



# Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués

Présentation du guide BRGM :  
« Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements »

BRGM : Stéfán Colombano

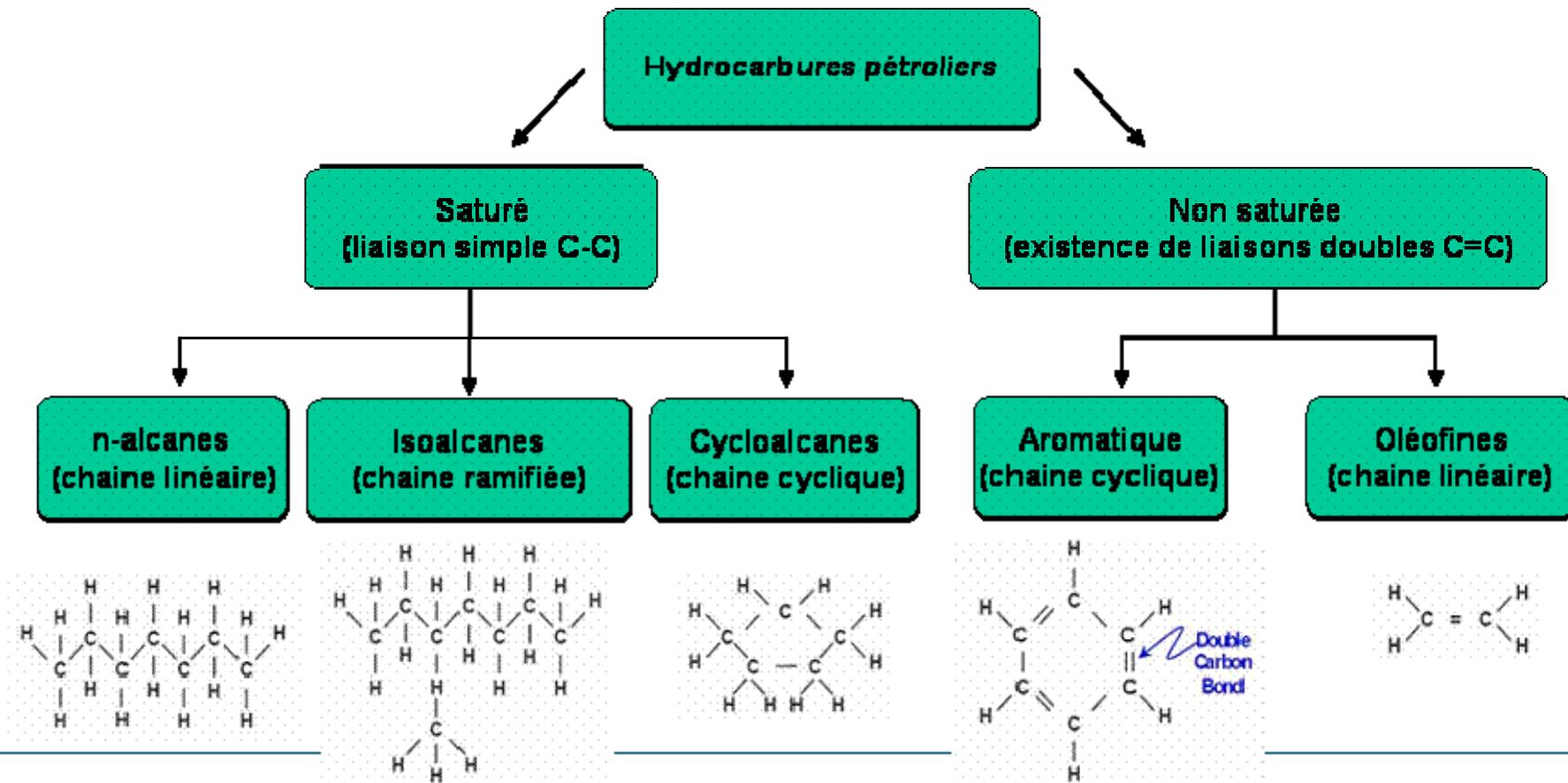


# Problématique des hydrocarbures pétroliers

- > **BASOL : 80 % des sites concernés par des pollutions organiques**
  - la majorité de ces sites présentent une pollution aux produits pétroliers

- > **Qu'entend-on par hydrocarbures pétroliers ?**

→ hydrocarbures ou huiles minérales regroupant différents produits pétroliers allant du pétrole brut aux produits du pétrole raffiné comme le kérosène, les essences, les fuels, les lubrifiants et les huiles moteur et correspondant à des chaînes linéaires ou cycliques de carbones et d'hydrogènes



# Hydrocarbures pétroliers

Nombre de Carbone	Volatil	Nom	Utilisation actuelle
C1	Gaz	Méthane	Pétrolier : Perdu ; Gazier : distribué (chauffage, énergie, chimie)
C2	Gaz	Ethane	Pétrolier : Perdu ; Gazier : distribué (chauffage, énergie, chimie)
C3	Gaz	Propane	GPL
C4	Gaz	Butane	GPL
C5-C7	Oui (L)	Naphtas	Pétrochimie
C5-C10 (1)	Oui (L)	Essence	Carburants ; solvants
C9-C20 (1-2)	+/- (L)	Kérosène Gas-oil	Carburant, chauffage
C12-C20 (2)	+/- (L)	Huiles	Lubrifiants
C14-C26 (2)	non	Gas-oil lourd	Chauffage, production électrique, moteurs industriels
C20-C40 (2)	non	Goudron	Revêtements routiers et couverture, étanchéité, protection

(1) : (présence d'aromatiques) - (2) : (présence de HAP)

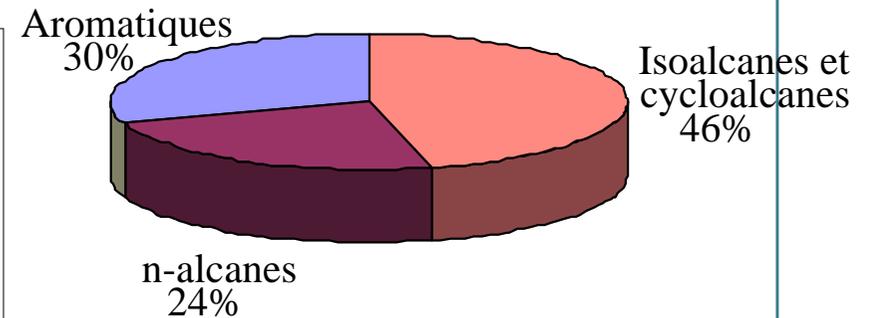
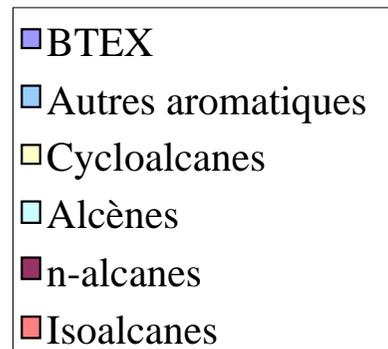
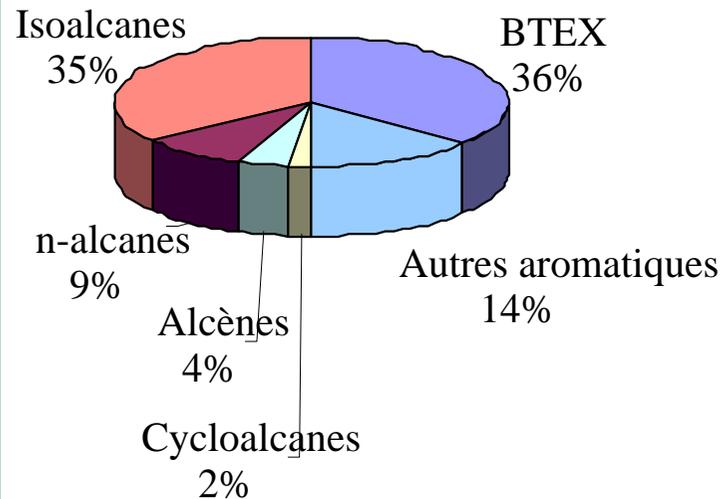
# Différents types de carburants

## Essences

- n C : 5 -10
- d : 0.72 - 0.77
- additifs (MTBE ; ETBE)

## Gazoles

- n C : 11-25
- d : 0.82 - 0.86



Marchal et al., 2003

# Fractions d'hydrocarbures et principaux paramètres physico-chimiques associés

Equivalent Carbon Number	Solubility (mg/L)	Vapor Pressure (atm)	log K <sub>oc</sub> (c/c)	Boiling Point (°C)	Henry's Law Constant (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Molecular Weight (g/mole)	Diffusivity in air (cm <sup>2</sup> /s)	Diffusivity in water (cm <sup>2</sup> /s)
<b>Aliphatic Fractions</b>								
>5-6	3.6E+01	3.5E-01	2.9E+00	5.1E+01	3.3E+01	8.1E+01	1.0E-01	1.0E-05
>6-8	5.4E+00	6.3E-02	3.6E+00	9.6E+01	5.0E+01	1.0E+02	1.0E-01	1.0E-05
>8-10	4.3E-01	6.3E-03	4.5E+00	1.5E+02	8.0E+01	1.3E+02	1.0E-01	1.0E-05
>10-12	3.4E-02	6.3E-04	5.4E+00	2.0E+02	1.2E+02	1.6E+02	1.0E-01	1.0E-05
>12-16	7.6E-04	4.8E-05	6.7E+00	2.6E+02	5.2E+02	2.0E+02	1.0E-01	1.0E-05
>16-21	2.5E-06	1.1E-06	8.8E+00	3.2E+02	4.9E+03	2.7E+02	1.0E-01	1.0E-05
<b>Aromatic Fractions</b>								
>5-7 (benzene)	1.8E+03	1.3E-01	1.9E+00	8.0E+01	2.3E-01	7.8E+01	1.0E-01	1.0E-05
>7-8 (toluene)	5.2E+02	3.8E-02	2.4E+00	1.1E+02	2.7E-01	9.2E+01	1.0E-01	1.0E-05
>8-10	6.5E+01	6.3E-03	3.2E+00	1.5E+02	4.8E-01	1.2E+02	1.0E-01	1.0E-05
>10-12	2.5E+01	6.3E-04	3.4E+00	2.0E+02	1.4E-01	1.3E+02	1.0E-01	1.0E-05
>12-16	5.8E+00	4.8E-05	3.7E+00	2.6E+02	5.3E-02	1.5E+02	1.0E-01	1.0E-05
>16-21	6.5E-01	1.1E-06	4.2E+00	3.2E+02	1.3E-02	1.9E+02	1.0E-01	1.0E-05
>21-35	6.6E-03	4.4E-10	5.1E+00	3.4E+02	6.7E-04	2.4E+02	1.0E-01	1.0E-05

Source : TPHCWG, Vol. 3

# Tendances générales du comportement de hydrocarbures pétroliers

- Nombre d'atomes de carbone 

- solubilité 

- biodégradabilité 

- volatilisation 

- adsorption 

- Aromaticité

- solubilité 

- biodégradabilité 

- Ramification, cyclisation

- biodégradabilité 

> Difficultés de gestions des sites impactés en hydrocarbures du fait de la grande diversité des composés susceptibles d'être rencontrés, de leur évolution dans le temps et dans l'espace ainsi que de la diversité de leurs caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques



> Dans certains pays : mise en place de nouvelles approches de gestion basées notamment sur une approche de combinaison des méthodes d'analyses et d'interprétation plus spécifiques



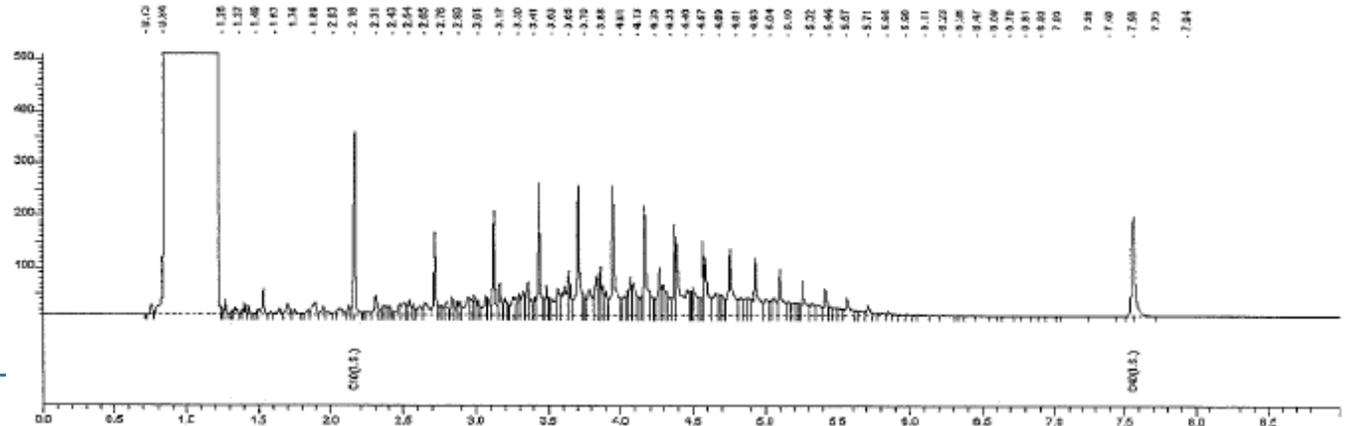
# Analyse des hydrocarbures – une démarche graduée

## > En première approche :

- Analyse des hydrocarbures (CPG/FID)
- Analyse des composés spécifiques (risques non cancérigène) : n-hexane, benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes totaux et le naphthalène
- Analyse des composés spécifiques (risque cancérigène) : benzène et HAP (16)
- Additifs : ETBE, TAME, DIPE, MTBE ...

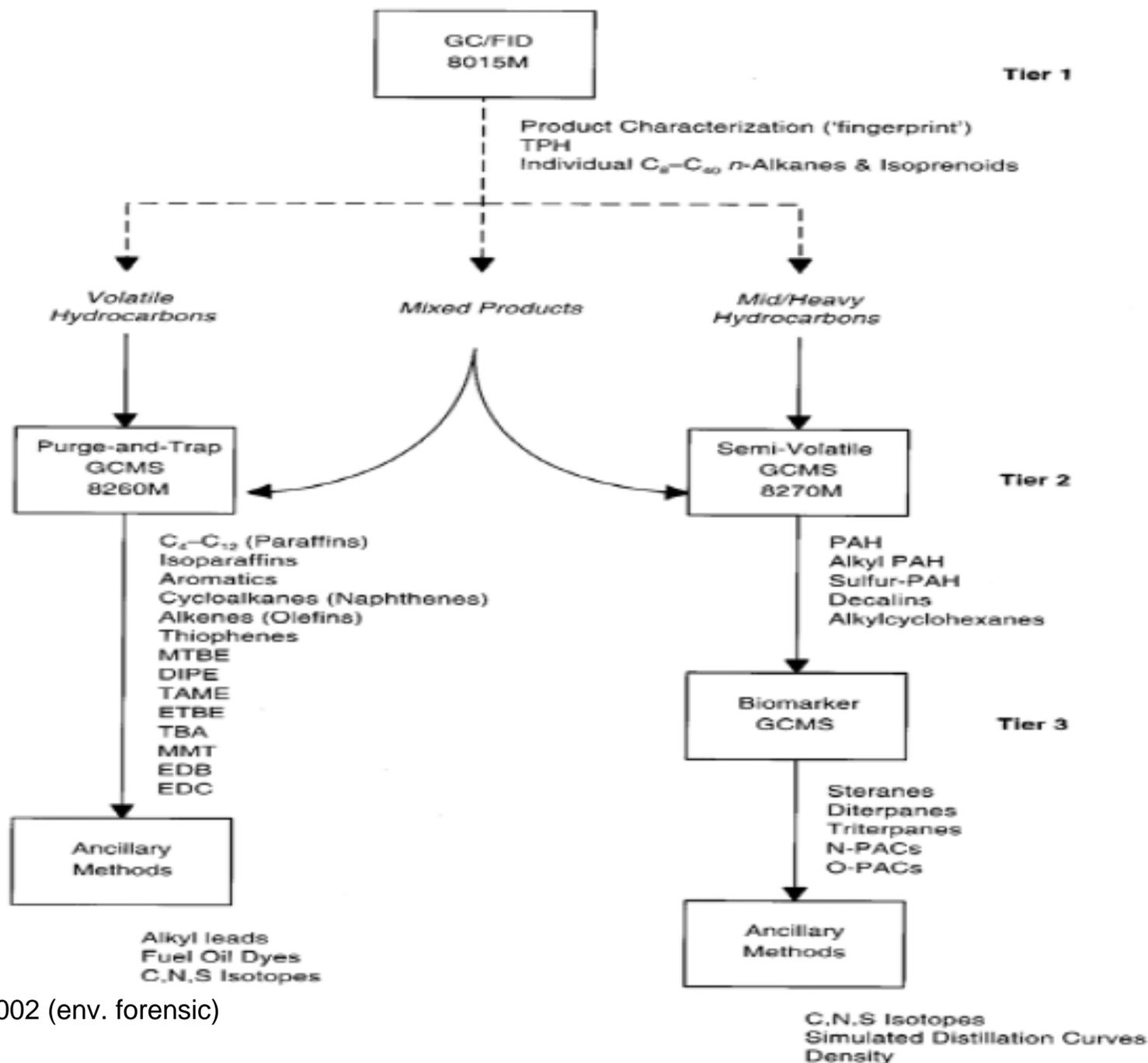
## > En seconde approche :

- Analyse des hydrocarbures par TPH (séparation des fractions aromatiques et aliphatiques) – CPG/MS
- Composés « problématiques »



# Analyse des hydrocarbures – une démarche graduée

Apport des empreintes chimiques

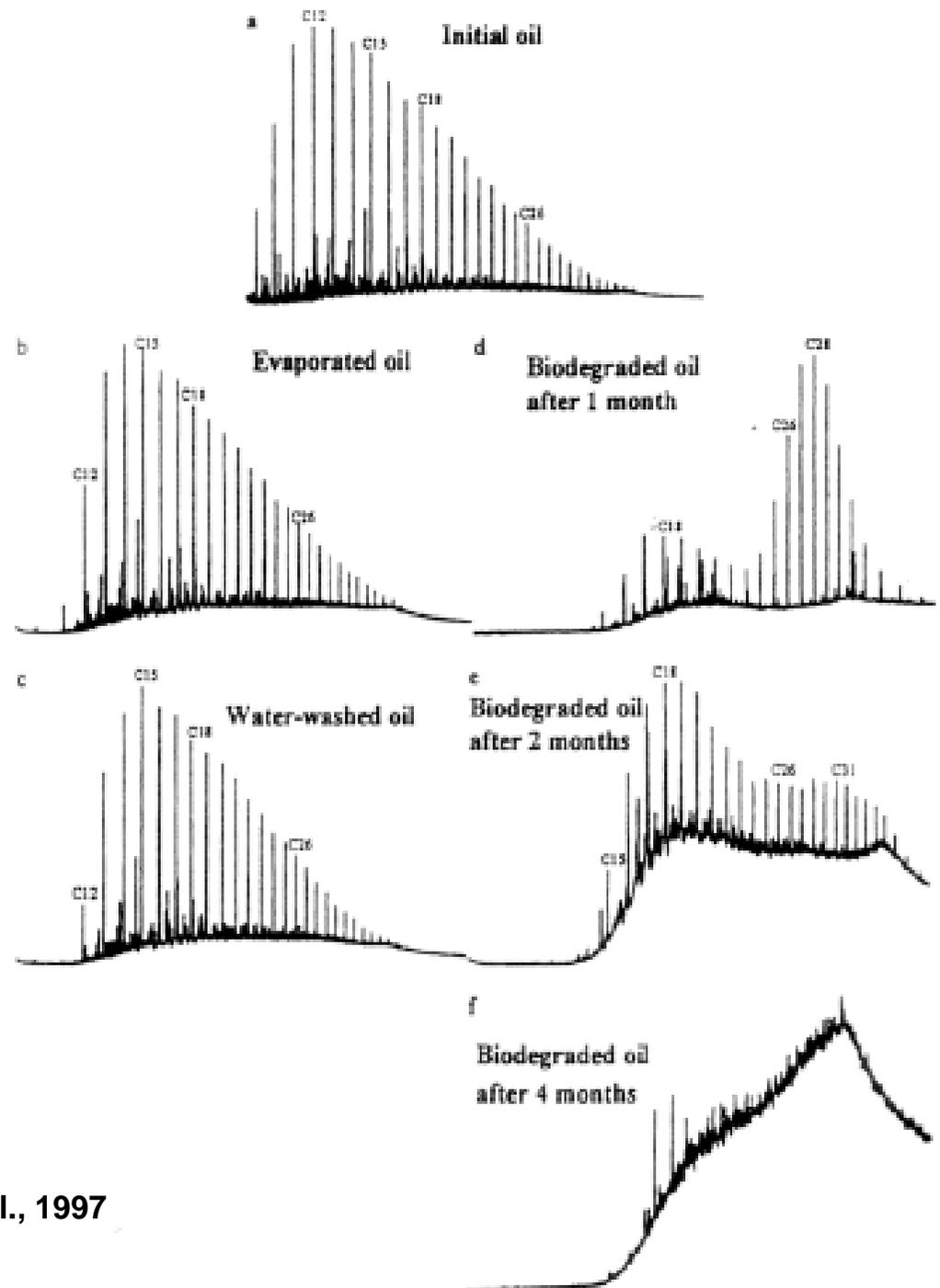


# En résumé, une approche progressive

- > Présence ou absence
- > Utilisation de ratio entre composés
- > Analyse de congénères
- > Présence de biomarqueurs, d'additifs
- > Signature complexe
- > Changement d'état
- > Isotopes stables

# Transformation dans l'environnement

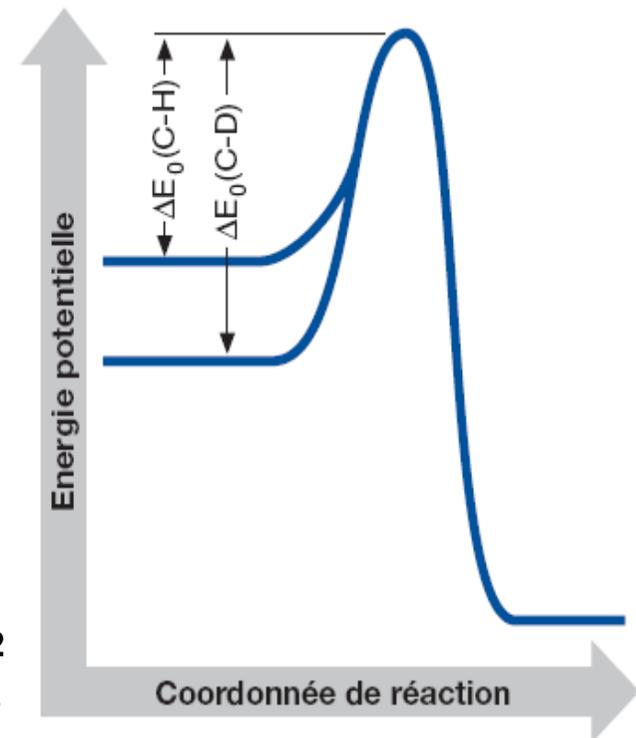
Action de différents facteurs environnementaux sur la composition d'une huile



# Isotopes - Principe

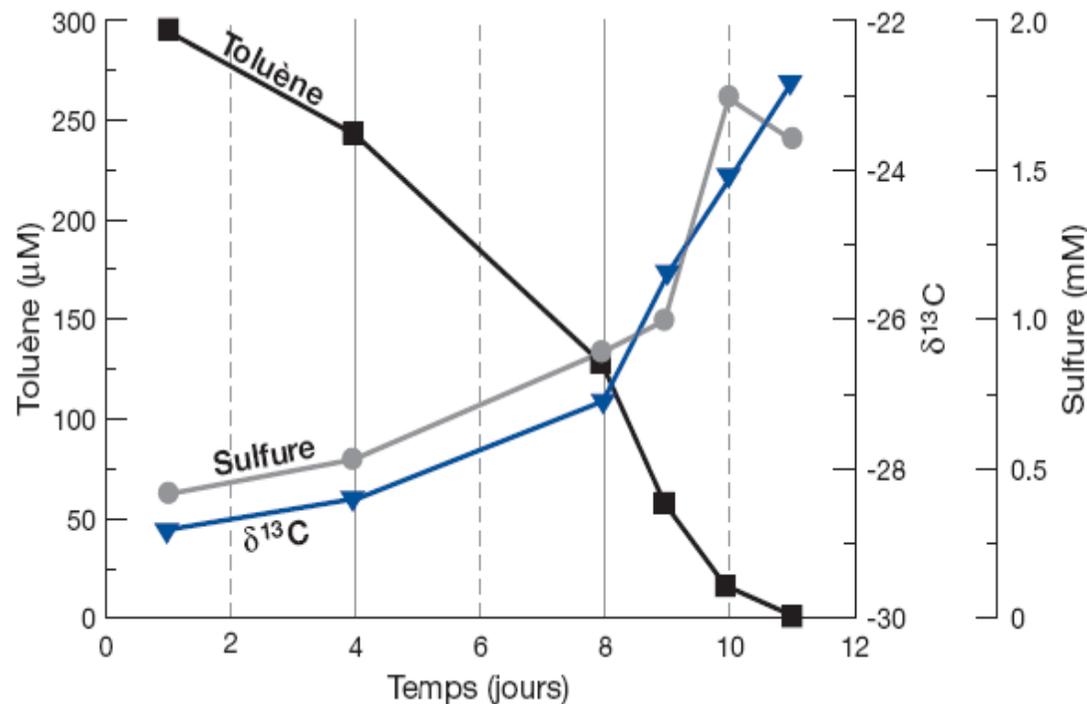
- > La plupart des éléments possède des isotopes stables. Actuellement on maîtrise la mesure pour H, C, N, O, S, et Cl
- > Repose sur le fait que la stabilité chimique d'une liaison dépend de l'isotope présent. Les liaisons entre atomes légers seront plus rapidement dissociées
- > Conséquence : fractionnement isotopique change au cours de la dégradation

À température ambiante, la liaison C-H se dissocie 7 fois plus vite que la liaison C-D



# Isotopes – Exemple d'application

Dégradation du toluène (conditions anaérobies sulfatoréductrices) associée à un enrichissement du  $\delta^{13}\text{C}$

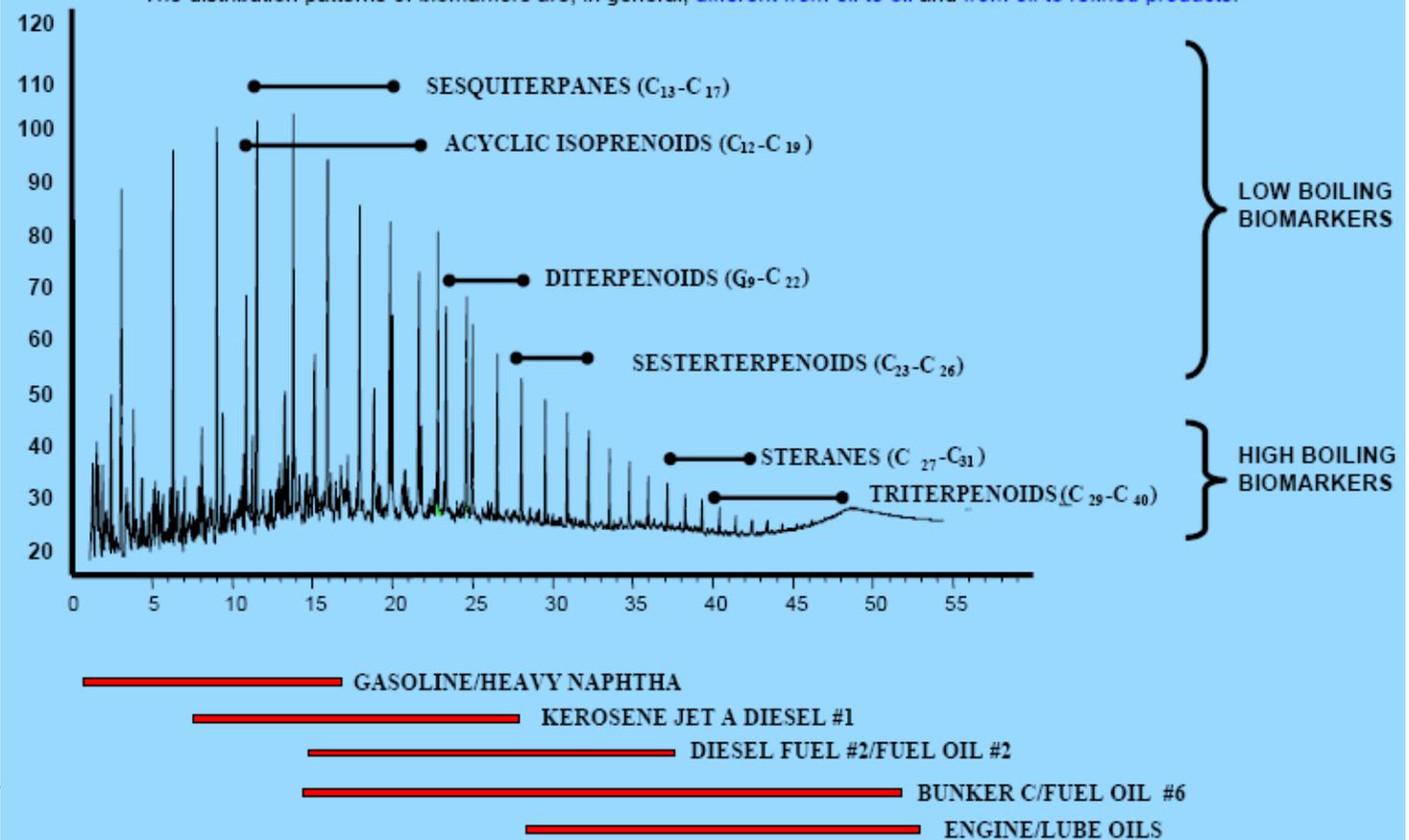


Meckenstock et al., 1999

# Biomarqueurs

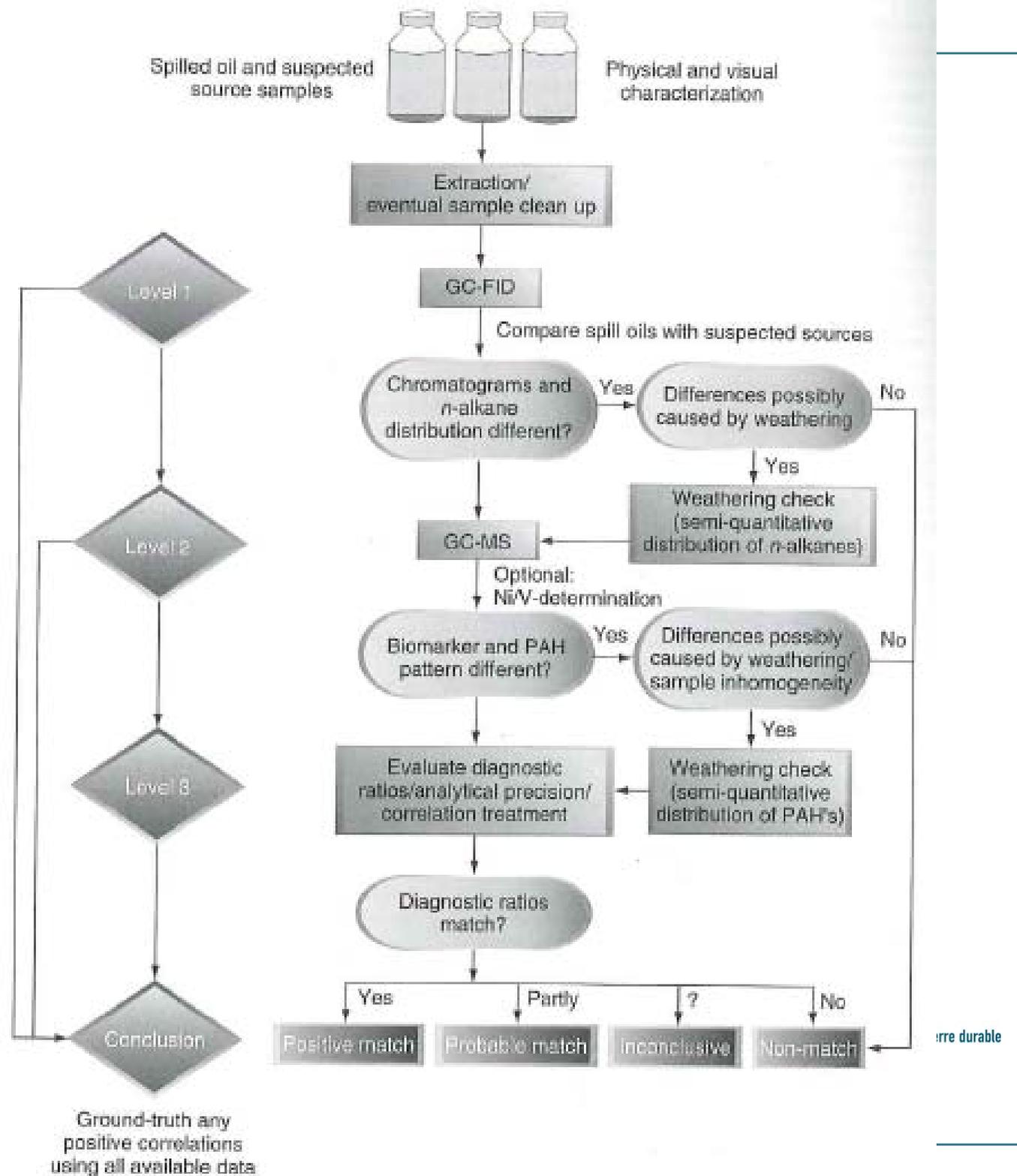
- |                              |   |                                       |                               |
|------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------|
| • alkyl-cyclohexanes         | <i>m/z</i> 83                               | • tri-, tetra-, penta-cyclic terpanes | <i>m/z</i> 191                |
| • methyl-alkyl-cyclohexanes  | <i>m/z</i> 97                               | • 25-norhopanes                       | <i>m/z</i> 177                |
| • isoalkanes and isoprenoids | <i>m/z</i> 113, 183                         | • 28,30-bisnorhopanes                 | <i>m/z</i> 163, 191           |
| • sesquiterpanes             | <i>m/z</i> 123                              | • steranes                            | <i>m/z</i> 217, 218           |
| • adamantanes                | <i>m/z</i> 135, 136, 149, 163, 177, and 191 | • 5 $\alpha$ (H)-steranes             | <i>m/z</i> 149, 217, 218      |
| • diamantanes                | <i>m/z</i> 187, 188, 201, 215, and 229      | • 5 $\beta$ (H)-steranes              | <i>m/z</i> 151, 217, 218      |
|                              |   | • diasteranes                         | <i>m/z</i> 217, 218, 259      |
|                              |   | • methyl-steranes                     | <i>m/z</i> 217, 218, 231, 232 |
|                              |   | • monoaromatic steranes               | <i>m/z</i> 253                |
|                              |   | • triaromatic steranes                | <i>m/z</i> 231                |

The distribution patterns of biomarkers are, in general, different from oil to oil and from oil to refined products.



# Bilan

## Exemple de processus décisionnel pour l'identification des hydrocarbures



# Rapport public

- > **Rapport public en cours de rédaction**
- > **Guide soumis aux acteurs du marché pour avis et validation : UPDS, UCIE, UFIP**
- > **Premier trimestre**

