



DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL DE CALCUL DE LA REPARTITION DE LA PHASE ORGANIQUE DANS LES SOLS

OREOS – Version 1.0



Rapport public

5 décembre 2012



Etude réalisée pour le compte de l'ADEME (Convention n°0941C1161) par :

Juliette Chastanet, BURGEAP
Sébastien Kaskassian, BURGEAP
Jean-Marie Côme, BURGEAP

Coordination technique : François SAVOIE, ADEME - Délégation régionale Rhône-Alpes

Remerciements

Nous tenons à remercier Michel Quintard (Directeur de recherche CNRS à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse) pour son expertise scientifique concernant les aspects bibliographiques, recherche de fonctionnalités pertinentes et le choix du solver.

Le présent document doit être référencé comme suit :

Chastanet J., Kaskassian S., Côme J.-M., 2012. Développement d'un outil de calcul de la répartition de la phase organique dans les sols, Rapport final public, Programme ADEME/INNOV'R n°0941C1161, 66p

L'ADEME en bref

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables, et du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Elle participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. L'agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines (la gestion des déchets, la prévention des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit) et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

www.ademe.fr

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Sommaire

Résumé.....	6
Summary	7
Avant propos.....	8
1. Etat de l'art.....	9
1.1. Comportement des composés organiques dans les sols	9
1.2. Eléments de théorie	10
1.2.1. Transfert phase organique / eau (dissolution).....	11
1.2.2. Transfert eau/gaz ou phase organique / gaz (volatilisation).....	11
1.2.3. Transfert de masse entre la phase eau et la phase solide (sorption)	12
1.2.4. Bilan de masse et lois de mélange	13
1.3. Outils existants	14
2. Etudes préalables à l'élaboration du cahier des charges du logiciel OREOS.....	18
2.1. Effet de la température	18
2.1.1. Densité liquide	18
2.1.2. Pression de vapeur	20
2.1.3. Constante de Henry.....	21
2.2. Influence des composés transférés aux phases fluides sur leur densité.....	25
2.3. « Effet cinétique » dû aux situations de non équilibre local	26
3. Vérification et illustration des différentes options du logiciel.....	28
3.1. Exemple de Rucker & Olschon (2007) [NAPLator]	28
3.2. Exemples de Mariner et al (1997) [NAPLANAL]	29
3.3. Comparaison de OREOS avec les logiciels existants	32
3.4. Option « densité variable » comparée à la « densité constante »	35
3.5. Influence de l'option température.....	35
4. Application à des données de sites réels	38
4.1. Site réel A	38
4.2. Site réel B	42
4.3. Site réel C	44
5. Conclusions.....	48
6. Références consultées.....	50
Annexes.....	53

Liste des tableaux

Tableau 1 : densité liquide du benzène pur à différentes températures (cf. annexe 2 pour les références).....	19
Tableau 2 : pression de vapeur du benzène à différentes températures (cf. annexe 2 pour les références).....	20
Tableau 3: constante de Henry du benzène (cf. annexe 2 pour les références)	23
Tableau 4 : solubilité du benzène (cf. annexe 2 pour les références)	24
Tableau 6 : masse volumique de l'eau calculée en présence d'un composé dissous à saturation.....	25
Tableau 7 : masse volumique de l'air en présence d'un composé organique à saturation	26
Tableau 9 : paramètres d'entrée (Rucker & Olschon, 2007)	28
Tableau 10 : résultats (Rucker & Olschon, 2007) (en bleu : NAPLator ; en orange : OREOS).....	29
Tableau 11 : paramètres d'entrée pour les hydrocarbures (Mariner et al, 1997).....	30
Tableau 12 : résultats des échantillons pollués aux hydrocarbures (Mariner et al, 1997) (en vert : NAPLANAL ; en orange : OREOS).....	30
Tableau 13 : paramètres d'entrée pour les chloroéthènes et les chloroéthanes (Mariner et al, 1997)	31
Tableau 14 : résultats des échantillons pollués aux chloroéthènes et aux chloroéthanes (Mariner et al, 1997) (en vert : NAPLANAL ; en orange : OREOS)	32
Tableau 15 : paramètres physico-chimiques du DCM, HCA, PCE et du xylène	33
Tableau 16 : variations des paramètres physico-chimiques du benzène toluène et xylène avec la température.....	36
Tableau 17 : site A – jeu de paramètre pétrophysique n°1 – composition et saturation de NAPL et concentrations seuil à partir desquelles le NAPL est présent	39
Tableau 18 : site A – jeu de paramètre pétrophysique n°2 – composition et saturation de NAPL et concentrations seuil à partir desquelles le NAPL est présent	39
Tableau 19 : site A - Synthèse des dimensions de la zone source en organochlorés aliphatiques et de la masse de NAPL présente	41
Tableau 20 : site C – Paramètres pétrophysiques	45
Tableau 21 : Atouts et inconvénients des logiciels NAPLator, NAPLANAL et OREOS.....	47

Liste des figures

Figure 1 : mécanismes en jeu dans le devenir d'une pollution de type organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain (Côme et al, 2006)	9
Figure 2 : distribution à l'échelle du pore d'un polluant organique (Côme et al, 2006).....	10
Figure 3 : variation de la densité liquide du benzène en fonction de la température (cf. annexe 2 pour les références)	19
Figure 4 : variation de la pression de vapeur du benzène en fonction de la température (cf. annexe 2 pour les références)	21
Figure 5 : variation de la constante de Henry du benzène en fonction de la température	23
Figure 6 : variation de la solubilité du benzène en fonction de la température	24
Figure 7 : saturation en NAPL (zoom sur le seuil d'apparition du NAPL)	34
Figure 8 : distributions des composés dans les phases.....	34
Figure 9 : fractions molaires des composés dans le NAPL.....	34
Figure 10 : variation des écarts entre les options « densité constante » et « densité variable »	35
Figure 11 : évolution des fractions molaires dans le NAPL et de la saturation en NAPL avec la température.....	36
Figure 12 : évolution des concentrations dans les phases aqueuse et gazeuse avec la température ..	37
Figure 13 : site A - Localisation des sondages et concentrations maximales mesurées dans les sables fins (à gauche), coupe lithologique et profil vertical des concentrations totales en chloroethenes dans un sondage profond (Sc200) (à droite)	39
Figure 14 : site A - Délimitation spatiale des zones sources en chloroéthènes dans les niveaux de remblais et limons	40
Figure 15 : site A - Délimitation spatiale des zones sources en chloroéthènes dans les niveaux de sables fins alluvionnaires et des sables argileux de l'Albien	41
Figure 16 : site B - Concentrations totales dans les sols vs. mesures au PID	42
Figure 17 : site B - Concentrations dans les gaz du sol calculées avec OREOS vs. mesures au PID sans effet cinétique.....	43
Figure 18 : site B - Concentrations dans les gaz du sol calculées avec OREOS vs. mesures au PID avec effet cinétique	43
Figure 19 : site C - Localisation des sondages (étoiles rouges, à gauche) et coupe lithologique (à droite).....	45
Figure 20 : site C – concentration en PCE dans les sols (en noir, mg/kg MB) et saturation en phase organique (en rouge, %) dans les sols (à gauche dans les limons ; à droite dans les sables et graviers)	45
Figure 21 : Site C – concentrations de PCE dans l'air des sols en mg/m ³ dans les limons (en noir : concentration mesurées dans les piézaires, en rouge : concentrations calculées à 25 °C, en vert : concentrations calculées à 15°C, en bleu : concentrations calculés à 15°C avec coefficient cinétique de 2%). Pour toutes les concentrations calculées, la virgule est la marque des milliers.....	46

Résumé

Dans le contexte des sites et sols pollués par des composés organiques (hydrocarbures pétroliers, dérivés chlorés, etc...), la caractérisation des zones sources (milieu poreux comprenant de la phase organique) revêt une importance capitale car sa géométrie, sa composition et son volume de polluant conditionnent très largement l'évolution à terme de la pollution dans les eaux et dans les gaz du sol.

La répartition de la zone source doit répondre à 4 questions fondamentales :

- les polluants sont-ils présents sous forme de phase organique ?
- si de la phase organique est présente, quelle est sa quantité ?
- en quelles proportions sont les phases eau, gaz, solide et phase organique dans les échantillons de sol investigués ?
- quelle est la composition (en polluants) de chacune des 4 phases constituant les échantillons de sols étudiés ?

La valorisation de ces données concerne à la fois les études de sites pollués (études d'impact, évaluation des risques sur la santé, etc.) et les travaux de dépollution (choix d'une technique dans le cadre d'un bilan coûts/avantages, dimensionnement technico-économique, etc.).

Le logiciel OREOS a été développé pour interpréter les mesures de polluants dans les échantillons de sols et, *in fine*, répondre aux questions ci-dessus. Le logiciel a les caractéristiques générales suivantes :

- Une base de données des paramètres physico-chimiques (fraction molaire, densité liquide, solubilité, pression de vapeur, constante de Henry et coefficient de partage sol /eau) pour plus de 130 composés (hydrocarbures, COHV, HAP, Alcanes, MTBE, ...)
- Un module de caractérisation des échantillons qui permet de traiter un grand nombre d'échantillons et, outre le calcul de la répartition, ce module propose des concentrations de sols seuils à partir desquels la phase organique est présente
- Un module pour faire des tests de sensibilité sur les paramètres d'entrée (porosité, teneur en eau, concentration dans les sols...)
- Il inclut des processus avancés tel que l'effet de la température sur les paramètres physico-chimiques, la variation de la densité des phases avec la présence de polluants, un « effet cinétique » pour rendre compte des situations de non équilibre entre phases
- Une interface utilisateur, comprenant des graphiques et des analyses statistiques sur les données et résultats pour aider l'utilisateur dans son interprétation.

Le présent rapport a pour objet la description des travaux préalables à l'élaboration du logiciel (bibliographie, analyse des outils existants, établissement de la base de données), des tests de vérification et la comparaison avec les outils existants, des tests pour illustrer certaines options incluses dans le logiciel et enfin l'utilisation du logiciel ainsi que des cas test sur des données de 3 sites réels. La présentation du logiciel et de ces options fait par ailleurs l'objet d'un document séparé sous forme de guide utilisateur du logiciel.

Summary

When dealing with a contaminated site with organic compounds (such as hydrocarbons, chlorinated solvents...), the characterization of the source zone (soil matrix containing a non aqueous phase liquid, *i.e.* NAPL) is of great importance as its geometry, its composition and its volume drive the long term spatial and temporal evolution of the contaminants in groundwater and in the soil gas phase. As the characterization consists mainly in measuring and analyzing contaminant concentrations of soil samples, five questions are addressed with the OREOS software:

- do these soil samples contain NAPL?
- if so, how much (*i.e.* what is the NAPL saturation)?
- if so, is the NAPL mobile?
- what is the contaminant mass distribution in NAPL and in water, soil gas, and solid phases in each sample?
- what is the contaminant composition in each phase?

These information are precious in the framework of contaminated site studies (such as impact and health risk assessment studies) as well as in remediation work (choice of the remediation techniques and cost-benefit analysis).

The OREOS software is an optimized tool to analyze soil sample with an accurate numerical method. It features the following items:

- a fully opened database of physicochemical properties (molecular weight, liquid density, water solubility, vapor pressure, organic carbon distribution coefficient, Henry coefficient) for more than 130 compounds (including hydrocarbons, TPH, chlorinated solvents, PAHs, MTBE ...);
- an easy-to-use module, the *samples characterization* module, for the analysis of numerous samples of contaminated soil including the assessment of the concentration threshold for NAPL occurrence (*i.e.*, the total contaminant concentration above which NAPL is present in a given sample);
- a special module for *sensitivity analysis* on input parameters (porosity, water content, soil concentration, ...);
- advanced physical processes: temperature effect on physicochemical properties, variable gas and water density (depending on the contaminant composition), non local equilibrium for mass transfer between phases...;
- an user friendly interface with charts, graphics, and statistical data analysis for an easy interpretation of the results.

This report aims at describing the preliminary work of the software development (bibliography, analysis of the existing tools, database) as well as validation test case and illustration on three contaminated site data sets. The software and its option is described in a companion document (user's guide of the software).

Avant propos

Dans le contexte des sites et sols pollués par des composés organiques, la caractérisation des zones sources (milieux poreux comprenant de la phase organique) a une grande importance car sa géométrie, sa composition et son volume de polluant conditionnent très largement l'évolution à terme des concentrations dans les panaches de composés dissous et gazeux. La méthodologie associée est décrite notamment dans le guide méthodologique MACAOH « Caractérisation d'une zone source dans les aquifères » projet co-financé par l'ADEME (Côme et al, 2006). La caractérisation de la zone source doit répondre à 4 questions fondamentales :

- les polluants sont-ils présents sous forme de phase organique ?
- si de la phase organique est présente, quelle est sa quantité ?
- en quelles proportions sont les phases eau, gaz, solide et phase organique dans les échantillons de sol investigués ?
- quelle est la composition (en polluants) de chacune des 4 phases constituant les échantillons de sols étudiés ?

Les outils existants permettant de répondre à ces questions montre des lacunes : ils sont basés sur des hypothèses simplificatrices qui ne sont pas valides dans bon nombre de situations réelles (influence de la température, transferts entre phases à l'équilibre...). Par ailleurs, ces outils sont généralement lourds à utiliser pour le traitement de situations comprenant de nombreuses données.

Dans ce contexte, l'objectif du projet est de développer un outil de calcul permettant d'interpréter les mesures de polluants organiques dans les sols en calculant la répartition de ces polluants dans les différentes phases du sol et en intégrant les mécanismes physiques pertinents en jeu dans des situations de sites réels (transferts entre phases en non équilibre local, isotherme de sorption non linéaires, influence de la température). Par ailleurs, l'outil visé se veut convivial et rapide à mettre en œuvre par un ingénieur de bureau d'études ou un maître d'ouvrages.

Tandis que le logiciel est décrit de façon détaillée dans le guide d'utilisation (document en anglais fourni avec le logiciel), le présent rapport présente l'étude préalable à l'élaboration du logiciel (bibliographie, analyse des outils existants, établissement de la base de données), des tests de vérification et la comparaison avec les outils existants, des cas tests pour illustrer certaines options incluses dans le logiciel et enfin l'utilisation du logiciel sur des données de 3 sites réels.

Un dépôt de marque et un dépôt à l'APP ont été réalisés. Les conditions d'accès au logiciel OREOS sont disponibles sur le site du projet (<http://www.oreos-software.com/>) ou sur le site de BURGEAP (www.burgeap.fr).

1. Etat de l'art

1.1. Comportement des composés organiques dans les sols

La Figure 1 présente le comportement général des composés organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain. Bien qu'ils ne soient pas tous plus denses que l'eau et donc que certains de ces polluants peuvent rester à la surface des nappes souterraines, l'ensemble des mécanismes présentés sur cette figure sont valables pour tout type de pollution organique. La suite de cette section est issue du guide méthodologique « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères – Projet MACAOH » (Côme et al, 2006), le lecteur est donc invité à lire ce guide pour plus de détails.

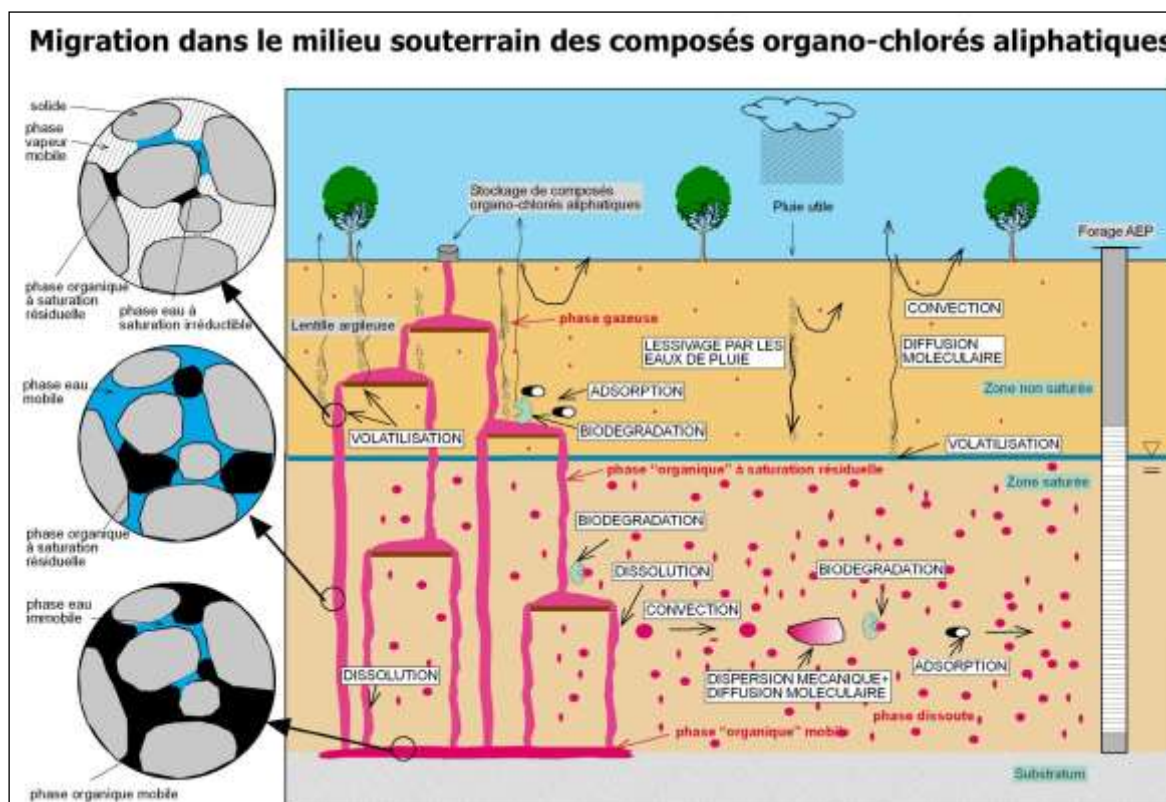


FIGURE 1 : MECANISMES EN JEU DANS LE DEVENIR D'UNE POLLUTION DE TYPE ORGANO-CHLORES ALIPHATIQUES DANS LE MILIEU SOUTERRAIN (COME ET AL, 2006)

A partir de l'infiltration d'une phase organique dans un milieu poreux, le polluant peut être distribué à l'échelle du pore en 4 phases :

- une phase organique, mobile ou non, dans les zones non saturée et saturée (appelé NAPL pour *non aqueous phase liquid*) ;
- une phase dissoute, principalement dans la zone saturée, mais également dans la zone non saturée sous forme immobile ;
- une phase gazeuse, principalement dans la zone non saturée, mais également dans la frange capillaire. Lors des battements de nappe, il est possible d'observer de façon transitoire cette phase gazeuse dans la partie supérieure de la zone saturée ;
- une phase sorbée à la surface des grains solides. Le mécanisme modélisé est généralement l'adsorption, mais, à l'échelle microscopique, il est possible

d'observer de la phase absorbée dans le grain par des mécanismes de diffusion et/ou de capillarité.

La Figure 2 illustre la répartition des différents états du polluant dans la zone non saturée et la zone saturée.

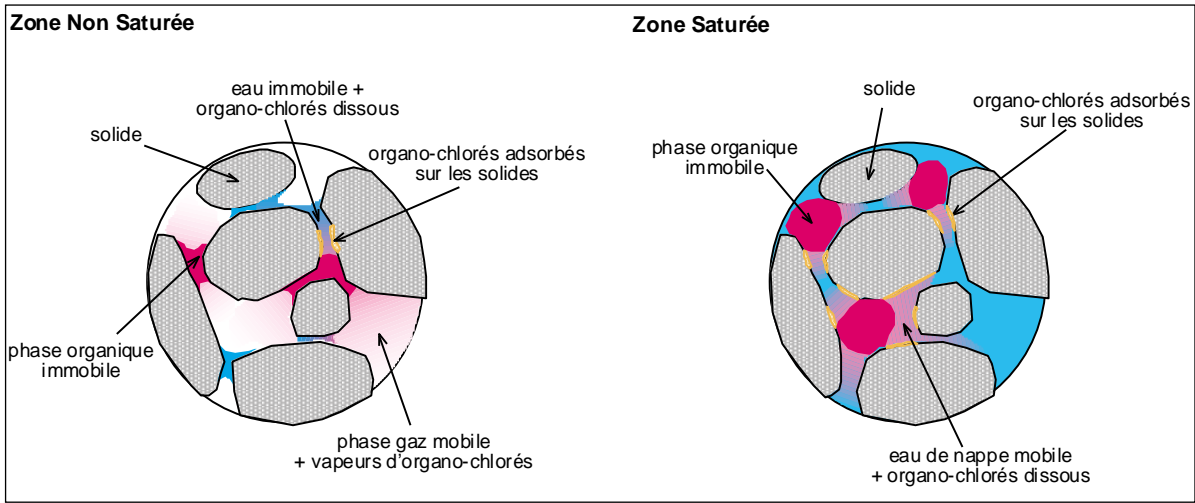


FIGURE 2 : DISTRIBUTION A L'ECHELLE DU PORE D'UN POLLUANT ORGANIQUE (COME ET AL, 2006)

Les concentrations dans les différentes phases sont fonction des lois d'équilibre entre phases, de la composition de la phase organique, des hétérogénéités du milieu et du polluant, et, éventuellement, des conditions de biodégradation.

1.2. Eléments de théorie

Il s'agit ici de décrire, à partir de la quantité totale de polluants dans un échantillon de sol, sa répartition entre les différentes phases de l'échantillon. Pour cela, trois types de relations sont nécessaires : la conservation de masse pour chaque composé (polluant) présent, des lois de mélanges dans chaque phase contenant des polluants et les lois d'échange régissant les transferts entre phases.

Le transfert de polluants organiques entre les différentes phases du sol est généralement décrit par les lois d'équilibre thermodynamique à l'échelle des pores. Les échanges se font entre phase organique / eau (dissolution), phase organique / gaz (volatilisation), eau / gaz (volatilisation) et eau / solide (sorption). Formellement, la sorption comprend également les échanges phase organique / solide et phase gazeuse / solide, même si ces mécanismes ne sont généralement pas évalués sur les sites pollués car considérés comme négligeables. En général, les échanges sont estimés en condition d'équilibre local ; les lois d'équilibre thermodynamique à l'échelle des pores sont supposées valables à l'échelle de l'échantillon de sol, équivalent le plus souvent à un ou plusieurs volume(s) élémentaire(s) représentatif(s). Par exemple, pour le cas de la dissolution d'une phase organique contenant un unique composé, la concentration dans l'eau d'un échantillon est égale à la solubilité de ce composé :

$$C_w = S \tag{1}$$

C_w Concentration d'un composé dans l'eau [M/L³]
 S Solubilité du composé dans l'eau [M/L³]

Cependant, de nombreuses observations sur le terrain montrent que les échanges ne se font généralement pas à l'équilibre à l'échelle macroscopique (celle de l'échantillon et au-

delà). Dans ce cas, on parle de situation de *non équilibre local* (cf. sections 4.2 et 4.3 pour une illustration de cette situation sur des sites réels). Dans l'exemple précédent, la concentration du composé est ici inférieure à la solubilité. Cette situation est généralement attribuée à deux effets principaux : les hétérogénéités du milieu poreux (du sol) et/ou les hétérogénéités de la répartition de la phase organique dans les sols.

Dans les paragraphes suivants, la description des échanges entre les phases est décrite dans une situation d'équilibre local. Le concept de non équilibre local est détaillé plus loin dans la section 2.3. Le lecteur pourra également se référer au guide ADEME/MACAOH « Caractérisation d'une zone source dans les aquifères » (Côme et al, 2006) pour plus de précisions. Enfin, le dernier paragraphe de cette section est consacré aux relations complémentaires (bilans de masse et lois de mélanges) nécessaires au calcul de la répartition des polluants dans un échantillon de sol.

1.2.1. Transfert phase organique / eau (dissolution)

La dissolution de la phase organique traduit le transfert de composés de la phase organique (en zone non saturée comme en zone saturée) vers la phase aqueuse.

Lorsque la phase organique est constituée d'un seul composé, la concentration du composé dans l'eau n'est autre que la solubilité du corps pur à une température donnée. La situation est plus complexe lorsque l'on considère une phase organique constituée de plusieurs composés. Dans ce cas, la prédiction des concentrations dans l'eau pour chaque espèce est plus délicate. En général, elle est décrite par la loi de Raoult :

$$C_{wi} = S_i \cdot x_{ni} \quad (2)$$

C_{wi} Concentration du composé i dans la phase aqueuse (eau) [M/L³]

S_i Solubilité du composé i dans l'eau [M/L³]

x_{ni} Fraction molaire du composé i dans la phase organique [-]

Pour une phase organique multi-composés, la dissolution se fait ainsi de manière sélective et progressive (en commençant par les composés les plus solubles) du fait des solubilités différentes et de l'évolution de la composition de la phase organique au cours du processus de dissolution. Notons que cette relation est établie à la condition que le mélange dans la phase organique se comporte comme un mélange idéal (coefficient d'activité considéré égal à un).

1.2.2. Transfert eau/gaz ou phase organique / gaz (volatilisation)

Le terme de volatilisation est utilisé à la fois pour décrire le transfert de composés de la phase organique vers la phase gazeuse et le transfert des composés dissous vers la phase gazeuse. Dans ce dernier cas, le transfert peut fonctionner dans les deux sens : volatilisation ou dissolution des gaz dans l'eau, par exemple sous l'action d'une infiltration d'eau de pluie.

Pour décrire la volatilisation du composé i de la phase aqueuse (eau) vers la phase gazeuse (air) (et inversement le lessivage du composé présent dans la phase gazeuse, c'est-à-dire la re-solubilisation), une relation linéaire de distribution, appelée **loi de Henry**, est généralement utilisée :

$$C_{gi} = H_i C_{wi} \quad (3)$$

C_{gi} Concentration du composé i dans la phase gazeuse [ML⁻³]

H_i Constante de Henry du composé i [-]

C_{wi} Concentration du composé i dans la phase aqueuse [ML⁻³]

Pour les transferts depuis la phase organique vers la phase gazeuse, la volatilisation de chaque composé dépend de leur fraction molaire dans le mélange et de leur pression de vapeur saturante. La **loi de Raoult** est généralement utilisée, elle se traduit par :

$$P_{gi} = P_{vapi} x_{ni} \quad (4)$$

P_{gi} Pression du composé i dans la phase gazeuse [M/L/T²]

P_{vapi} Pression de vapeur saturante (ou pression de vapeur du composé pur) du composé i [M/L/T²]

x_{ni} Fraction molaire du composé i dans la phase organique [-]

Il est à noter que la pression de vapeur saturante est fortement fonction de la température (cf. section 2.1.2). De plus, il est important de noter que cette relation est valable à condition que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait et que le mélange en phase organique se comporte comme un mélange idéal (coefficient d'activité égal à un).

Compte tenu de ces hypothèses, les deux relations précédentes peuvent se combiner de la manière suivante :

$$C_{gi} = P_{vapi} \frac{MW_i}{RT} x_{ni} \quad (5)$$

C_{gi} Concentration massique du composé i dans la phase gazeuse [ML⁻³]

P_{vapi} Pression de vapeur saturante du composé i [L⁻¹MT⁻²]

MW_i Masse molaire du composé i [Mmole⁻¹]

R Constante des gaz parfaits [8.3144 Jmole⁻¹K⁻¹]

T Température [K]

x_{ni} Fraction molaire du composé i dans la phase organique [-]

A cause de la variation de la fraction molaire de chaque composé présent dans la phase organique (augmentation ou diminution en fonction du temps par rapport aux autres composés), une **volatilisation sélective** prend naissance, en commençant par le composé le plus volatil ayant la pression de vapeur la plus élevée.

1.2.3. Transfert de masse entre la phase eau et la phase solide (sorption)

Lors de son passage dans le sol, les composés organiques peuvent être sorbés sur la phase solide par des forces physico-chimiques. En fonction des conditions d'équilibre chimique (stables ou variables), il peut y avoir une réversibilité de ce processus par désorption des composés de la matrice solide. Pour décrire ce transfert de masse, différentes formulations mathématiques ont été développées, qui peuvent être groupées en deux grandes classes : approche basée soit sur une approche d'équilibre local soit sur une cinétique d'échange. Ici encore, seule l'approche en équilibre local est présentée.

Les relations décrivant les échanges entre la phase eau et la phase solide sont appelées isothermes de sorption. En général, l'une des trois isothermes suivantes est utilisée pour décrire ce mécanisme :

- Isotherme linéaire :

$$C_{si} = K_{di} C_{wi} \quad (6)$$

C_{si} Concentration du composé i adsorbée sur le solide [MM⁻¹]

K_{di} Coefficient de distribution sol/eau pour le composé i [L³M⁻¹]

C_{wi} Concentration du composé i dans la phase eau [ML⁻³]

- Isotherme de Freundlich :

$$C_{si} = K_{di} C_{wi}^n \quad (7)$$

C_{si} Concentration du composé i adsorbée sur le solide [MM⁻¹]

K_d Coefficient de distribution sol/eau pour le composé i [L³M⁻¹]

C_w Concentration du composé i dans l'eau [ML⁻³]

n Exposant ($n < 1$) représentant un degré de non linéarité [-]

- Isotherme de Langmuir :

$$C_{si} = C_{s,max} \frac{K_{di} C_{wi}}{1 + K_{di} C_{wi}} \quad (8)$$

C_{si} Concentration du composé i adsorbée sur le solide [MM^{-1}]
 K_{di} Coefficient de distribution sol/eau pour le composé i [L^3M^{-1}]
 C_{wi} Concentration du composé i dans l'eau [ML^{-3}]
 $C_{s,max}$ Capacité maximale d'adsorption [ML^{-3}]

De plus, le coefficient d'adsorption K_{di} est habituellement estimé de telle manière que l'adsorption est contrôlée uniquement par la matière organique (fraction minérale négligée). Il est décrit par la relation :

$$K_{di} = K_{oci} f_{oc} \quad (9)$$

K_{di} Coefficient de distribution sol/eau pour le composé i [L^3M^{-1}]
 K_{oci} Coefficient de partage carbone organique/eau pour le composé i [L^3M^{-1}]
 f_{oc} Fraction de carbone organique dans le sol [-]

Cette dernière relation est souvent utilisée dans le cadre de l'isotherme linéaire. Dans ce cas, le coefficient de partage carbone organique / eau, K_{oc} , est un paramètre issu de bases de données, soit directement soit indirectement par des formules empiriques incluant le coefficient de partage octanol / eau, K_{ow} (e.g. Ball & Roberts, 1991).

Plus généralement, compte tenu du nombre plus élevé de paramètres et de la quasi-nécessité de leur acquisition via des essais en laboratoire, les deux isothermes non linéaires sont peu utilisées.

1.2.4. Bilan de masse et lois de mélange

Outre les relations décrivant la répartition de chaque composé entre les phases de l'échantillon, plusieurs relations sont nécessaires pour le calcul de la répartition des phases (liquides) dans l'échantillon.

En particulier, la conservation de la masse doit être respectée pour chaque constituant dans l'échantillon (l'échantillon ne perd pas de masse de l'espèce polluante considérée via des mécanismes de dégradation, photolyse, etc...) :

$$\rho_t w_{ti} = \phi_w \cdot C_{wi} + \phi_g \cdot C_{gi} + \phi_n \cdot C_{ni} + (1 - \phi) \cdot \rho_{ss} w_{si} \quad (10)$$

ρ_t Masse volumique de l'échantillon [ML^{-3}]
 w_{ti} Fraction massique (communément appelé 'concentration totale') du composé i dans l'échantillon [MM^{-1}]
 ϕ_w Fraction volumique de la phase eau [-]
 C_{wi} Concentration du composé i dans la phase eau [ML^{-3}]
 ϕ_g Fraction volumique de la phase gazeuse [-]
 C_{gi} Concentration du composé i dans la phase gazeuse [ML^{-3}]
 ϕ_n Fraction volumique de la phase organique [-]
 C_{ni} Concentration du composé i dans la phase organique [ML^{-3}]
 ρ_{ss} Masse volumique des grains solides [M/L^3]
 w_{si} Fraction massique du composé i adsorbé sur la phase solide [MM^{-1}]
 ϕ Porosité, telle que $\phi = \phi_w + \phi_g + \phi_n$ [-]

Enfin, des lois de mélange sont nécessaires pour chaque mélange présent dans l'échantillon : mélange en phase organique (lorsqu'elle est présente), mélange en phase aqueuse et mélange en phase gazeuse. Ces lois permettent, notamment, d'exprimer la masse volumique d'un mélange à partir des masses volumiques des composés (polluants et constituants naturels de la phase non polluée) qui composent le mélange.

Mélange en phase organique

La phase organique constituée de n composés organiques est généralement considérée comme idéale :

$$\rho_n = 1 / \sum_{i=1}^n w_{ni} / \rho_i \quad (11)$$

ρ_n Masse volumique du mélange que constitue la phase organique [M/L³]

ρ_i Masse volumique du composé i pur [M/L³]

w_{ni} Fraction massique du composé i dans la phase organique [M/L³]

Mélange en phase aqueuse

La phase aqueuse est constituée d'eau « pure »¹ (H₂O) et des composés organiques dissous. En général, la masse de composés organiques dissous dans la phase aqueuse est supposée négligeable comparée à la masse d'eau dans cette phase de telle sorte que la masse volumique de la phase aqueuse est assimilée à celle de l'eau pure ($\rho_w = 1 \text{ kg/l}$). Il est néanmoins important de noter que si on voulait exprimer la masse volumique du mélange en phase aqueuse de manière rigoureuse il faudrait prendre en compte la présence des composés dissous (section 2.2).

Mélange en phase gazeuse

La phase gazeuse est constituée d'air (y compris la vapeur d'eau) et des composés organiques volatilisés. A l'image de la phase aqueuse, la masse de composés volatilisés peut être, sous certaines conditions, supposée négligeable comparée à la masse d'air dans cette phase et la masse volumique du mélange est fixée à celle de l'air à une température donnée ($\rho_g = 1.225 \text{ g/l}$ à 15°C). Nous verrons plus loin que la présence de composés dans la phase gazeuse peut néanmoins influencer fortement la masse volumique de celle-ci. Il est donc fortement recommandé de prendre en compte la masse de ces vapeurs en phase gazeuse (cf. section 2.2).

1.3. Outils existants

A notre connaissance, deux logiciels de calcul de la répartition des polluants organiques entre les phases d'un échantillon de sol sont ou étaient distribués : NAPLANAL² et NAPL Calculator³. Ces logiciels sont basés sur les hypothèses communes suivantes :

- la distribution des contaminants est uniforme sur l'échantillon de milieu poreux analysé,
- la répartition entre les phases (aqueuse, gazeuse, solide, organique) est supposée instantanée et se fait selon les principes d'équilibre thermodynamique tels que décrits dans les sections 1.2.1, 1.2.2 et 1.2.3,
- la sorption est décrite comme une fonction linéaire de la concentration des composés organiques dissous dans l'eau (cf. section 1.2.3),
- il y a conservation des masses et des volumes (section 1.2.4),
- la phase NAPL est un mélange idéal de polluants organiques (en particulier la dissolution d'eau dans la phase organique n'est pas prise en compte). Les effets de

¹ Ici on ne tient pas compte de la présence potentielle de sels ou de gaz dissous par exemple.

² Logiciel développé par INTERA et anciennement disponible gratuitement sur leur site (www.intera.com/technology_naplanal.php). A notre connaissance il n'est actuellement plus distribué.

³ Logiciel développé par Savannah River National Laboratory (SRNL) et commercialisé par ce laboratoire (400_USD la licence mono-poste).

co-solvants ne sont donc pas considérés, ce qui permet d'appliquer la loi de Raoult pour la répartition du composé entre la phase organique et la phase eau,

- les masses volumiques des phases aqueuse et gazeuse sont constantes (la présence de polluants dans ces phases n'a pas d'influence) (section 1.2.4).

Les données à compléter pour réaliser un calcul avec ces deux logiciels sont généralement fournies par les analyses d'échantillons de sols (porosité, teneur en eau, fraction de carbone organique et concentrations des différents polluants). Ces deux logiciels sont commercialisés avec une base de données relativement riche. Ils permettent d'obtenir les informations suivantes :

- la présence ou non de phase organique,
- la quantité de phase organique (fraction volumique),
- la densité du NAPL,
- la densité de l'échantillon total (incluant toutes les phases liquides et solide),
- les concentrations et les masses de chaque composé dans les différentes phases,
- les fractions molaires des composés dans le NAPL.

Les spécificités de chacun de ces logiciels sont présentées dans les paragraphes suivants.

1.3.1. NAPL Calculator (NAPLator)

Le logiciel NAPLator, distribué à partir de 2003, est un outil conçu à partir d'un tableur Excel (avec macros). La base de données distribuée avec le logiciel est composée de plus de 300 substances : hydrocarbures, organo-chlorés, alcools, pesticides, ... Elle ne peut pas être modifiée ou amendée par l'utilisateur. Dans NAPL Calculator, les résultats peuvent être visualisés sous forme de graphique (par exemple, la composition totale de l'échantillon en polluants est présentée sur un diagramme circulaire). Il permet le calcul d'un seul échantillon à la fois et il ne peut pas prendre en compte les mélanges organiques de plus de 20 constituants.

Le logiciel NAPL Calculator (ou NAPLator) est décrit en détails par Rucker (2003). Comme énoncé précédemment, il est essentiellement basé sur la théorie décrite plus haut (section 1.2). Il est néanmoins important de relever 2 spécificités importantes dans l'algorithme de résolution :

- la composition molaire du NAPL est déterminée à partir des concentrations totales de polluants dans les sols. Cette approximation, valable pour les échantillons très pollués (fortes concentrations de polluants dans les sols) engendre des erreurs importantes lorsqu'il y a une faible quantité de phase organique dans l'échantillon (par exemple, pour un échantillon prélevé dans la zone saturée contenant 2 polluants en même quantité et de solubilités très différentes, le polluant le plus soluble pourra se trouver majoritairement dans la phase eau et le polluant le moins soluble sera dominant dans la phase organique). Cette approximation présente l'avantage de permettre le calcul de répartition de manière directe. Aucune méthode de résolution numérique (itérative) n'est ainsi nécessaire
- une erreur dans l'expression de la densité du mélange organique entraînant une estimation de la saturation en phase organique erronée.

Enfin, notons que ce logiciel propose une estimation du seuil de concentration totale de chaque polluant, calculé en considérant que la concentration dans les phases eau, air et

sol du polluant sont à saturation (comme si il y avait de la phase organique (ou NAPL)) mais avec une saturation en NAPL nulle :

$$C_{app,i} = \frac{S_i^E}{\rho_t} (Kd_i * \rho_t + \phi_w + H_i \phi_a) \quad (12)$$

	$C_{app,i}$	Concentration totale du composé i à partir de laquelle le composé i est présent dans une phase organique [M/M]
	S_i^E	Concentration du composé i dans l'eau à l'équilibre avec une phase organique [M/L ³]
	ρ_t	Masse volumique totale de l'échantillon [M/L ³]
	K_{di}	Coefficient de distribution sol/eau pour le composé i [L ³ M ⁻¹]
	H_i	Constante de Henry du le composé i [ML ² /(T ² mol)]
	ϕ_w	Fraction volumique de la phase eau [-]
	ϕ_a	Fraction volumique de la phase air [-]

Une des conséquences de ce calcul est que dès que la concentration d'un composé dans le sol est supérieure à ce seuil, ce composé est considéré comme un constituant de la phase organique, sans tenir compte de la présence ou non d'autres polluants. Cette interprétation indépendante du mélange génère également des approximations fortes, notamment pour la composition de la phase organique.

On note également que ce logiciel propose d'interpréter des échantillons de sols pollués ou de sédiments pollués, la distinction résidant dans le fait que dans le second cas la teneur volumique en eau peut dépasser (et dépasse le plus souvent) la porosité totale.

1.3.2. NAPLANAL

Le logiciel NAPLANAL est un outil interfacé sous Windows de type « standalone ». L'interface est relativement simple : l'utilisateur saisit les paramètres d'entrée et lance le calcul, les résultats sont ensuite écrits dans un fichier texte. La base de données distribuée avec le logiciel est constituée d'une soixantaine de composés. L'utilisateur peut facilement construire sa propre base de données et l'utiliser dans le logiciel. Plusieurs échantillons peuvent être analysés en même temps et le nombre de composés par échantillon n'est pas limité. Notons que le traitement de nombreux échantillons est fastidieux car chaque paramètre pour chaque échantillon est renseigné manuellement via de nombreuses fenêtres (nombreux "clique-boutons").

La théorie sur laquelle est basée NAPLANAL est issu de Mariner et al (1997), celle-ci correspond à celle présentée en section 1.2. Aucune hypothèse complémentaire à celles énoncées plus haut n'est faite (section 1.3). La résolution du système d'équations pour le calcul de la répartition nécessite une méthode de résolution non linéaire : ici la méthode de Newton-Raphson a été adoptée. Le calcul avec NAPLANAL s'est montré relativement instable pour (i) des échantillons comportant de nombreux composés et (ii) des échantillons qui ont une quantité de polluants à la limite du seuil d'apparition de la phase organique. Ce constat est vraisemblablement lié aux instabilités de cette méthode de résolution lorsqu'elle appliquée aux calculs d'équilibre thermodynamique (Carrayrou et al. 2002).

En pratique, NAPLANAL calcule dans un premier temps la répartition comme si la phase organique n'était pas présente. Les concentrations en polluants résultantes dans la phase eau sont ensuite comparées à la solubilité du polluant. Cela se traduit de la façon suivante (Mariner et al, 1997) :

$$\sum_i \frac{C_{wi}}{S_i} < 1 \quad \text{NAPL non présent} \quad (13)$$

$$\sum_i \frac{C_{wi}}{S_i} \geq 1 \quad \text{NAPL présent} \quad (14)$$

C_{wi} Concentration du composé i dans la phase eau calculée « comme si » la phase organique n'est pas présente [M/M]

S_i Concentration du composé i dans l'eau à l'équilibre avec une phase organique [M/L³]

ρ_t Masse volumique totale de l'échantillon [M/L³]

Si le NAPL est présent, le solveur résout ensuite le problème complet, sinon le résultat est définitif.

2. Etudes préalables à l'élaboration du cahier des charges du logiciel OREOS

Le cahier des charges du logiciel OREOS est basé sur les caractéristiques des outils existants. Outre l'interface et la convivialité du logiciel, sa plus-value porte sur des aspects techniques. Plusieurs améliorations techniques du logiciel ont fait l'objet d'études bibliographiques ou analytiques préalables afin d'évaluer leur pertinence.

2.1. Effet de la température

Tandis que la température est quasiment constante dans les sols en profondeur (autour de 12-15°C), elle peut varier avec les conditions climatiques ou des actions anthropiques (présence de bâtiments, de rejets aqueux, ...) aux abords de la surface. De manière schématique, elle peut descendre proche de 5 °C et ne dépasse que très rarement 40°C. Pour l'estimation de la répartition de polluants dans les sols, la température influence principalement les paramètres physico-chimiques qui régissent les transferts entre les phases du sol : densité liquide, solubilité dans l'eau, pression de vapeur, constante de Henry et coefficient de partage sol / eau. Elle joue également sur les densités des phases fluides et notamment celles du mélange gazeux (air + polluants volatilisés).

Une étude bibliographique a été menée pour rechercher des corrélations entre température et paramètres physico-chimiques d'intérêt, en se focalisant sur l'intervalle de température représentatif des conditions environnementales (de 5 à 40°C). Cette étude s'est faite en parallèle de l'élaboration de la base de données du logiciel OREOS. Le Handbook de Yaws (1999) présente un grand nombre de corrélations pour les familles d'hydrocarbures mono-aromatiques, les HAP, les organochlorés et les alcanes. D'autres références, tels que Watts (1998) pour la solubilité des hydrocarbures mono aromatiques, proposent également des corrélations. La revue de la littérature a montré néanmoins quelques lacunes, notamment pour la solubilité des organochlorés et pour le coefficient de partage sol / eau (quel que soit la famille de polluants).

Dans le logiciel OREOS, les corrélations décrites ci-après ont été intégrées à la base de données. L'utilisateur peut ainsi choisir de travailler à température constante (T = 25°C par défaut) ou à une autre température définie par l'utilisateur et renseignée directement dans la base de données disponible sous forme d'une feuille de calcul de type Excel® (pas d'interfaçage au niveau du logiciel).

Tandis que l'influence de la température sur les paramètres physico-chimiques a été analysée pour un grand nombre de paramètres, elle est présentée à titre d'illustration pour le benzène dans la suite.

2.1.1. Densité liquide

D'après Yaws (1999), la relation entre la densité liquide d'un composé et la température est donnée par l'équation de Rackett (1970) (pour une gamme de température comprise entre 5 et 286 °C) :

$$d = A \times B^{-\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n}$$

d : densité liquide , [g/ml]

A, B et n : coefficients de régression pour le composé

T : température , [K]

T_c : température critique du composé , [K]

De plus, plusieurs valeurs ponctuelles de densité, à une température donnée, sont disponibles dans la littérature. Le Tableau 1 rassemble les données obtenues pour le benzène.

En général, la densité diminue avec la température, comme le montre la Figure 3. La variation est faible sur la gamme de température considérée (entre 5 et 40 °C) : la densité change de 2 à 3 % par rapport à la valeur mesurée à 25°C. L'influence de la température est donc faible sur ce paramètre concernant ce composé.

Densité liquide [g/cm ³]	Référence	A	B	n	T _c [K°]
0,873	Yaws @ 25°C	0,3009	0,2677	0,2818	562,16
0,8787	HSDB @ 15°C				
0,8765	IUCLID @ 20°C				
0,8788	1.1 IUCLID @ 20°C				
0,879	CAMEO @ 20°C				
	Yaws, f(T) ->				

TABLEAU 1 : DENSITE LIQUIDE DU BENZENE PUR A DIFFERENTES TEMPERATURES (CF. ANNEXE 2 POUR LES REFERENCES)

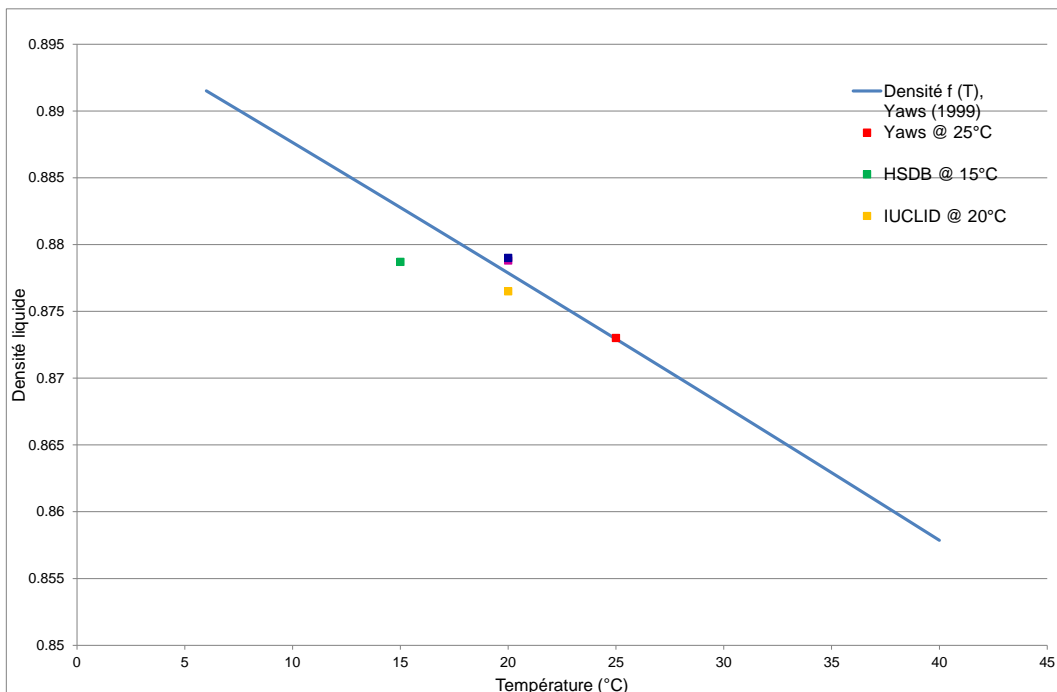


FIGURE 3 : VARIATION DE LA DENSITE LIQUIDE DU BENZENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (CF. ANNEXE 2 POUR LES REFERENCES)

2.1.2. Pression de vapeur

Yaws (1999) décrit la pression de vapeur d'un composé en fonction de la température à partir de l'équation d'Antoine (pour une gamme de température comprise entre 5 et 286 °C) :

$$\log_{10} P_{vap} = A + \frac{B}{T} + C \log_{10} T + DT + ET^2$$

P_{vap} : pression de vapeur du composé , [mm Hg]

$A, B, C, D,$ et E : coefficients de régression pour le composé

T : température , [K]

De plus, des valeurs sont proposées dans d'autres références (à température donnée). L'ensemble des valeurs est rassemblé dans le Tableau 2 pour le benzène.

Pression de vapeur [kPa]	Référence	A	B	C	D	E
12.6	HSDB @ 25°C					
6.07	HSDB @ 10°C					
9.99	ATSDR @ 20°C					
5.96	IUCLID @ 10°C					
9.97	IUCLID @ 20°C					
12.69	IUCLID @ 25°C					
20	IUCLID @ 38°C					
7.99	CAMEO @ 15°C					
10.13	CAMEO @ 20°C					
	Yaws (1999) – f(T)	31.7718	-2725.4	-8.4443	-5.3534E-09	2.7187E-06

TABLEAU 2 : PRESSION DE VAPEUR DU BENZENE A DIFFERENTES TEMPERATURES (CF. ANNEXE 2 POUR LES REFERENCES)

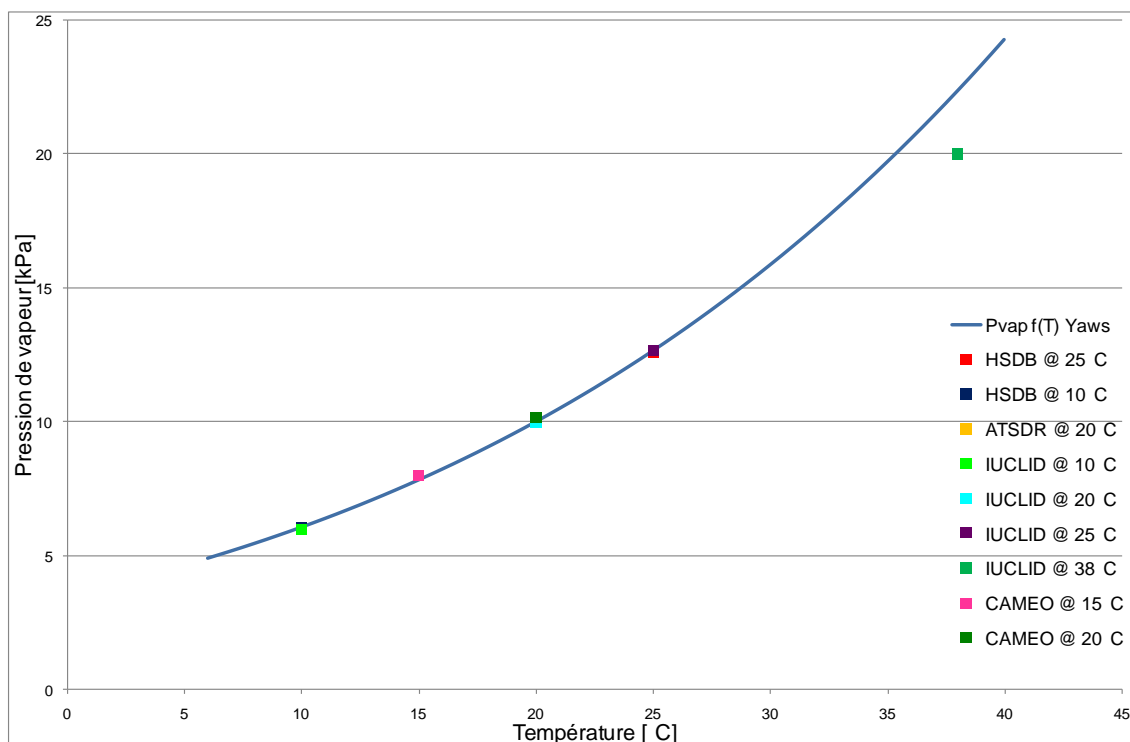


FIGURE 4 : VARIATION DE LA PRESSION DE VAPEUR DU BENZENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (CF. ANNEXE 2 POUR LES REFERENCES)

La pression de vapeur augmente fortement avec la température (Figure 4), elle peut varier d'un facteur 0.5 à 2 par rapport à la pression de vapeur de référence à 25°C. La température influence donc fortement la pression de vapeur et peut donc jouer un rôle important dans le mécanisme de volatilisation. Egalement, la pression partielle à l'équilibre (égale à P_{vap} pour une phase organique mono-constituant) devient importante (5 à 25% pour le benzène) par rapport à la pression ambiante (généralement proche de la pression atmosphérique, soit de l'ordre de 101 kPa), ce qui impacte a priori sur la valeur estimée de masse volumique, compte-tenu des différences de masse molaire entre l'air pur et les polluants volatils.

2.1.3. Constante de Henry

De nombreuses études ont porté sur la constante de Henry et l'évaluation de l'impact de la température sur ce paramètre (Mackay & Shiu (1981), Staudinger & Roberts (1996), Alaei et al (1996), Staudinger & Roberts (2001), Sedbauer et al (2002), Falabella et al (2006), Lau et al. (2010)).

Trois relations ont été identifiées dans la littérature pour décrire la relation constante de Henry / température.

Watts (1998) propose la relation suivante :

$$H = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right)$$

H : constante de Henry du composé , [atm. m³ / mol]

A et *B* : constantes empiriques

T : température , [K]

Watts (1998) référence les constantes A et B pour seulement une trentaine de composés organiques mais ne précise pas à quelles températures cette relation est valable. Cette relation, bien que ressemblant à certaines autres, n'est pas utilisée par d'autres auteurs.

Falabella et al. (2006) présentent une estimation de la constante de Henry pour les composés organiques volatils présents dans les solutions aqueuses salées (présence de chlorure de sodium, de sulfate, ...) en fonction de la concentration en sels, de la température et de la pression. Les paramètres faisant intervenir la constante de Henry et la température étant indépendants de la pression et de la concentration en sels dans le mélange, il est possible de calculer la constante de Henry sans faire intervenir les variations de concentration en sels dans l'eau ainsi que les variations de pression dans le milieu. La relation entre la constante de Henry et la température proposée est la suivante :

$$\ln(H_i) = \ln P_w^{sat} + \frac{A_i}{T_{r,w}} + B_i \times \frac{(1 - T_{r,w})^{0.355}}{T_{r,w}} + C_i \times \frac{\exp(1 - T_{r,w})}{T_{r,w}^{0.41}}$$

H_i : constante de Henry du composé i dans l'eau, [kPa]

P_j^{sat} : Pression de vapeur saturante de l'eau, [kPa]

A_i, B_i, C_i : paramètres estimés pour un système binaire (COV + eau) à une pression de 1 atm [kPa]

$T_{r,w}$: température réduite de l'eau; $T_{r,w} = \frac{T}{T_c}$ avec $T_c = 647.1^\circ\text{K}$ la température critique de l'eau

Falabella et al (2006) fournissent les paramètres A , B et C pour une quinzaine d'alcools et une quinzaine de HAP et de composés organochlorés. A notre connaissance, cette relation n'a pas été exploitée par d'autres auteurs.

La relation la plus utilisée est présentée par Staudinger & Roberts (1996) :

$$H_{cc,T} = (H_{cc,20^\circ\text{C}}) \left[10^{-B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right)} \right]$$

$H_{cc,T}$: constante de Henry d'un composé à la température T [-]

$H_{cc,20^\circ\text{C}}$: constante de Henry d'un composé à 20°C [-]

B : constante de corrélation [-]

T : température [K]

Cette relation est utilisée par une quinzaine d'auteurs sur différents types de composés (hydrocarbures mono aromatiques, alcanes, ...).

Enfin, notons que la constante de Henry peut s'exprimer à partir de la solubilité et de la pression de vapeur telle que :

$$H_i = \frac{P_{vap,i}}{S_i}$$

H_i : constante de Henry du composé i , [atm.m³/mole]

$P_{vap,i}$: pression de vapeur du composé i , [atm]

S_i : solubilité du composé i dans l'eau, [mole/m³]

Des corrélations étant disponibles pour ces deux paramètres dans Yaws (1999), la relation constante de Henry – température peut donc également être déduite de ces deux corrélations.

Les valeurs ponctuelles (à température donnée) trouvées dans d'autres références ainsi que les corrélations trouvées dans la littérature sont présentées en Figure 5. De plus,

quelques valeurs ponctuelles et des coefficients de corrélations sont présentés dans le Tableau 3 à titre indicatif.

De manière générale, la constante de Henry augmente avec la température. Hormis la corrélation proposée par Ervin et al (1980) qui donne une constante jusqu'à 2 fois plus élevée que les autres, les corrélations proposées conduisent toutes à des valeurs de la constante de Henry similaires (écart d'environ 15% et jusqu'à 30% à faible température). Ce paramètre augmente globalement d'un facteur 3 à 5 entre 5 et 40 °C. Comme pour la pression de vapeur, la constante de Henry varie donc fortement avec la température.

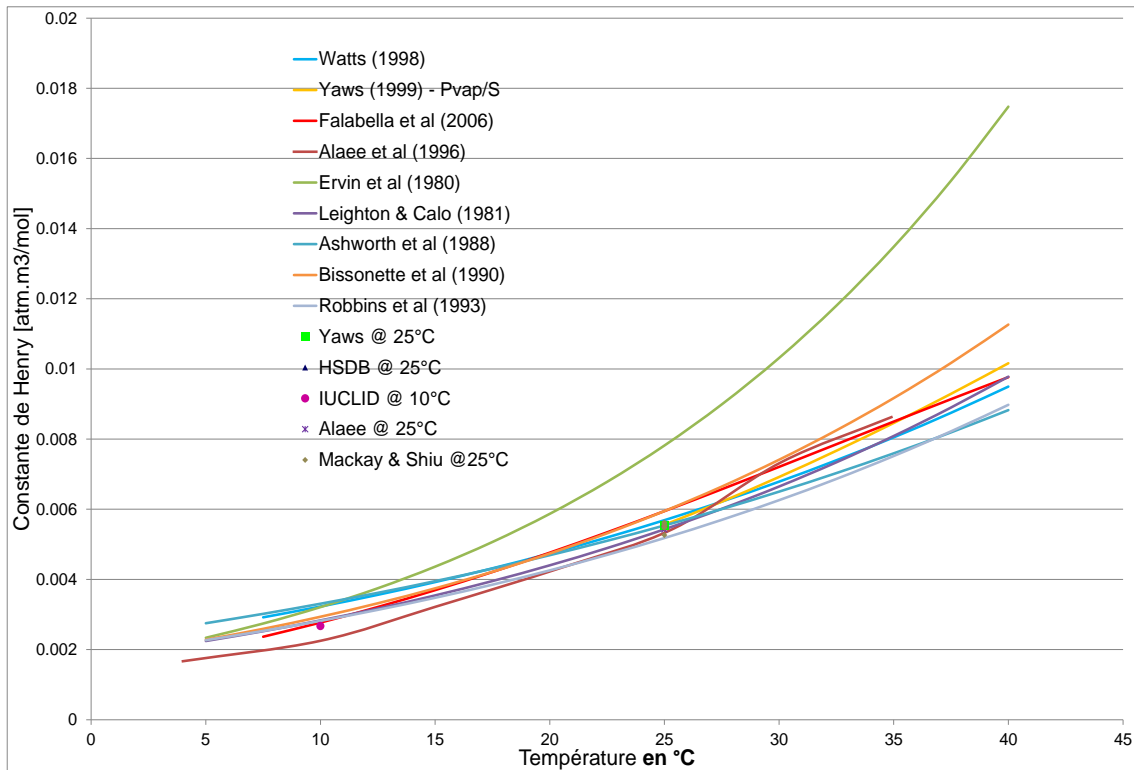


FIGURE 5 : VARIATION DE LA CONSTANTE DE HENRY DU BENZENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Constante de Henry à 25°C [atm.m3/mol]	Référence	A	B	C	Référence des paramètres
0,0055	Yaws @ 25°C	5,53	3190	-	Watts R. J.
0,00556	HSDB @ 25°C	-68,81	22,13	50,95	Falabella J. B.
0,00267	IUCLID @ 10°C				

TABLEAU 3: CONSTANTE DE HENRY DU BENZENE (CF. ANNEXE 2 POUR LES REFERENCES)

2.1.4. Solubilité à l'eau

A la différence de la constante de Henry, peu d'études ont traité la variation de la solubilité avec la température. Yaws (1999) propose la relation suivante :

$$\log_{10} S = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}$$

S : solubilité du composé, [mg/L]

A, B, et C : constantes de corrélation

T : température, [K]

Cependant, Yaws (1999) ne présente pas les paramètres A, B et C pour les composés organochlorés et les HAP. De plus, cette relation n'est valable que pour une gamme de température allant de 25 à 121 °C, elle ne concerne donc pas la gamme entière de température rencontrée dans des conditions environnementales et notamment la température moyenne des nappes (12-15°C).

Par ailleurs, la solubilité peut être assimilée au rapport entre pression de vapeur et constante de Henry. A titre de comparaison avec la corrélation directe solubilité – température de Yaws, deux combinaisons de corrélations de pression de vapeur et de constante de Henry sont présentées dans la suite.

Des mesures de solubilité à température donnée sont rassemblées dans le Tableau 4. De plus, ces mesures associées aux corrélations avec la température (y compris des combinaisons de corrélations) sont présentées en Figure 6.

Solubilité à 25°C [mg/l]	Référence	A	B	C
1755	Yaws @ 25°C			
1770	Watts @ 25°C			
1790	HSDB @ 25°C			
1830	INERIS @ 25°C	11,994	-5214,537	776966
1800	IUCLID @ 20°C			
1880	IUCLID @ 23,5°C			

TABLEAU 4 : SOLUBILITE DU BENZENE (CF. ANNEXE 2 POUR LES REFERENCES)

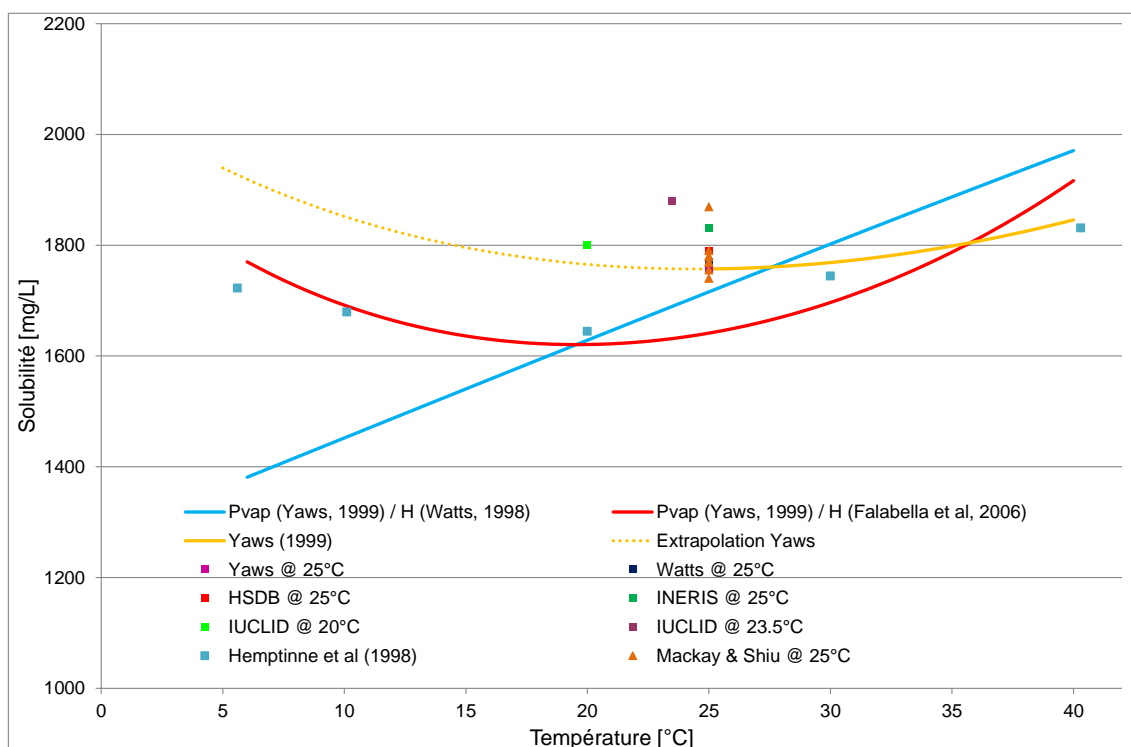


FIGURE 6 : VARIATION DE LA SOLUBILITE DU BENZENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les mesures ponctuelles, tout comme les corrélations sont relativement disparates les unes par rapport aux autres. Au-delà de 25°C, toutes les corrélations indiquent que la solubilité augmente avec la température (jusqu'à 14% d'augmentation entre 25 et 40 °C). En dessous de 25°C par contre, la solubilité augmente avec la température ou diminue suivant les corrélations (l'extrapolation des corrélations indiquerait un minimum à 20 ou

25°C, ce qui reste à démontrer). De manière générale, les variations de solubilité avec la température n'excèdent pas 15% de la solubilité à 25°C. Cela peut être considéré comme une variation relativement faible, si l'on considère que les mesures en laboratoire présentent elles-mêmes des incertitudes de 10 à 20%.

2.2. Influence des composés transférés aux phases fluides sur leur densité

En général, la densité d'une phase dépend de la composition de celle-ci. Dans le contexte de l'analyse des sols et de calcul de la répartition des polluants dans ces sols (notamment les formalismes utilisés par les logiciels NAPLANAL et NAPL Calculator, cf. section 1.3), la variation de densité est généralement négligée : dans les phases aqueuse et gazeuse, la masse de polluants est supposée négligeable comparée à la masse de la phase (l'eau ou l'air). Les densités de ces phases sont ainsi considérées comme constantes et égales aux densités de ces phases en l'absence de polluant (soit environ 1kg/l pour l'eau et 1,184 g/l pour l'air). L'étude suivante consiste à évaluer l'impact réel de la présence de polluants sur la densité de ces phases.

La masse volumique de l'eau pure est de 1 kg/l, elle varie légèrement en fonction de la température et lorsqu'elle contient des composés organiques dissous. Dans le Tableau 5, la densité de la phase aqueuse en présence d'un composé dissous à saturation est calculée pour plusieurs composés. Dans ces exemples, la densité de la phase aqueuse saturée en polluants organiques varie de 1.0046 kg/L (pour le DCM) à 0.9989 kg/L (pour le chlorure de vinyle), soit une variation faible, de 0.01 à 0.05 % par rapport à la masse volumique de l'eau pure.

Polluants	Masse molaire du polluant [g/mol]	Densité liquide du polluant sous forme de phase organique à 25°C [g/cm ³]	Solubilité à l'eau du polluant à 25°C [mg/l]	Densité de la phase aqueuse calculée avec le polluant dissous à saturation [kg/L]
Benzène	78,11	0,873	1755	0,9997
Toluène	92,13	0,865	542	0,9999
Xylène	106,2	0,858	201,7	1,0000
Cyclopentane	70,14	0,75	160	0,9999
Cyclopropane	42,08	0,619	538	0,9997
PCE	165,85	1,613	150	1,0001
TCE	131,39	1,458	1100	1,0003
1,1-Dichloroéthylène	96,94	1,117	3345	1,0003
1,2-Dichloroéthane	98,96	1,246	8679	1,0017
Chlorure de Vinyle	64,5	0,89	9051	0,9989
Tétrachlorure de carbone	153,82	1,583	785,7	1,0003
Chloroforme	119,4	1,48	7500	1,0024
DCM	84,93	1,318	19380	1,0046
Chlorométhane	50,48	0,913	5900	0,9994
Chlorobenzène	112,6	1,101	390,7	1,0000

TABLEAU 5 : MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU CALCULEE EN PRESENCE D'UN COMPOSE DISSOUS A SATURATION

La densité de la phase gazeuse (air) est par contre fortement influencée par la présence de composés organiques volatilisés. Le Tableau 6 présente les densités calculées de la phase gazeuse lorsque celle-ci contient un composé à saturation (à pression de vapeur). Alors que la masse volumique de l'air pur est de 1.184 g/l (à 25°C et à une pression de 1 atm), la masse volumique de l'air varie de 2,576 g/L (pour le chlorure de vinyle) à 1,220 g/L (pour le p-xylène) lorsqu'il contient un composé à saturation. La présence de composés volatilisés modifie donc fortement la densité de l'air (jusqu'à un facteur 2 pour les composés testés). Notons que cet effet est particulièrement important en présence de mélanges complexes de composés organiques tels que par exemple les coupes pétrolières.

Polluants	Masse molaire du polluant [g/mol]	Densité de la phase vapeur du polluant à 25°C [g/cm ³]	Pression de vapeur du polluant à 25°C [kPa]	Densité de la phase gazeuse calculée avec le polluant à saturation [mg/L]
Benzène	78,11	2,8	12,6	1412,0328
Toluène	92,13	3,1	3,8	1276,1701
p-Xylène	106,2	3,7	1,18	1220,4868
Cyclopentane	70,14	2,42	42,37	1680,1202
Cyclopropane	42,08	1,88	721,27	2065,7040
PCE	165,85	5,7	2,47	1317,0690
TCE	131,39	4,53	9,83	1554,2231
1,1-Dichloroéthane	98,96	3,92	30,3	1899,0302
1,2-Dichloroéthane	98,96	3,42	10,5	1452,9008
Chlorure de Vinyle	64,5	2,22	134,655	2009,4918
Tétrachlorure de carbone	153,82	5,32	15,2	1850,4301
Chloroforme	119,4	4,12	26,3	1945,8396
DCM	84,93	2,93	57,7	2013,7459
Chlorométhane	50,48	2,47	574	2576,3041
Chlorobenzène	112,6	3,88	1,599864	1237,1270

TABLEAU 6 : MASSE VOLUMIQUE DE L'AIR EN PRESENCE D'UN COMPOSE ORGANIQUE A SATURATION

Compte tenu de ces résultats, il apparaît utile de tenir compte de la variabilité de la densité de la phase gazeuse avec la présence de polluants. Compte tenu du fait que la prise en compte de la variabilité de la densité de la phase eau ne demande pas d'effort complémentaire d'un point de vue calculatoire, elle a été intégrée au calcul dans le logiciel malgré sa faible influence. Enfin, l'expression des densités de phases repose sur une loi de mélange. A défaut d'autres relations, l'hypothèse de mélanges idéaux (ou gaz parfait pour l'air) a été retenue.

2.3. « Effet cinétique » dû aux situations de non équilibre local

En général, les échanges entre phases sont décrits, à l'échelle des pores, par une relation d'équilibre thermodynamique telle que discutée plus haut (loi de Raoult...). A l'échelle de l'échantillon de sol et au-delà, plusieurs approches peuvent se présenter quant aux mécanismes de transfert entre phases.

L'approche en équilibre local est la plus couramment adoptée, elle consiste à supposer que la loi d'équilibre thermodynamique, valable à l'échelle des pores, est également valable à l'échelle de l'échantillon prélevé. Ainsi, par exemple, si une phase organique contenant un seul composé pur est présente dans l'échantillon de milieu poreux, la concentration moyenne de ce composé dans l'eau sera égale à la solubilité de ce composé.

L'approche non équilibre local a été développée car il s'est avéré dans de nombreux cas que les concentrations de polluants dans l'eau des sols étaient inférieures (voire largement inférieures) à la concentration d'équilibre malgré la présence de phase organique. Cette situation est généralement attribuée à deux effets principaux : les hétérogénéités du milieu poreux (paramètres constitutifs du sol) et/ou les hétérogénéités de la répartition de la phase organique dans les sols. Un grand nombre de travaux ont ainsi porté au développement de modèles mathématiques pour décrire cette situation (voir par exemple le guide méthodologique ADEME / MACAOH « caractérisation d'une zone source », Côme et al (2006)). Le modèle consiste généralement à décrire le flux de dissolution (pour les échanges phase organique / eau) avec une cinétique d'ordre un. Il paraît néanmoins difficile d'intégrer ce type de modèle dans le logiciel OREOS dans la mesure où ce logiciel est fondé sur une approche « instantanée » (les transferts entre phases sont supposés instantanés) et où aucun mouvement de fluide est modélisé.

A défaut de pouvoir utiliser les modèles de non équilibre local existants, nous avons opté de proposer une option dans le logiciel permettant de rendre compte d'un « effet cinétique » concernant les mécanismes de transferts entre phases. Cette option consiste à appliquer un facteur d'atténuation de la solubilité (lorsque les échantillons sont issus de la zone saturée) ou de la pression de vapeur (lorsque les échantillons sont issus de la zone non saturée). Cette méthode simplificatrice permet de limiter les échanges entre phases tout en les modélisant avec les mêmes lois que celles contrôlant les équilibres thermodynamiques. Le facteur d'atténuation, paramètre empirique, est à définir par l'utilisateur (cf. section 4.2 et 4.3 pour une illustration).

3. Vérification et illustration des différentes options du logiciel

3.1. Exemple de Rucker & Olschon (2007) [NAPLator]

L'objectif ici est de comparer les résultats d'OREOS avec ceux de NAPLator.

L'exemple suivant est issu de la notice du logiciel NAPLator. Cet exemple consiste à calculer la répartition de polluants dans un échantillon contenant 6 composés de type très différents (PCB, Phénol, organochlorés...). Les propriétés et les données d'entrée sont présentées dans le Tableau 7.

Component	Molecular Weight (g/mol)	Solubility (mg/L)	Vapor Pressure (mm Hg)	Henry's Law Constant (unitless)	Organic Carbon Coefficient (L/kg)	Density (kg/L)
Trichloroethylene	131.0	1100.0	74.3	0.365	126.0	1.46
Tetrachloroethylene	166.0	200.0	18.5	0.943	364	1.63
PCB-1260	372.0	0.0144	1.1E-05	0.0103	6.7E+06	1.57
1,3,5-Trinitrobenzene	213.0	385.0	3.03E-06	9.06E-08	20.0	1.50
2,4,6-Trichlorophenol	197.0	434.0	0.012	1.96E-04	2000.0	1.50
Carbon Tetrachloride	154.0	758.0	110.0	0.943	439.0	1.59

Component	Analytical Dry Soil Concentration (mg/kg)	Total Porosity (fraction)	Soil Water Content (fraction)	Soil Air Content (fraction)	Fraction Organic Carbon (fraction)
Trichloroethylene	8,500.0	0.40	0.30	0.10	0.1
Tetrachloroethylene	8,000.0	0.40	0.30	0.10	0.1
PCB-1260	3000.0	0.40	0.30	0.10	0.1
1,3,5-Trinitrobenzene	11,000.0	0.40	0.30	0.10	0.1
2,4,6-Trichlorophenol	12,000.0	0.40	0.30	0.10	0.1
Carbon Tetrachloride	9,800.0	0.40	0.30	0.10	0.1

TABLEAU 7 : PARAMETRES D'ENTREE (RUCKER & OLSCHON, 2007)

Pour réaliser le calcul dans OREOS, la base de données a été ajustée pour que les paramètres physico-chimiques soient identiques à ceux proposés par Rucker & Olschon (2007). Les options de densité variable et d'effet cinétique ont été désactivées et la température retenue est de 25 °C. Les résultats des deux logiciels sont présentés dans le Tableau 8 sous un format identique à ceux de NAPLator. Dans cet exemple, les écarts entre NAPLator et OREOS sont relativement importants : environ 20% sur le volume et la masse de NAPL et de 2 à 40% sur la distribution (massique) des composés dans les phases. L'écart le plus significatif concerne la composition de la phase : la masse de Tétrachlorure de carbone est 2 fois plus élevée dans OREOS que dans NAPLator. Ces différences s'expliquent par l'hypothèse simplificatrice de NAPLator qui consiste à assimiler la composition massique de la phase organique à la composition massique totale de l'échantillon.

OREOS : Outil de calcul de la REpartition de la phase Organique dans les Sols

	Csat-Vet	Csat-Drg	Ma	Mw	Ms	NAPL	Mt
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Trichloroethene	3062.0	3071.3	4.496	37.0	3020.6	5438.0	8500.0
	2681.5		3.3	38.1	2541.5	5917.1	8500.0
tetrachloroethene	1188.7	1190.1	1.574	5.0	1182.1	6811.3	8000.0
	1261.1		0.9	6.3	1208.0	6784.8	8000.0
Aroclor 1260	261.9	261.9	0.000	0.0	261.9	2738.1	3000.0
	296.4		0.0	0.0	285.8	2714.2	3000.0
1,3,5-trinitrobenzene	144.1	146.4	0.000	10.3	133.8	10856.0	11000.0
	180.4		0.0	15.0	158.9	10826.1	11000.0
2,4,6-Trichlorophenol	17772.0	17775.0	0.001	9.2	11991.0	0.0	12000.0
	7984.8		0.0005	7.3	7692.3	4300.4	12000.0
Carbon tetrachloride	7161.1	7168.4	7.870	25.0	7128.2	2638.9	9800.0
	4766.1		4.3	19.6	4568.3	5207.8	9800.0
TOTAL	29589.8	29613.1	13.9	86.6	23717.6	28482.3	52300.0
	17170.2		8.5	86.2	16454.8	35750.6	52300.0
Total NAPL Saturation							
Density of NAPL Mixture	d	kg/L	1.5300E+00				
			1.5341E+00				
NAPL Mass	NAPLt	mg/kg	2.8482E+04				
			3.5751E+04				
NAPL Density	Pnapl	mg/L	1.5300E+06				
			1.5341E+06				
NAPL Saturation	Sr	fraction	9.0300E-02				
			1.1420E-01				
Residual NAPL Saturation (%Total porosity occupied by NAPL)	%Sr	%	9.0340				
			11.4197102				
Volume							
NAPL Volume	Nv	L/L	0.04				
			0.05				
Air Volume (Oa)	Av	L/L	0.06				
			0.05				
Water Volume (Ow)	Wv	L/L	0.30				
			0.30				
Soil Volume	Sv	L/L	0.60				
			0.60				
Total Porosity (nt)	V	L/L	0.40				
			0.40				
Wet Bulk Density	Pb	kg/L	1.946				
			1.960				
Dry Bulk Density	Pd	kg/L	1.590				

TABLEAU 8 : RESULTATS (RUCKER & OLSCHON, 2007) (EN BLEU : NAPLATOR ; EN ORANGE : OREOS)

3.2. Exemples de Mariner et al (1997) [NAPLANAL]

L'objectif ici est de comparer les résultats d'OREOS avec ceux de NAPLANAL à partir de différents exemples de cas test présentés dans le logiciel NAPLANAL (Mariner et al, 1997).

Le premier exemple concerne des échantillons de sol pollués par des alcanes (hexane, heptane, octane, nonane). Les propriétés physico-chimiques des quatre composés sont présentées dans le Tableau 9. Trois échantillons sont analysés, ils contiennent respectivement 250 mg/kg, 192 mg/kg et 100 mg/kg de chacun des composés.

Component i	K_{oc}^i (mL/g)	K_{H}^i	S_i (mg/L)	ρ_i (kg/L)	MW_i (g/mol)
Hexane	6025.60	46.49	12.31	0.66	86.07
Heptane	22908.68	63.59	3.06	0.68	100.20
Octane	77624.71	95.74	0.68	0.70	114.22
Nonane	263026.8	45.80	0.47	0.72	128.26
Soil Sample Data		f_{oc} 0.01	ϕ_w 0.08	ϕ 0.4	

TABLEAU 9 : PARAMETRES D'ENTREE POUR LES HYDROCARBURES (MARINER ET AL, 1997)

Pour réaliser le calcul dans OREOS, la base de données a été ajustée afin que les paramètres physico-chimiques soient identiques à ceux présentés ci-dessus (Tableau 9). Les options de densité variable et d'effet cinétique ont été désactivées et la température retenue est 25 °C. Les résultats des deux logiciels sont présentés dans le Tableau 10 sous un format identique à ceux de Mariner et al (1997). Rappelons ici que les deux logiciels sont construits sur les mêmes hypothèses dans la mesure où les options de densité variable, d'effet cinétique et de température spécifique ne sont pas activées dans OREOS. Les seules différences sont la densité de la phase air fixée à 1.3 g/l dans NAPLANAL contre 1.225 g/l dans OREOS et les approximations liées à la méthode itérative de résolution. Les résultats montrent un très bon accord entre les deux logiciels (écarts de 0 à 3% sur tous les paramètres de sortie) et ce pour tous les échantillons, qu'ils contiennent du NAPL (deux premiers échantillons) ou non (le dernier).

Component	Measured Sampled Conc.	Sample Conc in Aq Phase	Sample Conc in Air Phase	Sample Conc. Sorbed	Sample Conc. in NAPL	Mole Fraction in NAPL
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	xi
Data Set 1						
Hexane	250	0.1467	26.80	173.5	49.53	0.246
		0.1448	26.79	173.4	49.62	0.246
Heptane	250	0.0395	9.87	177.6	62.51	0.267
		0.0390	9.88	177.5	62.56	0.266
Octane	250	0.0106	3.97	160.7	85.3	0.319
		0.0104	3.96	160.4	85.59	0.319
Nonane	250	0.0039	0.69	198.9	50.4	0.168
		0.0038	0.69	198.5	50.78	0.169
NAPL saturation (%)	0.150				Sum	1
	0.150					1
Data Set 2						
Hexane	192	0.1366	24.99	161.50	5.32	0.229
		0.1348	24.98	161.44	5.45	0.229
Heptane	192	0.0389	9.75	175.10	7.11	0.263
		0.0384	9.75	174.93	7.28	0.262
Octane	192	0.0116	4.37	176.80	10.83	0.351
		0.0114	4.36	176.51	11.11	0.351
Nonane	192	0.0036	0.65	185.90	5.44	0.157
		0.0036	0.65	185.74	5.61	0.158
NAPL saturation (%)	0.020				Sum	1
	0.018					1
Data Set 3						
Hexane	100	0.0732	13.39	86.54		
		0.0723	13.39	86.54		
Heptane	100	0.0211	5.27	94.71		
		0.0208	5.28	94.70		
Octane	100	0.0064	2.42	97.58		
		0.0063	2.41	97.58		
Nonane	100	0.0019	0.35	99.65		
		0.0019	0.35	99.65		
No NAPL					Somme	

TABLEAU 10 : RESULTATS DES ECHANTILLONS POLLUES AUX HYDROCARBURES (MARINER ET AL, 1997) (EN VERT : NAPLANAL ; EN ORANGE : OREOS)

Le second exemple présenté par Mariner et al (1997) est issu de données d'un site pollué par des chloroéthènes et chloroéthanés. Les propriétés physico-chimiques des composés présents dans les échantillons sont présentées dans le Tableau 11. Les 4 échantillons sont supposés saturés de liquides (absence de phase air), la porosité est de 37.5% et la f_{oc} de 0.0015. Les concentrations totales des polluants dans les différents échantillons sont indiquées dans le Tableau 12.

Pour réaliser le calcul dans OREOS, la base de données a été ajustée pour que les paramètres physico-chimiques soient identiques à ceux présentés ci-dessus. Comme précédemment, les options de densité variable et d'effet cinétique ont été désactivées et la température de travail est 25 °C. Les résultats des deux logiciels sont présentés dans le Tableau 12. Ils sont quasiment identiques (écart inférieur à 0.1 %). En effet, les échantillons étant saturés, les densités gazeuses, différentes entre les deux logiciels, ne sont pas utilisées pour le calcul. Cet exemple est intéressant dans la mesure où il permet de vérifier le calcul de OREOS sur des échantillons avec des niveaux de pollutions plus ou moins importants (avec ou sans NAPL, proche du seuil de saturation...).

Table 3					
Chemical Property Data Used in the Analysis of the Soil Samples					
Component i	K_{oc}^i (mL/g)	K_H^i	S_i (mg/L)	ρ_i (kg/L)	MW_i (g/mol)
1,1-dichloroethene	65	0.87	400	1.22	97
1,2-dichloroethane	14	0.038	8690	1.26	99
1,1,1-trichloroethane	152	0.54	720	1.35	133.4
1,1,2-trichloroethane	56	0.031	4500	1.44	133.4
trichloroethene	126	0.3	1100	1.47	131.5
tetrachloroethene	364	0.54	200	1.63	165.8

TABLEAU 11 : PARAMETRES D'ENTREE POUR LES CHLOROETHENES ET LES CHLOROETHANES (MARINER ET AL, 1997)

Component i	Measured Sampled Conc. mg/kg	Sample Conc in Aq Phase mg/kg	Sample Conc. Sorbed mg/kg	Sample Conc. in NAPL mg/kg	Mole Fraction in NAPL xi
Sample B1					
1,2-dichloroethane	83	49.144	4.582	29.274	0.031
		49.144	4.582	29.274	0.031
trichloroethene	356	44.006	36.923	275.071	0.218
		44.006	36.923	275.071	0.218
tetrachloroethene	1290	27.582	66.855	1195.563	0.751
		27.582	66.855	1195.563	0.751
NAPL saturation (%)	0.512				
	0.512				
Sample B2					
1,2-dichloroethane	90	82.361	7.639		
		82.361	7.639		
1,1,2-trichloroethane	23	16.776	6.224		
		16.776	6.224		
No NAPL					
Sample B3					
1,2-dichloroethane	1170	302.000	28.655	839.344	0.193
		302.000	28.655	839.344	0.193
1,1,1-trichloroethane	383	8.109	8.354	366.537	0.063
		8.109	8.354	366.537	0.063
1,1,2-trichloroethane	200	23.225	8.815	167.961	0.029
		23.225	8.815	167.961	0.029
trichloroethene	1230	39.654	33.863	1156.483	0.200
		39.654	33.863	1156.483	0.200
tetrachloroethene	3820	18.570	45.812	3755.618	0.516
		18.570	45.812	3755.618	0.516
NAPL saturation (%)	2.250				
	2.250				
Sample B4					
1,2-dichloroethane	9620	368.208	40.986	9210.807	0.279
		368.208	40.986	9210.808	0.279
1,1,1-trichloroethane	4760	11.637	14.064	4734.299	0.107
		11.637	14.064	4734.299	0.107
1,1,2-trichloroethane	1260	18.937	8.431	1232.632	0.028
		18.937	8.431	1232.632	0.028
1,1-dichloroethene	842	1.577	0.815	839.608	0.026
		1.577	0.815	839.608	0.026
trichloroethene	10700	40.454	40.527	10619.019	0.242
		40.454	40.527	10619.019	0.242
tetrachloroethene	17600	9.648	27.923	17562.429	0.318
		9.648	27.923	17562.427	0.318
NAPL saturation (%)	16.676				
	16.676				

TABLEAU 12 : RESULTATS DES ECHANTILLONS POLLUES AUX CHLOROETHENES ET AUX CHLOROETHANES (MARINER ET AL, 1997) (EN VERT : NAPLANAL ; EN ORANGE : OREOS)

3.3. Comparaison de OREOS avec les logiciels existants

Ce test est dédié à la comparaison des trois logiciels, NAPLator, NAPLANAL et OREOS sur un échantillon contenant quatre composés dont les propriétés physico-chimiques sont très différentes. Le mélange formé est composé de dichlorométhane (DCM), hexachloroéthane (HCA), tétrachloroéthylène (PCE) et de xylène, leur répartition dans le mélange est de 25% chacun. Le dichlorométhane (DCM) est très volatil et très soluble mais se sorbe peu. L'hexachloroéthane a un comportement inverse : il est peu soluble et peu volatil mais se sorbe très bien. Le perchloroéthène se volatilise bien mais il a une solubilité modérée. Enfin, le xylène, seul composé choisi ayant une densité plus faible que l'eau, a des propriétés intermédiaires au regard des autres composés. L'ensemble des paramètres physico-chimiques de ces composés est rassemblé dans le Tableau 13. La porosité est fixée à 40%, la teneur en eau à 10% et la f_{oc} à 0.0005. Dans ce cas test, on fait varier la concentration totale en polluant de 0 à 3500 mg/kg (exprimée en kg de

matière brute) afin de mettre en évidence les différences de comportement des logiciels sur des gammes de concentration en polluants plus ou moins élevées. Enfin, les options spécifiques à OREOS (température variable, densité variable, effet cinétique) ont été désactivées afin de réaliser les calculs dans des conditions le plus similaires possibles des deux autres logiciels.

Composé	Densité [kg/L]	Solubilité [mg/L]	Pression de vapeur [Pa]	Coef. de partage carbone organique/eau [L/kg]	Constante de Henry [-]
DCM	1.3	18000	54822.0064	8.8	0.1066
HCA	2.1	50	53.3288	20000	0.1595
PCE	1.63	200	24624.4573	364	0.943
Xylène	0.861	198	1175.9	238	0.288

TABLEAU 13 : PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU DCM, HCA, PCE ET DU XYLENE

Les résultats sont présentés sous forme de graphiques d'évolution de la saturation en NAPL, de la composition (molaire) du NAPL et de la distribution des polluants entre les différentes phases en fonction de la concentration totale de polluants dans l'échantillon (Figure 7, Figure 8, Figure 9).

Comme observé dans les tests précédents, les résultats des logiciels OREOS et NAPLANAL concordent. La légère différence de quantité de polluants dans la phase gazeuse est attribuée aux différences de densité de l'air entre les deux logiciels. Les différences de résultats s'observent principalement entre les résultats des logiciels OREOS et NAPLANAL, d'une part et le logiciel NAPLator, d'autre part. Ce dernier calcule le seuil d'apparition de phase organique dans l'échantillon à 56 mg/kg de concentration totale, alors qu'OREOS et NAPLANAL le calculent autour de 105 mg/kg (Figure 7). D'après la Figure 8, NAPLator, par rapport aux deux autres logiciels, surestime la quantité de polluants dans le NAPL pour les faibles concentrations, puis il la sous-estime pour les concentrations comprises entre 1000 et 3000 mg/kg. Enfin, cette tendance s'atténue pour les fortes concentrations. Ces différences se remarquent également pour les autres phases : lorsque la quantité dans le NAPL est surestimée, la quantité de polluants dans les autres phases est sous-estimée et inversement.

De plus, sur le graphique présentant les fractions molaires des composés dans le NAPL (Figure 9), les courbes de NAPLator présentent des « paliers », et chaque palier correspond à l'apparition d'un nouveau polluant dans la phase organique. En effet, contrairement à OREOS et NAPLANAL pour lesquels tous les composés peuvent être *a priori* présents dans le NAPL, le logiciel NAPLator fait apparaître chaque composé les uns après les autres dès que la concentration du composé dans l'échantillon est supérieure à la concentration seuil calculée de manière indépendante du mélange. Ainsi pour NAPLator, le PCE et le Xylène (les composés les moins solubles) sont les seuls présents dans le NAPL pour des faibles concentrations de polluants (à partir du seuil d'apparition de NAPL) tandis que le HCA et le DCM apparaissent pour des concentrations d'environ 250 mg/kg et 2225 mg/kg respectivement (Figure 8 et Figure 9).

Les différences entre OREOS et NAPLANAL d'une part, et NAPLator d'autre part, s'expliquent par la méthode de calcul des fractions molaires des composés en phase organique dans NAPLator. Notons que, pour les concentrations élevées, les fractions molaires dans le NAPL tendent de plus en plus à être les mêmes que les fractions calculées dans l'échantillon total. C'est pourquoi, pour les fortes concentrations, les calculs de NAPLator tendent à ressembler à ceux des logiciels OREOS et NAPLANAL.

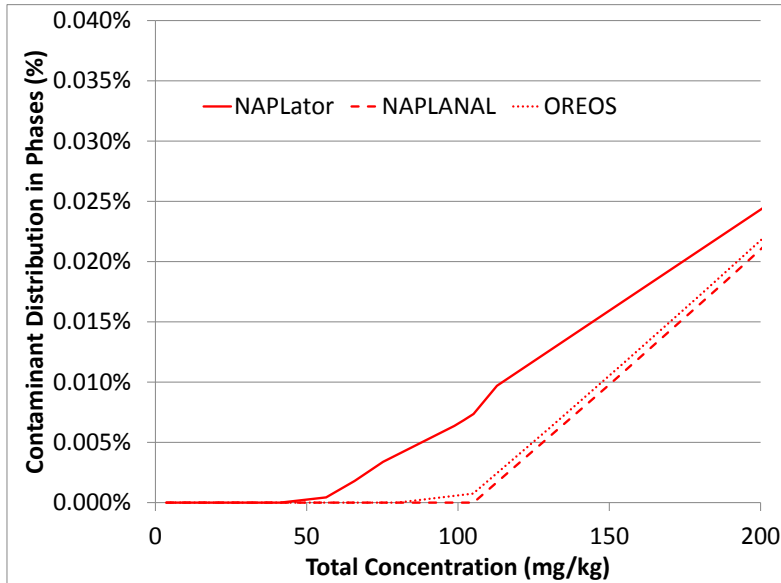


FIGURE 7 : SATURATION EN NAPL (ZOOM SUR LE SEUIL D'APPARITION DU NAPL)

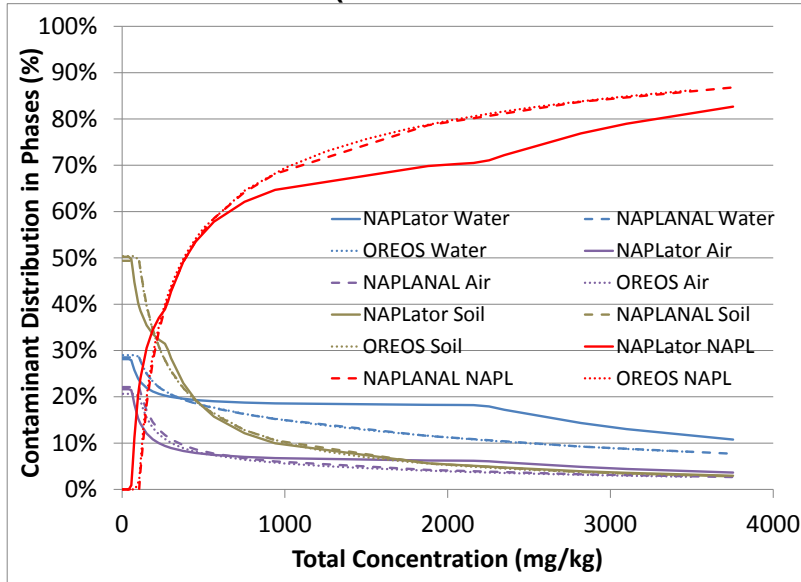


FIGURE 8 : DISTRIBUTIONS DES COMPOSES DANS LES PHASES

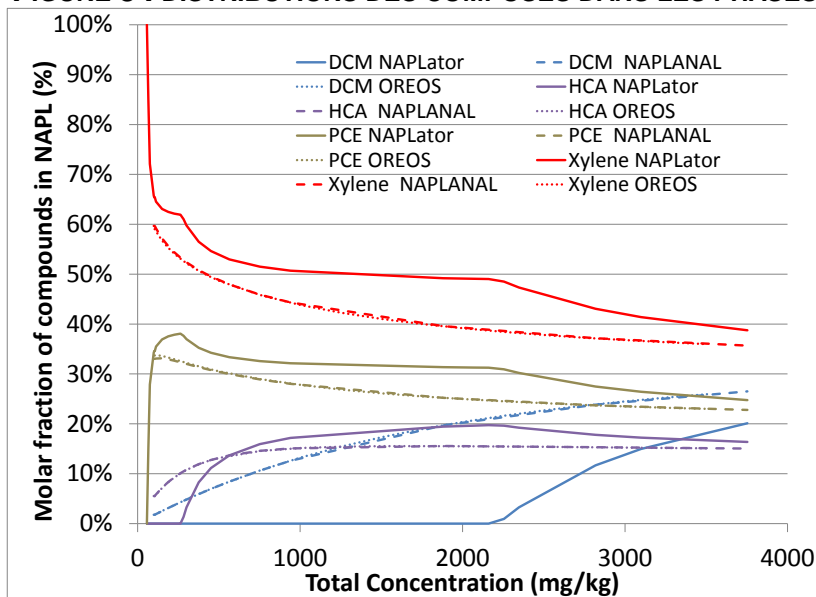


FIGURE 9 : FRACTIONS MOLAIRES DES COMPOSES DANS LE NAPL

3.4. Option « densité variable » comparée à la « densité constante »

Ce cas test a pour objectif de comparer les résultats lorsque les densités des phases aqueuse et gazeuse sont considérées constantes (celles de l'eau et de l'air, respectivement) ou lorsqu'elles dépendent de leur composition en composés organiques. Le test est effectué sur un mélange de 10 composés incluant la famille des chloroéthènes et les BTEX. Les 10 composés sont en proportion égale. Les paramètres pétro-physiques des sols sont les suivants, correspondent globalement à un sable : 30% de porosité, 5% de teneur en eau et 0.01% de foc. La température est de 25°C. Comme précédemment, la concentration totale des polluants varie de 0 à 10000 mg/kg afin d'identifier d'éventuelles différences de comportement lorsque l'échantillon est plus ou moins pollué.

Les résultats sont présentés sous forme d'évolution de l'écart entre les deux calculs (options « densité variable » par rapport à « densité constante ») pour les densités des phases eau et air ainsi que pour la saturation en NAPL (Figure 10). La prise en compte de la composition des phases dans le calcul des densités a une forte influence sur la densité de la phase gazeuse (jusqu'à 100% d'augmentation de la densité lorsque la présence des composés organiques est prise en compte). Par contre, elle a peu d'influence sur la saturation en NAPL et sur la densité de la phase eau (écarts inférieurs à 0.1%, cf. Figure 10). Cela est cohérent avec les estimations analytiques faites au préalable (section 2.2). Notons enfin que tous les autres paramètres calculés ne sont quasiment pas impactés par l'une ou l'autre des options, y compris les concentrations des vapeurs dans la phase gazeuse (écart inférieur à 0.005%).

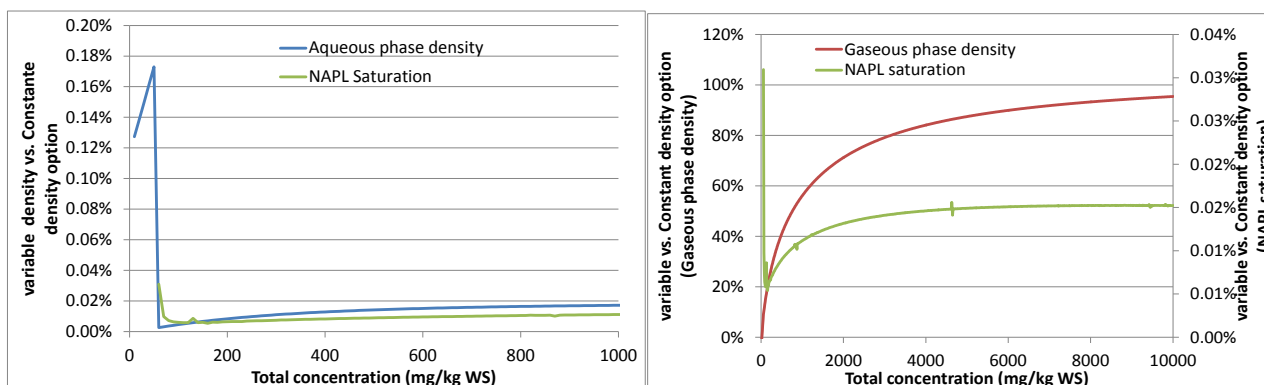


FIGURE 10 : VARIATION DES ECARTS ENTRE LES OPTIONS « DENSITE CONSTANTE » ET « DENSITE VARIABLE »

3.5. Influence de l'option température

Ce cas test a pour objectif de préciser l'influence de la température sur le calcul de la répartition des polluants dans les différentes phases présentes dans un milieu poreux. Un échantillon de sol de type sable (porosité de 30%, teneur en eau de 7.5% et foc de 0.01%) contenant trois hydrocarbures mono-aromatiques (benzène, toluène et o-xylène) est considéré. La concentration totale de chacun des composés est égale à 50 mg/kg (exprimé en poids brut ou humide de sol). Le calcul est mené successivement avec différentes températures comprises entre 5 et 35°C. Les variations des paramètres physico-chimiques des composés sur cette gamme de température sont présentées dans le Tableau 14. On observe des variations d'environ 2% sur les densités liquides, d'environ 15% sur les solubilités et d'un facteur 4 à 5 sur les pressions de vapeur.

Température	Densité liquide (kg/l)			Solubilité (mg/l)			Pression de vapeur (Pa)		
	Benzène	Toluène	o-xylène	Benzène	Toluène	o-xylène	Benzène	Toluène	o-xylène
5	0.892	0.883	0.892	1946.9	629.3	250.6	4.661	1.235	0.244
10	0.888	0.879	0.889	1857.1	587.5	236.5	6.079	1.664	0.344
15	0.883	0.874	0.884	1798.9	560.9	227.4	7.842	2.215	0.477
20	0.878	0.869	0.88	1766.7	546.3	222.4	10.013	2.915	0.654
25	0.873	0.865	0.876	1755.0	542.0	221.0	12.6	3.8	0.88
30	0.868	0.86	0.872	1767.3	546.6	222.5	15.864	4.887	1.181

TABLEAU 14 : VARIATIONS DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU BENZENE TOLUENE ET XYLENE AVEC LA TEMPERATURE

Notons que les coefficients de partage sol / eau, à défaut de corrélations disponibles, sont considérés constants et égaux à leurs valeurs à 20°C (log(Koc) en ml/g de CO : 1.92 pour le benzène, 2.48 pour le toluène et 2.72 pour le xylène).

Les résultats sont présentés sur les figures 11 et 12. De manière générale, l'échantillon simulé est proche de la limite d'apparition du NAPL (saturation en NAPL inférieure à 0,1%, Figure 11). La quantité de NAPL et sa composition dépendent peu de la température (variation de quelques pourcents). Par contre, la température influence les concentrations de composés organiques dans les phases aqueuse et gazeuse, et dans une plus grande mesure pour la phase gazeuse. Dans l'eau, la masse de polluants diminue d'environ 15% avec la température, ce qui est conforme aux variations des solubilités. Dans la phase gazeuse, les concentrations en polluants augmentent d'un facteur 3 sur la gamme de températures testées, soit légèrement moins que le facteur de variation des pressions de vapeur.

Ainsi, la température joue essentiellement sur la répartition des polluants dans les phases eau et air tandis que la quantité et la composition de la phase organique varient peu. Mentionnons que ce test a été réalisé en maintenant les coefficients de sorption constants par manque de corrélations entre ces paramètres et la température. En réalité, ce paramètre devrait varier, il est donc probable que la masse sorbée dépende de la température et, in fine, fasse varier la quantité de NAPL dans l'échantillon.

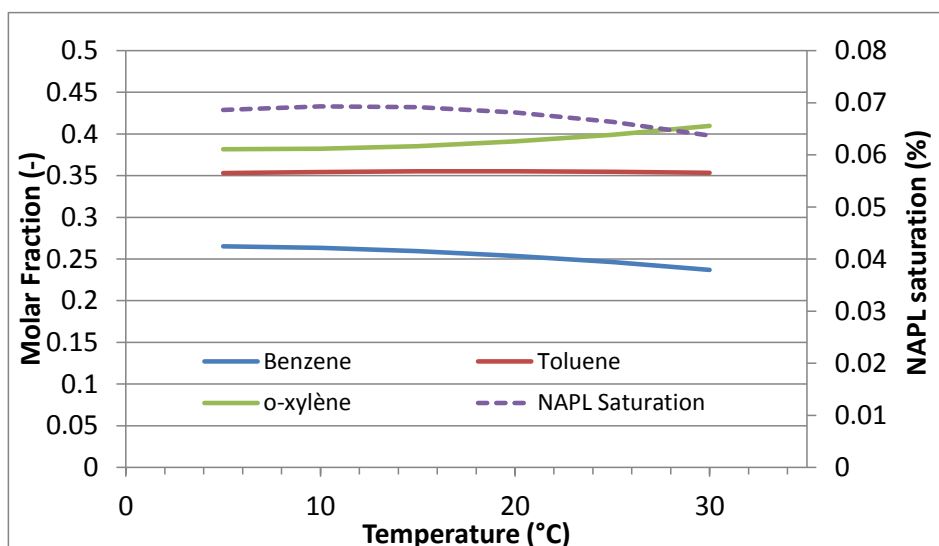


FIGURE 11 : EVOLUTION DES FRACTIONS MOLAIRES DANS LE NAPL ET DE LA SATURATION EN NAPL AVEC LA TEMPERATURE

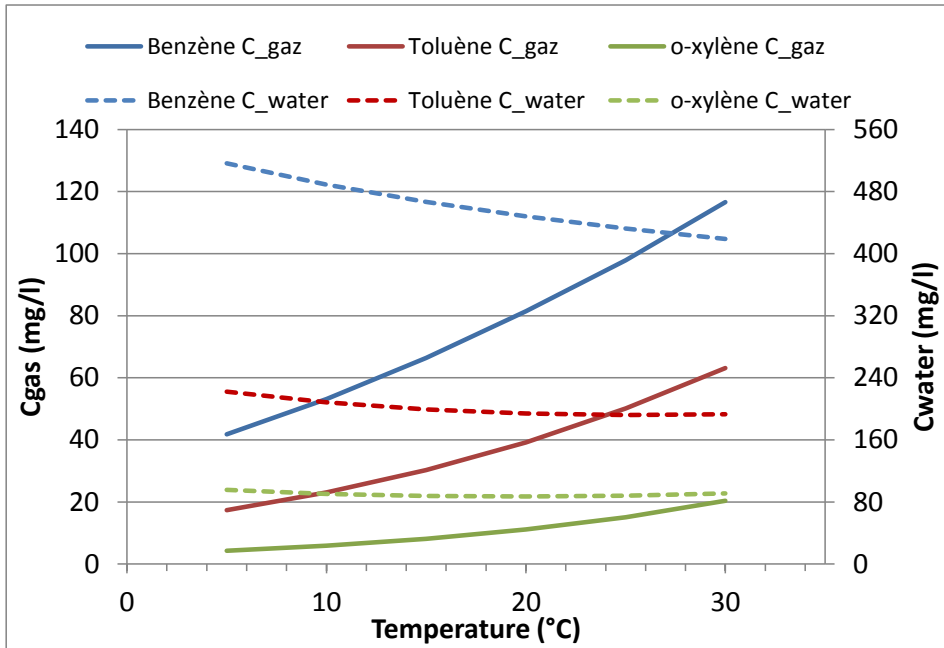


FIGURE 12 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS LES PHASES AQUEUSE ET GAZEUSE AVEC LA TEMPERATURE

4. Application à des données de sites réels

4.1. Site réel A

Les données du site réel A ont été traitées avec OREOS afin d'illustrer l'intérêt pratique du logiciel pour la caractérisation d'une zone source dans le cadre d'un diagnostic approfondi de site pollué et la gestion d'un nombre élevé d'échantillons de sol.

Le site réel A est un ancien site de stockage de produits chimiques. Le premier diagnostic a révélé une pollution importante en composés organochlorés (aliphatiques et aromatiques) et en hydrocarbures, à la fois dans les sols et dans la nappe. Dans le cadre du projet R&D ADEME / ATTENA (www.attena.org), BURGEAP a réalisé un diagnostic approfondi du site selon les méthodologies MACAOH. A l'étape de caractérisation de la zone source, plus de 300 échantillons de sols ont été prélevés à différents endroits au droit et en pourtour de la zone source identifiée (stockages en cuves aériennes) et sur toute la hauteur de l'aquifère (soit environ 25 m). La Figure 13 présente la localisation des sondages et une coupe géologique de la zone accompagnée du profil vertical de concentrations mesurées dans les sols. L'ensemble des composés organiques halogénés volatils (COHV) a été analysé dans tous les échantillons. Les analyses ont révélé une pollution essentiellement constituée de PCE et TCE et localisée dans les remblais et limons en surface, dans les sables fins et quelques traces en profondeur dans le sable argileux de l'Albien (Figure 13 à gauche). Des analyses pétro-physiques de certains échantillons ont permis d'estimer une gamme de porosité, de teneur en eau et de f_{oc} pour chacun des horizons (Tableau 15 et Tableau 16).

La caractérisation de la zone source a été faite en deux étapes.

Dans un premier temps, les seuils de concentration dans les sols révélateurs de la présence d'une phase organique (NAPL) et la composition de celle-ci sont déterminés. Pour cela, l'ensemble des échantillons est traité dans OREOS. Notons que le temps de calcul dans cet exemple (~330 échantillons et ~30 composés présents) est inférieur à 30 secondes. Pour chaque lithologie, les échantillons contenant du NAPL sont sélectionnés et des statistiques sont réalisées sur la saturation en NAPL, la composition du NAPL et les seuils d'apparition de NAPL sur ces échantillons (les Tableau 15 et Tableau 16 présentent les valeurs médianes). Les résultats montrent que la saturation médiane de phase organique est environ 5% et qu'elle contient essentiellement du PCE et du TCE dans les proportions 97 / 3 % (fraction molaire). Les concentrations d'apparition, valeur seuil à partir desquelles le NAPL est présent dans le milieu poreux dépendent des paramètres pétro-physiques (cf. Tableau 15 et Tableau 16). Par exemple, pour les remblais et limons, le seuil de PCE est compris entre 443 et 659 mg/kg de Matière Brute et celui du TCE est entre 76 et 101 mg/kg MB selon les paramètres pétro-physiques retenus.

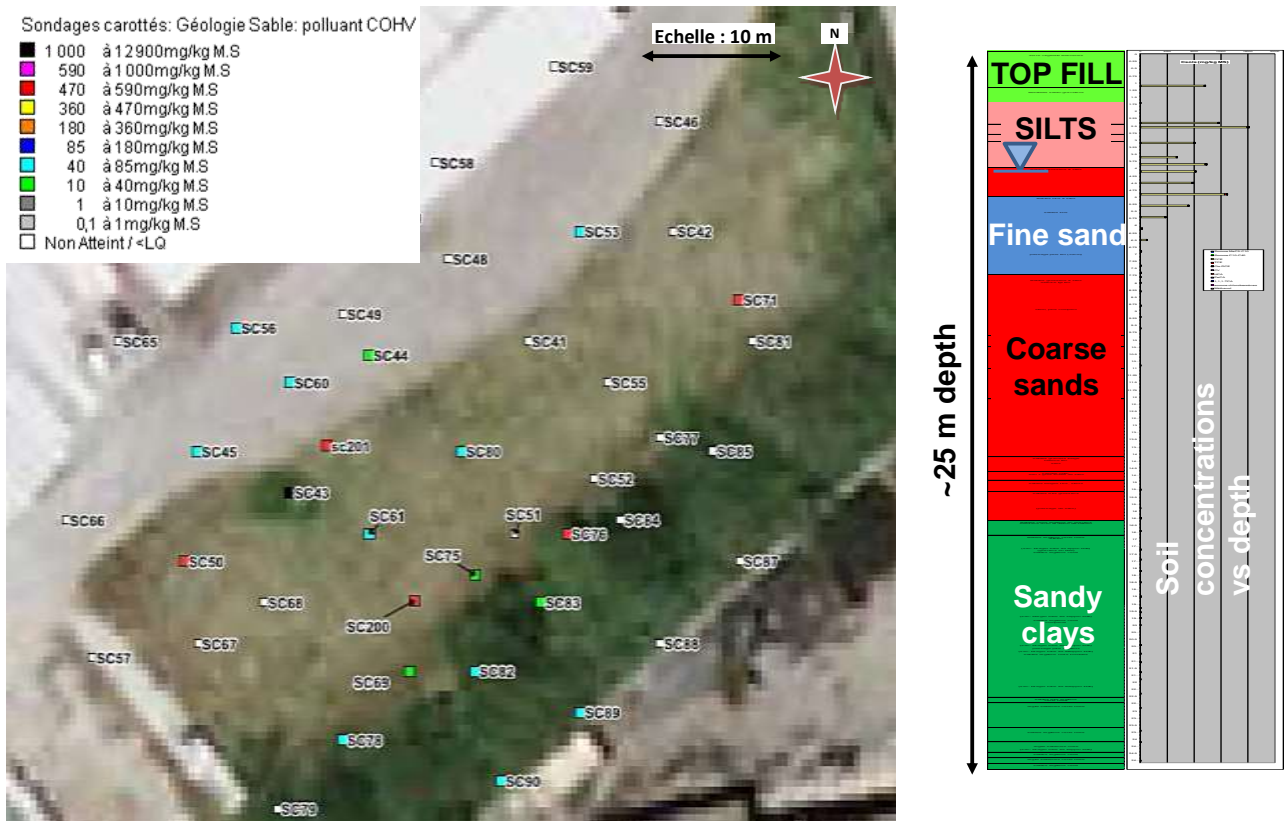


FIGURE 13 : SITE A - LOCALISATION DES SONDRAGES ET CONCENTRATIONS MAXIMALES MESUREES DANS LES SABLES FINS (A GAUCHE), COUPE LITHOLOGIQUE ET PROFIL VERTICAL DES CONCENTRATIONS TOTALES EN CHLOROETHENES DANS UN SONDRAGE PROFOND (SC200) (A DROITE)

Lithologie	Paramètres pétrophysiques			Composition massique du NAPL			Saturation en NAPL	Concentration d'apparition (mg/kg WS)	
	Porosité	fo _c	Teneur en eau	PCE	TCE	cis-DCE		PCE	TCE
Remblais & Limons	0.4	0.14	0.2	97.1%	2.9%	0.1%	4.3	659	101
Sables	0.10	0.002	0.10	97.7%	2.3%	0.0%	5.1	105	8
Albien	0.2	0.005	0.2	no napl					

TABLEAU 15 : SITE A – JEU DE PARAMETRE PETROPHYSIQUE N°1 – COMPOSITION ET SATURATION DE NAPL ET CONCENTRATIONS SEUIL A PARTIR DESQUELLES LE NAPL EST PRESENT

Lithologie	Paramètres pétrophysiques			Composition massique du NAPL			Saturation en NAPL	Concentration d'apparition (mg/kg WS)	
	Porosité	fo _c	Teneur en eau	PCE	TCE	cis-DCE		PCE	TCE
Remblais & Limons	0.35	0.01	0.345	96.7%	3.2%	0.1%	5.7	443	76
Sables	0.10	0.00075	0.10	97.7%	2.3%	0.0%	5.2	43	4
Albien	0.15	0.003	0.15	no napl					

TABLEAU 16 : SITE A – JEU DE PARAMETRE PETROPHYSIQUE N°2 – COMPOSITION ET SATURATION DE NAPL ET CONCENTRATIONS SEUIL A PARTIR DESQUELLES LE NAPL EST PRESENT

Dans un second temps, les zones sources sont délimitées (extension latérale et profondeur) sur la base du traitement des analyses de polluants dans les échantillons de sol :

- la comparaison des concentrations mesurées dans les sols aux seuils d'apparition définis précédemment,
- la comparaison des concentrations mesurées dans les eaux de nappe exprimées en somme molaire aux concentrations d'équilibre calculées sur la base des compositions du NAPL pour chaque polluant et chaque lithologie.

La Figure 14 illustre les superficies au sol délimitant les zones source - avérée et probable - en chloroéthènes dans les limons (seuil d'apparition de Csol # 450 mg/kg MB et de Ceau # 0,7 mmol/L) et dans une veine de sable contenue dans les limons (seuil d'apparition de Csol # 50 mg/kg MS, non présenté dans les tableaux ci-dessus). La Figure 15 présente le même type d'informations pour les sables sous-jacents.

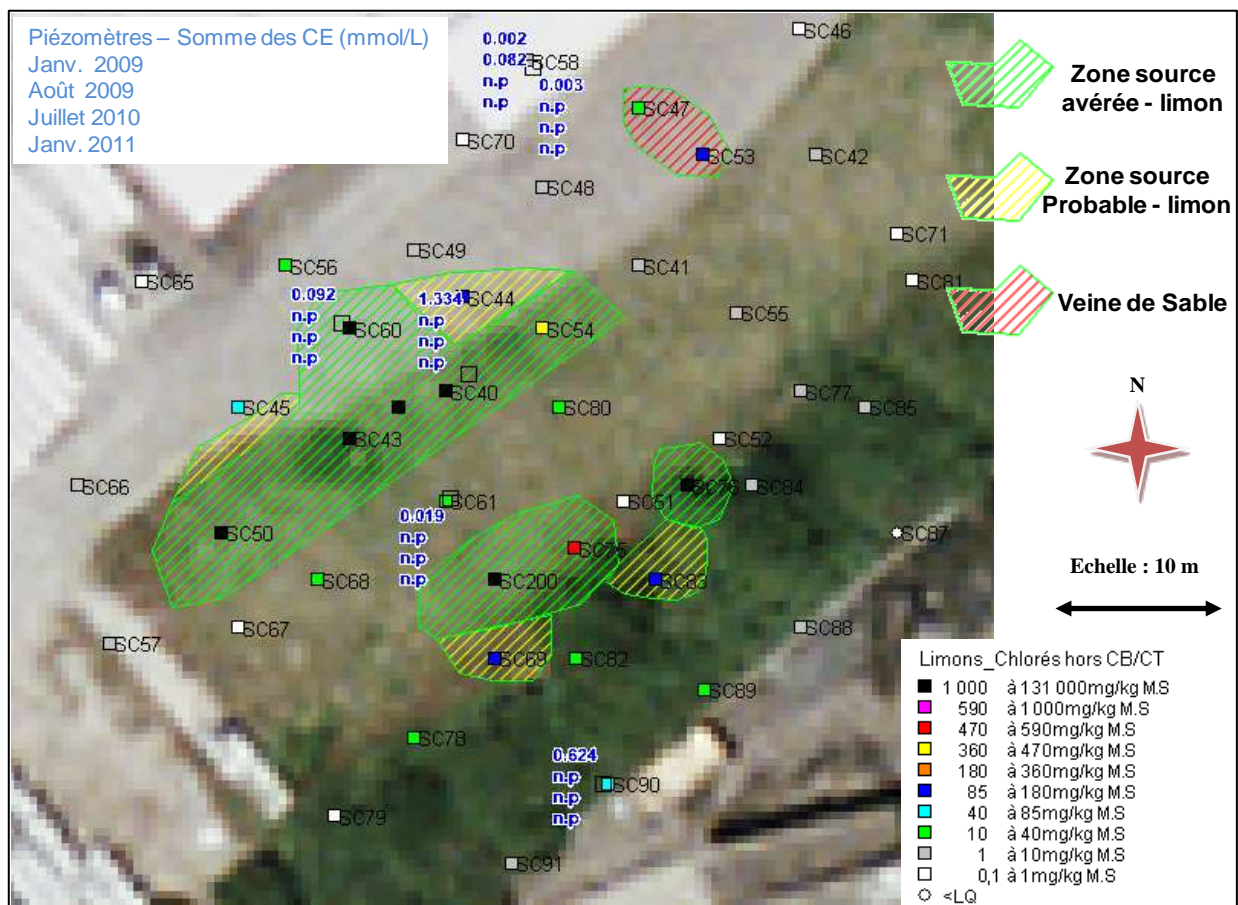


FIGURE 14 : SITE A - DELIMITATION SPATIALE DES ZONES SOURCES EN CHLOROETHENES DANS LES NIVEAUX DE REMBLAIS ET LIMONS

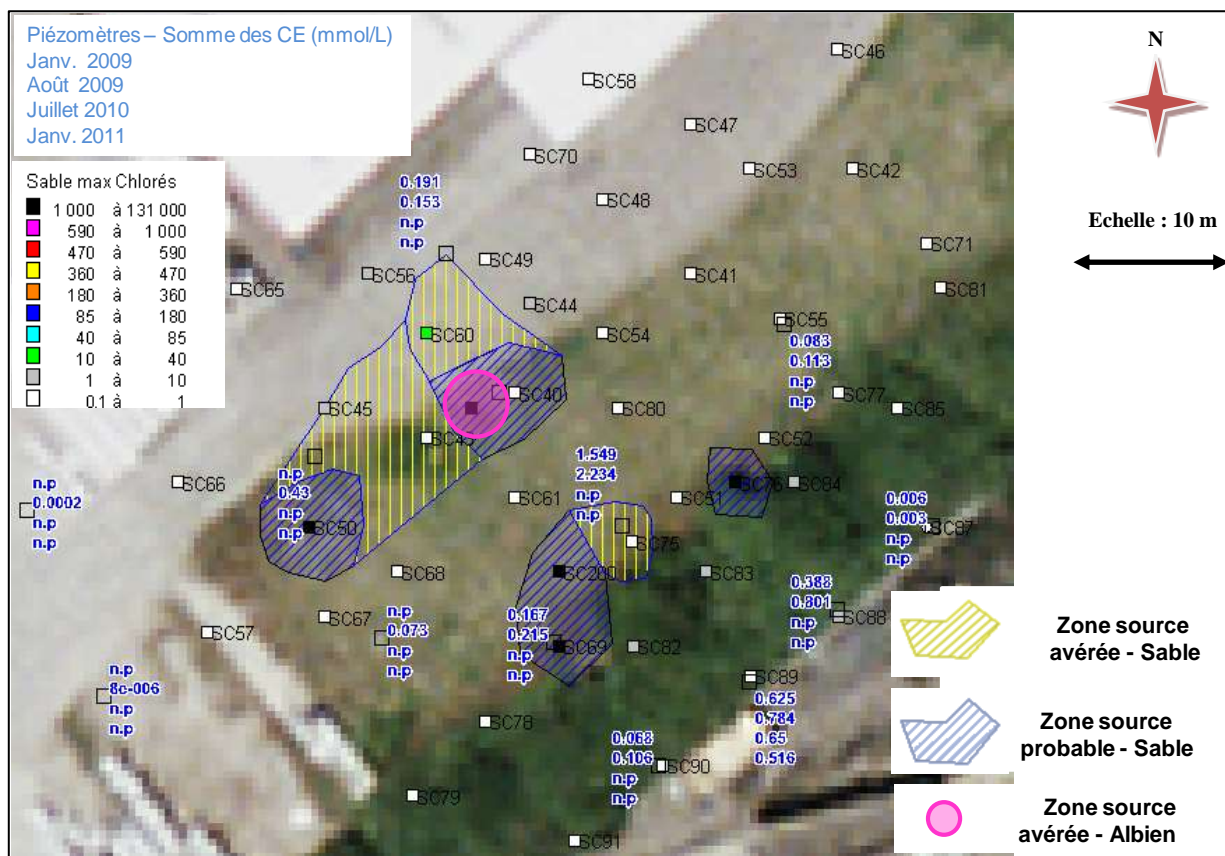


FIGURE 15 : SITE A - DELIMITATION SPATIALE DES ZONES SOURCES EN CHLOROETHENES DANS LES NIVEAUX DE SABLES FINS ALLUVIONNAIRES ET DES SABLES ARGILEUX DE L'ALBIEN

A partir de ces informations, les superficies au sol et les volumes de zones sources ainsi délimitées sont calculées. Le Tableau 17 synthétise ces résultats. Les masses de NAPL estimées montrent une large gamme de valeurs du fait de la forte hétérogénéité des concentrations en chloroéthènes dans les sols : les concentrations moyennes sont 2 à 10 fois supérieures aux concentrations médianes.

OREOS permet ainsi l'interprétation d'un grand nombre d'analyses d'échantillon de sol avec un temps de calcul très court, afin de délimiter la zone source (volume de milieu poreux où la phase organique est présente) et d'en déduire le volume, la masse et la composition. Dans le cadre d'un diagnostic approfondi, ces informations qualitatives et quantitatives sont utiles pour les étapes suivantes du diagnostic (évaluation de l'atténuation naturelle, modélisation...) et plus généralement pour la gestion du site et le choix d'une technique de dépollution (volume de terre à excaver, dimensionnement d'une technique in-situ...).

	Superficie au sol (m ²)		Volume de source (m ³)		Masse d'OHV (kg)	
	minimum	maximum	minimum	maximum	Minimum	maximum
Remblais et Limons (0 à 4m de profondeur)	327	411	778	901	5 133	20 399
Veine de sable (1 à 2m de profondeur)	26	> 26	16	> 16	8	> 342
Sables fins et intermédiaires (4 à 8m de profondeur)	164	317	629	1 033	1 754	7 394
Albien (21,5 à 28,5 m de profondeur)	10	> 10	70	> 70	55	> 63
TOTAL	353	> 437	1 491	> 2 019	6 949	> 28 198

TABLEAU 17 : SITE A - SYNTHESE DES DIMENSIONS DE LA ZONE SOURCE EN ORGANOCHLORES ALIPHATIQUES ET DE LA MASSE DE NAPL PRESENTE

4.2. Site réel B

Des données d'un site réel B ont été analysées avec OREOS afin de caractériser « l'effet cinétique ». Sur ce site, une trentaine d'échantillons de sol ont été analysés en différentes profondeurs sur trois sondages (carottage sous gaine). Préalablement à l'échantillonnage de sols, des mesures des gaz à l'aide d'un PID de terrain ont été réalisées sur les carottes de sol. Dans le cadre de la présente étude, il s'agit de comparer les mesures PID avec les analyses en laboratoire de concentrations dans les sols traitées avec OREOS. En cas de différences notables, l'option « effet cinétique » est utilisée pour ajuster mesures et calculs.

Les échantillons de sols ont été séparés en deux groupes pour deux types de lithologie, conformément à la géologie du site : limons et sables (avec graviers). Les chloroéthènes, les chloroéthanes, les chlorométhanes et les BTEX ont été analysés dans tous les échantillons. Le Perchloroéthène, le Trichloroéthène et le 1,1,1 Trichloroéthane sont les composés retrouvés en plus grande quantité dans les échantillons. Le dichloroéthène, le 1,1 dichloroéthane, le tétrachlorure de carbone et le dichlorométhane se retrouvent également de manière importante dans certains échantillons.

Une première approche consiste à vérifier si la concentration totale de polluants dans un échantillon est corrélée aux mesures PID. Notons que tous les points pour lesquels le PID a saturé ont été retirés de ces figures. La Figure 16 montre une tendance de relation linéaire, avec des coefficients R^2 relativement faibles.

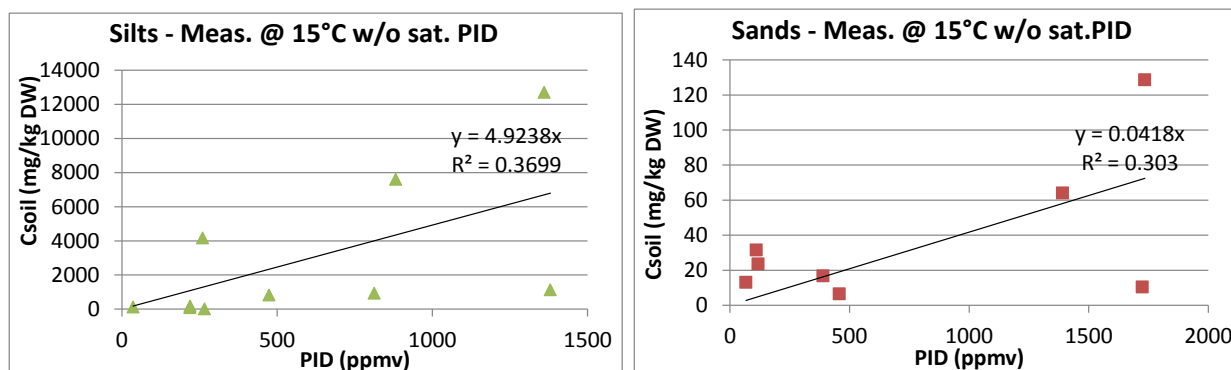


FIGURE 16 : SITE B - CONCENTRATIONS TOTALES DANS LES SOLS VS. MESURES AU PID

Les mesures PID sont ensuite comparées aux concentrations totales (somme sur tous les polluants) dans l'air des sols calculées par le logiciel OREOS (pour assurer une homogénéité des unités, ces concentrations calculées par OREOS ont ensuite été traduites en équivalent « ppmv » du gaz d'étalonnage du PID).

Notons que les options suivantes ont été adoptées pour le calcul : température de 15°C, densité variable, effet cinétique désactivé dans un premier temps puis activé ensuite. Sur la Figure 17, les concentrations calculées par OREOS sont tracées en fonction des mesures aux PID, les points pour lesquels l'échantillon ne contient pas de NAPL sont marqués d'une croix (croix bleues dans les limons et croix jaunes dans les sables). Les points pour lesquels le PID a saturé ont été retirés afin de ne pas biaiser la recherche de corrélation.

La comparaison des calculs OREOS et des mesures PID montre des corrélations peu marquées, même si des tendances sont néanmoins observées : une relation linéaire pour tous les échantillons sans NAPL et une fonction logarithmique pour l'ensemble des échantillons. Globalement les concentrations calculées par OREOS sont toujours très nettement plus élevées que les mesures aux PID, souvent d'un facteur 10 à 100 (cf. Figure 17). Cela peut en partie être attribué à une situation de non équilibre local : les concentrations mesurées sont inférieures aux concentrations d'équilibre du fait des hétérogénéités des sols et de la répartition de la pollution.

Afin d'améliorer les corrélations entre mesures et calculs, le calcul OREOS est relancé avec un facteur d'atténuation sur les constantes d'échange (option « effet cinétique »). Un tel facteur est choisi constant pour chaque lithologie. En théorie, il est donné par l'inverse de la pente de la relation linéaire entre concentration d'équilibre et concentration mesurée (cf. Figure 17). Les résultats sont présentés en Figure 18, montrant des ratios PID calculé / PID mesuré nettement plus faibles que précédemment et proches de 1. Les facteurs d'atténuation ajustés sont de 2.4% pour les limons et de 14.3% pour les sables. Même si les calculs se rapprochent des mesures aux PID, mentionnons que les coefficients de corrélation restent faibles. Un meilleur ajustement nécessiterait d'imposer un coefficient cinétique spécifique par échantillon.

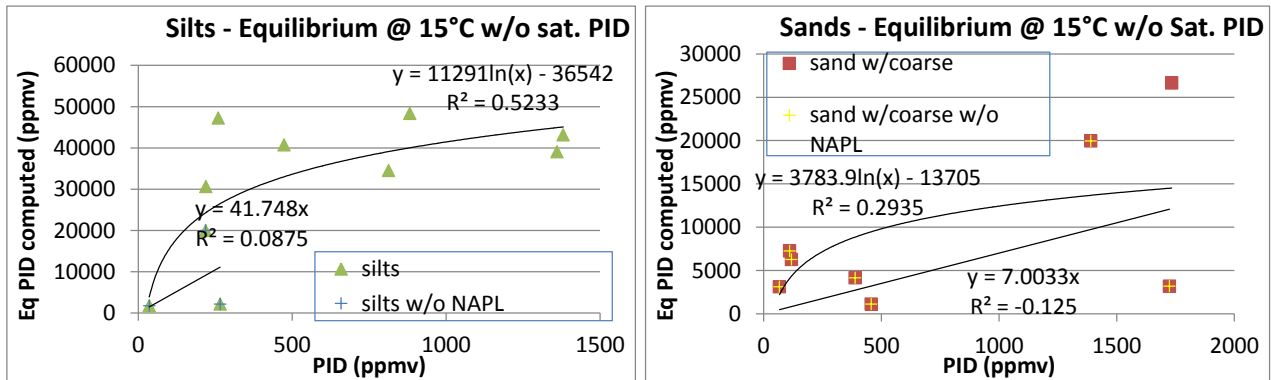


FIGURE 17 : SITE B - CONCENTRATIONS DANS LES GAZ DU SOL CALCULEES AVEC OREOS VS. MESURES AU PID SANS EFFET CINETIQUE

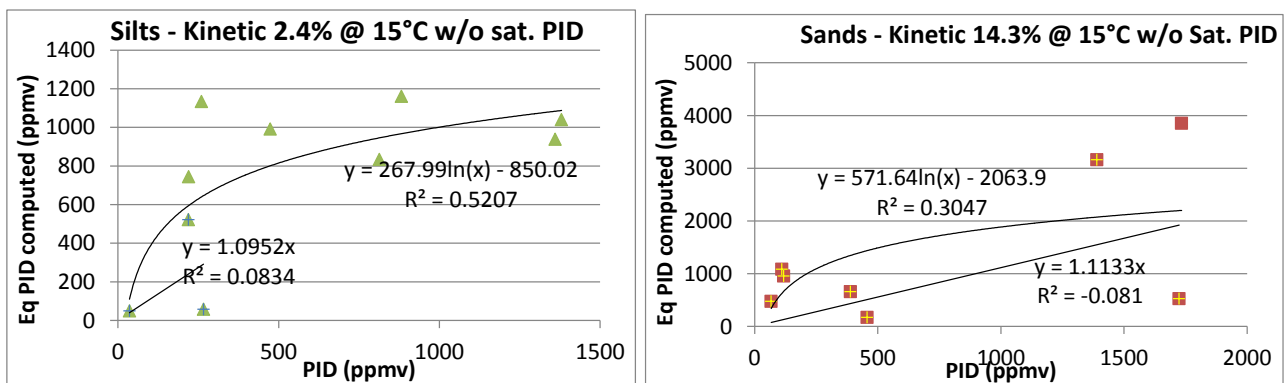


FIGURE 18 : SITE B - CONCENTRATIONS DANS LES GAZ DU SOL CALCULEES AVEC OREOS VS. MESURES AU PID AVEC EFFET CINETIQUE

En conclusion, sur ce site, les mesures à l'aide d'un PID réalisées au droit des échantillonnages de sols sont difficiles à corrélérer avec les concentrations de l'air des sols calculées par OREOS, et cela pour plusieurs raisons :

- certains polluants du site ne sont pas pris en compte par le PID de terrain,
- des polluants présents dans les sols mais non analysés ne sont pas inclus dans le calcul de la répartition par le logiciel,
- le PID utilisé sur ce site étant réglé en mode sensible, il sature à 2000 ppmv rendant ainsi une partie des mesures non exploitable.

En théorie, la comparaison des mesures à l'aide d'un PID (quand elles sont disponibles) avec la concentration des polluants dans les gaz du sol calculé avec OREOS (et exprimés en unités équivalentes au gaz d'étalonnage du PID) peut permettre de vérifier si on est dans une situation de non équilibre local et peut indiquer si on doit avoir recours à l'option « effet cinétique » d'OREOS. Cela peut permettre in fine de mieux appréhender la répartition des polluants dans les phases du sol et de mieux décrire la répartition entre les phases. Cela permet également d'utiliser par la suite ces facteurs d'atténuation dans l'interprétation des prochains diagnostics du site ou des mesures faites dans des piézaires.

4.3. Site réel C

Des données du site réel C sont traitées avec OREOS, d'une part pour montrer l'intérêt du logiciel pour la caractérisation d'une zone source en zone non saturée et, d'autre part, pour évaluer la pertinence des options de température variable et de l'« effet cinétique » sur les concentrations dans l'air des sols calculés au regard de mesures dans des piézaires.

Le site réel C est un ancien atelier de traitement de surface. Le premier diagnostic a révélé une pollution importante en chloroéthènes avec des concentrations dans les sols d'environ 400 mg/kg MS. Dans le cadre du projet R&D ANR PRECODD / FLUXOBAT [ANR-08—ECOT-007-001], ce site a servi de site pilote pour la caractérisation des transferts de composés volatils depuis une source présente en zone non saturée vers l'air intérieur des bâtiments. Sur ce site, une centaine d'échantillons de sol ont été prélevés sur une trentaine de sondages et en plusieurs profondeurs, en zone non saturée et sous le toit de la nappe (voir la Figure 19 pour la localisation des sondages et pour une description de la géologie du site). Les analyses ont révélé que le PCE est le composé dominant sur le site (maximum de 20 300 mg/kg MB) et que tous les horizons sont impactés. Les résultats présentés ici concernent essentiellement les limons et les sables-graviers de la zone non saturée. Des analyses pétro-physiques ont été réalisées sur des échantillons en dehors de la zone source. Une synthèse de ces données est présentée au Tableau 18. Notons que les teneurs en eau ont été également analysées. Cependant, les valeurs étaient peu cohérentes au regard des pourcentages de matière sèche mesurés sur les échantillons de la zone source. Ainsi, les teneurs en eau retenues pour les calculs OREOS ont été préalablement recalculées.

L'ensemble des échantillons est traité dans OREOS (temps de calcul de quelques secondes). Les premiers résultats sont donnés sur la Figure 20 en termes de saturation en NAPL. Une phase organique est présente sur quelques échantillons en limite sud-ouest de l'atelier. Les saturations en NAPL sont relativement faibles (de 0.4 à 7% pour les limons et de 0.2 à 1.8% pour les sables et graviers) et la concentration d'apparition du NAPL est estimée à 160 mg/kg MB de PCE dans les limons et à 118 mg/kg MB de PCE dans les sables et graviers. Comme pour le site A, cette analyse associée à la comparaison des

concentrations d'équilibre calculées dans l'air des sols et les concentrations mesurées sur le site dans les piézaires permet de délimiter la zone source dans chaque horizon (cf. zones délimitées en rouge sur la Figure 20).

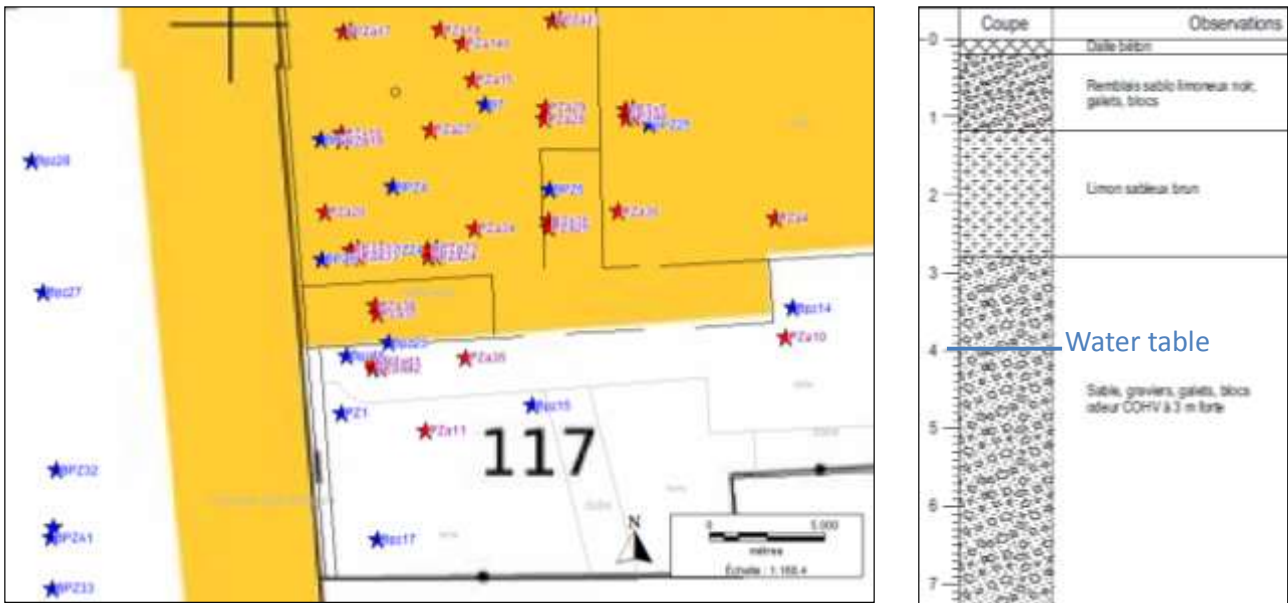


FIGURE 19 : SITE C - LOCALISATION DES SONDRAGES (ETOILES ROUGES, A GAUCHE) ET COUPE LITHOLOGIQUE (A DROITE)



FIGURE 20 : SITE C – CONCENTRATION EN PCE DANS LES SOLS (EN NOIR, MG/KG MB) ET SATURATION EN PHASE ORGANIQUE (EN ROUGE, %) DANS LES SOLS (A GAUCHE DANS LES LIMONS ; A DROITE DANS LES SABLES ET GRAVIERS)

	Porosité (%)			foc (10E-3)		
	moyenne	min	max	moyenne	min	max
Limons	35.3	31	39.4	3.2	1.2	6.3
Sables & Gravieres	25.6	20	35	1.4	0.5	2.4

TABLEAU 18 : SITE C – PARAMETRES PETROPHYSIQUES

Les concentrations de PCE mesurées dans les piézaires du site (gamme de mesures sur plusieurs campagnes) et calculées par OREOS sont comparées sur la Figure 21 pour l'horizon des limons. Le premier calcul réalisé avec OREOS a été fait à la température par défaut de 25°C. Les concentrations calculées dans l'air du sol sont plus élevées que les concentrations mesurées sur site d'un ordre de grandeur en moyenne.

Par la suite, la température et l'option « effet cinétique » ont été ajustées pour que les concentrations mesurées et calculées correspondent en moyenne sur les différents points de mesure. En modifiant simplement la température (15°C), les concentrations calculées sont atténuées mais restent largement supérieures à celles mesurées. L'utilisation de « l'effet cinétique » permet par contre de caler de façon satisfaisante les concentrations calculées et mesurées (cf. Figure 21 à droite). Le coefficient d'atténuation retenu est de 2%. Notons que, dans cet exemple, les modifications de la température et la prise en compte d'un « effet cinétique » modifient très peu les caractéristiques du NAPL : les saturations et les concentrations d'apparition estimées à 25°C sont encore valables (différences inférieures à 1%). Cela est sans doute dû au fait que le mécanisme de sorption est calculé à température constante (pas de corrélations coefficient de partage – température) et sans « effet cinétique ». En effet, des tests ont montré que l'apparition de NAPL et la concentration seuil d'apparition dépendent fortement du mécanisme de sorption.

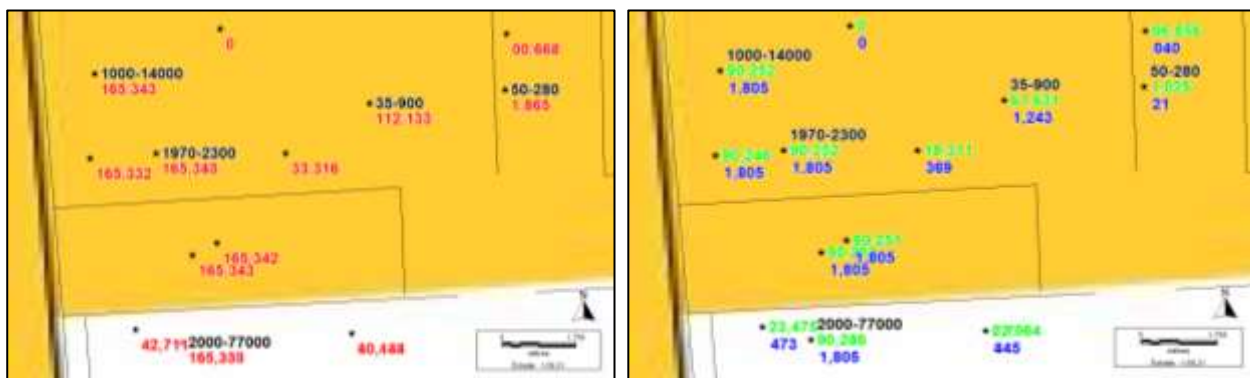


FIGURE 21 : SITE C – CONCENTRATIONS DE PCE DANS L'AIR DES SOLS EN MG/M³ DANS LES LIMONS (EN NOIR : CONCENTRATION MESUREES DANS LES PIEZAIRES, EN ROUGE : CONCENTRATIONS CALCULEES A 25 °C, EN VERT : CONCENTRATIONS CALCULEES A 15°C, EN BLEU : CONCENTRATIONS CALCULEES A 15°C AVEC COEFFICIENT CINETIQUE DE 2%). POUR TOUTES LES CONCENTRATIONS CALCULEES, LA VIRGULE EST LA MARQUE DES MILLIERS

Pour conclure, OREOS permet d'interpréter les analyses d'échantillons de sols afin de délimiter une zone source (volume de milieu poreux où la phase organique est présente). De plus, les options de température variable et d'« effet cinétique » permettent une meilleure estimation globale des concentrations dans les autres phases au regard des concentrations mesurées dans les matrices gaz ou eau.

	NAPLator	NAPLANAL	OREOS 1.0
les +	<ul style="list-style-type: none"> graphiques & diagrammes pour analyser les résultats simple d'utilisation 	<ul style="list-style-type: none"> base de données modifiable possibilité d'analyser plusieurs échantillons en même temps fiabilité et rapidité de calcul 	<ul style="list-style-type: none"> simple d'utilisation base de données modifiable avec un nombre élevé de polluants et les relations avec la température permet de traiter de nombreux échantillons en même temps (préparation rapide du fichier d'entrée avec un tableur) représentation des résultats en graphiques pour faciliter l'interprétation export des résultats sous forme d'un tableur directement utilisable pour d'autres interprétations : calculs spécifiques, visualisation des données (SIG), interpolation (géostatistique) ... intègre des processus physiques complexes permettant une estimation fiable et plus pertinente au regard des analyses sur site (température, transferts à l'eau ou l'air du sol ...)
les -	<ul style="list-style-type: none"> base de données non modifiable, absence de relation avec la température nombre de polluants par échantillon limité (20 polluants maximum) hypothèse simplificatrice entraînant des erreurs pour les échantillons contenant une faible quantité de phase organique (qq %) et sur l'estimation des concentrations seuils (à partir de laquelle la phase est présente) ne traite qu'un échantillon à la fois 	<ul style="list-style-type: none"> interface sommaire avec beaucoup de "pousse-bouton" fastidieux nombre limité de polluants dans la base de données, absence de relation avec la température instabilité du calcul proche du seuil d'apparition de la phase et lorsque l'échantillon contient de nombreux polluants n'est plus distribué 	<ul style="list-style-type: none"> certaines corrélations à la température n'ont pas été recensées dans la bibliographie consultée (quelques paramètres selon les polluants de la base de données)

TABLEAU 19 : ATOUTS ET INCONVENIENTS DES LOGICIELS NAPLATOR, NAPLANAL ET OREOS

5. Conclusions

L'objectif du projet OREOS est de développer un outil de calcul capable, à partir de mesures de concentrations en polluants organiques dans un échantillon de sol, de déterminer la présence ou non de phase organique, la proportion de chaque phase (eau, gaz, solide et phase organique) ainsi que la quantité et la répartition des polluants dans chaque phase. Deux autres logiciels ont été développés pour calculer la répartition des polluants dans les différentes phases du sol, lesquels sont basés globalement sur la même théorie mais ont chacun leurs spécificités :

- NAPLator⁴ a l'avantage d'avoir une interface conviviale (feuille de calcul Excel®) avec de nombreux graphiques et diagrammes pour la visualisation des résultats et une résolution analytique. Par ailleurs, il propose une valeur seuil de concentration dans les sols à partir de laquelle la phase organique est présente. Il repose sur l'hypothèse suivante : la composition massique totale en polluants est équivalente à la composition de la phase organique. Tandis que cette hypothèse est valable pour des échantillons très pollués, elle engendre des erreurs lorsque les concentrations en polluants sont proche du seuil correspondant à l'apparition de la phase organique ;
- NAPLANAL⁵ calcule la répartition des polluants dans les phases avec une méthode itérative sans faire d'hypothèse préalable sur la composition de la phase organique. Son défaut principal est l'absence d'interface conviviale qui rend son utilisation fastidieuse quand de nombreux échantillons sont à traiter. Mentionnons par ailleurs qu'il n'est plus distribué.

Ces outils sont comparés dans le Tableau 19.

L'analyse de l'état de l'art a également mis en évidence un certain nombre de lacunes dans les calculs de la répartition de la pollution dans les sols. Elles ont été préalablement évaluées et pour certaines intégrées dans le logiciel OREOS :

- la température influence fortement la pression de vapeur et in fine le mécanisme de volatilisation (les concentrations de composés volatilisés augmentent d'un facteur 2 à 3 entre 5 et 35 °C). Elle joue un rôle moindre mais cependant non négligeable sur la dissolution (augmentation de 10 à 20% des concentrations dissoutes). Notons que l'on dispose dans la littérature de peu de données sur l'influence de la température sur le coefficient de partage sol/eau qui régit le mécanisme de sorption. L'influence de la température a été intégrée dans le logiciel OREOS *via* une base de données de corrélations des paramètres physico-chimiques avec la température ;
- la densité des phases aqueuse et gazeuse varie en théorie en fonction de la composition de celles-ci. Elles sont néanmoins généralement considérées comme constantes en supposant que les polluants dissous et volatilisés sont en quantité négligeable comparée à l'eau et l'air. Une brève étude analytique a cependant montré que la densité de gaz pouvait varier de manière non négligeable en présence de composés volatilisés. Cet aspect a été intégré au logiciel OREOS sous forme d'option : l'utilisateur peut ainsi choisir de travailler à densité constante ou à

⁴ Logiciel développé par Savannah River National Laboratory (SRNL) et commercialisé par ce laboratoire (400_USD la licence mono-poste).

⁵ Logiciel développé par INTERA et anciennement disponible gratuitement sur leur site (www.intera.com/technology_naplanal.php). A notre connaissance il n'est actuellement plus distribué.

densité variable. Dans tous les cas, nous recommandons de travailler avec l'option « densité variable » (sélection par défaut), le cas « densités constantes » ayant été intégré à des fins de comparaison avec les logiciels existants ;

- la situation de non équilibre local permet de rendre compte de situations courantes sur site réel où les concentrations dissoutes ou gazeuses sont inférieures à la concentration d'équilibre, du fait des hétérogénéités du milieu et/ou de répartition de la pollution. Cette situation est généralement non prise en compte, c'est en particulier le cas pour les logiciels NAPLator et NAPLANAL. Même s'il n'est pas possible d'utiliser les modèles mathématiques de ce phénomène dans OREOS (théorie basée sur des flux de dissolution), un « effet cinétique » a été ajouté en option pour rendre compte de l'atténuation des concentrations dans les phases aqueuse ou gazeuse par rapport aux concentrations d'équilibre.

Le logiciel OREOS a ainsi été développé en intégrant tous les avantages des outils existants et en y ajoutant les options ci-dessus, permettant in fine une meilleure prédiction de la répartition des polluants dans les phases (cf. Tableau 19). La base de données associée au logiciel rassemble les paramètres physico-chimiques et leurs corrélations à la température pour environ 130 composés. De plus, une interface conviviale, une compatibilité complète des fichiers d'entrée et de sortie avec un tableur et des outils d'aide à l'interprétation (graphiques, tableaux et analyse statistique) permettent une utilisation simple du logiciel. Le logiciel a été vérifié en le comparant aux logiciels existants (avec une très bonne correspondance avec NAPLANAL) et certaines options ont été testées sur des exemples simples. De plus, l'utilisation du logiciel sur des données de 3 sites réels a permis de montrer l'intérêt d'un tel outil pour la caractérisation des zones sources (localisation, estimation des volumes et de la composition des sources) et pour décrire les concentrations dans l'eau et dans l'air des sols.

6. Références consultées

1. Alae M., Whittal R.M., Strachan W. M. J., 1996. The effect of water temperature and composition on Henry's law constant for various PAH's, *Chemosphere*, Vol. 32, n° 6, pp 1153-1164.
2. Ashworth R.A., Howe G.B., Mullins M.E., Rogers T.N., 1988. Air-water partition coefficients of organics in dilute aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 18, 25-36.
3. Ball W.P., Roberts P.V., 1991. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 1. Equilibrium – *Environmental Science & Technology*, 25(7):1223:1235.
4. Basu N.B., Rao P.S.C., Falta R.W., Annable M. D., Jawitz J. W., Hatfield K., 2008. Temporal evolution of DNAPL source and contaminant flux distribution: impacts of source depletion, 95, pp93-109.
5. Basu N.B., Rao P.S.C., Poyer I.C., Nandy S., Mallavarapu M., Naidu R., Davis G.B., Patterson B. M., Hatfield K., 2009. Integration of traditional and innovative characterization techniques for flux-based assessment of Dense Non-Aqueous Phase Liquid (DNAPL) sites, 105, pp161-172.
6. Bissonette E.M., Westrick J.J., Morand J.M., 1990. Determination of Henry's coefficient for volatile organic compounds in dilute aqueous systems, in *Proceedings of the annual conference of the Am. water works association*, Cincinnati, OH, pp1913-1922.
7. Carayrou, J.; Mosé, R. & Behra, P., 2002. New Efficient Algorithm for Solving Thermodynamic Chemistry Environmental and Energy Engineering, 48, 894-904).
8. Côme J.M., Kaskassian S., Ropars M., Razakarisoa O., Quintard M., Schäfer G., Haeseler F., 2006. Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Collection ADEME "Connaître pour agir ».
9. Côme J.M., Ropars M., Kaskassian, S., Quintard M., Vogel T., Razakarisoa O., Nex F., Schäfer G., Haeseler F., 2006. Organo-chlorés aliphatiques / Atténuation naturelle dans les aquifères, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Collection ADEME "Connaître pour agir ».
10. Côme J.M., Quintard M., Schäfer G., Mosé R., Delaplace P., Haeseler F., 2006. Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Collection ADEME "Connaître pour agir ».
11. Domenico P.A., Robbins G.A., 1985. A new method of contaminant plume analysis, *Ground water* 23,n°4:476:485.

12. Ervin A.L., Mangone M.A., Singley J.E., 1980. Trace organics removal by air stripping, in Proceedings of the annual conference of the Am. Water Works Association, pp 507-530.
13. Falabella James B., Kizzie A. C., Teja A. S., 2006. Henry's constants of gases and volatile organic compounds in aqueous solutions. Fluid Phase Equilibria 241, pp 96-102.
14. Falta R.W., Rao P.S., Basu N., 2005. Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones I. analytical modeling of source strength functions and plume response, J. Contam. Hydrology, 78, 259-280.
15. Galya D., 1987. A horizontal plane source model for groundwater transport. Groundwater, v.25, n°6, pp733-739.
16. Maaßen S., Knapp H., Artt W., 1996. Determination and correlation of Henry's law coefficients, activity coefficients and distribution coefficients for environmental use, Fluid Phase Equilibria, 116, pp 354-360
17. Lau K., Rogers T.N., Zei D. A., 2010. Modeling the temperature dependence of the Henry's law constant of organic solutes in water, Fluid Phase Equilibria, 290, pp 166-190.
18. Leighton D.T., Calo J.M, 1981. Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air-water systems for groundwater contamination applications, J. Chem. Eng. Data, 26(4), pp 382-385.
19. Mackay D., Shiu W. Y., 1981. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 10, n°4, pp 1175-1199.
20. Mariner P. E., Minquan J. Richard E. J., 1997. An algorithm for the estimation of NAPL saturation and composition from typical soil chemical analyses. Ground Water Monitoring and Remediation, Spring 1997, pp 122-129.
21. Rackett, H. 1970. Equation of state for saturated liquids Journal of Chemical Engineering Data, 15, 514-517
22. Robbins, G.A., Wang S., Stuart J.D., 1993. Using the static headspace method to determine Henry's law constants, Anal. Chem., 65, pp 3113-3118.
23. Rucker G. G., 2003. Method and software to determine and quantify Non-Aqueous Phase Liquids in Environmental Media. Calculation Cover Sheet, Savannah River Site, 42 p.
24. Rucker G. G., Olschon J., 2007. Determination and quantification of non-aqueous phase liquid mixtures in environmental media, Savannah River Site, US DOE, 16 p.
25. Staudinger J., Roberts P. V., 1996. A critical review of Henry's law constants for environmental applications, Critical reviews in environmental science and technology, 26(3):205-297.

26. Staudinger J., Roberts P. V., 2001. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, 44, pp 561-576.
27. Sedbauer J., Bergin G., Majer V., 2002. Group contribution method for Henry's law constant of aqueous hydrocarbons, *AIChE Journal*, Vol. 48, n°12, pp 2936-2959.
28. Watts R. J., 1998. *Hazardous wastes: sources, pathways, receptors*. John Wiley & sons Inc., 760 p.
29. Yaws CL 1999, *Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. McGraw-Hill edition, New York.

ANNEXES

ANNEXE 1 – LISTE DES COMPOSES PRESENTS DANS LA BASE DE DONNEES

Hydrocarbures monoaromatiques (22 composés) :

- Benzene
- Biphenyl / Diphenyl (Phenylbenzene)
- n-Butylbenzene
- t-Butylbenzene (Dimethylethylbenzene)
- Ethylbenzene
- n-Hexylbenzene
- Isopropylbenzene (Cumene)
- Methylpropylbenzene (p-Cymene)
- 1-Methyl-2-propylbenzene
- 1-Methyl-3-propylbenzene
- 1-Methyl-4-propylbenzene
- n-Propylbenzene
- 1,2,3,4-Tetramethylbenzene
- 1,2,4,5-Tetramethylbenzene (Durene)
- 1,2,4-Trimethylbenzene (Pseudocumene)
- 1,2,3-Trimethylbenzene
- 1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)
- Styrene
- Toluene
- o-Xylene (2-Xylene)
- m-Xylene (3-Xylene)
- p-Xylene (4-Xylene)

Composés chlorés (38 composés) :

Aliphatiques (23 composés) :

- Tetrachloroethylene
- Trichloroethylene
- 1,1-Dichloroethene
- Cis-1,2-dichloroethene
- Trans-1,2-dichloroethene
- Vinyl Chloride (Chloroethene)
- Hexachloroethane
- Pentachloroethane
- 1,1,1,2-Tetrachloroethane
- 1,1,2,2-Tetrachloroethane
- 1,1,1-Trichloroethane
- 1,1,2-Trichloroethane
- 1,1-Dichloroethane
- Chlorobenzene
- Chloromethylbenzene (Benzyl Chloride)
- 1-Chloronaphtalene (alpha-Chloronaphtalene)
- o-Chlorotoluene (2-Chlorotoluene)
- p-Chlorotoluene (4-Chlorotoluene)
- 1,2-Dichlorobenzene (o-)
- 1,3-Dichlorobenzene (m-)
- 1,2-Dichloroethane
- Ethyl Chloride
- Carbon Tetrachloride
- Trichloromethane (Chloroform)
- Dichloromethane (Methylene Chloride)
- Chloromethane (Methyl Chloride)
- 1,2-Dichloropropane
- Cis-1,3-dichloropropene
- Trans-1,3-dichloropropene
- 1,2,3-Trichloropropane

Aromatiques (15 composés)

- 1,4-Dichlorobenzene (p-)
- Hexachlorobenzene
- Hexachloro-1,3-butadiene
- Hexachlorocyclopentadiene
- Pentachlorobenzene
- 1,2,3,4-Tetrachlorobenzene
- 1,2,4-Trichlorobenzene
- 1,3,5-Trichlorobenzene

Total Petroleum Hydrocarbons : TPH

- Aliphatique nC5-nC6
- Aliphatique nC6-nC8
- Aliphatique nC8-nC10
- Aliphatique nC10-nC12
- Aliphatique nC12-nC16
- Aliphatique nC16-nC35
- Aromatique nC5-nC7 (Benzene)
- Aromatique nC7-nC8 (Toluene)
- Aromatique nC8-nC10
- Aromatique nC10-nC12
- Aromatique nC12-nC16
- Aromatique nC16-nC21
- Aromatique nC21-nC35

Alcanes (37 composés) :

- n-Butane
- Cyclohexane
- Cyclopentane
- Cyclopropane
- 2,2-Dimethylbutane
- 2,3-Dimethylbutane
- 1,2-trans-Dimethylcyclohexane
- 1,2-cis-Dimethylcyclohexane
- 2,2-Dimethylpentane
- 2,3-Dimethylpentane
- 2,4-Dimethylpentane
- 3,3-Dimethylpentane
- 2,2-Dimethylpropane (Neopentane)
- Ethane
- 3-Ethylpentane
- n-Hexane
- Iso-butane (Methylpropane)
- Iso-Pentane (Methyl-2-butane)
- Methane
- Methylcyclohexane
- Methylcyclopentane
- 2-Methylhexane (Isoheptane)
- 3-Methylhexane
- 2-Methylpentane (isohexane)
- 3-Methylpentane
- n-Pentane
- Pentylcyclopentane
- n-Propane
- 2,2,4-Trimethylpentane (isooctane)
- 2,3,4-Trimethylpentane
- n-Heptane
- n-Octane
- n-Nonane
- n-Decane
- n-Dodecane
- n-hexadecane
- n-Eicosane

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (18 composés) :

- Acenaphthene
- Acenaphthylene
- Anthracene
- Benzo(a)anthracene
- Benzo(a)pyrene
- Benzo(b)fluoranthene
- Benzo(g,h,i)perylene
- Benzo(k)fluoranthene
- Chrysene
- Dibenzo(a,h)anthracene
- Fluoranthene
- Fluorene
- Indeno(1,2,3-CD)pyrene
- 1-Methylnaphthalene
- 2-Methylnaphthalene
- Naphthalene
- Phenanthrene
- Pyrene

Autres composés organiques (9 composés) :

- Ethene
- Pentachlorophenol
- 2,3,4,5-Tetrachlorophenol
- 2,3,4-Trichlorophenol
- 2,4,5-Trichlorophenol
- 2,4,6-Trichlorophenol
- tert-Butylethylether
- tert-Butylmethylether
- Isopropyl Ether

ANNEXE 2 – LISTE DES REFERENCES CONSULTÉES POUR ÉTABLIR LA BASE DE DONNÉES

References	Code
Lide D.R. (2001) - CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 nd Edition, 2001-2002. CRC Press LLC.	[1]
Yaws C.L. (1999) - Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. McGraw-Hill (ed), New York.	[2]
HSDB (Hazardous Substances Data Bank): http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB	[3]
SRC : http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=381	[4]
Veerkamp W. et Berge T. (1994) - The Concepts of HESP. Reference Manual. Human Exposure to Soil Pollutants. Shell International Petroleum Maatschappij, The Hague, The Netherlands. (quoted in the INERIS files)	[5]
RAIS (Risk Assessment Information System) : http://rais.oml.gov/ (http://risk.lsd.oml.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf)	[6]
INERIS files - "Fiches de données toxicologiques et environnementales" : http://www.ineris.fr/substances/fr/page/21	[7]
Gustafson B.J., Tell J.G., Orem D., (1997) - Volume 3, Selection of Representative TPH Fraction Based on Fate and Transport Considerations, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working group (TPHCWG) Series.	[8]
http://www.sigmaldrich.com	[9]
http://www.cdc.gov/niosh	[10]
IUCLID - International Uniform Chemical Information Database (iuclid.eu)	[11]
ATSDR : http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=240&tid=43	[12]
http://www.caslab.com	[13]
Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous Organic Compounds. Martin H. van Agteren, Dick B. Janssen, Sytze Keuning - 1998 - Kluwer Academic Publishers - 491 pages	[14]
http://www.bioethanol.ru/images/articles/MSDS-ETBE.pdf	[15]
http://www.lookchem.com	[16]
http://www.petrochemistry.net/ftp/pressroom/ETBE%20Product%20Bulletin%20Jun%202006.pdf	[17]
http://cameochemicals.noaa.gov/	[18]
http://www.chemicalbook.com/	[19]
http://www.chemspider.com/	[20]
http://www.dep.state.pa.us/physicalproperties/	[22]
Park H.S. & San Juan C. (2000) - A method for assessing leaching potential for petroleum hydrocarbons release sites: multiphase and multisubstance equilibrium partitioning. Soil and Sediment Contamination, Vol.9(6), 611-632	[23]
Watts R.J. (1998) - Hazardous wastes : sources pathways receptors. John Wiley & Sons, Inc.	[24]
Falabella J.B., Kizzie A. C., Teja A.S. (2006) Henry's constants of gases and volatile organic compounds in aqueous solutions. Fluid Phase Equilibria. 241:96-102	[25]