

Document public



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Sorption et désorption de la chlordécone et de deux de ses produits de dégradation formés par déchloration réductive

Rapport final

BRGM/RP-65357-FR
juillet 2016

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2015

C. Mouvet, C. Crouzet, S. Bristeau, E. Decouchon, D. Breeze

Vérificateur :

Nom : Patrick OLLIVIER

Fonction : Géochimiste

Date : 05/07/16

Signature :



Approbateur :

Nom : Nathalie DÖRFLIGER

Fonction : Directrice D3E

Date : 08/07/2016

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Mots-clés : Chlordécone, Déchloration réductive, d'In Situ Chemical Reduction (ISCR), Produits de dégradation, Sorption, Désorption, Bananeraie, Martinique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Mouvet C., Cruzet C., Bristeau S., Decouchon E., Breeze D. (2016) - Sorption et désorption de la chlordécone et de deux de ses produits de dégradation formés par déchloration réductive. Rapport final. BRGM/RP-65357-FR, 34 p., 6 fig., 10 tabl.

Synthèse

Appliqué à des sols de bananeraie, le procédé de décontamination d'In Situ Chemical Reduction (ISCR) génère des dérivés déchlorés de la chlordécone (CLD). Pour juger du bilan environnemental global du procédé, il faut s'intéresser au devenir des produits formés, notamment leur possible entraînement par l'eau en tant que vecteur.

Pour les deux principaux dérivés de la CLD formés par ISCR, une monohydroCLD (5a-H-CLD ; CLD dont le chlore sur le carbone en position 5a, nomenclature CAS, a été remplacée par un hydrogène) et une tri-hydroCLD (CLD – 3 Cl), la sorption et la désorption en contact avec un sol alluvionnaire de bananeraie a été étudiée par la méthode des pots (« batch » en anglais) en laboratoire. Les échantillons de sol étudiés provenaient d'une étude d'ISCR réalisée dans une parcelle de sol alluvionnaire de bananeraie en Martinique. Trois modalités ont été sélectionnées : sol témoin, sol après traitement par du Daramend, et sol après traitement par du Fer Zéro Valent (FZV).

Les mises au point préliminaires ont optimisé le rapport liquide/solide (18), les modalités de récupération de la phase dissoute (centrifugation), la durée de contact pour l'équilibre de sorption (48 h) et désorption (24 h), et la procédure analytique (extraction liquide/liquide puis analyse en CG/SM) adaptée aux faibles volumes à extraire et au grand nombre d'échantillons à analyser.

Pour les trois sols étudiés, la sorption de la CLD (Kf, coefficient de sorption calculé par l'équation de l'isotherme de Freundlich, entre 63 et 169 selon le sol) est beaucoup plus forte (d'un facteur 4,5 à 6) que celle de la 5a-H-CLD (Kf entre 11 et 37), elle-même nettement plus forte (d'un facteur 19 à 37) que celle de la CLD–3 Cl (Kf entre 0,4 et 1). Au maximum, la différence de Kf entre la CLD et la CLD–3 Cl est d'un facteur 169 en faveur de la CLD. L'allure des courbes montre que les conditions expérimentales n'engendrent pas la saturation du potentiel de sorption des sols. La comparaison de la sorption des 3 molécules présentes séparément ou simultanément montre que l'effet de la présence conjointe des 3 molécules est *quasi* systématiquement (16 cas sur 18) une diminution du Kf, d'au maximum 17 % pour la CLD et 34 % pour la 5a-H-CLD, ce qui suggère un effet de compétition entre molécules pour les sites de sorption.

Les résultats obtenus en phase de désorption montrent eux-aussi des différences entre molécules. Une forte hystérèse est observée pour la CLD alors que la 5a-H-CLD ne montre pas d'hystérèse (la très faible sorption de la CLD–3 Cl n'a pas permis de générer des valeurs fiables en désorption). Pour la CLD, les pourcentages de désorption obtenus après une phase de mise en contact avec du CaCl₂ sont de 12,0 ± 0,5 % pour le sol témoin, 2,8 ± 0,1 % pour le sol traité avec le Daramend, et 10,4 ± 1,1 % pour le sol traité avec le FZV. Pour la 5a-H-CLD, ces pourcentages sont de 60 ± 3 % pour le sol témoin, 22,1 ± 0,8 % pour le sol traité avec le Daramend, et 49 ± 6 % pour le sol traité avec le FZV.

La comparaison entre sols montre que, pour les 3 molécules, la modalité Daramend présente la plus forte sorption et la plus faible désorption, avec la plus forte hystérèse de désorption. Ces effets sont probablement dus à l'augmentation de la teneur en carbone organique du sol (+0,3 % en absolu, + 21 % en relatif) engendrée par l'ajout du Daramend.

L'essai de lixiviation avec un rapport liquide/solide de 2 donne, pour le comportement respectif des molécules et les différences entre sols, les mêmes indications que les expérimentations de désorption à partir des pots étudiés pour les isothermes de sorption. En prenant en compte la CLD et les deux produits déchlorés formés par ISCR quantifiables, la somme des concentrations de toutes les substances lixiviées à partir des sols traités est nettement inférieure à la concentration de CLD lixiviée à partir du sol témoin. Le bilan global en termes de flux entraînés par une lixiviation est donc positif pour les sols traités par ISCR par rapport au sol témoin.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Matériel et méthodes.....	9
2.1. CHOIX DU SOL, PRÉPARATION DES LOTS EXPÉRIMENTAUX ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE	9
2.1.1. Choix du sol.....	9
2.1.2. Préparation des lots expérimentaux.....	9
2.1.3. Caractérisation physico-chimique des sols	10
2.2. MOLÉCULES ÉTUDIÉES	10
2.3. MISES AU POINT PRÉLIMINAIRES POUR LA DÉFINITION DU PROTOCOLE D'EXPÉRIMENTATION EN BATCH.....	11
2.3.1. Récupération de la phase aqueuse.....	11
2.3.2. Sélection du ratio Liquide/Solide optimal.....	11
2.3.3. Cinétiques d'adsorption de la CLD sur les trois sols.....	13
2.3.4. Cinétique de désorption de la CLD à partir des trois sols.....	14
2.4. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL UTILISÉ.....	14
2.4.1. Isothermes d'adsorption de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl	14
2.4.2. Isothermes de désorption de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD - 3 Cl en mélange.....	16
2.5. LIXIVIATIONS.....	16
2.6. ANALYSE DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVÉS DÉCHLORÉS DANS LES SURNAGEANTS ET LES SOLS	17
2.6.1. Protocole d'extraction liquide/liquide pour les surnageants	17
2.6.2. Taux de récupération des trois molécules dans une solution représentative des surnageants générés en batch	17
2.6.3. Extraction à partir des sols.....	17
2.6.4. Analyse par CPG/SM /SM de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl dans les extraits de surnageants et de sols.....	18
2.6.5. Analyse de la CLD-C ¹⁴	18
3. Résultats et discussion	19
3.1. CARACTÉRISTIQUES DES SOLS ÉTUDIÉS.....	19
3.2. TAUX DE RÉCUPÉRATION DES TROIS MOLÉCULES DANS UNE SOLUTION REPRÉSENTATIVE DES SURNAGEANTS GÉNÉRÉS EN BATCH.....	20
3.2.1. Récupération de la phase aqueuse pour analyse des substances dissoutes ...	20
3.2.2. Sélection du ratio L/S.....	20
3.2.3. Cinétique d'adsorption de la CLD sur les trois sols	21
3.2.4. Cinétique de désorption de la CLD à partir des trois sols.....	22

3.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION.....	23
3.4. LIXIVIATION.....	29
4. Conclusion.....	31
5. Bibliographie.....	33

Liste des figures

Figure 1 : Pourcentage d'adsorption (moyenne et écart-type, n = 3) de la CLD en fonction du rapport L/S (9 et 18) pour deux concentrations initiales (C1 : $2,24 \cdot 10^{-8}$ M ; C2 : $2,95 \cdot 10^{-7}$ M).....	21
Figure 2 : Pourcentage d'adsorption de la CLD (moyenne et écart-types, n = 3) en fonction du temps de contact avec les 3 sols.	22
Figure 3 : Pourcentage de désorption de la CLD (moyenne et écart-types, n = 3) sur les 3 sols pour une concentration initiale de $2,95 \cdot 10^{-7}$ M de CLD utilisée en phase de sorption.....	23
Figure 4 : Isothermes d'adsorption et de désorption (moyenne et écart-type, n = 3) de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl pour le sol témoin.	24
Figure 5 : Isothermes d'adsorption et de désorption (moyenne et écart-type, n = 3) de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl pour le sol traité avec le Daramend.....	24
Figure 6 : Isothermes d'adsorption et de désorption (moyenne et écart-type, n = 3) de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl pour le sol traité avec le Fer Zéro Valent.	25

Liste des tableaux

Tableau 1 : Répartition granulométrique à 2 mm des 3 lots de sol utilisés pour l'étude.	9
Tableau 2 : Sélection de descripteurs des molécules étudiées.....	10
Tableau 3 : Principales propriétés physico-chimiques (moyenne \pm écart-type, n = 3) des sols étudiés.	19
Tableau 4 : Taux de récupération (% ; moyenne et écart-type, n = 4) de la chlordécone, la 5a-H-Chlordécone et la Chlordécone - 3 Cl pour les 3 niveaux de dopage effectués dans une solution de CaCl_2 10^{-2} M mise en contact pendant 48 h avec le sol non traité.	20
Tableau 5 : Paramètres de l'ajustement de Freundlich calculés pour les isothermes de sorption des 3 molécules sur les 3 sols.....	25
Tableau 6 : Coefficients de distribution (Kd) mesurés pour les 3 sols avec les deux concentrations initiales des molécules qui ont été étudiées présentes séparément ou en mélange.	26
Tableau 7 : Paramètres calculés à partir des isothermes de désorption des 2 molécules à partir des 3 sols. † : impossible à calculer suite à une désorption non quantifiable au-delà du 1 ^{er} cycle de désorption.....	27
Tableau 8 : Valeurs de l'indice apparent d'hystérèse, H, pour les cas où la désorption a pu être mesurée de manière fiable. † : impossible à calculer suite à une désorption non quantifiable.....	28
Tableau 9 : Concentrations (nanomole/l) des substances ayant pu être quantifiées dans les lixiviats des 3 sols.....	29
Tableau 10 : Pourcentages de CLD et 5a-H-CLD lixiviées par rapport à la masse initialement présente dans chacun des 3 sols.	30

1. Introduction

Pour les sols contaminés, les phénomènes de sorption et désorption en lien avec la matrice solide jouent un rôle majeur dans la mobilité des polluants. Ce rôle est même prépondérant pour les contaminants peu volatiles et peu biodégradables, ce qui est le cas de la chlordécone (CLD). La persistance de la CLD dans les sols est la cause de la contamination des eaux souterraines et superficielles par la CLD aux Antilles.

Le procédé d'In Situ Chemical Reduction (ISCR) appliqué à des sols contaminés en CLD fait diminuer de 74 % la teneur totale en CLD dans des sols de bananeraie (Mouvet *et al.*, 2016) et engendre des produits de transformation dont le niveau de déchloration varie entre 1 et 7. Le gain environnemental que représente la diminution des concentrations en CLD dans les sols par application de l'ISCR doit toutefois prendre en compte les éventuels effets négatifs de ce procédé. Parmi ceux-ci, une mobilité dans les sols des produits de transformation éventuellement plus grande que celle de la molécule mère est à considérer. Cette mobilité a en effet un lien direct avec la contamination des eaux souterraines et avec d'autres types de transfert, vers les plantes cultivées par exemple. Vu le côté novateur de l'emploi de l'ISCR pour la CLD, aucune donnée n'est disponible dans la littérature sur le comportement dans l'environnement des dérivés de la CLD formés par l'ISCR.

Pour commencer à combler ce manque de connaissances, des travaux ont été menés avec un sol alluvionnaire de bananeraie Martiniquaise. Des expériences en laboratoire de sorption et désorption de la CLD et de deux de ses dérivés formés par l'ISCR, une mono- (CLD -1 Cl) et une tri-hydrochlordécone (CLD -3 Cl) ont été réalisées sur ce sol. L'approche expérimentale préliminaire utilisée repose sur des systèmes de réacteurs mélangés (« batch » en anglais) et des lixiviations. L'importance des phénomènes dynamiques d'écoulement de l'eau au travers des sols est bien connue mais cet aspect devra être traité dans une future étude mettant en œuvre des colonnes de sols.

Le travail présenté ici a été confié au BRGM par le Bureau de la Prospective et de l'Évaluation des Données dans le cadre d'une action 2015 du programme de subvention MEDDE/BRGM.

2. Matériel et méthodes

2.1. CHOIX DU SOL, PRÉPARATION DES LOTS EXPÉRIMENTAUX ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

2.1.1. Choix du sol

En Guadeloupe et Martinique, les sols de bananeraie contaminés par la chlordécone (CLD) appartiennent à trois grands types : andosol, ferralsol et nitisol. Les trois ont été étudiés en mésocosmes de laboratoire (Dictor *et al.*, 2011), et c'est sur un nitisol et un sol alluvionnaire qu'ont été effectués les tests d'application de l'ISCR en plein champ.

Le traitement d'ISCR implique l'ajout de divers amendements (matière organique végétale et fer zéro valent - FZV -) susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques du sol et donc ses propriétés de sorption et désorption. C'est donc après traitement que la question de la sorption et désorption de la CLD et certains de ses dérivés doit être étudiée en priorité, le même sol non traité servant de témoin.

Dans ce but, ce sont des échantillons de sol de la parcelle « Union » (plaine du Lamentin, Martinique) traitée en plein champ par ISCR qui ont été utilisés. Deux modalités de traitement ont été choisies : l'amendement avec du Fer Zéro Valent (granulométrie relativement grossière, 30 % avec une taille < 50 µm, ajouté au sol à une dose de 4,3 % en rapport des poids secs), qui génère le plus de produits déchlorés (Mouvet *et al.*, 2016), et celui avec le produit commercial Daramend standard (mélange de luzerne broyée et de FZV, 60/40 poids/poids, ajouté au sol à une dose de 11,3 % en rapport des poids secs), dont la composante matière organique est susceptible de modifier les propriétés de sorption/désorption du sol. Le même sol n'ayant subi aucun traitement servira de témoin.

2.1.2. Préparation des lots expérimentaux

Environ 20 kg des trois sols, séchés à 40 °C ont été tamisés à 2 mm pour les différents essais (Tableau 1). Chacun des trois lots de sols a été séparé au moyen d'un diviseur à riffles en échantillons homogènes de 500 g et 250 g pour la caractérisation des principales propriétés physico-chimiques, pour l'optimisation des protocoles expérimentaux et pour les expérimentations de sorption/désorption.

Traitement appliqué au sol	Masse < 2 mm (kg)	Masse > 2 mm (kg)	% < 2 mm
Témoin	19,3	3,1	84
Daramend	15,7	3	84
Fer Zéro Valent	15	2,5	86

Tableau 1 : Répartition granulométrique à 2 mm des 3 lots de sol utilisés pour l'étude.

2.1.3. Caractérisation physico-chimique des sols

Les principales caractéristiques physico-chimiques déterminées pour les 3 types de sol sont :

- rapport C/N ;
- P₂O₅ Olsen ;
- K₂O échangeable ;
- pH eau ;
- pH KCl ;
- CEC ;
- Azote Dumas ;
- Fer Total ;
- Carbone organique ;
- Azote Total ;
- MgO échangeable ;
- CaO échangeable ;
- Calcaire total ;
- Granulométrie 5 classes.

Toutes les analyses ont été effectuées par un laboratoire accrédité (SAS laboratoire, 45160 Ardon) appliquant des méthodes normées AFNOR ou ISO pour tous les paramètres.

2.2. MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Les molécules étudiées (Tableau 2) sont la chlordécone (CLD), la chlordécone radioactive CLD-C¹⁴ et deux des produits partiellement déchlorés de la CLD, la 5a-H-CLD (CLD-1Cl) et CLD-3Cl (pour cette molécule, la position des carbones sur lesquels le Cl a été enlevé n'étant pas connue, seul le niveau de déchloration est précisé).

Molécule	Fournisseur	Référence	M. Molaire (g)	Pureté (%)
CLD	Dr Ehremstorfer	C11220000	490,6	93,5
CLD-C ¹⁴	Moravek Bio Chemicals	Act. Spéc. : 2,835 MBq/mg (1 seul C ¹⁴)	490,6	99,9
5a-H-CLD	Alpha-Chimica	Synthèse à façon	456,1	92,6
CLD-3Cl	Alpha-Chimica	Synthèse à façon	387,7	88,6

Tableau 2 : Sélection de descripteurs des molécules étudiées.

Les propriétés de sorption des 3 molécules seront comparées à concentration molaire (M ou µM) égale et non à concentration massique (µg/l) égale. En effet, si la différence de masse entre la CLD et la 5a-H-CLD n'est que de 7 %, elle est par contre de 22 % pour la CLD-3Cl. En travaillant à masses égales, de telles différences en nombre de molécules impliquées seraient susceptibles d'interférer avec les différences, éventuellement faibles, de sorption entre molécules.

2.3. MISES AU POINT PRÉLIMINAIRES POUR LA DÉFINITION DU PROTOCOLE D'EXPÉRIMENTATION EN BATCH

L'étude de l'adsorption/désorption des molécules a été menée selon la méthode de « batch » à l'équilibre en se référant au guide de l'OCDE n° 106 (OCDE, 2000) relatif à l'estimation du comportement des pesticides dans les sols.

Les recommandations principales du guide ont nécessité l'organisation de cette phase préliminaire en quatre parties :

1. Définir les conditions opératoires générales des essais ;
2. Sélection du ratio sol/solution optimal ;
3. Détermination des temps d'équilibre pour l'adsorption de la CLD (cinétique d'adsorption) ;
4. Détermination des temps d'équilibre pour la désorption de la CLD (cinétique de désorption).

Remarque : chaque essai a été mené en quatre réplicats (seuls trois réplicats ont été analysés, un étant réservé en cas de problèmes, en particulier la casse des tubes à centrifuger). Des blancs sans sol et des blancs avec sol sans dopage de molécules ont été réalisés pour chaque condition opératoire.

2.3.1. Récupération de la phase aqueuse

Des études précédentes ont montré la forte réactivité de la CLD vis-à-vis des divers matériaux utilisés lors de divers types de filtration, aboutissant au conseil d'éviter au maximum les divers plastiques (PE, HDPE, PC... ; Amalric & Crouzet, 2005 ; Arnaud *et al.*, 2013). Pour limiter les risques de perte des molécules par adsorption sur les matériaux constitutifs des filtres (acétate de cellulose, PTFE...), les phases aqueuses n'ont pas été filtrées mais séparées du sol par centrifugation selon les recommandations du guide 106 de l'OCDE. Des tubes à centrifuger en verre Pyrex SVL 20, équipés d'un septum en PTFE, ont donc été choisis. Pour obtenir une phase aqueuse très peu chargée en fines particules, un objectif de taux de MES de taille $> 0,7 \mu\text{m}$ inférieur à 1 % a été choisi de manière arbitraire.

Pour vérifier l'efficacité de la centrifugation, 2 g de sol témoin ont été mis en contact avec 18 ml de CaCl_2 10^{-2} M, sous agitation rotative (New Brunswick TC7) pendant 48 h en armoire thermostatée à 25 °C (Aqualitic AL 428240). La centrifugation a été réalisée à 1 320 g (centrifugeuse JOUAN R412, rotor RHK4B de 189 mm de rayon, 2 500 rpm), accélération tenant compte de la résistance des tubes en verre. Trois durées de centrifugation ont été testées : 30, 60 et 90 minutes. À la suite de la centrifugation, un volume fixe de surnageant (17 ml) a été prélevé et filtré sur un filtre taré en fibre de verre (porosité de $0,7 \mu\text{m}$, diamètre de 47 mm - Whatman GF/F). Le filtre a été séché à 105 °C, repesé et le taux de MES calculé comme la masse de particules rapportée à la masse initiale de sol.

2.3.2. Sélection du ratio Liquide/Solide optimal

Le traitement du sol par ISCR avec le Daramend implique un enrichissement en matière organique par rapport au sol témoin non traité. Le traitement par le fer zéro valent induit des conditions d'oxydo-réduction très différentes de celles du sol témoin. Ces différences entre traitements et par rapport au sol témoin sont susceptibles d'induire des propriétés de sorption différentes. La détermination du ratio optimal Liquide/Solide (L/S) a donc été effectuée pour chacun des 3 sols.

La directive OCDE 106 donne des abaques permettant, à partir de valeurs du coefficient de sorption (K_d) de la substance, de cibler une gamme de rapports Liquide/Solide, L/S, donnant un % théorique de sorption suffisamment fort (> 20 % p. ex.) pour engendrer une concentration à l'équilibre dans l'eau (C_e) suffisamment plus faible que dans le témoin sans sol pour que la différence soit significative, tout en gardant C_e suffisamment élevée (% de sorption < 90 % p. ex.) pour être mesurée avec précision.

Pour la CLD, la littérature suggère un $\log K_{oc}$ entre 3,38 et 3,41 (ATSDR, 1995). Le sol témoin ayant une teneur en carbone organique (C org) de 1,4 %, le K_d attendu pour la CLD dans le sol témoin est aux alentours de 35 ($K_d = (K_{oc} \times \% \text{ de C org})/100$). Pour ce type de valeur, l'abaque de la figure 1 de la directive OCDE 106 suggère des rapports L/S de 30 à 5 pour des % de sorption de 90 et 99 %. Deux rapports L/S compris entre ces valeurs ont donc été testés. Pour la 5a-H-CLD et la CLD -3 Cl, aucune donnée de K_d ou K_{oc} n'est disponible. Il a donc été décidé d'utiliser le rapport L/S déterminé pour la CLD pour ces 2 dérivés.

Les deux rapports L/S 18 et 9 ont été testés avec de la CLD- C^{14} pure, pour les plus faibles concentrations testées, ou avec un mélange CLD - CLD- C^{14} , pour les concentrations plus fortes afin de minimiser l'activité C^{14} mise en œuvre et à gérer ensuite comme déchets radioactifs. L'emploi de la CLD- C^{14} permet de s'affranchir des problèmes d'extraction avant analyse en GC/MS (cf. 2.6) tout en offrant une très grande sensibilité et une très bonne précision. Les données obtenues par analyse de CLD- C^{14} permettent de remonter aux concentrations en CLD totale, le comportement de la molécule radioactive vis-à-vis de la sorption étant considéré identique à celui de la molécule non radioactive.

Le protocole expérimental suivant a été appliqué :

La masse de solide, 1 g (pour obtenir un rapport L/S de 18) ou 2 g (pour un rapport L/S de 9), a été mise en contact avec 18 ml de $CaCl_2 10^{-2}$ M pendant 12 h puis un volume v de solution de dopage (CLD- C^{14} ou CLD + CLD- C^{14}) a été ajouté pour la phase d'adsorption de 48 h menée sous agitation rotative (New Brunswick TC7) en armoire thermostatée à 25 °C (Aqualitic AL 428240). Au terme du temps de contact, la séparation liquide-solide a été effectuée par centrifugation (paramètres déterminés en 2.3.1) et la concentration en CLD- C^{14} dans le surnageant a été mesurée par comptage en scintillation liquide (cf. 2.6.5).

Les concentrations initiales en CLD ont été choisies égales à $2,24 \cdot 10^{-8}$ M (10,9 $\mu\text{g/l}$; concentration mesurée dans des eaux des sols de bananeraie recueillies par bougies poreuses ; Mouvet *et al.*, 2016, tableaux 36 et 37) et $2,96 \cdot 10^{-7}$ M (144 $\mu\text{g/l}$; nettement supérieure aux valeurs mesurées, de manière à étudier une éventuelle saturation de la sorption) avec une radioactivité de 32 et 68 Bq/ml (1 912 et 4 100 dpm/ml) respectivement.

Le pourcentage d'adsorption a été déterminé selon l'équation suivante :

$$\% ads = F_{ads} \times 100 = \frac{C_{Aq\ Init} - C_{Aq\ Fin}}{C_{Aq\ Init}} \times 100$$

Avec : $C_{Aq\ Init}$: la concentration initiale de CLD- C^{14} (dpm/ml) en phase aqueuse (blanc-solution)

$C_{Aq\ Fin}$: la concentration de CLD- C^{14} (dpm/ml) en phase aqueuse après 48 h d'adsorption.

F_{ads} : Fraction adsorbée

Lors des tests avec la CLD-C¹⁴, le taux d'acétone (v/v) dans la solution finale de CaCl₂ était de 0,5 % pour 2,96.10⁻⁷ M et 0,19 % pour 2,24.10⁻⁸ M. La directive OCDE recommande moins de 0,1 %, mais vu la solubilité aqueuse de la CLD et le besoin de travailler à des concentrations initiales assez élevées pour garder une concentration suffisante dans l'eau à l'équilibre de sorption, le choix a été fait de travailler à un % d'acétone un peu plus élevé de manière à minimiser le risque d'insolubilité partielle de la CLD dans le CaCl₂.

2.3.3. Cinétiques d'adsorption de la CLD sur les trois sols

Pour ces études, il est convenu que l'équilibre est considéré atteint quand la variation des concentrations de CLD adsorbée sur le solide est inférieure ou égale à 5 % entre deux mesures consécutives espacées de 24 h (Roy, 1993).

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en mode sacrificiel (1 tube par temps de contact) en utilisant un mélange de CLD et CLD-C¹⁴ avec le rapport L/S de 18 déterminé préalablement (cf. 2.3.2 et 3.3.2 ; le rapport L/S de 9 aboutissait pour la plus faible concentration initiale en CLD, 11 µg/L, à une concentration à l'équilibre de 0,3 µg/L dans le surnageant du sol Daramend, inférieure à la limite de quantification de la méthode utilisée pour les expérimentations sans C¹⁴, 1 µg/L ; cf. 2.6.4), soit 18 ml de solution de CaCl₂ 10⁻² M et 1 g de sol, une concentration totale de CLD de 3,71.10⁻⁷ M (180 µg/l ; un peu supérieure à celle utilisée pour déterminer le rapport L/S car la durée maximale de contact est plus longue pour la cinétique, 72 h, que pour l'étude du rapport L/S, 48 h) et cinq durées de contact, 3, 7, 24, 48 et 72 h. C'est le protocole expérimental décrit en 2.3.2 qui a été appliqué, avec notamment la mesure de l'activité C¹⁴ par comptage en scintillation liquide (cf. 2.6.5).

Afin d'illustrer la cinétique de sorption, plusieurs représentations graphiques sont proposées :

$$C_s^{ads}(t_i) = f(t) \quad \text{ou} \quad C_{Aq}^{ads}(t_i) = f(t)$$

ou

$$\% Ads(t_i) = \frac{(Act_{initiale} - Act_{Aq}^{ads}(t_i))}{Act_{initiale}} \times 100$$

Avec : $C_s^{ads}(t_i)$: la concentration de CLD adsorbée sur le sol (mmol/kg) au temps t

$C_{aq}^{ads}(t_i)$: la concentration de CLD dans la phase aqueuse (mmol/l) au temps t

$Act_{Aq}^{ads}(t_i)$: l'activité en CLD-C¹⁴ en phase aqueuse (dpm) au temps t

$Act_{initiale}$: l'activité initiale en CLD-C¹⁴ en phase aqueuse (dpm) d'après la concentration des blancs – solution au temps t .

La valeur de K_d (l/kg) au temps d'équilibre sera calculée comme suit :

$$K_d = \frac{C_{s Eq}}{C_{Aq Eq}}$$

Avec : $C_{s Eq}$: la concentration de CLD adsorbée sur le sol (mmol/kg) à l'équilibre

$C_{Aq Eq}$: la concentration de CLD dans la phase aqueuse (mmol/l) à l'équilibre

2.3.4. Cinétique de désorption de la CLD à partir des trois sols

La cinétique de désorption de la CLD a été réalisée également en mode sacrificiel sur une durée totale de 72 heures en partant de batchs de sorption qui avaient été réalisés durant 48 h avec la plus forte concentration aqueuse initiale et qui, à l'équilibre, présentaient une concentration aqueuse résiduelle de $1,02 \cdot 10^{-6}$ M et une activité C^{14} d'environ 4 000 dpm/ml. En prévision des 5 temps de désorption à étudier (3, 7, 24, 48 et 72 h) et du souhait de disposer à chaque temps de 4 réplicats (dont 3 seront analysés, le 4^e étant généré en prévision de casse éventuelle), ce sont donc 20 tubes qui ont fait l'objet de cette phase préliminaire de sorption.

Après la phase d'adsorption et l'étape de centrifugation, un volume de 18 ml de surnageant, a été soutiré du tube, sans entraînement de particules du culot, au moyen d'une pipette de 5 ml, et un nouveau volume de 18 ml de $CaCl_2$ 10^{-2} M a été introduit dans le tube, correspondant au T_0 de la phase de désorption. Après chacune des durées d'agitation correspondant à une durée de la cinétique de désorption, les phases aqueuses centrifugées des 3 réplicats indépendants ont été collectées pour y mesurer les concentrations en CLD- C^{14} .

À chaque intervalle de temps t_i , le % désorbé est calculé :

$$\% \text{ dés } (t_i) = \frac{Act_{Aq}^{dés}(t_i)}{Act_s^{ads_{Eq}}} \times 100$$

Avec : $Act_{Aq}^{dés}(t_i)$: l'activité de CLD- C^{14} désorbée et en phase aqueuse (dpm) au temps t_i

$Act_s^{ads_{Eq}}$: l'activité totale de CLD- C^{14} adsorbée sur le sol à l'équilibre avant l'étape de désorption (dpm).

2.4. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL UTILISÉ

2.4.1. Isothermes d'adsorption de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3CI

La 5a-H-CLD et la CLD-3CI ne sont pas disponibles sous forme C^{14} et sont analysées par GC/MS dans un local qui n'est pas agréé pour la manipulation de molécules marquées au C^{14} . Pour que chacune des 3 molécules soit analysée exactement de la même manière, c'est la CLD non marquée qui a été utilisée pour ces travaux. La méthode utilisée en GC/MS pour les analyses des trois molécules non marquées est décrite à la section 2.6.

Par ailleurs, un effet de compétition entre molécules pour les sites de sorption sur le sol pourrait se produire. En effet, suite au traitement par ISCR, les 3 molécules sont présentes simultanément dans les sols et les eaux des sols (Mouvet *et al.*, 2016). Pour étudier cet éventuel effet, des isothermes ont été réalisés à la fois à partir d'un mélange des 3 molécules et à partir de chaque molécule séparée.

a) Isothermes d'adsorption des molécules en mélange

Le domaine couvert par les 5 concentrations étudiées s'étend sur deux ordres de grandeur, de $4 \cdot 10^{-8}$ à $3 \cdot 10^{-6}$ M, et a été choisi en tenant compte de la solubilité dans l'eau des molécules (connue pour la CLD, considérée comme plus élevée pour la 5a-H-CLD et la CLD-3CI) et des contraintes analytiques (limite de quantification, volume de solution récupéré après centrifugation et utilisé pour l'extraction liquide/liquide). Cette gamme de

concentrations inclut celles utilisées pour la détermination du rapport L/S (cf. 2.3.2) et pour l'étude de cinétique (cf. 2.3.3).

Les conditions opératoires utilisées sont celles définies lors des essais de cinétiques, soit 1 g de sol, 18 ml de CaCl_2 10^{-2} M, agitation rotative à 25 °C pendant 12 h de pré-équilibre (OCDE, 2000 ; point 52, page 10/45), ajout du mélange des 3 molécules, agitation rotative à 25 °C pendant 48 h, centrifugation (30 min. à 2 500 rpm, 1 320 g) et analyse du surnageant par GC/MS après extraction liquide/liquide (cf. 2.6).

Les paramètres de l'isotherme d'adsorption pour chacune des molécules ont été calculés en considérant la forme linéaire de l'équation de Freundlich :

$$\text{Log } C_s^{ads}_{Eq} = \text{Log } K_F^{ads} + \frac{1}{n} \times \text{Log } C_{Aq}^{ads}_{Eq}$$

Avec : $C_s^{ads}_{Eq}$: la concentration de CLD ou 5a-H-CLD ou CLD-3Cl dans le sol à l'équilibre

$C_{Aq}^{ads}_{Eq}$: la concentration de CLD ou 5a-H-CLD ou CLD-3Cl en phase aqueuse à l'équilibre

K_F et n représentent des constantes empiriques qui caractérisent les coefficients d'adsorption de Freundlich.

Le coefficient de distribution K_d , entre le sol et la solution aqueuse pour chaque concentration étudiée et pour chacune des molécules, est défini par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{C_s^{ads}_{Eq}}{C_{Aq}^{ads}_{Eq}}$$

Le pourcentage d'adsorption est calculé selon l'équation suivante :

$$\% ads = \frac{C_{Aq} Init - C_{Aq} Eq}{C_{Aq} Init} \times 100$$

Avec : $C_{Aq} Init$: la concentration initiale de CLD ou 5a-H-CLD ou CLD-3Cl en phase aqueuse

$C_{Aq} Eq$: la concentration de CLD ou 5a-H-CLD ou CLD-3Cl en phase aqueuse à l'équilibre.

b) Isothermes d'adsorption de chacune des 3 molécules séparées.

Pour chacune des 3 molécules séparées, une isotherme d'adsorption a été établie avec 2 concentrations, 3×10^{-7} M et 3×10^{-6} M, parmi les 5 étudiées avec les molécules en mélange (les moyens disponibles ne permettaient pas de tester les 5 concentrations de l'isotherme en quadruplet pour les 3 substances séparées).

Tous les modes opératoires ont été rigoureusement identiques à ceux utilisés pour les 3 molécules en mélange, afin de vérifier s'il existe des interactions (synergie ou antagonisme) entre les molécules.

2.4.2. Isothermes de désorption de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD - 3 CI en mélange

Après la phase d'adsorption de 48 heures du mélange des 3 molécules (concentration en solution au T0 de la sorption : $3,1 \cdot 10^{-6}$ M pour chaque molécule), cinq phases successives de désorption de 24 h ont été réalisées.

Chaque phase consistait à :

- i) centrifuger le mélange sol/solution puis soutirer 15 ml de la phase aqueuse de CaCl_2 10^{-2} M utilisée pour l'analyse en GC/MS après extraction L/L ;
- ii) rajouter 15 ml de CaCl_2 10^{-2} M ;
- iii) remettre en agitation durant le temps de désorption déterminé lors de la cinétique de désorption ;
- iv) reprendre à i).

Dans chaque solution de désorption (alinéa i) ci-dessus, la concentration des 3 molécules a été mesurée.

Les isothermes de désorption n'ont pas été réalisées à partir des isothermes de sorption des molécules séparées car les moyens disponibles nécessitaient de faire des choix. Ceux-ci ont conduit à considérer que l'effet de compétition entre molécules avait peu de raison de s'exprimer en phase de désorption, contrairement à la phase de sorption.

2.5. LIXIVIATIONS

Pour compléter les données préliminaires sur la mobilité comparée des 3 molécules ajoutées en solution au contact des sols, un test standardisé de lixiviation a été réalisé. Il est bien entendu que ce test ne représente pas les conditions naturelles susceptibles de contrôler l'entraînement des molécules par ruissellement ou infiltration à partir du sol. Il s'agit simplement de quantifier de manière préliminaire la désorption des molécules par une approche autre que les isothermes de désorption. Un des intérêts de l'essai de lixiviation est qu'il est réalisé à partir des sols où les molécules présentes résultent uniquement de la transformation de la CLD présente initialement dans le sol, alors que les isothermes de désorption sont réalisées à partir de sols auxquels une certaine concentration de chaque substance a été ajoutée lors de la phase de sorption.

Les essais de lixiviation selon la norme EN 12457-1 (Afnor, 2002) ont été pratiqués en trois réplicats sur la fraction inférieure à 2 mm des trois sols séchés à 40 °C. 80 g de sol sont mélangés avec 160 ml d'eau déionisée MilliQ® dans des flacons en verre de 250 ml (SCHOTT) avec un bouchon recouvert de PTFE, puis agités 24 h \pm 0,5 h dans une enceinte thermostatée avec un agitateur à retournement HEIDOLPH Reax 2 utilisé à vitesse 5, avant centrifugation à 2 500 tours /min (1 320 g) à 15 °C pendant 30 min. La phase aqueuse centrifugée a été utilisée pour analyser les trois molécules par CPG/SM/SM après extraction liquide-liquide (cf. 2.6).

2.6. ANALYSE DE LA CHLORDÉCONE ET SES DÉRIVES DÉCHLORÉS DANS LES SURNAGEANTS ET LES SOLS

2.6.1. Protocole d'extraction liquide/liquide pour les surnageants

Le protocole mis en œuvre comporte 8 étapes :

1. Introduire l'ensemble de l'échantillon (15 ml) dans un flacon en verre (40 ml, référence 702023 de Macherey-Nagel) et bouchon avec joint en PTFE (référence 702130 de Macherey-Nagel) ;
2. Ajouter 0,1ml d'une solution de chlordécone C¹³ à 3 mg/L dans l'acétone (à partir de la solution commerciale de chlordécone C13 à 100 mg/l, référence CIL-CLM-4814-1.2 de LGC standards, pureté > 99 %) ;
3. Ajouter 10 ml de dichlorométhane ;
4. Agiter les flacons pendant 16 h sur une table d'agitation ping-pong (réf 74404 de Bioblock Scientific) à une vitesse de 200 tours min⁻¹ ;
5. Prélever le surnageant ;
6. Congeler l'extrait pour éliminer les traces d'eau ;
7. Évaporer au turbovap (0,6 bar, bain marie 40 °C) jusqu'à environ 1 ml et ajouter 5 ml de cyclohexane ;
8. Finaliser l'extrait à 1 ml dans le cyclohexane.

2.6.2. Taux de récupération des trois molécules dans une solution représentative des surnageants générés en batch

Lors des expérimentations en batch pour les isothermes, les sols sont mis en contact pendant 48 h avec une solution de CaCl₂ 10⁻² M. Cette phase induit le passage en solution de constituants du sol susceptibles d'engendrer un effet matrice perturbant le taux de récupération des composés d'intérêts. Pour quantifier cet éventuel effet matrice et vérifier que le protocole d'extraction est adapté à cette matrice, des dopages avec une solution contenant les 3 molécules étudiées ont été effectués dans une solution de CaCl₂ 10⁻² M mise au préalable en contact avec le sol témoin pendant 48 h dans un rapport L/S de 9 (préféré au rapport de 18 pour maximiser les éventuelles interférences liées au sol) puis centrifugé à 2 600 tours/minute pendant 30 minutes.

Les niveaux de dopage ont été choisis pour couvrir la gamme des concentrations en solution estimées susceptibles d'être retrouvées lors des expérimentations de sorption et désorption en batch. Il s'agit de 1,5 µg/l (soit 3,1 nmol/l pour la CLD, 3,3 nmol/l pour la CLD-1Cl et 3,9 nmol/l pour la CLD-3Cl), 15 µg/l (soit 30,5 nmol/l pour la CLD, 32,9 nmol/l pour la CLD-1Cl et 38,7 nmol/l pour la CLD-3Cl) et 150 µg/l (soit 305,5 nmol/l pour la CLD, 328,6 nmol/l pour la CLD-1Cl et 387,1 nmol/l pour la CLD-3Cl). Ces trois niveaux de dopage s'ajoutent à l'analyse des 3 substances dans la solution de CaCl₂ 10⁻² M mise au préalable en contact avec le sol témoin et ne recevant aucun dopage.

2.6.3. Extraction à partir des sols

Une aliquote représentative des échantillons séchés à 40 °C est broyée à < 80 µm, granulométrie optimisant la représentativité de la prise d'essai destinée à l'analyse. Une autre aliquote représentative est séchée à 105 °C pour mesurer la teneur en eau résiduelle après séchage à 40 °C et utilisée pour exprimer les résultats par rapport à la vraie masse sèche.

Le protocole décrit en détail dans la publication de Bristeau *et al.*, (2014) et résumé ci-dessous a été utilisé pour quantifier les concentrations des 3 substances dans les 3 sols avant les expérimentations.

L'extraction est réalisée à partir de 5 g de sol par un système avec fluide pressurisé (Pressurized Fluid Extraction) ASE® avec un mélange acétone/hexane 50/50 v/v à 100 °C sous une pression de 110 bars qui maintient le solvant à l'état liquide durant l'extraction. L'extrait est ensuite évaporé jusqu'à 10 ml, puis fractionné au 1/10 et transféré dans 1ml de cyclohexane par évaporation sous flux d'azote du solvant.

2.6.4. Analyse par CPG/SM /SM de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3CI dans les extraits de surnageants et de sols

Le protocole d'analyse décrit en détail dans la publication de Bristeau *et al.*, (2014), est résumé ci-dessous.

L'analyse CPG/SM /SM est réalisée avec un système Bruker qui se compose d'un appareil de chromatographie gazeuse GC450 équipé avec un injecteur 1177, un passeur d'échantillons Combi Pal (CTC) et un spectromètre de masse triple quadripôle 300MS. Les composés sont séparés sur une colonne 30 m, 0.25 mm de diamètre interne et contenant une phase de 0.25 µm de 100 % diméthylpolysiloxane (Rxi-1MS, réf 13323, Restek). La ligne de transfert est à 310 °C. La source d'ionisation en impact électronique est à 250 °C.

Pour les surnageants, la quantification dans l'extrait d'un étalon interne marqué (CLD-C¹³ dans le cyclohexane) ajouté avant l'extraction permet de prendre en compte les rendements à l'extraction et les effets matrices à l'analyse. Faute d'étalon marqué pour la CLD-1CI et la CLD-3CI, la CLD-C¹³ (10 carbones C¹³) est utilisée comme étalon interne pour les 3 substances.

Pour les sols, la CLD-C¹³ n'est pas utilisée en étalon interne avant extraction mais en étalon interne d'injection pour prendre en compte le comportement de la chlordécone et ses dérivés en GC/MS. Il aurait été possible d'utiliser la CLD-C¹³ comme traceur d'extraction mais il a été préféré d'utiliser 2 indicateurs différents, un pour l'extraction (le transnonachlore) et un pour l'analyse (CLD-C¹³) afin d'évaluer le déroulement de toute la méthode, extraction et analyse. Le PCB 53 (2,2',5,6'-tetrachlorobiphényl, C₁₂H₆Cl₄) est utilisé en étalon interne d'injection (ajouté à l'extrait avant analyse) pour quantifier l'étalon interne d'extraction, le transnonachlore. Le rendement d'extraction de l'étalon interne transnonachlore est pris en compte dans le calcul des concentrations des 3 substances.

Les limites de quantification pour chacun des 3 composés sont de 1 µg/l (soit 2,0 nmol/l pour la CLD, 2,2 nmol/l pour la CLD-1CI et 2,6 nmol/l pour la CLD-3CI) dans les surnageants et de 30 µg/kg (soit 2,0 nmol/l pour la CLD, 2,2 nmol/l pour la CLD-1CI et 2,6 nmol/l pour la CLD-3CI) dans les sols.

2.6.5. Analyse de la CLD-C¹⁴.

La solution mère de CLD-C¹⁴ radioactive conditionnée initialement dans du méthanol a dû être reprise dans de l'acétone pour éviter la formation de l'hémicétal C₁₁H₄Cl₁₀O₂ (Harless *et al.*, 1978).

La CLD-C¹⁴ a été mesurée par comptage en scintillation liquide (TRICARB-HP-2250CA) en ajoutant à 10 ml de liquide scintillant (Zinser Analytic, Aquasafe 300 plus) de 1 à 3 ml (selon l'activité C¹⁴ mise en œuvre au départ de la phase de sorption) de phase aqueuse récupérée après centrifugation. La durée de comptage est déterminée de manière à avoir moins de 1 % de variation sur la moyenne de plusieurs mesures successives effectuées chacune pendant 1 minute.

3. Résultats et discussion

3.1. CARACTÉRISTIQUES DES SOLS ÉTUDIÉS

Les principales propriétés physico-chimiques (moyenne \pm écart-type, $n = 3$) des sols étudiés sont données au tableau 3.

Paramètre	Sol témoin	Sol traité par le fer zéro valent	Sol traité par le Daramend
Rapport C/N	11,6 \pm 3,0	9,1 \pm 0,6	9,3 \pm 0,7
P2O5 Olsen (mg/kg)	87,7 \pm 8,4	40,7 \pm 0,6	66,9 \pm 24,7
K2O échangeable (mg/kg)	1133 \pm 47	892 \pm 12	1364 \pm 5
pH eau	5,6 \pm 0,1	6,1 \pm 0,2	6,6 \pm 0,1
pH KCl	4,5 \pm 0,1	5,1 \pm 0,2	5,8 \pm 0,1
CEC (méq/100g)	25,1 \pm 1,4	23,1 \pm 0,7	23,7 \pm 0,6
Azote Dumas (%)	0,13 \pm 0,03	0,14 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01
Fer Total (%)	6,8 \pm 0,3	8,8 \pm 0,3	9,2 \pm 0,6
Carbone organique (%)	1,4 \pm 0,1	1,2 \pm 0,1	1,7 \pm 0,1
Azote Total (%)	0,13 \pm 0,03	0,14 \pm 0,0	0,19 \pm 0,01
MgO échangeable (mg/kg)	748 \pm 12	819 \pm 6	696 \pm 10
CaO échangeable (mg/kg)	2449 \pm 30	2785 \pm 109	3772 \pm 154
Calcaire total (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
% Sables grossiers (0.2 - 2 mm)	5,9 \pm 0,4	5,4 \pm 0,4	7,1 \pm 0,3
% Sables fins (0.05 - 0.2 mm)	5,7 \pm 0,8	6,4 \pm 0,4	9,3 \pm 0,1
% Limons grossiers (0.02 - 0.05 mm)	19 \pm 2,1	18,4 \pm 1,8	17,1 \pm 1,7
% Limons fins (0.002 - 0.02 mm)	23,6 \pm 0,2	24,8 \pm 0,6	22,5 \pm 1,2
% Argile (< 0.002 mm)	43,1 \pm 2,1	42,9 \pm 1,6	40,9 \pm 0,7

Tableau 3 : Principales propriétés physico-chimiques (moyenne \pm écart-type, $n = 3$) des sols étudiés.

La plupart des différences entre sols s'expliquent aisément par les différences dans les traitements qu'ils ont subis.

Par rapport au sol témoin, les 2 sols traités montrent des augmentations du pH et du fer total. Pour le traitement Daramend, l'augmentation du pH résulte en large partie de l'ajout de chaux effectué en début de traitement, et pro parte de la formation de OH⁻ suite à l'oxydation du fer zéro valent (FZV). Ce dernier mécanisme explique l'augmentation de pH observée dans le sol traité avec le FZV.

L'augmentation de la teneur en carbone organique total du sol traité par le Daramend est due à la composante végétale (60 % en masse) de l'amendement.

Par contre, les différences de fractions granulométriques dans le sol traité par le Daramend (légère augmentation des sables et diminution des limons) par rapport aux 2 autres sols n'ont pas d'explication évidente.

3.2. TAUX DE RÉCUPÉRATION DES TROIS MOLÉCULES DANS UNE SOLUTION REPRÉSENTATIVE DES SURNAGEANTS GÉNÉRÉS EN BATCH

La solution de CaCl_2 10^{-2} M récupérée après 48 h d'agitation avec le sol témoin dans un rapport L/S de 9 (rapport préféré à 18 pour maximiser les interférences potentielles engendrées par le sol) contient 7,3 $\mu\text{g/l}$ de CLD. Aucune trace de 5a-H-CLD et CLD-3Cl n'est détectée.

En tenant compte de ce bruit de fond en CLD, les taux de récupération obtenus pour les 9 conditions expérimentales (3 substances * 3 niveaux de dopage) sont donnés au Tableau 4. Les résultats sont très répétables (coefficient de variation < 3 %) et les taux de récupérations très proches de 100 % pour tous les composés. Seule la CLD-3Cl aux niveaux de dopage de 1,5 et 15 $\mu\text{g/L}$ montre des taux de récupération un peu plus faibles (minimum : 79 %) mais qui restent dans la limite des préconisations pour l'analyse des micropolluants (entre 70 et 120 % avec un coefficient de variation inférieur à 20 % ; COFRAC, 2015).

Molécule	Niveau de dopage		
	1,5 $\mu\text{g/L}$	15 $\mu\text{g/L}$	150 $\mu\text{g/L}$
Chlordécone	108 \pm 2	97 \pm 1	89 \pm 2
5a-H-Chlordécone	117 \pm 2	102 \pm 2	100 \pm 2
Chlordécone - 3 Cl	84 \pm 3	79 \pm 3	97 \pm 3

Tableau 4 : Taux de récupération (% ; moyenne et écart-type, $n = 4$) de la chlordécone, la 5a-H-Chlordécone et la Chlordécone - 3 Cl pour les 3 niveaux de dopage effectués dans une solution de CaCl_2 10^{-2} M mise en contact pendant 48 h avec le sol non traité.

3.2.1. Récupération de la phase aqueuse pour analyse des substances dissoutes

Les essais de centrifugation menés sur le sol témoin avec une vitesse de rotation de 2 500 rpm (1 320 g) montrent que les particules fines (< 0,7 μm) dans le surnageant représentent au maximum 0,03 % de la masse initiale de sol, quelle que soit la durée de centrifugation, 30, 60 ou 90 minutes. Une centrifugation de 30 minutes sera donc utilisée tout au long de l'étude car elle permet de générer une phase liquide surnageante dont l'analyse renseignera bien sur les concentrations en molécules non liées aux particules fines.

3.2.2. Sélection du ratio L/S

Les deux rapports L/S étudiés (9 et 18) montrent la très forte adsorption de la CLD, avec entre 85 % (sol témoin, L/S = 18) et 97 % (sol traité avec le Daramend, L/S = 9) d'adsorption (Figure 1).

La matière organique ajoutée dans le sol Daramend favorise la sorption de la CLD par rapport au sol témoin. Un léger effet positif du fer zéro valent par rapport au témoin apparaît pour le rapport L/S le plus élevé. Aucun effet net de la concentration initiale en CLD n'est observé.

Pour ne pas travailler avec de trop faibles concentrations dans l'eau à l'équilibre, c'est le rapport L/S de 18 qui a été choisi pour la suite des travaux.

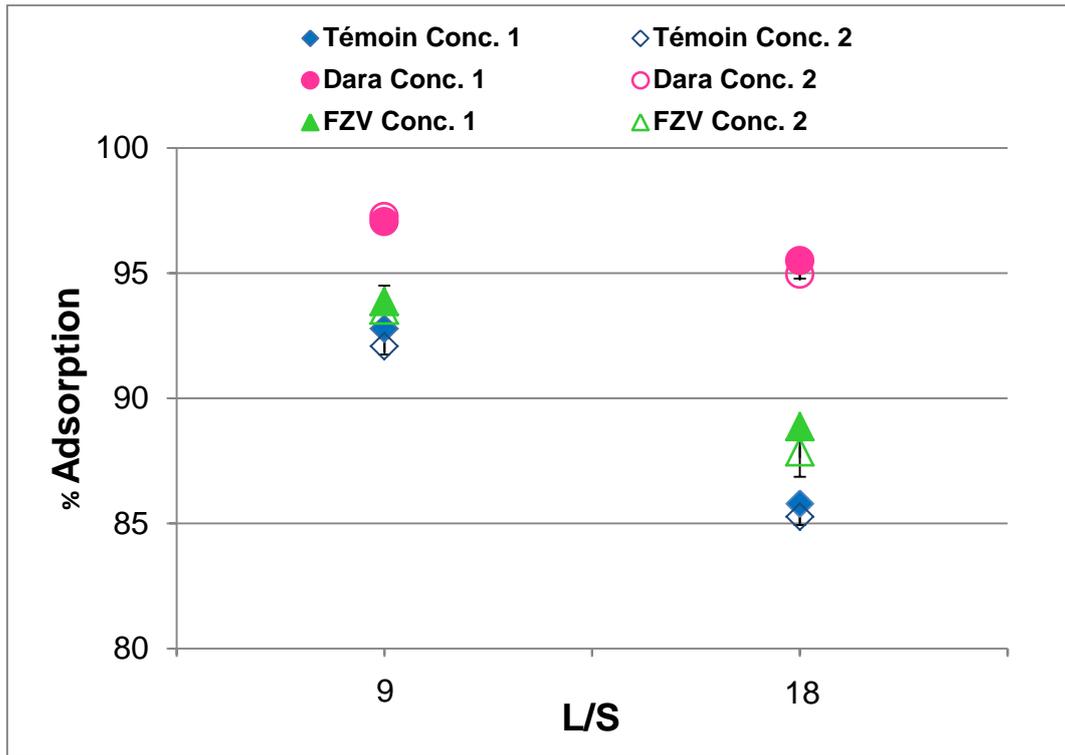


Figure 1 : Pourcentage d'adsorption (moyenne et écart-type, $n = 3$) de la CLD en fonction du rapport L/S (9 et 18) pour deux concentrations initiales (C1 : $2,24 \cdot 10^{-8}$ M ; C2 : $2,95 \cdot 10^{-7}$ M).

3.2.3. Cinétique d'adsorption de la CLD sur les trois sols

Avec la concentration initiale de $3,71 \cdot 10^{-7}$ M (180 $\mu\text{g/l}$), la cinétique de sorption montre qu'entre 86 % (Daramend) et 93 % (témoin et FZV) de l'adsorption maximale est atteinte dès le 1^{er} temps de mesure, après 3 h d'agitation (Figure 2). Pour chacun des 3 sols, le % moyen d'adsorption ne varie pas de plus de 5 % entre 24 et 48 h. Un temps de contact de 24 h serait donc en théorie suffisant pour être à l'équilibre. Le choix a toutefois été fait de travailler avec une durée de 48 h pour tenir compte d'une éventuelle sorption des dérivés de la CLD plus lente que celle de la molécule mère.

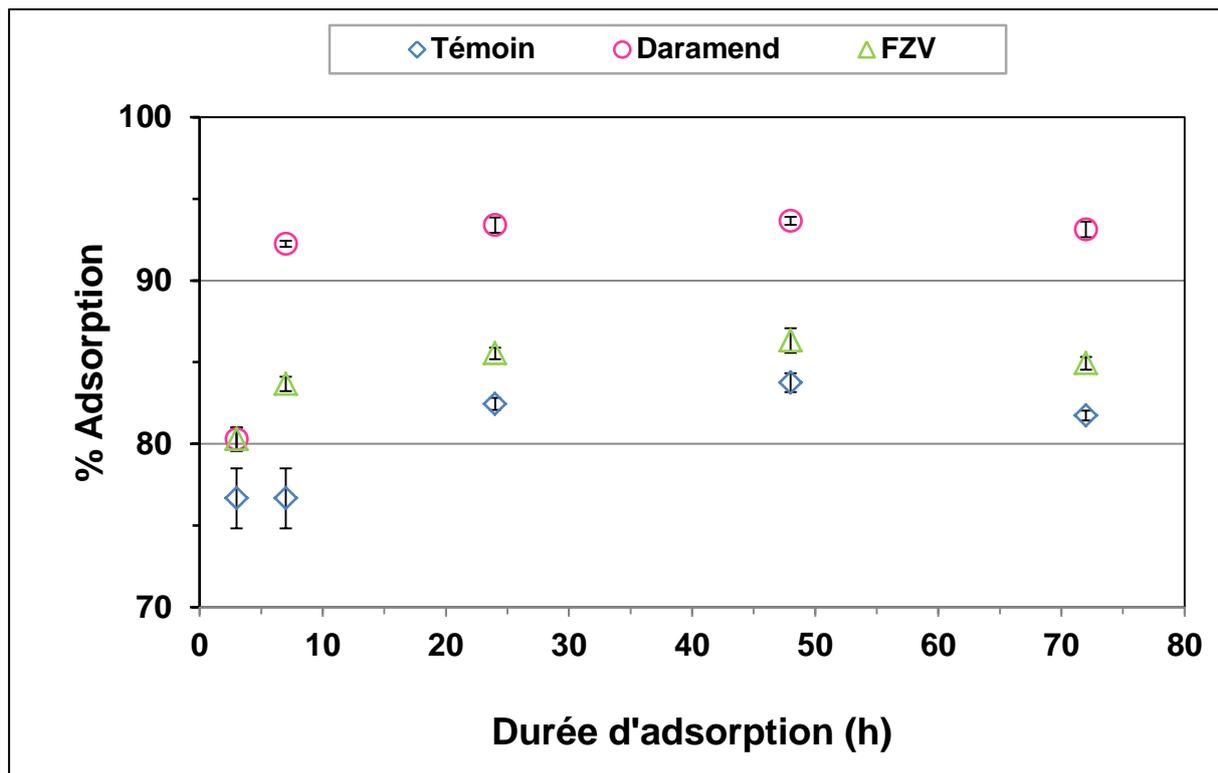


Figure 2 : Pourcentage d'adsorption de la CLD (moyenne et écart-types, n = 3) en fonction du temps de contact avec les 3 sols.

Les pourcentages de CLD sorbée sur les deux sols traités sont supérieurs à ceux mesurés pour le sol témoin. Pour le Daramend, cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la teneur en carbone organique du sol (cf. tableau 2), paramètre connu pour jouer un rôle majeur dans la sorption des molécules non ionisées. L'effet du FZV, beaucoup moins net, n'est pas explicable actuellement.

3.2.4. Cinétique de désorption de la CLD à partir des trois sols

Le pourcentage désorbé après la 1^{ère} durée de désorption, 3 heures, est quasi identique à celui mesuré pour les autres temps, y compris après 72 h (Figure 3). Les fluctuations observées entre durées de désorption pour chacun des 3 sols ne sont pas supérieures (cf. écart-types) à celles observées entre les 3 réplicats d'une même durée. N'importe quelle durée pourrait donc être choisie mais pour des raisons de logistique, c'est la durée de désorption de 24h qui a été retenue pour la suite des travaux

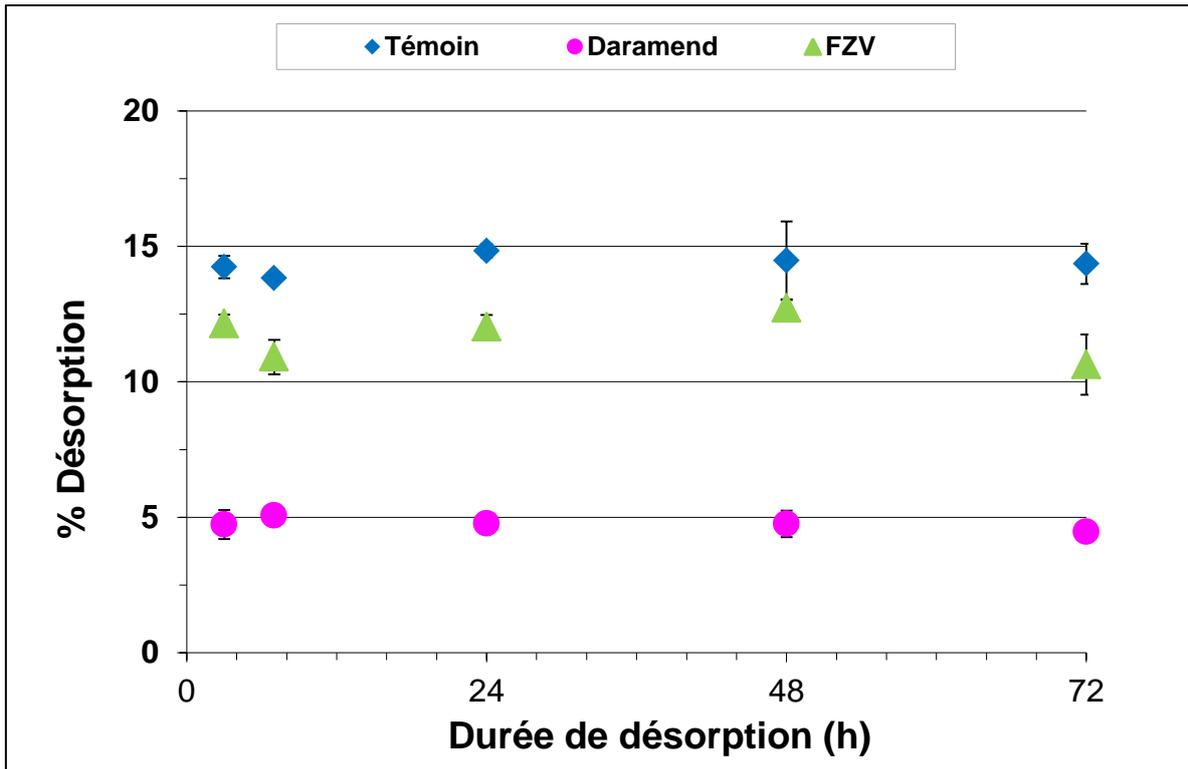


Figure 3 : Pourcentage de désorption de la CLD (moyenne et écart-types, $n = 3$) sur les 3 sols pour une concentration initiale de $2,95 \cdot 10^{-7}$ M de CLD utilisée en phase de sorption.

Le plus fort taux de désorption est obtenu pour le sol témoin ($14,3 \pm 0,7$ %), le plus faible taux pour le sol traité par le Daramend ($4,8 \pm 0,4$ %), un taux intermédiaire ($11,7 \pm 1,0$ %) caractérisant le sol traité par le FZV. La matière organique introduite par le produit Daramend a donc un rôle non négligeable de diminution du % de CLD qui se désorbe directement après la phase de sorption. Toutefois, l'effet de cette matière organique assez labile (légumineuse broyée) n'est peut être que temporaire.

3.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DÉSORPTION

Les figures 4 à 6 illustrent les résultats obtenus pour chacun des 3 sols et les 5 concentrations des 3 molécules présentes simultanément. Chaque figure inclut les points expérimentaux (symboles pleins pour la sorption, symboles creux pour la désorption) et la courbe d'ajustement de Freundlich pour la sorption (courbes en pointillés, avec l'équation de la courbe et la valeur de r^2). Pour rappel, les 5 points de désorption correspondent aux 5 phases successives de désorption réalisées à partir du sol à l'équilibre avec la plus forte concentration en phase de sorption. Pour la CLD – 3 Cl, la sorption était trop faible pour générer des valeurs fiables dans les eaux recueillies après centrifugation lors des phases de désorption.

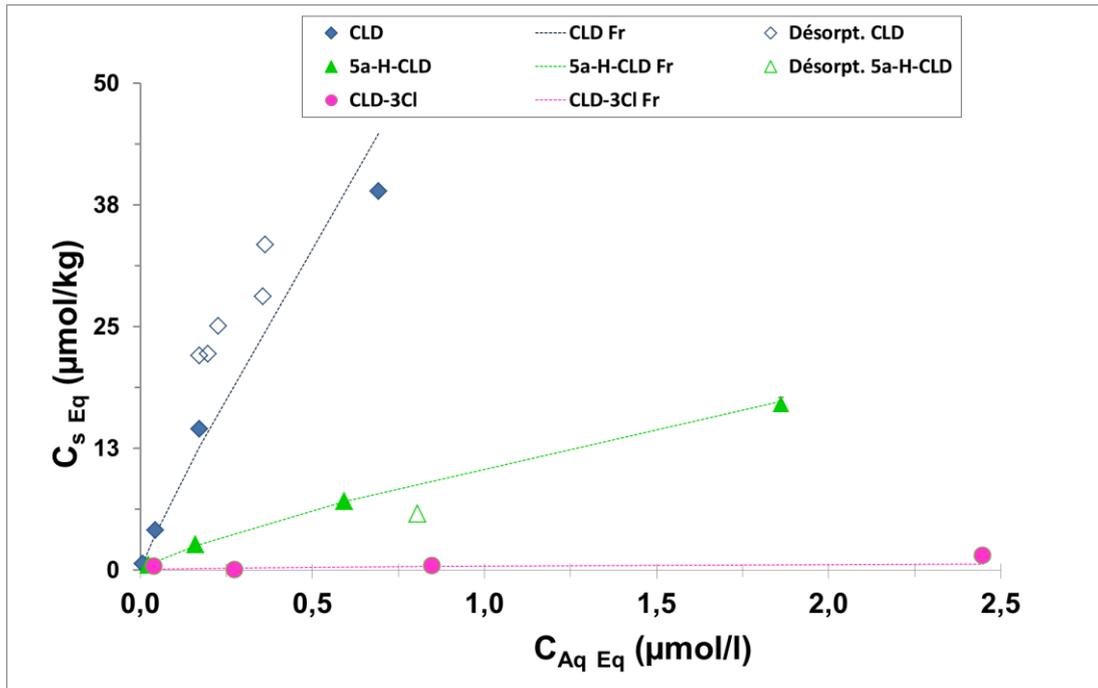


Figure 4 : Isothermes d'adsorption et de désorption (moyenne et écart-type, $n = 3$) de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl pour le sol témoin.

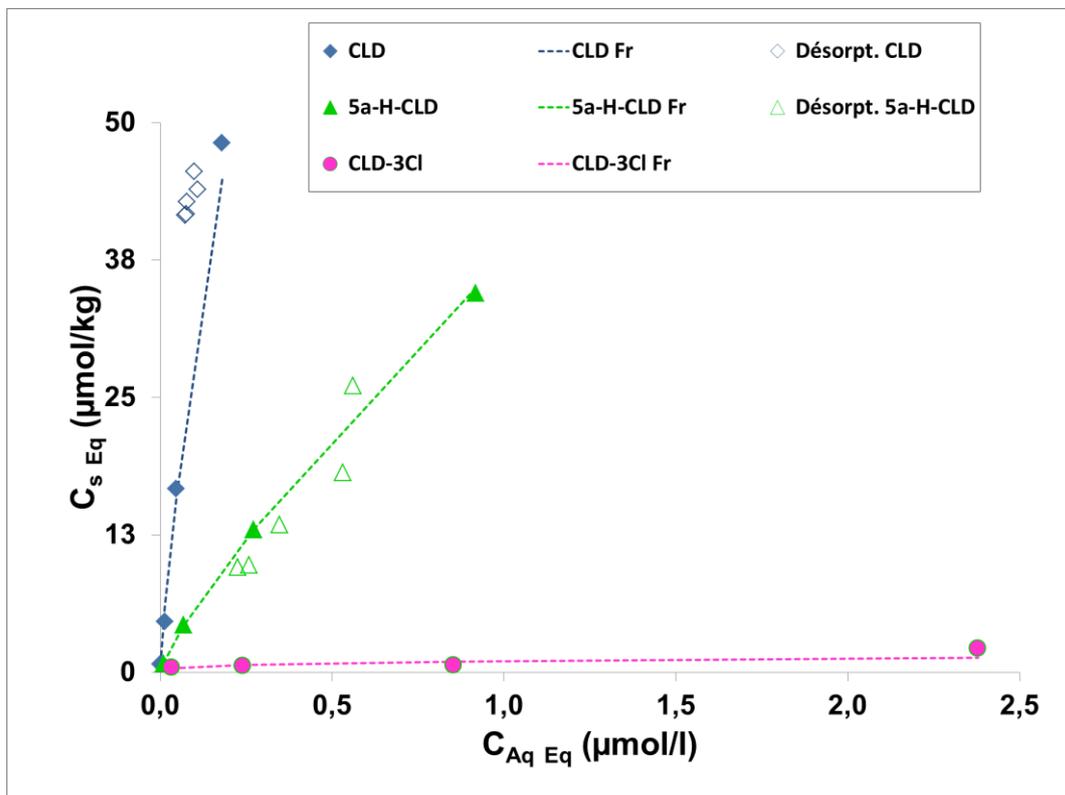


Figure 5 : Isothermes d'adsorption et de désorption (moyenne et écart-type, $n = 3$) de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3Cl pour le sol traité avec le Daramend.

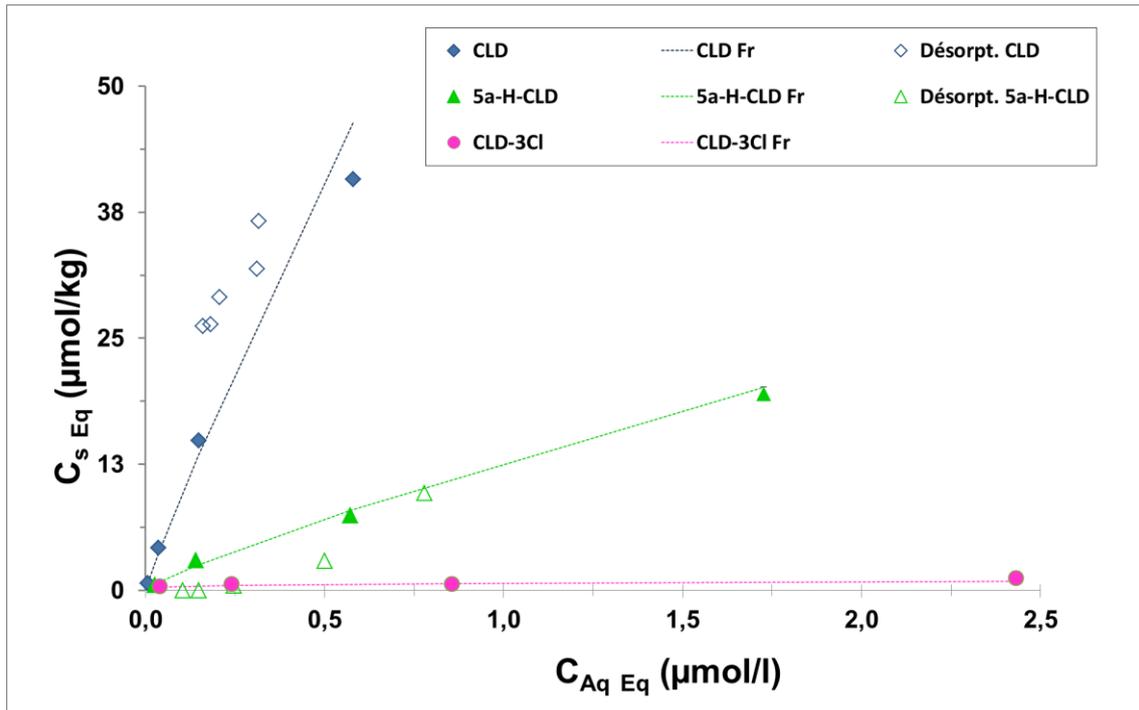


Figure 6 : Isothermes d'adsorption et de désorption (moyenne et écart-type, $n = 3$) de la CLD, la 5a-H-CLD et la CLD-3CI pour le sol traité avec le Fer Zéro Valent.

Le tableau 5 permet une comparaison entre molécules des paramètres de Freundlich calculés à partir de l'ensemble des points expérimentaux de sorption.

Modalité du sol	Paramètre Freundlich	Substance		
		CLD	5a-H-CLD	CLD – 3CI
Témoin	Kf	62,7	10,7	0,40
	n	0,91	0,78	0,41
	R ²	0,99	1,00	0,18
Daramend	Kf	169	37,5	1,00
	n	0,77	0,81	0,29
	R ²	0,99	1,00	0,69
FZV	Kf	76,3	12,7	0,7
	n	0,91	0,84	0,26
	R ²	0,99	0,99	0,90

Tableau 5 : Paramètres de l'ajustement de Freundlich calculés pour les isothermes de sorption des 3 molécules sur les 3 sols.

Pour la CLD et le sol témoin, les valeurs sont en bon accord avec celles, $K_f = 30$; $n = 0,94$, données dans la seule référence bibliographique disponible (Fernandez-Bayo *et al.*, 2013) sur la sorption de la chlordécone par un nitisol antillais analogue au sol témoin étudié ici.

La comparaison entre molécules est très instructive, le K_f de sorption de la CLD étant, pour chacun des trois sols, beaucoup plus fort (d'un facteur 4,5 à 6) que celui de la 5a-H-CLD, lui-même nettement plus fort (d'un facteur 19 à 37) que celui de la CLD – 3 Cl. Au maximum, la différence de sorption entre les molécules est d'un facteur 169 (K_f CLD/ K_f CLD – 3 Cl, sol traité par le Daramend). L'allure des courbes montre que les conditions expérimentales n'engendrent pas la saturation du potentiel de sorption des sols.

La perte de chlore engendré par le traitement ISCR entraîne donc une sorption des dérivés par le sol moindre que pour la molécule mère. Dans la mesure où la sorption de micropolluants organiques neutres par des sols avec un pool de carbone organique est gouvernée par des mécanismes d'hydrophobie, cette observation est cohérente avec les calculs qui montrent une solubilité aqueuse des dérivés de la chlordécone d'autant plus forte que le nombre de Cl est faible (Dolfing *et al.*, 2012).

Les moyens mis en œuvre pour cette étude ont permis, pour deux concentrations initiales en solution, d'étudier la sorption des 3 molécules présentes soit séparément soit simultanément, le but étant d'aborder la question des interférences éventuelles entre molécules dans la phase de sorption. Le tableau 6 (avec des concentrations exprimées en $\mu\text{g/l}$ car la comparaison ne se fait pas entre molécules) montre que l'effet de la présence conjointe des 3 molécules est quasi systématiquement (16 cas sur 18) une diminution du coefficient de sorption, ce qui suggère un effet de compétition entre molécules pour les sites de sorption.

Pour la CLD et la 5a-H-CLD, les deux molécules pour lesquelles la sorption a pu être mesurée avec la plus grande précision, les diminutions maximales de coefficient de sorption sont de 17 % (CLD à la concentration initiale de 1 500 $\mu\text{g/l}$, sol traité avec le Daramend), et 34 % (5a-H-CLD à la concentration initiale de 150 $\mu\text{g/l}$, sol témoin). Pour la CLD - 3 Cl, les différences sont beaucoup plus importantes, jusqu'à 99,5 % pour la concentration initiale de 150 $\mu\text{g/l}$ avec le sol témoin. Vu que c'est la CLD – 3 Cl qui est de loin la moins sorbée des 3 molécules, on peut penser que cet effet très net reflète au moins autant une variabilité expérimentale qu'un réel mécanisme de compétition particulièrement forte.

Sol et conc. initiale ($\mu\text{g/l}$)	CLD		5a-H-CLD		CLD – 3 Cl	
	seule	en mélange	seule	en mélange	seule	en mélange
Sol témoin						
150	82	96	25	16,5	6,1	0,03
1500	65	56	13	9,2	0,8	0,6
Traité Daramend						
150	360	364	91	64	12,1	2,5
1500	321	268	47	38	5,5	0,9
Traité Fer Zéro valent						
150	131	120	31	21,4	9,9	2,4
1500	81	70	14	11,3	0,5	0,5

Tableau 6 : Coefficients de distribution (K_d) mesurés pour les 3 sols avec les deux concentrations initiales des molécules qui ont été étudiées présentes séparément ou en mélange.

La comparaison entre sols montre également des différences de sorption, toutefois moins fortes que les différences entre molécules. C'est le sol traité avec le Daramend qui montre toujours les plus fortes sorptions. Pour la CLD, le Kf du sol traité avec le Daramend est plus fort d'un facteur 2,7 par rapport au sol témoin et d'un facteur 2,2 par rapport au sol traité par le FZV. Pour la 5a-H-CLD, le Kf du sol traité avec le Daramend est plus fort d'un facteur 3,4 par rapport au sol témoin et d'un facteur 2,8 par rapport au sol traité par le FZV. Bien que la sorption de la CLD - 3 Cl soit très faible dans les 3 sols, son Kf le plus élevé (1,0) est lui-aussi observé pour le sol traité par le Daramend, celui du sol témoin étant 2,5 fois plus faible et celui du sol traité par le FZV 1,4 fois plus faible. L'enrichissement (+ 0,3 % en absolu, + 21 % en relatif) de la teneur en carbone organique lié à l'ajout de Daramend a donc un effet significatif sur la mobilité, réduite, de la CLD et ses 2 dérivés.

Les résultats obtenus en phases de désorption montrent des différences entre molécules. La très faible sorption de la CLD -3 Cl n'a pas permis de générer des valeurs fiables en désorption. La désorption de la 5a-H-CLD à partir du sol témoin était trop faible pour donner des résultats fiables. Le tableau 7 permet une comparaison des paramètres de Freundlich calculés à partir de l'ensemble des points expérimentaux de désorption et des % désorbés après la 1^{ère} phase de désorption.

Modalité du sol	Paramètre	Substance	
		CLD	5a-H-CLD
Témoin	Kf Freundlich	49,8	†
	n Freundlich	0,48	†
	R ² Freundlich	0,81	†
	% désorbé après 1 cycle	12,0 ± 0,5	60 ± 3
Daramend	Kf Freundlich	67,3	38,4
	n Freundlich	0,18	1,03
	R ² Freundlich	0,67	0,79
	% désorbé après 1 cycle	2,8 ± 0,1	22 ± 1
FZV	Kf	55,8	18,3
	n	0,43	2,67
	R ²	0,80	0,99
	% désorbé après 1 cycle	10,4 ± 1,1	49 ± 6

Tableau 7 : Paramètres calculés à partir des isothermes de désorption des 2 molécules à partir des 3 sols. † : impossible à calculer suite à une désorption non quantifiable au-delà du 1^{er} cycle de désorption.

Le plus fort Kf de désorption est obtenu pour la CLD à partir du sol traité par le Daramend, mais la différence entre les différents types de sols est moins nette que pour la sorption. Le Kf de désorption de la 5a-H-CLD est plus faible que celui de la molécule mère, d'un facteur 1,8 pour le sol traité par le Daramend, d'un facteur 3 pour le sol traité par le FZV.

Les % de désorption de la CLD obtenus après la 1^{ère} phase sont très proches de ceux obtenus lors de l'unique phase de désorption réalisée pour l'étude cinétique (cf. 3.3.4 ; étudiée avec la CLD-C¹⁴, la cinétique n'incluait pas la 5a-H-CLD qui n'existe pas en molécule marquée), ce qui illustre la robustesse du protocole expérimental. C'est à nouveau le sol traité par le Daramend qui se singularise, avec pour la CLD une valeur 4 fois plus faible que celle des deux autres modalités, et 2 à 3 fois plus faible que celle des deux autres modalités pour la 5a-H-CLD.

Un paramètre intéressant à étudier pour le transfert des phytosanitaires dans les sols est l'hystérèse, phénomène qui traduit la plus ou moins forte tendance d'une molécule à rester associée au sol, sans préjuger des mécanismes impliqués, alors qu'elle n'est plus présente dans l'eau du sol. Une manière de quantifier l'hystérèse est de calculer le rapport entre les exposants n de Freundlich en phase de désorption et de sorption (Tableau 8). La sorption est considérée hystérétique pour $H < 0,7$, et plus H est bas plus la sorption est irréversible (Barriuso *et al.*, 1994).

Une forte hystérèse est observée pour la CLD à partir des 3 sols, en particulier le sol traité avec le Daramend. Pour le sol témoin et celui traité avec le FZV, nos valeurs sont très proches de la seule valeur de l'indice H publiée sur ce type de sol, 0,43 (Fernandez-Bayo *et al.*, 2013). La 5a-H-CLD désorbée à partir du sol traité avec le Daramend et le FZV ne montre pas d'hystérèse. Au contraire, les valeurs montrent une hystérèse négative, avec des concentrations désorbées plus fortes que ce que prévoit l'isotherme de sorption. Cette hystérèse négative peut être liée à divers mécanismes (Barriuso *et al.*, 1994) ou à des problèmes analytiques ou expérimentaux liés aux faibles différences de concentrations entre le T₀, fin de sorption, et les différentes phases de désorption successives réalisées à partir du même échantillon.

Modalité du sol	Indice H	
	CLD	5a-H-CLD
Témoin	0,53	†
Daramend	0,23	1,27
FZV	0,47	3,18

Tableau 8 : Valeurs de l'indice apparent d'hystérèse, H, pour les cas où la désorption a pu être mesurée de manière fiable. † : impossible à calculer suite à une désorption non quantifiable.

3.4. LIXIVIATION

Le tableau 9 donne les concentrations des différents composés ayant pu être quantifiés (limite de quantification, 0,2 µg/l, soit en nanomole/l : 0,41 pour CLD, 0,44 pour 5a-H-CLD et 0,52 pour la CLD -3 Cl). Des traces de CLD -2, -4 et -5 Cl ont été observées dans les sols traités avec le Daramend et le FZV, ainsi que des traces de CLD -7 Cl dans le sol traité avec le FZV. Ces traces ne sont pas quantifiables faute d'étalons, mais représentent de très faibles aires de pic.

Traitement	CLD	5a-H-CLD	CLD-3Cl	5b-H-CLD	Total
nanomole/l					
Daramend					
<i>moyenne</i>	3,1	1,4	< 0,2	< 0,2	4,4
<i>écart-type</i>	0,4	0,1	< 0,2	< 0,2	
<i>CV</i>	11%	8%	-	-	
Témoin					
<i>moyenne</i>	14,7	< 0,2	< 0,2	0,22	14,7
<i>écart-type</i>	0,6	< 0,2	< 0,2	0,02	
<i>CV</i>	4%	-	-	7%	
Fer Zéro Valent					
<i>moyenne</i>	4,3	4,3	0,62	< 0,2	9,2
<i>écart-type</i>	0,2	0,1	0,06	< 0,2	
<i>CV</i>	4%	2%	9%	-	

Tableau 9 : Concentrations (nanomole/l) des substances ayant pu être quantifiées dans les lixiviats des 3 sols.

Les concentrations en CLD dans le lixiviat du sol témoin sont 4,8 fois plus fortes que pour le sol traité par le Daramend et 3,4 fois plus fortes que pour le sol traité par le FZV. L'effet bénéfique de l'ISCR entraînant une diminution de la concentration en CLD dans le sol se répercute également sur les flux de CLD susceptibles d'être entraînés par l'eau.

Les produits déchlorés formés par l'ISCR sont mobilisables par un procédé de lixiviation, avec des concentrations qui, pour la 5a-H-CLD à partir du sol traité par le FZV, sont équivalentes à celles de la CLD.

Toutefois, la somme des concentrations en CLD, 5a-H-CLD et CLD-3 Cl lixiviées à partir des sols traités, 4,4 nmole/l pour le Daramend et 9,2 nmole/l pour le FZV est nettement inférieure à la concentration de CLD lixiviée à partir du sol témoin, 14,7 nmole/l. Le bilan global en termes de flux lixivié est donc positif pour les sols traités par ISCR par rapport au sol témoin.

Pour re-situer les flux potentiels générés par ces lixiviations et pour permettre une autre comparaison entre molécules, le tableau 10 regroupe les pourcentages en masse de substances lixiviées par rapport à leurs masses présentes au départ dans le sol.

Molécule	Sol		
	Témoin	Daramend	Fer zéro valent
Chlordécone (CLD)	1,3	0,3	0,7
5a-H-CLD	-	1,3	3,1

Tableau 10 : Pourcentages de CLD et 5a-H-CLD lixiviées par rapport à la masse initialement présente dans chacun des 3 sols.

Le fait que le % de CLD lixivié à partir des deux sols traités soit inférieur au % lixivié à partir du sol témoin suggère que la CLD qui reste présente dans les sols traités est moins facilement mobilisable que celle du sol témoin.

Par ailleurs, les % plus forts pour la 5a-H-CLD que pour la molécule mère sont une nouvelle indication de la plus forte mobilité de ce dérivé. Les % lixiviés (1,3 % pour le Daramend, 3,1 % pour le FZV) sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus lors de la 1^{ère} désorption après la sorption en batch (22 % pour le Daramend, 49 % pour le FZV). Cette observation résulte probablement des différences de rapport liquide/solide entre les deux protocoles ($L/S = 18$ pour les pots fermés et 2 pour la lixiviation) et du fait que dans les sols traités pendant plusieurs mois la 5a-H-CLD est plus fortement fixée que celle ajoutée en 48 h au sol non traité lors des expérimentations d'isothermes.

Pour la CLD-3 Cl, les concentrations dans les sols traités sont trop faibles pour être quantifiées ce qui rend impossible le calcul du % lixivié.

4. Conclusion

Dans la problématique du transfert de contaminants vers les eaux souterraines à partir de sols contaminés, le paradigme est que, toutes choses égales par ailleurs, le transfert d'une substance sous forme dissoute sera d'autant plus fort que sa sorption sur les sols est faible et sa désorption à partir des sols est forte. La démarche scientifique communément mise en œuvre pour une première approche de ces mécanismes est basée sur des études d'isothermes de sorption avec i) des sols déstructurés, ii) les contaminants en solution dans une phase aqueuse, et iii) une agitation mécanique assurant un mélange intime et homogène de l'ensemble.

Cette méthodologie a été appliquée à un sol alluvionnaire de bananeraie Martiniquaise témoin et ce même sol traité par deux amendements utilisés avec le procédé de décontamination d'In Situ Chemical Reduction (ISCR). L'ISCR génère des dérivés déchlorés de la chlordécone (CLD), en particulier une monohydroCLD (5a-H-CLD) et une trihydroCLD (CLD – 3 Cl). Les résultats montrent que le coefficient de Freundlich (K_f) pour la sorption de la 5a-H-CLD est 4,5 à 6 fois plus faible (selon la modalité de sol étudiée) que celle de la molécule mère, la sorption de la CLD–3 Cl étant de 109 à 169 fois plus faible que celle de la molécule mère. Le K_f de désorption de la 5a-H-CLD est plus faible que celui de la molécule mère, d'un facteur 1,8 pour le sol traité par le Daramend, d'un facteur 3 pour le sol traité par le FZV. Le K_f de désorption de la CLD–3 Cl n'a pu être calculé suite à une sorption trop faible. Ces résultats suggèrent donc que le risque de transfert par l'eau d'infiltration des deux dérivés est plus élevé que celui de la molécule mère.

Pour améliorer l'estimation préliminaire du risque de transfert, il faut toutefois tenir compte des concentrations dans les sols des substances concernées. En effet, si le traitement de décontamination génère des produits dérivés, il permet également de faire baisser la concentration en CLD dans les sols. L'essai de lixiviation, qui donne une résultante des mécanismes de sorption et désorption et des teneurs initiales dans les sols, montre que la somme des concentrations lixiviées est nettement plus faible à partir des sols traités qu'à partir du sol témoin. Le bilan global du traitement par ISCR en termes de flux potentiel de chlordécone et dérivés est donc positif.

Les travaux de la présente étude ont donc montré des différences nettes de comportement entre molécules. Toutefois, les conditions réelles de terrain ne sont ni celles de systèmes expérimentaux en pots ni celles d'une simple et unique lixiviation. Pour mieux simuler le fonctionnement des systèmes naturels, il faut passer à des expérimentations en mode dynamique par l'emploi de colonnes de sols. Il faut notamment étudier le devenir des produits dérivés au-delà des 30 – 40 cm de la couche de sol traitée. Des travaux de ce type ont été lancés en 2016 et sont censés se poursuivre en 2017.

5. Bibliographie

Afnor (2002) - NF EN 12457-2. Indice de classement : X 30-402-2. ICS : 13.030.10 ; 13.030.20. Caractérisation des déchets. Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. Partie 2 : Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité) 29 p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1995) - Toxicological profile for mirex and chlordecone. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66.pdf> - Consulté le 24 mars 2016.

Amalric L., Crouzet C. (2005) - Distribution du chlordécone dans les différentes fractions chimiques/phases des eaux et des sols de Martinique - Étude de faisabilité. Rapport BRGM/RP-54205-FR, 24 p.

Arnaud L., Baran N., Gourcy L., Taïlamé A-L., Senergues M. (2013) - Étude du transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines en Martinique. Rapport BRGM/RP-61767-FR, 73 p, 49 ill.

Barriuso, E.; Laird, D.; Koskinen, W.; Dowdy, R. (1994) - Atrazine Desorption from Smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1632-1638.

Bristeau S., Amalric L. & Mouvet C. (2014) - Validation of chlordecone analysis for native and remediated French West Indies soils with high organic matter content. *Anal Bioanal Chem.*, 406 (4), 1073-1080. DOI 10.1007/s00216-013-7160-2. <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1007/s00216-013-7160-2>

COFRAC (2015) - LAB GTA 05, Guide Technique d'Accréditation - Analyses physico-chimiques des eaux. <https://www.cofrac.fr/documentation/LAB-GTA-05> Téléchargé le 31/03/2016.

Dolfing J., Novak I., Archelas A., Macarie H. (2012) - Gibbs free energy of formation of chlordecone and potential degradation products: implications for remediation strategies and environmental fate. *Environmental Science & Technology*, 46, 8313-8139.

Frenandez-Bayao J.D., Saison, C., Geniez C., Voltz M., Vereecken H., Berns A. (2013) - Sorption characteristics of chlordecone and cadusafos in tropical agricultural soils. *Current Organic Chemistry*, 17, 2976-2984.

Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. (1960) - Studies in adsorption Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

Harless R.L., Harris D.E., Sovocool G.W., Zehr R.D., Wilson N.K., Oswald E.O. (1978) - Mass-spectrometric analyses and characterization of kepone in environmental and human samples. *Biomedical Mass Spectrometry*. 5:232-237. doi:10.1002/bms.1200050312.

LAB GTA 05 (2015) - Guide Technique d'Accréditation - Analyses physico-chimiques des eaux. <https://www.cofrac.fr/documentation/LAB-GTA-05>.

Mouvet C., Collet B., Gaude J. M., Bristeau S., Rangon L., Lesueur-Jannoyer M., Jestin A., avec la collaboration de **Senegues M., Belghit H., Placide S., Clostre F., Marville E., Woignier T., Labrousse Y., Soler A.** (2016) - Décontamination par *In Situ* Chemical Reduction d'un nitisol et d'un sol alluvionnaire pollués par la chlordécone. Résultats physico-chimiques et agronomiques. Rapport final. BRGM/RP-65462-FR, 188 p., 61 ill., 61 tabl., 1 ann.

OCDE (2000) - OECD/OCDE Guideline 106 for the testing of chemicals. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, 45 p.

Roy, W.R. (1993) - Adsorption-desorption methodologies and selected estimation technique for transport modeling parameters - p. 169-188. In D. Petrugelli and F.G. H Elfferich (ed.). Migration and fate of pollutants in soils and subsols - Maratea - Italy, 24 May to 5 June 1992 NATO - ASI. Ser, serie 6 : Ecological Sciences - Vol 32 Springer-Verlog, Berlin.



Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement et Écotechnologies (D3E)
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr