



HAL
open science

Étude des charbons de bois et sols de charbonnières dans les Vosges du Nord (Pays de Bitche)

Margaux Clesse

► **To cite this version:**

Margaux Clesse. Étude des charbons de bois et sols de charbonnières dans les Vosges du Nord (Pays de Bitche). Sciences de l'environnement. 2018. hal-04524996

HAL Id: hal-04524996

<https://hal.inrae.fr/hal-04524996>

Submitted on 28 Mar 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

M1 GPRE



Rapport de stage

Etude des charbons de bois et sols de charbonnières dans les Vosges du Nord (Pays de Bitche)



CLESSE Margaux
2018

Tutrices de stage : MANSUY-HUAULT Laurence et POSZWA Anne

Remerciements

Je tiens à remercier le LIEC et Géoressources de m'avoir accueilli dans leurs locaux tout au long de ces deux mois. Je remercie vivement Mme Mansuy-Huault et Mme Poszwa pour m'avoir accordé leur confiance pour ce projet, d'avoir pris du temps pour répondre à mes questions et de m'avoir communiqué de précieux conseils qui m'ont permis d'aboutir à ce travail. Je remercie également les équipes de la plateforme de géochimie organique et du LIEC pour m'avoir accompagnée et conseillée tout au long de ce stage.

Table des matières

I. Introduction	1
1. Présentation des organismes d'accueil	1
2. Présentation du stage	1
II. Matériel et méthodes	4
1. Prélèvement	5
2. Géochimie organique.....	5
3. Pédologie	6
III. Résultats	7
1. Pédologie	7
2. Géochimie organique.....	9
IV. Interprétations	11
1. pH	11
2. CEC et taux de saturation	12
3. Géochimie organique.....	13
V. Conclusion.....	14
VI. Bibliographie.....	15
Annexe I : Schéma du prélèvement dans la charbonnière CHAM6	16
Annexe II : Profils de sols prélevés dans CHAM6	17
Annexe III : Profils de sols prélevés dans CHAM6.....	18
Annexe IV : Traitement des résultats d'analyses.....	19
Annexe IV bis : Données obtenues pour les mesures de CEC.....	19
Annexe V : Données obtenues pour les mesures ICP, taux de saturation et pH.....	20
Annexe VI : Chromatogrammes typiques de la fraction aromatique et polaire du sol dans la charbonnière CHAM6	21
Annexe VII : Chromatogrammes typiques de la fraction aromatique et polaire du sol en amont ou en aval de la charbonnière CHAM6.....	22
Annexe VIII : Chromatogrammes typiques et spectres de masse du rétène dans le sol de la charbonnière CHAM6	23
Annexe IX : Chromatogrammes typiques de la fraction aliphatique (n-alcanes) et du sol en amont ou en aval de la charbonnière CHAM6.....	24
Annexe X : Quantification des HAP et CAP oxygénés des échantillons prélevés	25

Annexe XI : Répartition des 17 HAP des échantillons prélevés.....	26
Annexe XII : Répartition des 17 CAP oxygénés des échantillons prélevés	27

Table des figures

Figure 1 : Schéma général d'une charbonnière (Taurinya, 1987)	2
Figure 2 : Carte de localisation de la zone d'étude.....	4
Figure 3 : Schéma des profils de sol et du transect de prélèvement	7
Figure 4 : Valeurs de pH sols mesurées dans et hors charbonnière (cf annexe 4 et 5).....	8
Figure 5 : Valeurs de CEC (à gauche) et taux de saturation (à droite) des sols mesurées dans et hors charbonnière (cf annexe 4, 4 bis et 5).	9
Figure 6 : Graphiques des quantifications des 17 HAP (à gauche) et 12 CAP oxygénés (à droite) ..	10
Figure 7 : Rapports diagnostics.....	11
Figure 8 : Tableau de rapports diagnostics caractéristiques	11

I. Introduction

1. Présentation des organismes d'accueil

a. Laboratoire interdisciplinaire des écosystèmes continentaux (LIEC)

Le LIEC, Laboratoire Interdisciplinaire des Ecosystèmes Continentaux, est une unité mixte de recherche (UMR 7360). Fondé en 2013, le laboratoire dépend à la fois du CNRS, où il est rattaché à L'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) et à l'INEE (Institut d'Ecologie et d'Environnement) et à l'Université de Lorraine. Il fait également partie de l'Observatoire Terre et Environnement de Lorraine (OTELo). Le LIEC est aussi membre de l'Institut Carnot ICEEL. Le laboratoire est réparti sur trois lieux : le site Charmois et Aiguillettes à Vandoeuvre-Lès-Nancy et Bridoux à Metz. Comprendre les écosystèmes continentaux plus ou moins perturbés par l'homme afin de les préserver ou les réhabiliter est son principal objectif. C'est avec cette ambition que cinq équipes de recherche ont été formées: Cycles biogéochimiques dans les écosystèmes perturbés (CyBLE), Physico-chimie et Réactivité des Surfaces et Interfaces (PhySI), Écologie Microbienne des Milieux Anthropisés (EMMA), Toxicologie de l'Environnement (TEv), et Écologie du Stress (ECoSe). Elles allient plusieurs concepts et méthodes de minéralogie environnementale, science du sol, écologie microbienne, physico-chimie colloïdale, écotoxicologie, ou encore écologie fonctionnelle afin de répondre au mieux aux attentes liées aux problématiques de perturbations anthropiques dans les écosystèmes continentaux. C'est au sein de l'équipe CyBLE que ce stage a été réalisé.

b. Géoressources

Géoressources est également une unité mixte de recherche (UMR 7359). Ce laboratoire a pour but d'appréhender les ressources géologiques dans leur ensemble, de l'exploration jusqu'à l'exploitation tout en les valorisant et les traitant. Il doit également prendre en compte les impacts que cela peut avoir sur la société et l'environnement. J'ai bénéficié de l'accueil et des compétences de la plateforme de géochimie organique, qui se consacre à l'analyse de matières sous toutes ses formes (solide : sédiments, sols ; liquide : eaux, pétrole ou encore gazeuse). Leurs outils et techniques ont permis la caractérisation des matières organiques des échantillons de l'étude.

2. Présentation du stage

a. Contexte de l'étude

Débutant au moins à la Préhistoire il y a 4000 avant JC (Carrari et al., 2016), la production de charbon s'est développée de manière importante en Europe pour atteindre son apogée lors de la révolution industrielle. La méthode des meules à charbon est une pratique ancestrale qui consistait à empiler des bûches de bois verticalement autour d'une cheminée centrale (figure 1). Le tout est isolé de l'oxygène avec une enveloppe de résidus de végétation et de terre puis pyrolysé pendant 7 à 10 jours à 300°C (Dufey et al., 2015).

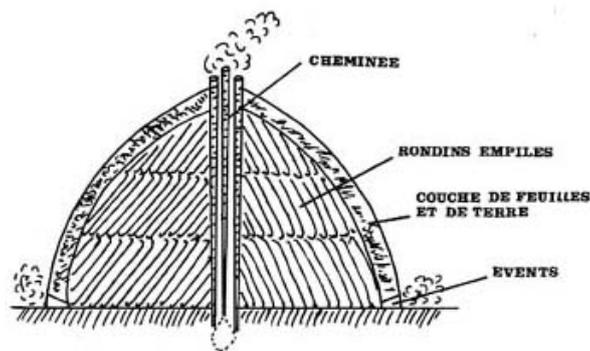


Figure 1 : Schéma général d'une charbonnière (Taurinya, 1987)

Cette pratique a été abandonnée en France au début du XX^{ème} siècle mais certains vestiges sont parfois encore présents dans des forêts actuelles. Le pays de Bitche est une région très marquée par ces activités de charbonnage, en lien avec l'activité des forges qui nécessitait une quantité importante de combustible. La forêt permettait ainsi de fournir la ressource ligneuse nécessaire à la fabrication du charbon de bois. Aujourd'hui, les traces de ces activités sont encore visibles dans le paysage Bitchois, et les charbonnières identifiées via la quantité importante localement de charbons dans les sols marqués par un horizon noir spécifique en moyenne épais de 40 cm. 230 charbonnières ont notamment été localisées sur 8,6 km² dans le bassin versant de Mouterhouse au sud de Bitche par David-Gocel-Chalte (thèse 2016-2019).

La présente étude s'inscrit dans le cadre d'un projet financé en 2018 par l'OHM (Observatoire Homme-milieu) du Pays de Bitche et le LabEx DRIIHM afin d'étudier l'impact des charbons de bois et des sols de charbonnières des Vosges du Nord sur la qualité actuelle des milieux continentaux. Plus précisément le projet propose d'étudier les propriétés physico-chimiques et microstructurales des sols sous l'action et hors action des charbonnières afin de se rendre compte de l'impact de l'activité de charbonnage sur la qualité nutritionnelle des sols pour les écosystèmes. De plus, des analyses géochimiques des charbons de bois résiduels et actuels visent à évaluer la contamination possible des sols par des composés aromatiques polycycliques (CAP) formés par le processus de pyrolyse. Des marqueurs propres à la présence de charbon dans les sols sont aussi recherchés. En résumé, les questions abordées dans le cadre du projet sont (i) les charbons sont-ils une source ou un puit de nutriments pour les sols ? et (ii) une contamination organique est-elle possible ? Ces études sont menées à l'échelle de la placette, elles ont à plus long terme pour ambition d'être généralisées à l'échelle d'un bassin versant.

b. Etat des connaissances sur les charbons et leur rôle sur les milieux

De part la pratique historique du charbonnage, des résidus de charbons de bois et des sous-produits (goudrons riches en CAP) ont donc été générés. Aujourd'hui, ils sont potentiellement disséminés dans les sols. L'impact de ces produits, un à deux siècles plus tard, peut être important sur les propriétés et la qualité des sols. En effet, le charbon aurait la capacité de séquestrer le carbone dans le sol et améliorerait durablement sa fertilité et sa rétention en eau (Hardy et al., 2017). De nombreuses études ont démontré que le charbon possède des capacités de rétention des nutriments très intéressantes. Hardy et al., (2016) ont révélé que le pH_{eau}, le pH_{KCl}, la teneur en carbone organique, la capacité d'échange cationique (CEC), le rapport C/N, la proportion de bases échangeables, les teneurs en Ca²⁺, Na⁺ et Mg²⁺ augmentaient lorsqu'un sol était enrichi en charbon

de bois surtout pour les sols calcaires. Pour des charbons de plus de 150 ans, la CEC augmente largement avec le temps et peut même doubler.

La CEC est corrélée avec la teneur en carbone organique qui augmente avec la combustion de la matière végétale lors de la pyrolyse. En outre, le charbon frais a une petite charge négative mais son oxydation et les interactions avec la matière organique du sol provoquent une accumulation de groupes carboxyliques et phénoliques à la surface des particules (Hardy et al., 2016). L'oxygénation augmente donc la polarité ce qui favoriserait les complexes organo-minéraux (notamment avec les argiles) et stabilisent le charbon. Cette stabilisation peut, à long terme, favoriser la sorption et la séquestration du carbone organique dissous (Borchard et al., 2014).

De plus, la combustion de la biomasse implique la libération d'ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ importantes dans ces sols, qui restent en partie retenus sur ces CEC élevées. Ces cations « basiques » ont pour effet d'augmenter le pH en neutralisant les acides. Mais la cendre semble avoir un effet à court terme (dissipation des effets bénéfiques en deux siècles sur sol en région tempérée) car sous un climat tempéré océanique, l'acidification finit par conduire à la lixiviation de ces cations issus des cendres (Hardy et al., 2016).

Néanmoins, le charbon n'a pas que des effets bénéfiques sur les sols. La disponibilité en phosphore est nettement réduite à cause du pH pouvant être relativement bas dans les sols acides. Dans ces conditions, le phosphore précipite dans des phosphates d'aluminium et de fer ou est adsorbé par des oxydes d'Al et Fe. Par conséquent, il devient moins soluble. La baisse de pH entraîne également une solubilité accrue des cations trivalents (fer et aluminium notamment), qui se lieraient aux groupements fonctionnels à la surface des particules de charbon. Sur des sites avec présence de charbon, la disponibilité du phosphore peut être diminuée jusqu'à quatre fois par rapport à un sol non charbonneux (Gómez-Luna et al., 2009).

Le charbon permet d'améliorer la qualité des sols en séquestrant les nutriments mais il est aussi utilisé comme sorbant afin d'éliminer des contaminants (Wang et al., 2017 ; Dutta et al., 2017) grâce à son pouvoir d'adsorption. Cependant, la combustion incomplète de matière organique peut être à l'origine de CAP (composés aromatiques polycycliques) présents dans les goudrons qui se forment par craquage thermique de la matière organique. Leur existence dans les sols, à cause de leur adsorption sur les charbons, est presque inéluctable. La carbonisation incomplète nécessite une surveillance constante et se déroule en plusieurs étapes. La plus importante étant à 270°C où se produit une réaction exothermique. Cette température est maintenue grâce à des événements formés à la base de la charbonnière. Le taux d'oxygène est alors contrôlé. La carbonisation est complète entre 500 et 700°C. S'enchaînent alors une cyclisation, une déshydrogénation, une désalkylation et une aromatisation des composés ligneux, cellulosiques et lipidiques. Plus le temps de carbonisation est lent plus la quantité de charbon produite est importante.

A part la température et le temps de pyrolyse, d'autres agents influent sur le rendement des CAP dans les charbons notamment la teneur en minéraux et en eau de la biomasse, ou la présence d' O_2 pendant le refroidissement après la pyrolyse ou encore la nature de la ressource première (Wang et al., 2017). En effet, une biomasse humidifiée ou riche en cendres produit une plus grande quantité de CAP par exemple. Une ressource riche en pectine et cellulose produirait également plus de CAP qu'une ressource ligneuse. Ceci serait dû à des propriétés chimiques intrinsèques.

L'International Biochar Initiative (IBI) a fixé les valeurs seuils des 16 HAP dans le biochar actuel entre 2 à 20 mg / kg de charbon (2013).

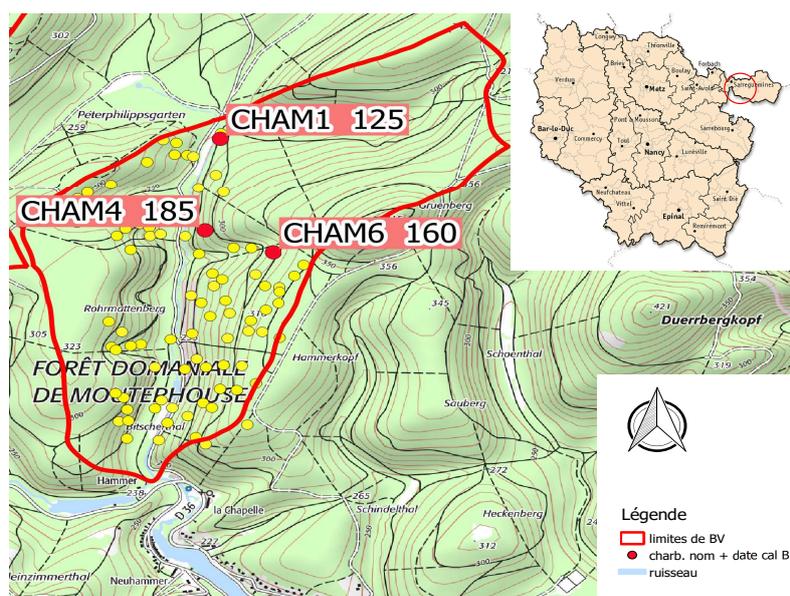
Les CAP (notamment les HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques réglementaires et O-CAP : composés aromatiques polycycliques oxygénés) ne sont pas les seuls composés retrouvés dans les charbons. Le rétène (1-méthyl-7-isopropylphénanthrène), HAP issu de la dégradation de l'acide abiétique des conifères (Ré-Poppi et Santiago-Silva, 2002) peut aussi être présent.

c. Objectifs de l'étude

Ce stage a donc été abordé suivant deux axes principaux. Une approche géochimique a permis de se questionner sur plusieurs aspects. Existe-t'il des marqueurs pertinents du charbon de bois (quantité, présence ou absence, distribution) ? Y a t'il une contamination en CAP ? Si oui, y a t'il des transferts (verticaux ou transverses) ? L'approche pédologique s'est quant à elle penchée sur les propriétés physico-chimique des sols de charbonnière. La présence de charbon améliore t-elle la qualité physico-chimique du sol ? Le charbon est-il un puit ou une source de nutriments ? Pour répondre à ces questions, le travail s'appuie donc sur l'analyse de sols de charbonnière du bassin versant de Mouterhouse. Ils ont été comparés avec des sols témoins prélevés en amont et en aval.

II. Matériel et méthodes

La zone d'étude est située dans un petit bassin versant d'environ 8,6 km² dans la forêt domaniale de Mouterhouse, au Nord-Est de la Moselle près de Bitche. Sur les 230 charbonnières identifiées (thèse D. Gocel-Chalte), 7 ont été datées. Parmi elles, la charbonnière CHAM6 de 160 BP (Before Present) et CHAM 1 (125 BP) ont été sélectionnées (figure 2). La charbonnière CHAM6 est située en milieu d'une pente à environ 8% mais la plateforme de charbonnage forme un replat dans le paysage. CHAM1 est quant à elle en aval, près d'une rivière. Le type de sol caractéristique de la zone est un sol brun acide reposant sur du Grès Vosgien (GisSol (1974), BRGM Infoterre). Dans ce rapport, seuls les résultats issus de CHAM6 seront présentés.



1. Prélèvement

En mars 2018, trois fosses ont été creusées au niveau du site CHAM6 : une en amont (CHAM6-Am-F) de la charbonnière, une en aval (CHAM6-Av-F) et une dernière au cœur (CHAM6-Ch-F). Trois sondages à la tarière manuelle ont également été effectués (CHAM6-Ch-T1, CHAM6-Ch-T2 et CHAM6-Ch-T3) (Annexe 1). Sur tous les profils (Annexes 2 et 3), au moins 4 unités de sol ont été différenciées et prélevées dans des flacons de verre (pour analyses organiques) et dans des sacs en plastique (pour analyses pédologiques). Les différentes unités ne sont pas toutes corrélables entre elles (voir description partie III.1.a p 7).

2. Géochimie organique

a. Prétraitement

Les échantillons ont été congelés puis lyophilisés pendant 48 heures. Ils ont ensuite subi un broyage mécanique dans un bol en acier (5 min à fréquence 30) puis un tamisage à 250 μm . Leur nature sableuse n'a pas permis de réduire l'ensemble des sols à une maille inférieure à 250 μm . Le refus de tamis a été remis à broyer autant que possible mais la fraction résiduelle minoritaire supérieure à 250 μm a finalement été rajoutée à la fraction tamisée.

b. Analyse des extraits organiques des sols

La fraction lipidique des sols appelée encore extrait organique a été obtenue par extraction accélérée par solvant (ASE Automatic Solvent Extraction 350 Dionex).

Environ 2g de sol sont ajoutés dans chaque cellule préalablement rincée et sont extraits à l'ASE avec du dichlorométhane à 130°C et 100 bars.

Le volume de l'extrait récupéré est ajusté à 5mL dans une fiole jaugée. 1mL est prélevé et 20 μL de standards d'extraction de concentration 24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Dibenzofuran D8, Fluorène D10, Anthracène D10, Anthraquinone D8, Fluoranthène D10, Benzo(ghi)pérylène D12) sont ajoutés.

c. Fractionnement et purification des extraits

L'extrait organique est un mélange complexe de molécules de compositions très différentes qu'il est nécessaire de fractionner en sous-familles de façon à améliorer la détection et la quantification des composés en trace comme les CAP et faciliter l'identification de molécules caractéristiques du sol. Le fractionnement sur cartouche de silice permet de purifier le mélange en familles de différentes polarités : fraction aliphatique, aromatique, polaire (pol 1) et très polaire (pol 2) Cette étape est automatisée en utilisant le système ASPEC (ASPEC XL4 Gilson - Solid Phase Extraction and Automatic System). Les fractions aromatique et pol1 sont mélangées.

d. Analyse des composés organiques et quantification des HAP par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS)

20 μL de standard de quantification de concentration 12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Naphtalène D8, Quinoline D7, Acénaphène D10, 9H-Fluorénone D8, Phénanthrène D10, Pyrène D10, Chrysène D12, Pérylène D12) sont ajoutés dans les fractions d'échantillons. Un mélange BSTFA (50%), dichlorométhane

(50%), est ajouté à la fraction poll+aromatique et va permettre la dérivation des molécules par silylation.

La quantification des HAP dans la fraction poll+aromatique a été réalisée à l'aide du GC-MS Agilent Technologies 7820A et l'analyse qualitative de la distribution des composés aliphatiques à l'aide du GC-MS AOC-5000 Shimadzu. Pour les deux appareils, la colonne chromatographique comporte une phase apolaire, elle est balayée par un flux d'hélium à un débit de 1 mL/min. Les molécules, chauffées puis vaporisées, vont avoir plus ou moins d'affinité pour la phase stationnaire et élueront plus ou moins rapidement en fonction de leur point d'ébullition. Ainsi, elles vont être emportées plus ou moins rapidement par le gaz, et leur temps d'arrivée appelé temps de rétention permettra de les différencier. Les molécules arrivent ensuite dans le spectromètre de masse (5975 Series MSD pour Agilent). Les molécules sont alors ionisées par un faisceau d'électron, accélérées puis séparées par l'application d'un champ magnétique dans un quadripôle. Le spectromètre détecte les fragments en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Cette technique permet d'accéder à un chromatogramme (Total Ion Chromatogram (TIC)). Il est possible d'extraire un chromatogramme spécifique d'une seule masse (EIC).

3. Pédologie

Tous les sols ont été séchés à l'air ambiant puis tamisé à 2mm. 250g de certains échantillons sélectionnés ont été envoyés au laboratoire d'analyses de l'INRA à Arras. Par conséquent, les analyses réalisées dans ce rapport sont un complément aux résultats attendus par le laboratoire. Ils sont cependant importants car permettront de tester la variabilité de certains paramètres dans la charbonnière et de proposer des premières comparaisons de la qualité des sols dans et hors charbonnière.

a. Analyse pH eau et pH KCl

Le pH d'une suspension de sol est corrélé à la concentration en ions H^+ dans la solution. Les ions de la solution sont en équilibre avec ceux fixés sur la matière organique (dont le charbon) et les minéraux argileux. L'équilibre avec l'eau (mesure de pH_{eau}) exprime la quantité de protons non retenus par ces constituants réactifs : c'est l'acidité réelle. K^+ contenu dans KCl (1N : 74,55g/L) va permettre de remplacer les ions H^+ fixés sur ces solides. Le pH_{KCl} est alors mesuré et rend compte de l'acidité potentielle effective du sol. La méthode du rapport 1/5 (norme ISO 10390) a été utilisée et le pH est lu à l'aide d'électrodes (BioBlock 90437 DD6).

b. Capacité d'échange cationique et taux de saturation des sols

Les matières organiques (notamment les charbons) ont un complexe adsorbant ayant la propriété de retenir les cations (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+). La quantité maximale de cations qui peuvent être fixés compose la capacité d'échange cationique (CEC). Le complexe adsorbant est saturé lorsque toutes les charges négatives du complexe d'échange sont occupés par des cations tels que K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . La somme des bases échangeables (S) (somme des cations métalliques : K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) et le taux de saturation $V=S/CEC \times 100$ sont de propriétés importantes des sols qui permettent d'estimer leur fertilité. C'est par la méthode de la cobaltihexamine (tirée norme NF X31 130) que ces paramètres ont été obtenus. L'ion complexe $Co(NH_3)_6^{3+}$ contenu dans la solution de

cobaltihexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) de concentration 0,0167 mol/L, va remplacer les cations fixés sur le complexe adsorbant. Cette solution est passée au spectrophotomètre (Safas Monaco) aux longueurs d'ondes 475 nm et 380 nm.

La somme des bases échangeables est obtenue par spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP Varian 720-ES). Il s'agit d'une analyse multi-élémentaire par spectrométrie d'émission atomique. L'émission d'une onde électromagnétique caractéristique de chaque élément se trouve dans la gamme de spectre UV-visible. Un spectromètre sépare les longueurs d'ondes et l'intensité de la radiation émise par chaque élément est proportionnelle à sa concentration.

III. Résultats

1. Pédologie

a. Les sols : corrélation entre unités et identification

Sur la fosse dans la charbonnière, 4 unités de sol ont été différenciées : U1 est une unité plutôt humifère comprenant la litière, U2 un horizon charbonneux, U3 un horizon minéral plutôt sableux et U4 l'unité du substrat géologique altéré (figure 3 et annexes 2 et 3).

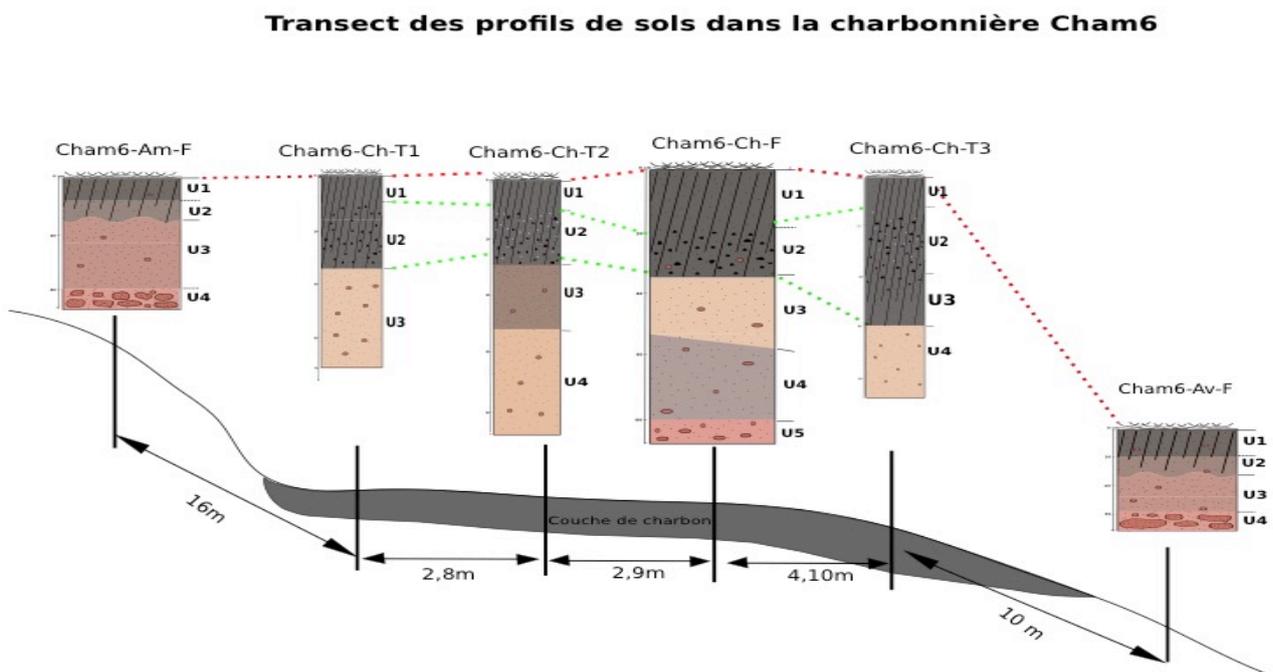


Figure 3 : Schéma des profils de sol et du transect de prélèvement

Les unités U1 sont corrélables dans tous les profils et correspondent à l'horizon organo-minéral actuel. Les unités U2, dans la charbonnière, sont également corrélables entre elles et sont des niveaux charbonneux. La dénomination des sols dans et hors charbonnière diffère :

- Les sols au niveau des fosses amont et aval sont les sols témoins, non perturbés, apparentés à des sols bruns acides (CPCS). U1 et U2 correspondent à des horizons A_1 et A_{12} en amont et en aval. U3 concorderait avec l'horizon Sal, aluminique et l'unité U4 serait l'horizon C, autrement dit le grès altéré. La présence de grains de quartz lavés et d'un horizon U2 riche en matière organique qui

pourrait être en cours de migration sont des indices d'un début de podzolisation. Des analyses complémentaires sur les oxydes Fe et Al sont nécessaires pour préciser si ce sont plus des sols bruns ocreux (CPCS). D'après la classification du référentiel pédologique (Baize et al., 2008), il s'agirait quoi qu'il en soit d'alocrisols.

- Dans la charbonnière, l'unité U1 correspond à un horizon A1. L'unité U2 (et U3 dans T 3) serait un horizon Zar, c'est-à-dire un matériaux archéo-anthropique. U3 (T1 et T2) et U4 semblent correspondre à l'horizon C (grès altéré) horizon « fossile » du sol tronqué pendant l'activité de charbonnage. Les analyses micro-morphologiques en cours permettront de vérifier ces hypothèses.

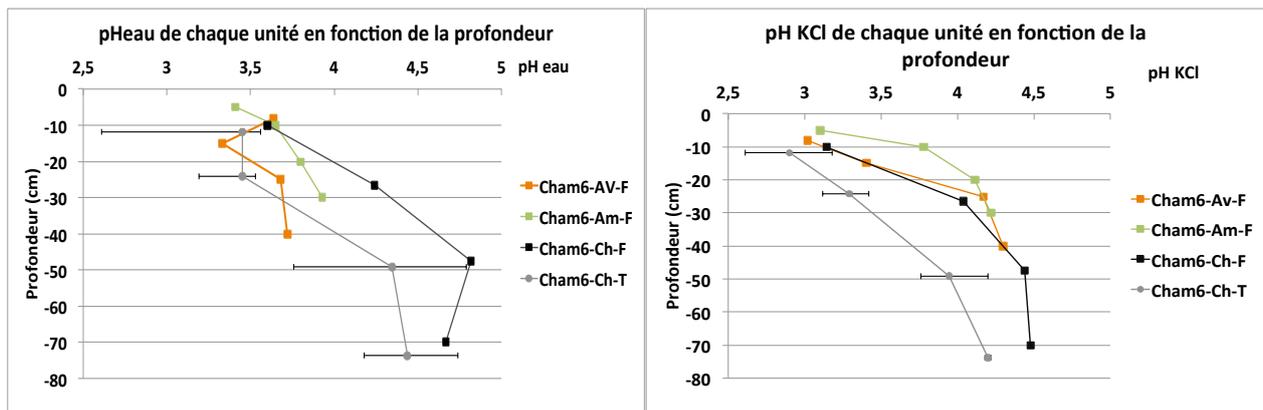


Figure 4 : Valeurs de pH sols mesurées dans et hors charbonnière (cf annexe 4 et 5).

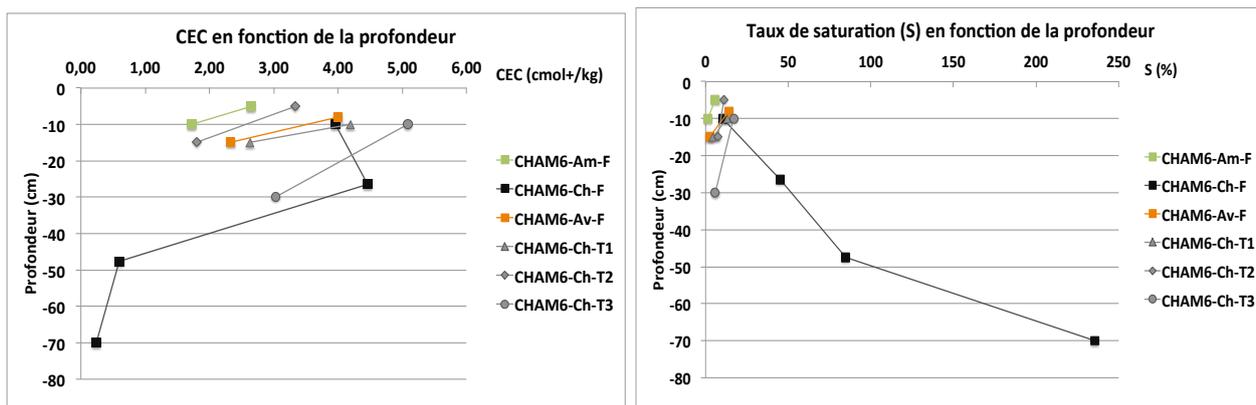
à droite pH eau, à gauche pH KCl)

Dans tous les profils, les pH, très bas (valeurs entre 3,30 et 4,82) suggèrent une forte acidité dans ces sols pouvant tous être qualifiés de très acides. Il augmente cependant avec la profondeur (les horizons organiques possèdent un pH plus bas que les horizons minéraux).

Le pH eau (figure 4) des sols témoins amont et aval (CHAM6-Am-F et CHAM6-Av-F) sont compris entre 3,33 en surface et 3,93 à 30 cm de profondeur. Dans la charbonnière, l'augmentation du pH avec la profondeur est beaucoup plus marquée puisqu'il augmente de plus d'une unité, passant dans la fosse (CHAM6-Ch-F), de 3,45 à 4,82 et en moyenne dans les sondages tarières (CHAM6-Ch-T) de 3,35 à 4,44.

Le pH KCl (figure 4) est, comme attendu, plus faible que le pH eau. Au niveau des fosses amont et aval, le pH semble similaire, puisqu'une augmentation de ce paramètre en profondeur est remarquable, passant de 3,10 à 4,22 pour l'amont et 3,02 à 4,30 pour l'aval. Le pH KCl de la fosse dans la charbonnière, plus élevé que celui des tarières, évolue de la même manière que le pH eau. Les unités U3 (pH=4,44) et U4 (pH= 4,48) sont moins acides que U2 (pH=4,04) et surtout U1 (pH=3,14).

b. CEC et taux de saturation



L'unité U1 des sols témoins issus des fosses amont et aval possède une plus forte CEC que U2, passant de 2,65 cmol⁺/kg à 1,72 cmol⁺/kg pour l'amont et de 3,99 à 2,33 cmol⁺/kg pour l'aval (figure 5).

Les CEC mesurées sur les horizons superficiels des sols témoin à l'amont de la charbonnière sont les plus faibles. Les valeurs de CEC sont non différentes en surface (U1 et U2) dans la charbonnière et dans le sol à l'aval de celle-ci. Ceci s'explique par la forte variabilité des résultats CEC obtenus dans la charbonnière. Concernant les échantillons « tarières », l'unité U1 de T3 a une CEC de 5,09 cmol⁺/kg contre 3,03 pour U2. Les tarières T1 et T2 ont des valeurs plus faibles : 4,19 cmol⁺/kg pour U1 de T2 et 2,63 pour U2 ; 3,33 pour U1 de T1 et 1,80 pour U2 de T1. Les CEC mesurées dans les unités U1 de la fosse sont similaires à ceux des sondages (3,96 cmol⁺/kg). L'unité U2, charbonneuse, a une CEC plus élevées (4,46 cmol⁺/kg) que celle des sondages. La CEC des unités inférieures chute brutalement, pour atteindre 0,59 cmol⁺/kg pour U3 et 0,24 cmol⁺/kg pour U4. Les CEC dans unités 3 et 4 n'ont pas été mesurées encore dans les autres profils.

Le taux de saturation de tous les sols (Annexe 5) est très faible. Il ne dépasse jamais 20% sauf pour les unités U2, U3 et U4 de la charbonnière qui sont respectivement de 45% pour l'horizon U2 charbonneux, 85% pour U3 et 235% pour U4. Il faut noter que les valeurs obtenues pour U3 et surtout U4 sont dues aux valeurs de CEC très basses. En effet, le spectromètre utilisé pour obtenir la densité optique ne permet pas d'avoir une mesure extrêmement précise contrairement aux données ICP. C'est pourquoi une petite variation d'absorbance, surtout pour des CEC très faibles, peut impliquer des aberrations dans les résultats du taux de saturation.

2. Géochimie organique

Les chromatogrammes de la fraction aromatique+polaire obtenus par GC-MS révèlent que les unités U1 et U2 des sols témoin en amont et aval de la charbonnière sont riches en acides gras saturés (fragment m/z=117) (Annexe 7) avec une prédominance des chaînes aliphatiques à nombre de carbones pairs de 16 à 28 carbones (*n*-C16 à *n*-C28). Ils sont beaucoup moins présents dans l'unité U3. Les alcools gras (fragment m/z=75) possèdent la même répartition avec une

prédominance des chaînes aliphatiques à nombre de carbones n -C18 à n -C28. L'unité U3 comporte une faible présence de ces molécules. C'est également ce que montre le TIC (Annexe 7) puisque ces sols sont pourvus presque uniquement d'alcools gras et d'acides gras saturés. Les unités U1 et U2 de la fosse aval sont marquées également par la présence de stérols.

Les sols de la charbonnière montrent une faible diversité moléculaire (Annexe 6). Le TIC ainsi que les EIC des acides gras et des alcools gras montrent un très faible signal pour toutes les unités de la charbonnière. La distribution des acides gras est dominée par le n -C16 :0 et le n -C18 :0 (marqueurs des végétaux supérieurs et de la biomasse bactérienne) et une plus faible abondance du n -C22 :0 et n -C24 :0.

Le rétène ($mz=234$), molécule issue de l'acide abiétique retrouvée principalement dans les conifères mais aussi des bactéries est présent uniquement dans les unités U1 et U2 de la charbonnière (Annexe 8). L'analyse de la fraction aliphatique révèle quant à elle la présence de n -alcane dans toutes les analyses avec une dominance des chaînes aliphatiques n -C27 à n -C33 à nombre de carbones impair (Annexe 9).

L'analyse GC-MS permet également de caractériser et quantifier les HAP et les CAP oxygénés. En ce qui concerne la quantité de ces composés aromatiques, elle demeure très faible (figure 6).

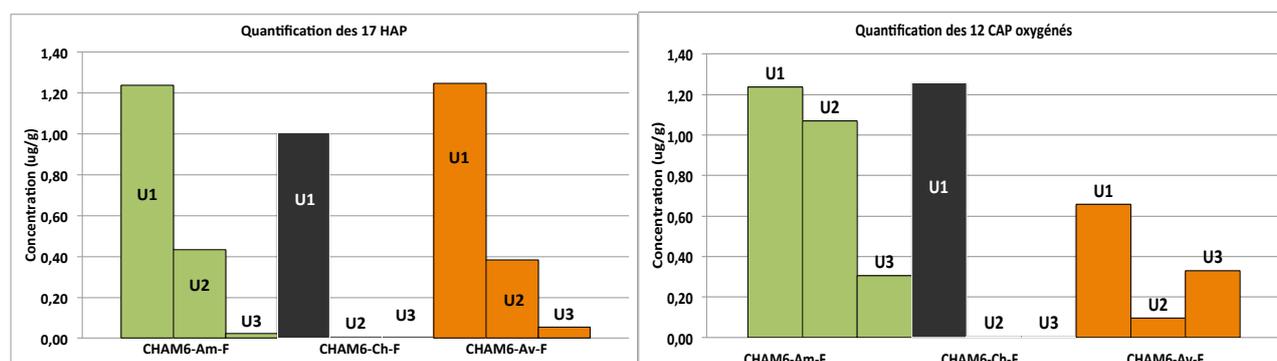


Figure 6 : Graphiques des quantifications des 17 HAP (à gauche) et 12 CAP oxygénés (à droite)

Les unités U1 possèdent la plus grande quantité en HAP, jusqu'à 1,25 µg/g pour l'unité U1 de la fosse aval. Les unités U2 contiennent peu de HAP (jusqu'à 0,43 µg/g pour la fosse amont). Les niveaux U2 et U3 de la charbonnières sont quant à eux très pauvres en HAP (0,02 pour U2 et 0,05 µg/g pour U3). De plus, l'amont et l'aval sont dominés par les HAP lourds. Dans la charbonnière, le phénanthrène domine largement (Annexe 11) et une quantité relativement importante de HAP de poids moléculaire intermédiaire est également remarquée comme le montre le rapport HAP 2-3 cycles/ HAP 4-6 cycles (figure 8 p 12).

Comme pour les HAP, la quantité en CAP oxygénés (O-CAP) (figure 6), est élevée dans les unités U1 puis diminue dans les horizons du dessous (1,24 µg/g pour U1 en amont 1,26 µg/g pour U1 dans la charbonnière et 0,66 µg/g en aval).

La distribution des CAP oxygénés (Annexe 12) ne montre pas de répartition particulière en fonction de la présence ou non de charbon dans les sols mais la quantité de ces composés tend à augmenter avec la profondeur (figure 9).

Des rapports moléculaires diagnostics (figures 7 et 8) peuvent être calculés afin de repérer des tendances liées à la présence de charbon dans les sols ou de trouver la source de HAP (Yunker et al., 2002). Le rapport $C0/(C0+C1)$, C0 étant l'aire du HAP parent et C1 la somme des aires des HAP méthylés correspondant, permet de constater que le sol charbonneux contient plus de HAP

méthylés que les sols témoins en amont ou aval (figure 8). En effet, pour le phénanthrène (Phe) comme pour le pyrène (Pyr), ce rapport est égal à 1 dans tous les échantillons à l'exception du niveau U1 des sols en aval et dans la charbonnière.

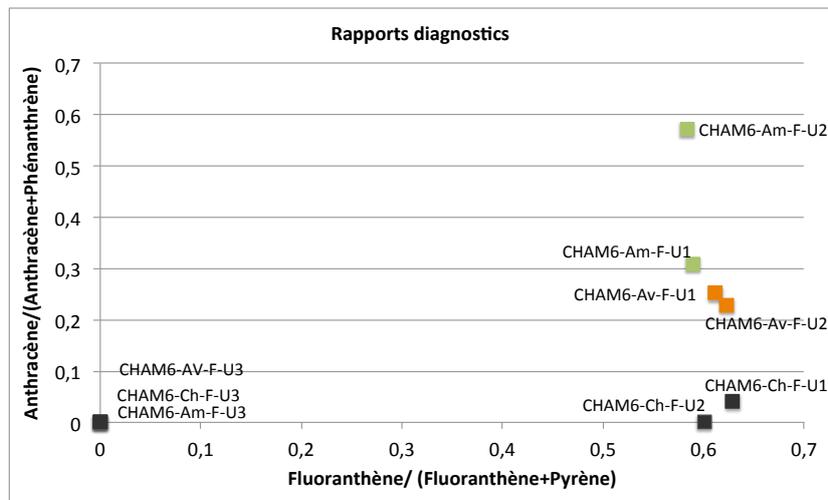


Figure 7 : Rappports diagnostics

Echantillon	Rétène/(Rétène +Phénanthrène)	C0/(C0+C1)ph -énanthrène	C0/(C0+C1) pyrène	HAP 2-3 cycles/ HAP 4-6cycles	$\Sigma O - CAP / (\Sigma O - CAP + \Sigma HAP)$
CHAM6-Am-F-U1	0	1	1	0,25	0,50
CHAM6-Am-F-U2	0	1	1	0,13	0,71
CHAM6-Am-F-U3	0	1	0	0,02	0,93
CHAM6-Ch-F-U1	0,26	0,76	0,87	1,31	0,56
CHAM6-Ch-F-U2	0,06	0,73	0,73	0,88	0,39
CHAM6-Ch-F-U3	0	0	0	0	0,37
CHAM6-Av-F-U1	0	0,70	0,83	0,14	0,35
CHAM6-Av-F-U2	0	1	1	0,19	0,20
CHAM6-Av-F-U3	0	1	0	0,01	0,86

Figure 8 : Tableau de rapports diagnostics caractéristiques

Les rapports moléculaires diagnostics (figure 8) anthracène/(anthracène+phénanthrène) permettent de clairement différencier le sol de la charbonnière qui ne contient pas d'anthracène des sols en amont et en aval où le rapport est compris entre 0,2 et 0,6. Le rapport fluoranthène/(fluoranthène+pyrène) autour de 0,6 ne révèle rien quant à la présence ou l'absence de ces deux composés dans le sol. Le rapport Rétène/(Rétène+Phénanthrène) indique la présence du rétène uniquement dans les échantillons CHAM6-Ch-F-U1 et CHAM6-Ch-F-U2.

IV. Interprétations

1. pH

D'après les résultats obtenus, l'acidité potentielle mais surtout l'acidité réelle des sols ont tendance à augmenter en profondeur. La valeur de pH relativement faible dans tous les horizons de surface pourrait être principalement due à l'activité biologique et aux acides organiques relargués dans

l'unité U1. Cette évolution est logique pour un alocrisol (Massenet, 2012-2016). Toutefois l'augmentation est plus marquée dans les unités profondes de la charbonnière. La pyrolyse de la matière végétale, produit des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ , présents notamment dans les cendres, ce qui augmente la valeur du pH (Hardy et al., 2016) et la présence d'un horizon anthropique dans l'unité U2 a tendance à neutraliser les ions H^+ car le charbon joue un rôle d'éponge et adsorbe ces cations basiques. De l'aluminium, de la silice et du fer peuvent être adsorbés à la surface du charbon grâce aux groupements fonctionnels polaires (Hardy et al., 2016). Toutefois la concentration en calcium est plus importante que celle du potassium car l'affinité du Ca^{2+} pour les groupements carboxyliques est plus importante (et à un niveau moins important pour le Mg^{2+}). Les groupements carboxylates issus de la matière organique ont aussi un plus grand pouvoir complexant pour le calcium. Avec le temps, ils sont progressivement lixiviés ce qui explique l'augmentation de pH en profondeur.

Les résultats peuvent être comparés à ceux de la littérature car selon Hardy et al., (2016), le pH d'un sol acide sous charbonnière ne présente pas d'augmentation très significative (pas plus d'une demie unité). De plus, les variabilités intra-charbonnières remarquées sont importantes ce qui rendent les différences de pH en surface non significatives.

Au vu de la grande variabilité des pH mesurés dans la charbonnière, il est difficile de dire que le niveau charbonneux n'a pas d'impact sur le pH du sol actuel (U1). Les pH faibles des unités U1 de la charbonnière ne semblent pas influencés par la présence de charbon. Il n'existe donc pas ou plus de relation directe entre le matériaux anthropique (produit il y a plus de 150 ans) et le sol actuel (se développant au dessus) mais le charbon présent dans les horizons sus jacents, jouerait peut-être un rôle sur l'acidité en profondeur.

2. CEC et taux de saturation

Les résultats de CEC et du taux de saturation des sols montrent, comme le pH, une grande inhomogénéité au sein de la charbonnière.

En effet, les CEC sont très faibles et ont tendance à diminuer avec la profondeur, sauf de U1 à U2 dans la fosse de la charbonnière. Ce résultat est assez étonnant car d'après Hardy et al., (2016) l'horizon charbonneux devrait jouer directement un rôle sur U1 et augmenter largement la CEC.

Il est généralement inférieur à 20% en surface, ce qui signifie que les sols sont saturés en ions H^+ et Al^{3+} . Deux hypothèses peuvent alors être envisagées. Le charbon n'a aucune influence sur la CEC du sol ou son vieillissement impliquerait une détérioration des groupements fonctionnels réactifs et une lixiviation en profondeur. L'augmentation du pH et du taux de saturation en profondeur appuierait cette seconde hypothèse.

Les sols charbonneux de CHAM6 ne semblent pas ou plus des puits de nutriments en surface comme il aurait pu être suggéré puisque le charbon ayant une grande surface spécifique devrait être capable de retenir les nutriments, or les résultats ne le démontrent pas.

Mais il existe une grande inhomogénéité au sein de la charbonnière et il n'est pas possible de conclure sur lien qu'il pourrait exister entre la CEC et le charbon du sol. Il serait nécessaire de faire un composite, comme proposé pour le pH.

Les faibles valeurs indiquent que les sols sont peu fertiles car les cations nécessaires aux végétaux sont présents en très petite quantité malgré une plus grande saturation en profondeur (résultats en attente pour les sols témoins)

L'échantillonnage sur les fosses représente une moyenne plus ou moins représentative des prélèvements. Mais cette technique montre des limites. Il faut noter qu'il existe une grande variation et une inhomogénéité de pH au sein de la charbonnière puisque les pH eau et KCl de la fosse montrent une augmentation plus marquée que celle des tarières. De plus, les pH de la fosse ne sont pas compris entre le minimum et le maximum de ceux des tarières. La variabilité de résultats est aussi remarquable pour la CEC. Ceci indique que la technique d'échantillonnage ne serait peut être pas la plus adaptée et qu'il serait nécessaire de faire des mélanges composites.

En outre, effectuer des répliques sur les analyses afin de faire des statistiques serait essentiel afin de s'assurer de la répétabilité des résultats. Néanmoins, il serait difficile de choisir les unités à mélanger dans le composite car il n'existe pas de corrélation des unités en profondeur (figure 3), seules U1 et U2 pourraient concorder entre elles.

3. Géochimie organique

Les unités U1 en amont et en aval ont des signatures différentes. Le TIC est dominé par des acides gras, des alcools et des *n*-alcanes à nombre de carbones pair (*n*-C16 et *n*-C18 pour les acides gras, *n*-C22 et *n*-C24 pour les alcools) caractéristiques de la végétation supérieure et des cires cuticulaires des feuilles (Bush et al., 2013). Des molécules aromatiques, issues de la pyrolyse des composés ligneux, cellulosiques ou lipidiques sont présentes à l'état de trace. La distribution des HAP dans ces unités est dominée par les composés de haut poids moléculaire, signature de la pollution de l'air ambiant dans le bassin versant. Les rapports moléculaires diagnostics de l'anthracène et du fluoranthène calculés d'après Yunker et al., (2002) l'attestent ainsi que le rapport HAP 2-3 cycles / HAP 4-6 cycles. Ces rapports permettent de connaître la source des HAP ou de servir de marqueurs pour indiquer la présence de charbon dans le sol. Le rapport de l'anthracène étant supérieur à 0,1, il décrit l'origine des HAP comme étant de la combustion. Celui du fluoranthène, supérieur à 0,5 le confirme également. Ces HAP de hauts poids moléculaires sont produits par les processus de combustion liés au trafic routier, aux industries ou encore au chauffage domestique. (Gabet, 2004) L'unité U1 de la charbonnière est dominée largement par le phénanthrène avec des HAP de poids moléculaire plus léger. Le rapport (C0/C0+C1) montre également que la charbonnière est plus riche en composés méthylés.

Les O-CAP, produits lors des processus de combustion comme les HAP peuvent avoir la même origine à savoir la combustion mais ils peuvent aussi être produits a posteriori par les processus d'oxydation des HAP. C'est pourquoi en surface la quantité de composés oxygénés est plus importante, car ils sont en contact direct avec l'air. Un enrichissement relatif en O-CAP en profondeur est remarqué. Ils sont peut-être la marque d'une altération plus poussée des CAP et le signe d'un vieillissement.

Toutes les unités U2 sont semblables aux descriptions ci-dessus, respectivement aux unités U1 amont, aval et dans la charbonnière. La quantité de CAP dans ce niveau étant tout de même plus faible.

Les unités U3 sont presque exemptes de tous composés aromatiques. Un lessivage affecte cependant plus les O-CAP que les HAP. En effet, les HAP, du fait de leur hydrophobie, sont retenus dans les horizons superficiels plus organiques. La texture sableuse permet peut être également d'expliquer cette observation. Le sable ne permet de retenir ni les éléments nutritifs ni les composés polluants. Ils seraient potentiellement lessivés.

La quantification des CAP de toutes les unités révèle une très faible quantité de ces molécules dans les sols. La plus forte quantité en HAP dans les unités U1 pourrait principalement venir de l'environnement et de la pollution atmosphérique diffuse du bassin versant, en contact direct avec l'horizon de surface du sol. Les transferts verticaux de CAP apparaissent très limités puisque la concentration des HAP est divisée par 2 ou 3 de l'unité U1 à U2 et est proche de 0 dans les U3. Par contre, la concentration en O-CAP décroît moins rapidement suggérant soit un transfert de ces composés plus solubles soit une oxydation des HAP dans les niveaux plus profonds en lien avec leur caractère plus ancien ou encore un couplage de ces deux processus. Il est difficile de mettre en évidence des transferts amont-aval en relation avec la pente mais les rapports de CAP montrent une légère influence de la charbonnière sur U1 en aval (figure 8) qui mériterait d'être confirmée par l'étude d'autres charbonnières.

Les faibles quantités sont peut-être dues à la nature du solvant utilisé pour l'extraction. Le charbon peut peut-être avoir un effet sur la sorption des molécules organiques ciblées ici, devenant alors difficilement extractibles. Il serait peut-être nécessaire de tester d'autres solvants car Wang et al., (2002) ont montré que ce paramètre pouvait faire varier le rendement d'extraction.

Le rétène peut être utilisé comme marqueur de la présence de charbon dans les sols. En effet, ce HAP, issu de l'acide abiétique est produit lors de pyrolyse (entre 200 et 300°C) de conifères, d'algues, de bactéries ou de bryophytes (Wen et al., 2000 ; Romero-Sarmiento et al., 2010). L'essence utilisée sur le site de prélèvement étant du hêtre, sa présence est donc peut être due à la pyrolyse de bactéries. C'est pourquoi il est retrouvé uniquement dans les échantillons de la charbonnière et n'est pas présent en amont ni en aval.

V. Conclusion

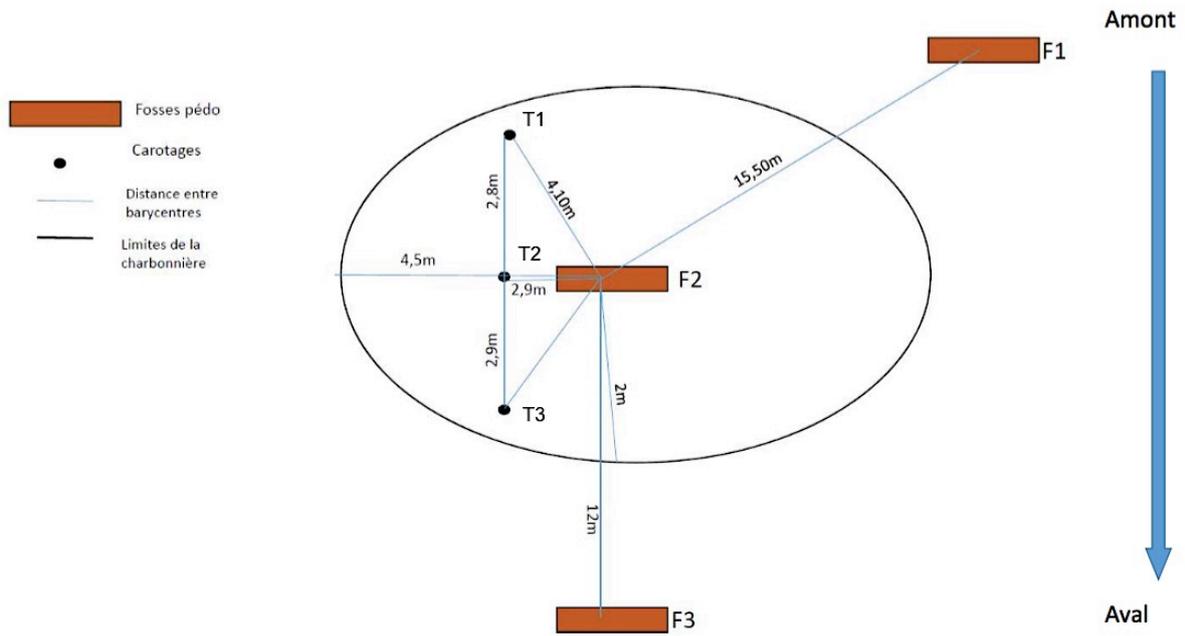
Les résultats des analyses pédologiques ont montré que le pH avait tendance à augmenter en profondeur, contrairement à la CEC. Ces résultats peuvent paraître surprenant car le charbon devrait agir comme une éponge et capter les cations basiques. Le vieillissement du charbon est peut être la cause de ces observations car le groupements fonctionnels ne permettraient plus de retenir les nutriments et ils seraient ainsi lixiviés. Le charbon n'est donc pas dans le cas présent une source ou un puit de nutriments. Toutefois, des analyses en attente permettraient de le confirmer. En ce qui concerne la géochimie organique, des traceurs comme le rétène (marqueur de pyrolyse), la distribution des HAP (dominance du phénanthrène dans le niveau charbonneux) ou des rapports diagnostics ($C0/(C0+C1)$ phénanthrène, HAP 2-3 cycles/ HAP 4-6cycles, $\sum O - CAP / (\sum O - CAP + \sum HAP)$, anthracène/(anthracène+phénanthrène)) peuvent être utilisés comme marqueurs de la présence de charbon dans les sols. Une faible contamination en CAP (HAP et O-CAP) ne permet pas de dire qu'il y a pollution par ces composés mais sont utilisés dans cette étude comme marqueurs. Un transfert en profondeur des O-CAP plus que des HAP est constaté du à une polarité plus importante de ces composés ou à un vieillissement en profondeur.

Des limites d'échantillonnage sont toutefois à noter car une grande hétérogénéité des résultats dans la charbonnière demanderait de former des composites. De plus, des répliques seraient intéressants à réaliser afin d'avoir des données plus significatives. Les résultats obtenus doivent être également comparés à ceux de CHAM1 (en attente) de façon à s'assurer de la reproductibilité.

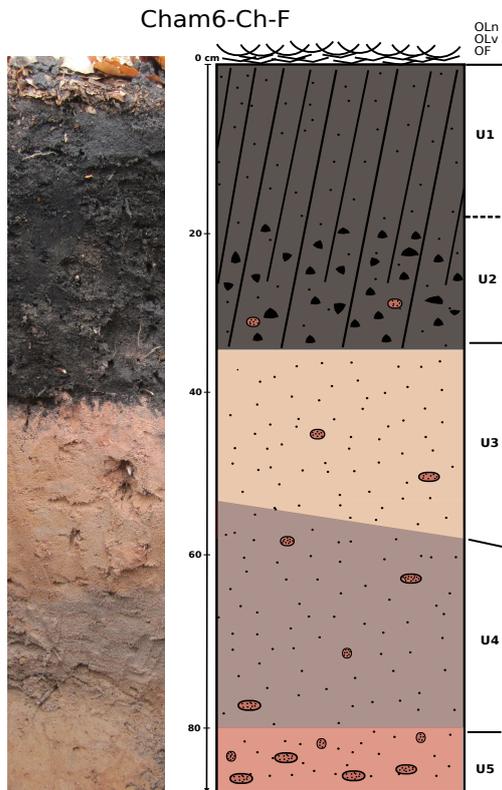
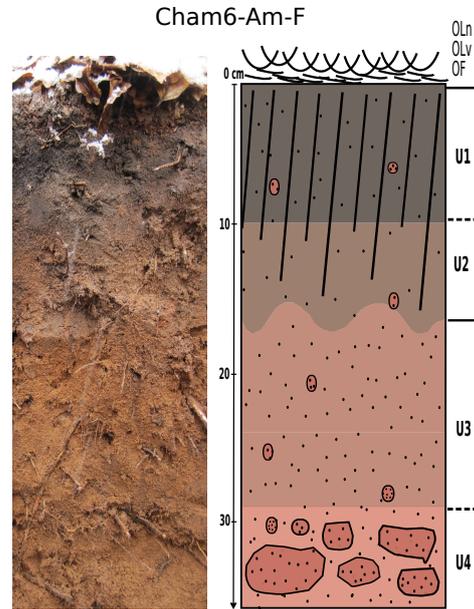
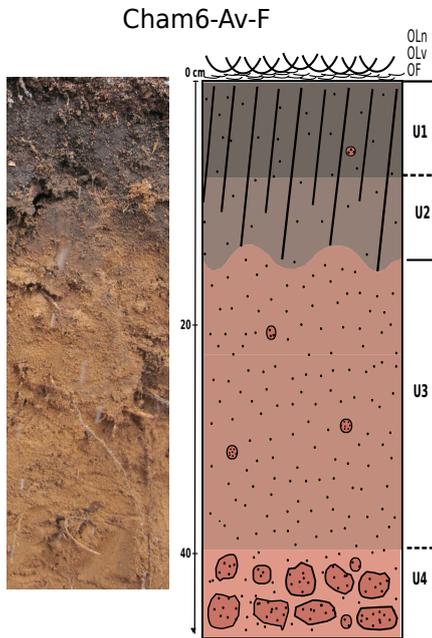
VI. Bibliographie

- Baize D, Girard M-C, coordinateurs (2008)** Présentation des grands ensembles de références (GER) in *Référentiel pédologique*. Versailles. Editions Quae. Savoir faire. 405
- Borchard N, Ladd B, Eschemann S, Hegenberg D, Möselers B. M, Amelung W (2014)** Black carbon and soil properties at historical charcoal production sites in Germany. *Geoderma*. 232-234, 236-242
- BRGM**. [en ligne]. Disponible sur : <http://infoterre.brgm.fr> [consulté le 22 avril 2018].
- Bush R, A. McInerney (2013)** Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 117, 161-179
- Carrari E, Ampoorter E, Verheyen K, Coppi A, Selvi F (2016)** Former charcoal kiln platforms as microhabitats affecting understorey vegetation in Mediterranean forests. *Applied Vegetation Science*. 19, 486-497
- Criscuoli I, (2016)** Stabilité du charbon végétal (biochar) dans le sol et impact sur la productivité et les cycles des nutriments des prairies alpines. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 99
- Dufey J, Hardy B, Cornelis J-T (2105)** Impact of ancient charcoal kilns on chemical properties of several forest soils after 2 centuries. *Geophysical Research Abstracts*. 16
- Dutta T, Know E, Bhattacharya S.S, Jeon B.H, Deep A, Uchimiya M, Kim K-H (2017)** Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review. *Global Change Biology Bioenergy*. 9, 990-1004
- Gabert S (2004)** Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. 186 p
- GisSol (1974)** Esquisse pédologique du département de la Moselle. *Etude 1417*
- Gómez-Luna BE, Cruz Rivera-Mosqueda Ma, Dendooven L, Vázquez-Marrufo G, Olalde-Portugal V (2008)** Charcoal production at kiln sites affects C and N dynamics and associated soil microorganisms in Quercus spp. temperate forests of central Mexico. *Applied Soil Ecology*. 41, 50-58
- Hardy B, Cornélis J-T, Houben D, Lambert R, Dufey J.E (2016)** The effect of pre-industrial charcoal kilns on chemical properties of forest soil of Wallonia, Belgium. *European Journal of Soil Science*. 67, 206-216
- Hardy B, Leifeld J, Knicker H, Dufey J.E, Deforce K, Cornélis J-T (2017)** Long term change in chemical properties of preindustrial charcoal particles aged in forest and agricultural temperate soil. *Organic Geochemistry*. 107, 33-45
- Massenet J-Y (2012-2016)**. [en ligne]. Disponible sur : <http://jymassenet-foret.fr/cours/pedologie/Typologie%20des%20sols.pdf> [consulté le 17 mai 2018].
- Rees-Owen R.L, Gill F.L, Newton R.J, Ivanović R.F, Francis J.R, Riding J.B, Vane C.H, Lopes dos Santos R.A (2018)** The last forests on Antarctica: Reconstructing flora and temperature from the Neogene Sirius Group, Transantarctic Mountains. *Organic Geochemistry*. 118, 4-14
- Ré-Poppi N, Santiago-Silva M (2002)** Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methoxylated Phenols in Wook Smoke Emitted During Production of Charcoal. *Chromatographia*. 55, 475-481
- Romero-Sarmiento M-F, Riboulleau A, Vecoli M, Versteegh G (2010)** Occurrence of retene in upper Silurian-lower Devonian sediments from North Africa : Origin and implications. *Organic Geochemistry*. 41, 302-306
- Taurinya A (1987)** [en ligne]. Disponible sur : <http://jeantosti.com> [consulté le 17 mai 2018].
- Wang C, Wang Y, Herath H.M.S.K (2017)** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*. 114, 1-11
- Wen Z, Ruiyong W, Radke M, Qingyu W, Guoying S, Zhili L (2000)** Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry*. 31, 757-762
- Yunker M, Macdonald R, Vingarzan R, Mitchell R, Goyette D, Sylvestre S (2002)** PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. 33, 489-515

Annexe I : Schéma du prélèvement dans la charbonnière CHAM6



Profils de sols des fosses autour et dans la charbonnière Cham6

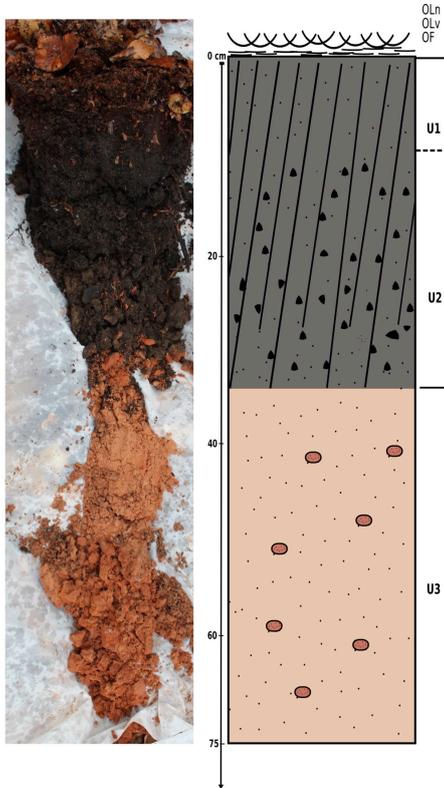


Légende

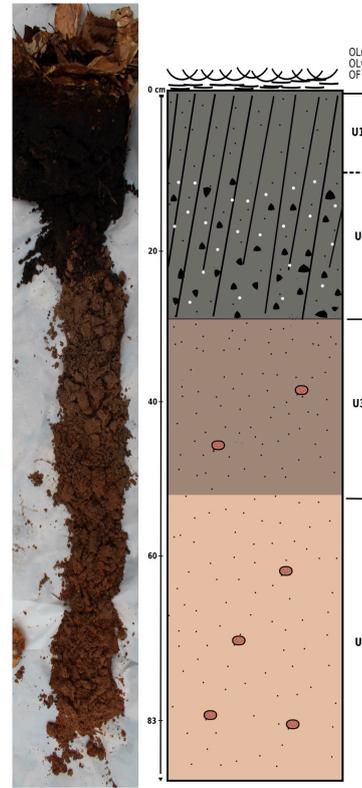
-  Litière de feuilles
-  Matière organique
-  Morceaux de charbon centimétriques
-  Texture sableuse
-  Éléments grossiers centimétriques de grès vosgien
-  Blocs de grès vosgien

Profils de sols à la tarière dans la charbonnière Cham6

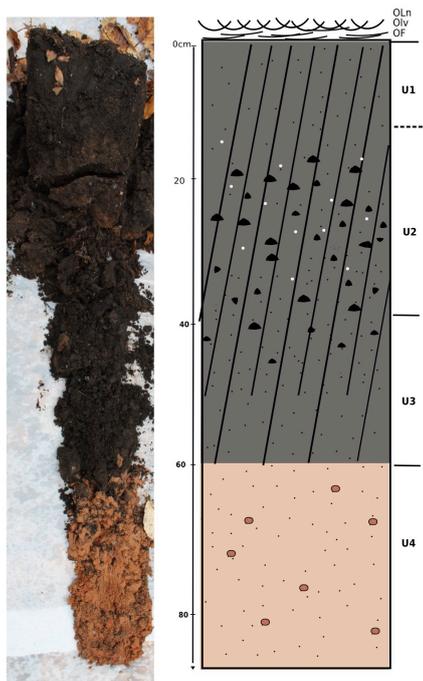
Cham6-Ch-T1



Cham6-Ch-T2



Cham6-Ch-T3



Légende

-  Litière de feuilles
-  Matière organique
-  Morceaux de charbon centimétriques
-  Texture sableuse + quartz lavés
-  Éléments grossiers centimétriques de grès vosgien

Annexe IV : Traitement des résultats d'analyses

Les séries de graphiques présentées ci-dessous concerneront les analyses réalisées :

- dans la charbonnière :

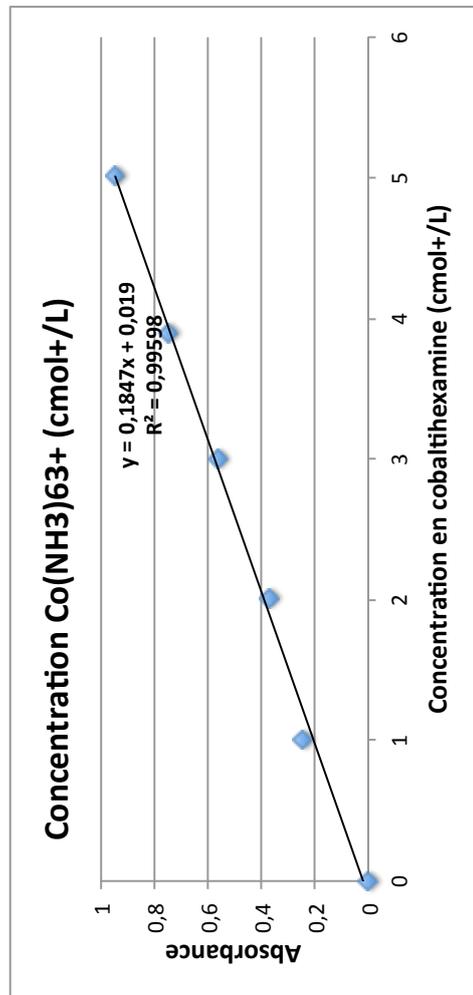
- Ch-F qui représente une donnée unique issue d'un seul échantillon, détaillée en 4 unités.
- Ch-T : une moyenne de T1, T2 et T3, encadrée par les valeurs minimum et maximum

-Hors charbonnière :

- Am-F et Av-F qui sont également des données uniques, issues d'un seul échantillon et détaillées en 4 unités.

Annexe IV bis : Données obtenues pour les mesures de CEC

% Cobalthexamine étalon	DO à 475 nm	DO à 380 nm	Concentration en cobalthexamine (cmol+/L)
0	0,000	0,001	0
20	0,243	x	1,002
40	0,374	x	2,004
60	0,561	x	3
80	0,749	x	3,9
100	0,942	0,228	5,01



Nom de l'échantillon	Cham6-Am-F U1	Cham6-Am-F U2	Cham6-Ch-F U1	Cham6-Ch-F U2	Cham6-Ch-F U3	Cham6-Ch-F U4	Cham6-Av-F U1	Cham6-Av-F U2	Cham6-Ch-T1 U1	Cham6-Ch-T1 U2	Cham6-Ch-T2 U1	Cham6-Ch-T2 U2	Cham6-Ch-T3 U1	Cham6-Ch-T3 U2
masse d'échantillon (kg)	0,01	0,01	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Volume de cobalthexamine ajouté (L)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
DO 475 nm	0,739	0,821	0,781	0,781	0,876	0,881	0,640	0,776	0,840	0,844	0,816	0,899	0,730	0,830
X1 = Moyenne DO 475 nm	0,737	0,817	0,784	0,780	0,878	0,981	0,645	0,778	0,809	0,847	0,809	0,840	0,803	0,831
DO 380 nm	0,131	0,814	0,782	0,780	0,882	0,916	0,644	0,772	0,760	0,848	0,810	0,859	0,726	0,838
X2 = Moyenne DO 380 nm	0,123	0,247	0,107	0,100	0,150	0,134	0,102	0,150	0,211	0,254	0,120	0,125	0,164	0,262
R2=0,2	0,122	0,160	0,120	0,115	0,174	0,254	0,108	0,228	0,213	0,194	0,212	0,114	0,098	0,122
X2 = Moyenne DO 380 solution 100%	0,125	0,181	0,111	0,189	0,127	0,171	0,128	0,200	0,200	0,150	0,200	0,117	0,236	0,223
DO corrigée	0,139	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Concentration cobalthexamine (cmol+/L)	0,748	0,817	0,798	0,780	0,901	0,926	0,649	0,773	0,789	0,821	0,821	0,878	0,756	0,833
CEC (cmol+/kg)	3,949	4,322	4,219	4,118	4,773	4,913	3,412	4,080	4,171	4,483	4,343	4,650	3,993	4,405
	2,65	1,72	3,96	4,46	0,59	0,24	3,99	2,33	4,19	2,63	3,33	1,80	5,09	3,03

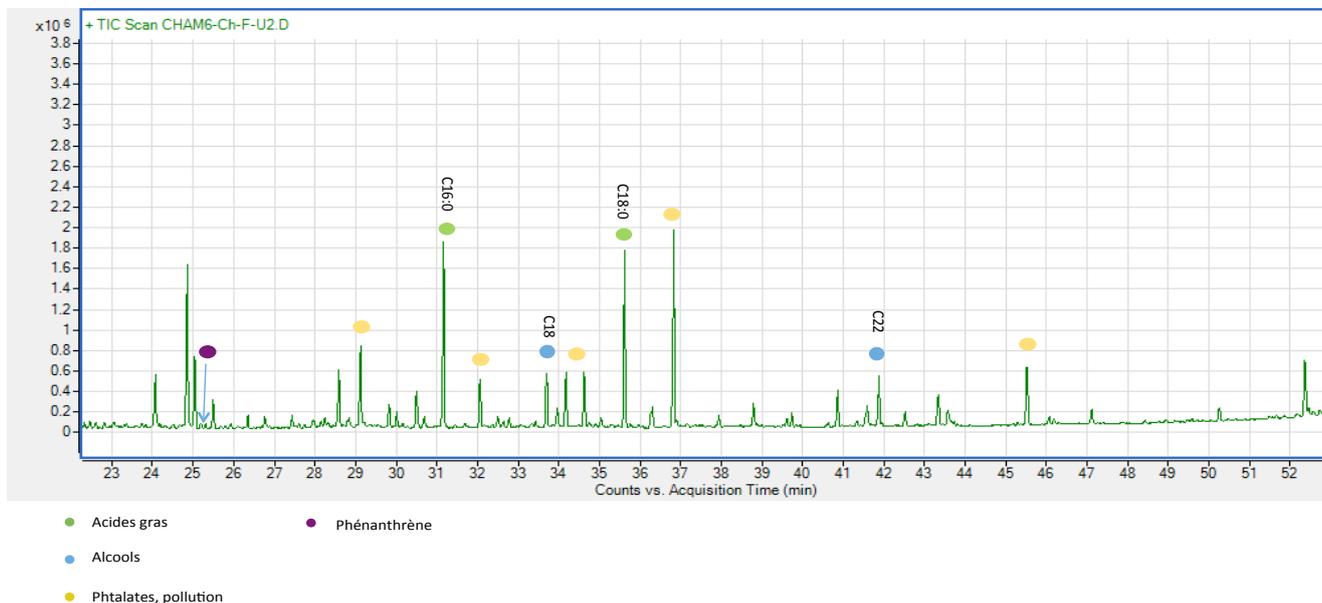
Annexe V : Données obtenues pour les mesures ICP, taux de saturation et pH

Echantillon	Ca (mg/L) < 50µg/L	K (mg/L) < 20µg/L	Mg (mg/L) < 20µg/L	Na (mg/L) < 50µg/L	Volume de cobalthexamine (L)	Masse (kg)	Ca (cmol+/kg)	K (cmol+/kg)	Mg (cmol+/kg)	Na (cmol+/kg)	CEC (cmol+/kg)	S (cmol+/kg)	V(%)=S/CEC * 100
blanc													
CHAM6-Ch-F-U1	15,4	6,0	1,7	2,2	0,025	0,005	0,384	0,003	0,007	0,005	3,96	0,40	10
CHAM6-Ch-F-U2	79,6	2,0	1,0	4,3	0,025	0,005	1,987	0,002	0,004	0,009	4,46	2,00	45
CHAM6-Ch-F-U3	39,7	1,6	1,1	1,3	0,025	0,010	0,496	0,001	0,002	0,001	0,59	0,50	85
CHAM6-Ch-F-U4	44,3	1,5	1,4	1,5	0,025	0,010	0,552	0,008	0,003	0,002	0,24	0,57	235
CHAM6-Ch-T1-U1	21,4	13,1	2,7	2,7	0,025	0,005	0,534	0,004	0,011	0,006	4,19	0,55	13
CHAM6-Ch-T1-U2	4,0	2,7	0,5	0,8	0,025	0,005	0,099	0,007	0,002	0,002	2,63	0,11	4
CHAM6-Ch-T2-U1	14,4	5,2	1,1	2,4	0,025	0,005	0,359	0,002	0,005	0,005	3,33	0,37	11
CHAM6-Ch-T2-U2	4,1	1,7	0,4	1,2	0,025	0,005	0,103	0,021	0,002	0,003	1,80	0,13	7
CHAM6-Ch-T3-U1	32,9	16,7	5,5	4,7	0,025	0,005	0,821	0,002	0,023	0,010	5,09	0,86	17
CHAM6-Ch-T3-U2	5,7	1,9	0,4	1,6	0,025	0,005	0,142	0,027	0,002	0,003	3,03	0,17	6
CHAM6-Am-F-U1	10,7	20,9	5,6	1,3	0,025	0,010	0,134	0,005	0,011	0,001	2,65	0,15	6
CHAM6-Am-F-U2	0,9	7,0	0,8	0,4	0,025	0,010	0,012	0,014	0,002	0,000	1,72	0,03	2
CHAM6-Av-F-U1	42,9	21,2	6,9	2,0	0,025	0,010	0,535	0,004	0,014	0,002	3,99	0,56	14
CHAM6-Av-F-U2	4,0	7,0	1,7	0,7	0,025	0,010	0,050	0,004	0,003	0,001	2,33	0,06	3
blanc													

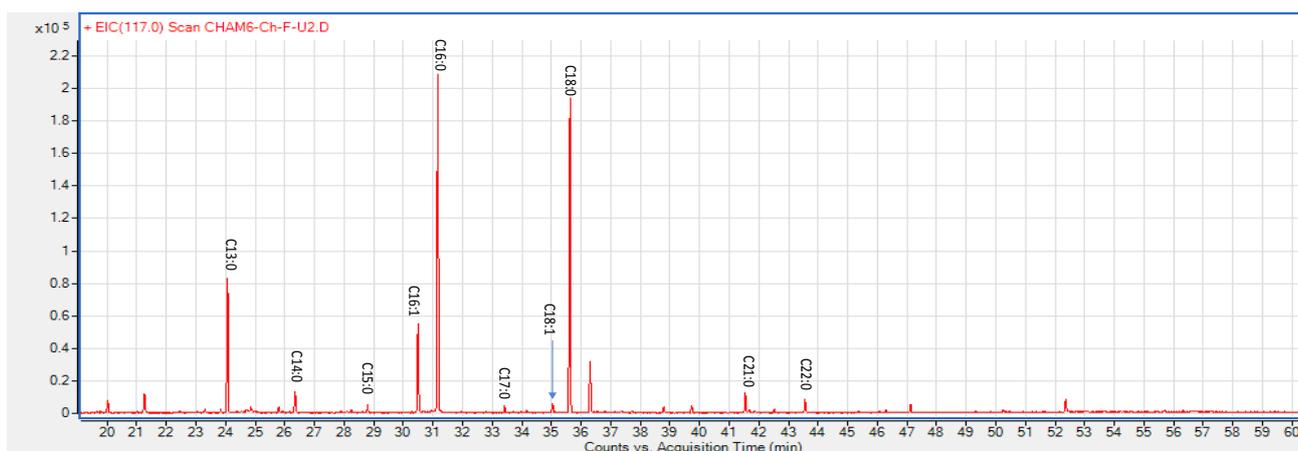
Nom de l'échantillon	Cham6-Am-F-U1	Cham6-Am-F-U2	Cham6-Am-F-U3	Cham6-Am-F-U4	Cham6-Ch-F-U1	Cham6-Ch-F-U2	Cham6-Ch-F-U3	Cham6-Ch-F-U4	Cham6-Ch-F-U1	Cham6-Ch-F-U2	Cham6-Ch-F-U3	Cham6-Ch-F-U4	Cham6-Av-F-U1	Cham6-Av-F-U2	Cham6-Av-F-U3
pHeau	3,41	3,65	3,8	3,93	3,6	4,24	4,82	4,67	4,24	4,24	4,82	4,67	3,64	3,33	3,68
pHKCl	3,1	3,78	4,11	4,22	3,14	4,04	4,44	4,48	4,04	4,04	4,44	4,48	3,02	3,4	4,17
Nom de l'échantillon	Cham6-Ch-T1-U1	Cham6-Ch-T1-U2	Cham6-Ch-T1-U3	Cham6-Ch-T2-U1	Cham6-Ch-T2-U2	Cham6-Ch-T2-U3	Cham6-Ch-T2-U4	Cham6-Ch-T3-U1	Cham6-Ch-T3-U2	Cham6-Ch-T3-U3	Cham6-Ch-T3-U4	Cham6-Ch-T3-U1	Cham6-Ch-T3-U2	Cham6-Ch-T3-U3	Cham6-Ch-T3-U4
pHeau	3,3	3,35	3,97	3,49	3,48	4,28	4,14	3,56	4,28	4,14	4,22	3,56	3,53	4,79	4,74
pHKCl	2,61	3,2	3,76	2,91	3,19	3,88	4,22	3,18	3,88	4,22	4,22	3,18	3,49	4,2	4,18

Annexe VI : Chromatogrammes typiques de la fraction aromatique et polaire du sol dans la charbonnière CHAM6

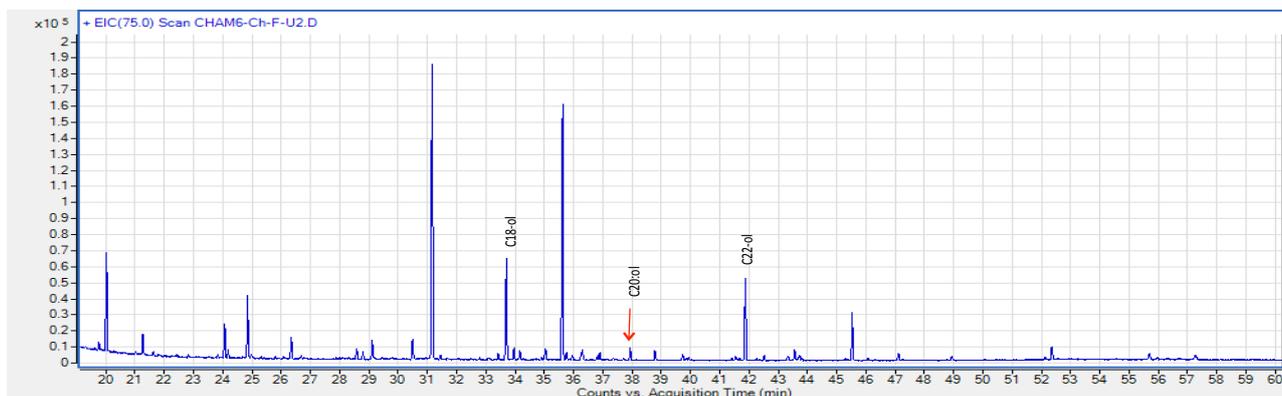
Total Ion Chromatogram CHAM6-Ch-F-U2



Chromatogramme de masse m/z = 117 (acides gras) CHAM6-Ch-F-U2

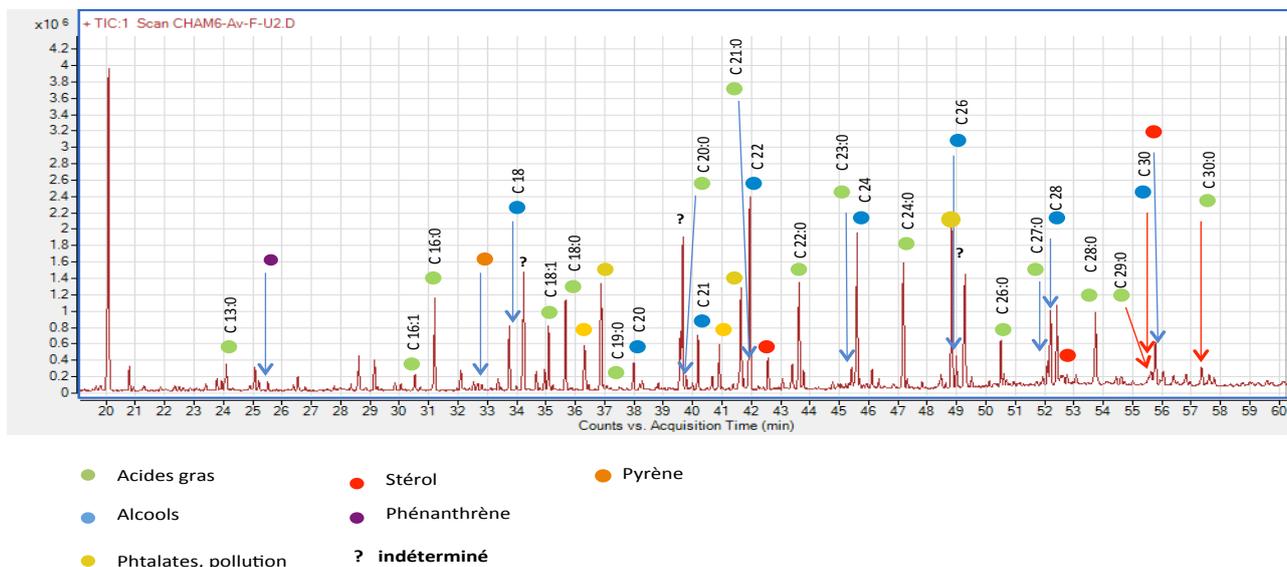


Chromatogramme de masse m/z = 75 (alcools gras) CHAM6-Ch-F-U2

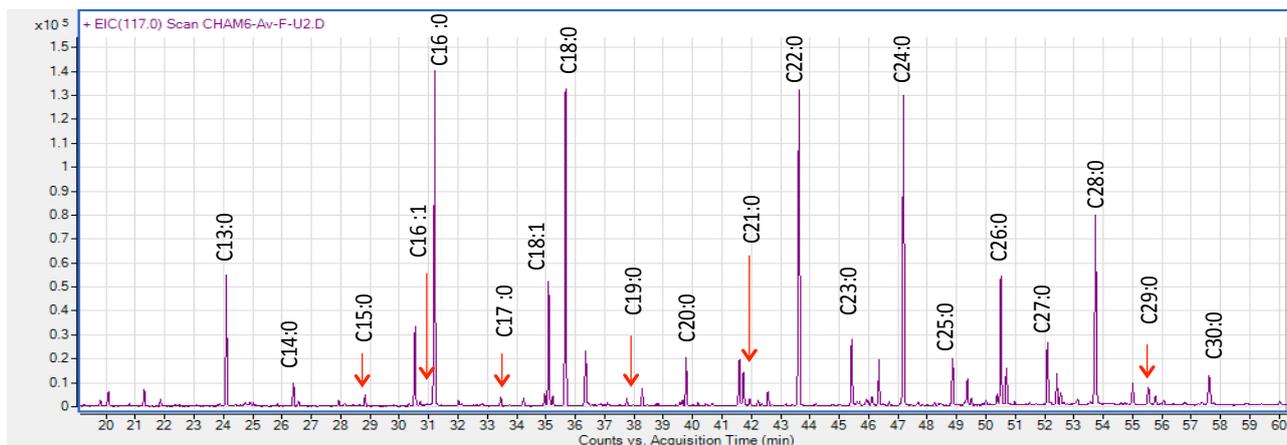


Annexe VII : Chromatogrammes typiques de la fraction aromatique et polaire du sol en amont ou en aval de la charbonnière CHAM6

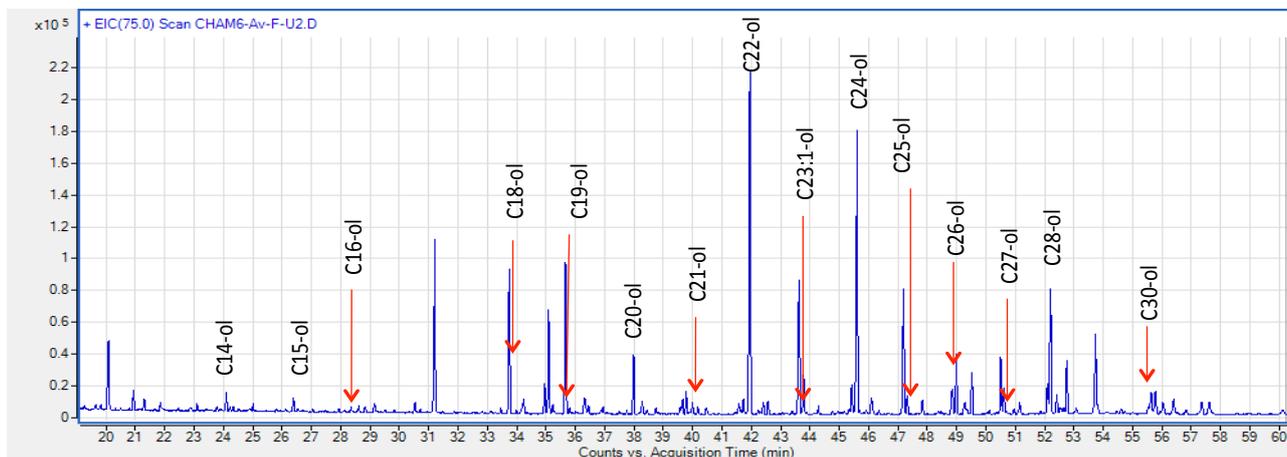
Total Ion Chromatogram CHAM6-Av-F-U2



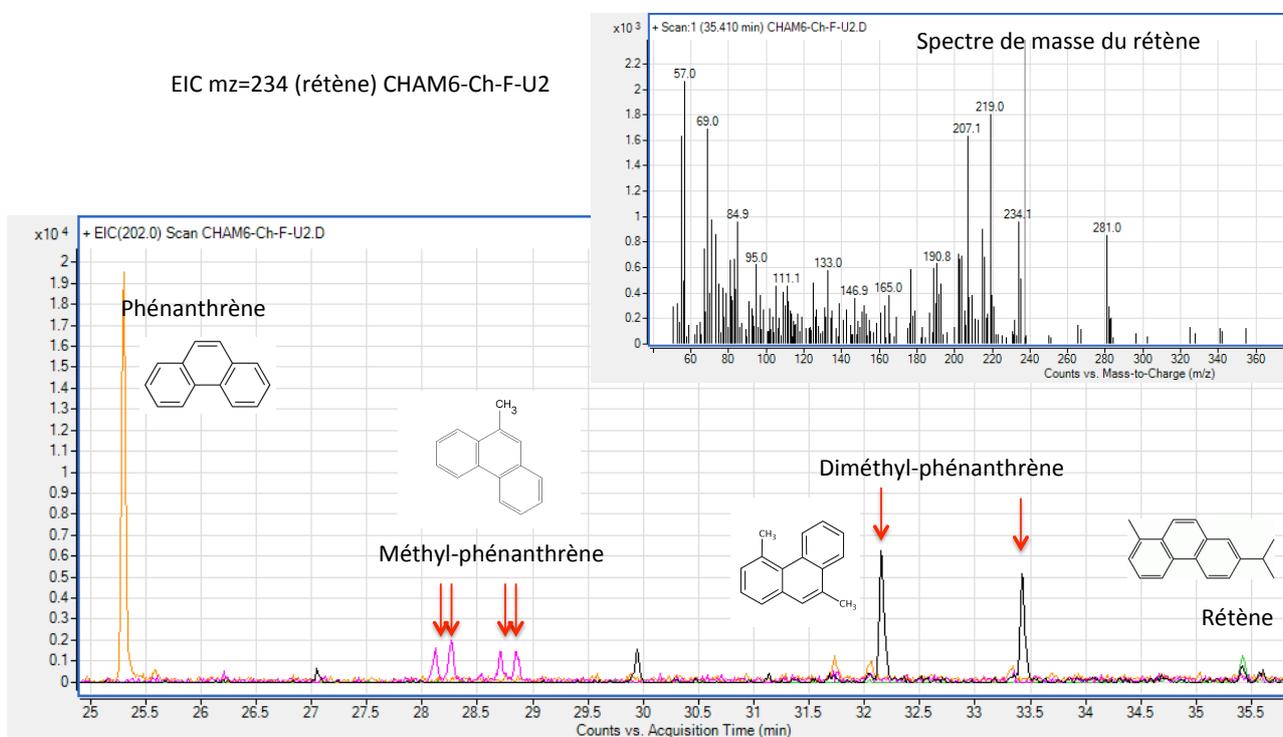
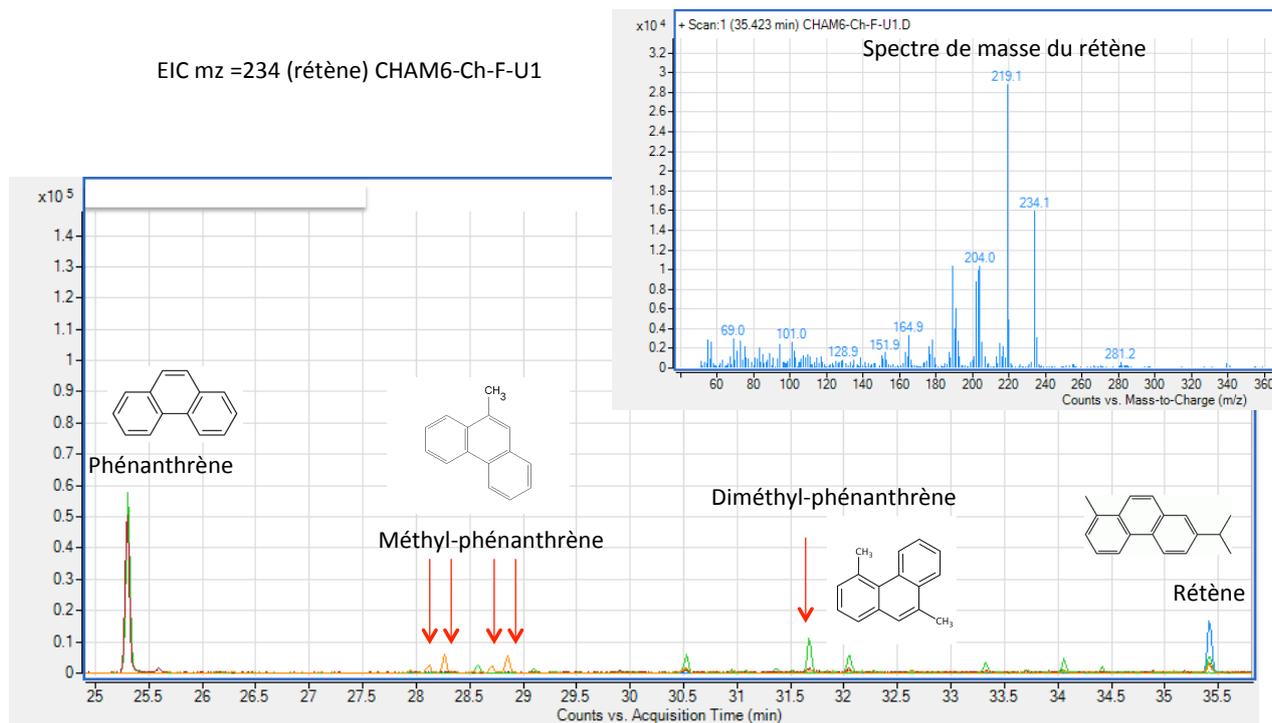
Chromatogramme de masse m/z=117 (acides gras) CHAM6-Av-F-U2



Chromatogramme de masse m/z=75 (alcools gras) CHAM6-Av-F-U2

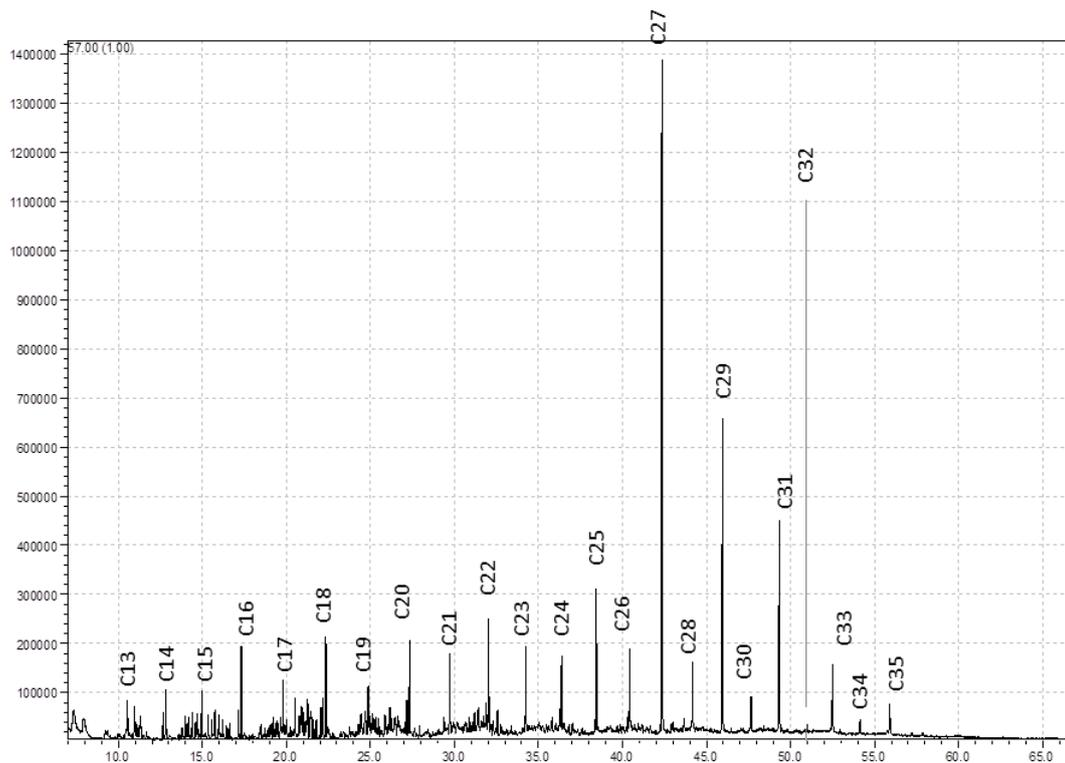


Annexe VIII : Chromatogrammes typiques et spectres de masse du rétène dans le sol de la charbonnière CHAM6

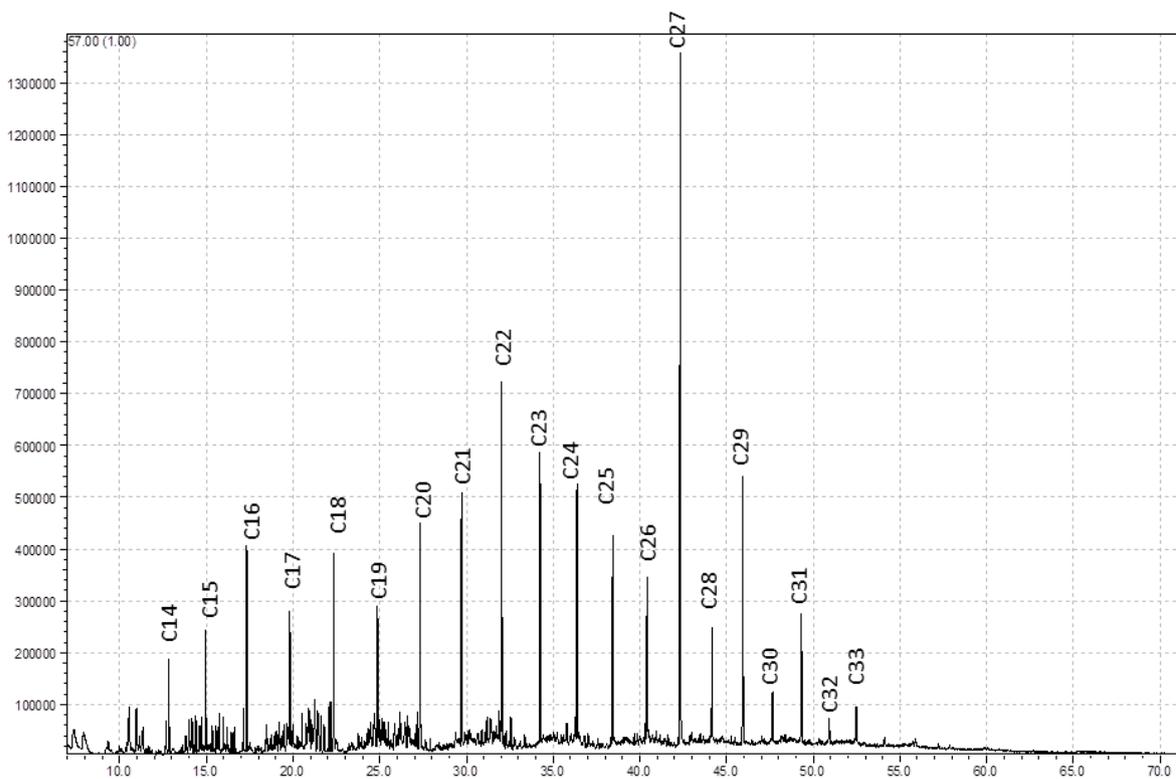


Annexe IX : Chromatogrammes typiques de la fraction aliphatique (n-alcane) et du sol en amont ou en aval de la charbonnière CHAM6

Chromatogramme de masse $mz=57$ (n-alcane) CHAM6-Am-F-U2



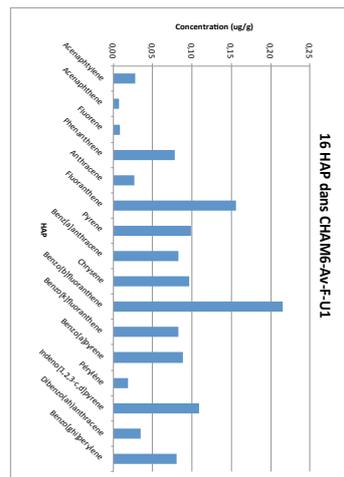
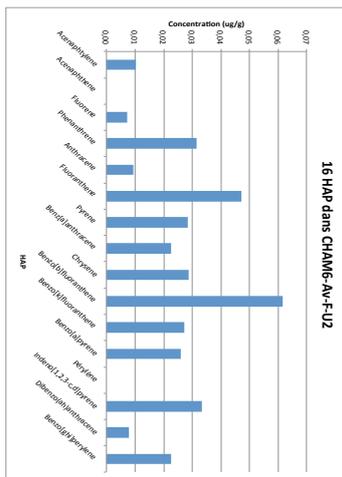
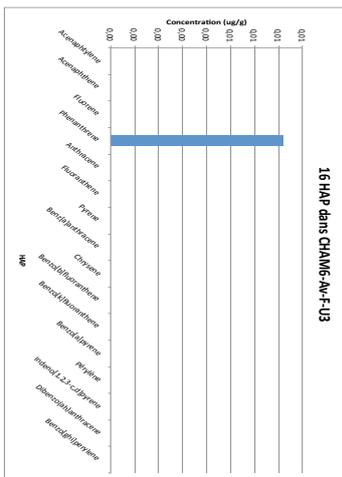
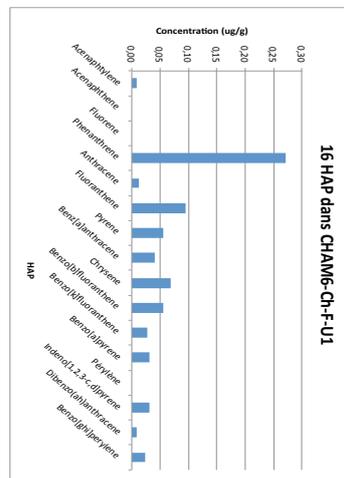
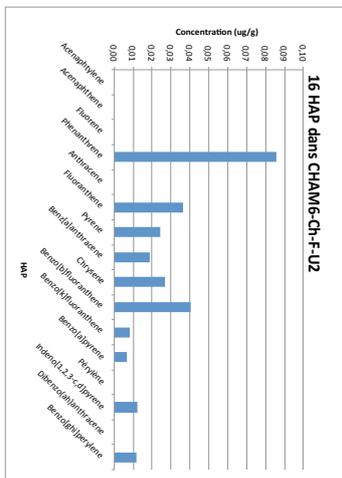
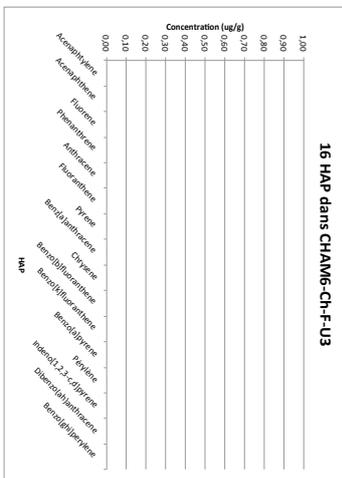
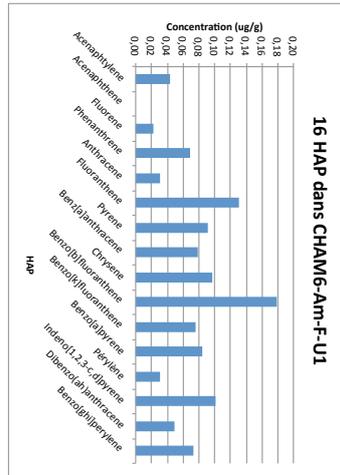
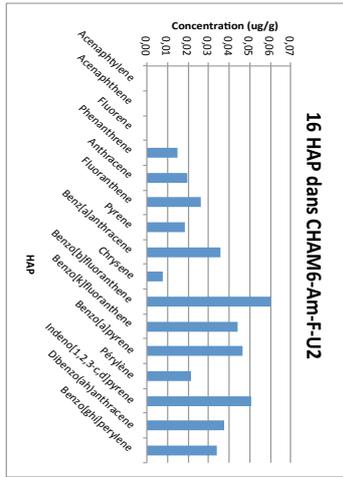
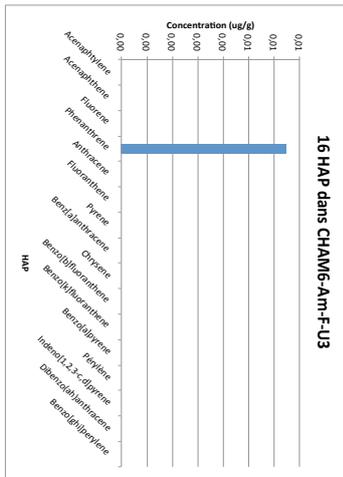
Chromatogramme de masse $mz=57$ (n-alcane) CHAM6-Ch-F-U1



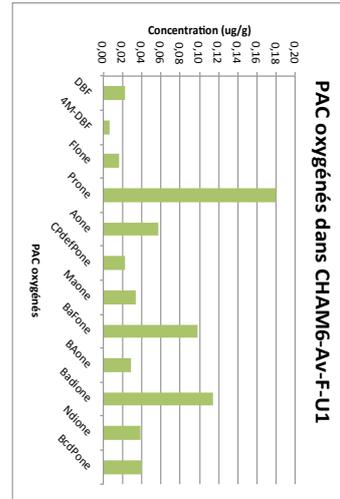
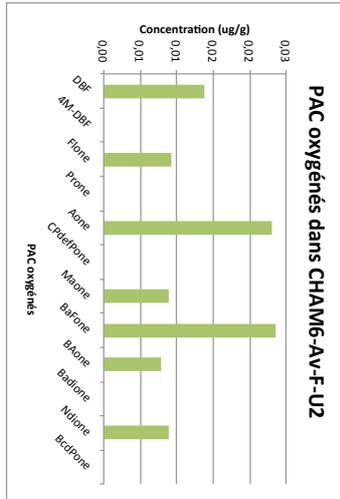
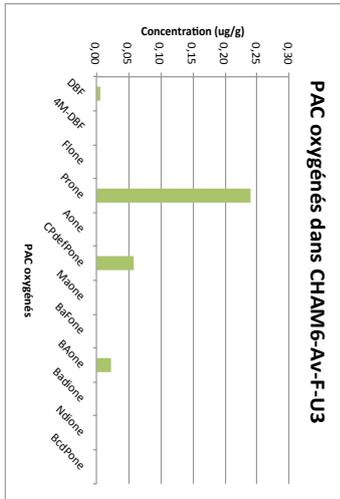
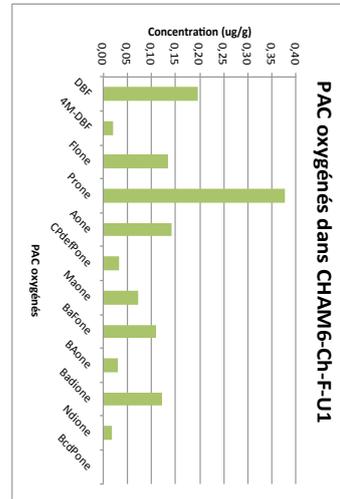
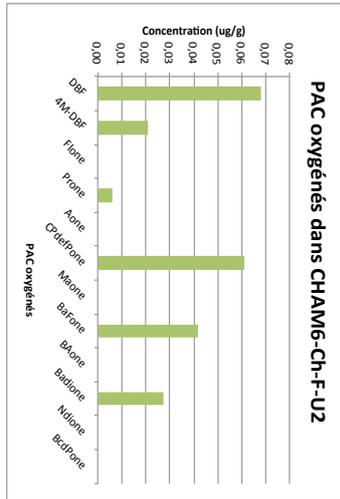
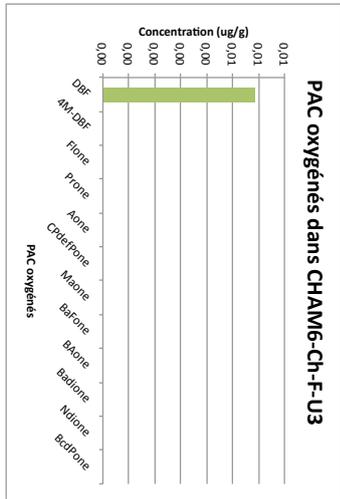
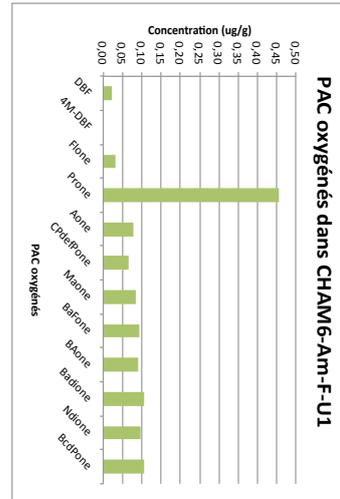
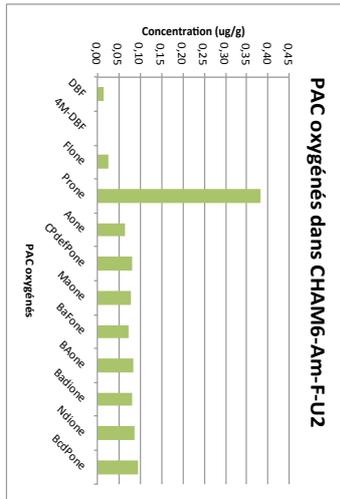
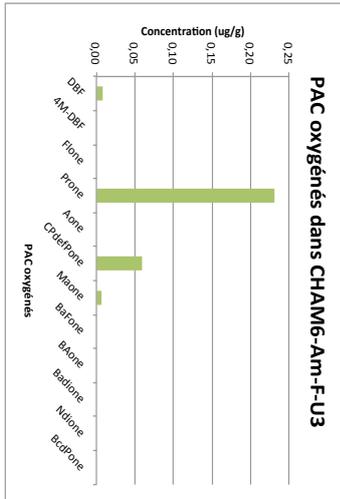
Annexe X : Quantification des HAP et CAP oxygénés des échantillons prélevés

HAP (µg/g)	Abréviation	CHAM6-Am-F-U1	CHAM6-Am-F-U2	CHAM6-Am-F-U3	CHAM6-Ch-F-U1	CHAM6-Ch-F-U2	CHAM6-Ch-F-U3	CHAM6-Av-F-U1	CHAM6-Av-F-U2	CHAM6-Av-F-U3
Masse extraite (g)		2,00	2,04	2,01	2,01	2,02	2,07834	2,05	2,16681	2,02
Vol extrait (mL)		5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5	5,00	5	5,00
Vol extrait pour injection (µL)		1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000	1000,00	1000	1000,00
Vol vial (µL)		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	100,00	100	100,00
Dilution		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1	1,00	1	1,00
		CHAM6-Am-F-U1	CHAM6-Am-F-U2	CHAM6-Am-F-U3	CHAM6-Ch-F-U1	CHAM6-Ch-F-U2	CHAM6-Ch-F-U3	CHAM6-Av-F-U1	CHAM6-Av-F-U2	CHAM6-Av-F-U3
HAP (µg/g)	Abréviation	CHAM6-Am-F-U1	CHAM6-Am-F-U2	CHAM6-Am-F-U3	CHAM6-Ch-F-U1	CHAM6-Ch-F-U2	CHAM6-Ch-F-U3	CHAM6-Av-F-U1	CHAM6-Av-F-U2	CHAM6-Av-F-U3
Acenaphthylene	Acy	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
Acenaphthene	Ace	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluorene	Flu	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Phenanthrene	Phe	0,07	0,01	0,01	0,27	0,09	0,00	0,08	0,03	0,01
Anthracene	Ant	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
Fluoranthene	Flt	0,13	0,03	0,00	0,09	0,04	0,00	0,16	0,05	0,00
Pyrene	Pyr	0,09	0,02	0,00	0,06	0,02	0,00	0,10	0,03	0,00
Benz[a]anthracene	BaA	0,08	0,04	0,00	0,04	0,02	0,00	0,08	0,02	0,00
Chrysene	Ch	0,10	0,01	0,00	0,07	0,03	0,00	0,10	0,03	0,00
Benz[b]fluoranthene	BbF	0,18	0,06	0,00	0,05	0,04	0,00	0,22	0,06	0,00
Benz[k]fluoranthene	BkF	0,08	0,04	0,00	0,03	0,01	0,00	0,08	0,03	0,00
Benz[a]pyrene	BaP	0,08	0,05	0,00	0,03	0,01	0,00	0,09	0,03	0,00
Pérylene	Pe	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	IP	0,10	0,05	0,00	0,03	0,01	0,00	0,11	0,03	0,00
Dibenz[ah]anthracene	DahA	0,05	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00
Benz[ghi]perylene	Bghi	0,07	0,03	0,00	0,02	0,01	0,00	0,08	0,02	0,00
PAC Oxy (µg/g)										
Dibenzofuran	DBF	0,02	0,02	0,01	0,20	0,07	0,01	0,02	0,01	0,01
4-méthyl-dibenzofurane	4M-DBF	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
9H-fluorenone	Flone	0,03	0,03	0,00	0,14	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
Perinaphtenone	Prone	0,46	0,38	0,23	0,38	0,01	0,00	0,18	0,00	0,24
Anthraquinone	Aone	0,08	0,06	0,00	0,14	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00
Cyclopenta(cef)phenanthrone	CPdefPone	0,06	0,08	0,06	0,03	0,06	0,00	0,02	0,00	0,06
Méthylanthracene-9,10-dione	Maone	0,09	0,08	0,01	0,07	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
Benzofluorenone	BaFone	0,09	0,07	0,00	0,11	0,04	0,00	0,10	0,02	0,00
Benzanthrone	Baone	0,09	0,08	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02
Benzanthracenedione	Badione	0,11	0,08	0,00	0,12	0,03	0,00	0,11	0,00	0,00
Naphtacene-5,12-dione	Ndione	0,10	0,09	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00
Benz[cd]pyrenone	BcdPone	0,11	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Etalon Interne Extraction (µg/g)										
Dibenzofuran -D8		0,19	0,21	0,17	0,19	0,17	0,15	0,17	0,12	0,16
Fluorene-D10		0,19	0,22	0,18	0,19	0,18	0,17	0,17	0,13	0,17
Anthracene-D10		0,18	0,21	0,17	0,18	0,16	0,15	0,16	0,11	0,17
Anthraquinone-D8		0,15	0,15	0,13	0,14	0,01	0,11	0,11	0,09	0,11
Fluoranthene D10		0,18	0,22	0,17	0,18	0,17	0,16	0,16	0,12	0,17
Benz[ghi]perylene-D12		0,22	0,26	0,20	0,21	0,19	0,17	0,19	0,12	0,20
Somme 16HAP		1,21	0,41	0,02	1,01	0,35	0,01	1,23	0,38	0,05
Somme 17HAP		1,24	0,43	0,02	1,01	0,35	0,01	1,25	0,38	0,05
Somme 12 Oxy		1,24	1,07	0,30	1,26	0,22	0,01	0,66	0,10	0,33

Annexe XI : Répartition des 17 HAP des échantillons prélevés



Annexe XII : Répartition des 17 CAP oxygénés des échantillons prélevés



Résumé

De nombreuses charbonnières dans les forêts vosgiennes du pays de Bitche témoignent d'une forte activité anthropique dans le passé. Cette ancienne activité de charbonnage a laissé de nombreuses marques visibles, principalement dans les sols, puisqu'un horizon spécifique est créé dans les profils. Ce projet examine les propriétés physico-chimiques des sols afin de fournir des informations préliminaires quant à la qualité des sols. Il s'intéresse aussi à la géochimie des charbons de bois actuels et résiduels afin de savoir si cette activité anthropique a pu provoquer une pollution organique (composés aromatiques polycycliques (CAP)) et si des molécules propres au charbon sont retrouvées dans les sols. Il est donc question de savoir si les charbonnières sont une source ou un puits de nutriments dans les sols et/ou une source possible de contamination organique. La mesure de capacité d'échange cationique (CEC), du taux de saturation, du pH et des analyses géochimiques ont été réalisées. Les résultats ont révélés que le pH augmentait avec la profondeur, comme le taux de saturation mais inversement à la CEC. Cette tendance est due à la lixiviation des cations en profondeur. Toutefois, une grande variabilité au sein de la charbonnière est à noter, ce qui remet en cause la méthode d'échantillonnage. Les analyses géochimiques ont montré que le rétène est un marqueur de la présence de charbon et les niveaux charbonneux sont marqués par la prédominance du phénanthrène et de molécules de poids moléculaire intermédiaire. Des rapports diagnostics marquent l'absence d'anthracène dans les niveaux de charbon. Enfin, la faible quantité en composés aromatiques polycycliques n'implique pas une forte pollution organique mais une augmentation des composés aromatiques polycycliques oxygénés en profondeur est remarquable. En conclusion, la qualité physico-chimique des sols n'est pas améliorée de façon considérable. Aucune pollution en CAP n'est constatée mais une distribution des composés et des traceurs peuvent être identifiés pour marquer la présence de charbon dans les sols.

Abstract

Numerous charcoal kilns in the forests from Vosges in the country of Bitche demonstrate a strong anthropological activity in the past. This former activity of charcoal kilns left numerous visible marks, mainly in grounds, because a specific horizon is created in the profiles. The effect on the properties of grounds to supply preliminary information as for the microstructures of the char grounds or the quality of grounds. It is also interested in the geochemistry of current and residual charcoals to know if this anthropological activity was able to cause an organic pollution (aromatic polycyclic compounds (PAC)) and whether molecules specific to coal are found in soils. It is thus question to know if the charcoal kilns are a source or a well of nutriments in grounds and/or a possible source of organic contamination. Measurement of cation exchange capacity (CEC), saturation rate, pH and geochemical analyzes were performed. The results are revealed that the pH increases with the depth, as the saturation rate but inversely with the CEC. This trend is due to the leaching of the cations in depth. However, a great variability in the charcoal kilns is to be noted, question about the sampling method. Geochemical analyzes have shown that the retene is a marker for the presence of charcoal and the charcoal are marked by the predominance of phenanthrene and intermediate molecular weight molecules. Diagnostic reports indicate the absence of anthracene in the coal levels. Finally, the small amount of polycyclic aromatic compounds does not imply a strong organic pollution but an increase of the aromatic polycyclic oxygenated compounds in-depth is noticed. In conclusion, the physico-chemical quality of soils is not significantly improved. No pollution in CAP is noted but a distribution of compounds and tracers can be identified to mark the presence of coal in the soil.

Mots clés : charbon, sols forestiers, composés aromatiques polycycliques, qualité du sol, activité anthropique