



Devenir de la fraction biolabile de biochar incorporé dans les sols

Adresse courriel du contact scientifique : frederic.delarue@sorbonne-universite.fr

Description du projet de thèse :

L'incorporation de biochar dans les sols a été proposée comme un moyen de séquestrer de larges quantités de carbone (C) pouvant atténuer le changement climatique en compensant, notamment, les émissions de C liées à la combustion de ressources fossiles¹. En effet, en raison de leur structure chimique aromatique, les biochars sont considérés comme stables et persistant dans les sols et sédiments pendant des siècles et millénaires. Selon divers auteurs, la dégradation des biochars s'effectuerait principalement par l'oxydation des couches polyaromatiques². Cependant, le paradigme d'un biochar stable est de plus en plus nuancé dans la mesure où les biochars intègrent un large continuum de structures chimiques – fonction de ses conditions de production (e.g. essence végétale et modalité de pyrolyse - impliquant en retour des stabilités diverses sur le temps court et long. Ainsi, diverses études ont montré (i) une accélération de la dégradation des biochars lors de leur incorporation dans les sols³ et (ii) une sous-estimation de leur taux de décomposition dans les sols⁴. Au total, ces travaux suggèrent l'existence d'une composante biolabile au sein de certains biochars pouvant correspondre aux produits de la dégradation thermique de la cellulose (e.g., levoglucosan, cellobiosan et cellotriosan) directement assimilables par les microorganismes des sols⁵. Dans ce cadre, l'objectif général de ce projet de thèse est d'améliorer notre compréhension de la dégradation des biochars en quantifiant et en estimant le devenir de leur fraction labile sur le temps court et long. Pour ce faire, le présent projet est décliné en deux volets.

Volet 1 : Etablissement d'un cadre méthodologique pour évaluer la composante biolabile des biochars. Dans ce volet, il sera question de proposer un nouveau cadre méthodologique permettant d'étudier le devenir des biochars en proposant deux nouveaux proxys. Dans un premier temps, une nouvelle méthode de quantification des produits de la dégradation thermique de la cellulose sera mise au point de sorte à mieux appréhender, notamment, l'origine de la minéralisation accrue des biochars incorporés dans les sols à l'échelle du temps court. Directement assimilable par les microorganismes des sols, les dérivés de la dégradation thermique de la cellulose constituent une cible privilégiée. Ces dérivés se distinguent par leur stabilité thermique ouvrant ainsi la perspective de quantifier ces pools biolabiles par pyrolyse Rock-Eval après séparation des phases minérales et de la MO native des sols par traitements acide, thermique et/ou densimétrique. Quant à l'identification moléculaire de ces composés, celle-ci s'effectuera par pyrolyse couplée à un spectre de masse. Outre, la caractérisation globale des biochars, ces travaux se focaliseront également sur la caractérisation à l'échelle de la particule, les biochars étant essentiellement présents sous forme particulaire dans les sols. Ainsi, dans un second temps, ce volet visera à proposer un nouvel outil pour estimer la composition élémentaire (rapports élémentaires H/C et O/C) des charbons par spectroscopie Raman. Cette approche permettra d'étudier le devenir de la fraction biolabile à l'échelle de la particule micrométrique de charbon. Au total, la confrontation des deux approches proposées permettra de poser les premiers jalons pour estimer et confronter le devenir de la fraction biolabile des biochars incorporés dans les sols à l'échelle globale (devenir du pool biolabile estimé par Rock-Eval) et à l'échelle de la particule [rapport (H+O)/C].

Volet 2 : Devenir de la fraction biolabile des charbons dans les sols. Sur le temps court (< 2 ans), ces travaux porteront sur des sols anthropisés dans lesquels seront incorporés des biochars formés à basses (400- 500°C) et hautes températures (700-800°C). Pour le temps long (50-100 ans), c'est le devenir de la fraction biolabile des charbons contenus dans (1) les Terra Preta et (2) les jachères nues de longues durées localisé à Versailles (réseau LTBF) qui sera étudié comme analogue des biochars formés à basse et haute températures, respectivement.

Susceptibles d'intégrer plusieurs sources d'essences végétales, ces charbons anciens seront identifiés par microscopie électronique à balayage après séparation de la phase minérale. Quant au degré d'altération thermique subi par la végétation, celle-ci sera recalculée par thermométrie Raman. Au total, ces deux paramètres (espèce végétale et degré de carbonisation) permettront de reconstituer en laboratoire le biochar initial. Ainsi, ce sont les caractéristiques initiales (avant incorporation) de sa fraction biolabile qui seront déterminées, permettant en retour d'estimer le devenir de sa fraction labile à l'échelle globale et à l'échelle de la particule. En complément de l'étude de la matière organique globale des sols, l'étude à l'échelle de la particule devrait mettre en exergue des dynamiques hétérogènes de la dégradation des biochars, fonction de l'essence végétale considérée et des conditions de pyrolyse.

Fate of the labile component of biochar in soils

The incorporation of biochar into soils has been proposed as a tool to sequester large amounts of carbon (C) mitigating climate change by offsetting C emissions from fossil fuels¹. Indeed, due to its aromatic chemical structure, biochar is considered stable and persists in soils and sediments over centuries and millennia. According to various authors, the degradation of biochar should be limited to the oxidation of its polyaromatic layers². However, the paradigm of a stable biochar is becoming more and more nuanced insofar as biochars integrate a wide continuum of chemical structures - depending on its production conditions (e.g. vegetable type and pyrolysis modalities) - implying in turn, various stabilities over short and long periods of time. Thus, several studies have shown (i) an acceleration of the degradation of biochar during its incorporation into soils³ and (ii) an underestimation of their decomposition rate in soils⁴. These studies suggest the existence of a biolabile component within certain biochar that may correspond to the products of the thermal degradation of cellulose (e.g., levoglucosan, cellobiosan and cellotriosan) directly assimilated by soil microorganisms⁵. Within this framework, the objective of this thesis project is to improve our understanding of the degradation of biochars by quantifying and estimating the fate of its labile fraction over the short and long term. To this end, this project is divided into two parts.

Part 1: Establishment of a methodological framework to assess the biolabile component of biochars. This part will consist in proposing a new methodological framework to study the fate of biochar by proposing two new proxies. Firstly, a new method for quantifying the products of the thermal degradation of cellulose will be developed in order to better understand, in particular, the origin of the increased mineralisation of biochar incorporated in soils over a short period of time. Directly assimilated by soil microorganisms, the derivatives of the thermal degradation of cellulose are a privileged target. These derivatives can be distinguished by their thermal stability, thus opening up the prospect of their quantification by Rock-Eval pyrolysis after separation of the mineral phases and native OM from the soils by acid, thermal and/or densimetric treatments. The molecular identification of these compounds will be carried out by pyrolysis coupled with a mass spectrum. In addition to the overall characterisation of biochar, this work will also focus on its characterisation at the particle scale, since biochar are essentially present as particles in soils. Thus, in a second phase, this study will aim to propose a new tool for estimating the elemental composition (elementary H/C and O/C ratios) of biochar by Raman spectroscopy. This approach will make it possible to study the fate of the biolabile fraction at the scale of the micrometric particle. Overall, the two proposed approaches will make it possible to take the first steps towards estimating and comparing the fate of the biolabile fraction of biochar incorporated in soils at the bulk (fate of the biolabile pool estimated by Rock-Eval) and particle scales [(H+O)/C ratio].

Part 2: Fate of the biolabile fraction of biochars in soils. Over a short period of time (< 2 years), this work will focus on anthropised soils in which biochar formed at low (400-500°C) and high temperatures (700-800°C) will be incorporated. For the long term (50-100 years), the fate of the biolabile fraction of the coals contained in (1) the Terra Preta and (2) the long term bare fallow experiments located in Versailles (LTBF network) will be studied as analogs of biochars formed at low and high temperatures, respectively. Likely integrating several sources of plant species, these ancient charcoals will be identified by scanning electron microscopy after separation of the mineral phase. The degree of thermal alteration undergone by the vegetation will be estimated by Raman thermometry. These two parameters (plant species and degree of carbonisation) will enable the initial biochar to be reconstituted in the laboratory. Thus, it is the initial characteristics (before incorporation) of its biolabile fraction that will be determined, allowing in return to estimate the fate of its labile fraction at the global and particle scales. In addition

to the study of soil organic matter, the study on the particle scale should highlight the heterogeneous dynamics of biochar degradation, depending on the plant species and of pyrolysis modalities.

¹Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J., Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications* 1, 56. ²Wiedner, K., Fischer, D., Walther, S., Criscuoli, I., Favilli, F., Nelle, O., Glaser, B., 2015. Acceleration of Biochar Surface Oxidation during Composting? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, 3830–3837. ³Maestrini, B., Abiven, S., Singh, N., Bird, J., Torn, M.S., Schmidt, M.W.I., 2014. Carbon losses from pyrolysed and original wood in a forest soil under natural and increased N deposition. *Biogeosciences* 11, 5199–5213. ⁴Soucémariadin, L.N., Quideai, S.A., Wasylishen, R.E., Munson, A.D., 2015. Early-season fires in boreal black spruce forests produce pyrogenic carbon with low intrinsic recalcitrance. *Ecology Society of America*, <https://doi.org/10.1890/14-1196.1>. ⁵Linger, J.G., Hobdey, S.E., Franden, M.A., Fulk, E.M., Beckham, G.T., 2016. Conversion of levoglucosan and cellobiosan by *Pseudomonas putida* KT2440

Compétences et connaissances requises

Le(la) candidat(e) devra être titulaire d'un Master en Sciences de la Terre ou de l'Environnement. Il(elle) devra avoir un goût prononcé pour l'expérimentation, les sciences du sol et la biogéochimie du carbone. Une maîtrise des outils de bureautique (pack office et adobe illustrator) et de traitement statistique des données (R) serait particulièrement appréciée. De bonnes capacités rédactionnelles, notamment en anglais, sont indispensables.

En outre, le(la) candidat(e) devra faire preuve de rigueur, d'initiative et d'autonomie. Le(la) candidat(e) devra être prêt(e) à travailler en équipe avec les différents collaborateurs du projet.

Prequisite skills and knowledge

The candidate must hold a Master's degree in Earth or Environmental Sciences. He/she should have a strong taste for experimentation, soil sciences and carbon biogeochemistry. A mastery of office software (pack office and adobe illustrator) and statistical data processing (R) would be particularly appreciated. Good writing skills, especially in english, are essential.

In addition, the candidate will need to demonstrate rigour, initiative and autonomy. The candidate should be prepared to work in a team with various project collaborators.