrique s'accompagne d'une diminution globale des concentrations en composés lixiviés dans les percolats. Les ions majeurs

majoritaires sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ . La concentration en potassium lixivié dans les colonnes BTSC est deux fois plus grande que celle des autres sols. Par ailleurs, le calcul de spéciation chimique par PHREEQC a montré que la forme ionique libre est dominante pour la majorité de ces éléments. Concernant le soufre, alors que la forme  $\text{CaSO}_4$  domine dans les percolats du Technosol non amendé (BTS), il apparaît de façon prépondérante sous forme  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les percolats du Technosol amendé en compost (BTSC). D'autre part, les principaux ETM en solution sont Cd et Zn. Les résultats indiquent également une lixiviation de Cd et de Zn. Les teneurs en Cd dans les percolats varient entre 0,19 et 2,85  $\text{mg L}^{-1}$  ; 0,05 et 1,50  $\text{mg L}^{-1}$  et 0,17 et 0,85  $\text{mg L}^{-1}$  respectivement dans les sols BT, BTS et BTSC. Concernant Zn, les teneurs varient entre 0,12 et 1,18  $\text{mg L}^{-1}$  ; 0,08 et 1,09  $\text{mg L}^{-1}$  et 0,22 et 1,63  $\text{mg L}^{-1}$  respectivement dans les sols BT, BTS et BTSC. La concentration en autres métaux et métalloïdes dosés (As, Cr, Co, Cu, Ni et Pb) est très faible et dans la plupart des cas sous la limite de quantification. Le calcul de spéciation chimique par PHREEQC montre que le Cd est majoritairement complexé sous forme de chlorure (plus de 50 % du Cd dissous) alors que Zn est majoritairement sous forme ionique libre (plus de 60 % du Zn dissous). L'évolution de la concentration en solution de la plupart des composés montre donc une diminution progressive et rapide à l'exception du sol BTSC pour lequel la lixiviation des éléments est presque constante au cours de la percolation pour finalement diminuer vers la fin de lixiviation (Tableau 11).

**Tableau 11: Résultats de la modélisation de la spéciation chimique à l'équilibre des éléments dans les percolats sous PHREEQC. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes (n=3). CE – conductivité électrique ; Corg – carbone organique. BTS = terre de biocentre + boues; BTBSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost**

Eléments		Première percolat			Cinquième percolat			Dixième percolat		
	Unités	BTS	BTBSB	BTSC	BTS	BTBSB	BTSC	BTS	BTBSB	BTSC
pH		7,19	7,38	7,19	7,74	7,72	7,17	7,81	8,10	7,55
CE	mS cm <sup>-1</sup>	71,2	48,5	28,2	9,91	15,4	27,4	6,20	3,14	5,34
Corg dissous	mg L <sup>-1</sup>	145	68,3	1901	38,5	31,8	1856	18,3	12,4	364
<i>Eléments majeur</i>										
Ca										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	16164	9957	5581	2013	2871	5331	1320	1085	605
Ca <sup>2+</sup>	%	<b>99,5</b>	<b>99,2</b>	<b>98,4</b>	<b>95,3</b>	<b>97,5</b>	<b>98,2</b>	<b>93,9</b>	<b>92,9</b>	<b>94,4</b>
Autre	%	0,52	0,76	1,64	4,72	2,45	1,79	6,12	7,07	5,65
K										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	201	251	540	44,5	106	551	21,9	34,7	159
K <sup>+</sup>	%	<b>99,9</b>	<b>99,9</b>	<b>99,7</b>	<b>99,5</b>	<b>99,7</b>	<b>99,7</b>	<b>99,4</b>	<b>99,4</b>	<b>99,5</b>
Autre	%	0,08	0,12	0,26	0,54	0,31	0,25	0,62	0,55	0,52
Mg										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	817	501	343	114	156	337	77,1	32,7	72,8
Mg <sup>2+</sup>	%	<b>99,3</b>	<b>98,9</b>	<b>97,8</b>	<b>94,1</b>	<b>96,9</b>	<b>97,7</b>	<b>92,6</b>	<b>91,6</b>	<b>93,2</b>
Autre	%	0,75	1,09	2,20	5,89	3,13	2,35	7,41	8,38	6,84
Na										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	2003	1258	791	277	367	706	92,6	43,0	92,3
Na <sup>+</sup>	%	<b>99,9</b>	<b>99,9</b>	<b>99,8</b>	<b>99,6</b>	<b>99,8</b>	<b>99,8</b>	<b>99,5</b>	<b>99,6</b>	<b>99,6</b>
Autre	%	0,09	0,12	0,20	0,44	0,24	0,22	0,46	0,44	0,41
S										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	305	314	432	509	357	441	470	284	363
CaSO <sub>4</sub>	%	<b>60,5</b>	<b>54,0</b>	<b>49,0</b>	<b>43,3</b>	<b>45,2</b>	<b>48,5</b>	<b>40,1</b>	<b>34,2</b>	<b>37,9</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	<b>29,8</b>	<b>37,5</b>	<b>42,1</b>	<b>50,5</b>	<b>48,3</b>	<b>42,5</b>	<b>54,8</b>	<b>61,6</b>	<b>56,0</b>
MgSO <sub>4</sub>	%	7,40	6,37	6,66	5,10	5,19	6,78	4,71	3,68	5,13
Autre	%	2,35	2,10	2,33	1,08	1,28	2,21	0,47	0,48	1,02
<i>Eléments en traces</i>										
Cd										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	2,85	1,50	0,85	0,21	0,31	1,03	0,19	0,05	0,17
CdCl <sup>+</sup>	%	<b>61,1</b>	<b>43,6</b>	<b>56,9</b>	<b>60,2</b>	<b>61,3</b>	<b>57,1</b>	<b>55,6</b>	<b>38,4</b>	<b>54,6</b>
CdCl <sub>2</sub>	%	<b>23,4</b>	<b>39,7</b>	<b>29,1</b>	11,4	<b>19,6</b>	<b>28,5</b>	7,6	2,5	6,5
Cd <sup>2+</sup>	%	8,14	2,8	8,01	<b>23,5</b>	14,7	8,45	<b>30,8</b>	<b>49,3</b>	<b>34,1</b>
CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	%	3,33	13,0	4,95	0,76	1,75	4,81	0,21	0,02	0,1
CdSO <sub>4</sub>	%	0,11	0,05	0,23	1,76	0,58	0,26	2,95	5,42	2,89
Autre	%	3,94	0,81	0,85	2,46	2,03	0,86	2,81	4,34	1,72
Zn										
Concentration	mg L <sup>-1</sup>	1,18	1,09	1,63	0,23	0,46	1,13	0,12	0,08	0,22
Zn <sup>2+</sup>	%	<b>89,5</b>	<b>73,3</b>	<b>82,8</b>	<b>80,9</b>	<b>81,0</b>	<b>82,6</b>	<b>78,3</b>	<b>66,6</b>	<b>79,8</b>
ZnCl <sup>+</sup>	%	<b>7,92</b>	<b>16,0</b>	<b>11,3</b>	<b>4,77</b>	<b>7,49</b>	<b>11,1</b>	3,10	1,08	2,87
ZnOHCl	%	0,86	3,02	1,53	2,85	3,88	1,45	1,05	1,68	1,05
ZnCl <sub>2</sub>	%	0,57	2,86	1,29	1,25	0,57	1,25	0,09	0,01	0,07
ZnSO <sub>4</sub>	%	0,37	0,50	1,45	<b>4,79</b>	2,36	1,55	<b>6,66</b>	<b>6,12</b>	<b>5,78</b>
ZnCO <sub>3</sub>	%	0,36	0,22	0,36	2,77	1,80	0,51	3,98	<b>11,40</b>	<b>5,37</b>
ZnOH <sup>+</sup>	%	0,20	0,31	0,28	1,40	1,17	0,28	1,93	3,63	1,11
Zn(OH) <sub>2</sub>	%	0,03	0,08	0,05	0,96	0,73	0,05	1,94	6,51	0,88
Autre	%	0,2	3,7	1,0	0,3	1,0	1,3	2,9	3,0	3,1

Afin de réaliser un bilan des pertes en éléments par la lixiviation, des équations de flux ont été établies à partir des modèles exponentiels déterminés à l'aide des courbes de lixiviation de ces éléments. Le bilan total des quantités perdues a été obtenu en calculant la primitive des intégrales de ces équations. Les résultats obtenus mettent en évidence qu'une quantité importante de Ca (15 à 18 % de la quantité pseudo-total) et de S (20 à 30 % de la quantité pseudo-total) a été lixiviée. De même, presque 8 % de la quantité pseudo-total de Mg, et de 4,6 à 7,8 % de la quantité pseudo-total de K ont été perdus. Par opposition, seuls 1,45 % de Mn a été lixivié. Concernant l'effet des amendements organiques, l'apport de biochar n'a pas présenté d'effet notable sur la lixiviation des éléments majeurs, à l'exception de K dont la concentration dans le percolat BTSB augmente de 62 % par rapport à BTS. Par contre, le compost présente un effet contrasté avec une réduction de la lixiviation de Ca de 21 %, mais une augmentation de la lixiviation de K de 369 %.

En ce qui concerne les éléments en traces, les résultats montrent qu'une grande quantité de Cd (12 %) est perdue pour les trois modalités de sol, sans effet des amendements organiques. Contrairement au Cd, les quantités de Zn lixiviées sont très faibles et représentent de 0,10 à 0,27 % des teneurs pseudo totales. La perte la plus élevée en Zn a été observée pour le sol BTSC, soit une perte de 1,92 mg par colonne ce qui est négligeable par rapport à la teneur totale (0,27 %) (Tableau 12).



**Tableau 12: Bilan des quantités totales d'éléments perdus par lixiviation sur les colonnes de sols. BTS = terre de biocentre + boues; BTBSB = BTS + Biochar ; BTSC = BTS + Compost**

Elément	Technosol	Equation de flux	Estimation des pertes mg/colonne	Pourcentage par rapport au total de chaque colonne
Ca	BTS	$y = 9146.3e^{-0.002x}$	9136	18,1
	BTBSB	$y = 8838.1e^{-0.003x}$	8824	18,2
	BTSC	$y = 7204.6e^{-0.002x}$	7197	15,0
K	BTS	$y = 142.68e^{-0.002x}$	143	4,60
	BTBSB	$y = 232.63e^{-0.002x}$	232	7,79
	BTSC	$y = 670.84e^{-0.001x}$	670	22,6
Mg	BTS	$y = 477.14e^{-0.002x}$	477	8,18
	BTBSB	$y = 455.18e^{-0.003x}$	438	8,15
	BTSC	$y = 442.04e^{-0.002x}$	442	7,81
Mn	BTS	$y = 7.947e^{-0.002x}$	7,94	1,23
	BTBSB	$y = 11.018e^{-0.003x}$	11,0	1,73
	BTSC	$y = 10.929e^{-0.002x}$	11,0	1,78
S	BTS	$y = 362.23e^{0.0003x}$	362	30,0
	BTBSB	$y = 339.39e^{-1E-04x}$	339	19,9
	BTSC	$y = 449.26e^{-2E-04x}$	449	28,3
Cd	BTS	$y = 1.291e^{-0.002x}$	1,29	12,3
	BTBSB	$y = 1.2798e^{-0.003x}$	1,28	11,9
	BTSC	$y = 1.2222e^{-0.002x}$	1,22	12,9
Zn	BTS	$y = 0.7962e^{-0.002x}$	0,80	0,10
	BTBSB	$y = 1.1219e^{-0.003x}$	1,12	0,14
	BTSC	$y = 1.9256e^{-0.002x}$	1,92	0,27

### 3.2. Evolution des Technosols en conditions climatiques réelles

#### 3.2.1. Suivi des Propriétés agronomiques

Le pH et la conductivité électrique des sols sont deux paramètres clé vis-à-vis de l'implantation des végétaux sur les Technosols construits. En effet, des valeurs trop élevées de ces deux paramètres conduisent à des réductions de germination et de croissance des végétaux.

Le suivi de la conductivité électrique met en évidence une très forte diminution durant les premiers six mois ayant suivi l'installation des parcelles (Figure 20 A). En décembre 2013, la conductivité est passée de 8,6 à 0,35 mS cm<sup>-1</sup> pour le Technosol BTBSB et de 3,6 à 0,23 mS cm<sup>-1</sup> pour le Technosol BTS. Les valeurs mesurées à six mois représentent 24 %, 6,4 % et 4,1 % de la salinité initiale respectivement pour les modalités BT, BTS et BTBSB. Suite à cette forte diminution, le suivi de la conductivité électrique met en évidence une stabilisation de la salinité des sols. Au dernier prélèvement, aucune différence significative n'a été observée entre les différents Technosols. La salinité moyenne, toutes parcelles confondues, était de 0,26 mS cm<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, le pH moyen de la terre de biocentre est resté relativement constant (autour de 8,4) tout au long de la période d'étude alors qu'une augmentation non linéaire a été observée sur les parcelles amendées en boues (BTS et BTSB) durant la première année ayant suivi leur installation (Figure 20 B). En octobre 2014, le pH du Technosol BT n'était pas significativement différent de celui mesuré dans le Technosol amendé en boues seules (BTS : 8,63), alors qu'il était significativement plus élevé que celui du Technosol amendé en boues et biochar (BTSB : 8,33). Deux ans après l'installation des parcelles, un ralentissement de l'augmentation du pH a été observé avec une tendance à la stabilisation. Un rapprochement des pH mesurés pour les Technosols BTS (8,6) et BTSB (8,5) a été aussi observé. De la même façon, la capacité d'échange cationique des trois sols tend à augmenter avec le temps pour atteindre, en avril 2015, 10,1 ; 11,0 et 10,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  dans BT, BTS et BTSB respectivement, soit une augmentation de 26, 30 et 38 % respectivement.

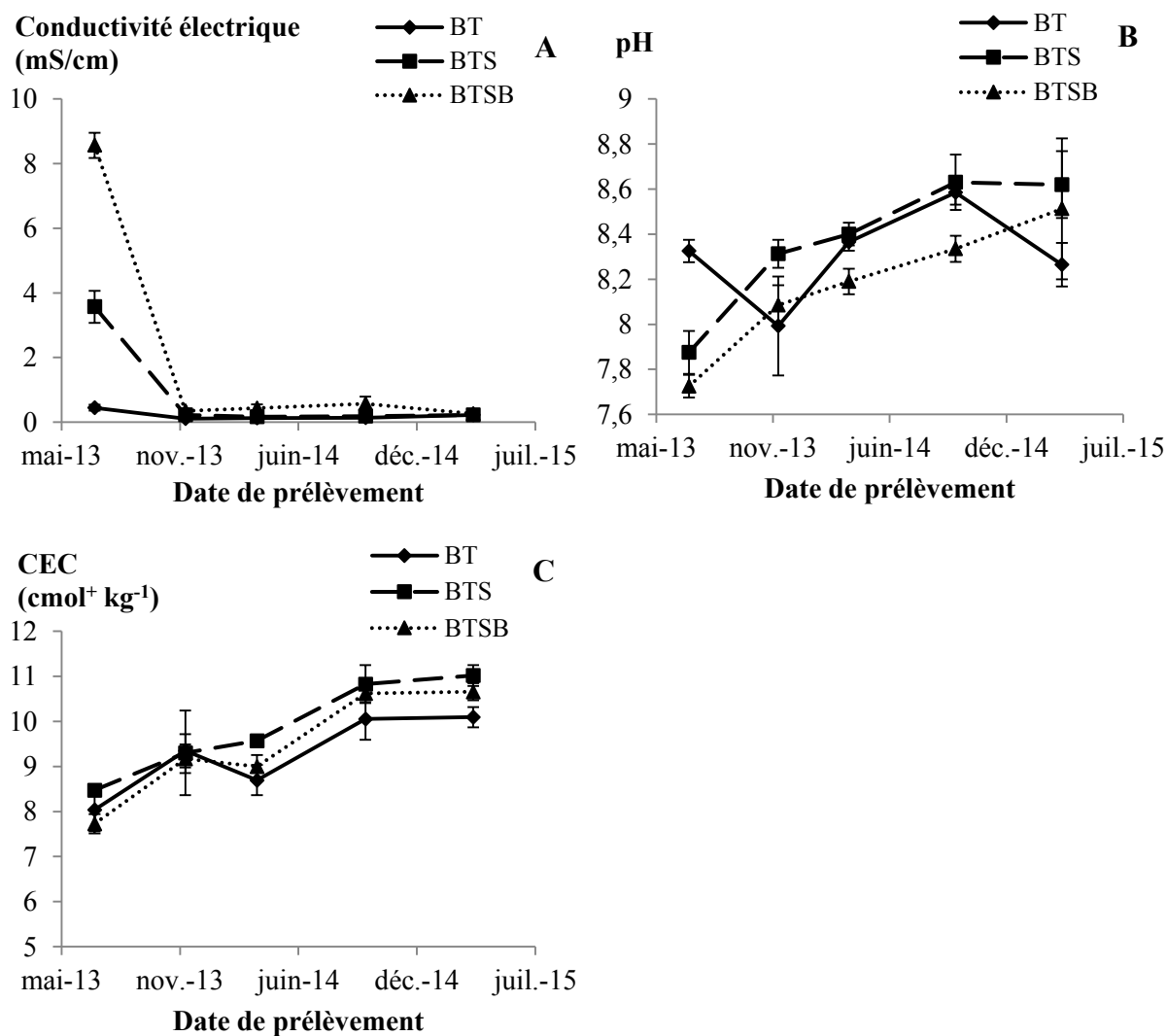
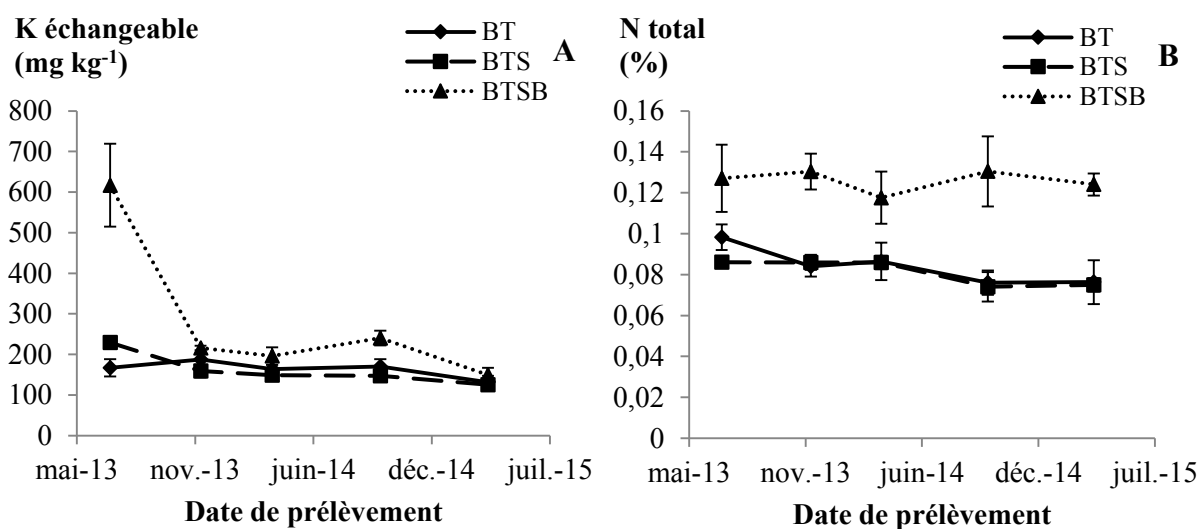


Figure 20: Evolution au cours du temps de la conductivité électrique (A), du pH (B) et de la capacité d'échange cationique (CEC ; C) (moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar.

Le suivi de la concentration en K échangeable dans les 20 premiers cm du sol met en évidence une chute drastique dans tous les Technosols pendant les six premiers mois (Figure 21 A). La concentration en K échangeable dans le Technosol BTSB est passée de 617 à 149 mg kg<sup>-1</sup> au dernier prélèvement, soit une diminution de 75 %. Malgré cette diminution, la concentration finale dans le sol BTSB reste significativement supérieure à celle des Technosols BTS (125 mg kg<sup>-1</sup>) et BT (132 mg kg<sup>-1</sup>). Par ailleurs, une diminution de la concentration en azote total a été observée pour toutes les modalités de Technosols excepté BTSB où la teneur en N reste constante au cours du temps. Le dernier prélèvement a montré une perte de 20 % d'azote total dans le Technosol BT et une perte de 13 % dans le Technosol BTS (Figure 21 B).

De même que pour le potassium et l'azote, la concentration en phosphore disponible diminue exponentiellement et significativement au cours du temps quelle que soit la modalité (Figure 21 C). Depuis l'installation des parcelles, la diminution par rapport à l'état initial, varie de 31 % pour le Technosol BT à 50 % pour les sols amendés en boues et biochar (BTS et BTSB). Ainsi, la concentration finale moyenne en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pour BTS et BTSB, atteint 90 mg kg<sup>-1</sup>.



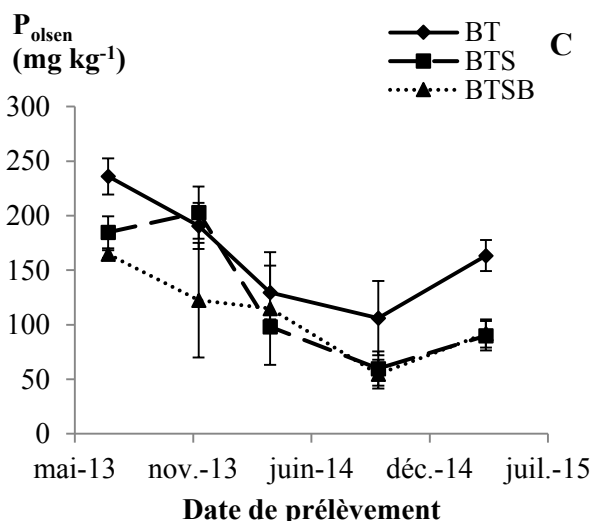


Figure 21: Evolution au cours du temps des concentrations en potassium échangeable (A), azote total (B) et phosphore assimilable ( $P_{olsen}$  ; C) (moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar.

### 1.2.2. Suivi des éléments en traces

Un suivi des concentrations totales en éléments en trace a été réalisé afin de quantifier les éventuelles pertes par lixiviation depuis l'installation des parcelles. Les résultats montrent que la variation des teneurs en Cd et Zn pseudo-total au cours du temps n'est pas significative dans la parcelle BT. Par contre, les teneurs en Cd pseudo-total ont significativement diminué de 34 % et 18 % dans les sols BTS et BTSB respectivement deux ans après l'installation des parcelles. Par opposition, les teneurs en Zn restent relativement constantes au cours du temps pour toutes les modalités testées (Figure 22, Tableau 13).

Tableau 13: Evolution au cours du temps des concentrations en Cd et Zn total, en oxydes de Fe amorphes et cristallins, en oxydes de Mn, en Cd lié aux oxydes de Mn et en Zn lié aux oxydes de Fe amorphe.

M (HH) - métal (M) associé aux oxydes de Mn (extrait hydroxylamine); M(o) - Métal lié aux oxydes de Fe amorphes (extrait oxalate); (M(d) -M(o)) - oxydes de Fe cristallins (M(d) = extraction citrate et dithionite).

Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; n = 4).

		Cd <sub>total</sub>	Zn <sub>total</sub>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>d</sub> - Fe <sub>o</sub>	Mn <sub>HH</sub>	Cd <sub>HH</sub>	Zn <sub>o</sub>
BT								
	juil-13	5,86 a	332 a	3997 a	10081 a	342 a	1,81 a	184 a
	déc-13	7,87 a	312 a	3449 b	9351 ab	352 a	2,87 a	169 a
	avr-14	9,34 a	290 a	3525 b	9080 ab	337 a	3,16 a	166 a
	oct-14	13,4 a	268 a	3550 ab	7502 b	337 a	3,16 a	175 a
BTS								
	juil-13	39,1 a	2475 a	9067 ab	14321 a	298 a	18,7 a	1612 a
	déc-13	32,3 ab	2310 a	8853 ab	13039 a	308 a	15,9 ab	1687 a
	avr-14	33,9 ab	2086 a	9544 a	11840 a	314 a	14,6 b	1529 a
	oct-14	25,7 b	1785 a	7246 b	11489 a	314 a	14,6 b	1297 a
BTSB								

juil-13	49,0 b	3095 b	9213 a	14233 b	249 a	27,4 a	1974 b
déc-13	57,8 a	3814 a	9571 a	18276 a	261 a	28,3 a	2593 a
avr-14	42,7 c	2768 b	9507 a	12861 b	230 a	21,7 b	2113 b
oct-14	40,4 c	2673 b	7018 b	12193 b	230 a	21,7 b	1987 b

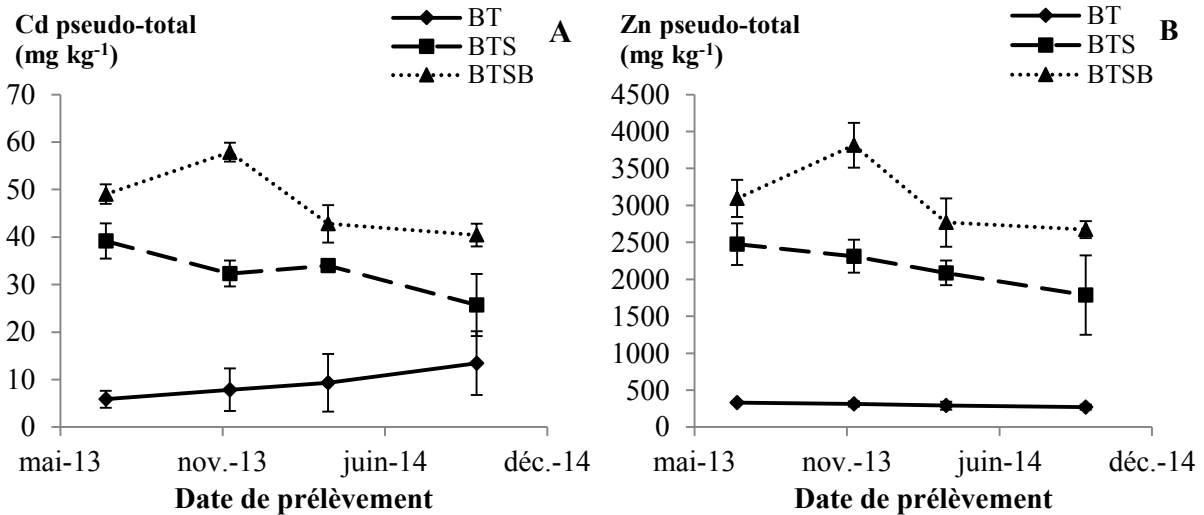


Figure 22: Evolution au cours du temps des concentrations pseudo-totales en Cd et Zn (eau régale ; moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar.

Concernant les éléments échangeables, c'est-à-dire adsorbés sur le complexe d'échange, la majorité d'entre eux ne sont plus détectés malgré une très nette augmentation de la capacité d'échange cationique pour toutes les modalités. Ainsi, seul Zn était quantifiable dans les extraits à la cobaltihexammine des sols. Au cours des deux années suivant l'installation des parcelles, la concentration en Zn échangeable est passée de 0,96 à 0,09 mg kg<sup>-1</sup> dans le Technosol BTSB, soit une diminution de 96 % (Figure 23).

Afin de mieux rendre compte de l'évolution du compartiment en métaux disponibles pour des plantes accumulatrices et hyperaccumulatrices, des extractions DTPA

ont été réalisées. Les résultats concernant le Cd (Figure 24 A) et le Zn extractible (Figure 24 B) montrent que ces concentrations

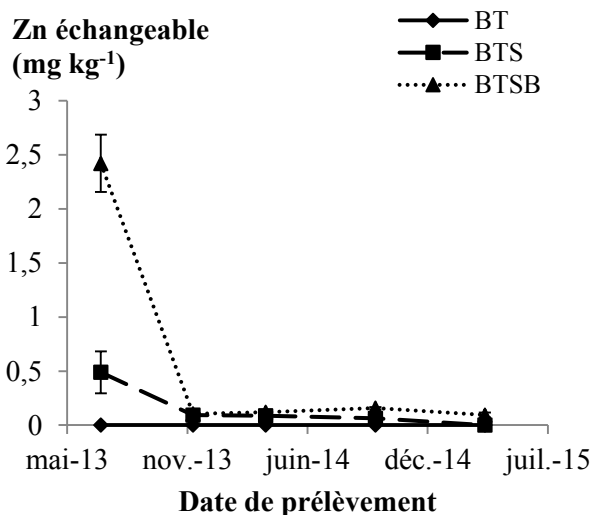


Figure 23: Evolution au cours du temps de la concentration en Zn échangeable à la cobaltihexammine (moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar.

tendent à augmenter au cours du temps pour toutes les modalités au moins durant les 10 premiers mois. Puis, une tendance à la diminution (non significative) a été observée, en particulier sur le Technosols BTSB.

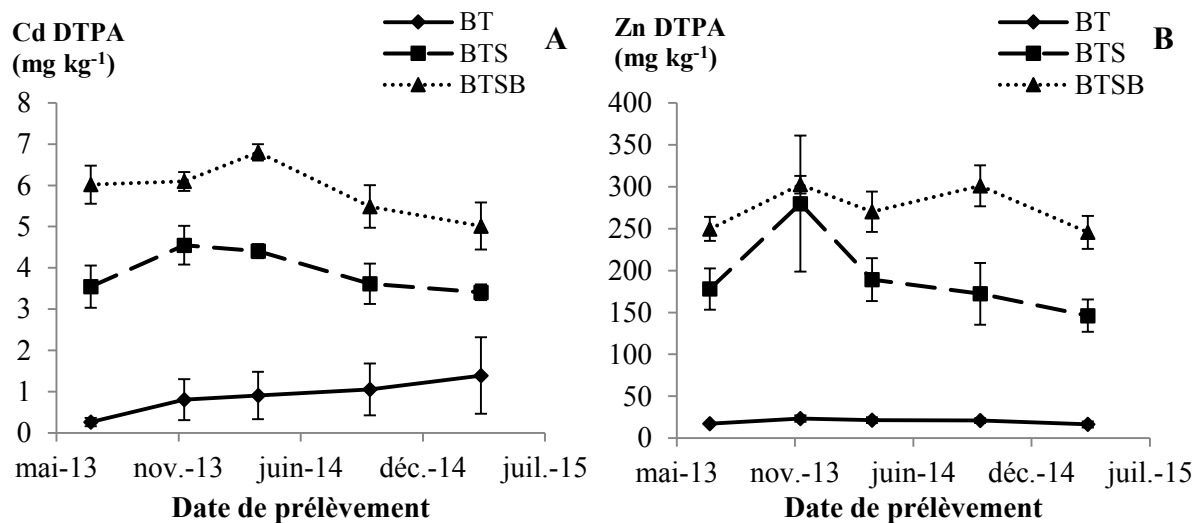


Figure 24: Evolution au cours du temps des concentrations en Cd et Zn extractibles (DTPA ; moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar.

### **1.2.3. Evolution de la minéralogie des Technosols**

#### **1.2.3.1. Description qualitatives des phases minérales**

L'évolution et la nature des phases minérales ont été étudiées en comparant les diffractogrammes de DRX obtenus sur les échantillons de terres prélevés en juillet 2013 et en avril 2014 (Figure S6, Figure S7 et Figure S8 en annexe).

Dans le Chapitre 3 - Constructing Technosols from derelict land and industrial by-products for metal agromining and non-food plant biomass production, nous avons vu que la minéralogie des Technosols était dominée par les phases silicates et carbonates. Certains minéraux argileux (probablement du genre kaolinite) ont été également détectés. Dans les sols en place sur les parcelles, les phases rencontrées suite au premier prélèvement (environ deux mois après l'installation des parcelles) sont très similaires dans les trois sols avec toutefois de nouvelles phases (telles la magnétite et l'ilménite) détectées dans les sols BTS et BT SB. En outre, des pics d'halite sont également apparus après l'addition de biochar tandis que les pics de gypse étaient plus intenses dans les deux sols BTS et BT SB.

L'évolution des phases minérales dans l'horizon de surface montre que les phases silicatées sont restées stables avec le temps. En revanche, la formation de nouvelles phases carbonatées (magnésite et dolomite) a été observée dans les Technosols BTS et BT SB, même si ces phases n'étaient présentes qu'à l'état de traces. Dans tous les Technosols, la phase carbonatée majoritaire est restée la calcite. Cette phase n'a pas présenté de variation au cours du temps. Concernant les sels, une dissolution totale des phases salines a été mise en évidence par la disparition sur les diffractogrammes des pics correspondant à l'halite et au gypse (Figure S7 et Figure S8). Finalement, de nouvelles phases minérales, de type hématite et hydroxyde de Fe, sont apparues neuf mois après l'installation des parcelles (Tableau 14).

**Tableau 14: Description semi-quantitative des phases minérales présentes dans l'horizon de surface des parcelles de Technosols construits. Comparaison entre juillet 2013 et avril 2014. Synthèse des analyses DRX faites sur quatre échantillons par sol. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BT SB – BTS + biochar. +++ : majoritaire; ++ : très présent; + : faiblement présent ; (+) : traces**

	BT		BTS		BT SB	
	juil-13	avr-14	juil-13	avr-14	juil-13	avr-14
<b><i>Silicates</i></b>						
Quartz	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Microcline, intermediate	++	++	++	++	++	++
Albite, ordred	++	++	++	++	++	++
Cristobalite low			++	++	++	++
<b><i>Carbonates</i></b>						
Ankerite	(+)					
Calcite	++	++	++	++	++	++
Dolomite	(+)			(+)		(+)
Magnesite				(+)		
<b><i>Halogénures</i></b>						
Halite					+	
<b><i>Sulfates</i></b>						
Gypsum	+		+		+	
<b><i>Oxydes et hydroxydes</i></b>						
Hematite				(+)		(+)
Iron Hydroxide				+		+
Magnetite			+	+	+	+
Illmenite					(+)	(+)

### 1.2.3.2. Evolution des phases porteuses des éléments en traces

Les méthodes d'extraction sélective ont été utilisées pour déterminer l'évolution des teneurs en oxydes de Mn et de Fe amorphes et cristallins dans les différents échantillons de terres, ainsi que les concentrations en éléments en traces associées à ces phases (Tableau 13).

L'addition des boues industrielles a favorisé la formation à la fois des oxydes de Fe amorphes et cristallins. Ainsi, les teneurs en ces deux oxydes dans les parcelles BTS et BT SB sont plus de deux fois supérieures à celles mesurées dans la parcelle BT (Figure 25 A et B). Par opposition, une réduction de la teneur en oxydes de Mn est observée suite à l'addition des boues et du biochar (Figure 25 C).

Concernant l'évolution au cours du temps des phases oxydées, aucune variation significative n'a été observée sur la parcelle BT et BTS, malgré la diminution non significative de la teneur des oxydes de Fe amorphe de 20 % sur cette dernière. A l'inverse, une diminution drastique et



significative de 24 % a été observée en octobre 2014 pour les oxydes de Fe amorphe sur la parcelle BT. Les oxydes de Fe cristallins et les oxydes de Mn ne varient pas significativement. Ils sont presque constants au cours du temps.

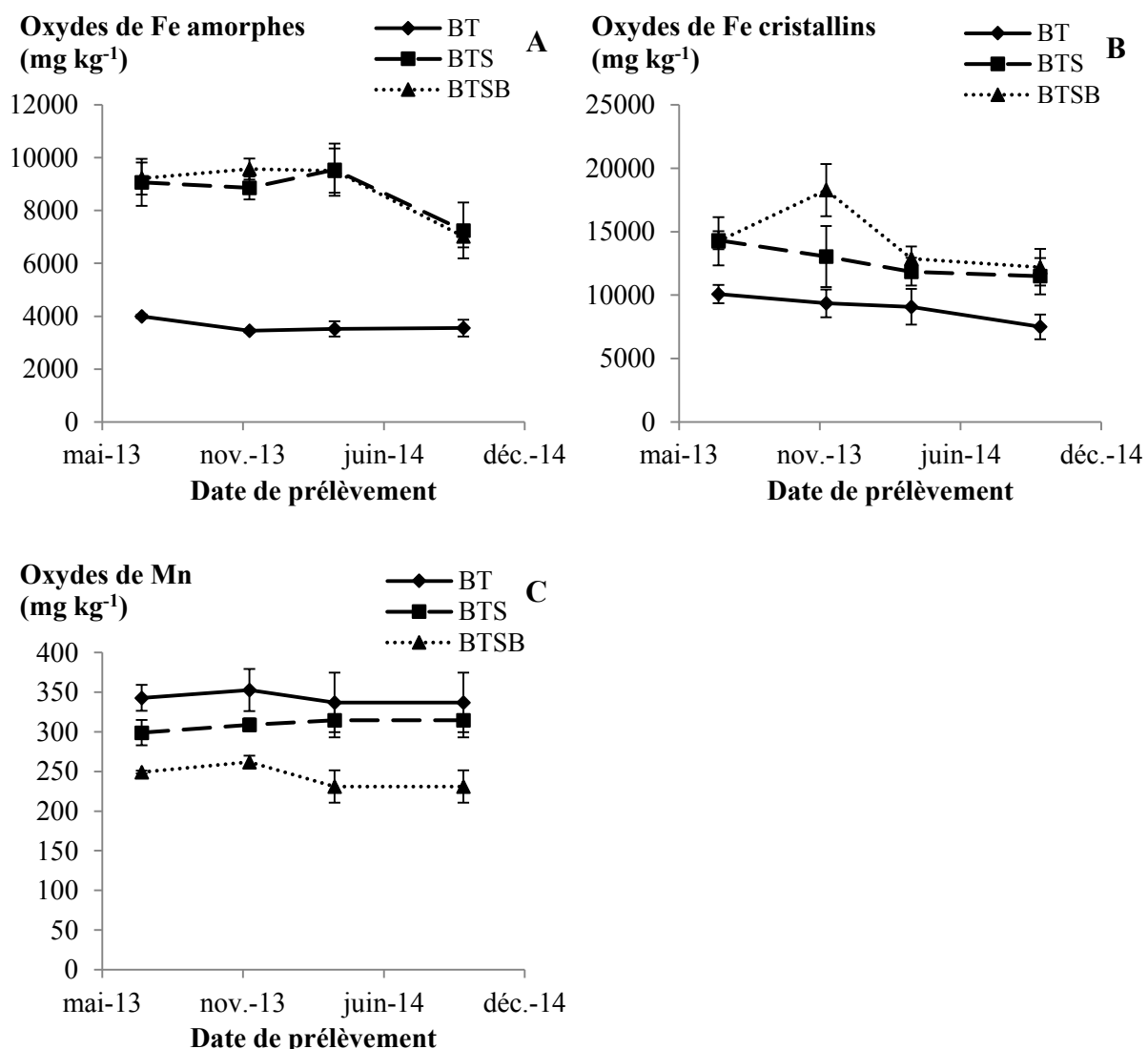


Figure 25: Evolution au cours du temps des concentrations en Fe amorphe (A) et cristallin (B) et en oxydes de Mn (C) (moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar.

En ce qui concerne les éléments en traces liés à ces oxydes, plus de 55 % du Zn pseudo-total est lié aux oxydes de Fe amorphe tandis que plus de 31 % du Cd pseudo-total est lié aux oxydes de Mn. Le suivi de ces éléments au cours du temps montre que leurs teneurs ne varient pas significativement sur les parcelles BT et BTS (Figure 26). Ainsi que la concentration en Zn associée aux oxydes de Fe amorphe qui est presque constante sur la parcelle BTSB au cours du temps. Par contre, une diminution significative de 23 % de la teneur en Cd liée aux oxydes de Mn a été observée en avril 2014 sur la même parcelle.

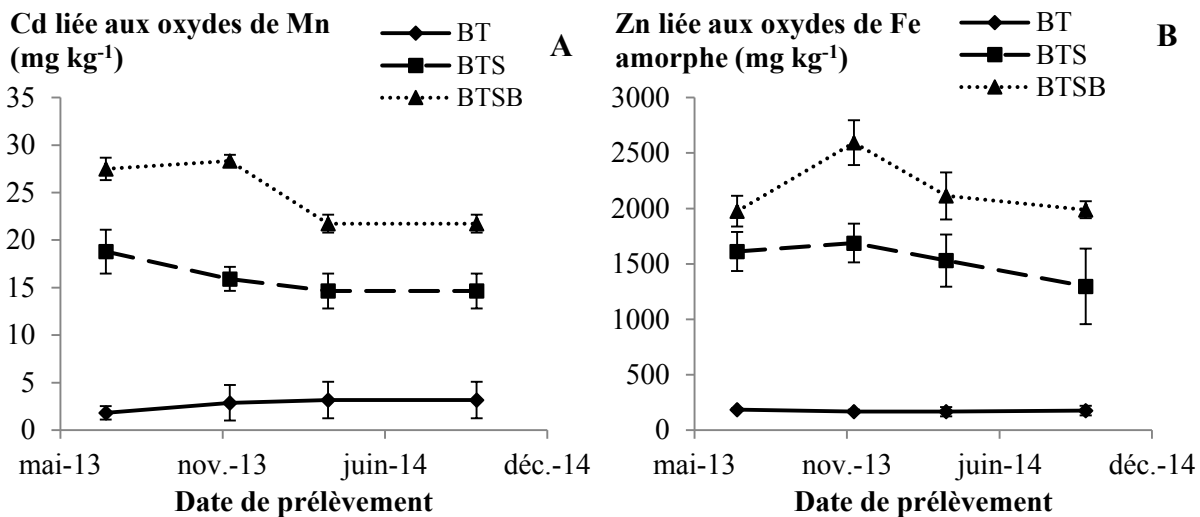


Figure 26: Evolution au cours du temps de la concentration en Zn liée aux oxydes de fer amorphe (A ; moyenne  $\pm$  écart type) et de la concentration en Cd lié aux oxydes de Mn (B ; moyenne  $\pm$  écart type) sur les parcelles de Technosols construits. BT – terre de biocentre ; BTS – BT + boues industrielles, BTBS – BTS + biochar.

## 2. Discussion

Les Technosols construits sont le résultat d'une combinaison délibérée de différents matériaux pour fournir des services spécifiques. Dans le cas présents, ces derniers doivent servir de support à l'agromine de métaux secondaires tels que le Cd ou le Zn. Ils doivent donc assurer une fertilité suffisante aux cultures ainsi qu'une disponibilité du Cd et du Zn compatible avec les phénomènes d'hyperaccumulation de ces métaux.

Les matériaux parents qui ont été utilisés pour la construction des Technosols ont subi une forte évolution se manifestant par des changements de leur état physique et chimique dès la création des mélanges (voir Chapitre 3 - Constructing Technosols from derelict land and industrial by-products for metal agromining and non-food plant biomass production). Les réactions qui ont lieu au cours de cette étape dépendent fortement de l'origine des matériaux qui n'ont pas d'équivalent dans les sols naturels. Une fois mis en place, ces sols évoluent sous l'action de processus pédogénétiques similaires à ceux qui sont observés dans les sols naturels sous l'influence de conditions pédoclimatiques similaires.

### 2.1. Précipitation/dissolution et lixiviation : deux moteurs de l'évolution initiale des Technosols

Les résultats obtenus dans les deux expériences démontrent que les Technosols sont soumis à une évolution dynamique durant laquelle des phases minérales ont subi un transfert, une transformation ou une altération par lixiviation. Une dissolution significative du gypse et de l'halite a été attestée par l'analyse DRX d'échantillons des horizons de surface sur les parcelles

expérimentales. En conditions contrôlées, cette dissolution s'est manifestée par la présence de soufre dissous dans les percolats des colonnes majoritairement sous forme de complexe  $\text{CaSO}_4$  dissous (plus de 30 % du soufre total) comme l'a montré le calcul de spéciation chimique par PHREEQC. Par ailleurs, que ce soit en conditions contrôlées ou en conditions climatiques réelles, cette dissolution s'est accompagnée d'une forte diminution de la conductivité électrique des terres à des valeurs telles que la salinité n'apparaît plus comme un facteur défavorable au développement des végétaux. Par opposition, l'altération des phases carbonatées est restée faible en lien avec le pH élevé des matériaux parents et l'augmentation du pH observé au cours du temps. Des résultats similaires ont été observés pour d'autres Technosols, pour lesquels une dissolution du gypse et des sels a été démontrée (Séré *et al.* 2010; Macía *et al.* 2014; Huot *et al.* 2014; Scholtus *et al.* 2014). Ces mêmes études indiquent également que la salinité des Technosols atteint rapidement des valeurs acceptables après une unique période de pluie hivernale.

Parallèlement, les concentrations en plusieurs éléments essentiels dans les sols, tels que N, P et K, ont été réduits significativement. Ceci pourrait conduire à des phénomènes d'épuisement des stocks en nutriments facilement assimilable (*e.g.* K échangeable de la CEC) et limiterait par conséquent la fertilité des Technosols pour des cultures ultérieures. Ces résultats mettent en évidence une carence éventuelle en azote dans les Technosols BT et BTS, par ailleurs caractérisés par une faible teneur initiale en N. D'ailleurs, la concentration en potassium échangeable de l'horizon de surface des Technosols (en colonne : 125 - 190  $\text{mg kg}^{-1}$ , sur parcelles : 120 - 150  $\text{mg kg}^{-1}$ ) est un peu plus faible que la teneur médiane en K échangeable typique des sols agricoles français (statistiques de la base de données d'analyse des sols français, Saby *et al.* (2014). Selon la chambre d'agriculture du TARN, une concentration en K échangeable égale à 144  $\text{mg kg}^{-1}$  du sol est considérée comme élevée et suffisante pour les cultures exigeantes en cet élément. Ainsi, les concentrations en K échangeable mesurées dans les Technosols apparaissent suffisantes pour le bon développement des plantes au regard de leurs besoins en cet élément (20 à 50  $\text{g kg}^{-1}$  de matière sèche, Marschner 2011). De même, et malgré la perte en phosphore assimilable, les concentrations mesurées dans les différents Technosols (90 - 180  $\text{mg kg}^{-1}$ ) apparaissent suffisantes au regard de l'exigence des plantes comme le montre la valeur seuil d'impasse pour les cultures de types céréales et carotte de 70  $\text{mg P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$  terre (méthode Olsen) (Raynal *et al.* 2013). En outre, les valeurs mesurées dans les Technosols se sont avérées supérieures à la valeur médiane des sols français (70  $\text{mg P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ ).

La dissolution des phases minérales est la cause principale du flux de solutés dans les sols. La perte en minéraux ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ...) et en C organique par les eaux de percolation souligne une altération de certaines phases minérales des matériaux constitutifs (Séré *et al.* 2010; Huot *et al.* 2014). Une perte similaire d'une large gamme d'éléments a été observée dans des expériences en lysimètre sur des sols construits (Séré *et al.* 2010; Huot *et al.* 2014), ou sur des Technosols en place après 10 ans d'évolution (Scholtus *et al.* 2014). Une déplétion en potassium et en sodium des horizons de surface semble donc être fréquente dans les premières étapes de l'évolution des Technosols (Scholtus *et al.* 2014). Ces études ont également mis en évidence une précipitation de gypse et de calcite secondaire dans les couches plus profondes de sol à la faveur d'un pH plus élevé ou d'une moindre infiltration des eaux.

## **2.2. Des phases porteuses peu favorables à la mobilité des métaux**

Pour une même modalité de Technosol, les teneurs totales en éléments en traces se sont révélées plus élevées sur les parcelles que dans les colonnes, les valeurs pouvant être plus de trois fois supérieures pour Cd et Zn. En revanche, les tendances en termes d'évolution des phases minérales dans les Technosols construits sont similaires pour les parcelles et les colonnes après lixiviation. Seule l'évolution de la teneur en  $\text{Si}_o$  diffère entre les deux dispositifs avec, sur les parcelles, une teneur en  $\text{Si}_o$  inférieure ou égale à celle de  $\text{Si}_d$ , alors que l'inverse est observé en colonne. Ces variations pourraient être expliquées par la différence de qualité des lots de boues industrielles utilisés pour la construction des sols. En outre, les matériaux ont été tamisés à 2 mm pour construire les sols en colonne, tandis qu'un simple criblage a été mis en œuvre lors de la construction des parcelles.

L'effet direct de précipitations sur la formation et l'évolution précoce des phases minérales n'a pas été observé clairement sur le dispositif en parcelles. Une tendance à l'augmentation des teneurs en oxydes de fer amorphe et en allophanes a été observée durant les 10 premiers mois *in situ*. Ces processus ont été observés plus nettement en conditions contrôlées, où la lixiviation forcée des Technosols conduit à une augmentation des teneurs en allophanes et en oxydes de Fe amorphes et de Mn, notamment dans BT SB. Il est probable que la dissolution des phases minérales contenant du Fe, comme  $\text{FeCl}_3$ , a été impliquée dans la création de nouveaux oxydes de fer. Dixon *et al.* (1989) ont observé la précipitation de nouvelles phases minérales ferreuses, telle que la ferrihydrite, à partir du Fe libéré lors de la dissolution des phases primaires.

Dans les premiers stades d'évolution des sols, l'apparition de ces nouvelles phases porteuses suite à la lixiviation et l'augmentation du pH dans le domaine alcalin ont tous deux contribué à

la réduction des fractions échangeable et extractible des éléments en traces. Zhou *et al.* (2014) ont montré que le pH du sol et les concentrations en Pb et en Cd échangeables sont négativement corrélées. En effet, la mobilité et la biodisponibilité des métaux augmentent lorsque le pH du sol diminue, parce que les faibles valeurs du pH favorise la transformation des métaux d'une forme immobile (*e.g.* carbonate et formes liées aux oxydes de Fe et de Mn) à une forme biodisponible (échangeable ou extractible au DTPA) (Xian et Shokohifard 1989; Li *et al.* 2014). Par ailleurs, les oxydes de Fe et de Mn sorbent et combinent les ETM à un degré plus fort que d'autres phases minérales porteuses ce qui a pour conséquence de diminuer leur disponibilité (Du Laing *et al.* 2009). Ainsi, Michálková *et al.* (2014) ont prouvé que l'application au sol d'oxydes de Fe et de Mn conduit à la diminution des concentrations en Cd, Cu et Pb échangeables de plus de 90 %.

La diminution de la teneur en Cd biodisponible observée en conditions contrôlées pourrait être attribuée à la perte importante de Cd par la lixiviation (12 % de la quantité pseudo-totale). En conditions climatiques réelles, cette même diminution observée sur les parcelles *in situ* en octobre 2014 serait à mettre en relation avec les conditions d'hydromorphie des sols. En effet, les oxydes de fer et de manganèse sont dissous lorsque les conditions deviennent réductrices. Dès lors, il s'en suit une libération des éléments en trace qui étaient auparavant adsorbés sur les surfaces desdits oxydes (Zhang *et al.* 2003). Or, les parcelles ont subi un ennoyage temporaire durant l'hiver 2013-2014 ; cet ennoyage ayant touché plus particulièrement les parcelles BTS, BTSM et BTSB (Figure 27). Cela expliquerait la forte diminution des teneurs en oxydes de fer dans ces parcelles dans les prélèvements qui ont suivi cet épisode.

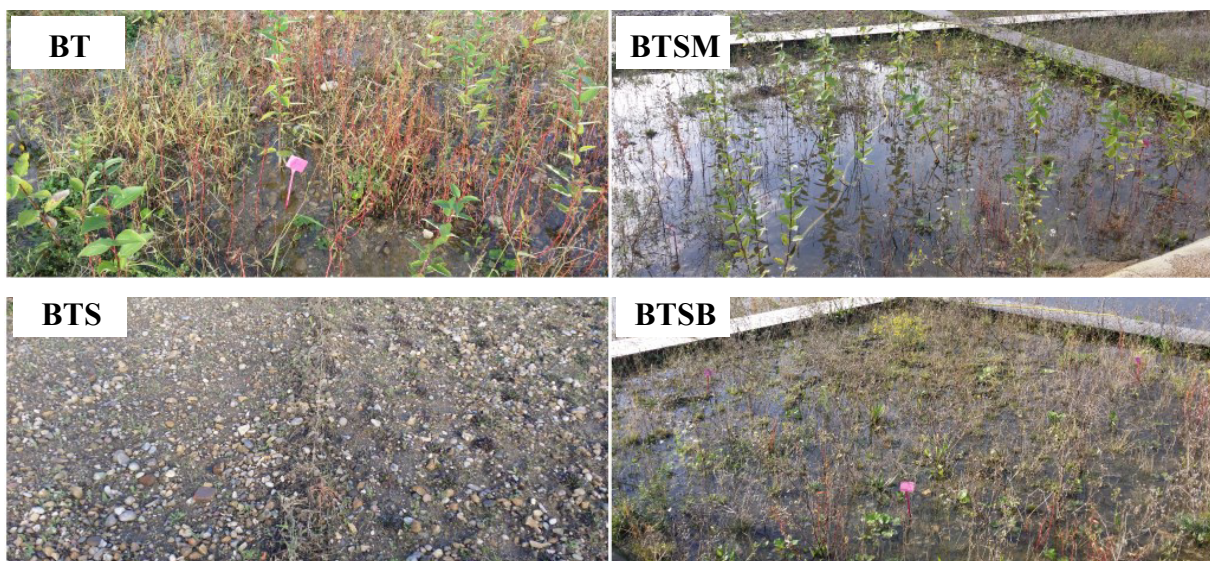


Figure 27: Vue des quatre parcelles de sols construits lors de la visite du 14/10/2014. BT – terre de biocentre, BTS, BTSM – BT + boues industrielles, BTSB – BTS + biochar

Concernant la capacité des sols à alimenter la culture hyperaccumulatrice en vue de l'agromine des métaux, les résultats mettent en évidence que les ETM sont peu ou pas échangeables mais potentiellement mobilisables par des agents complexants (*e.g.* DTPA) en des proportions plus ou moins importantes. La fraction échangeable correspond aux ions susceptibles de réapprovisionner la solution du sol lorsqu'il est appauvri par l'absorption racinaire (Sterckeman *et al.* 2004; Custos *et al.* 2013). Alors que les complexants organiques, comme le DTPA, mettraient en solution les éléments échangeables ainsi que ceux complexés principalement par la matière organique et ceux fixés sur les hydroxydes du sol (Fe, Mn, Al) susceptibles d'être eux-mêmes mis en solution par le réactif (Lebourg *et al.* 1996). La fraction des ETM extractible au DTPA représente également la partie potentiellement mobilisée par les plantes (Echevarria *et al.* 2006; Massoura *et al.* 2006). Dès lors les concentrations élevées en Cd et en Zn extractibles au DTPA représentent une fraction largement suffisante pour la culture de *N. caerulescens* en vue de l'agromine de ces métaux.

### 3. Conclusion

Malgré la courte période de suivi des Technosols durant cette étude, les tendances générales de leur évolution ont été mises en évidence en conditions contrôlées et validées à l'échelle du terrain. Les processus pédogénétiques observés en conditions contrôlées et *in-situ* sont caractérisés par une cinétique très rapide et intense, sans doute liée à la réactivité des composés et au déséquilibre important entre les matériaux technogéniques utilisés. Les phénomènes d'altération quasi totale et de transport de certaines phases minérales (gypse, halite) par dissolution ont été mis en évidence par la lixiviation d'une large gamme d'éléments ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{C}_{\text{org}}$ ) à travers les différents Technosols. Ceci a conduit à une forte diminution de la fertilité minérale des sols (en particulier N et K) et à une carence en azote qui pourrait réduire le rendement des biomasses végétales. En revanche, la formation de nouvelles phases sorbantes (oxydes de Fe et de Mn) a été observée avec pour conséquences une réduction de la disponibilité des éléments en traces et une limitation des flux de métaux par percolation. Cependant, les effets de cette phase d'altération rapide ne se feraient sentir que dans les premiers mois après lesquels le système tendrait à se stabiliser et à évoluer plus lentement, d'autant plus que les conditions chimiques et physiques sous nos latitudes sont peu favorables à une altération intense des minéraux.

**CHAPITRE 5 - POTENTIEL ET  
OPTIMISATION DE L'AGROMINE A  
PARTIR DE TECHNOSOLS CONSTRUITS**

## Chapitre 5 - Potentiel et optimisation de l'agromine à partir de Technosols construits

### 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les Technosols subissent une évolution rapide qui amène à une forte réduction de la salinité du sol, mais aussi à une forte diminution de la fertilité chimique. Cette faible fertilité du sol pourrait entraîner des effets négatifs sur l'établissement et le développement des plantes hyperaccumulatrices et par suite sur le potentiel d'agromine des éléments en traces.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont mis en évidence la nécessité d'optimiser le processus de phytoextraction des métaux en utilisant des méthodes agronomiques de gestion des cultures afin d'augmenter la biomasse végétale produite et par conséquent la quantité de métaux extraits du sol. Des apports au sol d'amendements organiques, tels que le biochar et le compost, ainsi qu'une stratégie optimale d'implantation des cultures au champ peuvent être des solutions agronomiques efficaces et appropriées. Cependant, de nombreux travaux ont montré une immobilisation des éléments métalliques dans le sol en présence de biochar et de compost conduisant par conséquent à une diminution du transfert des métaux vers les parties aériennes des plantes. De telles études impliquant des plantes hyperaccumulatrices qui possèdent une forte capacité de prélèvement des métaux sont très rares. Cela s'explique par le fait que le biochar comme le compost sont considérés sans intérêt pour l'agromine car ils engendrent une réduction du potentiel de phytoextraction. Toutefois, les données disponibles montrent pourtant des tendances contrastées, incluant une augmentation possible du transfert des métaux vers les parties aériennes de plantes accumulatrices. Concernant la meilleure méthode d'implantation de *N. caerulescens* au champ, peu d'informations sont disponibles. Quelques études seulement ont comparé au champ les deux modes d'implantation semis et repiquage. Les résultats tendent à montrer que le mode d'implantation joue tant sur la concentration en métaux dans les tissus végétaux que sur la production de biomasse, donc au final sur le rendement d'extraction des métaux.

L'objectif de ce chapitre est donc d'examiner dans un premier temps l'effet d'apports de biochar et de compost à des Technosols construits en conditions contrôlées et dans un deuxième temps l'effet du mode d'implantation (semis et repiquage) en conditions réelles sur la croissance et le potentiel d'agromine de Cd et Zn par *N. caerulescens*.



## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Culture en conditions contrôlées

Suite à la lixiviation des Technosols, les différents sols étudiés (BTS, BTSB et BTSC) ont été cultivées avec l'espèce hyperaccumulatrice *N. caerulescens*. Cinq graines ont été semées directement sur les sols, à l'exception d'une série de colonnes non cultivées qui a été réalisée afin d'évaluer l'effet des plantes sur l'évolution des propriétés des sols (Figure 28). Dans ce chapitre, la terre issue des colonnes nues sera considérée comme non rhizosphérique tandis que la terre issue des colonnes cultivées sera considérée comme rhizosphérique.

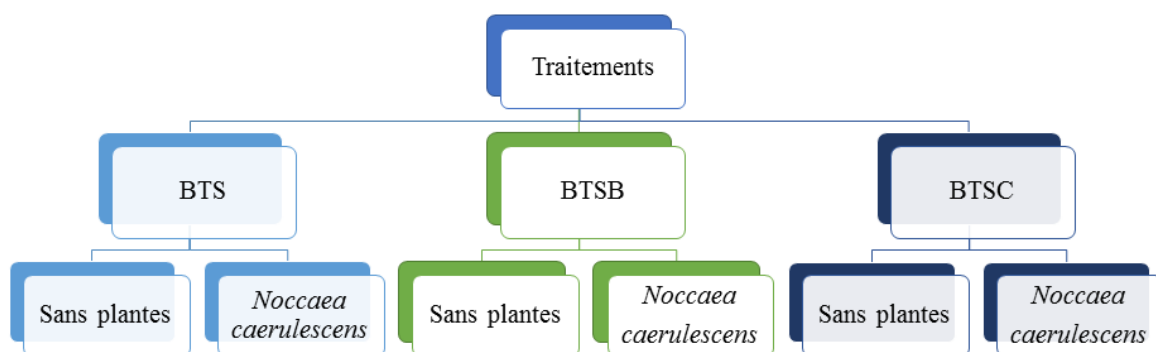


Figure 28: Schéma expérimental des différents traitements réalisés. Modalités de Technosols : BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost

Après germination, le nombre de plantule a été réduit à une seule plante par colonne. Cinq répétitions ont été effectuées pour chaque traitement afin de donner de la robustesse aux résultats obtenus. La période de culture a duré trois mois dans une chambre climatique réglée suivant une température de 22°C le jour et 16°C la nuit. La photopériode était de 16 heures de jour. Par ailleurs, une hygrométrie de 70 % était maintenue dans la chambre. L'humidité du sol a été fixée à 70 % de la capacité de rétention en eau. Elle était maintenue constante durant toute l'expérimentation par un arrosage quotidien avec de l'eau distillée, le volume d'eau à ajouter étant déterminé par pesée de chaque colonne. Le dispositif comprenait 30 colonnes en tout, celles-ci étant randomisées en bloc avec une répartition aléatoire au sein de chaque bloc afin de prendre en compte les effets potentiels du gradient de température et de ventilation au sein de la chambre de culture sur la croissance des plantes. Dans la chambre de culture, les blocs ont été disposés perpendiculairement au gradient supposé allant de la ventilation vers la porte (Figure 29). Chaque colonne a été équipée de bougies poreuse de façon à pouvoir prélever la solution du sol. Le matériel utilisé est le Rhizon Soil Moisture Sampler (Eijkelkamp, Agrisearch Equipment). Une sonde est introduite dans chaque colonne à une hauteur de 7 cm à partir de la

base suivant un angle de 45° environ après pré-forage d'un trou de diamètre légèrement inférieur à celui de la sonde. Une suspension de sol est injectée autour des sondes afin de favoriser le contact sondes-sol. L'étanchéité du système est assurée par des joints en silicone. Chaque sonde est connectée à une seringue de manière à pouvoir créer une dépression et récolter les échantillons de solution du sol. Le premier échantillonnage a été réalisé deux semaines après semis. En tout, six prélèvements ont été réalisés durant la période d'expérience, soit un prélèvement toutes les deux semaines. Chaque prélèvement est précédé d'un ajustement à 70% de la capacité au champ 24 heures avant.



Figure 29: photographie du dispositif expérimental en conditions contrôlées.

Les plantes ainsi que le sol rhizosphérique et non rhizosphérique ont été récoltés à la fin de la culture. Les parties aériennes et racinaires ont été séparées et préparées selon les procédures décrites dans la section “*Nettoyage des parties aérienne et racinaire*” en vue de déterminer les paramètres morphologiques et les concentrations en éléments dans les tissus. De même, la terre rhizosphérique et non rhizosphérique a été prélevée tel que décrit dans la section “*Echantillonnage du sol rhizosphérique et non rhizosphérique*” en vue d’analyser les propriétés agronomiques et de déterminer les concentrations en éléments.

## 2.2. Culture *in-situ*

Les parcelles ont été cultivées un an après leur installation sur le site expérimental avec les quatre espèces sélectionnées pour la valorisation de la biomasse à savoir : chanvre, ortie, peuplier et l’hyperaccumulateur *N. caerulescens*. Dans cette étude, seule l’espèce hyperaccumulatrice sera considérée. Concernant sa culture, deux méthodes d’implantation,

semis et repiquage, ont été testées. Chaque sous-parcelle a été divisée en deux secteurs de 3 x 6 m correspondant aux deux modes d'implantation. Chaque secteur est divisé suivant une maille carrée de 30 cm. Les plantes ont été semées ou repiquées à l'intersection des mailles carrées, en évitant les bords des parcelles (Figure 30). Le semis a été réalisé le 20 mai 2014 suivant la méthode en poquet à hauteur d'environ trois graines par trou. Le repiquage de plantules de *N. caerulescens* âgées d'un mois a été réalisé un mois après le semis soit le 17 avril 2014. Les plaques de germination ont été préparées avec un mélange de terreaux de semis (2/3) et de terre agricole sablo-limoneuse (1/3) à raison d'environ 10 g de substrat et d'une graine de *N. caerulescens* par emplacement. Le substrat est caractérisé par un pH acide (6,36) et riche en N total (0,27 %), C organique (9,86 %), P assimilable (127 mg kg<sup>-1</sup>) et en éléments majeurs échangeables (Ca, K et Mg) (Tableau 24). Les plaques ont été placées en chambre climatique durant un mois suivant une photopériode de 16 h jour / 8 h nuit et une température de 22°C jour / 18°C nuit. L'arrosage a été effectué avec de l'eau du robinet.

Au final par sous-parcelle, 513 graines ont été semées et 171 plantules ont été repiquées de façon à atteindre une densité maximale de 9,5 plantes m<sup>-2</sup>.

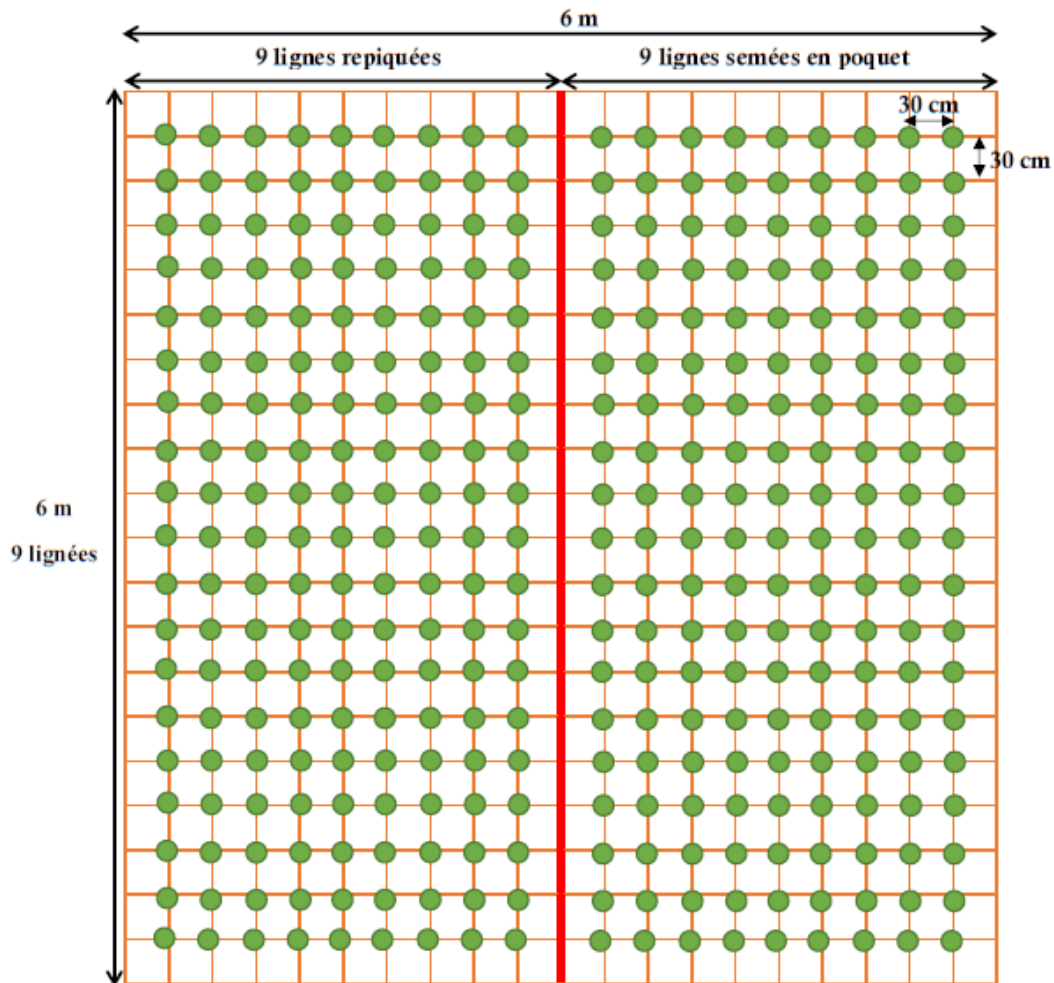


Figure 30: Plan de repiquage ou semis par parcelle.

Le pourcentage de plantes survivantes a été déterminé en juillet et en septembre 2014 puis à la récolte. En septembre 2014, trois plantes ont été prélevées par mode d'implantation et par parcelle afin de rendre compte du potentiel de phytoextraction. Le reste des plantes ont été récoltées le 20 mai 2015 soit un an après leur implantation. Sur chacune des parcelles, quinze plantes ont été collectées pour chaque mode d'implantation. La plante entière a été retirée du sol à l'aide d'une bêche permettant ainsi de collecter la terre rhizosphérique et le système racinaire complet.

L'architecture racinaire a été déterminée à l'aide du logiciel WinRHIZO. Les biomasses et la teneur en eau ont été également déterminées. Concernant les parties aériennes, les teneurs en chlorophylle a et b ont été déterminées (Arnon 1949). Finalement, les teneurs en C, N et S et en cations majeurs (Ca, K, Mg et Na) et mineurs ont été quantifiées dans les systèmes racinaire et aérien. En ce qui concerne la terre rhizosphérique, le pH, la teneur en phosphore assimilable, les teneurs totales en C, N et S ainsi que les teneurs en métaux disponibles ont été déterminés.

Les méthodes sont détaillées dans la section “*Caractérisation physico-chimiques des matériaux et des terres*”.

### **3. Résultats**

#### **3.1. Influence des amendements en compost et en biochar sur le potentiel de phytoextraction de *N. caeruleus***

##### **3.1.1. Propriétés physicochimiques des sols**

Les résultats obtenus mettent en évidence une évolution des propriétés agronomiques des sols trois mois après lixiviation sans qu’il y ait de différences significatives entre les sols rhizosphérique et non rhizosphérique (Tableau 15). Par comparaison avec les mesures faites après lixiviation des terres (Tableau 9) une diminution de plus de 50 % de la teneur en S total a été observée pour les trois sols construits. Concernant les teneurs en C total et organique du sol BTSC, les valeurs à la récolte étaient 1,6 fois plus grandes qu’après la lixiviation. Ceci conduit à une forte augmentation du rapport C/N pour le sol amendé en biochar (BTSC). Par ailleurs, une augmentation du pH de 0,18 et 0,49 unité a été observée dans les sols BTS et BTSC respectivement. De même, la CEC de tous les Technosols s’est avérée plus élevée à la récolte par comparaison avec les valeurs mesurées après lixiviation, soit une augmentation de 13 %, 15 % et 23 % respectivement pour BTS, BTSC et BTSC. Par opposition, une diminution de P assimilable a été observée, notamment dans les sols amendés en biochar et en compost avec une baisse de 47,2 % et 36,4 % respectivement.

Concernant l’effet des amendements organiques, des différences ont été observées sur plusieurs paramètres du sol. Ainsi, la teneur en N total des sols amendés en biochar et en compost était 1,4 fois plus grande que celle du sol BTS. Par ailleurs, le pH, les teneurs en C total et organique ainsi que le rapport C/N étaient significativement plus élevés dans le Technosol BTSC par rapport aux autres sols. Cependant, une diminution significative de la CEC de 13,5 % a été observée pour ce Technosol. Enfin, tandis que les trois Technosols présentaient des pH similaires après lixiviation (8,04 – 8,13 ; Tableau 9), des différences significatives ont été observées à la récolte avec un classement des sols dans l’ordre croissant des valeurs de pH tel que BTSC < BTS < BTSC. Ainsi, le pH du sol amendé en compost est significativement diminué de 0,22 unité par rapport au sol non amendé (BTS). Aucune différence significative entre les modalités sol n’a été pas observé en ce qui concerne la teneur en S total, en P assimilable et en carbonate.

**Tableau 15: Propriétés agronomiques des Technosols construits. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). sat - complexe cationique saturé ; BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost**

Paramètre	Unité	Sol non rhizosphérique			Sol rhizosphérique		
		BTS	BTSB	BTSC	BTS	BTSB	BTSC
<i>Contenu en nutriments</i>							
N total	%	0,09 a	0,13 b	0,14 b	0,10 a	0,13 b	0,15 b
C total	%	2,97 a	7,24 b	3,19 a	3,04 a	7,15 b	3,54 a
S total	%	0,11 a	0,13 a	0,12 a	0,12 a	0,10 a	0,14 a
C organique	%	1,41 a	5,19 b	1,73 a	1,48 a	4,52 b	2,00 a
C/N		17,7 a	46,3 b	14,6 a	18,0 a	47,0 b	15,3 a
P assimilable (Olsen)	mg kg <sup>-1</sup>	131 a	93,4 a	93,4 a	111 a	104 a	100 a
<i>Etat acido-basique</i>							
pH		8,31 b	8,50 d	8,09 a	8,34 bc	8,44 d	8,13 a
CaCO <sub>3</sub>	%	13,0 a	17,0 a	12,2 a	13,1 a	14,4 a	12,9 a
CEC	cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	12,8 b	10,9 a	12,6 b	12,5 b	10,9 a	13,0 b
Saturation		sat	sat	sat	sat	sat	sat

En ce qui concerne la disponibilité des éléments, les teneurs en éléments majeurs échangeables sont presque égales à celles observées après la lixiviation, sauf pour le K. En effet, une augmentation de 25 %, 20 % et 40 % a été observée respectivement dans les sols BTS, BTSB et BTSC (Tableau 16). En revanche, une forte diminution du compartiment échangeable des éléments en traces a été observée pour tous les Technosols par rapport aux teneurs après lixiviation (Tableau 10), soit une baisse de plus de 88 % pour le Cd et le Zn échangeable. Par ailleurs, il n'y a pas de grande modification du compartiment des éléments en traces extractible au DTPA.

Trois mois après culture, la teneur en éléments échangeables a été significativement réduite dans le sol BTSB, à l'exception du K dont la disponibilité est augmentée significativement avec l'addition de biochar (Tableau 16). Les teneurs en Ca et en Mg échangeable sont de 18 % inférieures dans BTSB par rapport à BTS tandis que le Cd échangeable devient non quantifiable. Pareillement, une diminution significative de plus de 15 % des teneurs en éléments en traces extractibles au DTPA a été observée dans le sol amendé en biochar. Contrairement à ces observations, l'amendement en compost conduit à une augmentation de la taille des deux compartiments échangeables et extractibles. Les concentrations en Mg et en K échangeables sont respectivement supérieure de 23 % et 76 % dans BTSC par rapport à BTS. De même, la concentration en Cd et en Zn échangeable est 2 et 1,7 fois supérieure dans BTSC par rapport à

BTS. Il en va de même pour le Zn extractible au DTPA dont la teneur dans BTSC représente 1,2 fois celle dans BTS.

Les résultats obtenus montrent que les plantes n'ont pas eu d'effet sur le compartiment échangeable. En revanche, elles diminuent significativement la teneur en Cd et en Zn extractible au DTPA dans les Technosols BTS et BTSC ; les valeurs mesurées dans les sols rhizosphériques représentent de l'ordre de 84 % de celles mesurées dans les sols non-rhizosphériques.

**Tableau 16: Concentration en éléments majeurs et en trace disponibles dans les Technosols construits. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). nd - non détecté ; BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost**

Paramètres	Unité	Sol non rhizosphérique			Sol rhizosphérique		
		BTS	BTSB	BTSC	BTS	BTSB	BTSC
<i>Eléments échangeables</i>							
Ca	mg kg <sup>-1</sup>	2594 ab	2126 d	2426 bc	2613 ab	2200 cd	2540 ab
Mg	mg kg <sup>-1</sup>	67,1 b	55,1 c	82,6 a	70,2 b	61,7 bc	87,4 a
Na	mg kg <sup>-1</sup>	28,9 ab	25,1 b	30,8 ab	32,3 ab	36,2 a	32,5 ab
K	mg kg <sup>-1</sup>	157 c	217 b	277 a	147 c	219 b	283 a
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	0,01 b	nd c	0,02 a	0,01 b	nd c	0,02 a
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	0,03 bc	0,02 c	0,05 a	0,03 b	0,02 c	0,05 a
<i>Eléments extractibles au DTPA</i>							
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	1,99 de	1,57 ab	2,17 e	1,64 bc	1,38 a	1,83 cd
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	90,2 de	71,1 ab	110 f	81,4 bcd	69,9 a	92,3 de
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	39,2 c	33,2 ab	38,4 bc	36,5 abc	30,7 a	33,6 abc
Cu	mg kg <sup>-1</sup>	11,8 bcd	9,15 a	13,3 d	11,0 b	9,08 a	12,7 cd

### 3.1.2. Evolution de la composition de la solution du sol

Le Tableau 17 présente l'évolution des propriétés physicochimiques de la solution du sol au cours de la période de culture pour les trois Technosols étudiés.

Globalement, les résultats montrent que *N. caerulescens* tend à augmenter significativement le pH de la solution du sol ( $p = 0,019$  ; Tableau 18), et notamment pour le sol BTS. Par contre, elle n'affecte pas la teneur en COD dans la solution du sol tandis que les amendements organiques jouent un rôle majeur dans les variations observées pour ces deux paramètres. Une augmentation significative du pH ( $p < 0,0001$ ) et de COD ( $p < 0,0001$ ) a observée au cours du temps quelle que soit la modalité. Ainsi, le type de sol joue un rôle important et significatif sur la variation du pH ( $p < 0,0001$ ) et de COD ( $p < 0,0001$ ).

**Tableau 17 : Evolution du pH et de la composition de la solution du sol au cours de la culture. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). nd - non détecté ; COD – carbone organique dissous ; BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost ; Nc – *Noccaea caerulea***

Nombre de jours après semis	20	34	48	62	76	90
<b>pH</b>						
BTS	7,63 c	7,74 c	7,81 c	7,65 c	7,77 c	7,89 cd
BTS_Nc	7,72 bc	7,83 bc	7,91 b	7,70 bc	7,94 ab	7,95 bc
BTSC	7,65 c	7,76 c	7,88 bc	7,96 a	7,78 bc	7,86 d
BTSC_Nc	7,65 c	7,75 c	7,89 bc	7,98 a	7,78 bc	7,92 cd
BTSB	7,86 ab	7,97 ab	8,05 a	7,92 ab	8,09 a	8,05 a
BTSB_Nc	7,90 a	8,01 a	8,02 a	8,00 a	8,02 a	8,01 ab
<b>COD (mg/L)</b>						
BTS	39,3 b	33,2 bc	48,0 b	37,5 b	36,3 b	39,4 b
BTS_Nc	36,6 b	38,0 b	54,3 b	37,9 b	48,6 b	44,0 b
BTSC	60,2 a	62,2 a	88,9 a	55,4 a	92,8 a	70,2 a
BTSC_Nc	59,7 a	63,2 a	61,3 ab	60,1 a	70,4 ab	64,0 a
BTSB	25,0 b	26,4 c	50,5 b	36,6 b	47,4 b	43,6 b
BTSB_Nc	26,3 b	26,7 c	40,0 b	29,4 b	42,6 b	36,0 b
<b>Ca (mg/L)</b>						
BTS	1069 a	925 a	802 a	995 a	742 a	986 a
BTS_Nc	949 ab	894 a	794 a	1044 a	730 a	858 a
BTSC	898 ab	886 a	773 a	916 a	650 a	613 a
BTSC_Nc	770 ab	798 ab	727 a	835 a	825 a	707 a
BTSB	719 b	671 b	655 a	729 a	649 a	806 a
BTSB_Nc	915 ab	800 ab	764 a	850 a	911 a	694 a
<b>Mg (mg/L)</b>						
BTS	40 ab	38,0 bc	33,0 ab	33,3 ab	34,0 ab	32,7 a
BTS_Nc	38,0 ab	36,5 bc	33,0 ab	35,0 ab	34,3 ab	38,1 a
BTSC	47,4 a	48,9 a	39,8 a	38,8 a	38,8 a	36,5 a
BTSC_Nc	37,4 ab	41,5 ab	35,3 ab	35,5 ab	37,7 a	37,0 a
BTSB	28,1 b	28,4 c	25,5 b	24,8 b	23,8 b	27,5 a
BTSB_Nc	35,7 ab	33,9 bc	31,4 ab	30,3 ab	33,4 ab	34,7 a
<b>NO<sup>3-</sup> (mg/L)</b>						
BTS	234 a	233 a	170 a	162 a	134 a	107 b
BTS_Nc	231 a	225 a	154 a	66,9 b	nd c	0,11 c
BTSC	nd b	nd b	nd b	43,1 bc	137 a	219 a
BTSC_Nc	nd b	nd b	nd b	21,9 bc	81,3 b	213 a
BTSB	5,11 b	5,3 b	1,5 b	3,72 c	0,70 c	nd c
BTSB_Nc	8,03 b	12,6 b	3,8 b	0,33 c	nd c	nd c
<b>P (mg/L)</b>						
BTS	0,72 a	0,23 a	0,40 a	0,71 a	0,25 ab	0,27 ab
BTS_Nc	0,75 a	0,23 a	0,25 a	0,52 a	0,25 ab	0,29 ab
BTSC	0,90 a	0,25 a	0,25 a	0,52 a	0,28 ab	0,30 a
BTSC_Nc	0,88 a	0,35 a	0,26 a	0,59 a	0,29 a	0,29 ab
BTSB	0,74 a	0,22 a	0,23 a	0,45 a	0,21 b	0,25 b
BTSB_Nc	0,60 a	0,21 a	0,21 a	0,41 a	0,23 ab	0,25 ab



Tableau 17 : Suite

Nombre de jours après semis	20	34	48	62	76	90
<b>K (mg/L)</b>						
BTS	29,5 c	29,7 c	30,3 c	30,5 c	26,7 d	25,9 d
BTS_Nc	28,9 c	28,5 c	25,9 c	25,5 c	31,4 cd	23,9 d
BTSC	112 a	117 a	101 a	98,0 a	94,5 a	90,2 ab
BTSC_Nc	104 a	110 a	99,4 a	98,0 a	98,4 a	93,9 a
BTSB	58,7 b	62,4 b	61,3 b	60,1 b	53,9 bc	63,4 c
BTSB_Nc	69,0 b	70,1 b	68,5 b	62,7 b	65,2 b	67,4 bc
<b>Cd (µg/L)</b>						
BTS	4,60 ab	3,60 ab	3,05 ab	2,50 ab	1,90 abc	3,20 ab
BTS_Nc	3,46 ab	3,75 ab	2,90 ab	3,00 ab	2,10 ab	3,80 ab
BTSC	5,00 a	5,00 a	3,60 a	3,50 a	2,95 ab	4,30 ab
BTSC_Nc	3,40 ab	5,25 a	3,90 a	3,50 a	3,00 a	4,65 a
BTSB	1,76 b	1,60 b	1,35 b	1,30 b	0,40 c	2,35 b
BTSB_Nc	2,90 ab	2,70 ab	2,30 ab	2,25 ab	1,35 bc	3,10 ab
<b>Zn (µg/L)</b>						
BTS	37,7 b	57,7 b	70,2 ab	62,4 a	56,6 a	137 ab
BTS_Nc	32,6 b	57,7 b	74,3 ab	101 a	70,6 a	114 abc
BTSC	104 a	150 a	88,5 ab	81,2 a	82,1 a	124 abc
BTSC_Nc	64,8 ab	151 a	98,1 a	102 a	88,9 a	139 a
BTSB	25,5 b	74,5 b	39,0 b	51,5 a	54,6 a	100 bc
BTSB_Nc	28,3 b	94,5 b	70,8 ab	73,4 a	70,0 a	94,8 c

Tableau 18: les résultats des tests ANOVA avec 2 facteurs dont le facteur sol, plante et temps. Les tests considèrent l'impact sur les propriétés physicochimiques du sol.

	pH	COD	Ca	Mg	K	P	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cd	Zn
Sol	< 0,0001	< 0,0001	0,004	< 0,0001	< 0,0001	0,000	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Plante	0,019	0,063	0,474	0,222	0,287	0,344	0,012	0,035	0,056
Temps	< 0,0001	< 0,0001	0,042	0,003	0,002	< 0,0001	0,371	< 0,0001	< 0,0001

L'apport de biochar dans le sol BTSB augmente significativement le pH de la solution du sol par rapport aux deux autres sols. Par ailleurs, dans ce sol, le pH se maintient autour de 8 tout au long de la période de culture (Figure 31 A). Concernant le carbone organique dissous, les valeurs de COD de BTSC sont significativement deux fois plus élevées que celles de BTSB ou BTS (Figure 31).

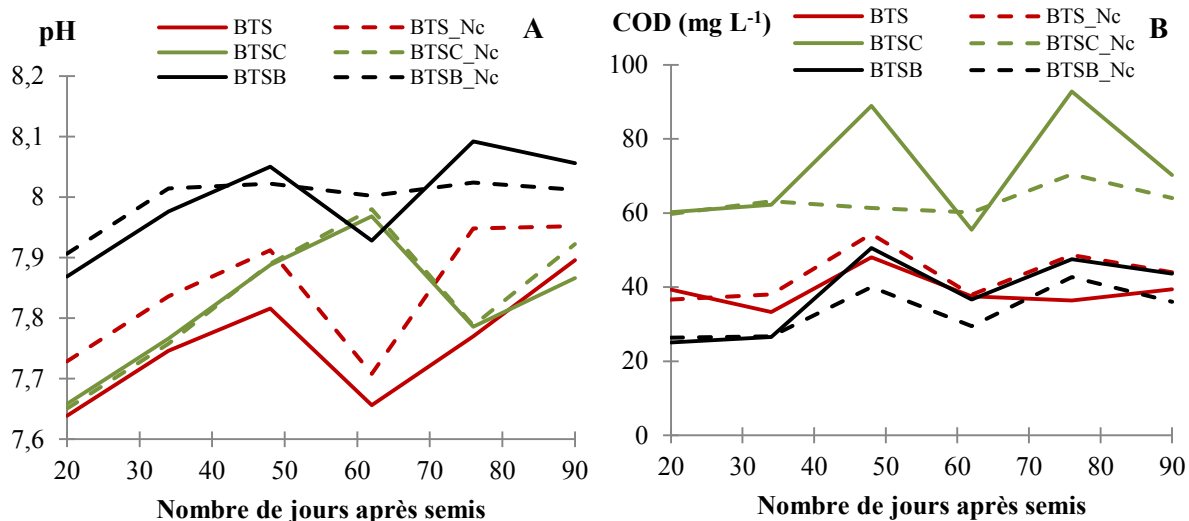


Figure 31: Evolution du pH (A) et de la concentration en carbone organique dissous (COD ; B) de la solution des Technosols construits (moyenne). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost ; Nc – colonne cultivée par *Noccaea caerulea*

Les résultats de l'ANOVA, prenant comme variables indépendantes les teneurs de Ca et Mg dans la solution du sol, montrent un effet significatif du type de sol et du temps (Tableau 18) tandis que la présence de *N. caerulea* n'a pas d'effet significatif sur les paramètres mesurés. Il apparaît que le sol BTSB présente des concentrations initiales en Ca et Mg en solution inférieures à celles des deux autres modalités. Par ailleurs, les concentrations des ions en solution tendent à diminuer avec le temps (Figure 32).

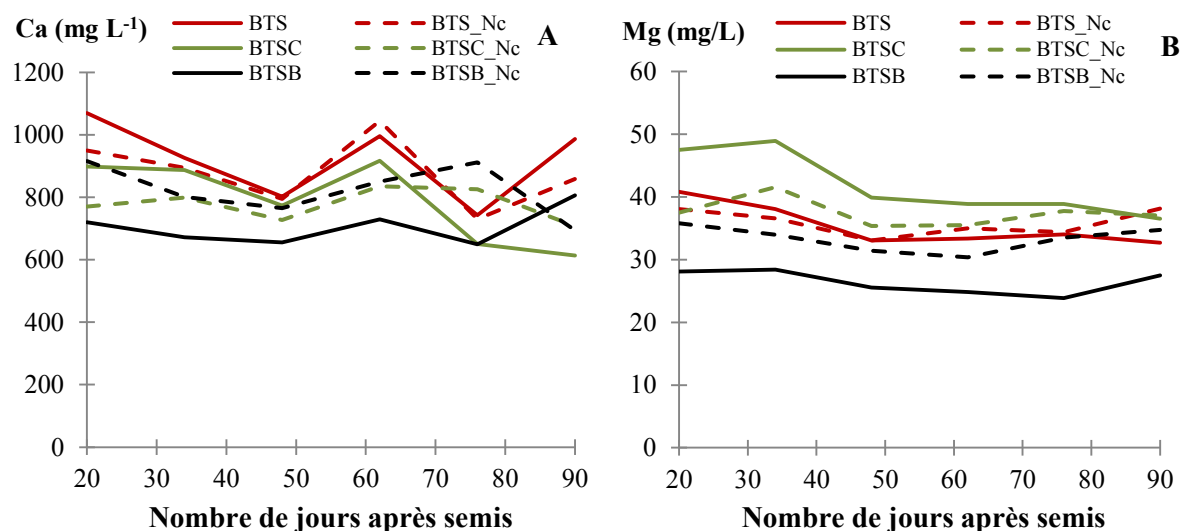
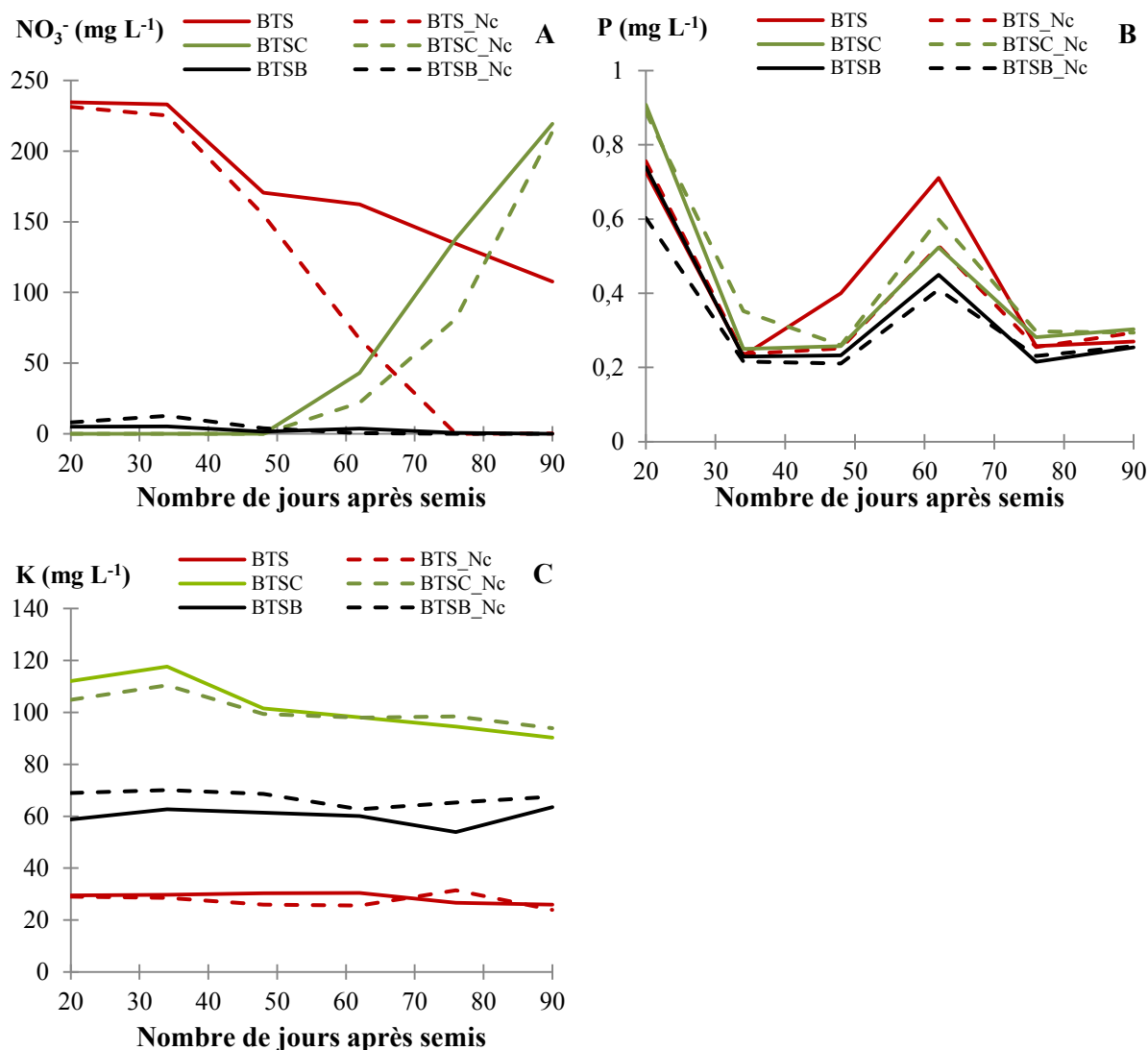


Figure 32: Evolution de la concentration moyenne en Ca (A) et en Mg (B) dans la solution des Technosols construits. BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost ; Nc : colonne cultivée par *N. caerulea*.

Concernant les nutriments essentiels N, P et K, les résultats mettent en évidence une forte variation des teneurs en nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en fonction du temps, de la présence des plantes et du type d'amendement organique ajouté (Figure 33 A). Dans le sol BTS, la teneur initiale en  $\text{NO}_3^-$

dans la solution du sol est très élevée et atteint  $231 \text{ mg L}^{-1}$ . Cette concentration diminue drastiquement à partir de la sixième semaine de culture à la fois dans les colonnes cultivées et non cultivées. A partir du 48<sup>ème</sup> jour de culture, un effet significatif des plantes a été observé sur la teneur en  $\text{NO}_3^-$ . Au 64<sup>ème</sup> jour de culture, la concentration en  $\text{NO}_3^-$  est 2,5 fois plus grande dans la solution des sols nus par rapport aux sols cultivés. Dans ces derniers, la teneur en  $\text{NO}_3^-$  devient très faible pendant le dernier mois de culture. Contrairement au sol BTS, les ions  $\text{NO}_3^-$  dans la solution du sol BTSC sont non quantifiables pendant les six premières semaines de culture. Après cette période, la concentration en  $\text{NO}_3^-$  commence à augmenter pour atteindre son maximum à la fin de la culture, soit  $216 \text{ mg L}^{-1}$ . Aucune différence significative n'a été observée entre les colonnes cultivées et non cultivées. Par ailleurs, les concentrations initiales en  $\text{NO}_3^-$  en solution ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ) sont très faibles dans le sol amendé en biochar et représente environ 3% de celles du sol BTS. Cette concentration reste très basse durant toute la culture.

En ce qui concerne le phosphore total en solution (P), les concentrations initiales varient de  $0,6$  à  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  sans présenter de différences significatives entre les modalités. Cette concentration diminue fortement après un mois de culture dans tous les sols étudiés pour se stabiliser en fin de culture autour de  $0,27 \text{ mg L}^{-1}$  (Figure 33 A). Aucune différence significative n'a été observée entre les différents traitements réalisés. Enfin, la teneur en potassium en solution ( $\text{K}^+$ ) reste constante durant toute la période de culture pour chaque traitement (Figure 33 C) avec un effet significatif des amendements organiques. L'amendement en compost du sol BTS augmente la concentration en  $\text{K}^+$  par un facteur quatre, tandis que cette concentration est deux fois plus grande dans le sol BTS amendé en biochar.



**Figure 33:** Evolution de la concentration moyenne en nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (A), en phosphore total (P) (B) et en potassium (K<sup>+</sup>) (C) dans la solution des Technosols construits. BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost ; Nc : colonne cultivée par *N. caerulea*.

Les concentrations initiales en Cd et Zn dans la solution du sol sont en général très faibles, et varient entre 1,76 et 5 µg Cd L<sup>-1</sup> et entre 25,5 et 104 µg Zn L<sup>-1</sup> (Figure 34). Les valeurs les plus basses ont été mesurées dans le sol BTSB et les valeurs les plus hautes dans le sol BTSC, la différence entre les deux modalités étant significative au seuil de 5 % (Tableau 17). Ainsi, par rapport au sol BTS, une tendance claire à la diminution des teneurs en Cd et Zn a été observée suite à l'addition de biochar tandis qu'une tendance inverse a été observée avec l'addition de compost. L'analyse de variance met en évidence que les teneurs en Cd dans la solution des sols cultivés sont significativement plus basses que dans les sols non cultivés.

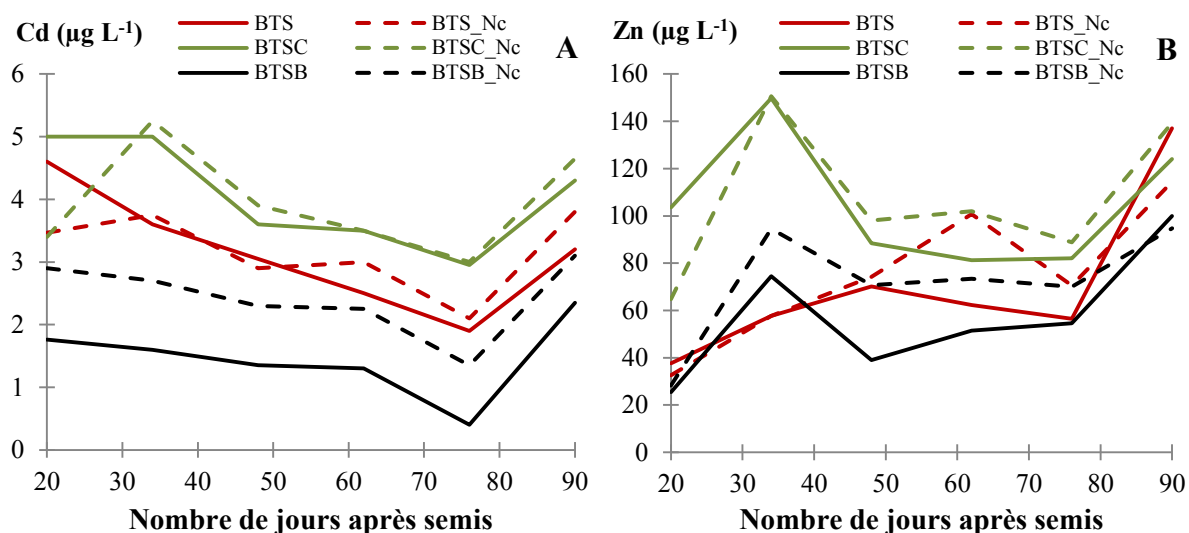


Figure 34: Evolution de la concentration moyenne en Cd (A) et en Zn (B) dans la solution des Technosols construits. BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost ; Nc : colonne cultivée par *N. caeruleus*.

### 3.1.3. Paramètres de croissance

Les analyses des plantes récoltées mettent en évidence un nombre de feuilles significativement plus élevé chez les plantes ayant poussé sur BTSC par rapport aux autres sols, soit 13 feuilles en plus par rapport à BTS (Tableau 19). Par ailleurs, les amendements organiques améliorent significativement la teneur en eau dans la plante avec une augmentation de 5,6 % et 11,1 % pour les plantes cultivées en présence de biochar et de compost respectivement. Cependant, une diminution significative de la biomasse sèche de la rosette a été observée pour les traitements BTSB et BTSC. Cette baisse a été moins forte dans le cas d'amendement en compost (-17 %), que dans le cas d'amendement en biochar (-37 %).

Tableau 19: Valeurs moyennes du nombre de feuilles, de la biomasse sèche aérienne et de la teneur en eau de *N. caeruleus* cultivé sur les Technosols construits. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

	Nombre des feuilles	Teneur en eau (%)	Masse de rosette sèche (g)
BTS	31,6 b	71,0 c	0,82 a
BTSB	26,5 b	76,6 b	0,51 c
BTSC	45,0 a	82,1 a	0,68 b

Concernant l'architecture racinaire de *N. caeruleus*, la longueur, la surface et le diamètre moyen racinaire ne sont pas significativement différents entre les différents traitements (Tableau 20). Toutefois, les résultats montrent une tendance au développement d'un système

racinaire plus court et plus petit dans le sol amendé en compost tandis que l'amendement en biochar n'a pas d'effet marqué sur le développement des racines.

**Tableau 20: Architecture racinaire chez *N. caerulea*. Les valeurs sont données sous forme de moyenne. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTBS – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.**

	Longueur racinaire (cm plante <sup>-1</sup> )	Surface racinaire (cm <sup>2</sup> plante <sup>-1</sup> )	Diamètre moyen des racines (mm plante <sup>-1</sup> )
BTS	6526 a	842 a	0,41 a
BTBS	5856 a	706 a	0,39 a
BTSC	3801 a	505 a	0,44 a

### 3.1.4. Teneurs en éléments dans la plante

Le Tableau 21 présente les concentrations en éléments nutritifs dans les parties aériennes et racinaires de *N. caerulea*. Les parties aériennes et racinaires présentent des différences significatives quant à leurs concentrations en éléments nutritifs (sauf pour le S) et en ETM. Concernant les éléments cationiques, la teneur en Ca dans les parties aériennes est plus de 3 fois supérieure à celle des parties racinaires des plantes. De même, la teneur en K, Mg et Mn est plus de 1,5 fois plus élevée dans la rosette que dans les racines. Par contre, la teneur en Fe et Na est plus que 2,7 fois supérieure dans les racines que dans les parties aériennes. Concernant P, un effet significatif du type d'amendement sur sa répartition entre les organes de la plante a été observé. Ainsi dans les sols BTS et BTBS, la teneur en P est 2,6 et 1,7 fois plus grande dans le système racinaire par rapport au système aérien. Par contre, l'inverse est observé dans le sol BTSC, avec une valeur 1,5 fois plus faible dans les racines que dans les parties aériennes.

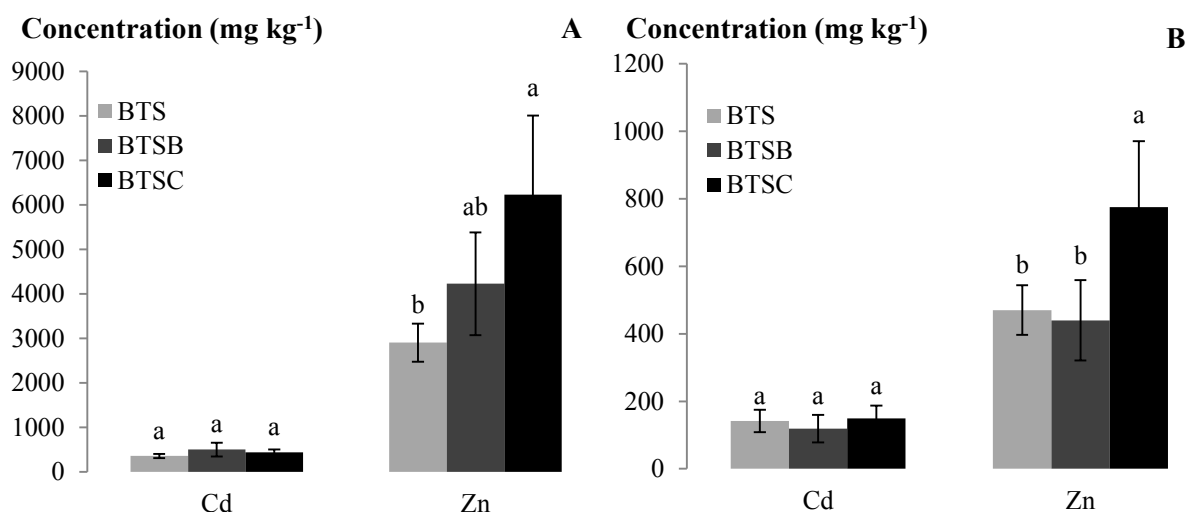
Concernant l'effet des amendements organiques sur la composition des parties aériennes de *N. caerulea*, aucune variation significative des teneurs en Ca, Fe, Mn, Na et C n'est observée (Tableau 21). La teneur en K est significativement 1,4 et 2,8 fois plus grande dans les plantes cultivées sur BTBS et BTSC respectivement. De même, une augmentation significative de la concentration en Mg de 57 % a été observée avec les amendements organiques. Seul le compost a amélioré la teneur en P, S et N dans les plantes. Ainsi, les concentrations en ces éléments deviennent respectivement 2,3 ; 1,9 et 3 fois plus grandes que celles mesurées dans les plantes cultivées sur BTS.

La même tendance est observée pour les parties racinaires où les teneurs en éléments nutritifs sont similaires pour les différents traitements, excepté Mg et Na dont les concentrations dans les racines diminuent significativement de 37 % et 64 % avec l'addition de compost.

**Tableau 21: Contenu en éléments nutritifs des parties aériennes et racinaires de *N. caeruleus*. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). na - non analysé. BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.**

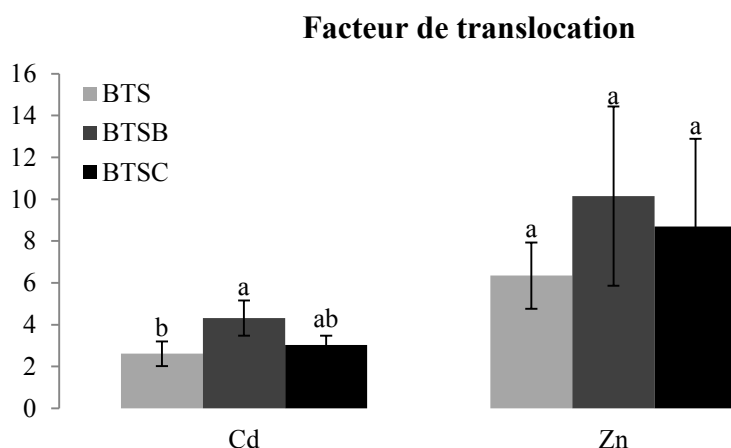
Concentration (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	C	N
<b>Partie aérienne</b>										
BTS	18170 a	91,2 a	12747 c	1951 b	54,0 a	54,1 a	1762 b	4440 b	386550 a	8460 b
BTSB	20207 a	185 a	17972 b	3065 a	66,0 a	88,6 a	1985 b	5820 ab	381340 a	12780 ab
BTSC	29450 a	152 a	36425 a	3378 a	57,3 a	218 a	4592 a	8650 a	376060 a	25510 a
<b>Partie racinaire</b>										
BTS	5915 a	856 a	8748 a	1418 a	31,0 a	240 a	4588 a	4414 a	na	na
BTSB	5669 a	715 a	7056 a	1030 ab	34,6 a	246 a	3376 a	4106 a	na	na
BTSC	5277 a	458 a	9507 a	649 b	41,66 a	86,3 b	3169 a	7265 a	na	na
<b>ANOVA à deux facteurs</b>										
Partie de la plante	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,039	0,024	0,233	< 0,0001	< 0,0001
Sol	0,117	0,219	0,001	0,428	0,227	0,925	0,253	0,052	0,291	0,006

La Figure 35 présente les concentrations en Cd et Zn dans les parties aériennes et racinaires des plantes après trois mois de culture. Les concentrations dans les parties aériennes sont supérieures aux seuils d'hyperaccumulation de ces éléments (respectivement 100 et 3000 mg kg<sup>-1</sup> de matière sèche pour Cd et Zn). Aucune différence significative entre les différents traitements n'a été observée pour la concentration en Cd à la fois dans les parties aériennes et racinaires. En moyenne, les concentrations atteignent 433 et 136 mg kg<sup>-1</sup> dans les parties aériennes et racinaires respectivement.



**Figure 35: Concentrations moyennes en Cd et Zn dans les parties aériennes (A) et racinaires (B) de *N. caeruleus*. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.**

L'amendement en biochar ne modifie pas significativement la concentration en Zn dans les racines qui passe de 470 à 440 mg kg<sup>-1</sup> tandis que dans les parties aériennes la concentration en Zn passe de 2904 à 4228 mg kg<sup>-1</sup> sans que la différence ne soit significative. Par ailleurs, les concentrations en Zn dans les parties aériennes et racinaires sont significativement augmentées de 115 % et 65 % respectivement dans BTSC par rapport aux plantes se développant sur BTS. Cette augmentation atteint respectivement 47 % et 76 % par comparaison aux plantes se développant sur BTSB. Les facteurs de translocation (FT) de Cd et Zn, qui correspondent au ratio des concentrations des parties aériennes sur les concentrations des parties racinaires, ont été calculés (Figure 36). Les valeurs de FT varient de 2,61 à 4,32 pour Cd et de 6,35 à 10,1 pour Zn. Une tendance à l'augmentation de ce facteur a été observée pour les deux éléments dans les sols amendés avec un effet significatif de l'apport de biochar sur le FT du Cd.



**Figure 36:** Facteur de translocation de Cd et de Zn chez *N. caerulea*. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

Concernant le rendement de phytoextraction des métaux, les résultats montrent que les amendements organiques n'ont pas eu d'effet significatif sur la quantité de Cd prélevée par colonne qui atteint en moyenne 0,28 mg (Figure 37). La quantité totale de Zn exportée dans les parties aériennes est significativement plus grande en présence de compost dans le sol (BTSC : 4,3 mg) tandis que l'apport de biochar au sol n'a pas eu d'effet sur la quantité de Zn extrait (BTSB : 2,23 mg) par rapport au sol non amendé (BTS : 2,39 mg).



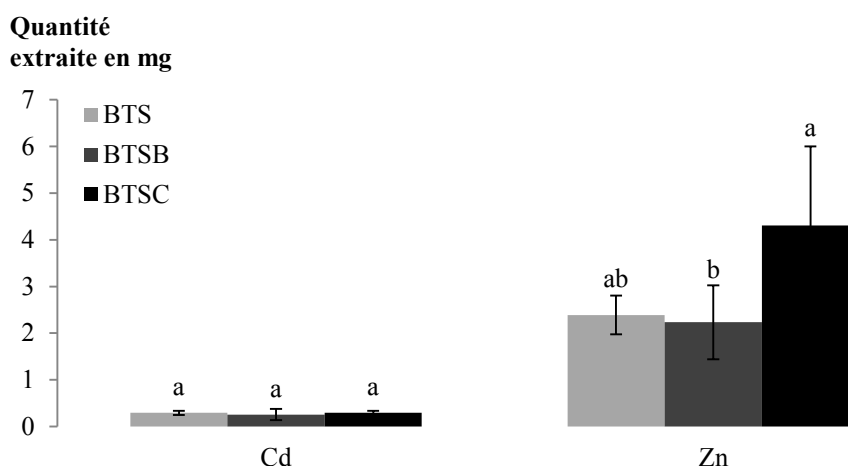


Figure 37: Quantités de Cd et Zn extraites par les parties aériennes de *N. caerulea*. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 5). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

Les pourcentages de métaux extraits par *N. caerulea* représentent 15 à 16 % du compartiment disponible du Cd (pool extractible au DTPA) et 2,5 à 3 % du compartiment total du Cd des sols (Tableau 22). En ce qui concerne Zn, la quantité maximale prélevée représente 5,12 % du compartiment extractible au DTPA du sol BTSC, soit 0,58 % du compartiment total.

Tableau 22: Pourcentages de moyenne de Cd et de Zn extraits du sol par une récolte de *Noccea caerulea* en fonction du pool de métal (pseudo-total et extractible au DTPA). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

	Cd		Zn	
	Pseudo-total	DTPA	Pseudo-total	DTPA
BTS	2,91	16,5	0,31	3,30
BTSB	2,50	15,0	0,28	3,26
BTSC	3,23	15,0	0,58	5,12

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur les paramètres physicochimiques des trois Technosols (Figure 38). Les composantes principales F1 et F2 expliquent 77,04 % de la variabilité. La projection des paramètres étudiés sur le premier axe (F1) montre qu'il est expliqué par les teneurs en Cd et Zn extractibles et échangeables, le pH ainsi que la CEC. Le deuxième axe (F2) porte plus sur le niveau de fertilité des sols ( $N_{total}$ ,  $P_{olsen}$  et K échangeable). En s'intéressant au positionnement des observations sur ces deux axes, une nette différenciation entre les Technosols est observée avec une séparation en trois groupes selon les amendements organiques. Ainsi, l'apport de biochar conduit à une augmentation du pH et des teneurs en carbone organique et total du sol tandis que l'apport de compost améliore positivement la disponibilité des éléments en traces et majeurs ainsi que la CEC.

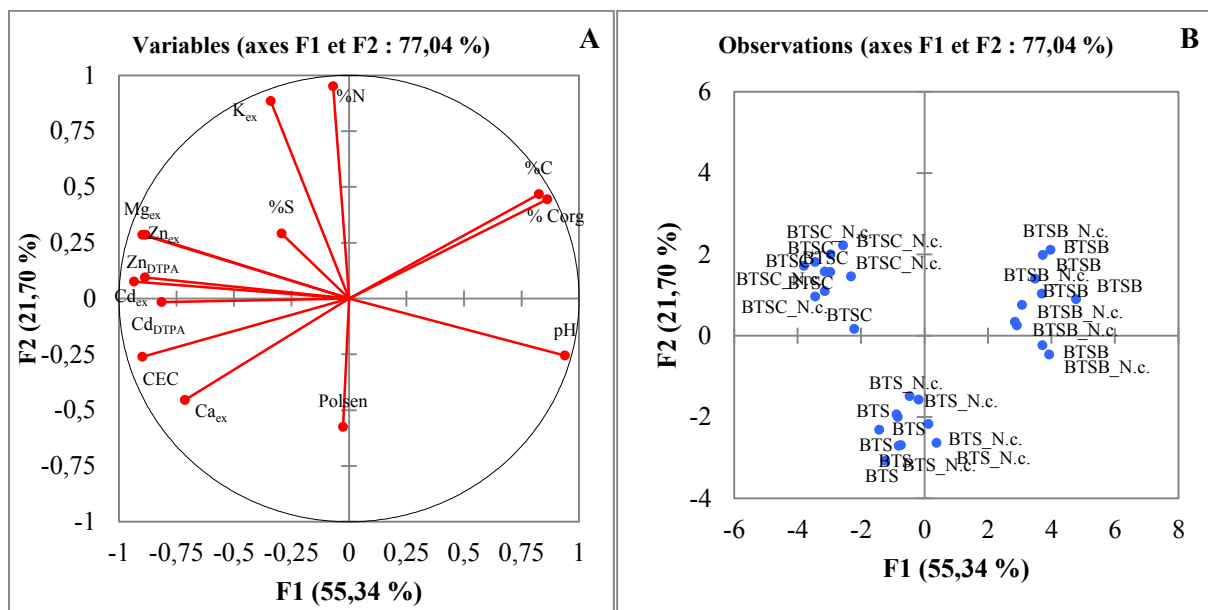


Figure 38: analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les propriétés physicochimiques des Technosols cultivés ou non par *Noccaea caerulescens* (N.c.). (A) cercle de corrélation montrant la répartition des variables sur les deux premiers axes, (B) cercle de corrélation montrant la répartition des observations en fonctions des propriétés des Technosols. BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

### 3.2. Effet du mode d'implantation de *N. caerulescens* sur le potentiel de phytoextraction

L'hyperaccumulateur *N. caerulescens* a été implanté suivant deux modes : le semis et le repiquage de plantules âgées de 1 mois. Le Tableau 23 retrace l'évolution du nombre de plantes survivantes pendant la période de culture. Deux mois après l'implantation, les résultats montrent un taux de survie beaucoup plus élevé des plantes repiquées par rapport aux plantes semées. Un effet positif du biochar a été observé sur le développement tant des plantes semées que repiquées. En effet, le taux de germination de poquets semés a été trois fois plus élevé sur la parcelle BTSB que sur les autres parcelles. Au cours du temps le repiquage garde l'avantage sur le semis, malgré la diminution du nombre de plantes vivantes. Sur les parcelles BTS et BTSM, après 1 an de culture, 50 % des plantes repiquées ont survécu contre 11 % en moyenne pour les plantes semées. L'effet positif du biochar sur la parcelle BTSB semble avoir disparu. Ce mauvais résultat est à lier à la submersion totale des plantes sur cette parcelle pendant plusieurs semaines durant l'hiver 2014-2015. En ce qui concerne la parcelle BT, aucune plante n'a survécu. La forte compaction du sol est probablement le principal facteur responsable de la mortalité observée tant pour les plantes semées que repiquées. Les résultats présentés dans les

paragraphes suivant vont donc majoritairement se concentrer sur les parcelles BTS et BTSM, seules modalités pour lesquelles la culture de *N. caerulea* a pu être menée à terme.

**Tableau 23: Nombre de plants de *Noccaea caerulea* en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage). Les chiffres entre parenthèses sont exprimés en pourcentage du nombre de poquets semés ou du nombre total de plantes repiquées. BT – terre de biocentre ; BTS, BTSM – BT + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar.**

Parcelle	BT		BTS		BTSM		BTSB	
	S	R	S	R	S	R	S	R
09/07/2014	19 (11%)	105 (61%)	38 (22%)	130 (76%)	9 (5%)	126 (74%)	102 (60%)	142 (83%)
17/09/2014	14 (8%)	78 (45%)	30 (17%)	118 (68%)	15 (9%)	109 (63%)	14 (8%)	63 (37%)
20/05/2015	0 (0%)	0 (0%)	29 (17%)	87 (51%)	9 (5%)	83 (48%)	0 (0%)	0 (0%)

### 3.2.1. Propriétés agronomiques des sols

Les propriétés agronomiques du sol rhizosphérique des plantes semées (S) et repiquées (R) et du sol non rhizosphérique (NR) de la parcelle BTS sont présentées dans le Tableau 24. Le contenu en nutriments est significativement plus élevé dans le sol rhizosphérique des plantes repiquées que dans les autres sols. Les analyses montrent une augmentation de 27 % de la teneur en N total et en C<sub>org</sub> dans le sol R par rapport aux deux autres sols. La même tendance a été observée pour C total. En outre, la CEC est 1,2 fois plus grande dans le sol rhizosphérique R que dans les autres sols. Cette augmentation de CEC conduit à une augmentation des teneurs en éléments majeurs et en trace échangeables à hauteur de 16 %, 36 % et 27 % pour les teneurs échangeables en Ca, K et Mg respectivement. Les teneurs en Cd et Zn échangeables n'étaient quantifiable que dans le sol R avec des valeurs égales à 0,09 et 0,11 mg kg<sup>-1</sup> respectivement. Concernant les teneurs en S total, P assimilable et carbonates ainsi que le rapport C/N, les valeurs généralement élevées restent inchangés pour les trois sols. Par ailleurs, une augmentation du pH a été observée seulement dans le sol rhizosphérique S.

**Tableau 24: Propriétés agronomiques du substrat de culture utilisé pour la production de plantules de *Noccae caerulescens* et des Technosols rhizosphérique et non rhizosphérique. Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; pour R et S : N = 15 ; pour NR : N = 10).**

sat - complexe cationique saturé ; nd - non détecté .

NR – sol non rhizosphérique ; S - sol rhizosphérique des plantes semées ; R - sol rhizosphérique des plantes repiquées.

Paramètres	Unité	Substrat de culture	Sol rhizosphérique et non rhizosphérique		
			NR	S	R
<i>Contenu en nutriments</i>					
N total	%	0,27	0,07 b	0,07 b	0,09 a
C total	%	9,86	2,97 b	2,85 b	3,36 a
S total	%	-	0,11 a	0,11 a	0,11 a
C organique	%	9,81	1,59 b	1,54 b	2,02 a
C/N		36,3	24,0 a	22,3 a	23,2 a
P assimilable (Olsen)	mg kg <sup>-1</sup>	127	117 a	128 a	117 a
<i>Etat acido-basique</i>					
pH		6.36	7,82 b	8,35 a	7,66 b
CaCO <sub>3</sub>	%	1,24	11,5 a	11,0 a	11,1 a
Effective CEC	cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup>	13,7	10,0 b	9,88 b	12,1 a
Saturation		sat	sat	sat	sat
<i>Cations échangeables</i>					
Ca	mg kg <sup>-1</sup>	3651	2119 b	2083 b	2476 a
K	mg kg <sup>-1</sup>	225	105 b	136 b	186 a
Mg	mg kg <sup>-1</sup>	224	51,6 b	55,2 b	70,3 a
Na	mg kg <sup>-1</sup>	65,6	13,3 a	10,8 a	11,1 a
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	nd	nd b	nd b	0,09 a
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	0,46	nd b	nd b	0,11 a

### 3.2.2. Production de biomasse

Le Figure 39 présente la production de biomasse aérienne sèche des plantes prélevées sur les parcelles quatre mois après leur implantation. Les résultats montrent que les plantes semées développées sur la parcelle B<sub>TSB</sub> présentent une biomasse significativement plus élevée (3,07 g plante<sup>-1</sup>) par rapport à celles semées sur les autres parcelles (0,09 – 0,63 g plante<sup>-1</sup>). Ceci rend compte d'un effet positif du biochar sur la levée et la croissance des plantes. Concernant les plantes repiquées, la biomasse la plus élevée est mesurée sur la parcelle B<sub>TS</sub> avec 3,85 g plante<sup>-1</sup>. Cette biomasse est de l'ordre de deux fois supérieure à celles mesurées pour les plantes repiquées sur les autres parcelles (1,45 – 1,96 g plante<sup>-1</sup>). Le rendement le plus élevé, calculé

comme le produit du nombre de plantes vivantes par la biomasse moyenne sèche par plante et ramené à 1 ha, est observé sur la parcelle BTS ; il atteint  $0,27 \text{ t ha}^{-1}$ .

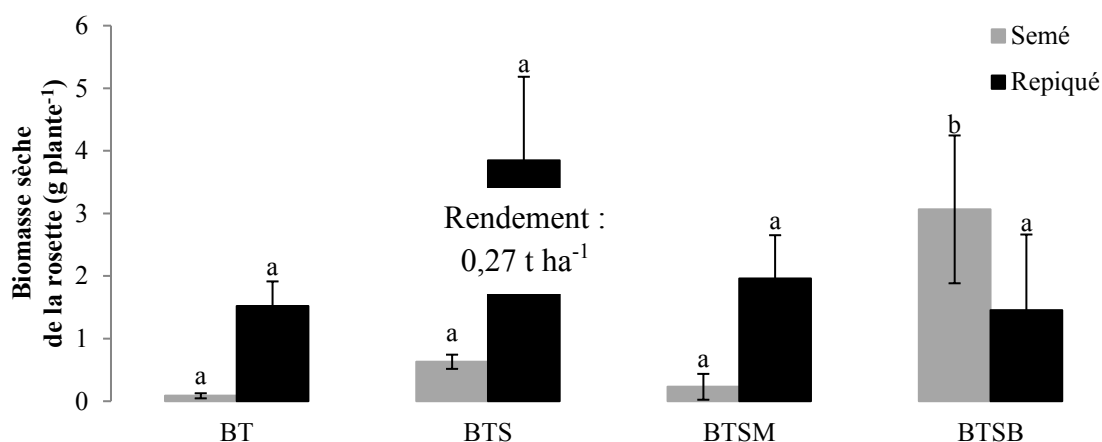


Figure 39: Biomasse sèche aérienne de *N. caerulescens* en fonction du mode d'implantation ; Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BT – terre de biocentre ; BTS, BTSM – BT + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar

Des résultats similaires ont été observés suite à la récolte du 20/05/2015. Le rendement le plus élevé a été obtenu à partir des plantes repiquées sur la parcelle BTS où il atteint  $0,23 \text{ t ha}^{-1}$ . Ce rendement reste très faible. En moyenne, la biomasse sèche par plante, produite à partir des plantes semées, atteint  $0,5$  à  $0,7 \text{ g plante}^{-1}$  (Figure 40). Cette biomasse est augmentée d'un facteur 3 (BTSM) à  $7,5$  (BTS) chez les plantes repiquées.



Figure 40: Production de biomasse sèche aérienne par *N. caerulescens* en fonction du mode d'implantation. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie ; N = 3). BTS, BTSM – terre de biocentre + boues industrielles.

### 3.2.3. Prélèvement en éléments

Pour les deux récoltes, les concentrations en éléments majeurs et en traces ont été mesurées dans les parties aériennes. Concernant le contenu des plantes en éléments nutritifs, aucune tendance claire n'a été observée pour les différents traitements quatre mois après implantation

de la culture (Tableau 25). L'analyse de variance montre l'absence de différence significative entre les deux modes d'implantation, sauf pour le S qui était significativement plus accumulé dans les plantes semées. Les teneurs les plus élevées en Ca, Fe, Na et S ont été observées chez les plantes cultivées sur la parcelle BT SB alors que les teneurs les plus élevées en K, Mn et P ont été observées chez les plantes cultivées sur la parcelle BT.

**Tableau 25: Contenu en éléments nutritifs dans les parties aériennes de *N. caerulea* récolté quatre mois après implantation (S : plante semée, R : plante repiquée). Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BT – terre de biocentre ; BTS, BTSM – BT + boues industrielles ; BT SB – BT + biochar**

Concentration en mg kg <sup>-1</sup>		Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S
BT	S	12854 c	631 b	24327 a	1982 ab	48,7 b	214 b	2479 a	7929 abcd
	R	19094 bc	1504 ab	18698 ab	1665 ab	109 a	75,6 b	2334 ab	7108 bcd
BTS	S	19625 bc	838 b	15130 bc	2501 ab	90,5 ab	58,2 b	1476 c	10208 abcd
	R	12854 c	922 b	16589 bc	1471 b	57,8 b	65,5 b	1732 bc	4368 d
BTSM	S	23143 abc	1810 ab	19547 ab	3048 a	89,3 ab	240 b	229 ab	12785 abc
	R	19188 bc	1006 b	16147 bc	2131 ab	70,7 ab	133 b	1388 c	6423 cd
BT SB	S	30092 ab	922 b	12076 c	1884 b	59,6 b	3288 a	1431 c	18083 a
	R	33532 a	3735 a	13886 bc	2709 ab	83,3 ab	1872 a	1866 abc	15068 ab
<b>ANOVA à deux facteurs</b>									
Mode de culture		0,894	0,130	0,209	0,135	0,387	0,154	0,558	<b>0,003</b>
Sol		<b>&lt; 0,0001</b>	0,153	<b>0,000</b>	0,186	0,891	<b>&lt; 0,0001</b>	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>

La Figure 41 présente les résultats pour les éléments Cd et Zn en fonction du mode d'implantation sur les parcelles quatre mois après implantation de la culture. De façon générale, les concentrations en Cd et Zn sont plus élevées dans les plantes semées par rapport aux plantes repiquées. Les concentrations les plus élevées en Cd et Zn atteignent respectivement 691 et 4287 mg kg<sup>-1</sup> sur la parcelle BTS. Ces valeurs sont supérieures aux seuils d'hyperaccumulation de ces éléments malgré leur faible disponibilité dans les sols. L'apport de biochar sur la parcelle BT SB tend à diminuer les concentrations en éléments en trace dans les parties aériennes ; la diminution étant plus marquée pour les plantes semées par rapport aux plantes repiquées.

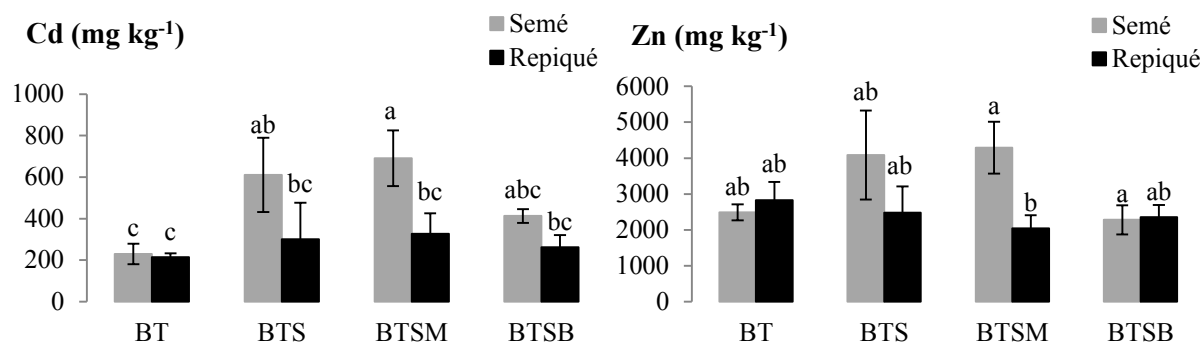


Figure 41: Concentrations moyennes en Cd et Zn dans les parties aériennes de *N. caerulea* cultivé durant quatre mois sur les parcelles suivant deux modes d'implantation semis et repiquage. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BT – terre de biocentre ; BTS, BTSM – BT + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar

Les résultats obtenus à la récolte montrent une teneur similaire en éléments nutritifs dans les parties aériennes de *N. caerulea* cultivé sur la parcelle BTS quel que soit le mode d'implantation (Tableau 26). Des concentrations inférieures ou égales à celles mesurées lors de la première récolte ont été obtenues, en particulier pour les plantes semées. Par exemple, la teneur en Ca est diminuée de 37 % et 2,5 % chez les plantes semées et repiquées respectivement.

Tableau 26: Contenu en éléments nutritifs dans les parties aériennes de *N. caerulea* récolté sur la parcelle BTS un an après implantation (S : plante semée, R : plante repiquée). Les résultats sont donnés sous forme de valeurs moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3).

Concentration en mg kg <sup>-1</sup>	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	N	C
R	13190 a	1196 a	12171 a	1499 a	47,4 a	80,9 a	1885 a	3844 a	11,9 a	410 a
S	12285 a	775 a	11341 a	1368 a	36,8 b	70,3 a	1907 a	3928 a	11,5 a	402 a

De même, les résultats montrent une teneur similaire en Cd et en Zn dans les parties aériennes de *N. caerulea* cultivé sur la parcelle BTS quel que soit le mode d'implantation (Figure 42). En moyenne les concentrations en Cd et Zn atteignent respectivement 380 et 3100 mg kg<sup>-1</sup> ; valeurs très inférieures à celles observées après quatre mois de culture pour les plantes semées, soit une diminution de 36 % et 25 % pour Cd et Zn respectivement. Par opposition, une augmentation de 28 % et 27 % des teneurs en Cd et Zn a été observée chez les plantes repiquées.

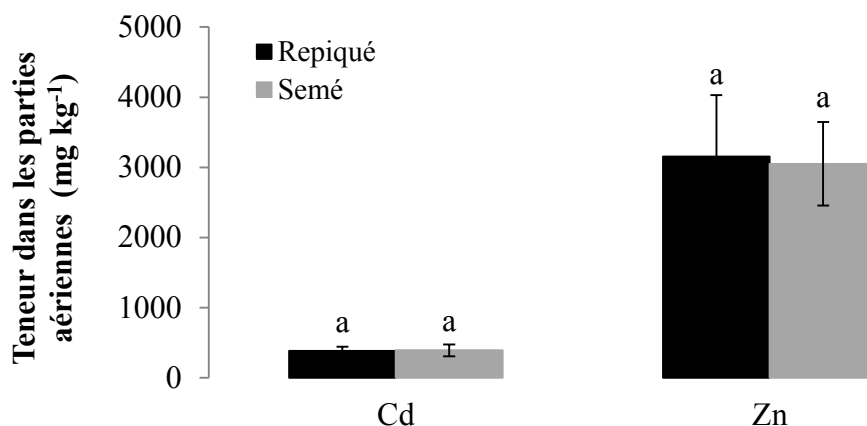


Figure 42: Concentrations moyennes en Cd et Zn dans les parties aériennes de *N. caerulea* cultivé durant douze mois sur la parcelle BTS suivant deux modes d'implantation semis et repiquage. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 15).

Concernant les quantités de métaux extraits par *N. caerulea*, les valeurs sont globalement plus élevées dans les parcelles repiquées par rapport à celles semées (Figure 43). Cet effet bénéfique du repiquage est lié à la plus forte biomasse des plantes repiquées par rapport aux plantes semées. Les quantités de Cd et de Zn extraits après douze mois de culture atteignent respectivement 6,85 et 56,2 g m<sup>-2</sup> dans la parcelle BTS. Alors que les concentrations en ces deux éléments dans les plantes prélevées sur les parcelles BTSM et BTS étaient très proches, les quantités prélevées sont très différentes avec un rapport variant de 2,5 à 5 suivant le mode d'implantation (respectivement repiquage vs semis). La forte différence observée est à imputer aux conditions d'hydromorphie de la parcelle BTSM qui a eu pour conséquence un défaut de croissance des végétaux.

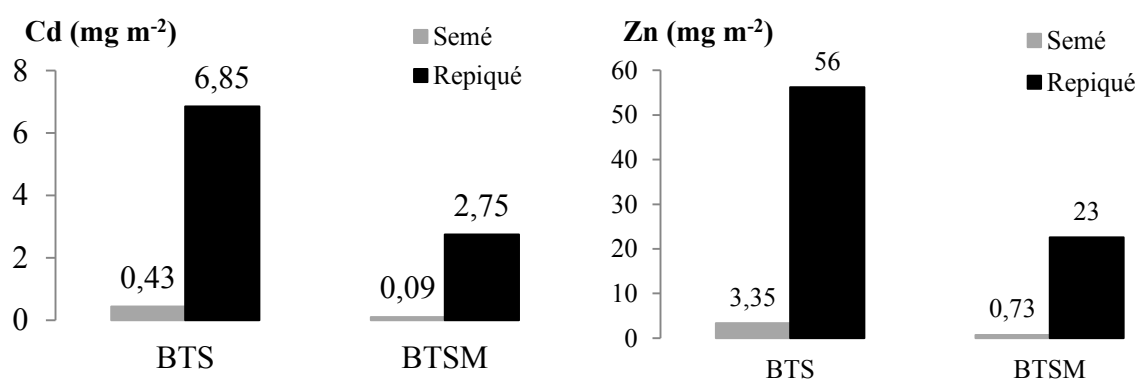


Figure 43: Quantités de Cd et Zn extraits par les parties aériennes de *N. caerulea* cultivé durant douze mois sur les parcelles suivant deux modes d'implantation semis et repiquage. BTS, BTSM – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSS – BTS + biochar

Nous avons estimé les pourcentages de métal du sol extraits en considérant la biomasse de *N. caerulea* récoltée après un an de culture (Tableau 27). Les résultats mettent en évidence que l'hyperaccumulateur n'a prélevé qu'une très faible quantité tant du compartiment total que



disponible, avec un maximum qui représente 0,24 % du compartiment extractible au DTPA prélevée par les plantes repiquées sur la parcelle BTS.

**Tableau 27: Pourcentage de Cd et Zn du sol extraits par une récolte de *Noccaea caerulea* en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage) et du pool de métal (pseudo-total et extractible au DTPA).**

		Cd		Zn	
		Pseudo-total	DTPA	Pseudo-total	DTPA
BTS	S	0,004	0,015	0,0005	0,003
	R	0,061	0,235	0,0081	0,045
BTSM	S	0,001	0,004	0,0001	0,001
	R	0,033	0,117	0,0038	0,023

### 3.2.4. Caractéristiques morphologiques et physiologiques

Afin d'évaluer le fonctionnement des plantes sur la parcelle BTS, des mesures morphologique et physiologique ont également été réalisées à la fin de la culture. L'activité photosynthétique des plantes a été évaluée via la mesure des teneurs en chlorophylles totales (a et b) et en caroténoïdes dans les parties aériennes (Tableau 28). Les résultats montrent que les teneurs sont similaires pour les plantes repiquées et semées. Ceci indique que l'assimilation du CO<sub>2</sub> est indépendante du mode d'implantation.

**Tableau 28: Teneur en caroténoïdes et en chlorophylles dans les parties aériennes de *N. caerulea* cultivés sur la parcelle BTS en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage). Les valeurs sont données sous forme de moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 15).**

	Caroténoïdes (mg g <sup>-1</sup> )	Chlorophylle totale (µg ml <sup>-1</sup> )	Chlorophylle a (µg ml <sup>-1</sup> )	Chlorophylle b (µg ml <sup>-1</sup> )
R	2,06 a	6,33 a	4,33 a	2,00 a
S	2,23 a	7,20 a	5,01 a	2,20 a

Par contre, une différence significative est observée au niveau de l'architecture racinaire des plantes repiquées et semées (Tableau 29). En moyenne, le système racinaire des plantes repiquées est deux fois plus long que celui des plantes semées tandis que leur surface racinaire est 1,7 fois plus grande. Par ailleurs, les plantes repiquées possèdent un système racinaire plus épais avec un diamètre moyen égal à 0,47 mm contre 0,27 mm pour les plantes semées.

**Tableau 29: Architecture racinaire chez *N. caerulea* cultivés sur la parcelle BTS en fonction du mode d'implantation (S : semis, R : repiquage). Les valeurs sont données sous forme de moyennes. Pour un paramètre donné, des lettres**

différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 15).

	Longueur racinaire (cm plante <sup>-1</sup> )	Surface racinaire (cm <sup>2</sup> plante <sup>-1</sup> )	Diamètre moyen des racines (mm plante <sup>-1</sup> )
R	6201 a	455 a	0,47 a
S	2069 b	169 b	0,27 b

## 4. Discussion

### 4.1. Biochar et compost : des effets contrastés

La fertilité du Technosol BTS présente généralement des limitations pour le bon développement des plantes, telles qu'une faible CEC, un pH basique et une carence en nutriments essentiels (N et K) et en C organique (1,4 %). Afin d'améliorer la fertilité du sol et la performance des cultures hyperaccumulatrices deux amendements organiques, biochar et compost, ont été utilisés. Le tableau récapitulatif des résultats obtenus montrent que ces deux composés organiques modifient les propriétés chimiques du sol et la disponibilité des métaux et des nutriments à des degrés variables (Tableau 30). C'est pourquoi l'hyperaccumulatrice *N. caerulescens* a répondu différemment à ces amendements organiques.

L'addition de biochar dans la modalité BTSB conduit à une augmentation supplémentaire du pH du sol et des teneurs en N total, C<sub>org</sub> et K échangeable et libre dans la solution du sol, mais aussi à une immobilisation de certains nutriments (ex. Ca, Mg et NO<sub>3</sub>) et des éléments en trace Cd et Zn. Il a été largement démontré que l'amendement des sols en biochar augmente leur pH (Kimetu *et al.* 2008; Chintala *et al.* 2014; Rees *et al.* 2015a). Cette augmentation du pH était attendu en raison de l'alcalinité du biochar utilisé (Chintala *et al.* 2014). Par conséquent, l'apport de biochar peut affecter la disponibilité en micronutriments et en éléments métalliques dans le sol en raison de leur sensibilité aux variations de pH. Il est probable que l'effet principal du biochar à court-terme sur la mobilité des métaux repose sur l'augmentation du pH qu'il provoque plutôt que sur sa capacité d'adsorption des métaux (Rees *et al.* 2015a). L'augmentation du pH entraîne un accroissement des charges négatives présentes à la surface des particules de sol et une diminution de la solubilité de certains métaux, ce qui provoque une rétention accrue des métaux par les particules de sol (Rees *et al.* 2015a). De plus, Kumar et Babel (2011) ont montré que la disponibilité des micronutriments dans le sol diminue lorsque la teneur en CaCO<sub>3</sub> et le pH du sol augmentent. Il est également probable que l'augmentation du pH réduise la mobilité des ETM dans le sol (Rees *et al.* 2015a), en favorisant la formation de précipités, tels que CaCO<sub>3</sub> (Mousavi *et al.* 2010), Cu(OH)<sub>2</sub> et Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH (Cao *et al.*

2011). De plus, des mécanismes différents d'immobilisation par adsorption sur le biochar peuvent entrer en jeu (Rees *et al.* 2014). L'immobilisation de Ca s'expliquerait par des mécanismes de rétention à la surface du biochar et des particules de sol alors que l'augmentation de la solubilité de K serait par contre due à un relargage direct de cet élément par le biochar (Xu *et al.* 2013).

En outre, une réduction de la teneur en nitrate dans les sols amendés en biochar est souvent vue dans la littérature (Novak *et al.* 2010; Taghizadeh-Toosi *et al.* 2011; Zavalloni *et al.* 2011), cet effet pouvant s'étendre à la réduction de  $\text{NO}_3^-$  lixivié à travers le profil du sol (Singh *et al.* 2010). Ainsi, la très faible concentration en  $\text{NO}_3^-$  dans la solution du sol BTSB pourrait être attribuée au biochar. En effet, le biochar produit à une température plus élevée ( $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) a un potentiel d'adsorption à la fois des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  en raison de charges nettes négatives et positives sur sa surface (Dempster *et al.* 2012). Ainsi, selon Lehmann *et al.* (2011) et Nelson *et al.* (2011), l'addition de biochar tend à augmenter rapidement les taux de décomposition du carbone labile dans le sol, ce qui nécessite l'utilisation de l'azote du sol.

Dans ces conditions alcalines, la diminution simultanée de la disponibilité des métaux et des nutriments causée par l'amendement en biochar a provoqué une réduction de 37 % de la biomasse produite par rapport au contrôle. Donc, le biochar affecterait négativement le développement de la plante notamment par la décroissance très nette observée de  $\text{NO}_3^-$  en solution indicatrice d'une carence en azote. Cependant, aucune diminution des teneurs en nutriments, et notamment en azote, dans les parties aériennes des plantes n'a été observée. Au contraire, une augmentation de la teneur en K et Mg dans les parties aériennes a été mise en évidence. Des résultats similaires ont été observés chez *Lolium perenne*, espèce pour laquelle une diminution de la production aérienne a été observé suite à l'addition de biochar (Baronti *et al.* 2010; Rees *et al.* 2015a).

Par ailleurs, l'immobilisation des métaux dans le sol n'a pas affecté l'accumulation de Cd et Zn par l'hyperaccumulateur *N. caerulescens*. Par contre, le facteur de translocation de Cd a augmenté significativement en présence de biochar. Ces travaux mettent en évidence que le prélèvement de Cd par *N caerulescens* tend à augmenter grâce au biochar. Les travaux réalisés par Rees *et al.* (2015a) sur la même espèce montrent que la concentration en Cd tend à devenir plus élevée lorsque le sol est amendé à hauteur de 5 % de biochar par rapport à des doses plus faibles. Une tendance similaire a également été observée avec Zn sur sol alcalin. Ceci pourrait être attribué à la diminution de la compétition vis-à-vis du prélèvement entre les éléments en

traces et les éléments majeurs suite à la réduction de la concentration de ces derniers dans la solution du sol (Li *et al.* 2003). Il en découle que la quantité de Cd et de Zn du sol prélevée par la plante ne diminue pas suite à l'addition de biochar.

Contrairement au biochar, l'addition de compost a baissé le pH et augmenté les teneurs en nutriments ( $C_{org}$  dissous, N, K, Mg et  $NO_3^-$ ) et en Cd et Zn échangeables dans le Technosol BTSC. La diminution du pH du sol, après l'application de compost, est attribuée à la minéralisation de la matière organique et la libération de  $CO_2$  (Lugtenberg et Kamilova 2009) ainsi qu'à la formation de composés humiques (Garcia *et al.* 1991). Une même tendance à la diminution du pH du sol après l'addition de compost a été signalée par Achiba *et al.* (2009) et Lakhdar *et al.* (2011). En outre, il est généralement reconnu que l'application de compost améliore la teneur en carbone organique (Weber *et al.* 2007). Beaucoup d'études ont montré une nette amélioration ou augmentation de la teneur en carbone organique dans le sol après l'application de composts (Smiciklas *et al.* 2008; Mbarki *et al.* 2008; Weber *et al.* 2014), mais aussi un accroissement considérable des concentrations des cations principaux (Ca, Mg, K) dans le sol (Parkinson *et al.* 1999). En effet, l'addition de compost améliore la fertilité des sols en augmentant les concentrations en macronutriments majeurs et en cations échangeables (comme Mg et K). Des résultats similaires ont été observés par d'autres chercheurs (Weber *et al.* 2007; Fagnano *et al.* 2011; Lakhdar *et al.* 2011). En ce qui concerne l'azote, la diminution de  $NO_3^-$  en solution pendant le premier mois et demi de culture sur les colonnes a sans doute été causée par une augmentation de l'activité microbienne du sol suite à l'introduction du compost dans les sols. Suite à cette période, l'augmentation de la teneur en  $NO_3^-$  en solution est due à la décomposition de la matière organique qui libère l'azote organique (Shyamala et Belagali 2012).

Il est connue que le pH du sol joue un rôle important dans la mobilité et la disponibilité des métaux en traces dans le sol (Achiba *et al.* 2009). Les valeurs de pH élevées réduisent la mobilité et la disponibilité des métaux en formant des précipités et en augmentant la capacité d'adsorption des sols (Achiba *et al.* 2009). La diminution du pH dans le sol BTSC expliquerait en partie l'augmentation de la disponibilité du métal suite à l'addition de compost. Un autre effet du compost pourrait être attribuée à la décomposition de la matière organique en composés organiques de faible masse moléculaire et la formation de chélateurs métalliques (Fagnano *et al.* 2011).

Cette amélioration de la fertilité du sol et de la teneur en nutriments a conduit à une augmentation des teneurs en N, P, K, S et Mg dans les parties aériennes de *N. caerulescens*. Brito *et al.* (1995) ont également observé que le compost stimulait de manière significative l'accumulation de N, Mg et K dans les parties aériennes de la tomate. De même, Álvarez-López *et al.* (2016) ont montré une augmentation des teneurs en P et K chez plusieurs espèces hyperaccumulatrices de Ni suite à l'addition de compost. Par ailleurs, les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation significative du nombre de feuilles produites par plante et de la teneur en eau dans les parties aériennes. La teneur en eau est un paramètre de croissance très important qui touche à la fonction physiologique des plantes. Il est un bon indicateur de l'équilibre hydrique de la plante et il est lié à de nombreux paramètres physiologiques tels que la croissance, la photosynthèse, la conductance stomatique, la transpiration et la respiration notamment. (Yamasaki et Dillenburg 1999). Malgré cet effet positif sur la croissance des plantes en conditions contrôlées, une faible réduction de la biomasse produite a été observée. Cette réduction peut être expliquée par un retard de germination de 10 jours par rapport à la date de germination des plantes cultivées sur BTS et BTSB, ainsi qu'à la forte réduction de la quantité d'azote disponible observée pendant les premiers 48 jours.

Concernant le potentiel de phytoextraction, l'addition de compost a amélioré l'accumulation de Zn dans les racines et dans les parties aériennes, et par conséquent une quantité plus importante de Zn a été prélevée du sol (0,58 % de la fraction totale et 5,12 de la fraction extractible au DTPA), alors qu'aucune différence n'a été observée concernant la quantité de Cd extrait.

Tableau 30: Récapitulatif général des effets du biochar et du compost sur les propriétés physico-chimiques des Technosols, l'état morpho-physiologique de *N. caerulescens* et le potentiel d'agromine de Cd et de Zn.

(↑) : augmentation significative, (↓) : diminution significative et (=) : pas d'effet significatif par rapport au sol BTS. Ech : éléments échangeables et SS : solution du sol.

<b>Propriétés physicochimiques des Technosols</b>								
<i>pH et fertilité du sol</i>								
	pH	N total	C <sub>org</sub>	[K] <sub>Ech</sub>	[Ca] <sub>Ech</sub>	[Mg] <sub>Ech</sub>	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>SS</sub>	[K <sup>+</sup> ] <sub>SS</sub>
Biochar	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑
Compost	↓	↑	=	↑↑	=	↑	↑	↑↑
<i>Disponibilité des éléments en traces</i>								
	[Cd] <sub>Ech</sub>	[Zn] <sub>Ech</sub>	[Cd] <sub>DTPA</sub>	[Zn] <sub>DTPA</sub>				
Biochar	↓	↓	↓	↓				
Compost	↑	↑	=	=				
<b>Etat morpho-physiologique des plantes</b>								
<i>Paramètres de croissance</i>								
	Masse de la rosette	Nombre de feuilles	Teneur en eau	Architecture racinaire				
Biochar	↓↓	=	↑	=				
Compost	↓	↑	↑↑	=				
<i>Teneur en nutriments dans les plantes</i>								
	[N]	[P]	[K]	[Mg]	[S]			
Biochar	=	=	↑	↑	=			
Compost	↑	↑	↑↑	↑	↑			
<b>Potentiel d'agromine</b>								
<i>Concentrations des métaux dans les parties racinaires</i>								
	[Cd]	[Zn]						
Biochar	=	=						
Compost	=	↑						
<i>Concentrations des métaux dans les parties aériennes</i>								
	[Cd]	[Zn]	FT <sub>Cd</sub>	FT <sub>Zn</sub>				
Biochar	=	=	↑	=				
Compost	=	↑	=	=				
<i>Quantité de métaux extractibles dans les sols</i>								
	[Cd]	[Zn]						
Biochar	=	=						
Compost	=	↑						

#### **4.2. Le mode d'implantation : un facteur clé pour la réussite de la phytoextraction en conditions réelles**

Il existe peu d'information sur la stratégie optimale d'implantation pour cultiver *N. caerulescens* au champ. Quelques études seulement ont comparé au champ les deux modes d'implantation : semis et repiquage (Hammer et Keller 2003; McGrath *et al.* 2006). Cette partie du travail a été réalisée afin de trouver la méthode agronomique adéquate pour la culture des plantes hyperaccumulatrices sur le terrain. Malheureusement, l'inondation des parcelles durant l'hiver a provoqué la perte de la quasi-totalité des plantes installées sur les parcelles BT et BTSB. Les résultats obtenus, malgré l'inondation, mettent toutefois en évidence un net effet bénéfique de l'implantation de *N. caerulescens* à partir de mini-mottes. En effet, le repiquage de plantes âgées d'un mois sur les parcelles a augmenté le taux de survie des plantes en comparaison avec la modalité semis. De plus, la biomasse la plus élevée a été obtenue chez les plantes repiquées et ce, quel que soit le stade de développement des plantes comme l'indiquent les résultats obtenus en septembre 2014 et en juillet 2015. Des travaux antérieurs montrent que le mode d'implantation aurait un effet avec une plus forte production de biomasse lorsque l'implantation s'est faite à partir d'un repiquage de plantules (Hammer *et al.* 2003; McGrath *et al.* 2006). Par ailleurs, les résultats obtenus quatre mois et un an après l'implantation de la culture montrent qu'il n'y a pas de différence entre l'état nutritionnel des plantes repiquées et semées. Les teneurs totales en chlorophylle et en caroténoïde dans les parties aériennes suivent la même tendance que celle concernant la teneur en azote total avec une absence d'effet significatif du mode d'implantation. Ainsi, ces résultats mettent en évidence que le mode d'implantation n'affecte pas les processus physiologiques de la plante.

Par contre, un système racinaire plus développé a été observé à la fin de la culture chez les plantes repiquées. Ceci montre que le développement d'un système racinaire initial au sein d'une motte de terreau favoriserait son développement ultérieur dans le sol. La morphologie racinaire est connue pour être affectée par la disponibilité en eau et en nutriments ainsi que par l'application externe d'hormones (López-Bucio *et al.* 2003). La croissance et l'élongation racinaire est favorisée dans un environnement riche en nutriments et en présence d'hormones comme l'auxine. Cela permet à la plante d'optimiser l'exploitation et l'absorption des ressources disponibles et par conséquent améliore la croissance et la morphologie des plantes d'une manière systémique (Forde et Lorenzo 2001). Il est donc évident que le développement d'une telle morphologie des plantes repiquées a été favorisé suite à leur culture dans un substrat riche en nutriments et biologiquement actif.

En ce qui concerne la phytoextraction de Cd et Zn, une concentration plus importante en ces deux éléments a été observée chez les plantes semées par rapport à celles repiquées pendant les quatre premiers mois de culture. Cet effet du mode d'implantation tendrait à disparaître avec le temps puisque qu'une concentration similaire pour les deux modes d'implantation, semis et repiquage, a été observée après un an de culture. La résultante en est que le rendement d'extraction des métaux est supérieur lorsque les plantes sont repiquées en comparaison avec des plantes semées. D'autres travaux de recherche ont également montré que le mode d'implantation pouvait jouer sur la concentration en métaux des tissus végétaux (Hammer *et al.* 2003; McGrath *et al.* 2006). Dans ces deux études, les plants de *N. caerulescens* semés présentaient en effet des concentrations en métaux très supérieures aux plantes repiquées après quatre et dix mois de culture. Les résultats obtenus à la fin de cette étude pourraient être expliqués par la forte croissance du système racinaire dans le Technosol contaminé favorisant ainsi l'exploitation de ce milieu après avoir terminé l'exploitation de la mini-motte de terreau de semis (10 g). Ainsi, les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation de la disponibilité des éléments nutritifs (N, Ca, Mg, K) et des éléments en trace échangeables (Cd et Zn). Cette augmentation de disponibilité en éléments pourrait être expliquée par la diminution de pH du sol rhizosphérique des plantes repiquées du fait que le terreau de semis présente un pH acide égal à 6. Par opposition, les racines des plantes semées tendent à alcaliniser le sol rhizosphérique. Des résultats similaires ont été observés chez la même espèce par Rees *et al.* (2015b). Une explication possible pourrait être l'absorption d'ions chargés négativement nécessaires à la nutrition des plantes comme le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) contrebalancée par une excrétion de protons dans la rhizosphère des plantes (Rausch et Bucher 2002; Miller et Cramer 2005; Bravin *et al.* 2009; Blossfeld *et al.* 2010).

### **4.3. Implication pour l'agromine**

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que le compost représente un amendement d'intérêt pour l'agromine de Technosols contaminés par des métaux en traces. Une application de 3 % de compost semble être appropriée pour améliorer la physiologie des plantes et le potentiel de phytoextraction des métaux. La phytoextraction de Zn par l'hyperaccumulatrice *N. caerulescens* pourrait être augmentée de 115 % avec des apports de compost, conduisant à une réduction de 5,12 % de la quantité pseudo totale de Zn présent dans le sol en trois mois de culture. En outre, le repiquage a montré son aptitude pour être une méthode agronomique efficace de culture d'agromine *in situ*. Le repiquage améliore le taux de survie et la morphologie



des plantes ainsi que la quantité des métaux extraits du sol avec un facteur d'augmentation de 2,5 et 5 pour le Cd et le Zn respectivement.

Par ailleurs, la quantité de Cd et Zn extraits du sol est plus importante lors de l'expérience en colonne de sols par comparaison avec les parcelles *in situ*. Les quantités extraites à partir du Technosol BTS en condition contrôlées étaient respectivement de 0,4 kg Cd ha<sup>-1</sup> et 3,0 kg Zn ha<sup>-1</sup>, alors que celles obtenues sur le terrain pour les plantes repiquées sur la parcelle BTS étaient de 0,07 kg Cd ha<sup>-1</sup> et 0,56 kg Zn ha<sup>-1</sup>. Ceci pourrait être attribué à la densité de culture qui était plus élevée lors de la culture en colonne (127 plantes m<sup>-2</sup>) en comparaison à celle des parcelles (9,5 plantes m<sup>-2</sup>). Un autre facteur explicatif est le grand nombre de plantes n'ayant pas survécu sur le terrain du fait de mauvaises conditions environnementales. Au final, les quantités de métaux extraits les plus grandes ont été obtenues en conditions contrôlées suite à l'addition de compost, soit 0,4 kg Cd ha<sup>-1</sup> et à 5,5 kg Zn ha<sup>-1</sup>.

La comparaison de la quantité de Cd et de Zn extraits des sols par l'hyperaccumulatrice *N. caerulescens* entre les études est difficile vu l'importance des propriétés du sol, de la source et du niveau de la contamination et des facteurs environnementaux sur l'absorption des métaux. Cependant, et afin d'estimer la faisabilité de l'agromine sur les Technosols construits, une comparaison a été réalisée avec les travaux de Hammer *et al.* (2003) et McGrath *et al.* (2006) qui ont utilisé la même espèce hyperaccumulatrice *N. caerulescens* lors de culture *in situ* avec une densité de culture égale à 100 et 50 plantes m<sup>-2</sup> respectivement. Ces travaux montrent que la quantité de Cd extrait du sol varie entre 0,13 et 0,54 kg ha<sup>-1</sup>, alors que celle de Zn atteint 3,7 kg ha<sup>-1</sup>, soit des valeurs comparables à celle obtenus en conditions contrôlées, mais 2 et 6,6 fois plus grandes que celles observées pour Cd et Zn respectivement sur la parcelle BTS. Aussi, ces deux études ont obtenu un rendement en biomasse entre 0,85 et 1,8 t ha<sup>-1</sup> pour Hammer *et al.* (2003) et entre 0,38 et 0,94 t ha<sup>-1</sup> pour McGrath *et al.* (2006), soit des valeurs 1,4 à 6,7 fois plus grandes que celles obtenues sur la parcelle BTS sachant que la densité de culture était 5 à 10 fois plus grande dans ces études. Par contre, les résultats de ces deux études sont comparables à ceux obtenus en conditions contrôlées (0,6 – 1,0 t ha<sup>-1</sup>). Ainsi, en prenant en compte la densité de culture dans ces deux études, les résultats obtenus montrent la faisabilité de l'agromine de Cd et Zn sur des Technosols construits malgré tous les problèmes observés sur le terrain et la faible fertilité chimique du sol.

## 5. Conclusion

Ce chapitre a permis d'identifier différentes interactions entre le sol, la plante et les amendements organiques (biochar et compost) susceptibles d'exercer des effets potentiellement antagonistes sur la croissance de la plante et le prélèvement des métaux. Le biochar contrôle la croissance des plantes et le transfert des métaux vers la plante en diminuant la disponibilité des métaux et de certains éléments majeurs. Cet effet est principalement associé à une modification indirecte de la mobilité des éléments dans les sols suite à l'augmentation du pH du sol. Par conséquent, la croissance de la plante hyperaccumulatrice *N. caerulea* peut être limitée par un déficit en nutriments, *e.g.* N, P et Ca, sans toutefois affecter la quantité de métaux extraits du sol. Par opposition, le compost augmente la disponibilité des métaux et des éléments nutritifs nécessaires à la croissance des plantes. Ceci est dû essentiellement à la diminution de pH du sol et se traduit par une amélioration de la teneur en nutriments et une augmentation de la phytoextraction de Zn. Par ailleurs, le mode d'implantation joue un rôle significatif sur le potentiel d'agromine en améliorant l'établissement et le développement des plantes *in situ*, et par suite le rendement de phytoextraction des métaux. En conclusion, l'amendement en compost et le repiquage apparaissent pertinents pour améliorer la phytoextraction de Technosols construits à partir de matériaux industriels abandonnés.

**CHAPITRE 6 - REPONSE DE LA  
COMMUNAUTE MICROBIENNE AUX  
AMENDEMENTS ORGANIQUES ET A  
L'ETABLISSEMENT DES PLANTES**

## **Chapitre 6 - Réponse de la communauté microbienne aux amendements organiques et à l'établissement des plantes**

### **1. Introduction**

Les microorganismes jouent un rôle clés dans le sol en influant sur leurs propriétés physiques et chimiques. Ils sont des intermédiaires essentiels dans les flux des nutriments, particulièrement ceux de l'azote et du phosphore, qui sont les deux principaux facteurs limitants de la croissance des plantes. Ils peuvent également modifier la solubilité des éléments en traces et ainsi augmenter ou diminuer leur absorption par les racines des plantes hyperaccumulatrices. Ceci est dû principalement au changement de pH provoqué par la minéralisation de la matière organique. Ces microorganismes peuvent être alors des régulateurs de la productivité et de la diversité des plantes en tant que pourvoyeurs de nutriments mais aussi en tant que compétiteurs pour leur utilisation et transformation. Ainsi, les microbes sont considérés comme des indicateurs de la qualité du sol en raison de leur forte sensibilité au stress et de leur réponse rapide aux perturbations et aux changements environnementaux.

Dans cette étude, la construction de Technosols à partir de matériaux délaissés et leur utilisation potentielle en agromine vise en partie à la réhabilitation des friches industrielles et au retour à des sols de qualité agronomique. En considérant que les microorganismes vivants du sol peuvent être utilisés pour évaluer la qualité des sols, l'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer l'abondance, la diversité et l'activité des microorganismes vivants qui participent au fonctionnement des Technosols construits.

### **2. Matériels et méthodes**

Afin de déterminer l'activité biologique des Technosols, des échantillons du sol rhizosphérique et non rhizosphérique ont été prélevés respectivement dans les colonnes cultivées par *N. caerulescens* et non cultivées comme décrit dans la section "*Echantillonnage du sol rhizosphérique et non rhizosphérique*". Ces prélèvements ont été faits au moment de la récolte des plantes. La biomasse microbienne du sol a été caractérisée via la mesure de leur composition en C, P et N et l'abondance des bactéries et des champignons dans le sol. L'activité biologique a été déterminée par l'hydrolyse de la fluorescéine diacétate (FDA) qui mesure une activité enzymatique globale produite par plusieurs enzymes des microorganismes du sol. D'autres

activités enzymatiques impliquées dans le cycle de l'azote, du phosphore et du carbone (uréase, phosphatase acide et alcaline, et  $\beta$ -glucosidase) ont également été mesurées. Les analyses ont été réalisées selon les protocoles décrits dans la section “*Analyses microbiologiques*”.

### 3. Résultats

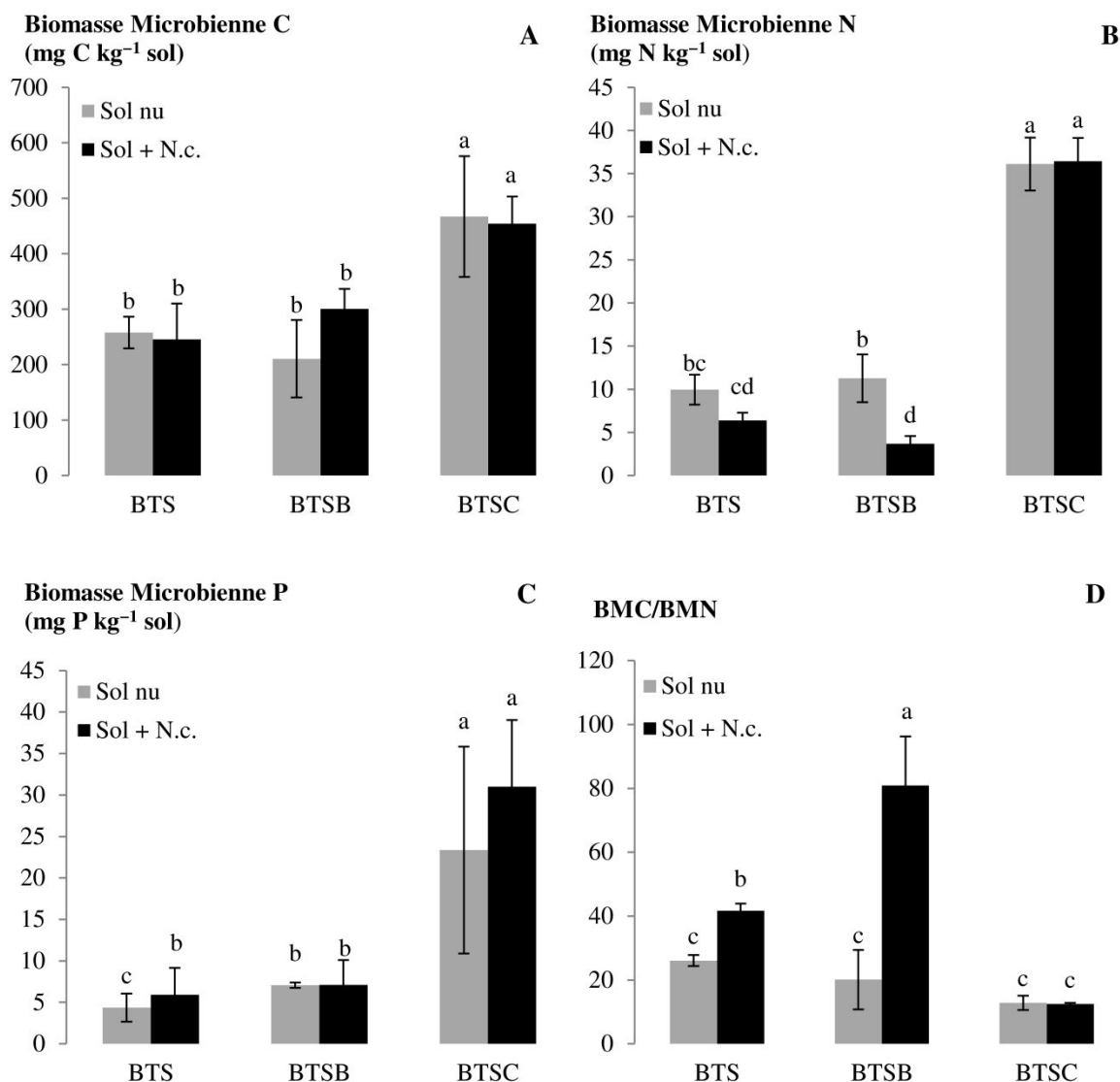
#### 3.1. Effet des amendements organiques sur la biomasse microbienne carbonée (BMC), azotée (BMN) et phosphatée (BMP)

La Figure 44 présente les valeurs de BMC, BMN, BMP et le rapport BMC/BMN dans les sols rhizosphérique et non rhizosphérique des différents Technosols après trois mois de culture. Les résultats obtenus mettent en évidence que les plantes n'affectent pas significativement la biomasse microbienne carbonée. De même, l'apport de biochar n'influe pas sur la quantité de C microbien présent initialement dans le Technosol BTS. Par contre, une augmentation significative de BMC de 85 % et 81 % a été observée respectivement dans le sol rhizosphérique et non rhizosphérique suite à l'addition de compost par rapport à celle du sol non amendé BTS.

Par ailleurs, la plante hyperaccumulatrice *N. caerulescens* influe négativement sur la biomasse microbienne azotée dans les Technosols BTS et BTSC (Figure 44 B) avec une baisse respective de 36 % et 67 % ; cette baisse étant toutefois non significative dans le sol BTS. Tout comme les résultats obtenus pour le paramètre BMC, la valeur de BMN dans le Technosol BTSC est 3,6 et 5,7 fois plus grande que celle dans le sol non rhizosphérique et rhizosphérique de BTS respectivement.

Concernant la BMP, une augmentation significative de 35 % a été observée dans le sol rhizosphérique de BTS par rapport au sol non-rhizosphérique. Par ailleurs, l'apport de biochar au sol BTS n'a pas eu d'effet sur la BMP dans le sol rhizosphérique tandis qu'une augmentation significative de 61 % a été observée dans le sol non rhizosphérique. Par contre, l'ajout de compost au sol conduit à une augmentation significative de BMP par un facteur 5 par rapport aux valeurs mesurées dans BTS.

Le rapport BMC/BMN, qui donne une indication du ratio bactéries/champignons du sol, a augmenté significativement de 60 % et 302 % dans les Technosols BTS et BTSC cultivés par *N. caerulescens*. A l'inverse, ce rapport tend à diminuer suite à l'apport de compost.



**Figure 44: Biomasse microbienne carbonée (A), azotée (B) et phosphatée (C) et rapport BMC/BMN dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec *N. caerulescens* (N.c.). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.**

La Figure 45 présente le nuage des points des rapports molaires des biomasses microbiennes obtenues pour les différents traitements. Selon Cleveland et Liptzin (2007), la meilleure estimation du rapport molaire de la biomasse microbienne C/N/P du sol est 60/7/1. La distribution des points montrent clairement une limitation en N pour les activités métaboliques des microorganismes et l'acquisition de N par les microbes dans les Technosols BTS et BTSB. Cette limitation de l'azote est d'autant plus marquée dans le cas du sol BTSB et en présence de *N. caerulescens*. Aucune limitation en C ou P n'a été détectée.

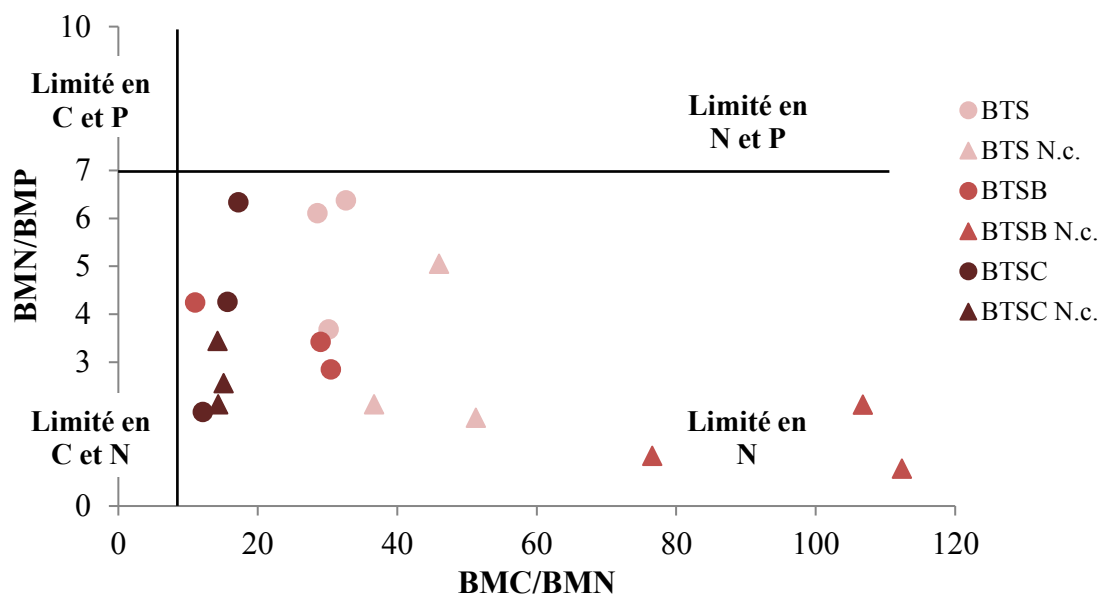


Figure 45: Diagramme de dispersion des rapports molaires des biomasses carbonée, phosphatée et azotée dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec *N. caerulescens* (N.c.). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

### 3.2. Quantification de la taille des communautés bactérienne et fongique par approche moléculaire

La biomasse microbienne est composée en grande partie de bactéries et de champignons. L'amplification de l'ADN ribosomique par PCR quantitative a permis de voir l'abondance de chacun pour chaque échantillon. La biomasse moléculaire bactérienne et fongique (nombre de copies d'ADNr 16S ou 18S  $g^{-1}$  de sol respectivement) ainsi que le rapport entre les deux sont représentés dans la Figure 46. Les résultats obtenus montrent une forte dominance des bactéries par rapport aux champignons, notamment dans les Technosols BTS et BTSB. Par ailleurs, la présence ou non de *N. caerulescens* n'affecte pas les communautés bactérienne et fongique. Concernant l'effet des amendements organiques, l'addition de biochar ne modifie pas la biomasse moléculaire bactérienne et fongique alors que l'addition de compost conduit à une augmentation d'un facteur 3 et 43 respectivement. Il en découle que le rapport 16S/18S est 13 fois plus faible dans le sol BTSC.

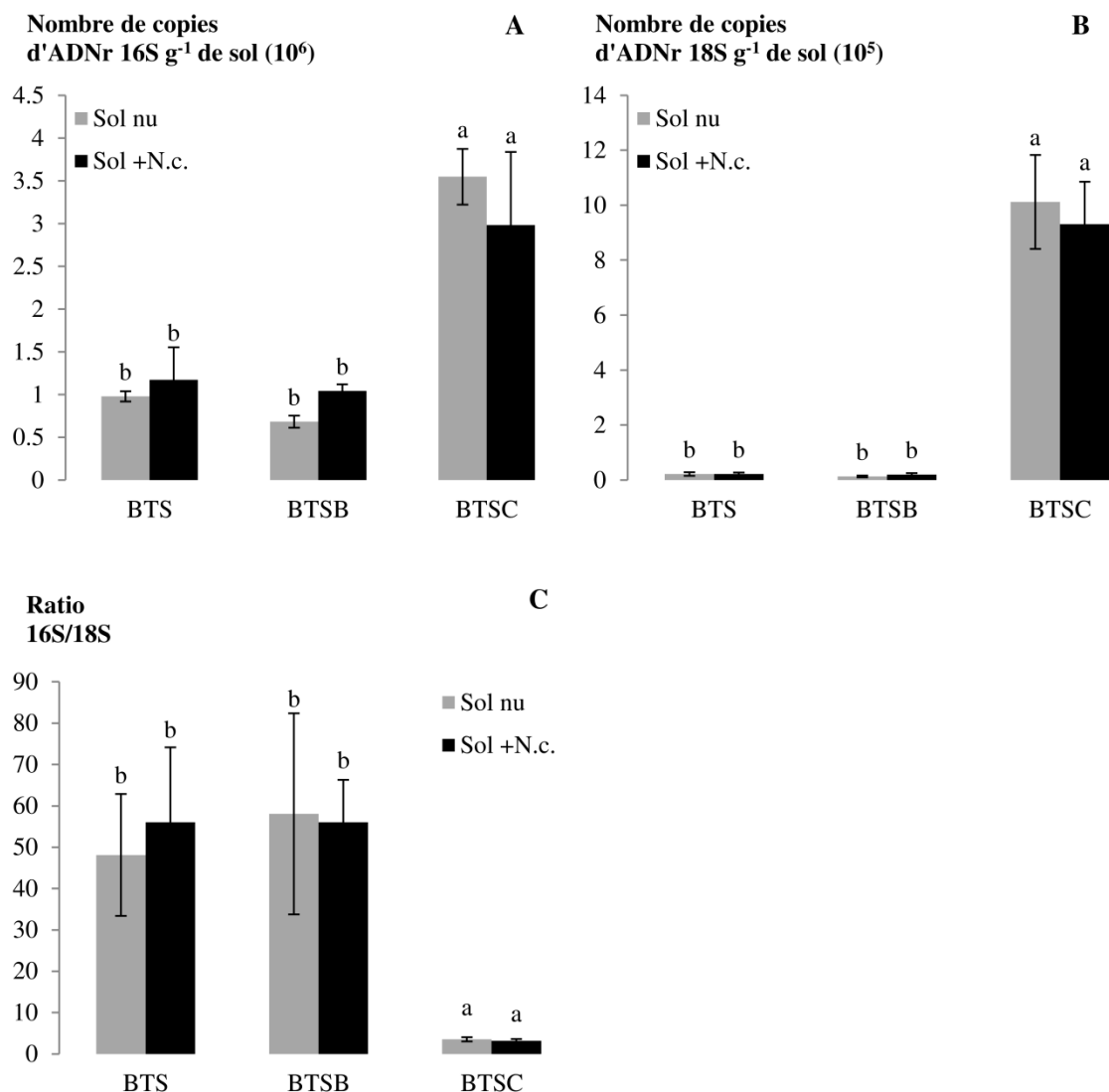


Figure 46: Biomasse moléculaire bactérienne (A), fongique (B) et le rapport 16S/18S (C) dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec *N. caerulescens* (N.c.). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au niveau de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

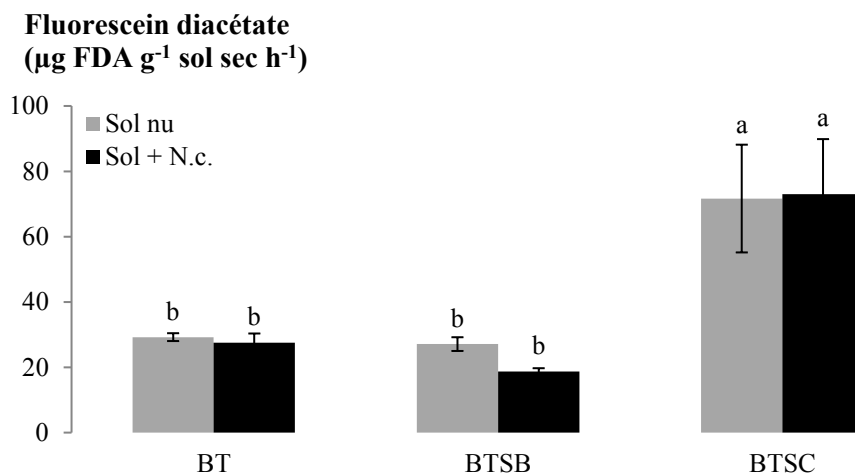
### 3.3. Activités enzymatiques potentielles en lien avec les cycles biogéochimiques de C, P et N et effets des différents amendements

#### 3.3.1. Activité globale : hydrolyse de la fluorescéine diacétate (FDA)

L'activité globale des microorganismes a été dosée par mesure de l'hydrolyse de la fluorescéine diacétate (FDA). Ce substrat pouvant être hydrolysé par un grand nombre d'enzymes comme les protéases, les estérases, les lipases, sa dégradation permet d'avoir une mesure des activités enzymatiques globales dans les sols (Green *et al.* 2006). Les résultats mettent en évidence que l'activité rhizosphérique de *N. caerulescens* n'influe pas sur l'hydrolyse de la fluorescéine diacétate (Figure 47). De même, le biochar n'affecte pas significativement l'hydrolyse de la FDA, même si une tendance négative a toutefois été observée dans le cas du Technosol BTSC



cultivé. Contrairement au biochar, le compost a un effet positif sur l'activité globale des microorganismes qui se manifeste par l'augmentation de cette activité de 25,6  $\mu\text{g FDA g}^{-1} \text{ sol sec h}^{-1}$  en moyenne dans les sols BTS et BTSB pour atteindre 72  $\mu\text{g FDA g}^{-1} \text{ sol sec h}^{-1}$  en moyenne dans le sol BTSC.



**Figure 47:** Hydrolyse de la fluorescéine diacétate dans les Technosols construits cultivés durant quatre mois avec *N. caerulescens* (N.c.). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

### 3.3.2. Activités enzymatiques des cycles de C, N et P

Les enzymes sélectionnées dans cette partie ont été choisies pour représenter les principales voies de dégradation de la matière organique. L'activité de l'uréase, qui est impliquée dans le cycle de l'azote, n'a été affectée ni par le couvert végétal ni par l'apport de biochar. En moyenne, les valeurs pour ces modalités variaient autour de 10  $\mu\text{g NH}_4\text{-N g}^{-1} \text{ sol sec 2h}^{-1}$  (Figure 48 A). Par contre, l'addition de compost a significativement augmenté l'activité de l'uréase d'un facteur 1,45.

La  $\beta$ -glucosidase, qui est une enzyme impliquée dans le cycle du carbone, a également été suivie (Figure 48 B). Comme précédemment, aucun effet significatif des plantes ou de l'apport de biochar n'a été observé. En moyenne, l'activité de la  $\beta$ -glucosidase atteignait 33  $\mu\text{g p-nitrophénol g}^{-1} \text{ sol sec h}^{-1}$ . En revanche cette activité croît fortement pour le traitement BTSC suite à l'addition de compost. Les valeurs atteignent alors en moyenne 90  $\mu\text{g p-nitrophénol g}^{-1} \text{ sol sec h}^{-1}$ , soit 2,7 fois que celles mesurées dans les autres Technosols.

Enfin, la phosphatase acide et alcaline, qui est impliquée dans le cycle du phosphore dans les sols, a été étudiée. Comme le montre la Figure 48 C, l'activité de la phosphatase acide est significativement plus élevée dans le sol rhizosphérique que dans le sol non rhizosphérique, soit

une augmentation de 3,8 % ; 3,9 % et 2,4 % dans les sols BTS, BTSC et BTSC respectivement. L'addition de biochar dans la modalité BTSC conduit à une diminution significative de l'activité de cette enzyme de l'ordre de 3,8 % et 3,6 % pour le sol rhizosphérique et non rhizosphérique respectivement. Un effet inverse est observé avec l'addition de compost qui augmente significativement l'activité phosphatase acide de 5 % et 3,6 % dans le sol rhizosphérique et non rhizosphérique respectivement. De même, l'activité phosphatase alcaline est plus élevée dans le sol cultivé par *N. caeruleus* que dans le sol nu, avec une augmentation de 1,8 % ; 2,4 % et 1,8 % pour les sols BTS, BTSC et BTSC respectivement (Figure 48 D). Par contre, aucun effet des plantes ni des amendements organiques n'a été mis en évidence.

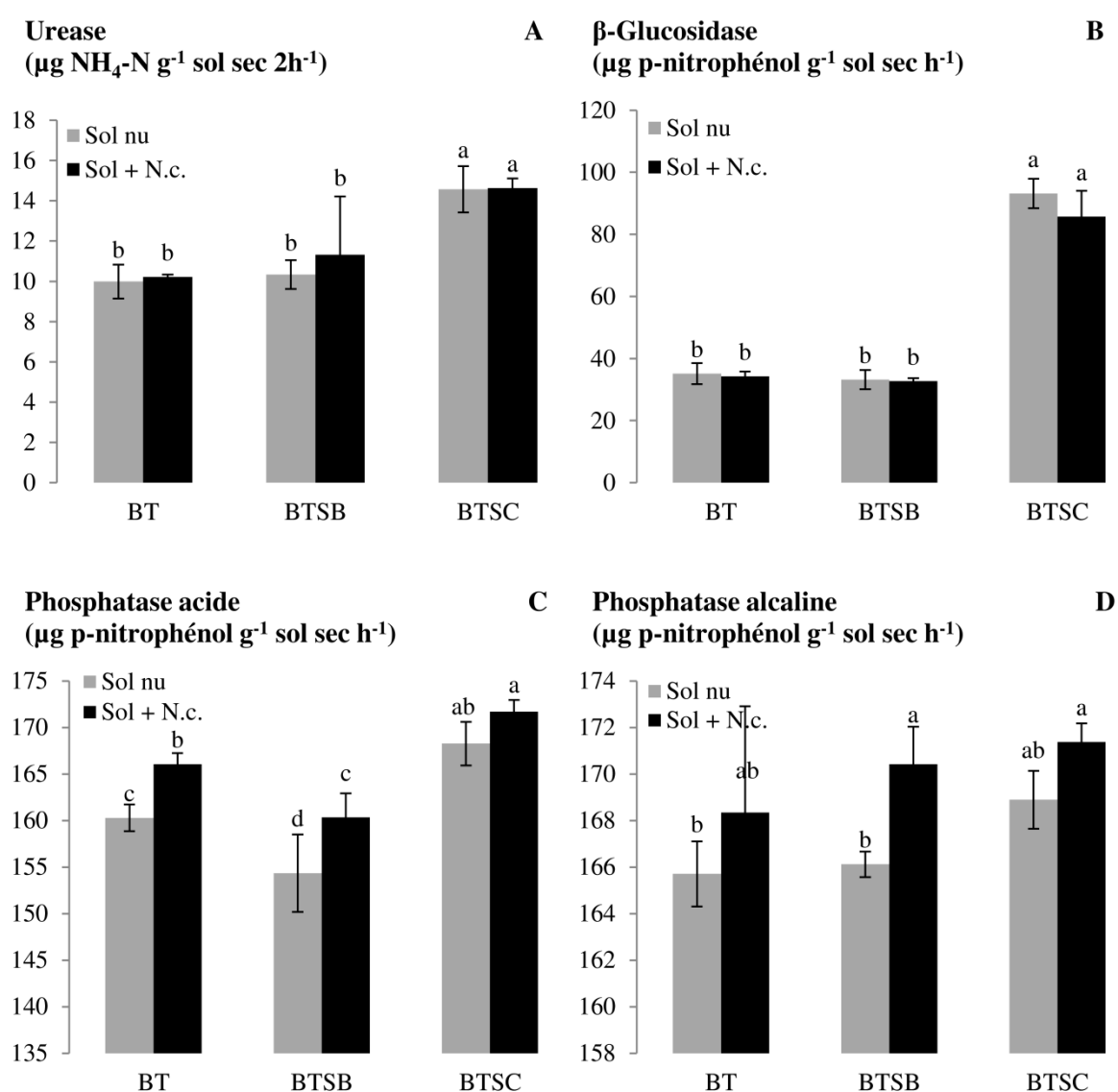


Figure 48: Evolution des activités uréase (A),  $\beta$ -glucosidase (B) et phosphatase acide (C) et alcaline (D) en fonction des Technosols construits et de la couverture par *Noccaea caeruleus* (N.c.). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSC – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

### 3.3.3. Activités enzymatiques spécifiques de C, N et P

Pour chaque enzyme, l'activité enzymatique a été normalisée par unité de biomasse microbienne carbonée afin de calculer l'activité spécifique (Stone *et al.* 2014). Pour chaque modalité, les activités spécifiques ont été calculées comme le ratio de l'activité enzymatique sur la BMC. Les résultats pour les quatre enzymes étudiées (urease,  $\beta$ -glucosidase, phosphatase acide et alcaline) sont présentés dans la Figure 49. Les activités spécifiques de l'uréase et de la  $\beta$ -glucosidase ne varient pas significativement que ce soit sous l'effet des amendements organiques ou de la présence des plantes. De la même façon, les activités spécifiques des phosphatases acide et alcaline ne varient pas significativement entre les différents traitements à l'exception du sol rhizosphérique de BTSC. Globalement, l'addition de compost conduit à une tendance à la réduction de l'activité spécifique de ces deux enzymes, avec 40 % et 46 % pour le sol non rhizosphérique et rhizosphérique respectivement.

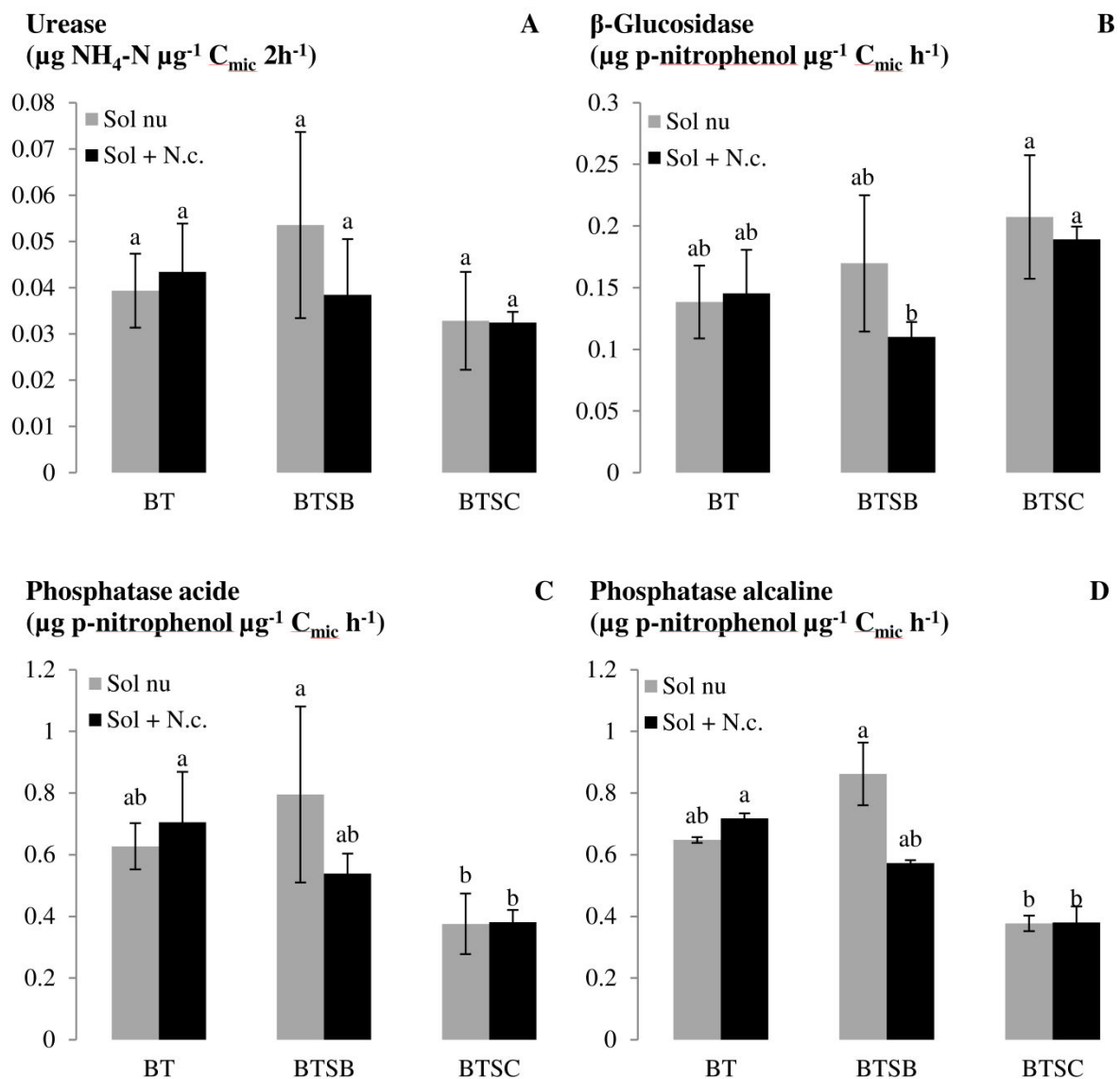


Figure 49: Evolution des activités uréase (A),  $\beta$ -glucosidase (B) et phosphatase acide (C) et alcaline (D) normalisées par rapport à la biomasse microbienne carbonée (BMC) en fonction des Technosols construits et de la couverture par *Noccaea caerulea* (N.c.). Pour un paramètre donné, des lettres différentes indiquent des différences statistiquement significatives entre les traitements au seuil de 5% (ANOVA à une voie; N = 3). BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost.

### 3.3.4. Corrélation entre les variables mesurées

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur les paramètres physicochimiques et microbiologiques des trois Technosols (Figure 50). Les composantes principales F1 et F2 expliquent 77,49 % de la variabilité. La projection des paramètres étudiés sur le premier axe (F1) montre qu'il est expliqué par la biomasse, l'abondance et l'activité microbienne, tandis que le deuxième axe (F2) porte sur les niveaux de fertilité des sols. En s'intéressant au positionnement des observations sur ces deux axes, une nette différenciation entre les Technosols est observée. L'apport de biochar conduit à une augmentation du pH et du  $C_{org}$  du sol et par extension du rapport C/N et BMC/BMN. Le compost, quant à lui, améliore positivement la biomasse microbienne et ses activités quand il est ajouté au sol BTS.

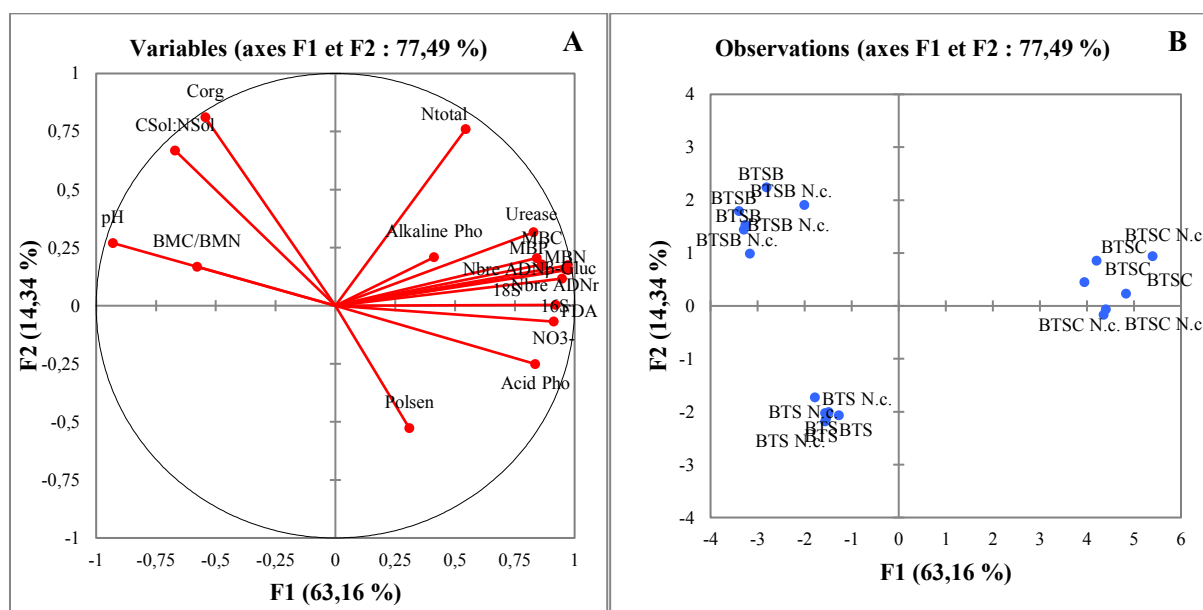


Figure 50: Analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les propriétés microbiologiques et chimiques des Technosols cultivés durant quatre mois avec *N. caerulea* (N.c.). (A) cercle de corrélation montrant la répartition des variables sur les deux premiers axes, (B) carte de répartition des observations en fonctions des propriétés des Technosols. BTS – terre de biocentre + boues industrielles ; BTSB – BTS + biochar ; BTSC – BTS + compost

## 4. Discussion

La communauté microbienne du sol est considéré comme étant un facteur très important dans la mesure de la qualité des sols (Fernandes *et al.* 1997). Ces résultats montrent que l'apport de biochar et de compost modifie les propriétés physicochimiques des Technosols construits, et par conséquent, influe positivement ou négativement sur les microorganismes du sol.

#### 4.1. Activité microbienne dans les Technosols: un effet opposé du biochar et du compost

Des études antérieures ont démontré que l'apport de biochar dans le sol améliore l'abondance et l'activité microbienne (O'Neill *et al.* 2009; Gomez *et al.* 2014; Bamminger *et al.* 2014). Cependant, les résultats obtenus dans cette étude ont montré un impact très limité et non significatif, au moins à court terme, du biochar sur : la biomasse microbienne C et P, l'abondance bactérienne et fongique et le ratio bactérie/champignon, ainsi que sur la majorité des activités enzymatiques (*e.g.* FDA, urease,  $\beta$ -glucosidase et phosphatase alcaline). Des résultats similaires ont été obtenus par Noyce *et al.* (2015) qui ont étudié la réponse de la communauté microbienne d'un sol forestier tempéré après un et deux ans d'addition de biochar. Leurs résultats ont montré que le biochar a un effet négligeable sur la composition de la communauté bactérienne et fongique, le rapport champignons/bactéries et la biomasse microbienne. De même, Tian *et al.* (2016) ont observé que l'apport de biochar n'affecte pas la communauté microbienne du sol. D'autre part, la diminution de l'activité de phosphatase acide, suite à l'application de biochar, pourrait être attribuée à l'augmentation du pH du sol BTSS. En effet, la phosphatase catalyse l'hydrolyse des esters et des anhydrides d'acides phosphoriques, dont l'activité est généralement dépendante du pH du sol (Acosta-Martínez et Tabatabai 2000).

Parallèlement, le biochar dans le sol BTSS tend à baisser la biomasse microbienne N, mais aussi à augmenter le rapport BMC/BMN, en particulier en présence des plantes. Ceci pourrait être expliqué par la forte compétition entre les microorganismes et les racines des plantes pour l'assimilation de l'azote, qui est un élément limitant dans cette modalité comme cela a été montré dans le Chapitre 5 - . Dans la même optique, Dempster *et al.* (2011) ont observé une altération de la décomposition de la matière organique et de la disponibilité de l'azote suite à l'apport de biochar ce qui a provoqué une diminution de la biomasse microbienne. En effet, la réduction de la disponibilité des nutriments suite à l'addition de biochar dans le sol affecte la structure et l'abondance de la communauté microbienne, qui à leur tour pourrait altérer le fonctionnement physiologique et enzymatique des microbes dans les sols (Waldrop *et al.* 2000; Marschner *et al.* 2003).

En revanche, le compost a montré un effet contradictoire à celui observé suite à l'ajout de biochar. En effet, les résultats montrent une amélioration de la biomasse microbienne C, N et P, de l'abondance microbienne et de l'activité enzymatique. L'amélioration de l'activité microbienne suite à l'apport de compost a été rapportée dans plusieurs études (Said-Pullicino et Gigliotti 2007; Guerrero *et al.* 2007; Bustamante *et al.* 2010). Ainsi, il est bien connu que le

compost améliore la teneur en nutriments dans le sol et fournit un habitat adéquat pour le développement des microorganismes en augmentant la porosité du sol, la capacité de rétention d'eau et la stabilité des agrégats (Bastida *et al.* 2008). Donc, l'addition de compost favorise le développement de la communauté microbienne par un apport direct en nutriments et notamment en nitrate. Ceci peut avoir pour conséquence une forte atténuation de la compétition entre les plantes et les microorganismes pour l'azote. C'est pourquoi une augmentation de BMN (de plus de 260 %) et une faible diminution du rapport BMC/BMN dans BTSC a été observé par rapport aux deux autres Technosols (BTS et BTSB).

Par ailleurs, l'activité métabolique microbienne globale dans les Technosols a été évaluée par la mesure de l'hydrolyse de la FDA. Les résultats montrent que l'apport de compost a un effet bénéfique significatif sur les caractéristiques microbiologiques du sol au contraire du biochar qui n'a eu aucun effet. En effet, l'apport de compost augmente la BMC et stimule ainsi l'activité microbienne (García-Ruiz *et al.* 2012). En outre, la mesure des activités d'hydrolases impliquées dans les cycles d'éléments nutritifs essentiels telles que la phosphatase (cycle P), la  $\beta$ -glucosidase (cycle C), et l'uréase (cycle N) (Tabatabai 1982) est utilisée comme un indicateur des fonctions microbiennes du sol (Sinsabaugh 1994). L'apport de compost a amélioré positivement l'activité de ces enzymes. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le compost apporte au sol des substrats spécifiques à ces enzymes, ce qui stimule ensuite leur synthèse et active les cycles des éléments nutritifs et le processus de minéralisation associés à ces cycles (García-Ruiz *et al.* 2012). Par ailleurs, le compost ajouté peut également incorporer dans le sol les enzymes intra et extracellulaires qu'ils contiennent, et par conséquent augmenter le niveau des enzymes accumulées dans le sol (Tejada et Gonzalez 2006). Ces résultats, ainsi que l'augmentation des biomasses microbiennes C, N et P et de l'activité d'hydrolyse de la FDA dans la modalité BTSC, indiquent un effet bénéfique du compost sur l'activité des populations microbiennes (Ros *et al.* 2006).

Les mesures d'activités spécifiques ont été utilisées afin de comparer l'activité biochimique dans les sols qui ont des teneurs en carbone organique très différentes (Trasar-Cepeda *et al.* 2008). La normalisation de ces activités par la biomasse microbienne carbonée provoque un changement drastique qui se manifeste par une variation non significative pour la majorité des activités enzymatiques pour tous les traitements. Dès lors, ces résultats mettent en évidence que l'augmentation de la biomasse microbienne carbonée induit l'augmentation des activités enzymatiques observées. Ces résultats sont similaires à ceux de Perucci (1992) qui a montré une corrélation positive entre les activités de l'uréase et de la phosphatase avec la biomasse

microbienne. En résumé, les activités enzymatiques plus élevées mesurées dans le Technosol amendé en compost, par comparaison avec celui amendé en biochar, sont liées à la différence qualitative des composants biogènes et à une biomasse microbienne différente.

#### **4.2. Une structuration différente de la communauté microbienne avec les amendements**

Les rapports BMC/BMN du sol BTS (non cultivé : 26, cultivé : 38) et BTSB (non cultivé : 19, cultivé : 82) sont très éloignés du rapport généralement mesuré dans les sols (BMC/BMN : 8,5) tel que décrit par Cleveland *et al.* (2007). Dans le sol BTSC, le rapport BMC/BMN reste très élevé (13) mais se rapproche de la valeur « théorique ». Globalement, le rapport C/N de la biomasse microbienne reflète les contraintes physiologiques et biochimiques imposés aux microorganismes à travers leur composition élémentaire (Cleveland *et al.* 2007; Yu *et al.* 2010). Cleveland *et al.* (2007) a montré que la stœchiométrie élémentaire des nutriments dans le sol (rapport molaire C/N/P) contrôle la croissance microbienne. Etant donné que les bactéries exigent généralement plus d'azote par unité de biomasse et qu'elle ont une plus faible efficacité d'utilisation du carbone que les champignons, un sol riche en carbone avec un rapport C/N élevé favoriserait la croissance des champignons par rapport aux bactéries (De Deyn *et al.* 2008; Keiblinger *et al.* 2010). Ainsi, le rapport C/N de la biomasse microbienne a été proposé comme un indice utile pour l'identification de la structure des populations microbiennes du sol, les valeurs élevées étant associées à une augmentation de la biomasse fongique par rapport à la biomasse bactérienne (Joergensen *et al.* 1995). Toutefois, les résultats de qPCR obtenus pour BTS et BTSB indiquent une abondance bactérienne manifestée par un rapport 16S/18S élevé pour ces traitements, et ce alors même que le rapport C/N de la biomasse microbienne et du sol étaient élevés. Ceci pourrait s'expliquer par le pH de ces sols. En effet, le pH du sol est un facteur déterminant sur l'abondance microbienne, et joue également un rôle clé dans la croissance microbienne (Bååth *et al.* 1995; Marstorp *et al.* 2000). Il est bien connu qu'un pH neutre ou légèrement alcalin favorise la croissance bactérienne, mais réduit la croissance fongique (Rousk *et al.* 2009, 2010). Aussi, le traitement par Biocentre de sols contaminés en polluants organiques favoriserait la croissance de la communauté bactérienne impliquée dans la dégradation desdits polluants (Chemlal *et al.* 2012). Il en résulte que le pH alcalin des Technosols construits associé à la terre de Biocentre utilisée dans leur construction pourrait expliquer les valeurs élevées du rapport bactérie/champignon dans BTS et BTSB.

Par contre, la communauté microbienne a considérablement évolué suite à l'amendement de BTS avec du compost. Ainsi, un plus grand nombre de bactéries et de champignons a été

observé dans le sol BTSC par rapport aux sols BTS et BTSB, avec toutefois un ratio bactérie/champignon beaucoup plus petit. Ainsi, avec l'apport de compost, les champignons représentent une plus grande fraction des microbes totaux du sol. En effet, Saison *et al.* (2006) et Larkin *et al.* (2011) ont montré que le compost enrichit le sol en champignons par le fait qu'il contient des substrats préférentiellement utilisés par des groupes fongiques plutôt que des groupes bactériens. L'accroissement des champignons dans le sol contenant du compost s'expliquerait ainsi par le fait que les champignons dégradent les composés difficilement dégradables et insolubles (Marschner *et al.* 2003). Par ailleurs, la diminution de pH observée dans le sol BTSC pourrait également favoriser la croissance des champignons. Il en résulte que la différence dans la composition de la communauté microbienne suite à l'application de biochar et de compost au sol BTS serait probablement due à la composition et la disponibilité différente des éléments C et N de ces amendements organiques (Marschner *et al.* 2003), mais aussi à la variation contrastée de pH dans les sols BTSB et BTSC (Rousk *et al.* 2009).

## **5. Conclusion**

La communauté microbienne du Technosol construit à partir d'une terre de Biocentre et de boues industrielles mais sans amendements organiques est dominée par les bactéries et met en évidence une faible limitation en azote. L'apport de biochar au Technosol ne modifie pas la structure ni l'activité de la communauté microbienne du sol, mais il augmente de manière significative le rapport BMC/BMN en limitant l'azote assimilable, notamment en présence de *N. caeruleus*. Ceci met en évidence une forte compétition entre les plantes et les microorganismes pour l'azote en présence de biochar. Au contraire, le compost favorise le développement de la communauté microbienne et ses activités dans le sol avec un effet positif sur la prolifération fongique et un affaiblissement de la compétition microorganisme-plante. Ainsi, l'apport de compost améliore la fertilité du Technosol et ses activités microbiennes, en lien avec les processus biogéochimiques, tant au niveau structurel que fonctionnel.



# **DISCUSSION GENERALE**

## Discussion générale

Les chapitres précédents ont permis d'acquérir une connaissance approfondie des matériaux parents des Technosols construits, d'évaluer la manière dont ces sols remplissent leur fonction et de comprendre les processus impliqués dans leur évolution au stade précoce de leur pédogenèse. Ce travail a également mis en évidence i) les mécanismes impliqués dans la mobilité et la disponibilité des éléments en traces dans des Technosols enrichis en métaux, ii) les facteurs régissant les interactions sol - plante - microorganismes et, iii) les leviers pour l'optimisation du potentiel de phytoextraction en focalisant plus particulièrement sur les amendements organiques (biochar et compost) et le mode d'implantation (semis et repiquage). Ces résultats vont être croisés afin de dégager les facteurs d'intérêt et les conditions de faisabilité de la construction de sol contaminé à partir de délaissés industriels dangereux dans la perspective de l'agromine et du recyclage des métaux.

### 1. Fonctionnement des Technosols

Les résultats obtenus dans ce travail mettent en évidence que les propriétés des Technosols construits dépendent fortement des propriétés des matériaux technogéniques utilisés. L'apport des boues industrielles a enrichi les sols construits en éléments en traces. Par ailleurs, les boues industrielles, le biochar et le compost, qui sont considérés comme des sous-produits et déchets, ont amélioré la fertilité des Technosols construits à des degrés divers. Ces matériaux ont amélioré la texture de la terre de Biocentre utilisé comme substrat principal, sa capacité à retenir l'eau et sa fertilité chimique. Ainsi, un potentiel d'activité microbienne a même été identifié dans les Technosols, ce qui permet d'activer le cycle biogéochimique des éléments essentiels à l'installation et au développement des végétaux. Ainsi, la formulation des Technosols à partir des matériaux délaissés, selon les principes du génie pédologique, permet la construction de sol présentant une fertilité physique et chimique théoriquement satisfaisante pour répondre à l'usage envisagé de production de biomasse. La seule limite pour le développement d'un couvert végétale était la salinité élevée des Technosols, qui est rapidement retourné à des valeurs normales après une courte période de lixiviation.

Du point de vue minéralogique, des phases minérales similaires à celles des sols naturels (calcite, quartz...) ont été observées dans les sols construits. Cependant, certaines phases, qui sont rarement rencontrées en milieu naturel (allophane) ou absentes (gypse, halite) dans des

conditions pédoclimatiques tempérées, ont été identifiées dans les sols construits. Les Technosols construits sont riches en produits allophaniques, (hydr)oxydes de Fe et en carbonates. Dans les Technosols, les (hydr)oxydes de Mn et de Fe proviennent soit directement des matériaux parents, soit indirectement à partir de l'altération des phases héritées et transformées. Donc, les Technosols sont constitués d'un assemblage de phases réactives peu cristallisées (allophanes, oxy(hydr)oxydes de Mn et de Fe) et de carbonates, rarement rencontrées en milieu naturel. En lien avec ces constituants, les propriétés développées par ces matériaux sont caractérisées au niveau chimique par un pH alcalin et une capacité d'échange cationique saturée par  $\text{Ca}^{2+}$ . La nature des phases porteuses (*e.g.* oxydes de Mn et de Fe, allophanes) qui ont une forte capacité de rétention des métaux et le pH alcalin sont peu favorables à la solubilisation et aux transferts des métaux vers la solution du sol. C'est pourquoi la fraction biodisponible (extractible en DTPA) des éléments en traces est relativement faible par rapport aux teneurs totales très élevées dans ces sols. Toutefois, ces concentrations biodisponibles sont nettement supérieures à celles de sols agricoles français (Duigou *et al.* 2011), et peuvent atteindre des valeurs critiques pour Cd (1,70 – 6,00  $\text{mg kg}^{-1}$ ) et Zn (72 – 250  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Néanmoins, par comparaison avec un site fortement contaminé en métaux (ancien bassin de décantation de boues sidérurgique) et qui porte aujourd'hui une végétation forestière dense (Huot *et al.* 2013), la fraction biodisponible dans les Technosols étudiés apparaît similaire (Cd) voire supérieure (Zn). Par conséquent, la disponibilité des métaux dans les sols construits devrait permettre la récupération des éléments en traces par l'agromine en utilisant des plantes hyperaccumulatrices, sans restreindre la croissance des plantes non-hyperaccumulatrices pour la production d'énergie et de fibres, d'autant que ces plantes sont considérées comme tolérantes pour de telles concentrations disponibles en éléments en traces (Robinson *et al.* 2000; Shi *et al.* 2009).

## 2. Evolution des Technosols

Le Technosol est le siège d'une diversité de processus liés à la diversité des matériaux parents et au mélange original de constituants qui les composent (Figure 51). L'originalité des conditions physicochimiques a favorisé des réactions qui ne correspondent pas à celles habituellement rencontrées dans un sol naturel, comme la lixiviation et la dissolution de gypse et d'halite. L'altération de ces phases a conduit à une réduction drastique de la salinité, principale contrainte identifiée lors de l'évaluation de l'état initial des sols. En parallèle, une diminution de la fertilité chimique des sols a également été observée suite à la lixiviation de certains éléments nutritifs, tels que N, P et K. Toutefois, malgré la baisse des teneurs en ces

éléments, les concentrations restantes dans le sol semblent suffisantes pour assurer les exigences des plantes, à l'exception de l'azote. Les Technosols construits sont également caractérisés par un pH initial élevé provenant des matériaux constitutif (terre de biocentre et boue industrielle basique). Or, dans les premiers stades d'évolution de ces sols, le pH tend à croître régulièrement avec le temps, ce qui est très peu favorable à la dissolution de la calcite, processus généralement rencontré durant la pédogénèse des sols développés sur des matériaux carbonatés. Par ailleurs, de nouvelles phases porteuses (tels les oxydes de Fe et de Mn) sont apparues au cours de l'évolution des sols, ce qui s'est traduit par l'augmentation de la CEC du sol. Cette augmentation de CEC, associée au pH alcalin du sol, a eu pour conséquence de réduire la fraction échangeable des métaux. Ainsi, ces premiers résultats nous permettent d'envisager l'établissement d'un couvert végétal sur les sols construits.

Les travaux menés en parallèle en conditions contrôlées ont permis d'identifier la nature, l'intensité et la cinétique des processus pédogénétiques qui interviennent dans les premiers stades de l'évolution des sols construits. Les réactions sont intervenues très rapidement, traduisant le déséquilibre des différents compartiments des sols construits avec leur environnement. Les résultats du test en colonnes ont affirmé de manière assurée qu'à court terme (équivalent à trois mois de pluie *in situ*) les minéraux "fragiles", comme le gypse et les sels (halite), sont solubilisés et lixiviés conduisant ensuite à une diminution de la salinité du sol similairement aux observations faites sur les parcelles. De même, la lixiviation en conditions contrôlées conduit également à une augmentation du pH du sol et de la CEC, mais aussi à la formation des nouvelles phases porteuses de type (hydr)oxydes de Fe et de Mn et d'allophanes. Par ailleurs, les flux des éléments ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{C}_{\text{org}}$ ...) mettent en évidence des phénomènes d'altération et de transport de certains constituants minéraux. En revanche, les flux des éléments en traces sont limités à l'exception du Cd pour lequel près de 12 % de la quantité pseudo-totale a été perdue.

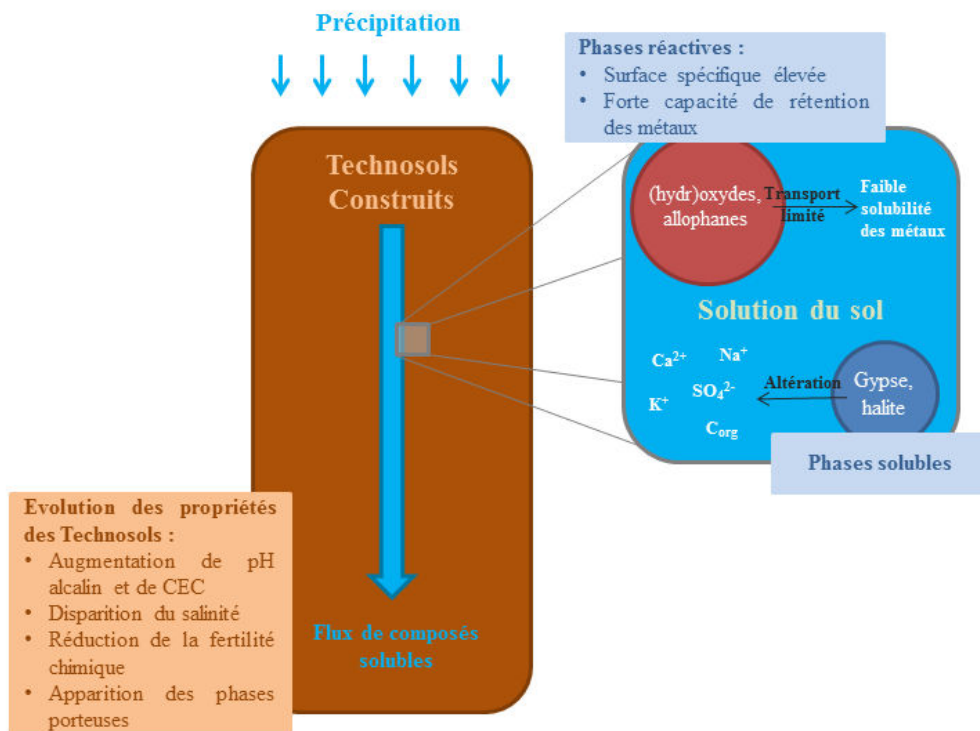


Figure 51: schéma récapitulatif des processus impliqués dans l'évolution des Technosols construits

### 3. Optimisation de l'agromine de métaux stratégiques à partir de Technosols

La culture des sols construits montre qu'ils sont aptes en tant que support de la production de biomasse végétale. La croissance de l'hyperaccumulatrice *N. caerulea* sur ces sols est expliquée par la capacité des matériaux à fournir des éléments nutritifs et de l'eau, soutenue par un complexe adsorbant saturé et une réserve en eau utile suffisante. Ainsi, les concentrations en Cd et Zn accumulées dans les parties aériennes sont supérieures aux seuils d'hyperaccumulation de ces éléments (respectivement 100 et 3000 mg kg<sup>-1</sup> de matière sèche pour Cd et Zn) toutes modalités confondues (plantes cultivées avec ou sans amendements organiques, repiquées ou semées). La quantité de Cd et de Zn extraite du sol et la biomasse produite sont comparables avec d'autres études réalisées *in situ* sur des sols contaminés (Hammer *et al.* 2003; McGrath *et al.* 2006). Ceci prouve la faisabilité de l'agromine à partir de matériaux industriels délaissés et contaminés.

Afin d'optimiser l'agromine, différentes méthodes ont été testées dans ce travail. En ce qui concerne les amendements organiques, l'influence du biochar et du compost sur les propriétés et la qualité du sol apparaît plus distinctement après le processus de lixiviation. Il semble que le biochar et le compost contrôlent le transfert des métaux et des nutriments vers la plante en modifiant leur disponibilité dans les sols construits (Figure 52). La dissolution des phases

minérales carbonatées du biochar contribue à une augmentation du pH du sol, qui est le responsable principal de la rétention accrue des métaux à la surface des particules de sol. Par conséquent, le biochar conduit à des déficits nutritionnels pour la plante, comme l'immobilisation de Ca et Mg échangeable et de  $\text{NO}_3^-$ , même si la teneur en N total,  $\text{C}_{\text{org}}$ , K échangeable et soluble augmente. De fait, une réduction de la disponibilité des éléments en traces a également été observée. Cette immobilisation des éléments conduit à une diminution de la biomasse de la rosette de *N. caerulea*, sans toutefois n'avoir aucun effet négatif sur la teneur en nutriments dans la plante ni sur la quantité totale de Cd et de Zn prélevée. En outre, l'immobilisation des nutriments, notamment les nitrates, conduit à une forte compétition entre les plantes et les microorganismes du sol vis-à-vis de leur acquisition. Ceci se traduit par une limitation en azote pour la communauté microbienne du sol qui se manifeste par une diminution i) de la biomasse microbienne azotée, mais sans affecter la biomasse microbienne carbonée et phosphatée, ii) de l'abondance bactérienne et fongique et, iii) de leurs activités enzymatiques. Contrairement au biochar, le compost a amélioré le contenu et la disponibilité en nutriments dans le sol (N total, K et Mg échangeable) ainsi que la teneur en nitrate dans la solution du sol. Il contribue également à augmenter la fraction de Cd et Zn échangeable. De fait, l'amélioration de la qualité agronomique du sol a amélioré l'état nutritionnel des plantes et ainsi favorisé l'accumulation de Zn dans les parties racinaires et aériennes, et par conséquent la quantité de Zn extraite du sol. L'apport de compost a également amélioré le fonctionnement biologique du sol en atténuant la compétition entre les microbes du sol et les plantes vis-à-vis des nutriments. Ainsi l'apport de compost a favorisé le développement de la biomasse microbienne, en particulier en ce qui concerne la biomasse fongique, et ses activités enzymatiques ce qui a pour effet d'amplifier les cycles biogéochimiques de C, N et P.

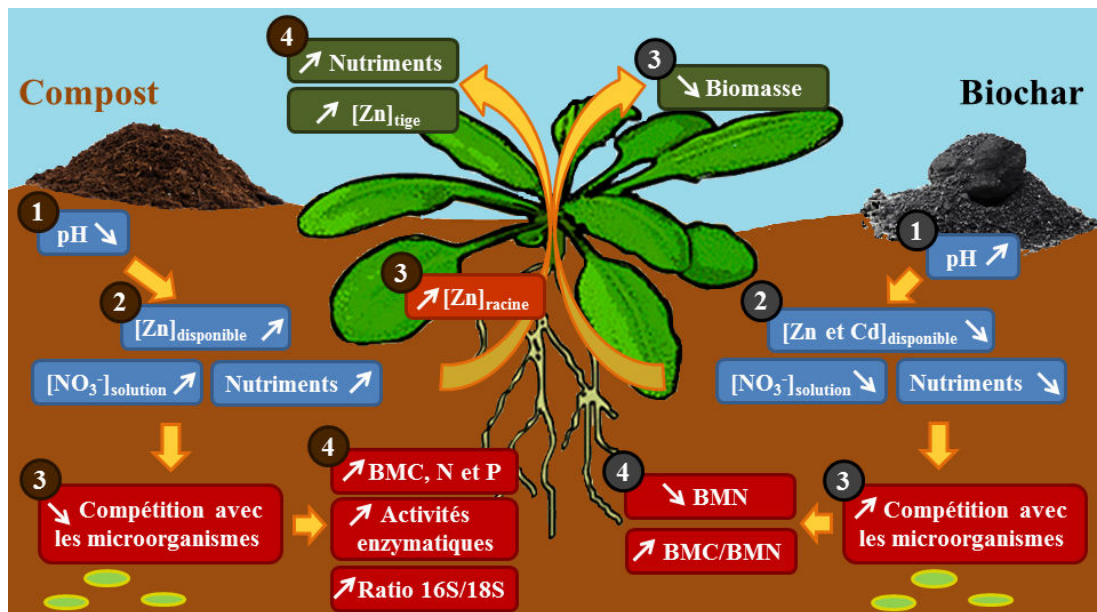


Figure 52: Schéma des mécanismes permettant au compost (gauche) et au biochar (droite) d'influer sur le système sol-plante-microorganismes.

Enfin, cette étude a mis en évidence un effet majeur du mode d'implantation sur les propriétés morphologiques de *N. caeruleus* et son potentiel pour l'agromine des métaux. Le sol rhizosphérique des plantes repiquées s'est avéré riche en éléments nutritifs (N total, C<sub>org</sub> et K, Ca et Mg échangeable). De même, les éléments en traces échangeables (Cd et Zn) sont plus disponibles dans la rhizosphère des plantes repiquées par rapport aux plantes semées. Par conséquent, l'amélioration des propriétés agronomiques du sol a favorisé le développement du système racinaire des plantes repiquées, et de fait a permis un accroissement de la production de biomasse aérienne, sans toutefois avoir d'effet ni sur les propriétés physiologiques des plantes, ni sur leur teneur en métaux. D'après ces résultats, l'implantation d'un couvert de *N. caeruleus* par repiquage de mini-mottes augmente significativement non seulement la production de biomasse mais aussi la quantité d'éléments en traces extraits du sol, et donc l'agromine de Cd et de Zn.

**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVE**



## Conclusion générale et perspective

Ce travail a démontré que les Technosols construits remplissent pleinement la fonction de support de vie en assurant une fertilité chimique et physique suffisante et une disponibilité des métaux relativement faible par rapport aux teneurs totales mais largement suffisante pour la faisabilité de l'agromine. Cependant, la fraction disponible atteint des valeurs très élevées par rapport aux sols agricoles, ce qui pourrait être une contrainte pour des couverts végétaux destinés à la production de fibres ou d'énergie. La caractérisation approfondie d'un Technosol développé sur des matériaux délaissés a permis d'identifier les principaux processus qui contribuent à son évolution et son fonctionnement. Tous les éléments obtenus suggèrent que les sols construits connaissent une pédogenèse caractérisée à la fois par des réactions intenses et à cinétiques rapides. Ainsi, le Technosol joue un rôle de filtre pour la majorité des métaux en traces, à l'exception du Cd. Toutefois, des flux de composés solubles ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ...) se mettent en place à travers le sol suite à l'altération de certaines phases minérales (halite et gypse). L'ensemble du travail a aussi permis de prouver que ces Technosols sont capables de supporter des cultures d'agromine de par les teneurs élevées en éléments en traces métalliques mesurées dans les parties aériennes de *N. caerulescens*. Dans l'objectif d'optimiser la phytoextraction de Cd et de Zn, l'amendement des sols en compost a démontré son efficacité qui se traduit par i) une augmentation de la disponibilité en nutriments (comme Ca, N et K) et en métaux dans le sol et, ii) une amélioration de la qualité biologique du sol. A l'échelle de la plante, cela a pour conséquence un meilleur état nutritionnel et un prélèvement accru de Zn. Par ailleurs, l'implantation du couvert par repiquage favorise le développement racinaire des plantes et la mobilité des métaux dans la rhizosphère. L'ensemble de ces mécanismes expliquent l'augmentation de la biomasse produite par *N. caerulescens*, et donc l'amélioration de l'agromine de Cd et Zn.

En perspectives, la prédiction de l'évolution du Technosol à des échelles de temps plus longues et de l'impact de ce type de sol sur l'environnement nécessiterait d'approfondir la compréhension des processus à l'œuvre dans le Technosol et de la potentielle interaction entre ces processus. Dans ce but, des expériences pourraient être menées en laboratoire pour tester la réaction et l'interaction des matériaux technogéniques impliqués dans les changements de conditions physico-chimiques (e.g. pH, potentiel redox). Cette approche pourrait être couplée à la modélisation des réactions géochimiques dans le but d'identifier les mécanismes

réactionnels impliqués et d'évaluer le transport des éléments métalliques entre les phases solide et liquide du sol. Par ailleurs et pour mieux comprendre l'équilibre qui règne entre le sol et les plantes qui s'y sont installées, il pourrait être aussi pertinent d'étudier l'effet de système racinaire, en particulier de la rhizosphère, sur la pédogenèse du sol à long terme. Afin d'améliorer l'agromine sur ces sols construits, il paraît intéressant de tester le repiquage de *N. caerulescens* sur des Technosols amendés par du compost afin d'augmenter la biomasse produite et par suite la quantité de métaux accumulée dans les parties aériennes. En outre, des méthodes complémentaires pourraient être développées pour améliorer la croissance des plantes mais aussi l'accumulation des éléments en traces, telle l'inoculation par des souches bactériennes promotrices de la croissance (PGPR). Cette approche agronomique de l'agromine doit être complétée par le développement des procédés métallurgiques visant à produire des sels métalliques de Cd et de Zn à partir de ces biomasses végétales. Aussi, il serait intéressant d'élargir le champ d'investigation de la réponse des plantes au changement des propriétés des Technosols construits tant à l'échelle physiologique (exsudation, production d'hormones de stress ou de croissance ...) que moléculaire (expression des gènes impliqués dans le transport des métaux).

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- Abd-Elfattah, A. et Wada, K. (1981) Adsorption of Lead, Copper, Zinc, Cobalt, and Cadmium by Soils That Differ in Cation-Exchange Materials. *Journal of Soil Science*, **32**, 271-283.
- Abegunrin, T.P., Awe, G.O., Idowu, D.O. et Adejumobi, M.A. (2016) Impact of wastewater irrigation on soil physico-chemical properties, growth and water use pattern of two indigenous vegetables in southwest Nigeria. *CATENA*, **139**, 167-178.
- Achiba, W.B., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G.D., Verloo, M., Jedidi, N. et Gallali, T. (2009) Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **130**, 156-163.
- Acosta-Martínez, V. et Tabatabai, M.A. (2000) Enzyme activities in a limed agricultural soil. *Biology and Fertility of Soils*, **31**, 85-91.
- Ademe. (2015) Déchets : Chiffres-clés. Edition 2015.
- Agence Européenne pour l'Environnement. (2011) Progress in management of contaminated sites. Indicator Assessment. URL <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated> [accessed 10 février 2016]
- Almendro-Candel, M.B., Navarro-Pedreño, J., Jordán, M.M., Gómez, I. et Meléndez-Pastor, I. (2014) Use of municipal solid waste compost to reclaim limestone quarries mine spoils as soil amendments: Effects on Cd and Ni. *Journal of Geochemical Exploration*, **144**, Part B, 363-366.
- Álvarez-López, V., Prieto-Fernández, Á., Cabello-Conejo, M.I. et Kidd, P.S. (2016) Organic amendments for improving biomass production and metal yield of Ni-hyperaccumulating plants. *Science of The Total Environment*, **548-549**, 370-379.
- Alves, S., Trancoso, M.A., Gonçalves, M. de L.S. et Correia dos Santos, M.M. (2011) A nickel availability study in serpentinised areas of Portugal. *Geoderma*, **164**, 155-163.
- Amon, D.I. (1949) COPPER ENZYMES IN ISOLATED CHLOROPLASTS. POLYPHENOLOXIDASE IN BETA VULGARIS. *Plant Physiology*, **24**, 1-15.
- Azeez, A.M., Meier, D. et Odermatt, J. (2011) Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from European and African biomasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **90**, 81-92.

- Bååth, E., Frostegård, Å., Pennanen, T. et Fritze, H. (1995) Microbial community structure and pH response in relation to soil organic matter quality in wood-ash fertilized, clear-cut or burned coniferous forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **27**, 229-240.
- Bacholle, C., Leclerc, B. et Coppin, Y. (2006) Utilisation des produits organiques en reconstitution de sol. *Inventaire des pratiques en France. Etat de l'art des connaissances liées aux impacts de ces pratiques*. ADEME, 135p.
- Badin, A.-L., Faure, P., Bedell, J.-P. et Delolme, C. (2008) Distribution of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments as a function of grain size. *Science of The Total Environment*, **403**, 178-187.
- Baize, D. (1997) *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. Editions Quae.
- Baize, D. (2009) *Référentiel pédologique 2008*. Editions Quae.
- Bamminger, C., Zaiser, N., Zinsser, P., Lamers, M., Kammann, C. et Marhan, S. (2014) Effects of biochar, earthworms, and litter addition on soil microbial activity and abundance in a temperate agricultural soil. *Biology and Fertility of Soils*, **50**, 1189-1200.
- Bani, A., Echevarria, G., Sulçe, S. et Morel, J.L. (2015) Improving the Agronomy of Alyssum murale for Extensive Phytomining: A Five-Year Field Study. *International Journal of Phytoremediation*, **17**, 117-127.
- Bañuelos, G.S., Arroyo, I., Pickering, I.J., Yang, S.I. et Freeman, J.L. (2015) Selenium biofortification of broccoli and carrots grown in soil amended with Se-enriched hyperaccumulator *Stanleya pinnata*. *Food Chemistry*, **166**, 603-608.
- Baronti, S., Alberti, G., Vedove, G.D., Gennaro, F.D., Fellet, G., Genesio, L., Miglietta, F., Peressotti, A. et Vaccari, F.P. (2010) The Biochar Option to Improve Plant Yields: First Results From Some Field and Pot Experiments in Italy. *Italian Journal of Agronomy*, **5**, 3-12.
- Bastida, F., Zsolnay, A., Hernández, T. et García, C. (2008) Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. *Geoderma*, **147**, 159-171.
- Baumgartl, T. (1998) Physical soil properties in specific fields of application especially in anthropogenic soils. *Soil and Tillage Research*, **47**, 51-59.
- Bedell, J.-P., Bazin, C., Sarrazin, B. et Perrodin, Y. (2013) Assessment of the Phytotoxicity of Seaport Sediments in the Framework of a Quarry-Deposit Scenario: Germination Tests of Sediments Aged Artificially by Column Leaching. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **65**, 1-13.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. et Sizmur, T. (2011) A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, **159**, 3269-3282.

- Blossfeld, S., Perriguet, J., Sterckeman, T., Morel, J.-L. et Lösch, R. (2010) Rhizosphere pH dynamics in trace-metal-contaminated soils, monitored with planar pH optodes. *Plant and Soil*, **330**, 173-184.
- Blum, W.E.H. et Eswaran, H. (2004) Editorial: soils and sediments in the anthropocene. *Journal of Soils and Sediments*, **4**, 71-71.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B. et Scheckel, K. (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, **266**, 141-166.
- Boni, M.R., D'Aprile, L. et De Casa, G. (2004) Environmental quality of primary paper sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **108**, 125-128.
- Boyd, R. et Martens, S. (1992) The raison d'être for metal hyperaccumulation by plants. *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*, 279-289.
- Boyer, S. et Wratten, S.D. (2010) The potential of earthworms to restore ecosystem services after opencast mining – A review. *Basic and Applied Ecology*, **11**, 196-203.
- Boyer, M.J., Brummer, J.E. et Leininger, W.C. (2008) Growth and Metal Accumulation of Geyer and Mountain Willow Grown in Topsoil versus Amended Mine Tailings. *Water, Air, and Soil Pollution*, **198**, 17-29.
- Bradshaw, A. (1997) Restoration of mined lands—using natural processes. *Ecological Engineering*, **8**, 255-269.
- Bravin, M.N., Martí, A.L., Clairotte, M. et Hinsinger, P. (2009) Rhizosphere alkalisation — a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant and Soil*, **318**, 257-268.
- Brennan, A., Jiménez, E.M., Puschenreiter, M., Albuquerque, J.A. et Switzer, C. (2014) Effects of biochar amendment on root traits and contaminant availability of maize plants in a copper and arsenic impacted soil. *Plant and Soil*, **379**, 351-360.
- Brigden, K., Stringer, R. et Santillo, D. (2002) Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by The Lebanese Chemical Company, Lebanon, 2002. *Greenpeace Reserach Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter, United Kindom*, 16p.
- Brito, A.M. de, Gagne, S. et Antoun, H. (1995) Effect of compost on rhizosphere microflora of the tomato and on the incidence of plant growth-promoting rhizobacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, **61**, 194-199.
- Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D. et Jaffre, T. (1977) Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration*, **7**, 49-57.

- Bruand, A., Duval, O., Gaillard, H., Darthout, R. et Jamagne, M. (1996) Variabilité des propriétés de rétention en eau des sols : importance de la densité apparente. *Etude et Gestion des Sols*, **31**, (1) 27-40.
- Burghardt, W. (2001) Soils of low age as specific feature of urban ecosystem. *Soil Anthropization*, **6**, 11-17.
- Bustamante, M.A., Said-Pullicino, D., Paredes, C., Cecilia, J.A. et Moral, R. (2010) Influences of winery–distillery waste compost stability and soil type on soil carbon dynamics in amended soils. *Waste Management*, **30**, 1966-1975.
- Calace, N., Campisi, T., Iacondini, A., Leoni, M., Petronio, B.M. et Pietroletti, M. (2005) Metal-contaminated soil remediation by means of paper mill sludges addition: chemical and ecotoxicological evaluation. *Environmental Pollution*, **136**, 485-492.
- Callahan, D.L., Baker, A.J.M., Kolev, S.D. et Wedd, A.G. (2005) Metal ion ligands in hyperaccumulating plants. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **11**, 2-12.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B. et Harris, W. (2011) Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar. *Environmental Science & Technology*, **45**, 4884-4889.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. et Yeghicheyan, D. (2001) Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, **25**, 187-198.
- Chadwick, O.A., Brimhall, G.H. et Hendricks, D.M. (1990) From a black to a gray box — a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*, **3**, 369-390.
- Charzyński, P., Hulisz, P., Bednarek, R.M. et Gleboznawcze, P.T. (2013) *Technogenic soils of Poland*. Polish Society of Soil Science Torun.
- Chemlal, R., Tassist, A., Drouiche, M., Lounici, H., Drouiche, N. et Mameri, N. (2012) Microbiological aspects study of bioremediation of diesel-contaminated soils by biopile technique. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **75**, 201-206.
- Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y. et Jullien, A. (2010) Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, **18**, 478-485.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T.E., Malo, D.D. et Julson, J.L. (2014) Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, **60**, 393-404.
- Ciesielski, H., Sterckeman, T., Santerne, M. et Willery, J. (1997) A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie-Sciences des Productions Vegetales et de l'Environnement*, **17**, 9-16.

- Cleveland, C.C. et Liptzin, D. (2007) C:N:P stoichiometry in soil: is there a « Redfield ratio » for the microbial biomass? *Biogeochemistry*, **85**, 235-252.
- Colombano, S., Saada, A., Guerin, V., Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hube, D., Blanc, C., Zornig, C. et Girardeau, I. (2010) Quelles techniques pour quels traitements—Analyse coûts-bénéfices. *Rapport final BRGM-RP-58609-FR*.
- Custos, J.-M., Moyne, C., Treillon, T. et Sterckeman, T. (2013) Contribution of Cd-EDTA complexes to cadmium uptake by maize: a modelling approach. *Plant and Soil*, **374**, 497-512.
- Czurda, K.A. et Wagner, J.-F. (1991) Cation transport and retardation processes in view of the toxic waste deposition problem in clay rocks and clay liner encapsulation. *Engineering Geology*, **30**, 103-113.
- Darmendrail, D. (2001) Typologie des sites et sols pollués. *GEOLOGUES-PARIS-*, 12-13.
- De Deyn, G.B., Cornelissen, J.H.C. et Bardgett, R.D. (2008) Plant functional traits and soil carbon sequestration in contrasting biomes. *Ecology Letters*, **11**, 516-531.
- De Groot, R.S., Blignaut, J., Van Der Ploeg, S., Aronson, J., Elmqvist, T. et Farley, J. (2013) Benefits of Investing in Ecosystem Restoration. *Conservation Biology*, **27**, 1286-1293.
- De Kimpe, C.R. et Morel, J.-L. (2000) Urban soil management: a growing concern. *Soil Science*, **165**, 31-40.
- Dempster, D.N., Gleeson, D.B., Solaiman, Z.M., Jones, D.L. et Murphy, D.V. (2011) Decreased soil microbial biomass and nitrogen mineralisation with Eucalyptus biochar addition to a coarse textured soil. *Plant and Soil*, **354**, 311-324.
- Dempster, D.N., Jones, D.L. et Murphy, D.V. (2012) Clay and biochar amendments decreased inorganic but not dissolved organic nitrogen leaching in soil. *Soil Research*, **50**, 216-221.
- Dixon, J.B. et Weed, S.B. (éd). (1989) *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Doré, T., Makowski, D., Malézieux, E., Munier-Jolain, N., Tchamitchian, M. et Tittone, P. (2011) Facing up to the paradigm of ecological intensification in agronomy: Revisiting methods, concepts and knowledge. *European Journal of Agronomy*, **34**, 197-210.
- Douaoui, A.E.K., Nicolas, H. et Walter, C. (2006) Detecting salinity hazards within a semiarid context by means of combining soil and remote-sensing data. *Geoderma*, **134**, 217-230.
- Dudal, R. (2005) The Sixth Factor of Soil Formation1.
- Duigou, N., Baize, D. et Bispo, A. (2011) Utilisation de la base de données BDETM pour obtenir des valeurs de références locales en Éléments Traces Métalliques. Cas de la région Centre.



- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E. et Tack, F.M.G. (2009) Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of The Total Environment*, **407**, 3972-3985.
- Echevarria, G., Massoura, S.T., Sterckeman, T., Becquer, T., Schwartz, C. et Morel, J.L. (2006) Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25**, 643-651.
- Egli, M., Dahms, D. et Norton, K. (2014) Soil formation rates on silicate parent material in alpine environments: Different approaches—different results? *Geoderma*, **213**, 320-333.
- Eijsackers, H. (2010) Earthworms as colonisers: Primary colonisation of contaminated land, and sediment and soil waste deposits. *Science of The Total Environment*, **408**, 1759-1769.
- Elskens, M., Pussemier, L., Dumortier, P., Van Langenhove, K., Scholl, G., Goeyens, L. et Focant, J.F. (2013) Dioxin levels in fertilizers from Belgium: Determination and evaluation of the potential impact on soil contamination. *Science of The Total Environment*, **454–455**, 366-372.
- van der Ent, A., Baker, A.J.M., Reeves, R.D., Chaney, R.L., Anderson, C.W.N., Meech, J.A., Erskine, P.D., Simonnot, M.-O., Vaughan, J., Morel, J.L., Echevarria, G., Fogliani, B., Rongliang, Q. et Mulligan, D.R. (2015) Agromining: Farming for Metals in the Future? *Environmental Science & Technology*, **49**, 4773-4780.
- van der Ent, A. van der, Baker, A.J.M., Reeves, R.D., Pollard, A.J. et Schat, H. (2013) Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. *Plant and Soil*, **362**, 319-334.
- Ernst, W.H.O. (1996) Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, **11**, 163-167.
- Escande, V., Renard, B.-L. et Grison, C. (2014) Lewis acid catalysis and Green oxidations: sequential tandem oxidation processes induced by Mn-hyperaccumulating plants. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 5633-5652.
- Ettler, V., Johan, Z. et Hradil, D. (2003) Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geoscience*, **335**, 1013-1020.
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Puppa, L.D., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M. et Šebek, O. (2014) Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma*, **214–215**, 2-9.
- Ettler, V., Legendre, O., Bodéan, F. et Touray, J.-C. (2001) Primary Phases and Natural Weathering of Old Lead–Zinc Pyrometallurgical Slag from Příbram, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, **39**, 873-888.
- Fagnano, M., Adamo, P., Zampella, M. et Fiorentino, N. (2011) Environmental and agronomic impact of fertilization with composted organic fraction from municipal solid waste: A

- case study in the region of Naples, Italy. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **141**, 100-107.
- Farlin, J., Gallé, T., Bayerle, M., Pittois, D., Braun, C., El Khabbaz, H., Lallement, C., Leopold, U., Vanderborght, J. et Weihermueller, L. (2013) Using the long-term memory effect of pesticide and metabolite soil residues to estimate field degradation half-life and test leaching predictions. *Geoderma*, **207–208**, 15-24.
- Fellet, G., Marchiol, L., Delle Vedove, G. et Peressotti, A. (2011) Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, **83**, 1262-1267.
- Fernandes, E.C.M., Motavalli, P.P., Castilla, C. et Mukurumbira, L. (1997) Management control of soil organic matter dynamics in tropical land-use systems. *Geoderma*, **79**, 49-67.
- Fierro, A., Angers, D.A. et Beauchamp, C.J. (2000) Decomposition of paper de-inking sludge in a sandpit minesoil during its revegetation. *Soil Biology and Biochemistry*, **32**, 143-150.
- Forde, B. et Lorenzo, H. (2001) The nutritional control of root development. *Plant and Soil*, **232**, 51-68.
- Frouz, J., Jílková, V., Cajthaml, T., Pižl, V., Tajovský, K., Háněl, L., Burešová, A., Šimáčková, H., Kolaříková, K., Franklin, J., Nawrot, J., Groninger, J.W. et Stahl, P.D. (2013a) Soil biota in post-mining sites along a climatic gradient in the USA: Simple communities in shortgrass prairie recover faster than complex communities in tallgrass prairie and forest. *Soil Biology and Biochemistry*, **67**, 212-225.
- Frouz, J., Livečková, M., Albrechtová, J., Chroňáková, A., Cajthaml, T., Pižl, V., Háněl, L., Starý, J., Baldrian, P., Lhotáková, Z., Šimáčková, H. et Cepáková, Š. (2013b) Is the effect of trees on soil properties mediated by soil fauna? A case study from post-mining sites. *Forest Ecology and Management*, **309**, 87-95.
- Gan, S., Lau, E.V. et Ng, H.K. (2009) Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 532-549.
- García, C., Hernandez, T. et Costa, F. (1991) Changes in carbon fractions during composting and maturation of organic wastes. *Environmental Management*, **15**, 433-439.
- García-Ruiz, R., Ochoa, M.V., Hinojosa, M.B. et Gómez-Muñoz, B. (2012) Improved soil quality after 16 years of olive mill pomace application in olive oil groves. *Agronomy for Sustainable Development*, **32**, 803-810.
- Golden, D.C., Chen, C.C. et Dixon, J.B. (1986) Synthesis of Todorokite. *Science*, **231**, 717-719.
- Gomez, J.D., Deneff, K., Stewart, C.E., Zheng, J. et Cotrufo, M.F. (2014) Biochar addition rate influences soil microbial abundance and activity in temperate soils. *European Journal of Soil Science*, **65**, 28-39.

- Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D. et Hodson, M.E. (2011) Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, **159**, 616-622.
- Green, V.S., Stott, D.E. et Diack, M. (2006) Assay for fluorescein diacetate hydrolytic activity: Optimization for soil samples. *Soil Biology and Biochemistry*, **38**, 693-701.
- de Groot, R.S., Alkemade, R., Braat, L., Hein, L. et Willemsen, L. (2010) Challenges in integrating the concept of ecosystem services and values in landscape planning, management and decision making. *Ecological Complexity*, **7**, 260-272.
- Grosbellet, C., Vidal-Beaudet, L., Caubel, V. et Charpentier, S. (2011) Improvement of soil structure formation by degradation of coarse organic matter. *Geoderma*, **162**, 27-38.
- Guerrero, C., Moral, R., Gómez, I., Zornoza, R. et Arcenegui, V. (2007) Microbial biomass and activity of an agricultural soil amended with the solid phase of pig slurries. *Bioresource Technology*, **98**, 3259-3264.
- Güngör, E.B.Ö. et Bekbölet, M. (2010) Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma*, **159**, 131-138.
- Gupta, R.K., Majumdar, D., Trivedi, J.V. et Bhanarkar, A.D. (2012) Particulate matter and elemental emissions from a cement kiln. *Fuel Processing Technology*, **104**, 343-351.
- Guzzella, L., Salerno, F., Freppaz, M., Roscioli, C., Pisanello, F. et Poma, G. (2016) POP and PAH contamination in the southern slopes of Mt. Everest (Himalaya, Nepal): Long-range atmospheric transport, glacier shrinkage, or local impact of tourism? *Science of The Total Environment*, **544**, 382-390.
- Hafeez, F., Martin-Laurent, F., Béguet, J., Bru, D., Cortet, J., Schwartz, C., Morel, J.-L. et Philippot, L. (2012) Taxonomic and functional characterization of microbial communities in Technosols constructed for remediation of a contaminated industrial wasteland. *Journal of Soils and Sediments*, **12**, 1396-1406.
- Hammer, D. et Keller, C. (2003) Phytoextraction of Cd and Zn with *Thlaspi caerulescens* in field trials. *Soil Use and Management*, **19**, 144-149.
- Hanikenne, M. et Nouet, C. (2011) Metal hyperaccumulation and hypertolerance: a model for plant evolutionary genomics. *Current Opinion in Plant Biology*, **14**, 252-259.
- Hartmann, M.-A. (1998) Plant sterols and the membrane environment. *Trends in Plant Science*, **3**, 170-175.
- Healy, T.W., Herring, A.P. et Fuerstenau, D.W. (1966) The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **21**, 435-444.
- Helios Rybicka, E., Calmano, W. et Breeger, A. (1995) Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, **9**, 369-381.

- He, Z.L., Yang, X.E. et Stoffella, P.J. (2005) Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **19**, 125-140.
- Hide, J.C. (1954) Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. U.S. Salinity Laboratory Staff; L. A. Richards, Ed. U.S. Dept. of Agriculture, Washington, D.C., rev. ed., 1954. vii + 160 pp. Illus. \$2. (Order from Supt. of Documents, GPO, Washington 25, D.C.). *Science*, **120**, 800-800.
- Hiller, D.A. (2000) Properties of Urbic Anthrosols from an abandoned shunting yard in the Ruhr area, Germany. *CATENA*, **39**, 245-266.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Yin Chan, K. et Nelson, P.F. (2010) Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere*, **78**, 1167-1171.
- Howard, J.L. et Olszewska, D. (2011) Pedogenesis, geochemical forms of heavy metals, and artifact weathering in an urban soil chronosequence, Detroit, Michigan. *Environmental Pollution*, **159**, 754-761.
- Hudson, P.F. et Alcántara-Ayala, I. (2006) Ancient and modern perspectives on land degradation. *CATENA*, **65**, 102-106.
- Huot, H., Simonnot, M.-O., Marion, P., Yvon, J., Donato, P.D. et Morel, J.-L. (2013) Characteristics and potential pedogenetic processes of a Technosol developing on iron industry deposits. *Journal of Soils and Sediments*, **13**, 555-568.
- Huot, H., Simonnot, M.-O. et Morel, J.L. (2015) Pedogenetic Trends in Soils Formed in Technogenic Parent Materials. *Soil Science*, **180**, 182-192.
- Huot, H., Simonnot, M.O., Watteau, F., Marion, P., Yvon, J., De Donato, P. et Morel, J.L. (2014) Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits. *European Journal of Soil Science*, **65**, 470-484.
- International Council on Mining and Metals. (2012) Trends in the Mining and Metals Industry. London, UK.
- IUSS Working Group, W. (2006) World reference base for soil resources. *World Soil Resources Report*, **103**.
- Jaffré, T., Brooks, R.R., Lee, J. et Reeves, R.D. (1976) *Sebertia acuminata*: A Hyperaccumulator of Nickel from New Caledonia. *Science*, **193**, 579-580.
- Jelusic, M. et Lestan, D. (2014) Effect of EDTA washing of metal polluted garden soils. Part I: Toxicity hazards and impact on soil properties. *Science of The Total Environment*, **475**, 132-141.
- Jenny, H. (1994) *Factors of soil formation: a system of quantitative pedology*. Courier Corporation.

- Jiang, C.-A., Wu, Q.-T., Goudon, R., Echevarria, G. et Morel, J.-L. (2015) Biomass and metal yield of co-cropped *Alyssum murale* and *Lupinus albus*. *Australian Journal of Botany*, **63**, 159-166.
- Jiao, W., Chen, W., Chang, A.C. et Page, A.L. (2012) Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environmental Pollution*, **168**, 44-53.
- Jie, C., Jing-zhang, C., Man-zhi, T. et Zi-tong, G. (2002) Soil degradation: a global problem endangering sustainable development. *Journal of Geographical Sciences*, **12**, 243-252.
- Jim, C.Y. (1998a) Urban soil characteristics and limitations for landscape planting in Hong Kong. *Landscape and Urban Planning*, **40**, 235-249.
- Jim, C.Y. (1998b) Physical and chemical properties of a Hong Kong roadside soil in relation to urban tree growth. *Urban Ecosystems*, **2**, 171-181.
- Jin, Z., Liu, T., Yang, Y. et Jackson, D. (2014) Leaching of cadmium, chromium, copper, lead, and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **104**, 43-50.
- Joergensen, R.G., Anderson, T.-H. et Wolters, V. (1995) Carbon and nitrogen relationships in the microbial biomass of soils in beech (*Fagus sylvatica* L.) forests. *Biology and Fertility of Soils*, **19**, 141-147.
- Juste, C. et Soldà, P. (1988) Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. *Agronomie*, **8**, 897-904.
- Kabata-Pendias, A. (2010) *Trace elements in soils and plants*. CRC press.
- Keiblinger, K.M., Hall, E.K., Wanek, W., Szukics, U., Hämmerle, I., Ellersdorfer, G., Böck, S., Strauss, J., Sterflinger, K., Richter, A. et Zechmeister-Boltenstern, S. (2010) The effect of resource quantity and resource stoichiometry on microbial carbon-use-efficiency. *FEMS microbiology ecology*, **73**, 430-440.
- Kesavan, P.C. et Swaminathan, M.S. (2008) Strategies and models for agricultural sustainability in developing Asian countries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, **363**, 877-891.
- Khan, S., Chao, C., Waqas, M., Arp, H.P.H. et Zhu, Y.-G. (2013) Sewage Sludge Biochar Influence upon Rice (*Oryza sativa* L) Yield, Metal Bioaccumulation and Greenhouse Gas Emissions from Acidic Paddy Soil. *Environmental Science & Technology*, **47**, 8624-8632.
- Kibblewhite, M.G., Ritz, K. et Swift, M.J. (2008) Soil health in agricultural systems. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, **363**, 685-701.

- Killi, D., Anlauf, R., Kavdir, Y. et Haworth, M. (2014) Assessing the impact of agro-industrial olive wastes in soil water retention: Implications for remediation of degraded soils and water availability for plant growth. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **94**, 48-56.
- Kimetu, J.M., Lehmann, J., Ngoze, S.O., Mugendi, D.N., Kinyangi, J.M., Riha, S., Verchot, L., Recha, J.W. et Pell, A.N. (2008) Reversibility of Soil Productivity Decline with Organic Matter of Differing Quality Along a Degradation Gradient. *Ecosystems*, **11**, 726-739.
- King, J.A. et Evans, E.J. (1989) The growth of spring barley related to soil tillage produced on restored open-cast and unmined land. *Soil and Tillage Research*, **14**, 115-130.
- Król, A., Lipiec, J. et Frąc, M. (2015) The effect of dairy sewage sludge amendment on repellency and hydraulic conductivity of soil aggregates from two depths of Eutric Cambisol. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **178**, 270-277.
- Kumar, M. et Babel, A.L. (2011) Available Micronutrient Status and Their Relationship with Soil Properties of Jhunjhunu Tehsil, District Jhunjhunu, Rajasthan, India. *Journal of Agricultural Science*, **3**, 97.
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K. et Naidu, R. (2016) Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. *Environment International*, **87**, 1-12.
- Lakhdar, A., Falleh, H., Ouni, Y., Oueslati, S., Debez, A., Ksouri, R. et Abdelly, C. (2011) Municipal solid waste compost application improves productivity, polyphenol content, and antioxidant capacity of *Mesembryanthemum edule*. *Journal of Hazardous Materials*, **191**, 373-379.
- Lanteigne, S., Schindler, M., McDonald, A.M., Skerries, K., Abdu, Y., Mantha, N.M., Murayama, M., Hawthorne, F.C. et Jr, M.F.H. (2012) Mineralogy and Weathering of Smelter-Derived Spherical Particles in Soils: Implications for the Mobility of Ni and Cu in the Surficial Environment. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**, 3619-3641.
- Laraia, M. (2015) Radioactive contamination and other environmental impacts of waste from nuclear and conventional power plants, medical and other industrial sources. *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites*, 35.
- Larkin, R.P., Honeycutt, C.W., Griffin, T.S., Olanya, O.M., Halloran, J.M. et He, Z. (2011) Effects of different potato cropping system approaches and water management on soilborne diseases and soil microbial communities. *Phytopathology*, **101**, 58-67.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H. et Proix, N. (1996) Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomy for Sustainable Development*, **16**, 15.
- Lehmann, A. (2006) Technosols and other proposals on urban soils for the WRB (World Reference Base for Soil Resources). *International Agrophysics*, **20**, 129-134.

- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. et Crowley, D. (2011) Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, **43**, 1812-1836.
- Li, Y.-M., Chaney, R.L., Brewer, E.P., Angle, J.S. et Nelkin, J. (2003) Phytoextraction of Nickel and Cobalt by Hyperaccumulator Alyssum Species Grown on Nickel-Contaminated Soils. *Environmental Science & Technology*, **37**, 1463-1468.
- Lim, J.E., Ahmad, M., Usman, A.R.A., Lee, S.S., Jeon, W.-T., Oh, S.-E., Yang, J.E. et Ok, Y.S. (2012) Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil. *Environmental Earth Sciences*, **69**, 11-20.
- Liu XiangHong et Zhang XingChang. (2012) Effect of biochar on pH of alkaline soils in the Loess Plateau: results from incubation experiments. *International Journal of Agriculture and Biology*, **14**, 745-750.
- Li, L., Wu, H., van Gestel, C.A.M., Peijnenburg, W.J.G.M. et Allen, H.E. (2014) Soil acidification increases metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China. *Environmental Pollution*, **188**, 144-152.
- López-Bucio, J., Cruz-Ramírez, A. et Herrera-Estrella, L. (2003) The role of nutrient availability in regulating root architecture. *Current Opinion in Plant Biology*, **6**, 280-287.
- Lorenz, K. et Kandeler, E. (2005) Biochemical characterization of urban soil profiles from Stuttgart, Germany. *Soil Biology and Biochemistry*, **37**, 1373-1385.
- Losfeld, G., Blache, P.V. de L., Escande, V. et Grison, C. (2012) Zinc hyperaccumulating plants as renewable resources for the chlorination process of alcohols. *Green Chemistry Letters and Reviews*, **5**, 451-456.
- Lo, I.M.C., Tsang, D.C.W., Yip, T.C.M., Wang, F. et Zhang, W. (2011) Influence of injection conditions on EDDS-flushing of metal-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, **192**, 667-675.
- Lugtenberg, B. et Kamilova, F. (2009) Plant-Growth-Promoting Rhizobacteria. *Annual Review of Microbiology*, **63**, 541-556.
- Luo, Y., Durenkamp, M., De Nobili, M., Lin, Q., Devonshire, B.J. et Brookes, P.C. (2013) Microbial biomass growth, following incorporation of biochars produced at 350 °C or 700 °C, in a silty-clay loam soil of high and low pH. *Soil Biology and Biochemistry*, **57**, 513-523.
- Macía, P., Fernández-Costas, C., Rodríguez, E., Sieiro, P., Pazos, M. et Sanromán, M.A. (2014) Technosols as a novel valorization strategy for an ecological management of dredged marine sediments. *Ecological Engineering*, **67**, 182-189.
- Marschner, H. (2011) *Marschner's mineral nutrition of higher plants*. Academic press.

- Marschner, P., Kandeler, E. et Marschner, B. (2003) Structure and function of the soil microbial community in a long-term fertilizer experiment. *Soil Biology and Biochemistry*, **35**, 453-461.
- Marshall, R.E. et Farahbakhsh, K. (2013) Systems approaches to integrated solid waste management in developing countries. *Waste Management*, **33**, 988-1003.
- Marstorp, H., Guan, X. et Gong, P. (2000) Relationship between dsDNA, chloroform labile C and ergosterol in soils of different organic matter contents and pH. *Soil Biology and Biochemistry*, **32**, 879-882.
- Martínez-Fernández, D., Arco-Lázaro, E., Bernal, M.P. et Clemente, R. (2014) Comparison of compost and humic fertiliser effects on growth and trace elements accumulation of native plant species in a mine soil phytoremediation experiment. *Ecological Engineering*, **73**, 588-597.
- Martin, J. et Henrichs, T. (2010) *The European Environment: State and Outlook 2010: Synthesis*. European Environment Agency.
- Massoura, S.T., Echevarria, G., Becquer, T., Ghanbaja, J., Leclerc-Cessac, E. et Morel, J.-L. (2006) Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, **136**, 28-37.
- Mbarki, S., Labidi, N., Mahmoudi, H., Jedidi, N. et Abdelly, C. (2008) Contrasting effects of municipal compost on alfalfa growth in clay and in sandy soils: N, P, K, content and heavy metal toxicity. *Bioresource Technology*, **99**, 6745-6750.
- McGrath, S.P., Lombi, E., Gray, C.W., Caille, N., Dunham, S.J. et Zhao, F.J. (2006) Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri*. *Environmental Pollution*, **141**, 115-125.
- McPhearson, P.T. (2011) Toward a Sustainable New York City: Greening through Urban Forest Restoration. *Sustainability in America's Cities* (éd M.I. Slavin), p. 181-203. Island Press/Center for Resource Economics.
- Meena, M.D., Joshi, P.K., Jat, H.S., Chinchmalatpure, A.R., Narjary, B., Sheoran, P. et Sharma, D.K. (2016) Changes in biological and chemical properties of saline soil amended with municipal solid waste compost and chemical fertilizers in a mustard-pearl millet cropping system. *CATENA*, **140**, 1-8.
- Michálková, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O. et Ettler, V. (2014) Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, **146**, 226-234.
- Miller, A.J. et Cramer, M.D. (2005) Root nitrogen acquisition and assimilation. *Root Physiology: from Gene to Function* Plant Ecophysiology. (éd H. Lambers), & T.D. Colmer), p. 1-36. Springer Netherlands.



- Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie. (2015) Pollution des sols BASOL - Base de données BASOL sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/>.
- Mondal, S., Singh, R.D., Patra, A.K. et Dwivedi, B.S. (2015) Changes in soil quality in response to short-term application of municipal sewage sludge in a typical haplustept under cowpea-wheat cropping system. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **4**, 37-41.
- Monserie, M.-F., Watteau, F., Villemin, G., Ouvrard, S. et Morel, J.-L. (2009) Technosol genesis: identification of organo-mineral associations in a young Technosol derived from coking plant waste materials. *Journal of Soils and Sediments*, **9**, 537-546.
- Morana, J. (2005) La gestion des déchets: d'une logique de traiteur à une logique d'expert: Exemple de la société SITA. *Journée de Développement Durable, AIMS, IAE Aix-en-Provence*.
- Morel, J.L., Chenu, C. et Lorenz, K. (2015) Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). *Journal of Soils and Sediments*, **15**, 1659-1666.
- Morel, J.L., Schwartz, C., Florentin, L. et de Kimpe, C. (2005) URBAN SOILS. *Encyclopedia of Soils in the Environment* (éd D. Hillel), p. 202-208. Elsevier, Oxford.
- Mousavi, H.Z., Hosseinfar, A. et Jahed, V. (2010) Removal of Cu (II) from wastewater by waste tire rubber ash. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **75**, 845-853.
- Naizot, F. (2005) Les changements d'occupation des sols de 1990 à 2000: plus d'artificiel, moins de prairies et de bocages. *Les données de l'environnement*, 1-4.
- Neaman, A., Mouélé, F., Trolard, F. et Bourrié, G. (2004) Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations. *Applied Geochemistry*, **19**, 973-979.
- Nehls, T., Rokia, S., Mekiffer, B., Schwartz, C. et Wessolek, G. (2012) Contribution of bricks to urban soil properties. *Journal of Soils and Sediments*, **13**, 575-584.
- Nelson, N.O., Agudelo, S.C., Yuan, W. et Gan, J. (2011) Nitrogen and Phosphorus Availability in Biochar-Amended Soils: *Soil Science*, 1.
- Norra, S. (2009) The astysphere and urban geochemistry—a new approach to integrate urban systems into the geoscientific concept of spheres and a challenging concept of modern geochemistry supporting the sustainable development of planet earth. *Environmental Science and Pollution Research*, **16**, 539-545.
- Novak, J.M., Busscher, W.J., Watts, D.W., Laird, D.A., Ahmedna, M.A. et Niandou, M.A.S. (2010) Short-term CO<sub>2</sub> mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiudult. *Geoderma*, **154**, 281-288.

- Novo, L.A.B., Covelo, E.F. et González, L. (2013) The Potential of *Salvia verbenaca* for Phytoremediation of Copper Mine Tailings Amended with Technosol and Compost. *Water, Air, & Soil Pollution*, **224**.
- Noyce, G.L., Basiliko, N., Fulthorpe, R., Sackett, T.E. et Thomas, S.C. (2015) Soil microbial responses over 2 years following biochar addition to a north temperate forest. *Biology and Fertility of Soils*, **51**, 649-659.
- Ok, Y.S., Usman, A.R.A., Lee, S.S., Abd El-Azeem, S.A.M., Choi, B., Hashimoto, Y. et Yang, J.E. (2011) Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere*, **85**, 677-682.
- O'Neill, B., Grossman, J., Tsai, M.T., Gomes, J.E., Lehmann, J., Peterson, J., Neves, E. et Thies, J.E. (2009) Bacterial Community Composition in Brazilian Anthrosols and Adjacent Soils Characterized Using Culturing and Molecular Identification. *Microbial Ecology*, **58**, 23-35.
- Pageaud, D. et Carré, C. (2009) La France vue par CORINE Land Cover, outil européen de suivi de l'occupation des sols. *Le point sur*, 1-4.
- Parfitt, R. et Wilson, A. (1985) Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. *Catena supplement*, **7**, 1-8.
- Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W. et Chuasavathi, T. (2011) Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil*, **348**, 439-451.
- Parkinson, R.J., Fuller, M.P. et Groenhof, A.C. (1999) An Evaluation of Greenwaste Compost for the Production of Forage Maize (*Zea mays* L.). *Compost Science & Utilization*, **7**, 72-80.
- Pavao-Zuckerman, M.A. (2008) The Nature of Urban Soils and Their Role in Ecological Restoration in Cities. *Restoration Ecology*, **16**, 642-649.
- Peng, X., Zhu, Q.H., Xie, Z.B., Darboux, F. et Holden, N.M. (2016) The impact of manure, straw and biochar amendments on aggregation and erosion in a hillslope Ultisol. *CATENA*, **138**, 30-37.
- Perucci, P. (1992) Enzyme activity and microbial biomass in a field soil amended with municipal refuse. *Biology and Fertility of Soils*, **14**, 54-60.
- Pichtel, J., Dick, W. et Sutton, P. (1994) Comparison of amendments and management practices for long-term reclamation of abandoned mine lands. *Journal of Environmental Quality*, **23**, 766-772.
- Pini, R., Pedron, F., Petruzzelli, G., Scatena, M. et Guidi, G.V. (2009) Modifications of the structural characteristics of new soil forming on industrial waste colonized by woody plants. *Geoderma*, **149**, 373-378.

- Plassard, F., Winiarski, T. et Petit-Ramel, M. (2000) Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, **42**, 99-111.
- Post, J.E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96**, 3447-3454.
- Pouyat, R.V., Szlavecz, K., Yesilonis, I.D., Groffman, P.M. et Schwarz, K. (2010) Chemical, physical, and biological characteristics of urban soils. *Urban ecosystem ecology*, 119-152.
- Rascio, N. et Navari-Izzo, F. (2011) Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, **180**, 169-181.
- Rausch, C. et Bucher, M. (2002) Molecular mechanisms of phosphate transport in plants. *Planta*, **216**, 23-37.
- Raynal, C., Denoroy, P., Niollet, S. et Abarza, E. (2013) Fertilisation phosphatée de la carotte: des pratiques à rénover.
- Rees, F., Germain, C., Sterckeman, T. et Morel, J.-L. (2015a) Plant growth and metal uptake by a non-hyperaccumulating species (*Lolium perenne*) and a Cd-Zn hyperaccumulator (*Noccaea caerulescens*) in contaminated soils amended with biochar. *Plant and Soil*, 1-17.
- Rees, F., Simonnot, M.O. et Morel, J.L. (2014) Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science*, **65**, 149-161.
- Rees, F., Sterckeman, T. et Morel, J.L. (2015b) Root development of non-accumulating and hyperaccumulating plants in metal-contaminated soils amended with biochar. *Chemosphere*.
- Richter, D. (2007) Humanity's transformation of Earth's soil: Pedology's new frontier. *Soil Science*, **172**, 957-967.
- Robinson, B.H., Mills, T.M., Petit, D., Fung, L.E., Green, S.R. et Clothier, B.E. (2000) Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. *Plant and Soil*, **227**, 301-306.
- Rodier, J., Bazin, C. et Broutin, J. (1996) *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires et de mer: chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats*. Dunod.
- Rokia, S., Séré, G., Schwartz, C., Deeb, M., Fournier, F., Nehls, T., Damas, O. et Vidal-Beaudet, L. (2014) Modelling agronomic properties of Technosols constructed with urban wastes. *Waste Management*, **34**, 2155-2162.

- Rosenbaum, M.S., McMillan, A.A., Powell, J.H., Cooper, A.H., Culshaw, M.G. et Northmore, K.J. (2003) Classification of artificial (man-made) ground. *Engineering Geology*, **69**, 399-409.
- Ros, M., Pascual, J.A., Garcia, C., Hernandez, M.T. et Insam, H. (2006) Hydrolase activities, microbial biomass and bacterial community in a soil after long-term amendment with different composts. *Soil Biology and Biochemistry*, **38**, 3443-3452.
- Rossiter, D.G. (2007) Classification of Urban and Industrial Soils in the World Reference Base for Soil Resources (5 pp). *Journal of Soils and Sediments*, **7**, 96-100.
- Rousk, J., Bååth, E., Brookes, P.C., Lauber, C.L., Lozupone, C., Caporaso, J.G., Knight, R. et Fierer, N. (2010) Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil. *The ISME Journal*, **4**, 1340-1351.
- Rousk, J., Brookes, P.C. et Bååth, E. (2009) Contrasting Soil pH Effects on Fungal and Bacterial Growth Suggest Functional Redundancy in Carbon Mineralization. *Applied and Environmental Microbiology*, **75**, 1589-1596.
- Saby, N.P.A., Lemerrier, B., Arrouays, D., Leménager, S., Louis, B.P., Millet, F. et Bardy, M. (2014) Le programme Base de Données des Analyses de Terre (BDAT). *Etude et Gestion des Sols*, **21**, 141-150.
- Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Wei, Y., Gardner, K.H. et Musselman, C.N. (2011) Impacts of natural weathering on the transformation/neoformation processes in landfilled MSWI bottom ash: A geoenvironmental perspective. *Waste Management*, **31**, 2440-2454.
- Said-Pullicino, D. et Gigliotti, G. (2007) Oxidative biodegradation of dissolved organic matter during composting. *Chemosphere*, **68**, 1030-1040.
- Saison, C., Degrange, V., Oliver, R., Millard, P., Commeaux, C., Montange, D. et Le Roux, X. (2006) Alteration and resilience of the soil microbial community following compost amendment: effects of compost level and compost-borne microbial community. *Environmental Microbiology*, **8**, 247-257.
- Sauer, D. (2010) Approaches to quantify progressive soil development with time in Mediterranean climate—I. Use of field criteria. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **173**, 822-842.
- Sauer, D. et Burghardt, W. (2006) The occurrence and distribution of various forms of silica and zeolites in soils developed from wastes of iron production. *CATENA*, **65**, 247-257.
- Scholtus, N., Echevarria, G., Florentin, L., Bonis, M.-L., Donato, P.D., Simonnot, M.-O. et Morel, J.-L. (2014) Expected evolution of a Technosol derived from excavated Callovo-Oxfordian clay material. *Journal of Soils and Sediments*, **15**, 332-346.
- Schwartz, C., Florentin, L., Charpentier, D., Muzika, S. et Morfel, J. (2001) Le pedologue en milieux industriels et urbains. 1. Sols d'une friche industrielle. El edafologo en medios industriales y urbanos. 1. Suelos de un baldio industrial. *Etude et Gestion des Sols*.

- Séré, G., Ouvrard, S., Magnenet, V., Pey, B., Morel, J.L. et Schwartz, C. (2012) Predictability of the evolution of the soil structure using water flow modeling for a constructed technosol. *Vadose Zone Journal*, **11**, 0-0.
- Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Renat, J.-C., Watteau, F., Villemin, G. et Morel, J.L. (2010) Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *Journal of Soils and Sediments*, **10**, 1246-1254.
- Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Sauvage, C., Renat, J.-C. et Morel, J.L. (2008) Soil construction: A step for ecological reclamation of derelict lands. *Journal of Soils and Sediments*, **8**, 130-136.
- Sheehan, C., Harrington, J. et Murphy, J.D. (2010) A technical assessment of topsoil production from dredged material. *Resources, Conservation and Recycling*, **54**, 1377-1385.
- Shi, G. et Cai, Q. (2009) Cadmium tolerance and accumulation in eight potential energy crops. *Biotechnology Advances*, **27**, 555-561.
- Shyamala, D. et Belagali, S. (2012) Studies on variations in physico-chemical and biological characteristics at different maturity stages of municipal solid waste compost. *International Journal of Environmental Sciences*, **2**, 1984.
- Singh, B.P., Hatton, B.J., Singh, B., Cowie, A.L. et Kathuria, A. (2010) Influence of Biochars on Nitrous Oxide Emission and Nitrogen Leaching from Two Contrasting Soils. *Journal of Environment Quality*, **39**, 1224.
- Sinsabaugh, R.S. (1994) Enzymic analysis of microbial pattern and process. *Biology and Fertility of Soils*, **17**, 69-74.
- Smiciklas, K.D., Walker, P.M. et Kelley, T.R. (2008) Evaluation of Compost for Use as a Soil Amendment in Corn and Soybean Production. *Compost Science & Utilization*, **16**, 183-191.
- Šourková, M., Frouz, J. et Šantrůčková, H. (2005) Accumulation of carbon, nitrogen and phosphorus during soil formation on alder spoil heaps after brown-coal mining, near Sokolov (Czech Republic). *Geoderma*, **124**, 203-214.
- Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Tröger, J., Muñoz, K., Frör, O. et Schaumann, G.E. (2016) Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of The Total Environment*, **550**, 690-705.
- Sterckeman, T., Perrigüey, J., Caël, M., Schwartz, C. et Morel, J.L. (2004) Applying a mechanistic model to cadmium uptake by *Zea mays* and *Thlaspi caerulescens*: Consequences for the assessment of the soil quantity and capacity factors. *Plant and Soil*, **262**, 289-302.
- Stone, M.M., DeForest, J.L. et Plante, A.F. (2014) Changes in extracellular enzyme activity and microbial community structure with soil depth at the Luquillo Critical Zone Observatory. *Soil Biology and Biochemistry*, **75**, 237-247.

- Subramaniam, K., Vithayaveroj, V., Yiacoumi, S. et Tsouris, C. (2003) Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **268**, 12-22.
- Tabatabai, M. (1982) Soil enzymes. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, 903-947.
- Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T.J., Condrón, L.M., Sherlock, R.R., Anderson, C.R. et Craigie, R.A. (2011) Biochar Incorporation into Pasture Soil Suppresses in situ Nitrous Oxide Emissions from Ruminant Urine Patches. *Journal of Environment Quality*, **40**, 468.
- Tamm, O. (1922) Eine methode zur bestimmung der anorganischen komponente des gelkomplexes im boden. *Meddelanden fran Statens Skogsförsöksanstalt*, **19**, 385-404.
- Taneez, M., Hurel, C. et Marmier, N. (2015) Ex-situ evaluation of bauxite residues as amendment for trace elements stabilization in dredged sediment from Mediterranean Sea: A case study. *Marine Pollution Bulletin*, **98**, 229-234.
- Taylor, M.D. (1997) Accumulation of cadmium derived from fertilisers in New Zealand soils. *Science of The Total Environment*, **208**, 123-126.
- Tejada, M. et Gonzalez, J.L. (2006) Crushed cotton gin compost on soil biological properties and rice yield. *European Journal of Agronomy*, **25**, 22-29.
- Tian, J., Wang, J., Dippold, M., Gao, Y., Blagodatskaya, E. et Kuzyakov, Y. (2016) Biochar affects soil organic matter cycling and microbial functions but does not alter microbial community structure in a paddy soil. *Science of The Total Environment*, **556**, 89-97.
- Tokunaga, S. et Hakuta, T. (2002) Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*, **46**, 31-38.
- Tong, X., Li, J., Yuan, J. et Xu, R. (2011) Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 828-834.
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R. et Montanarella, L. (2016) Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, **88**, 299-309.
- Trasar-Cepeda, C., Leirós, M.C. et Gil-Sotres, F. (2008) Hydrolytic enzyme activities in agricultural and forest soils. Some implications for their use as indicators of soil quality. *Soil Biology and Biochemistry*, **40**, 2146-2155.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H. et Lima, I.M. (2011) Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere*, **82**, 1431-1437.
- Udovic, M. et Lestan, D. (2012) EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: Remediation efficiency and soil impact. *Chemosphere*, **88**, 718-724.

- UNEP. (2006) Global Environment Outlook 3, Land Degradation – Global Overview.
- UNEP, U. (2013) Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport.
- Uzarowicz, Ł. (2013) Microscopic and microchemical study of iron sulphide weathering in a chronosequence of technogenic and natural soils. *Geoderma*, **197–198**, 137-150.
- Uzarowicz, Ł. et Skiba, S. (2011) Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis. *Geoderma*, **163**, 95-108.
- Verbruggen, N., Hermans, C. et Schat, H. (2009) Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. *New Phytologist*, **181**, 759-776.
- Vetterlein, D., Bergmann, C. et Hüttnl, R.F. (1999a) Phosphorus availability in different types of open-cast mine spoil and the potential impact of organic matter application. *Plant and Soil*, **213**, 189-194.
- Vetterlein, D. et Hüttnl, R.F. (1999b) Can applied organic matter fulfil similar functions as soil organic matter? Risk-benefit analysis for organic matter application as a potential strategy for rehabilitation of disturbed ecosystems. *Plant and Soil*, **213**, 1-10.
- Waldrop, M.P., Balsler, T.C. et Firestone, M.K. (2000) Linking microbial community composition to function in a tropical soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **32**, 1837-1846.
- Watteau, F. et Villemin, G. (2011) Characterization of organic matter microstructure dynamics during co-composting of sewage sludge, barks and green waste. *Bioresource Technology*, **102**, 9313-9317.
- Weber, J., Karczewska, A., Drozd, J., Licznar, M., Licznar, S., Jamroz, E. et Kocowicz, A. (2007) Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. *Soil Biology and Biochemistry*, **39**, 1294-1302.
- Weber, J., Kocowicz, A., Bekier, J., Jamroz, E., Tyszka, R., Debicka, M., Parylak, D. et Kordas, L. (2014) The effect of a sandy soil amendment with municipal solid waste (MSW) compost on nitrogen uptake efficiency by plants. *European Journal of Agronomy*, **54**, 54-60.
- Wood, B.W., Chaney, R. et Crawford, M. (2006) Correcting Micronutrient Deficiency Using Metal Hyperaccumulators: Alyssum Biomass as a Natural Product for Nickel Deficiency Correction. *HortScience*, **41**, 1231-1234.
- Xian, X. et Shokohifard, G.I. (1989) Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, **45**, 265-273.
- Xu, G., Wei, L.L., Sun, J.N., Shao, H.B. et Chang, S.X. (2013) What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? *Ecological Engineering*, **52**, 119-124.

- Yamasaki, S. et Dillenburg, L.R. (1999) Measurements of leaf relative water content in *Araucaria angustifolia*. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, **11**, 69-75.
- Yao, Z., Li, J., Xie, H. et Yu, C. (2012) Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals. *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 722-729.
- Yu, Q., Chen, Q., Elser, J.J., He, N., Wu, H., Zhang, G., Wu, J., Bai, Y. et Han, X. (2010) Linking stoichiometric homeostasis with ecosystem structure, functioning and stability. *Ecology Letters*, **13**, 1390-1399.
- Yvon, J., Antenucci, D., Jdid, E.-A., Lorenzi, G., Dutre, V., Leclercq, D., Nielsen, P. et Veschkens, M. (2006) Long-term stability in landfills of Municipal Solid Waste Incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders. *Journal of Geochemical Exploration*, **90**, 143-155.
- Zavalloni, C., Alberti, G., Biasiol, S., Vedove, G.D., Fornasier, F., Liu, J. et Peressotti, A. (2011) Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study. *Applied Soil Ecology*, **50**, 45-51.
- Zevenbergen, C., Bradley, J.P., van Reeuwijk, L.P., Shyam, A.K., Hjelmar, O. et Comans, R.N.J. (1999) Clay Formation and Metal Fixation during Weathering of Coal Fly Ash. *Environmental Science & Technology*, **33**, 3405-3409.
- Zhang, X., Houzelot, V., Bani, A., Morel, J.L., Echevarria, G. et Simonnot, M.-O. (2014) Selection and Combustion of Ni-Hyperaccumulators for the Phytomining Process. *International Journal of Phytoremediation*, **16**, 1058-1072.
- Zhang, Y., Lin, X. et Werner, W. (2003) The effect of soil flooding on the transformation of Fe oxides and the adsorption/desorption behavior of phosphate. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **166**, 68-75.
- Zhou, H., Zhou, X., Zeng, M., Liao, B.-H., Liu, L., Yang, W.-T., Wu, Y.-M., Qiu, Q.-Y. et Wang, Y.-J. (2014) Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **101**, 226-232.
- Zikeli, S., Jahn, R. et Kastler, M. (2002) Initial soil development in lignite ash landfills and settling ponds in Saxony-Anhalt, Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **165**, 530-536.



# **ANNEXES**

## Annexes

**Tableau S1: Matrice de corrélation partielle de Pearson entre les différents paramètres mesurés pour les Technosols. Les valeurs en gras correspondent à des corrélations significatives au seuil de 5% (N = 12). DTPA – éléments extractibles au DTPA, ex – éléments échangeables avec Co(NH<sub>3</sub>), Mo – métal extractible à l'oxalate, Md – métal extractible au DCB, M<sub>HH</sub> – métal extractible à l'hydroxylamine, Corg – carbone organique, CEC: capacité d'échange cationique; EC: conductivité électrique; N: azote; C: carbone; S: soufre**

Variables	Cd <sub>DTPA</sub>	Cu <sub>DTPA</sub>	Pb <sub>DTPA</sub>	Zn <sub>DTPA</sub>	Ca <sub>ex</sub>	Mg <sub>ex</sub>	Cd <sub>ex</sub>	K <sub>ex</sub>	Na <sub>ex</sub>	Zn <sub>ex</sub>	CEC	pH	EC	% N	% C	% S	Corg	P <sub>olsen</sub>	Al <sub>o</sub>	Fe <sub>o</sub>	Pb <sub>o</sub>	Zn <sub>o</sub>	Cd <sub>o</sub>	Cu <sub>o</sub>	Pb <sub>d</sub>	Zn <sub>d</sub>	Cd <sub>d</sub>	Cd <sub>HH</sub>	Cu <sub>HH</sub>	Mn <sub>HH</sub>	Pb <sub>HH</sub>	Zn <sub>HH</sub>	Si <sub>o</sub>	Fe <sub>d</sub> - Fe <sub>o</sub>				
Cd <sub>DTPA</sub>	<b>1</b>																																					
Cu <sub>DTPA</sub>	-0.248	<b>1</b>																																				
Pb <sub>DTPA</sub>	-0.337	-0.126	<b>1</b>																																			
Zn <sub>DTPA</sub>	<b>0.904</b>	-0.441	0.024	<b>1</b>																																		
Ca <sub>ex</sub>	<b>0.923</b>	-0.172	-0.551	<b>0.771</b>	<b>1</b>																																	
Mg <sub>ex</sub>	<b>0.854</b>	-0.087	<b>-0.665</b>	<b>0.649</b>	<b>0.975</b>	<b>1</b>																																
Cd <sub>ex</sub>	<b>0.917</b>	-0.119	<b>-0.633</b>	<b>0.727</b>	<b>0.976</b>	<b>0.961</b>	<b>1</b>																															
K <sub>ex</sub>	<b>0.782</b>	-0.079	<b>-0.669</b>	0.568	<b>0.945</b>	<b>0.978</b>	<b>0.899</b>	<b>1</b>																														
Na <sub>ex</sub>	<b>0.885</b>	-0.138	<b>-0.631</b>	<b>0.701</b>	<b>0.991</b>	<b>0.993</b>	<b>0.975</b>	<b>0.969</b>	<b>1</b>																													
Zn <sub>ex</sub>	<b>0.887</b>	-0.092	<b>-0.665</b>	<b>0.682</b>	<b>0.980</b>	<b>0.986</b>	<b>0.991</b>	<b>0.940</b>	<b>0.989</b>	<b>1</b>																												
CEC	<b>-0.604</b>	-0.226	<b>0.756</b>	-0.306	<b>-0.766</b>	<b>-0.883</b>	<b>-0.771</b>	<b>-0.884</b>	<b>-0.828</b>	<b>-0.836</b>	<b>1</b>																											
pH	<b>-0.921</b>	0.391	0.281	<b>-0.924</b>	<b>-0.896</b>	<b>-0.794</b>	<b>-0.860</b>	<b>-0.742</b>	<b>-0.845</b>	<b>-0.824</b>	0.454	<b>1</b>																										
EC	<b>0.923</b>	-0.244	-0.575	<b>0.785</b>	<b>0.975</b>	<b>0.964</b>	<b>0.971</b>	<b>0.912</b>	<b>0.974</b>	<b>0.970</b>	<b>-0.767</b>	<b>-0.900</b>	<b>1</b>																									
% N	0.534	-0.012	-0.585	0.331	<b>0.640</b>	<b>0.769</b>	<b>0.644</b>	<b>0.737</b>	<b>0.694</b>	<b>0.708</b>	<b>-0.875</b>	<b>-0.382</b>	<b>0.706</b>	<b>1</b>																								
% C	<b>0.789</b>	-0.158	-0.534	<b>0.632</b>	<b>0.854</b>	<b>0.914</b>	<b>0.841</b>	<b>0.872</b>	<b>0.881</b>	<b>0.876</b>	<b>-0.862</b>	<b>-0.680</b>	<b>0.905</b>	<b>0.920</b>	<b>1</b>																							
% S	<b>0.861</b>	-0.454	-0.200	<b>0.881</b>	<b>0.840</b>	<b>0.742</b>	<b>0.787</b>	<b>0.719</b>	<b>0.802</b>	<b>0.749</b>	-0.399	<b>-0.920</b>	<b>0.835</b>	0.346	<b>0.660</b>	<b>1</b>																						
Corg	<b>0.843</b>	-0.109	-0.588	<b>0.683</b>	<b>0.969</b>	<b>0.982</b>	<b>0.942</b>	<b>0.957</b>	<b>0.978</b>	<b>0.972</b>	<b>-0.845</b>	<b>-0.806</b>	<b>0.942</b>	<b>0.733</b>	<b>0.881</b>	<b>0.737</b>	<b>1</b>																					
P <sub>olsen</sub>	<b>-0.941</b>	0.282	0.205	<b>-0.887</b>	<b>-0.858</b>	<b>-0.767</b>	<b>-0.841</b>	<b>-0.712</b>	<b>-0.820</b>	<b>-0.798</b>	0.474	<b>0.873</b>	<b>-0.844</b>	-0.387	<b>-0.702</b>	<b>-0.922</b>	<b>-0.744</b>	<b>1</b>																				
Al <sub>o</sub>	<b>0.948</b>	-0.377	-0.409	<b>0.893</b>	<b>0.935</b>	<b>0.868</b>	<b>0.928</b>	<b>0.800</b>	<b>0.905</b>	<b>0.898</b>	-0.572	<b>-0.973</b>	<b>0.963</b>	0.531	<b>0.796</b>	<b>0.903</b>	<b>0.858</b>	<b>-0.894</b>	<b>1</b>																			
Fe <sub>o</sub>	<b>0.823</b>	-0.525	0.017	<b>0.962</b>	<b>0.740</b>	<b>0.608</b>	<b>0.687</b>	0.537	<b>0.669</b>	<b>0.643</b>	-0.217	<b>-0.937</b>	<b>0.759</b>	0.242	0.561	<b>0.866</b>	<b>0.648</b>	<b>-0.816</b>	<b>0.889</b>	<b>1</b>																		
Pb <sub>o</sub>	<b>0.709</b>	<b>-0.608</b>	0.197	<b>0.900</b>	0.575	0.397	0.524	0.333	0.483	0.451	0.056	<b>-0.840</b>	0.573	-0.018	0.327	<b>0.839</b>	0.438	<b>-0.769</b>	<b>0.762</b>	<b>0.939</b>	<b>1</b>																	
Zn <sub>o</sub>	0.420	-0.596	0.558	<b>0.705</b>	0.200	0.022	0.117	-0.022	0.097	0.052	0.351	-0.536	0.217	-0.226	0.067	0.516	0.052	-0.505	0.436	<b>0.754</b>	<b>0.836</b>	<b>1</b>																
Cd <sub>o</sub>	<b>-0.761</b>	0.521	0.206	<b>-0.832</b>	<b>-0.779</b>	<b>-0.669</b>	<b>-0.753</b>	<b>-0.606</b>	<b>-0.724</b>	<b>-0.706</b>	0.267	<b>0.909</b>	<b>-0.792</b>	-0.307	-0.583	<b>-0.874</b>	<b>-0.689</b>	<b>0.763</b>	<b>-0.893</b>	<b>-0.906</b>	<b>-0.872</b>	-0.545	<b>1</b>															
Cu <sub>o</sub>	-0.470	<b>0.889</b>	0.202	-0.556	-0.493	-0.465	-0.445	-0.459	-0.497	-0.448	0.203	0.576	-0.569	-0.364	-0.516	<b>-0.646</b>	-0.481	0.477	<b>-0.612</b>	<b>-0.616</b>	-0.579	-0.403	<b>0.643</b>	<b>1</b>														
Pb <sub>d</sub>	<b>-0.826</b>	0.549	0.055	<b>-0.924</b>	<b>-0.754</b>	<b>-0.609</b>	<b>-0.722</b>	-0.540	<b>-0.682</b>	<b>-0.660</b>	0.178	<b>0.931</b>	<b>-0.756</b>	-0.188	-0.519	<b>-0.913</b>	<b>-0.632</b>	<b>0.856</b>	<b>-0.894</b>	<b>-0.959</b>	<b>-0.962</b>	<b>-0.696</b>	<b>0.957</b>	<b>0.622</b>	<b>1</b>													
Zn <sub>d</sub>	0.298	-0.116	0.243	0.444	0.111	-0.035	0.120	-0.081	0.052	0.028	0.275	-0.431	0.151	-0.433	-0.131	0.387	-0.067	-0.399	0.334	0.498	0.557	<b>0.620</b>	-0.315	-0.021	-0.461	<b>1</b>												
Cd <sub>d</sub>	<b>-0.751</b>	0.511	0.080	<b>-0.861</b>	<b>-0.728</b>	-0.594	<b>-0.700</b>	-0.524	<b>-0.660</b>	<b>-0.641</b>	0.167	<b>0.900</b>	<b>-0.734</b>	-0.201	-0.507	<b>-0.865</b>	<b>-0.620</b>	<b>0.777</b>	<b>-0.866</b>	<b>-0.934</b>	<b>-0.925</b>	<b>-0.646</b>	<b>0.987</b>	0.588	<b>0.978</b>	-0.410	<b>1</b>											
Cd <sub>HH</sub>	<b>0.860</b>	-0.108	-0.179	<b>0.831</b>	<b>0.806</b>	<b>0.717</b>	<b>0.803</b>	<b>0.642</b>	<b>0.767</b>	<b>0.763</b>	-0.442	<b>-0.840</b>	<b>0.795</b>	0.301	<b>0.624</b>	<b>0.778</b>	<b>0.704</b>	<b>-0.902</b>	<b>0.852</b>	<b>0.822</b>	<b>0.715</b>	0.528	<b>-0.726</b>	-0.303	<b>-0.800</b>	0.532	<b>-0.765</b>	<b>1</b>										
Cu <sub>HH</sub>	<b>0.940</b>	-0.271	-0.388	<b>0.863</b>	<b>0.947</b>	<b>0.857</b>	<b>0.926</b>	<b>0.810</b>	<b>0.904</b>	<b>0.893</b>	-0.538	<b>-0.969</b>	<b>0.920</b>	0.410	<b>0.703</b>	<b>0.899</b>	<b>0.853</b>	<b>-0.908</b>	<b>0.964</b>	<b>0.862</b>	<b>0.768</b>	0.429	<b>-0.878</b>	-0.484	<b>-0.894</b>	0.352	<b>-0.865</b>	<b>0.880</b>	<b>1</b>									
Mn <sub>HH</sub>	<b>-0.886</b>	0.456	0.189	<b>-0.935</b>	<b>-0.841</b>	<b>-0.726</b>	<b>-0.817</b>	<b>-0.656</b>	<b>-0.784</b>	<b>-0.766</b>	0.348	<b>0.972</b>	<b>-0.852</b>	-0.337	<b>-0.640</b>	<b>-0.943</b>	<b>-0.745</b>	<b>0.877</b>	<b>-0.950</b>	<b>-0.946</b>	<b>-0.899</b>	-0.568	<b>0.957</b>	<b>0.608</b>	<b>0.975</b>	-0.407	<b>0.955</b>	<b>-0.807</b>	<b>-0.934</b>	<b>1</b>								
Pb <sub>HH</sub>	<b>0.855</b>	-0.031	-0.455	<b>0.672</b>	<b>0.864</b>	<b>0.889</b>	<b>0.834</b>	<b>0.872</b>	<b>0.881</b>	<b>0.862</b>	<b>-0.843</b>	<b>-0.699</b>	<b>0.863</b>	<b>0.720</b>	<b>0.880</b>	<b>0.689</b>	<b>0.859</b>	<b>-0.805</b>	<b>0.771</b>	0.555	0.347	0.131	-0.449	-0.382	-0.497	0.094	-0.410	<b>0.738</b>	<b>0.743</b>	<b>-0.605</b>	<b>1</b>							
Zn <sub>HH</sub>	<b>0.927</b>	-0.451	-0.214	<b>0.947</b>	<b>0.878</b>	<b>0.775</b>	<b>0.845</b>	<b>0.710</b>	<b>0.824</b>	<b>0.804</b>	-0.418	<b>-0.980</b>	<b>0.892</b>	0.409	<b>0.712</b>	<b>0.927</b>	<b>0.777</b>	<b>-0.910</b>	<b>0.974</b>	<b>0.956</b>	<b>0.873</b>	<b>0.609</b>	<b>-0.930</b>	<b>-0.613</b>	<b>-0.958</b>	0.405	<b>-0.929</b>	<b>0.870</b>	<b>0.957</b>	<b>-0.976</b>	<b>0.696</b>	<b>1</b>						
Si <sub>o</sub>	<b>0.942</b>	-0.384	-0.407	<b>0.888</b>	<b>0.938</b>	<b>0.881</b>	<b>0.910</b>	<b>0.835</b>	<b>0.914</b>	<b>0.890</b>	<b>-0.609</b>	<b>-0.967</b>	<b>0.963</b>	0.554	<b>0.815</b>	<b>0.929</b>	<b>0.871</b>	<b>-0.894</b>	<b>0.985</b>	<b>0.869</b>	<b>0.736</b>	0.409	<b>-0.854</b>	<b>-0.643</b>	<b>-0.862</b>	0.320	<b>-0.818</b>	<b>0.813</b>	<b>0.945</b>	<b>-0.934</b>	<b>0.816</b>	<b>0.955</b>	<b>1</b>					
Fe <sub>d</sub> - Fe <sub>o</sub>	<b>-0.708</b>	0.505	-0.010	<b>-0.837</b>	<b>-0.696</b>	-0.589	<b>-0.632</b>	-0.530	<b>-0.624</b>	<b>-0.606</b>	0.227	<b>0.809</b>	<b>-0.680</b>	-0.357	-0.564	<b>-0.784</b>	<b>-0.660</b>	<b>0.670</b>	<b>-0.771</b>	<b>-0.854</b>	<b>-0.829</b>	-0.547	<b>0.901</b>	0.589	<b>0.875</b>	-0.071	<b>0.893</b>	-0.571	<b>-0.758</b>	<b>0.880</b>	<b>-0.407</b>	<b>-0.839</b>	<b>-0.749</b>	<b>1</b>				

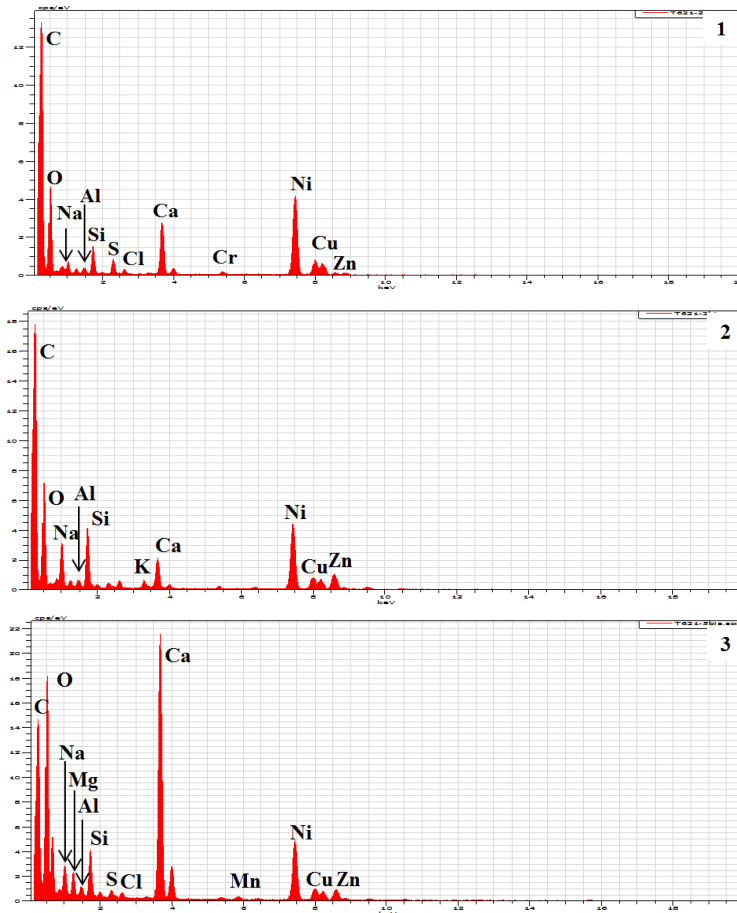
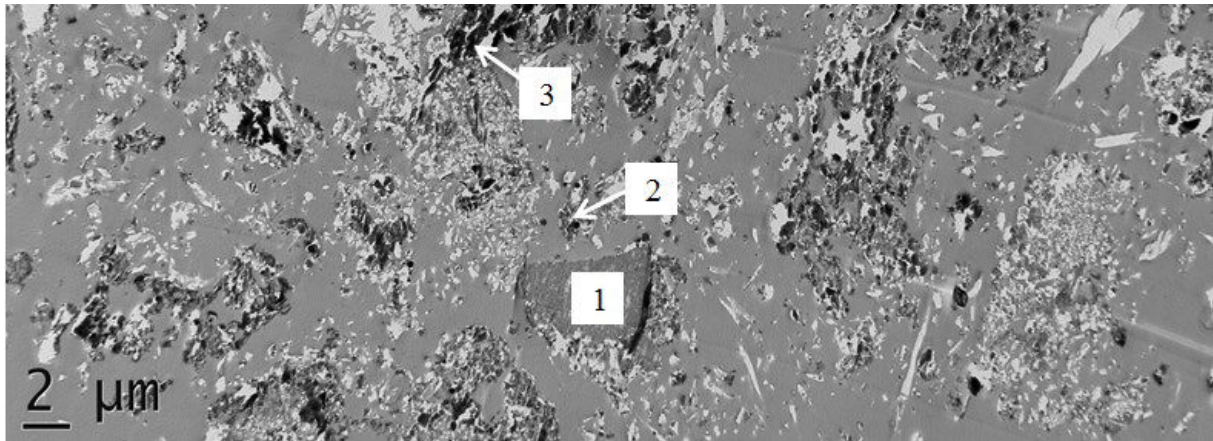


Figure S1 : Observation au microscope électronique à transmission (MET) de la boue basique (S1).

1 : particule minérale riche en Ca et associée avec Zn.

2 : phase silicate riche en Ca et associée avec Zn.

3 : phase riche en Si, Al, Mg et Na et associée avec Zn.

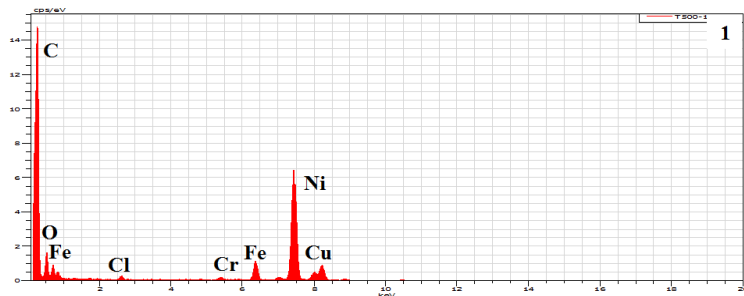
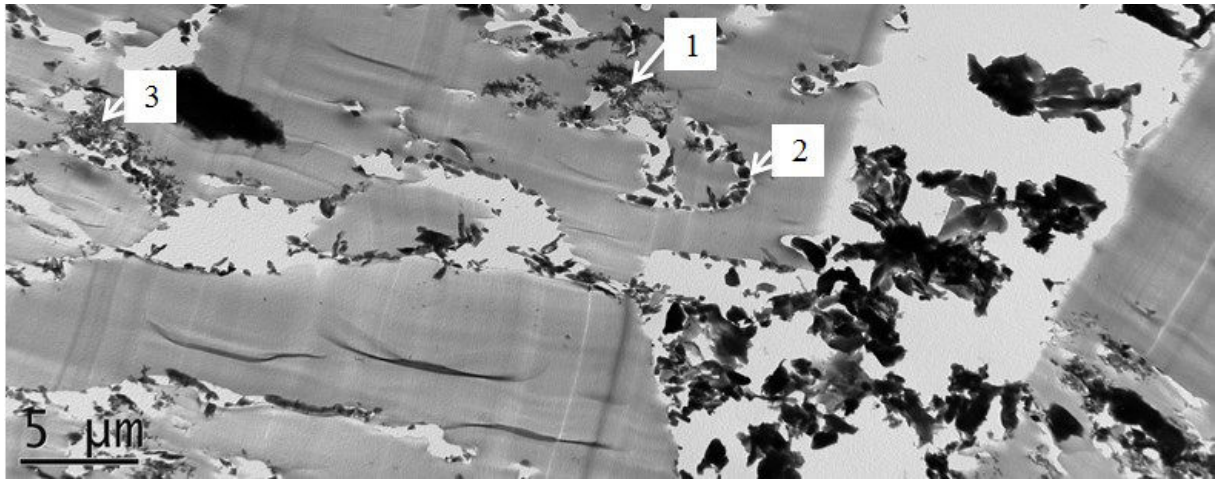
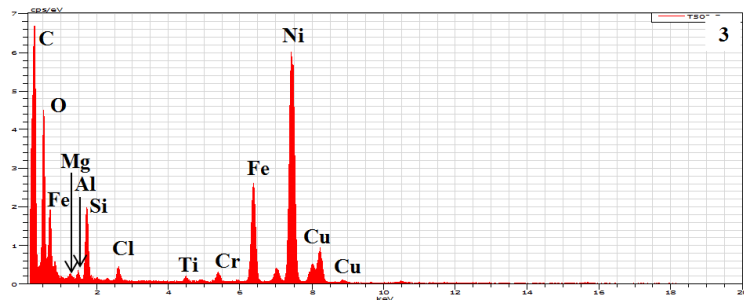
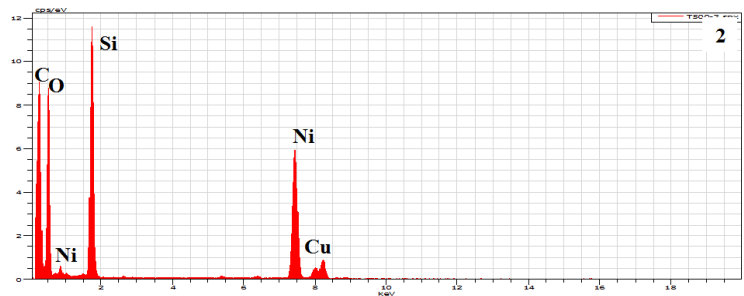


Figure S 2: Observation au microscope électronique à transmission (MET) de la boue acide (S2).

1 : phase chlorure de Fe.

2 : phase silicate.

3 : phase de Fe associé à divers métaux.



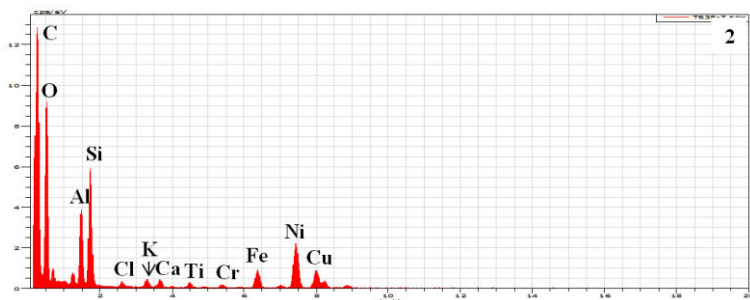
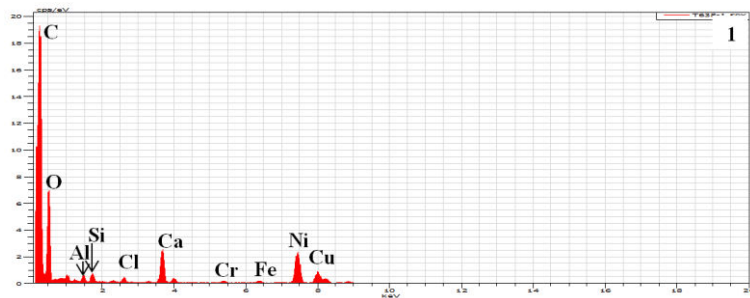
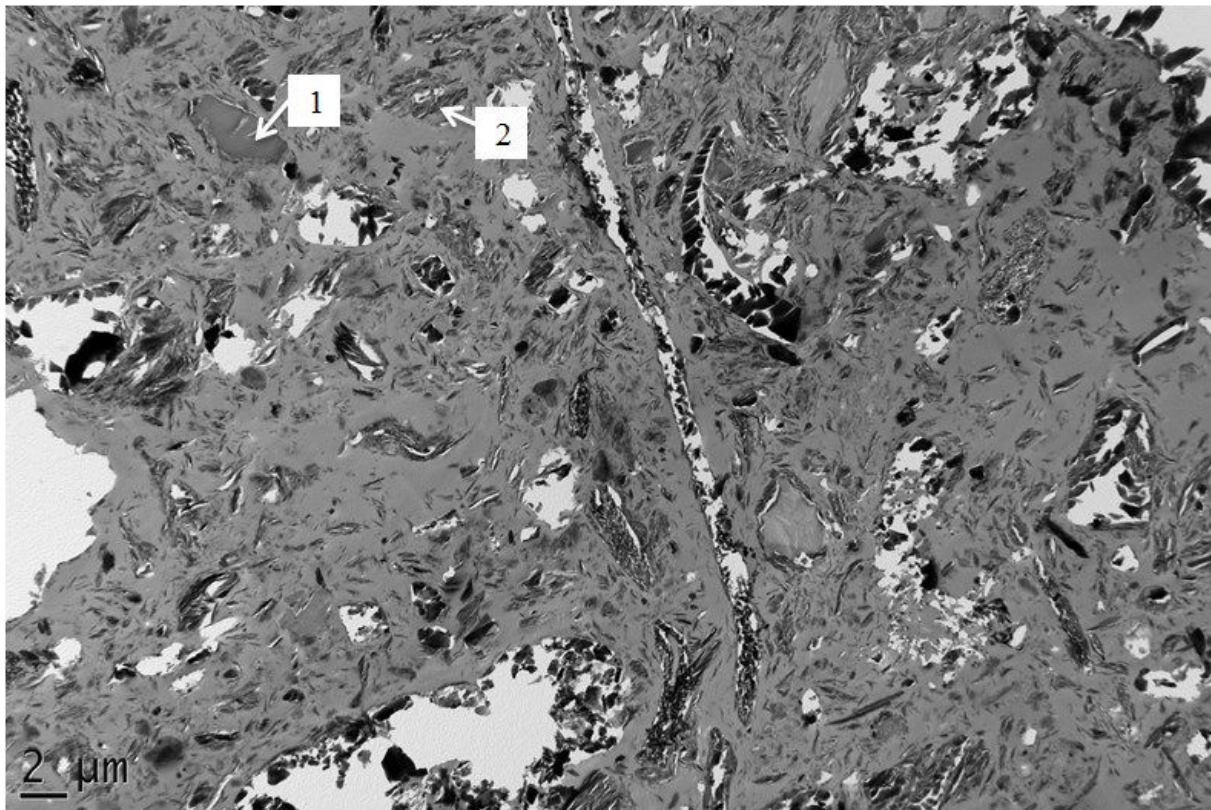
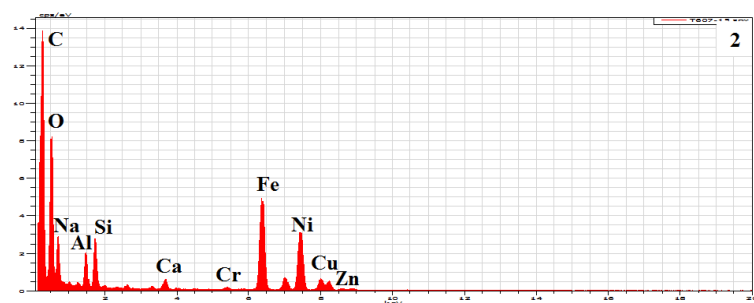
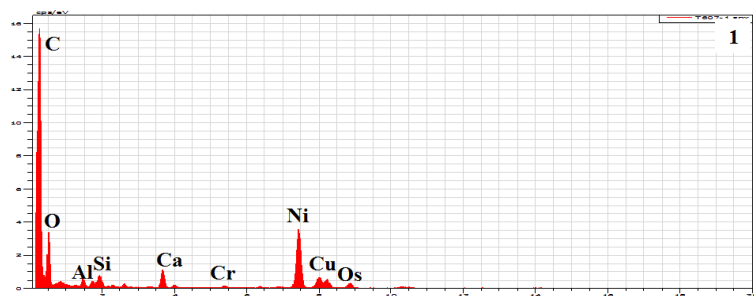
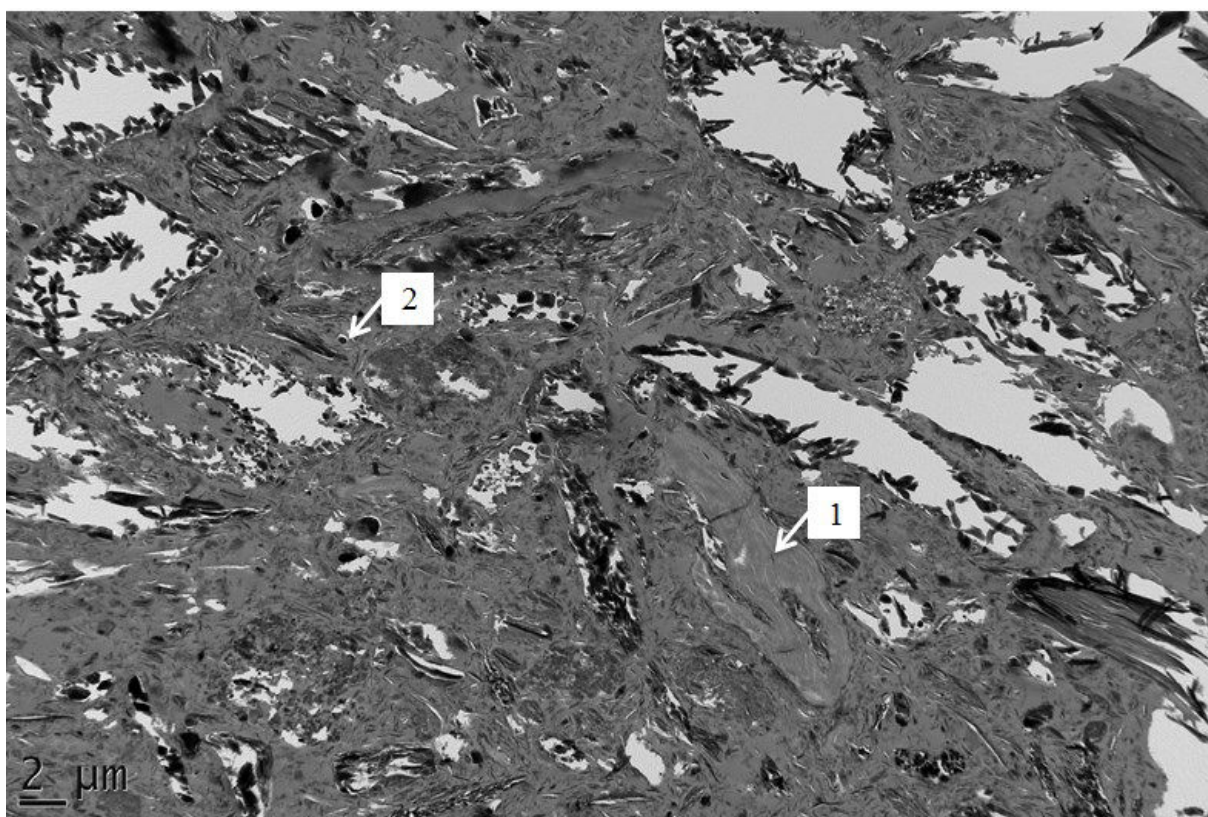


Figure S3 : Observation au microscope électronique à transmission (MET) du Technosol BT (Terre de Biocentre).  
 1 : matière organique associée à Ca.  
 2 : phase silicate associée à divers métaux.





**Figure S4: Observation au microscope électronique à transmission (MET) du Technosol BTS (terre de Biocentre + boues industrielle).  
 1 : matière organique associée au Ca.  
 2 : phase de Fe riche en Si, Al, Na et Ca et associée au Zn.**

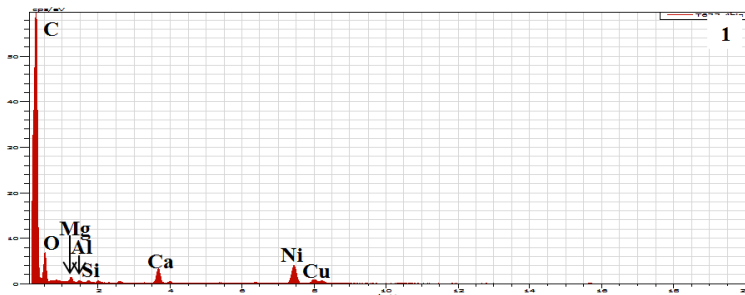
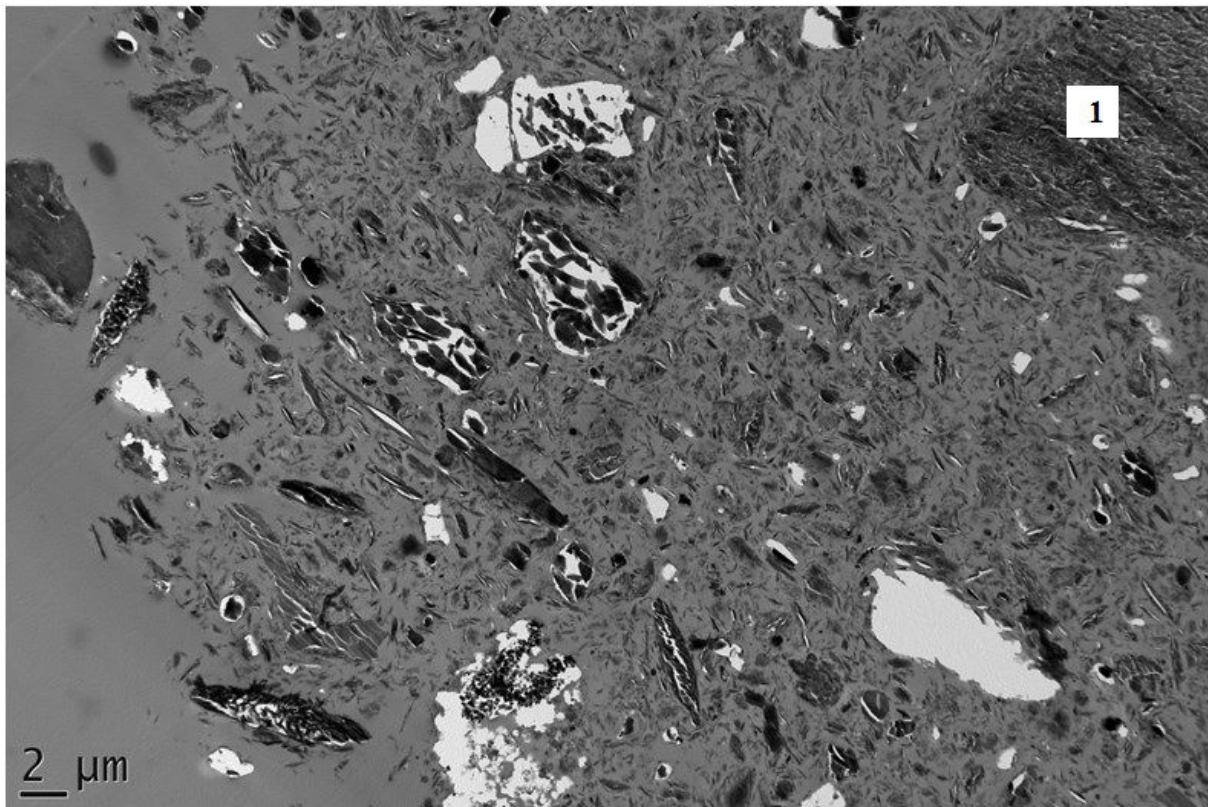
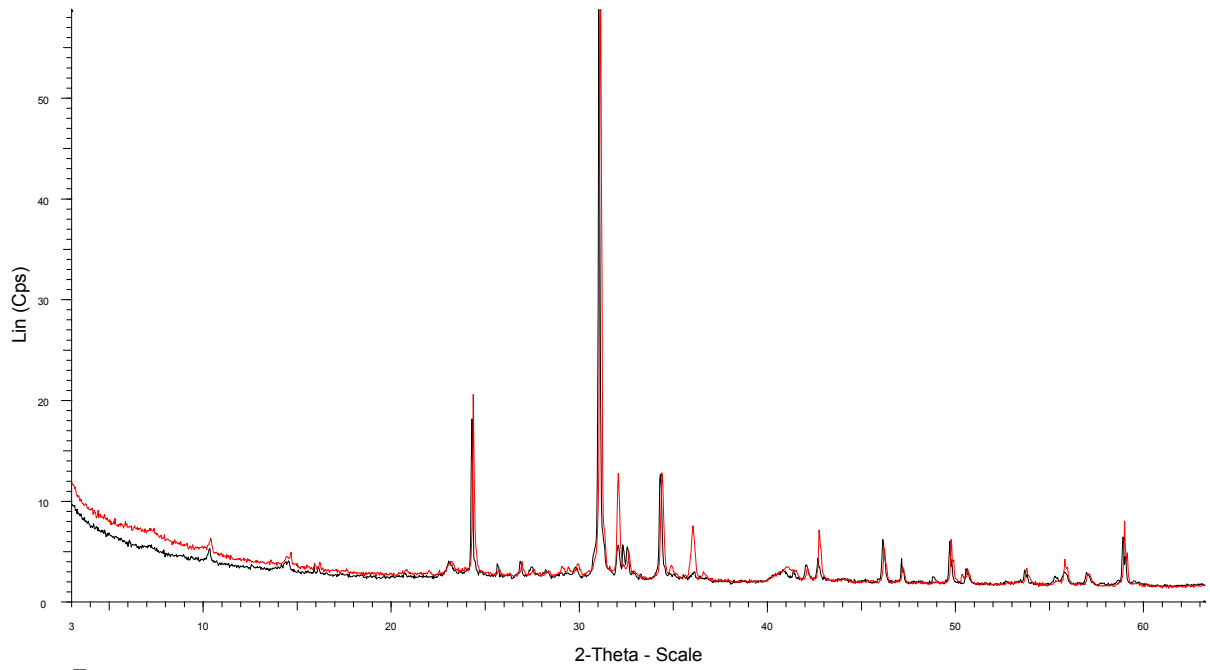


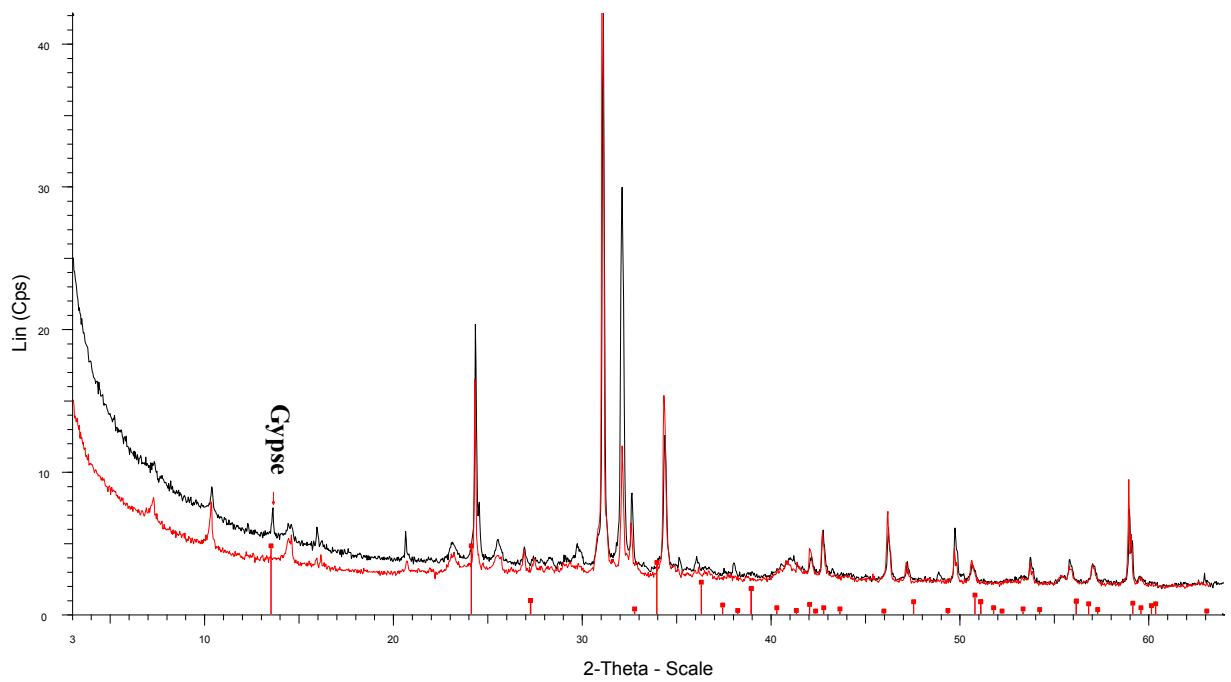
Figure S5 : Observation au microscope électronique à transmission (MET) du Technosol BTSB (terre de Biocentre + boues industrielles + biochar).

1 : biochar riche en Ca, Mg, Al et Si.

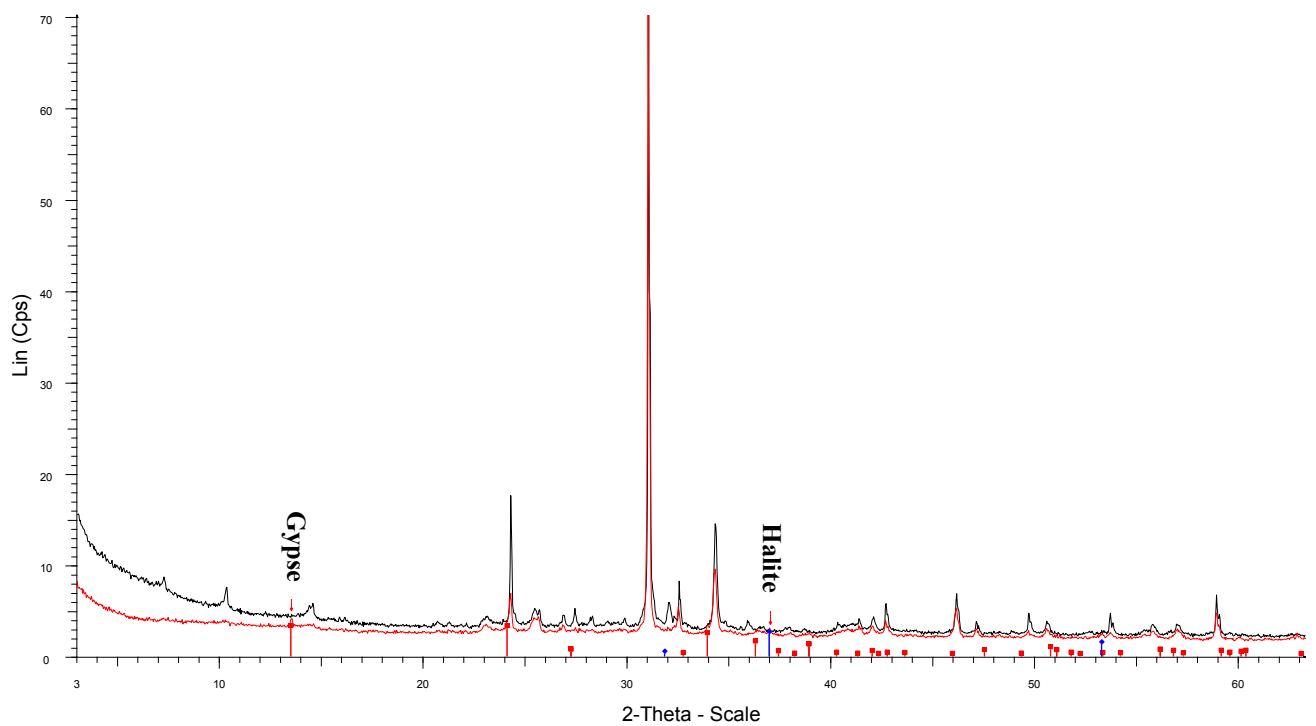


**Figure S6: Exemple de diffractogramme aux rayons X pour le sol BT (terre de Biocentre). La courbe rouge représente le prélèvement de juillet 2013, et la courbe noire celui d'avril 2014.**





**Figure S7 :** Exemple de diffractogramme aux rayons X pour le sol BTS (terre de Biocentre + boues industrielles). La courbe rouge représente le prélèvement de juillet 2013, et la courbe noire celui d'avril 2014.



**Figure S8:** Exemple de diffractogramme aux rayons X pour le sol BT (terre de Biocentre + boues industrielles + biochar). La courbe rouge représente le prélèvement de juillet 2013, et la courbe noire celui d'avril 2014.



### **Optimisation des cultures d'agromine du Cd et du Zn sur des Technosols construits**

Dans le contexte de la rareté croissante des ressources naturelles non renouvelables, le génie pédologique a déjà permis de construire des Technosols fertiles exclusivement à partir du recyclage de sous-produits industriels délaissés. Cependant, il a également été montré que la croissance des plantes pouvait être limitée par différentes contraintes liées à la présence de contaminants inorganiques dans les matériaux utilisés. L'agromine, qui vise à recycler les métaux stratégiques de l'environnement, représente alors une stratégie écologique et prometteuse pour la gestion durable de ces agrosystèmes. Afin de mieux comprendre les processus contrôlant la pédogenèse et l'évolution des Technosols, ainsi que le potentiel d'agromine sur ces sols, une série d'expériences en conditions contrôlées et sur le terrain ont été réalisées avec (i) *Noccaea caerulescens*, espèce hyperaccumulatrice de Cd, Ni et Zn (ii) sur des Technosols construits à partir de matériaux délaissés contaminés ou non en métaux (iii) amendés ou non en produits résiduels organiques (compost ou biochar). A l'échelle du terrain, les résultats attestent que les propriétés des Technosols construits sont fortement influencées par les matériaux parents utilisés. Les sous-produits industriels utilisés dans la construction de sol peuvent avoir un effet initial indésirable pour la production de biomasse végétale due à l'augmentation de la salinité du sol. Une caractérisation fine de la spéciation des métaux a mis en évidence une évolution très rapide des Technosols, en particulier, la dissolution et la lixiviation des phases minérales solubles et la formation de nouvelles phases sorbantes (oxydes de Fe et de Mn) réduisant la disponibilité chimique des métaux. En conditions contrôlées, les amendements en biochar ou en compost tendent à améliorer la disponibilité en éléments nutritifs. Ceci peut être attribué à l'augmentation des activités enzymatiques et de la diversité microbienne, tant structurelle que fonctionnelle, en particulier lors d'addition de compost. Il en résulte une augmentation des teneurs en éléments essentiels dans les parties aériennes de la plante. Concernant les éléments en traces, l'addition au sol de biochar conduit à une diminution de leur disponibilité, alors qu'un effet inverse a été observé lors d'addition de compost. Toutefois les deux amendements augmentent les teneurs en métaux dans les parties aériennes avec un effet supérieur du compost par rapport au biochar.

Ainsi, l'espèce hyperaccumulatrice *Noccaea caerulescens* a montré son aptitude à s'établir sur des Technosols peu fertiles et à concentrer Cd et Zn à des valeurs supérieures au seuil d'hyperaccumulation démontrant la faisabilité de l'agromine de ces métaux. Par ailleurs, les deux amendements organiques semblent pertinents pour améliorer la phytoextraction sur des Technosols construits.

**Mots-clés :** Technosol construit, pédogenèse, dynamique des métaux, agromine, phytoextraction.

### **Optimization of Cd and Zn Agromining culture on constructed Technosols**

In the context of the increasing scarcity of non-renewable natural resources, the soil engineering has already allowed to build fertile Technosols exclusively from the recycling of abandoned industrial byproducts. However, it has also been shown that plant growth can be limited by various constraints related to the presence of inorganic contaminants in the used materials. Therefore agromining, which aims to recycle strategic metals from the environment, represents a promising strategy for ecological and sustainable management of these agricultural systems. To better understand the processes controlling pedogenesis and evolution of Technosols and the potential of agromining on these soils, a series of experiments in controlled conditions and field were performed with (i) *Noccaea caerulescens*, a hyperaccumulator species of Cd and Zn, (ii) on Technosols constructed from abandoned materials (iii) amended or not with organic compounds (compost or biochar). At the field scale, the results attest that Technosols properties are strongly influenced by the used parent materials. Industrial by-products used in soil construction can have an adverse effect for the initial plant biomass production due to the increase in soil salinity. A detailed characterization of metal speciation highlighted a very rapid evolution of Technosols in particular the dissolution and leaching of soluble mineral phases and the formation of new sorbent phases (Fe oxides and Mn) reducing the chemical availability metals. Under controlled conditions, biochar or compost amendments tend to improve nutrient availability. This can be attributed to the increase in enzyme activities and microbial diversity, at both structural and functional level, particularly in case of compost addition. This results an increase of essential elements content in the aerial parts of the plant. Regarding trace elements, adding to the soil biochar leads to a decrease of their availability, while an opposite effect was observed during compost addition. However, the two amendments increase the concentration of metals in shoots with a superior effect of compost with respect to biochar. Thus, hyperaccumulator species *Noccaea caerulescens* has shown its ability to establish on low fertility Technosols and concentrate high levels of Cd and Zn above the threshold of hyperaccumulation demonstrating then the feasibility of agromining of these metals. Moreover, both amendments appeared relevant to improve phytoextraction from abandoned industrial materials.

**Keywords:** Technosol construction, pedogenesis, metals dynamics, agromining, phytoextraction.