

La séquestration des pesticides, une alternative à la dépollution.

Résultats expérimentaux et modélisation

Woignier Thierry (1,2), Clostre Florence (3,4), Fernandes Paula (3,4), Rangon Luc (1,2), Soler Alain (5), Lesueur-Jannoyer Magalie (3,4)

⁽¹⁾ Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale (IMBE), Aix-Marseille Université, UMR CNRS IRD Avignon Université, Faculté de Saint Charles, Case 4 - Bât. Sciences Naturelles, 3, place Victor Hugo, F-13331 Marseille cedex 03, France

⁽²⁾ Campus Agro Environnemental Caraïbes-IMBE- UMR CNRS 7263 UMR IRD 237, B.P. 214 Petit Morne, 97285, Le Lamentin, Martinique

⁽³⁾ Cirad UR HortSys, TA B-103/PS4, Boulevard de la Lironde, 34398, Montpellier Cedex 5, France

⁽⁴⁾ CIRAD/Hortsys, CAEC B.P. 214 Petit Morne, 97285, Le Lamentin, Martinique, France

⁽⁵⁾ Cirad, UPR Banana, Plantain and Pineapple cropping systems, CAEC B.P. 214 Petit Morne, 97285, Le Lamentin, Martinique, France.

1) Introduction

Les sols pollués par les pesticides deviennent à leur tour des sources de contamination des ressources en eau, des plantes et des animaux. Ainsi, la chlordécone (CHLD) étant un pesticide toxique particulièrement résistant, la contamination de l'environnement par ce polluant constitue aujourd'hui un problème de santé publique aux Antilles [1, 2]. Il est donc important de connaître les mécanismes de diffusion de ce pesticide dans l'environnement et de proposer des solutions de gestion et de contrôle de la contamination. Cependant, la forte rétention de ce pesticide dans les sols volcaniques et la microstructure peu accessible des argiles conduit au constat qu'il sera difficile de dépolluer ces sols atypiques par des techniques classiques : phytoremédiation, biodégradation ou destruction par voie chimique.

Nous proposons donc une alternative à la dépollution: la séquestration. L'objectif est de favoriser les paramètres permettant de limiter le transfert de la CHLD présente dans les sols vers l'environnement et plus particulièrement vers les ressources en eau et les plantes cultivées. Dans la littérature [2], il est fait l'hypothèse que l'aptitude à fixer la chlordécone dans les sols volcaniques est une conséquence directe de leur forte concentration en matière organique. En effet, la matière organique est connue pour bloquer la lixiviation de certains pesticides et son incorporation dans un sol contaminé conduit à une plus forte adsorption et au piégeage des pesticides dans le sol [3-6]. Notre objectif est de favoriser les mécanismes de rétention de la chlordécone dans les sols pollués par l'apport de matière organique (MO).

Pour cela, nous nous intéressons à l'évolution des transferts sol/eau et sol/plantes, avec et sans amendement organique. Nous proposons une approche physique de ces processus par 1) le calcul des propriétés de transport dans les agrégats d'argile et 2) la modélisation des transformations de la microstructure induites par l'ajout de MO.

2) Expérimentations

2.1) Effets de l'apport de matière organique sur le piégeage de la chlordécone

L'efficacité du procédé sur le transfert sol/eau a été quantifiée par la mesure de la chlordécone présente dans de l'eau pure ayant percolé dans un sol contaminé. Des échantillons de sols (andosols) ont été testés sans ajout de compost (témoin) et avec ajout de 5% en poids de compost (MO5). Les durées d'incubation du compost dans le sol sont de 15 à 90 jours.

Durée (jours)	15	30	45	90
Taux de transfert normalisé (%)	72	39	28	20

Tableau 1 : Concentration en CHLD de l'eau percolée dans le sol MO5 normalisée par rapport à la concentration dans l'eau percolée dans le sol témoin

Le tableau 1 montre que, lors de l'incubation de la matière organique, la concentration en chlordécone présente dans l'eau de percolation est fortement amoindrie, elle ne représente que 20% de la concentration de l'eau de percolation du sol témoin après 90 jours. Ces résultats confirment l'influence de l'ajout de matière organique sur la plus forte sorption de la chlordécone dans le sol et donc leur moindre transfert dans l'eau. Ils sont en accord avec des études récentes montrant que l'ajout de MO se traduit par une concentration plus faible en pesticides dans la solution porale [3]. Ainsi, l'addition de MO accroît l'adsorption d'atrazine [4], de propachlor [6] et de simazine [7] dans le sol.

Compte tenu de ces résultats, nous prévoyons aussi une moindre disponibilité de la CHLD pour les transferts sol/cultures. Nous avons donc suivi le transfert sol/plantes pour différentes cultures dans les deux types de sols contaminés: témoin et avec ajout de 5% de compost (MO5). Le tableau 2 montre que le transfert sol/plantes est fortement diminué grâce à l'ajout de matière organique.

culture	radis	laitue	concombre
Taux de transfert normalisé (%)	7	23	51

Tableau 2 : Concentration en CHLD dans les légumes sur sol MO5 normalisée par rapport à la concentration dans les cultures sur sol témoin.

Les résultats obtenus démontrent l'efficacité du procédé : les transferts sol/eau et sol/cultures sont fortement diminués grâce à l'ajout de MO. On peut supposer que cette moindre biodisponibilité est le simple résultat d'une plus grande adsorption du pesticide hydrophobe en présence d'acides humiques [4, 6]. Cependant l'étude la structure poreuse montre aussi une transformation de la porosité des sols après ajout de MO [5]. Peu d'études se sont intéressées aux transformations structurales dans le sol induites par l'addition de MO [7, 8]. Pourtant Chung et Alexander [9] montrent que la séquestration des pesticides ne dépend pas seulement de la concentration en MO mais aussi de la nanoporosité. Dans ce travail nous cherchons à vérifier si, en plus de l'impact chimique (plus grand nombre de sites d'adsorption), l'addition de MO conduirait à des modifications de la porosité favorisant la séquestration et, si oui, quels mécanismes physiques sont responsables de ces transformations microstructurales. Les transformations de la porosité ont été suivies par rétractométrie et par le suivi des distributions en taille de pores (DTP) et surface de pores (DSP) par adsorption/désorption de N₂. Les transformations des agrégats d'argile ont été caractérisées au moyen de la diffusion de rayonnements aux petits angles.

2.2) Evolution de la structure poreuse

La figure 1 montre que, après 90 jours d'incubation de la matière organique, le volume spécifique et la concentration en eau ont significativement diminué (15%). La forme de la courbe de retrait de l'échantillon MO5 est analogue à celle du sol témoin, ce qui suggère une organisation porale morphologiquement identique mais compactée.

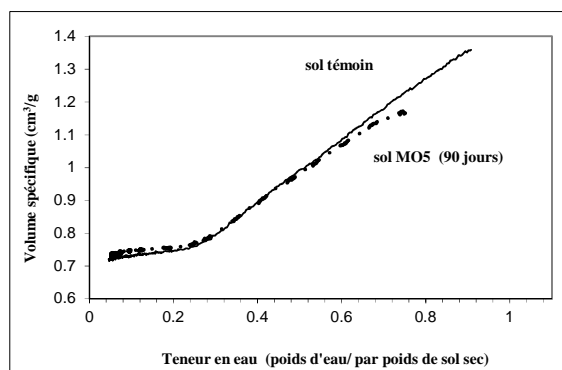


Figure 1 Courbes retractoréométriques des échantillons témoin et MO5 après 90 jours d'incubation.

La rétractométrie ne nous donne qu'une image macroscopique de la transformation de la porosité induite par l'ajout de MO. Nous avons donc caractérisé les transformations microstructurales en mesurant les distributions en tailles (DTP) et surface des pores (DSP) sur le témoin et après 90 jours d'incubation de MO. Les figures 2 et 3 montrent que les DTP et DSP du sol témoin sont caractéristiques d'une structure hiérarchique avec des pores dont la taille est comprise entre 5 et 100 nm. Cette structure poreuse est issue d'un processus d'agrégation [10], les agrégats de plus en plus gros conduisant à de larges DTP et DSP. L'incubation de la MO modifie les courbes de la DTP et de la DSP, ainsi la mésoporosité (DTP) et la surface interne des agrégats (DSP) diminuent de manière très conséquente, cette diminution atteint 80% après 90 jours.

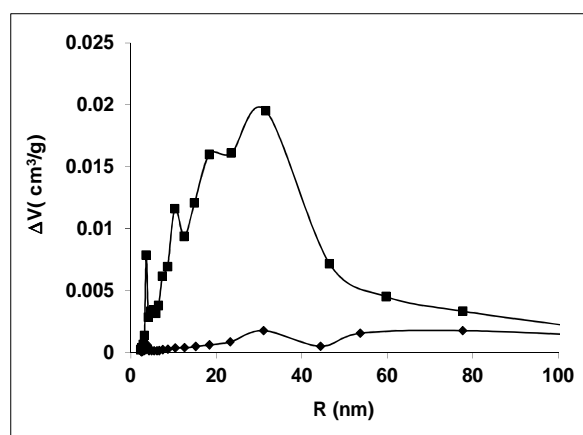


Figure 2 : Distribution en taille de pores, témoin (■), 90 jours MO (◆)

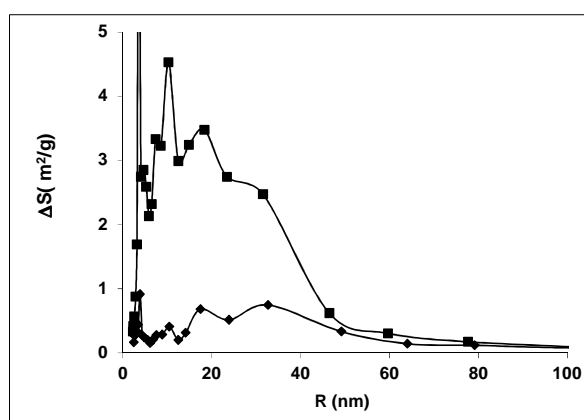


Figure 3 : Distribution en surface de pores, témoin (■), 90 jours MO (◆).

Des mesures préalables par microscopie électronique [10] ont montré que les agrégats d'argiles dans les andosols présentent une structure hiérarchique fractale et les données expérimentales issues de mesures par diffusion des RX aux petits angles nous renseignent sur la microstructure des sols étudiés. Les particules constitutives de l'argile ont une taille de 3-4 nm et s'agrègent pour former des agrégats de taille 50 nm. La compacité à l'intérieur des agrégats est caractérisée par la dimension fractale D_f qui est comprise entre 2,5 et 2,7 [11].

Durée t (jours)	0	15	30	90
Taille des agrégats l (nm)	50	37	26	12
Retrait linéaire (%)	0	26	48	76
Perte du volume mésoporeux (%)	0	35	60	80

Tableau 3 : Modifications texturales des agrégats d'argile lors de l'incubation de MO

Les résultats expérimentaux montrent que consécutivement à l'ajout et l'incubation de MO ces agrégats se contractent et leur volume mésoporeux diminue (tableau 3). En revanche la dimension fractale n'est pas affectée par ce retrait. Ce retrait est analogue à celui qui résulterait d'une compression : réduction de la taille des agrégats, diminution du volume inter-agrégats mais conservation de la connexité entre les particules. Le principal résultat structural de l'ajout de MO est donc la contraction progressive des agrégats d'argile associée à la fermeture des mésopores.

La littérature rapporte que l'ajout de MO peut affecter la structure des pores (30%) généralement dans le domaine de la macroporosité (10-100 μm) [5]. Cependant dans ces sols volcaniques le retrait se produit au sein de la mésoporosité (10-50 nm) et l'amplitude de la fermeture des mésopores est importante (60-80%). Compte tenu de la microstructure particulière de ces agrégats d'argile, nous faisons l'hypothèse que cette contraction est la conséquence de tensions capillaires internes et des faibles propriétés mécaniques des agrégats d'argiles. La mouillabilité des sols par l'eau porale est fortement dépendante de la concentration en MO [12]. Au cours de l'incubation de la MO, la modification de la mouillabilité consécutive à l'ajout de MO se traduira par des déplacements dans la solution inter-porale et par la mise en place de forces capillaires de compression dans la porosité de l'argile. Dans des milieux poreux très ténus comme le sont ces agrégats d'argiles, la rigidité et la résistance mécaniques sont faibles, de l'ordre de quelques kPa [13] et les tensions capillaires vont comprimer et réduire la porosité de l'argile. En conséquence la fermeture de la mésoporosité induira un piégeage du pesticide et donc diminuera sa disponibilité pour des transferts sol/eau et sol/plantes.

D'autre part, un autre corollaire de la réduction de la porosité sera la diminution des propriétés de transport que sont la conductivité hydraulique et la diffusion. Les faibles transferts sol/eau et sol/plantes pourraient aussi s'expliquer par la difficulté de la CHLD à migrer et diffuser à travers les agrégats d'argile. Bien qu'il ne soit pas possible de mesurer les propriétés de transport à cette échelle, la modélisation nous permet de calculer l'évolution des propriétés de transport induites par l'ajout de MO.

3) Calculs et simulations

3.1) Calcul de l'évolution des propriétés de transport dans les agrégats d'argile.

Il existe dans la littérature une relation qui associe la conductivité hydraulique K d'un réseau poreux à ses paramètres structuraux

$$K = \rho_s V_p^3 / 5 (V_p \rho_s + 1) S^2 (\rho_w g / \mu) \quad (1)$$

où V_p est le volume poreux, ρ_s la densité de la phase solide et S la surface spécifique ; ρ_w est la masse volumique de l'eau ($\rho_w = 997.1 \text{ kg m}^{-3}$), g la gravité ($g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$) et μ la viscosité dynamique ($\mu = 0.89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ à 25°C). Cette relation peut aussi s'écrire

$$K \propto (1 - \rho_r) d^2 \quad (2)$$

fonction de la densité relative, ρ_r et de la taille moyenne de pores d . Cette relation traduit le fait que la conductivité hydraulique d'un réseau poreux croît avec la porosité et la taille moyenne des pores permettant le passage du fluide [13]. Dans le cas d'un milieu poreux hiérarchique, la densité relative n'est pas une valeur constante mais varie avec l'échelle. Il faut donc tenir compte de la densité relative locale :

$$\rho_r(l) = [l/a]^{Df-3} \quad (3)$$

$\rho_r(l)$ traduit l'évolution de la densité relative à l'intérieur de l'agrégat pour des longueurs d'échelle comprises entre l et a ; Df caractérise la compacité interne des agrégats (dimension fractale du milieu). Ainsi, la densité relative locale augmente lorsque la longueur d'échelle diminue. Nous pouvons alors calculer l'évolution de la conductivité hydraulique locale $K(l)$ au sein des agrégats d'argile en fonction de la longueur d'échelle:

$$K(l) \propto (1 - [l/a]^{Df-3}) l^2 \quad (4).$$

Grâce à la relation (4), nous avons simulé l'évolution de $K(l)$ pour des valeurs de Df comprises entre 2.5 et 2.7. Ces résultats montrent une forte diminution ($\sim 10^3$) de la conductivité lorsque l'échelle diminue de 50 nm à 4 nm (mésoporosité) signifiant que les fluides seraient pratiquement immobiles à cette échelle. Les calculs montrent aussi que plus Df est élevée plus faible sera la conductivité. La valeur élevée de Df traduit une plus forte compacité du milieu poreux conduisant à une moindre capacité d'écoulement. Cependant, même dans un liquide immobile des transferts chimiques peuvent se faire par les mécanismes de diffusion dès qu'il existe un gradient de concentration. Afin d'avoir une vision complète des mécanismes de transfert potentiel des pesticides dans ces agrégats il est nécessaire de connaître l'évolution du coefficient de diffusion.

3.2) Coefficient de diffusion dans les agrégats fractals

La relation d'Archie [13] relie la porosité (ou la densité relative) et le coefficient de diffusion (D_i) :

$$D_i \propto (1 - \rho_r)/T \quad (5)$$

D_i est la diffusivité dans la structure poreuse, ρ_r est la densité relative et T la tortuosité. La tortuosité est aussi une fonction de la densité relative

$$1/T = 1 - 2/3 (2 - \rho_r) (\rho_r)^{3/2} \quad (6)$$

Nous obtenons:

$$D_i \propto (1 - (l/a)^{Df-3}) [1 - 2/3 (2 - (l/a)^{Df-3}) (l/a)^{Df-3}]^{3/2} \quad (7)$$

Grâce à la relation (7), nous avons simulé l'évolution du coefficient de diffusion. Les courbes calculées pour Df égale à 2.5, 2.6 et 2.7 montrent une diminution importante du coefficient de diffusion à l'intérieur des agrégats lorsque l'échelle diminue de 50 nm à 4 nm. Cette diminution est aussi plus importante pour une Df élevée. Dans la littérature une valeur du coefficient de diffusion pour l'ion Cs^+ a été estimée de l'ordre de $10^{-16} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les andosols, proche d'un processus de diffusion à l'état solide [14]. Ainsi ces agrégats d'argile sont fortement poreux mais avec de faibles propriétés de transport, les fluides et les espèces chimiques auront de grandes difficultés à migrer au sein des argiles.

3.3) Evolution de la perméabilité et du coefficient de diffusion versus la compaction des agrégats

Nous avons mis en évidence que la taille des agrégats diminue de façon notable à cause de l'ajout de MO (tableau 3). A cause de cette contraction et grâce aux relations (4) et (7), nous avons calculé les réductions de conductivité et de diffusion issues de cette contraction : $K(t)/K(0)$ et $D_i(t)/D_i(0)$ (tableaux 4 et 5). t est la durée du traitement 15, 30 et 90 jours, $K(0)$ et $D_i(0)$ correspondent aux valeurs sans amendement organique. Ces calculs permettent de mettre en évidence l'effet de la transformation des agrégats d'argile sur les propriétés de transport et de piégeage des pesticides.

Ces résultats démontrent que les transformations de la microporosité limitent les transferts de pesticides, favorisant une moindre diffusion dans l'environnement. Il y a donc une synergie des effets chimiques (hydrophobicité et affinité avec la matière organique) et physiques (transformation de la microstructure) conduisant à une moindre disponibilité de la chlordécone.

Durée t (jours)	15	30	90
$K(t)/K(0) Df=2.5$	0,47	0,13	0,014
$K(t)/K(0) Df=2.6$	0,45	0,12	0,013
$K(t)/K(0) Df=2.7$	0,44	0,12	0,011

Tableau 4 : Réduction de la conductivité hydraulique pour différentes valeurs de Df

Durée t (jours)	15	30	90
$D_i(t)/D_i(0) Df=2.5$	0,78	0,54	0,27
$D_i(t)/D_i(0) Df=2.6$	0,77	0,55	0,25
$D_i(t)/D_i(0) Df=2.7$	0,76	0,56	0,24

Tableau 5 : Réduction du coefficient de diffusion pour différentes valeurs de Df

En utilisant cette approche de modélisation, nous montrons que la conductivité hydraulique et la diffusion diminuent fortement suite à l'ajout de MO. Cela signifie que les molécules chimiques ont de plus en plus de difficultés à se déplacer à l'intérieur de la microstructure des agrégats d'argile. Elles sont piégées par confinement diminuant ainsi la biodisponibilité de la chlordécone. Il est à noter que la variation de la conductivité est plus importante que celle de la diffusivité. Il est alors clair que le facteur contrôlant du transfert de la chlordécone sera le coefficient de diffusion.

Ces faibles propriétés de transport consécutives à l'ajout de MO expliquent pourquoi les éléments chimiques fixés dans ces structures tortueuses seront difficilement extractibles.

4) Conclusions

La moindre disponibilité de la chlordécone en présence de matières organiques conduit à une plus grande séquestration du pesticide dans le sol et un moindre transfert dans l'eau de percolation et les cultures. L'étude de la porosité et de la structure à l'échelle du nanomètre a mis en évidence que la faculté à piéger la chlordécone va de pair avec une réduction de la mésoporosité et de la microstructure des agrégats d'argile. Il existe une synergie des effets chimiques (affinité avec la matière organique) et physiques (fermeture de la porosité) favorisant une moindre biodisponibilité de la chlordécone.

En conclusion, bien que ces sols soient fortement pollués, la technique de séquestration du pesticide par amendement organique permettrait d'envisager l'utilisation de ces sols contaminés pour certaines cultures, même en présence de taux relativement élevés de chlordécone.

Cela permettrait de proposer une méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, et qui serait une alternative intéressante aux méthodes de dépollution classiques des sols, phytoremédiation, biodégradation..., qui à l'heure actuelle ne sont pas encore maîtrisées.

5) Références

- [1] O. Boucher, M.-N. Simard, G. Muckle, F. Rouget, P. Kadhel, H. Bataille, V. Chajès, R. Dallaire, C. Monfort, J.-P. Thomé, L. Multigner, S. Cordier, Exposure to an organochlorine pesticide (chlordecone) and development of 18-month-old infants, *Neurotoxicol.*, 35 (2013) 162-168.
- [2] Y.M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, J. Sansoulet, Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue, *Environ. Pollut.*, 157 (2009) 1697-1705.
- [3] L. Beesley, E. Moreno-Jiménez, J.L. Gomez-Eyles, Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil, *Environ. Pollut.*, 158 (2010) 2282-2287.
- [4] Y. Huang, Z. Liu, Y. He, F. Zeng, R. Wang, Quantifying effects of primary parameters on adsorption-desorption of atrazine in soils, *J. Soils Sed.*, 13 (2013) 82-93.
- [5] T. Woignier, P. Fernandes, M. Jannoyer-Lesueur, A. Soler, Sequestration of chlordecone in the porous structure of an andosol and effects of added organic matter: an alternative to decontamination, *Eur. J. Soil Sci.*, 63 (2012) 717-723.
- [6] J. Zhang, L. Yang, L. Wei, X. Du, L. Zhou, L. Jiang, Q. Ding, H. Yang, Environmental impact of two organic amendments on sorption and mobility of propachlor in soils, *J. Soils Sed.*, 12 (2012) 1380-1388.
- [7] A. Albarran, R. Celis, M.C. Hermosin, A. Lopez-Pineiro, J. Cornejo, Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process, *Chemosphere*, 54 (2004) 717-724.
- [8] K.S.B. Miglioranza, J.E. Aizpún de Moreno, V.J. Moreno, Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a southeastern region of Argentina, *Environ. Toxicol. Chem.*, 22 (2003) 712-717.
- [9] N. Chung, M. Alexander, Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil, *Chemosphere*, 48 (2002) 109-115.
- [10] T. Chevallier, T. Woignier, J. Toucet, E. Blanchart, P. Dieudonné, Fractal structure in natural gels: effect on carbon sequestration in volcanic soils, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 48 (2008) 231-238.
- [11] T. Woignier, F. Clostre, H. Macarie, M. Jannoyer, Chlordecone retention in the fractal structure of volcanic clay, *J. Hazard. Mater.*, 241-242 (2012) 224-230.
- [12] J. Bachmann, G. Guggenberger, T. Baumgartl, R.H. Ellerbrock, E. Urbanek, M.O. Goebel, K. Kaiser, R. Horn, W.R. Fischer, Physical carbon-sequestration mechanisms under special consideration of soil wettability, *J. Plant Nutr. Soil Sci.-Z. Pflanzenernahr. Bodenkd.*, 171 (2008) 14-26.
- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990.
- [14] J. Mon, Y. Deng, M. Flury, J.B. Harsh, Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane, *Microporous Mesoporous Mater.*, 86 (2005) 277-286.