

ENGLISH VERSION BELOW



# ÉCOLE DOCTORALE

## SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT ET PHYSIQUE DE L'UNIVERS, PARIS

[ed560.stepup@u-paris.fr](mailto:ed560.stepup@u-paris.fr)

---

### Titre du sujet :

**Impact de la dégradation de la matière organique sur l'évolution de la dynamique des éléments traces métalliques dans les sols agricoles**

Directeur : **MARSAC Rémi, CR CNRS HDR, [marsac@ipgp.fr](mailto:marsac@ipgp.fr)**  
Co-encadrants : **JANOT Noémie, CR INRAE, [noemie.janot@inrae.fr](mailto:noemie.janot@inrae.fr)**  
**SIVRY Yann, McF IPGP HDR, [sivry@ipgp.fr](mailto:sivry@ipgp.fr)**

Équipes d'accueil : **IPGP - Équipe ACE – UMR 7154**  
**INRAE – ISPA – UMR 1391**

Financement : Contrat doctoral avec ou sans mission d'enseignement  
Co-financement (acquis) ANR-INRAE

---

### Développement du sujet :

#### Contexte

Les terres cultivées contiennent des métaux à l'état de traces (ETM : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), qui, s'ils sont trop abondants, s'avèrent être des contaminants problématiques à la fois pour la sécurité sanitaire des produits récoltés mais aussi pour l'écosystème environnant. L'épandage répété d'amendements organiques contenant des quantités variables d'ETM peut conduire à une accumulation préoccupante de ces éléments avec le temps si les quantités apportées sont supérieures aux pertes par lixiviation ou prélèvement par les cultures. Dans un contexte où le recyclage des produits résiduels organiques (PRO) en agriculture est fortement encouragé, il y a un enjeu fort pour comprendre si cette pratique à visée vertueuse ne présente pas de risque sanitaire et environnemental.

L'apport de matière organique (MO) fraîche, à la fois dans la phase solide (MOS), colloïdale et dissoute dans la solution du sol (MOD) provoque une modification de la spéciation et de la répartition solide-solution des ETM, qui est susceptible d'évoluer au cours du temps et de la dégradation des amendements. Prédire l'évolution de la disponibilité des ETM dans un sol est actuellement un verrou scientifique, a fortiori dans le contexte de l'épandage de PRO, notamment en raison de la difficulté d'estimer expérimentalement la spéciation des ETM, tant sur la phase solide qu'en solution, et de prédire la dynamique des flux entre les différentes phases du sol.

La construction d'un modèle basé sur les processus physico-chimiques et prenant en compte l'évolution de la réactivité de la MOD/MOS par rapport aux ETM au cours du temps, permettrait de pouvoir prédire la disponibilité de ces ETM à long terme. Cette problématique répond à des enjeux socio-économiques forts, notamment aux objectifs de développement durable de l'ONU (ODD) 2.4 "agriculture performante et résiliente", et 3.9 "Santé-environnement".

#### Objectifs

Les travaux seront conduits principalement sur des échantillons de sol du dispositif QualiAgro (SOERE-PRO) de l'IR AnaEE-France ayant reçu des épandages de PRO depuis 1998 à raison d'un apport tous les 2 ans. Les ETM étudiés sont Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, choisis en raison de leur affinité pour la MO et/ou de leur abondance dans les PRO et les sols.

La question centrale de ce projet de recherche est la suivante :

***Comment l'évolution des propriétés physico-chimiques de la matière organique des sols agricoles amendés en produits résiduels organiques affecte-t-elle la disponibilité des ETM à court et long terme ?***

L'originalité de ce projet de thèse repose sur la combinaison de méthodes spectroscopiques, isotopiques, et analytiques de pointe, ainsi que de modélisation géochimique permettant d'investiguer la dynamique de la MOD, notamment le compartiment colloïdal et de déterminer les liens structure-réactivité des complexes ETM-MOD, à la fois :

(i) en quantifiant le pool d'ETM libres en solution, ainsi que leur spéciation redox (pour le Cu), et non uniquement le partitionnement solide-solution et les concentrations totales dissoutes ;

(ii) en utilisant les propriétés optiques de la MOD pour caractériser l'évolution, au cours de sa dégradation, de son affinité aux ETM (en termes de densité de sites réactifs et constantes d'affinité) *via* des titrages spectrophotométriques ;

(iii) sur la phase solide, en caractérisant les différentes phases porteuses des ETM dans les sols et les PRO, directement par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) mais également en caractérisant l'évolution de la fraction mobilisable des ETM par cinétique d'échange isotopique (CEI).

L'objectif est d'implémenter ces observations expérimentales dans un modèle numérique. En effet, le couplage de ces deux approches permettra de paramétrer des modèles de complexation ETM-MO sur des échantillons naturels, et ainsi de construire une approche de modélisation basée sur les processus pour comprendre comment la spéciation des ETM évolue dans le temps en lien avec la dynamique de la MO et de savoir qui de l'évolution des propriétés de la MO ou des conditions physico chimiques est le facteur majeur d'évolution de la disponibilité. Cette modélisation mécaniste de la spéciation des ETM dans le sol est nécessaire pour caractériser et prédire le risque associé à ces pratiques agricoles. Or, à l'heure actuelle, les paramètres génériques des modèles de spéciation calibrés sur des substances humiques purifiées ne permettent pas de décrire correctement les observations faites sur des échantillons naturels.

### Profil du candidat recherché

Formation scientifique niveau Master 2 ou diplôme d'ingénieur en géosciences, (géo)chimie de l'environnement. Des compétences en chimie/géochimie analytique et/ou en modélisation seront un plus.

Le/la candidat(e) sera rattaché à l'équipe ACE de l'IPGP (Paris) pendant 18 à 24 mois, puis à l'UMR ISPA (INRAE Bordeaux) pendant les 12 à 18 mois suivants.

Le dossier de **candidature à envoyer avant le 17/05 à 12h** à l'équipe d'encadrement est constitué d'un CV détaillé et d'une lettre de motivation, à compléter avec les relevés de notes de la licence, master (ou diplôme équivalent), incluant les rangs de classement et effectif de la promotion, et une ou deux lettres de recommandation.

Les candidats présélectionnés devront défendre le sujet et leur dossier/profil scientifique en juin 2024 devant un jury de l'École doctorale STEP'UP.



# ÉCOLE DOCTORALE

## SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT ET PHYSIQUE DE L'UNIVERS, PARIS

[ed560.stepup@u-paris.fr](mailto:ed560.stepup@u-paris.fr)

---

**Subject title:**

**Impact of organic matter degradation on trace elements dynamics in agricultural soils**

Advisor: **MARSAC Rémi, CR CNRS HDR, [marsac@ipgp.fr](mailto:marsac@ipgp.fr)**  
Co-Supervisors: **JANOT Noémie, CR INRAE, [noemie.janot@inrae.fr](mailto:noemie.janot@inrae.fr)**  
**SIVRY Yann, McF IPGP HDR, [sivry@ipgp.fr](mailto:sivry@ipgp.fr)**

Host lab/Teams : **IPGP - Team ACE – UMR 7154**  
**INRAE – ISPA – UMR 1391**

Financing: Doctoral contract with or without teaching assignment  
Co-funding ANR-INRAE

---

***Presentation of the subject:***

### Context

Cultivated lands contain trace metals (TMs: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) which, if too abundant, are problematic contaminants both for the health safety of harvested produce and for the surrounding ecosystem. Repeated application of organic amendments containing variable quantities of TMs can lead to a worrying accumulation of these elements over time if the quantities applied are greater than the losses through leaching or crop uptake. In a context where the recycling of organic waste products (OWP) in agriculture is strongly encouraged, there is a strong need to understand whether this virtuous practice does not present health and environmental risks.

The addition of fresh organic matter (OM), both in the solid phase (SOM) and in colloidal and dissolved forms in the soil solution (DOM), causes a change in the speciation and solid-solution distribution of TMs, which is likely to change over time as the soil amendments are degraded. Predicting changes in TMs availability in a soil is currently a scientific challenge, especially in the context of OWP spreading, notably because of the difficulty of experimentally estimating the speciation of TMs, both in the solid phase and in solution, and of predicting the dynamics of fluxes between the different soil phases.

The construction of a model based on physico-chemical processes taking into account the evolution of the reactivity of the DOM/SOM towards TMs over time, would make it possible to predict the long-term availability of these TMs. This problem addresses major socio-economic issues, in particular the UN's Sustainable Development Goals (SDGs) 2.4 "Efficient and resilient agriculture" and 3.9 "Health and environment". At present, however, the generic parameters of speciation models calibrated on purified humic substances do not provide an accurate description of the observations made on natural samples.

### Objectives

The work will be carried out mainly on soil samples from the QualiAgro site (SOERE-PRO) of the IR AnaEE-France that have received OWP applications since 1998 at a rate of one application every 2 years. The TMs studied will be Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, chosen because of their affinity for OM and/or their abundance in PROs and soils.

The central question of this research project is as follows:

***How do changes in the physico-chemical properties of organic matter in agricultural soils amended with organic waste products affect the availability of TMs in the short and long term?***

The originality of this thesis project lies in the combination of state-of-the-art spectroscopic, isotopic and analytical methods, as well as geochemical modelling, to investigate the dynamics of DOM, particularly the colloidal compartment, and to determine the structure-reactivity links of the TM-DOM complexes, by:

(i) quantifying the pool of free TMs in solution, as well as their redox speciation (for Cu), and not just solid-solution partitioning and total dissolved concentrations;

(ii) using the DOM's optical properties to characterize changes in its affinity for TMs during degradation (in terms of density of reactive sites and affinity constants) via spectrophotometric titrations;

(iii) on the solid phase, by characterizing the different bearing phases of TMs in soils and OWPs, directly by X-ray absorption spectroscopy (XAS) but also by characterizing changes in the mobile fraction of TMs by isotopic exchange kinetics (IEK).

The aim is to implement these experimental observations in a numerical model. Coupling these two approaches will make it possible to parameterize TM-OM complexation models on natural samples. Hence, a modelling approach will be built based on processes to understand how the speciation of TMs evolves over time in relation to the dynamics of the OM, and to find out which of the changes in the properties of the OM or in the physico-chemical conditions is the major factor in the evolution of availability. This mechanistic modelling of the speciation of TMs in the soil is necessary to characterize and predict the risk associated with these agricultural practices.

#### Candidate profile

Scientific training at Master 2 level or engineering degree in geosciences, environmental (geo)chemistry. Skills in analytical chemistry/geochemistry and/or modelling would be an advantage.

The candidate will join the ACE team at IPGP (Paris) for 18 to 24 months, then to the UMR ISPA (INRAE Bordeaux) for the following 12 to 18 months.

The **application file to be sent before May 17 at 12:00 am** to the supervision team consists of a detailed CV and a letter of motivation, to be completed with the transcripts of the bachelor's degree, master's degree (or equivalent diploma), including the ranking and number of graduates, and one or two letters of recommendation.

Shortlisted candidates will defend the subject and their scientific file/profile in June 2024 in front of a jury from the STEP'UP Doctoral School.