



Thierry Woignier  
(IRD-UR seqbio-Pole  
de Recherche Agro  
environnementale  
de la Martinique et  
CNRS Montpellier),

Fabienne Reynaud  
(IRD-UR seqbio-Pole  
de Recherche Agro  
environnementale  
de la Martinique)

Luc Rangon (IRD-UR  
seqbio Pole  
de Recherche Agro  
environnementale  
de la Martinique)

Helène Doumenc  
(CNRS Montpellier)

Figure 1 : diagramme  
Pression-Température.

## Influence de l'ajout de matière organique sur la structure poreuse de sols à allophane : étude préliminaire

Ce document présente les premiers résultats d'un programme de recherche financé par le Ministère de l'Outre Mer (MOM 2007-2008) intitulé «Impact des propriétés structurales et du statut organique des sols de Martinique sur les contaminations des eaux par les pesticides et leur transfert vers les cultures alimentaires. Cas de la chlordécone sur andosol et sol brun rouille à halloysite en Martinique».

Les filières agricoles de la Martinique font face à un problème de pollution des sols et des ressources en eau, par des pesticides. Certaines de ces pollutions résultent d'applications anciennes comme pour la chlordécone. Elles peuvent rendre impropres les sols pour des cultures de diversification comme les plantes à tubercules qui vont accumuler ces polluants. Cependant il est connu que la quantité de matière organique dans les sols peut bloquer le relargage dans l'eau de certains pesticides [1]. Ainsi l'incorporation de composts dans un sol pollué pourrait modifier ses caractéristiques physico chimiques et son comportement vis-à-vis de la chlordécone. Dans ce projet financé par le Ministère de l'Outre Mer nous avons proposé d'étudier l'effet de l'apport de matière organique sur les mécanismes de fixation et relargage de la chlordécone dans des sols caractéristiques de la Martinique (andosols). La stratégie du projet repose sur 2 axes : 1) Caractériser la structure poreuse des sols et son évolution sous l'effet de l'apport de matière organique. 2) Evaluer les conséquences de l'apport de matière organique sur les transferts sol/plantes de chlordécone. Cette étude s'intéresse à l'axe 1.

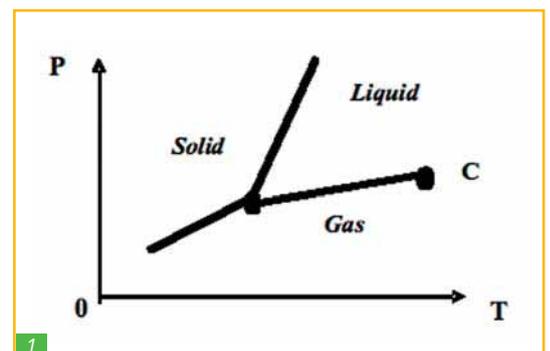
La compréhension des mécanismes de fixation relargage nécessite une caractérisation de la structure poreuse des sols. Nous savons que la structure des composés amorphes dans les andosols (les allophanes) présente un volume poreux important [2-5], une grande surface interne [6] mais une très faible perméabilité à l'échelle des agrégats d'allophane [7]. Les mécanismes d'adsorption-désorption de molécules chimiques sont généralement dépendants de la surface accessible. En outre, la perméabilité d'un milieu poreux favorise les transferts de fluides pouvant extraire des molécules fixées sur une surface. Il est donc possible que les propriétés de la structure à l'échelle microscopique (surface accessible et perméabilité) puissent être utile pour expliquer leur aptitude à fixer les pesticides (chlordécone), et les retenir.

Dans ce travail nous essaierons de mieux comprendre les conséquences de l'apport de matière organique sur la structure poreuse des sols et plus particulièrement des andosols de la Martinique. La structure poreuse sera caractérisée par les grandeurs : diamètre moyen des pores (D), distribution en taille de pores (DTP) et surface poreuse interne (S) aussi appelée surface spécifique.

### Techniques de séchage hypercritique appliquées aux sols à allophanes

Les techniques physiques de caractérisation des solides poreux nécessitent généralement des échantillons secs. Cependant les phénomènes de retrait irréversible (liés aux forces capillaires) peuvent affecter la structure des pores, lors d'un séchage classique [9,10]. Plusieurs études [2,6,7,11-13] ont montré que dans le cas des andosols le phénomène de retrait irréversible est important lors d'un séchage classique et il est responsable de la modification des volumes poreux. Pour notre étude, il est donc indispensable de pouvoir conserver intacte la structure poreuse des sols après séchage afin d'en mesurer correctement les caractéristiques D, DTP et S. Pour cela, la technique de séchage hypercritique déjà utilisée pour les gels synthétiques nous paraissait tout à fait appropriée [9,10].

Le diagramme Pression-Température (figure 1) classique indique qu'au-dessus du point critique C il n'existe pas d'interface entre le liquide et sa vapeur ; les tensions capillaires et les retraits induits sont alors évités [9,10] (figure 1). Il est donc possible de sécher des systèmes poreux en passant au-dessus du point critique C du liquide présent dans les pores. Dans une étude préliminaire [6,7,14], cette technique a été appliquée avec succès à différents types de sols volcaniques allophaniques et non allophaniques. Les conditions de séchage hypercritique étaient : pression 10MPa et température 55°C.



L'ensemble de ces résultats démontre que la préservation de la porosité des sols est tout à fait réalisable par les techniques de séchage hypercritique qui s'avère être une technique indispensable pour une caractérisation juste et complète de la structure des sols.

### Caractéristiques des sols

Pour cette étude 4 andosols (ou sols à allophane) ont été sélectionnés en raison de leur teneur variable en argiles allophaniques. L'étude sur les transformations des propriétés des sols induite

par l'apport de matière organique a été faite sur les horizons A de ces sols.

Les concentrations en allophanes (tableau 3) sont mesurées par les techniques de méthode Mizota et Van Reewijk [15]). Deux types de composts («Biogwa» et «Devseuil» fournis par la société VERDE (Guadeloupe) ont été testés ; ils seront par la suite désignés respectivement par A et B. Les caractéristiques physico chimiques données par le fournisseur : pourcentages en matières minérales, eau et matières organiques totales sont rassemblées dans le tableau 1 .

**Tableau 1 : caractéristiques physico chimiques et hydriques des composts utilisés**

	Biogwa (A)	Devseuil (B)
Eau	56,1 %	48,4 %
Matières minérales	28,4 %	29,6 %
Total matières organiques	15,5 %	22,1 %
Potentiel humique	31 %	36 %

Pour chaque sol 5 % en poids de compost ont été ajoutés ; 5 % correspondant à peu près au double de la quantité généralement utilisée dans le cas d'un épandage. Le taux d'humidité des sols a été ajusté pour atteindre 90 % de la capacité maximale de réhydratation (CMR) afin de ne pas sécher les sols d'une manière irréversible et de réaliser le traitement d'amendement dans des conditions identiques. Les sols amendés ont été placés dans une enceinte climatique dont la température était comprise entre 28 et 30°C durant 28 jours. Tous les 3 jours, la masse de chaque échantillon est mesurée et le taux d'humidité a été maintenu constant grâce à l'ajout d'eau distillée.

Nous avons utilisé la technique de « séchage hypercritique » des échantillons qui, comme nous l'avons expliqué, permet de préserver cette porosité généralement altérée par un séchage classique. Cette technique de séchage nécessite un système de contrôle de la température et de la pression et un autoclave permettant de travailler au-delà de 55°C et de 10 MPa. Cet équipement est disponible au PRAM. Ainsi tous les

échantillons de sols bruts (sans ajout de compost) et les échantillons traités en présence de compost A ou B ont été séchés dans les conditions hypercritiques, avant caractérisation.

### techniques de caractérisation de la porosité des sols.

Nous avons mesuré les propriétés des volumes microporeux, de diamètre moyen, de surface interne des pores (surface spécifique) et de taille des pores par la technique d'adsorption-désorption d'azote [16, 17]. Ainsi la surface spécifique a été déterminée à partir de la droite BET [16] sur la courbe d'adsorption de l'azote et la distribution en taille de pores et le volume microporeux ont été extraits de la courbe d'hystérésis du cycle adsorption désorption (méthode BJH) [17]. Ces mesures ont été faites en collaboration avec l'université de Montpellier 2 et le CNRS Montpellier.

### Résultats expérimentaux

#### Teneur en allophane et caractéristiques hydriques des sols prélevés et à saturation.

**Tableau 2 : caractéristiques hydriques et teneur en allophane des andosols étudiés**

Type de sols	Allophane%	Humidité de prélèvement %	Humidité /CMR
andosol	18.6	97	0.90
andosol	7.95	135	0.95
andosol	5.9	56	0.61
andosol	3.8	46	0.8

Le tableau 2 présente les résultats des mesures de teneur en allophane des andosols étudiés et les caractéristiques hydriques des sols: humidité

de prélèvement et le rapport entre cette humidité et la capacité maximale de réhydratation (CMR). Les andosols sont généralement des sols



contenant une forte proportion d'eau ce qui est confirmé dans ce tableau mais on note cependant que l'andosol contenant 3.8 % d'allophane et qui est un sol cultivé a perdu une partie de cette capacité à fixer l'eau. Le travail du sol a certainement entraîné une modification irréversible [13] (perte de porosité) qui se traduit par une moindre teneur en eau, comparativement aux autres andosols.

Dans les parties suivantes, nous présentons les

transformations des caractéristiques poreuses (surface spécifique, diamètre moyen de pores et distribution en taille de pores) mesurées après séchage hypercritique.

#### • Surface poreuse (spécifique)

Le tableau 3 ci-dessous recense les résultats de surfaces spécifiques (S) mesurées sur les sols bruts ou amendés avec A (et parfois B).

Ces résultats ne montrent pas de variation notable

**Tableau 3 : surface spécifique des différents échantillons**

Allophane (%)	S ( m <sup>2</sup> /g) Sol brut	S ( m <sup>2</sup> /g) avec A	S ( m <sup>2</sup> /g) avec B
3.81	48	43	46
5.90	58	51	50
7.95	80	72	Non mesurée
18.6	162	153	Non mesurée

de la valeur de la surface spécifique si ce n'est une légère diminution. Cependant, même si la diminution est limitée elle semble systématique avec l'ajout de matière organique ce qui traduit une réorganisation du réseau poreux et une transformation du volume microporeux.

En effet une diminution de surface spécifique

caractérise généralement la disparition des pores de petites tailles.

#### • Diamètre moyen de pores

Le tableau 4 ci-dessous recense les résultats de la valeur du diamètre moyen de pores (D) mesurée sur les sols bruts ou amendés par l'ajout de matière organique. L'ensemble de ces don-

**Tableau 4 : diamètre moyen des pores des différents échantillons**

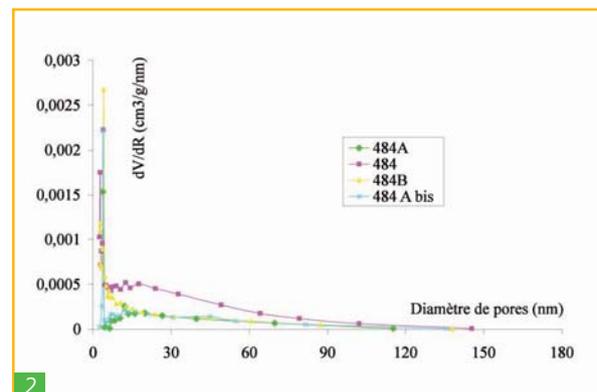
Allophane (%)	D (nm) Sol brut	D(nm) avec A	D (nm) avec B
3.81	11,3	9	9,1
5.90	12,9	7,3	10, 3
7.95	9	18,6	Non mesurée
18.6	6,3	6,6	Non mesurée

nées est en accord avec les résultats de surface spécifique ; les valeurs du diamètre de pores ne sont que faiblement affectées par l'ajout des composts A ou B. Mais, dans ce cas aussi il y aurait une faible diminution du diamètre de pore ce qui signifierait (compte tenu de la diminution de la surface poreuse) que le volume microporeux a lui aussi diminué.

#### Distribution en taille de pores

Afin d'avoir une description plus précise des modifications éventuelles de la structure poreuse, nous avons caractérisé la distribution en taille des pores des différents échantillons bruts ou amendés. Cette comparaison des distributions en taille de pores nous permettra de connaître quel type de pores est affecté par l'ajout de matière organique. Par cette technique, le volume poreux que nous pouvons caractériser est le volume microporeux c'est-à-dire dans le domaine de taille proche ou inférieure à la centaine de nm.

La mesure sur l'échantillon 484A a été doublée afin de vérifier si nos résultats étaient reproductibles et si la technique était capable de « voir » de faibles modifications. Les courbes 484A et 484A bis sont en excellent accord ce qui confirme que la technique est reproductible et sera sensible à de faibles variations de volumes microporeux.

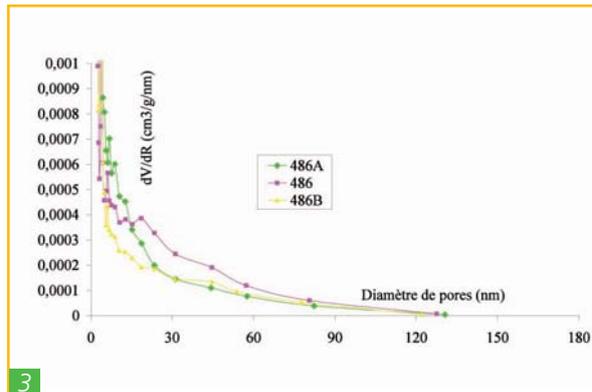


*Figure 2 : distribution en taille des pores des échantillons de sols 484 ( 5,9 % allophane) bruts et amendés avec les deux composts 484A ( 484A bis) et 484B.*

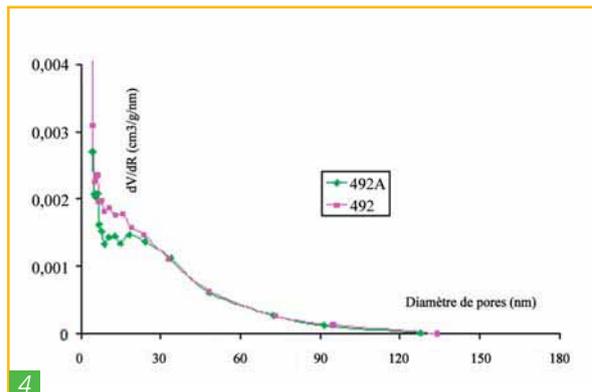
Figure 3 : distribution en taille des pores des échantillons de sols 486 (3,8% allophane) brut et amendé avec les deux composts 486A et 486B.

Figure 4 : Distribution en taille des pores des échantillons de sols 492 (18,6%) brut et amendé avec le compost A.

Les différentes courbes montrent une faible mais mesurable diminution du volume microporeux consécutif à l'ajout de matière organique. L'ajout de compost A et B modifie la structure microporeuse et en particulier les pores de petites tailles (< 20 nm qui ont totalement disparu).



3



4

Dans le cas de la figure 3 l'ajout de A et B diminue aussi le volume microporeux mais de manière plus homogène. La figure 4 confirme les résultats des figures 2 et 3 à savoir la perte d'une partie de la microporosité.

L'ensemble des courbes des figures 2 à 4 conduit une fois de plus à la conclusion que les sols ne sont que faiblement modifiés par l'ajout de compost A et B. Cependant, il y a systématiquement une diminution du volume microporeux et les pores de petites tailles (inférieures à 30 nm) sont les plus affectés par l'ajout de matière organique ; cette microporosité disparaît ce qui confirme la diminution de surface poreuse. En effet ce sont les micropores qui favorisent les valeurs de surface spécifique élevées, leur disparition se traduisant par une diminution de la valeur de S. La faible amplitude des modifications peut s'expliquer par 2 facteurs : 1) la durée choisie (28 jours) utilisée pour transformer la structure des sols est certainement

trop courte ; 2) les types de composts utilisés sont vraisemblablement trop minéraux manquant d'efficacité organique.

### Conclusions

Ces résultats ne sont que partiels et souffrent de l'absence de données complémentaires comme par exemple des mesures de labilité de la chlordécone dans les sols bruts ou amendés. Cela nous aurait permis de vérifier si, même une faible évolution de la structure poreuse pouvait affecter les mécanismes de fixation et relargage de la chlordécone. Ces mesures sont en cours.

Cependant, l'ensemble des résultats convergent vers la conclusion que les propriétés physiques de porosité des sols bruts n'ont été que faiblement affectées par l'ajout des composts A et B. Il y a cependant une diminution de la surface spécifique, du diamètre moyen de pores, du volume poreux. Les pores les plus petits étant les plus fragiles.

Il est dommage que la durée choisie de mûrissement (1 mois) ait été si courte (car il est probable qu'une durée plus longue se traduise par des modifications plus profondes de la microstructure) et que le type de compost fourni ne soit pas assez chargé en matière organique. Ces 2 hypothèses sont en cours de vérification. Une nouvelle série de sols dont la période de mûrissement est de 3 mois et en présence d'un autre type de compost est actuellement à l'étude.

Le point positif de cette étude est qu'elle a montré que les techniques physiques de caractérisation des structures poreuses sont adaptées à l'étude des sols dans des domaines d'échelles (< 100nm) où ils sont rarement caractérisés. Les techniques d'adsorption- désorption d'azote (BET et BJH) sont sensibles et capables de « voir » des différences de volume microporeux, de tailles de pores, de surface poreuse, qui pourraient s'avérer utiles pour une compréhension plus globale des mécanismes de fixation et relargage de la Chlordécone. La perte d'une partie de la microporosité (si elle se vérifie) pourrait en partie expliquer pourquoi l'ajout de matière organique a pour effet généralement de bloquer le relargage des pesticides. En effet la structure à l'échelle microscopique étant moins accessible (perte de volume poreux, diminution de la taille des pores et diminution de la surface poreuse), les échanges entre l'eau et les pesticides présents dans la structure poreuse seront plus difficiles.

n°7 • Décembre 2007

*Les Cahiers du*

**PRAM**

*de la Martinique*

*Pôle de Recherche Agro-environnementale*

# **POLLUTION DES SOLS PAR LA CHLORDECONE :**

## **Impact sur la qualité des milieux et des produits agricoles**

