

Caractériser la zone source d'une pollution organique à l'aide du logiciel OREOS®

Utilisation dans le contexte Suisse

ChloroForum - 19 Mars 2014 - Berne



helenedemougeotrenard@eode.ch

www.eode.ch

+41 (0)79 671 96 22

Sommaire

- 1) Contexte
- 2) Fondements théoriques
- 3) Test du logiciel sur un cas concret
- 4) Appréciation personnelle du logiciel
- 5) Pour plus d'informations

1) Contexte

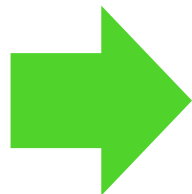
Questions en cas de découverte d'une pollution par des substances organiques

- Y a-t 'il de la phase organique pure (NAPL) ?
- Quelle est son importance (proportion) dans le sous-sol?
- Quelle est son étendue (spatiale) dans le sous-sol?
- La phase est-elle mobile ?
- Quelle est sa composition (proportion des différents composés constitutifs)?
- Quelles sont les concentrations des composés dans les autres phases?
- *Y a-t 'il biodégradation des substances ?*
- *Y a-t 'il dissémination (transport) des substances?*

1) Contexte Suisse

Outils à disposition pour caractériser une pollution organique

- Guide des hydrocarbures chlorés (Chloronet 08, révisé 09)
- Outil en ligne de calcul de la répartition des hydrocarbures chlorés dans différentes phases du sous-sol (Chloronet)
- Test de lixiviation virtuel : déduction de la concentration dans l'eau d'une substance organique à partir de sa teneur totale dans un échantillon solide (AAE OFEV Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués. Etat 2013)
- Prélèvement d'échantillons et analyse d'air interstitiel (AAE OFEV 1998)
- *TransSim : modélisation simple du transport d'une substance organique dans les eaux souterraines et l'atmosphère (1D, 1 composé)*



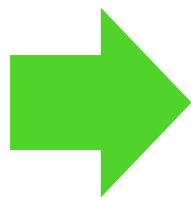
**Calculs SANS phase organique pure
En présence d'un seul composé**

1) Contexte Suisse

Présence de phase organique (NAPL)?

Sur la base de la concentration en un composant mesurée dans l'eau C_w

- | | | |
|--|---|---------------------------|
| ■ $C_w > 10\%$ de sa solubilité dans l'eau | ➔ | présence presque certaine |
| ■ C_w entre 1 et 10% de sa solubilité | ➔ | présence probable |
| ■ C_w entre 0.1 et 1% de sa solubilité | ➔ | présence possible |



Règle empirique
Quid des mélanges de polluants?

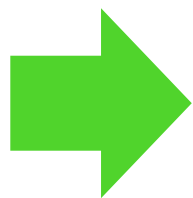
Guide Chloronet des HCC 2008

1) Contexte

Le logiciel OREOS® permet de préciser la répartition de la pollution entre phases (eau – air – sol- NAPL)

Sur la base des concentrations en composants i mesurées dans des échantillons de solide :

- Détermine si de la phase organique est présente ou pas
- Si elle est présente, évalue en quelle quantité (saturation) et si elle est mobile
- Si elle est présente, calcule son volume, sa masse et sa composition (fraction molaire et concentration de composant i dans le NAPL)
- Calcule la répartition des polluants organiques dans les autres phases sous forme de concentrations et de masses dans les échantillons solides
- Détermine la fraction volumique de chaque phase dans les échantillons
- Calcule la concentration d'apparition du composant i dans le NAPL



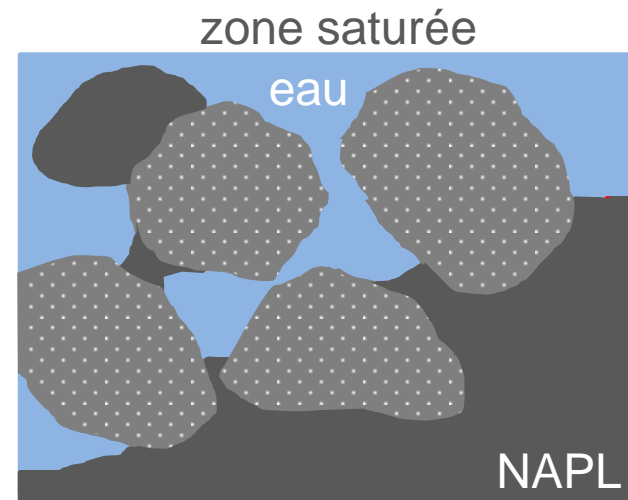
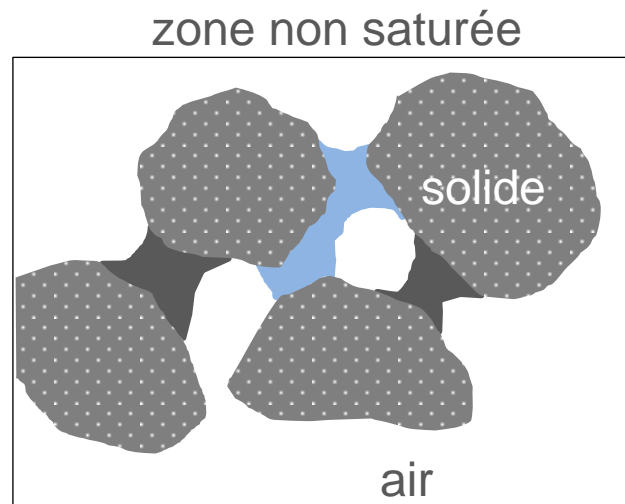
AVEC phase organique pure
Pour les mélanges de composés organiques

2) Fondements théoriques

Théorie de la répartition

Mariner et al., 1997

Oreos User's Guide, Burgeap, 2012

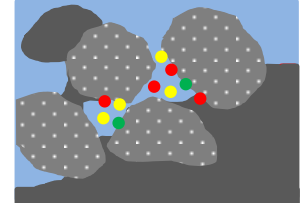
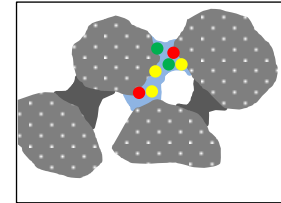


- Calculs à l'équilibre, pour un mélange idéal
- Relations de répartition des polluants organiques entre deux phases
- Equations de conservation de la masse des composants
- Equation de conservation du volume de l'échantillon de sol
- Equations d'état – densité des différentes phases

2) Fondements théoriques

Isotherme d'adsorption - répartition de la pollution entre eau et solide (adsorbé sur carbone organique)

$$C_s^i = K_{oc}^i \cdot f_{oc} \cdot C_w^i$$



C_s^i

Concentration du composant i adsorbée sur la matière organique du sol

Masse de composant i adsorbé par masse solide de l'échantillon

C_w^i

Concentration du composant i dans l'eau

Masse de composant i par volume d'eau de l'échantillon

K_{oc}^i

Coefficient de répartition du composant i entre phase solide et eau

Masse de composant i adsorbé par masse de CO divisé par masse de composant i dissous par volume d'eau de l'échantillon

f_{oc}

Fraction massique de carbone organique

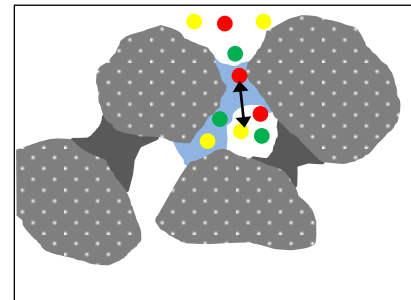
Masse de carbone organique par masse de solide dans l'échantillon

- Dépend peu de la température, mais est très sensible au pH
- Relation linéaire si $f_{oc} > 0.001$ et si $> 3-7\%$ de la fraction massique d'argile
- Adsorption significative sur les argiles et les surfaces des minéraux sinon

2) Fondements théoriques

Loi de Henry - répartition de la pollution entre eau et air

$$C_a^i = K_H^i \cdot C_w^i$$



C_a^i Concentration du composant i dans l'air du sol

Masse de composant i par volume d'air de l'échantillon

C_w^i Concentration du composant i dans l'eau

Masse de composant i par volume d'eau de l'échantillon

K_H^i Constante de Henry

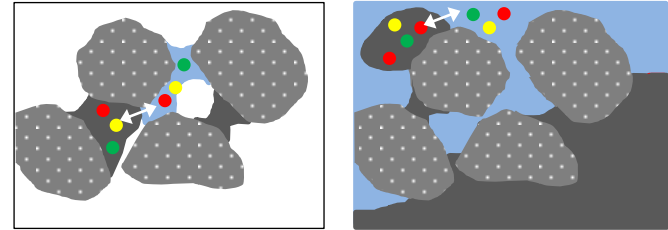
Sans dimension

- Relation linéaire entre la concentration du composant i dans l'air du sol et la concentration du composant i dans l'eau
- Dépend fortement de la température

2) Fondements théoriques

Loi de Raoult - répartition de la pollution entre eau et NAPL

$$C_w^i = x_i \cdot S_i$$



C_w^i Concentration du composant i dans l'eau

x_i Fraction molaire de composant i dans le NAPL

S_i Solubilité dans l'eau du composant i pur

Masse de composant i par volume d'eau de l'échantillon

Moles de composant i par moles totales de NAPL

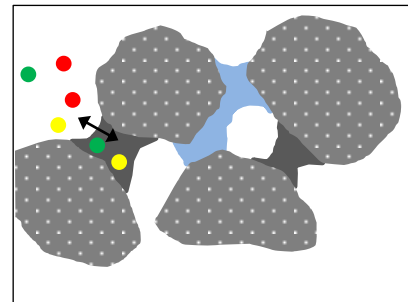
Masse de composant i par volume d'eau de l'échantillon

- C_w^i est la solubilité réelle du composant i lorsque la phase eau est en équilibre avec la phase NAPL en présence de plusieurs substances
- Relation dépendant peu de la température

2) Fondements théoriques

Loi de Raoult - répartition de la pollution entre air et NAPL

$$P_i = x_i \cdot P_{vapi}$$



P_i

Pression de vapeur du composant i dans la phase air du sol

Masse de composant i par volume d'air de l'échantillon et du carré de la température

x_i

Fraction molaire de composant i dans le NAPL

Moles de composant i par moles totales de NAPL

P_{vapi}


Pression de vapeur du composant i pur (pression de vapeur saturante)

Masse de composant i par volume d'air de l'échantillon et du carré de la température

- Dépend fortement de la température (pression de vapeur fonction de la température dans la base de données OREOS)

2) Fondements théoriques

Equation de conservation de la masse du composant i dans l'échantillon solide


$$M_t^i = M_w^i + M_a^i + M_{napl}^i + M_s^i$$

$$\rho_t \cdot C_t^i = \varphi_w \cdot C_w^i + \varphi_a \cdot C_a^i + \varphi_{napl} \cdot C_{napl}^i + \varphi_s \cdot \rho_s \cdot C_s^i$$

ρ_t Densité totale de l'échantillon, masse par volume de l'échantillon total

C_t^i Concentration totale de composant i dans l'échantillon, masse de composant i par masse totale d'échantillon

C_{napl}^i Concentration de composant i dans le NAPL, masse de composant i par volume de NAPL

φ_{napl} Volume de NAPL par volume total de l'échantillon

ρ_s Densité du solide de l'échantillon, masse de solide par volume de l'échantillon total

2) Fondements théoriques

Equation de conservation du volume d'un échantillon de sol

$$\left. \begin{aligned} \varphi_s + \varphi_w + \varphi_a + \varphi_{napl} &= 1 \\ \varphi &= \varphi_w + \varphi_a + \varphi_{napl} \end{aligned} \right\} \varphi_s = 1 - \varphi$$

φ_s Volume de sol dans le volume total de l'échantillon

φ_w Volume d'eau par volume total de l'échantillon

φ_a Volume d'air par volume total de l'échantillon

φ_{napl} Volume de NAPL par volume total de l'échantillon

φ Porosité totale de l'échantillon : volume de vide par volume total de l'échantillon

2) Fondements théoriques

Equations d'état – densités des différentes phases

$$\rho_n = \frac{\sum_i m_{napli}}{\sum_i V_{napli}} = \frac{\sum_i m_{napli}}{\sum_i m_{napli} / \rho_i}$$

densité du NAPL (mélange de composants i)

$$\rho_w \approx \rho_{H_2O}$$

densité de la phase eau

$$\rho_a \approx \rho_{air\ sec} = 1.225\text{ g/L}$$

densité de l'air sec à 15°C et 1 atm)

ρ_n	Densité du NAPL (mélange de composants i)
m_{napli}	Masse de composant i dans le NAPL
V_{napli}	Volume de composant i dans le NAPL
ρ_i	Densité liquide du composant i pur

2) Fondements théoriques

Calculs

- Nombre d'équations proportionnel au nombre de composants organiques
- Résolution du système d'équations par une méthode numérique
- Démarrage des calculs en supposant l'absence de phase organique dans les échantillons de sol ➡ on retrouve l'équation de conservation de la masse sans NAPL (test de lixivation virtuel - AAE OFEV) :

$$C_w^i = \frac{C_t^i \cdot \rho_t}{\varphi_w + K_H^i \cdot (\varphi - \varphi_w) + f_{oc} \cdot K_{oc}^i \cdot \rho_s \cdot (1 - \varphi)}$$

- Critère d'apparition de phase organique appliqué pour continuer les calculs :

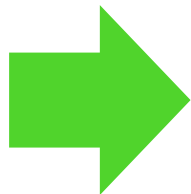
$$\sum_i \frac{C_w^i}{S_i} \geq 1$$

3) Test du logiciel sur un cas concret

Données d'entrée

Concentrations en substances organiques dans les échantillons de sol

- 24 échantillons de sol (limons argileux, marnes et calcaires) prélevés de 0 à 20 m de profondeur
- Concentrations mesurées dans les solides en HCC, HAP, indice HT, PCB, C5-C10, BTEX (mg/kg ms)
- Présence d'une nappe à ~ 10 m de profondeur (7 échantillons collectés en ZS)



Problème des indices globalisants

Analyses incomplètes sur les échantillons les plus profonds

Propriétés des composants dans la base de données (BDD)

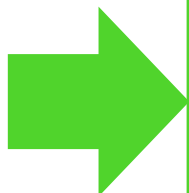
- Une substance non présente dans la BDD ➡ 1,2-dibromométhane < LOQ ➡ supprimée
- Pas de densité (liquide) à 25°C et de solubilité à l'eau de certains HAP ➡ recherchées dans Wikipedia et rajoutées dans la BDD

3) Test du logiciel sur un cas concret

Données d'entrée

Propriétés physiques des sols

- Porosités totales inconnues (volumes des vides/volumes totaux) ➡ valeurs plausibles recherchées dans **www.wwhypda.org**
- Teneurs en eau (fractions volumiques en eau) ➡ valeurs mesurées sur quelques échantillons, extrapolées aux autres
- Fractions massiques de carbone organique ➡ valeurs mesurées sur quelques échantillons, extrapolées aux autres
- Teneurs en matière sèche (fractions massiques) ➡ fournies normalement par le laboratoire d'analyse, mais non disponibles ici ➡ valeur par défaut prise à 90% sur tous les échantillons



Demander la teneur en matière sèche aux laboratoires

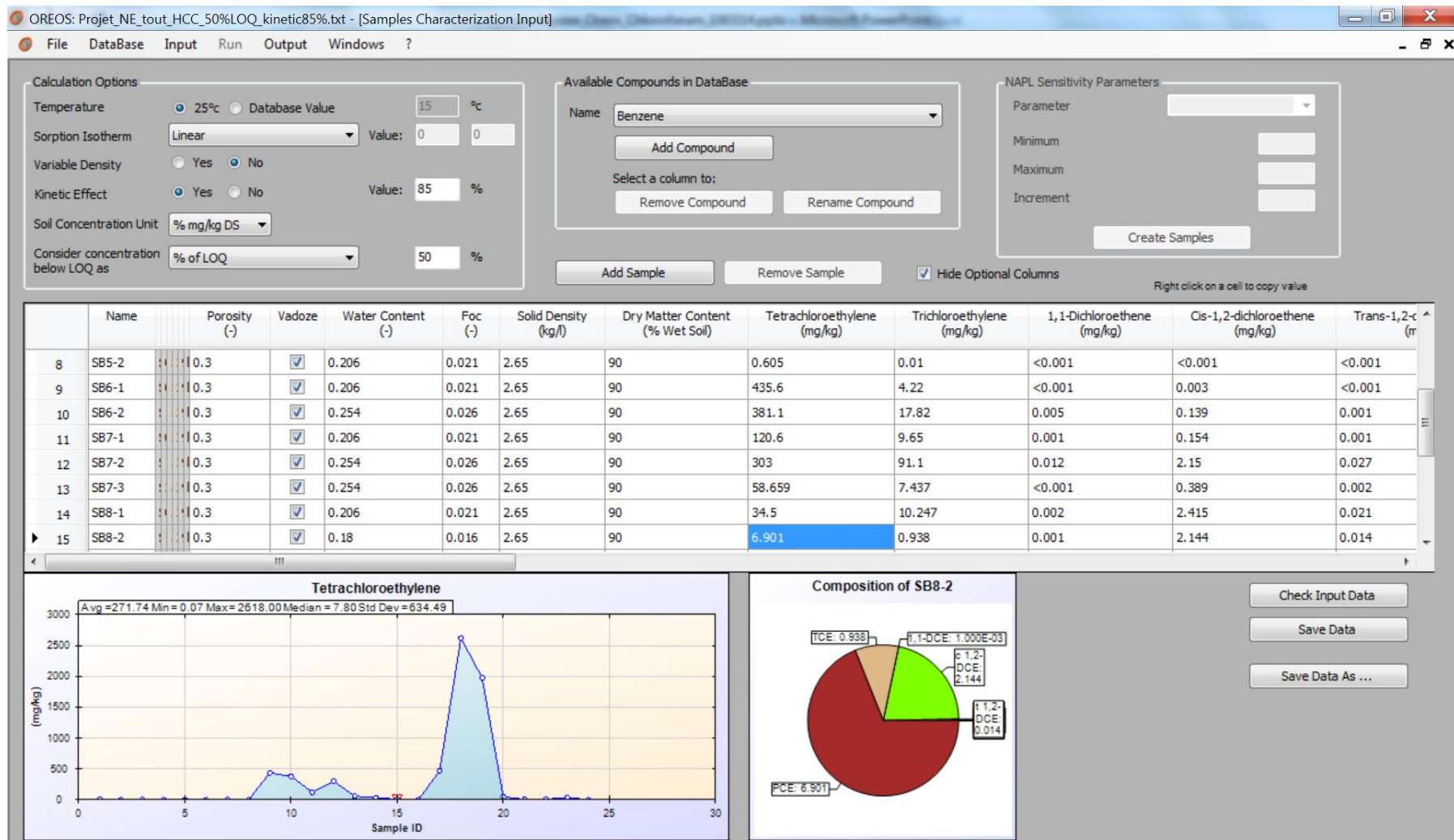
Faire quelques analyses pétrophysiques des différents types de sol

Utiliser les relations fournies par le guide utilisateur OREOS pour calculer une porosité à partir des autres propriétés du sol

Constitution d'une base de données collaborative ?

3) Test du logiciel sur un cas concret

Données d'entrée



3) Test du logiciel sur un cas concret

Base de données des propriétés des composants organiques

OREOS: Projet_NE_tout_HCC_50%LOQ_kinetic85%.txt - [Compound DataBase: db_oreos.txt]

File DataBase Input Run Output Windows ?

	Name	Short Name	Molecular Formula	Molecular Weight (g/mol)	Liquid Density at 25°C (kg/l)	Liquid Density at chosen T° (kg/l)	Water Solubility at 25°C (mg/l)	Water Solubility at chosen T° (mg/l)	Vapor Pressure at 25°C (kPa)	Vapor Pressure at chosen T° (kPa)
103	2,3,4-Trimethylpentane	2,3,4-TMPENT	C8H18	114.23	0.716	0.724	2.3	1.407	3.61	3.613
104	n-Heptane	n-Heptane	C7H16	100.2	0.682	0.690	2.24	2.318	6.13	6.075
105	n-Octane	n-Octane	C8H18	114.22	0.699	0.706	0.43	0.452	1.88	1.872
106	n-Nonane	n-nonane	C9H20	128.2	0.715	0.723	0.122	0.128	0.59	0.593
107	n-Decane	n-Decane	C10H22	142.3	0.728	0.736	0.052	0.055	0.19	0.190
108	n-Dodecane	n-Dodecane	C12H26	170.3	0.745	0.752	3.70E-03	0.004	0.018	0.018
109	n-hexadecane	n-hexadecane	C16H34	226.4	0.77	0.777	9.00E-04	0.001	1.91E-04	0.000
110	n-Eicosane	n-Eicosane	C20H42	282.5	0.7886	0.790	1.90E-03			0.000
111	Acenaphthene	ACE	C12H10	154.21	1.2194	1.047	3.89		3.33E-04	1.9E-04
112	Acenaphthylene	ACY	C12H8	152.2	0.899		16.1		1.22E-04	
113	Anthracene	ANT	C14H10	178.23	1.252	1.094	0.0434		8.76E-07	1.8E-07
114	Benzo(a)anthracene	BaA	C18H12	228	1.274		9.40E-03		6.67E-10	
115	Benzo(a)pyrene	BaP	C20H12	252.3	1.351		1.6E-03		7.32E-10	
116	Benzo(b)fluoranthene	BbF	C20H12	252.27			1.2E-03		6.67E-08	
117	Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C22H12	276	1.329		2.60E-04		1.33E-11	
118	Benzo(k)fluoranthene	BkF	C20H12	252.27			8.00E-04		1.2901E-10	
119	Chrysene	CHY	C18H12	228.26	1.274	1.278	1.9E-03		8.30E-10	1.1E-10
120	Dibenzo(a,h)anthracene	dBaA	C22H14	278.35	1.282		5.99E-04		1.33E-11	
121	Fluoranthene	FLT	C16H10	202.22	1.252	1.165	0.26		1.23E-06	1.5E-06
122	Fluorene	FLU	C13H10	166.2	1.203	1.380	1.98		4.26E-05	5.0E-05
123	Indeno(1,2,3-CD)pyrene	IndPYR	C22H12	276.29			6.2E-2 (20°)		1.33E-11	
124	1-Methylnaphthalene	1-MNAPH	C11H10	142.2	1.0202	1.024	25.8		8.93E-03	9.0E-03
125	2-Methylnaphthalene	2MNAPH	C11H10	142.2	1.0058	1.005	24.6		7.33E-03	7.9E-03
126	Naphthalene	NAPH	C10H8	128.16	1.162	1.030	31		1.13E-02	3.5E-02
127	Phenanthrene	PHE	C14H10	178.23	1.179	1.119	1.15		1.61E-05	7.3E-05

Load Compound DataBase

3) Test du logiciel sur un cas concret

Calculs (run)

OREOS: Projet_NE_tout_HCC_50%LOQ_kinetic85%.txt - [Calculation]

File DataBase Input Run Output Windows ?

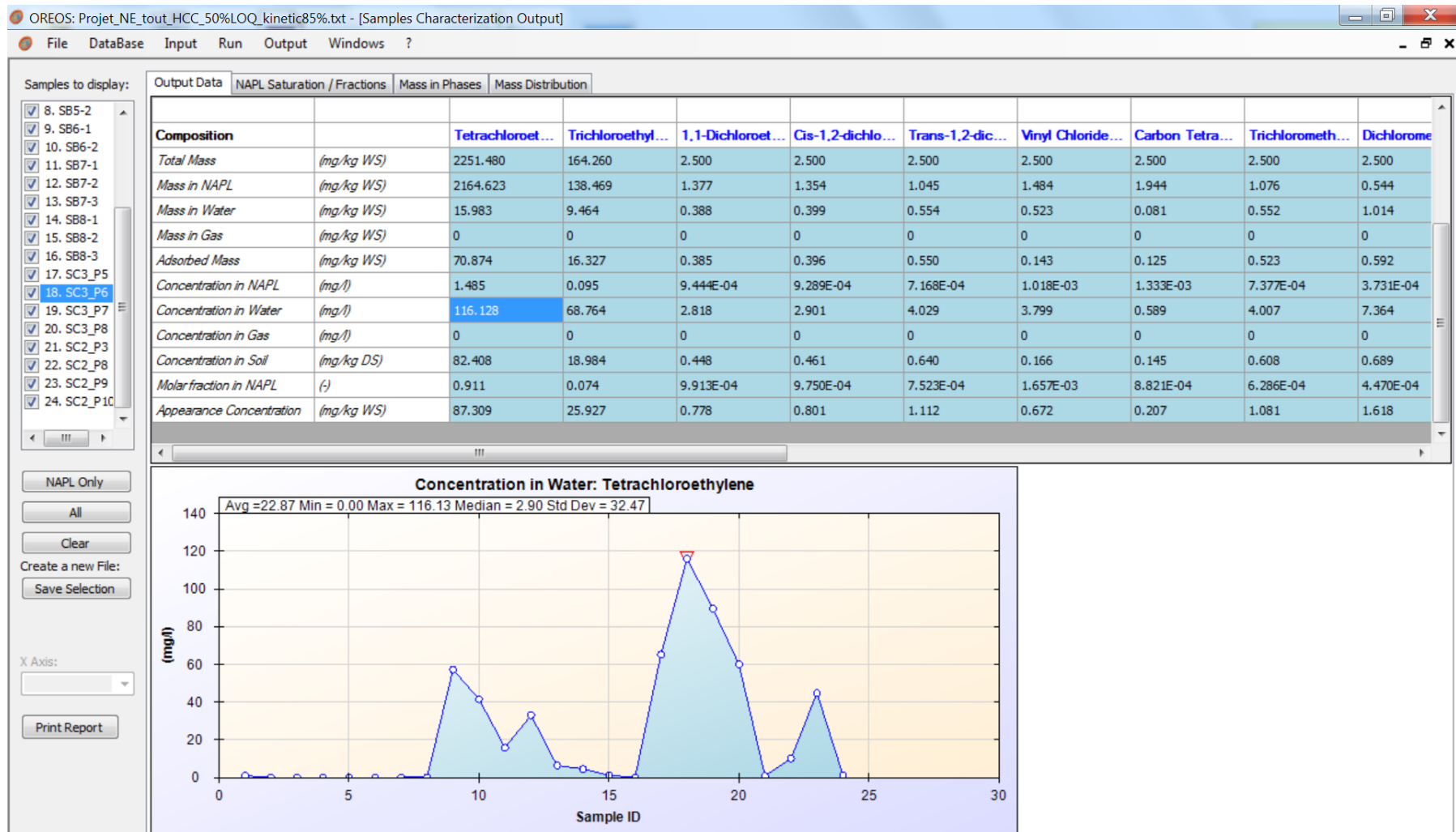
Start Maximum Number of Iterations 100 File: Projet_NE_tout_HCC_50%LOQ_kinetic85%.txt
Cancel Tolerance 1E-06 Finished

	Name	Test	Nit	INFO	Residual	NAPLSat
1	SB1-1	6.448E-03	0	1	0	0
2	SB1-2	1.573E-04	0	1	0	0
3	SB2-1	4.448E-04	0	1	0	0
4	SB2-2	6.844E-05	0	1	0	0
5	SB4-2	1.454E-04	0	1	0	0
6	SB4-3	9.835E-05	0	1	0	0
7	SB5-1	4.849E-04	0	1	0	0
8	SB5-2	5.379E-04	0	1	0	0
9	SB6-1	0.383	0	1	0	0
10	SB6-2	0.281	0	1	0	0
11	SB7-1	0.109	0	1	0	0
12	SB7-2	0.243	0	1	0	0
13	SB7-3	0.045	0	1	0	0
14	SB8-1	0.034	0	1	0	0
15	SB8-2	8.601E-03	0	1	0	0
16	SB8-3	5.306E-05	0	1	0	0
17	SC3_P5	0.548	0	1	0	0
18	SC3_P6	24.223	5	1	2.336E-05	1.048
19	SC3_P7	20.776	8	1	2.815E-05	1.005
20	SC3_P8	0.723	0	1	0	0
21	SC2_P3	6.068E-03	0	1	0	0
22	SC2_P8	0.098	0	1	0	0
23	SC2_P9	0.438	0	1	0	0
24	SC2_P10	0.023	0	1	0	0

2 échantillons avec NAPL Saturations ~ 1 %

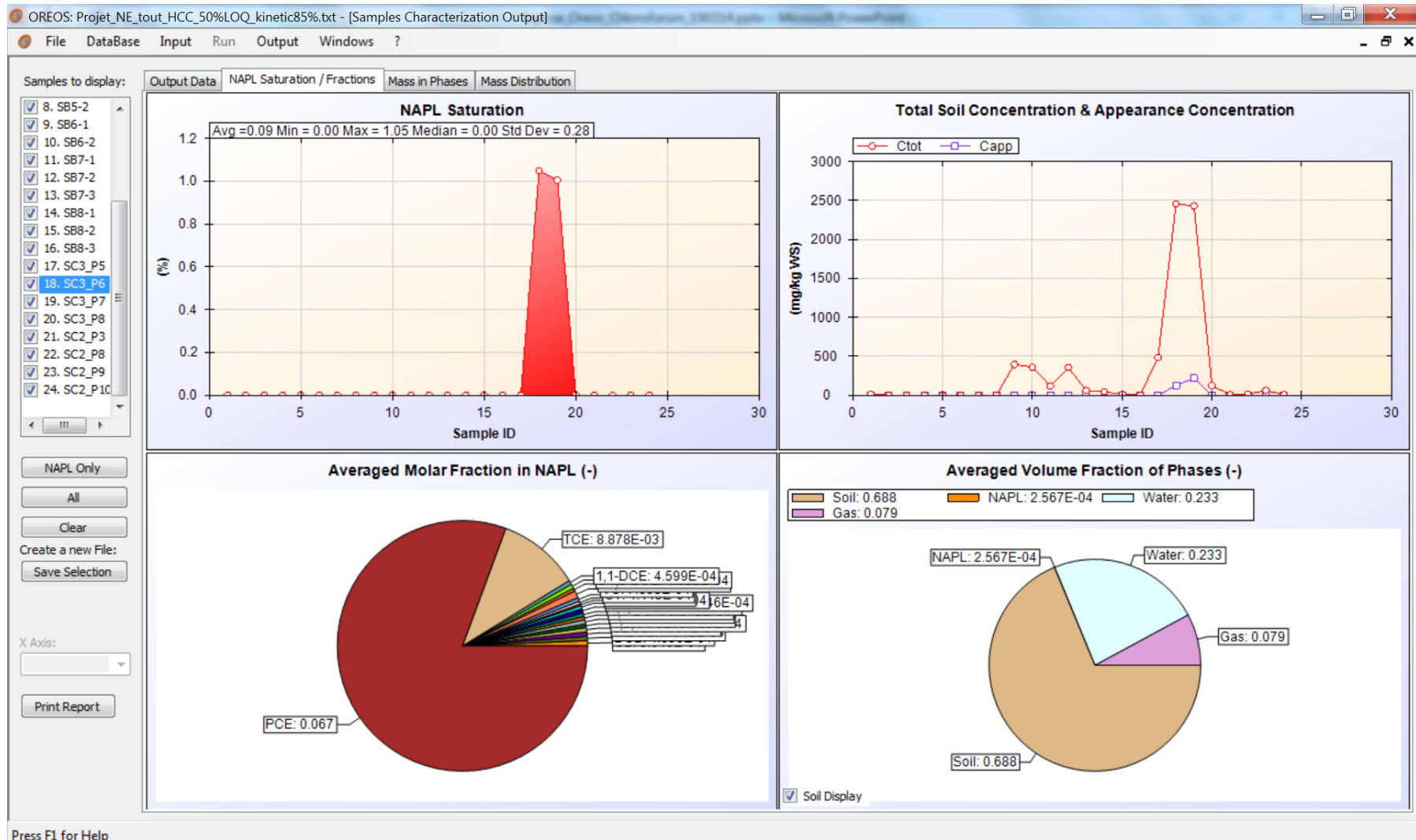
3) Test du logiciel sur un cas concret

Résultats - 1



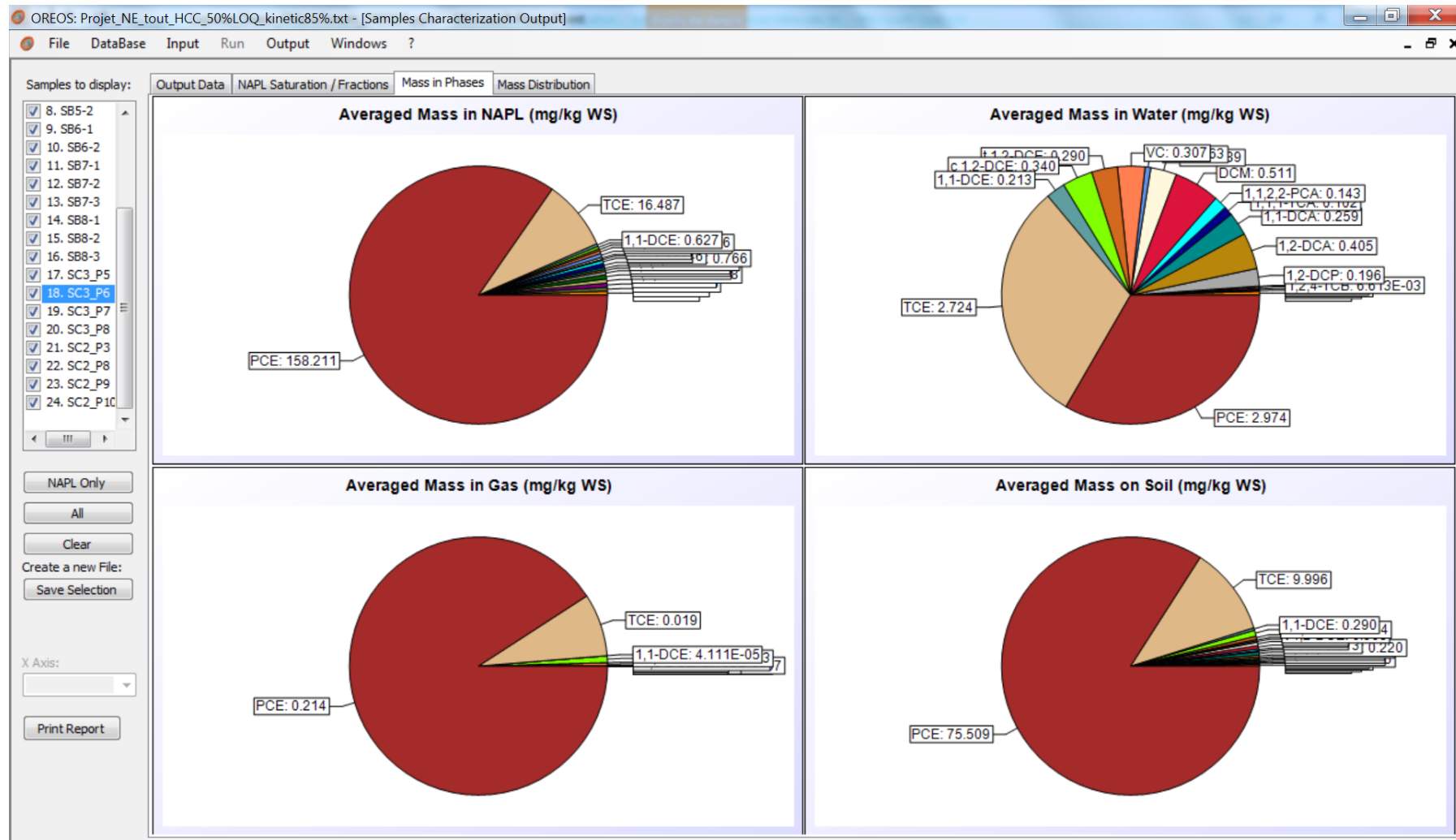
3) Test du logiciel sur un cas concret

Résultats - 2



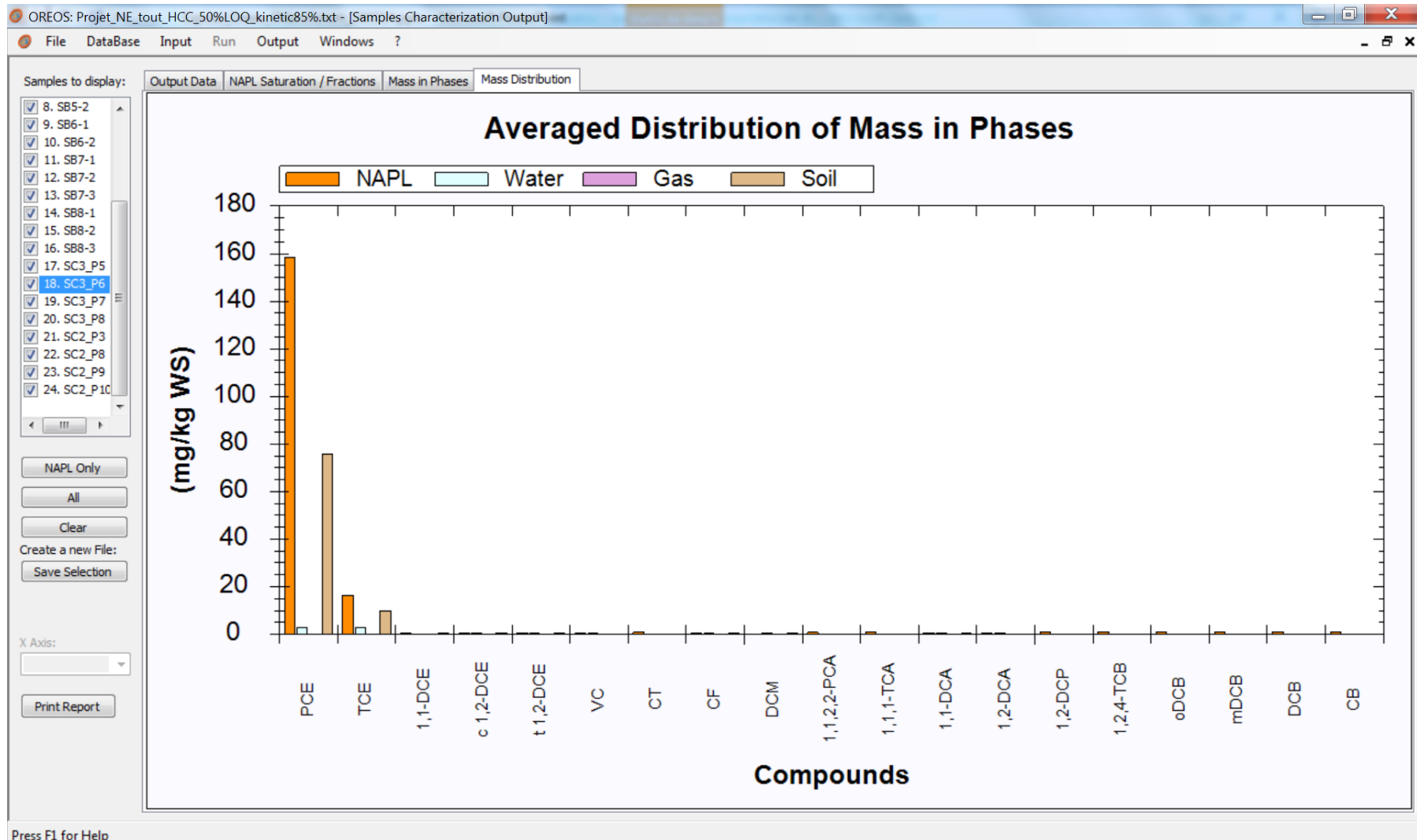
3) Test du logiciel sur un cas concret

Résultats - 3



3) Test du logiciel sur un cas concret

Résultats - 4



Press F1 for Help

3) Test du logiciel sur un cas concret

Contrôle de la validité des résultats

Comparaison entre les concentrations mesurées dans l'eau et celles calculées avec OREOS

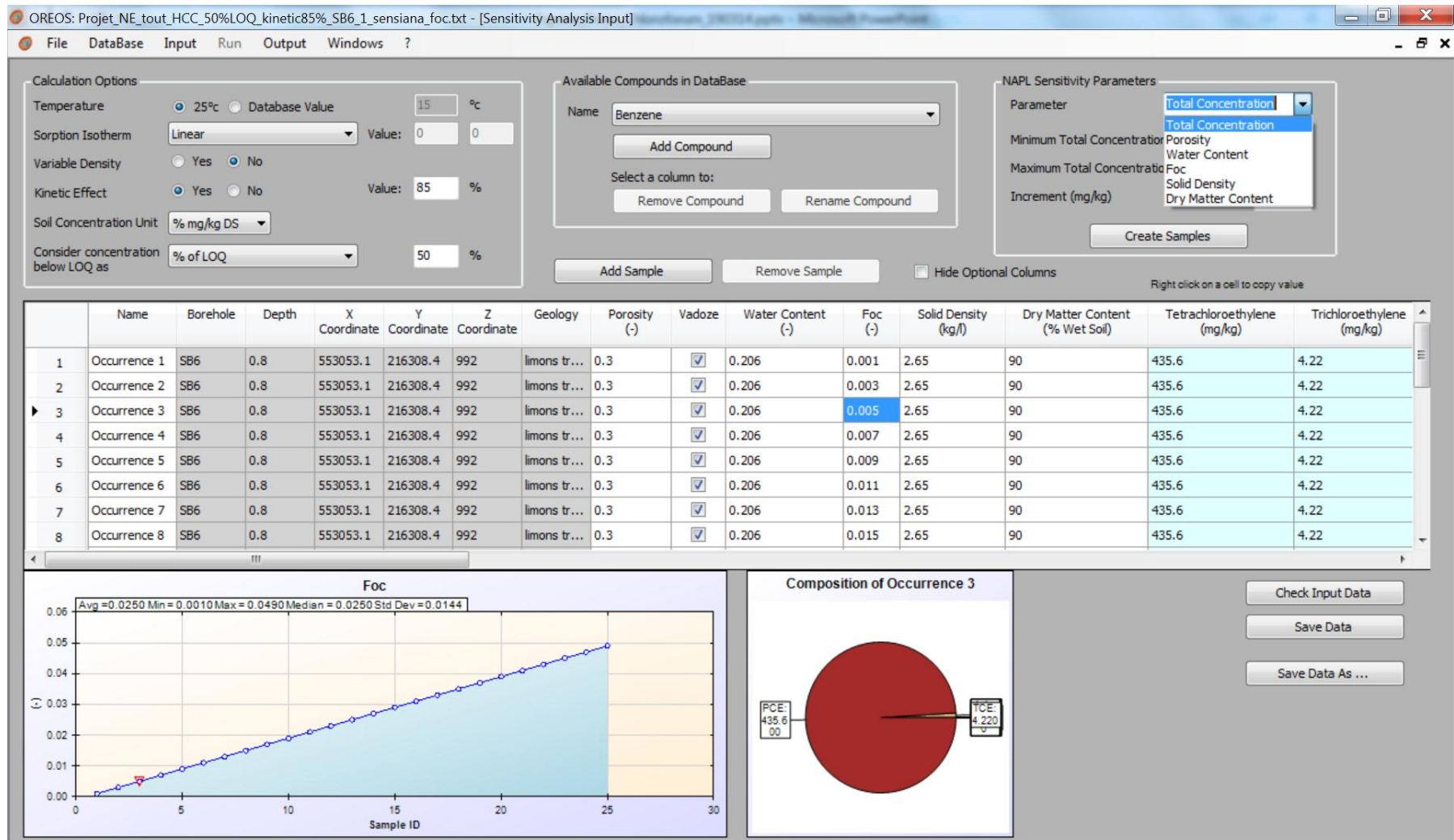
	somme en 10 ⁻⁶ mol/L	PER μg/L	TRI μg/L	1,1-DCE μg/L	cis-1,2-DCE μg/L	trans-1,2-DCE μg/L	CV μg/L
Conc_Eau_Mesurées	1181	126800	52200	13	1500	12.3	0.4
Conc_Eau_Calculées	1889	136915	79323	3136	3221	4364	4264
Eau_Calculées_85%KE	1644	116128	68764	2818	2901	4029	3799

Explications des écarts observés :

- Situation de non équilibre local (effet cinétique mis à 85 %)
- Biodégradation (somme molaire des composés plus faible dans l'échantillon d'eau)
- Différence de support (1.28 m d'eau, 2 m de sol)
- Substances non prises en compte dans les calculs (peut modifier les compositions des différentes phases)
- Mécanismes de transport de la pollution non pris en compte
- Calculs approchés (paramètres tirés de la littérature)

3) Test du logiciel sur un cas concret

Analyse de sensibilité – influence du foc sur les résultats



3) Test du logiciel sur un cas concret

Analyse de sensibilité – influence du foc sur les résultats

OREOS: Projet_NE_tout_HCC_50%LOQ_kinetic85%_SB6_1_sensiana_foc.txt - [Calculation]

File DataBase Input Run Output Windows ?

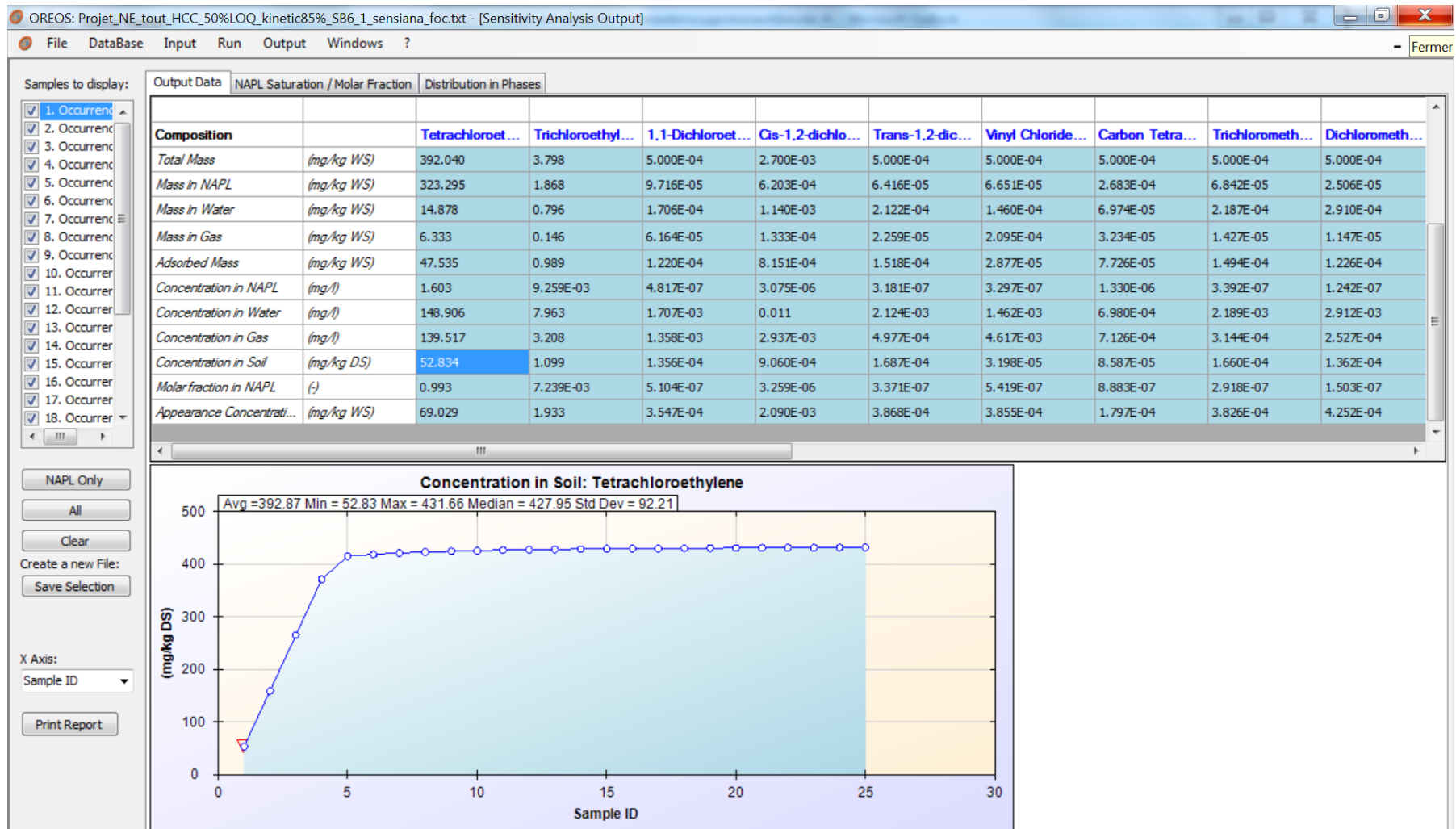
Start Maximum Number of Iterations 100 File: Projet_NE_tout_HCC_50%LOQ_kinetic85%_SB6_1_sensiana_foc.txt
Cancel Tolerance 1E-06 Finished

	Name	Test	Nit	INFO	Residual	NAPLSat
1	Occurrence 1	5.672	5	1	3.888E-04	0.139
2	Occurrence 2	2.382	9	1	4.694E-04	0.098
3	Occurrence 3	1.507	14	1	5.551E-09	0.057
4	Occurrence 4	1.103	5	1	2.903E-04	0.016
5	Occurrence 5	0.869	0	1	0	0
6	Occurrence 6	0.717	0	1	0	0
7	Occurrence 7	0.611	0	1	0	0
8	Occurrence 8	0.532	0	1	0	0
9	Occurrence 9	0.471	0	1	0	0
10	Occurrence 10	0.422	0	1	0	0
11	Occurrence 11	0.383	0	1	0	0
12	Occurrence 12	0.350	0	1	0	0
13	Occurrence 13	0.323	0	1	0	0
14	Occurrence 14	0.299	0	1	0	0
15	Occurrence 15	0.279	0	1	0	0
16	Occurrence 16	0.261	0	1	0	0
17	Occurrence 17	0.246	0	1	0	0

Présence de NAPL avec les foc les plus faibles

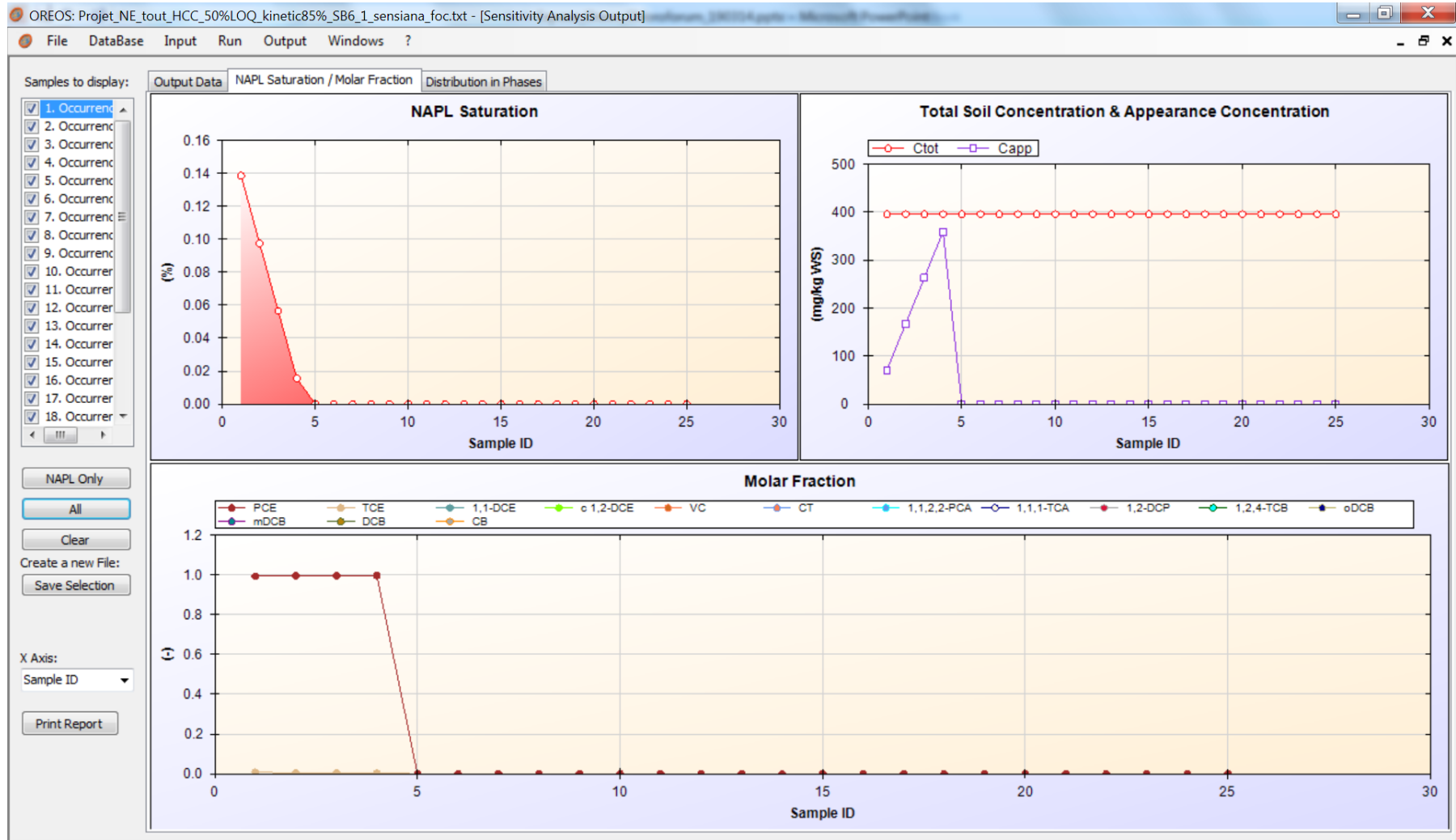
3) Test du logiciel sur un cas concret

Analyse de sensibilité – influence du foc sur les résultats



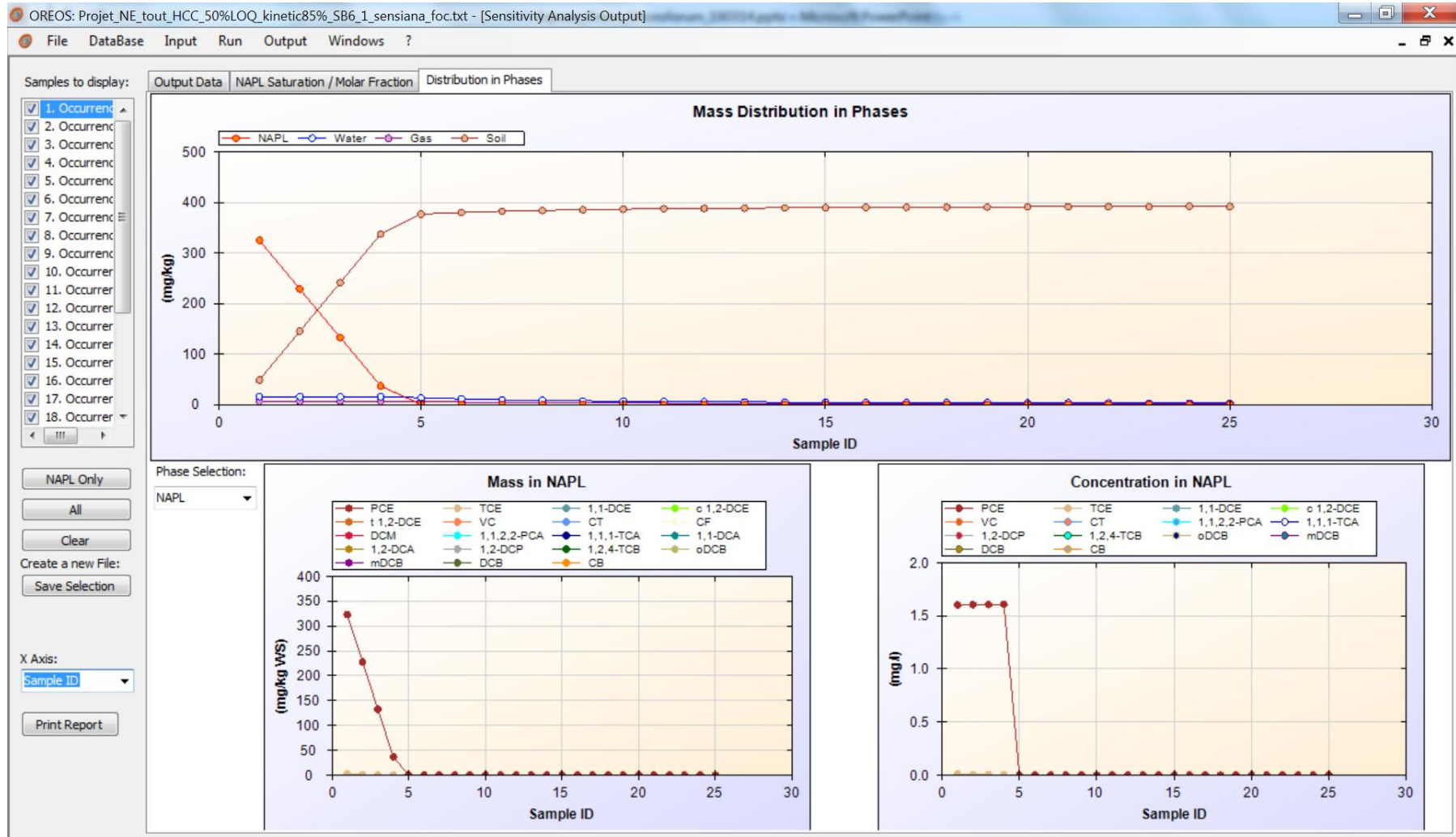
3) Test du logiciel sur un cas concret

Analyse de sensibilité – influence du foc sur les résultats



3) Test du logiciel sur un cas concret

Analyse de sensibilité – influence du foc sur les résultats



4) Appréciation personnelle du logiciel

Avantages

- Calculs rigoureux de la répartition de la pollution entre les différentes phases à l'équilibre (évite les erreurs de calcul)
- Traitement très rapide d'un grand nombre de données (statistiques)
- Base de données des propriétés des substances organiques les plus fréquemment rencontrées (avec possibilité de la compléter)
- Résultats utilisables pour cartographier la zone source d'une pollution, estimer des volumes, modéliser le transport des polluants,...
- Graphiques pratiques sur les données d'entrée et les résultats de calcul
- Analyse de sensibilité intéressante pour étudier l'influence des caractéristiques du sous-sol sur la répartition de la pollution dans les différentes phases
- Facilité d'utilisation
- Complète utilement les outils à disposition en Suisse en cas de présence de NAPL et de mélange de polluants organiques(mais peut être utilisé aussi sans NAPL)

4) Appréciation personnelle du logiciel

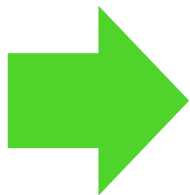
Utilisations dans le cadre réglementaire Suisse

- Aide à la compréhension de la répartition d'une pollution organique
- Aide à délimiter la zone source (NAPL)
- Mise en œuvre intéressante au stade investigation de détail
- Appui au choix de techniques d'assainissement
- Au stade investigation préalable permet de mettre en évidence la présence d'autres composés organiques que ceux analysés
- Comparaison des concentrations calculées dans l'eau et l'air du sol aux valeurs de référence de l'OSites ► mêmes précautions que celles conseillées dans l'utilisation de tests de lixiviation virtuelle (p.62 AAE 2013)

4) Appréciation personnelle du logiciel

Hypothèses fortes

- Calculs à l'équilibre (malgré l'option «effet cinétique» possible)
- Mélange idéal



**Cas de tous les logiciels sur le marché
Permet néanmoins de répondre aux questions usuelles**

Limitations

- Propriétés physiques des sols requises
- Quantification de toutes les substances organiques présentes requise
- Problème des analyses globales de composés (indice HT, C5-C10, PCB)
- L'interprétation des résultats requiert une bonne compréhension du comportement des polluants organiques dans le sous-sol

Pour plus d'informations

- www.oreos-software.com 
oreos@burgeap.fr
- Sébastien Kaskassian - Directeur de projet r&d 
s.kaskassian@burgeap.fr
Téléphone +33 (0)4.37.91.20.55 / +33 (0)6.82.58.32.99
- Hélène Demougeot-Renard 
helenedemougeotrenard@eode.ch
Téléphone +41 (0)79.671.96.22

Merci pour votre attention