

HYDROCARBURES PÉTROLIERS : CARACTÉRISTIQUES, DEVENIR ET CRIMINALISTIQUE ENVIRONNEMENTALE

**Études GENV22 et GENV23
Évaluation environnementale stratégique globale sur les
hydrocarbures**

Centre d'expertise en analyse environnementale de Québec

Septembre 2015

Référence bibliographique

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. 2015. *Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale – Études GENV222 et GENV23, Évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 41 p. et annexes.

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2015

ISBN

© Gouvernement du Québec, 2015

ÉQUIPE DE RÉALISATION

Responsables

Nicolas Gruyer¹, Ph. D., écotoxicologue, chef de la division Biologie et Microbiologie
Paule-Émilie Groleau¹, Ph. D., chimiste, Chef de la division des Contaminants industriels organiques

Recherche et rédaction

Gaëlle Triffault-Bouchet¹, Ph. D., écotoxicologue, chef de la division de l'Écotoxicologie et de l'évaluation du risque
Nicolas Gruyer¹, Ph. D., écotoxicologue
Paule-Émilie Groleau¹, Ph. D., chimiste
Alexandre Ouellet¹, Ph. D., chimiste
Félix Dupont¹, M. Sc., chimiste

Révision

Mélanie Desrosiers¹, Ph. D., écotoxicologue
Louis Martel¹, M. Sc., écotoxicologue, directeur des Expertises et des études
Nathalie Paquet¹, M. Sc., écotoxicologue
Danielle Richoz, M. Sc., chimiste, chef de la division des Études de terrain

Mise en page et révision linguistique

Vicky Gagnon¹, adjointe administrative

¹ Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

SOMMAIRE

Ce document présente les résultats des études GENV22, intitulée « État des connaissances sur le comportement et l'altération des hydrocarbures pétroliers en milieux aquatiques (eaux douce et salée), notamment en période de glace », et GENV23, intitulée « Établissement des outils de criminalistique environnementale applicables à l'industrie pétrolière et gazière ». Les notions présentées dans l'étude GENV22 étant nécessaires à la compréhension du rapport de l'étude GENV23, les bilans de connaissance de ces deux études sont présentés dans le même document.

Les hydrocarbures sont composés principalement d'alcane saturés non cycliques et cycliques, de composés aromatiques monocycliques (BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de certains composés polaires (résines et asphaltènes) et de métaux. Leur proportion varie selon l'origine des hydrocarbures et le raffinage des pétroles bruts.

Lorsque des hydrocarbures sont déversés dans l'environnement, différents processus d'altération ont lieu. Ces processus génèrent des changements des propriétés physicochimiques des hydrocarbures qui ont lieu plus ou moins rapidement, mais commencent immédiatement après le déversement dans l'environnement. Ces changements dépendent souvent des conditions environnementales et du type d'hydrocarbures déversés, soit de la composition chimique. Les processus d'altération des hydrocarbures sont l'évaporation, l'émulsification, la dispersion naturelle, la dissolution, la photooxydation, la sédimentation, l'interaction avec des particules fines et la biodégradation. Le devenir des hydrocarbures dans l'environnement à la suite d'un déversement dépend de ces processus.

Bien que de nombreuses études aient porté sur le devenir des hydrocarbures pétroliers en milieu aquatique, il apparaît que des connaissances sont toujours manquantes pour une bonne compréhension des processus en jeu et une réponse adaptée à un déversement. Ainsi, il conviendrait de poursuivre l'acquisition des connaissances sur :

- les processus d'altération des hydrocarbures pétroliers en milieux aquatiques (eaux douce et salée) pour mieux prédire le comportement des hydrocarbures et ainsi mieux intervenir et gérer un site contaminé;
- le devenir des hydrocarbures pétroliers une fois submergés, en particulier sur les facteurs qui contrôlent les interactions hydrocarbures-particules et les conséquences sur le devenir des hydrocarbures dans le milieu;
- le comportement des hydrocarbures en présence de glace.

La caractérisation des hydrocarbures dans les échantillons environnementaux peut s'effectuer par diverses analyses chimiques. La sélection des analyses à réaliser dépend des

hydrocarbures déversés, de la matrice environnementale dans laquelle a eu lieu le déversement et des objectifs visés. La caractérisation chimique exhaustive des hydrocarbures peut donc être utile pour gérer un déversement adéquatement dans l'espace et dans le temps, pour déterminer un indice de dégradation et pour certifier l'origine de la contamination. En effet, plus on obtient d'informations sur la composition moléculaire des produits, mieux on peut prédire leurs comportements et leurs impacts sur l'environnement et, bien sûr, confirmer la source ou le responsable du déversement. C'est pour parvenir à ces objectifs de caractérisation fine que de nouveaux outils sont maintenant disponibles. On peut regrouper sous le terme « outils de la criminalistique environnementale » toutes les techniques de caractérisation utilisées en laboratoire. Ces outils peuvent inclure plusieurs méthodes d'analyse innovatrices permettant d'établir l'empreinte moléculaire des hydrocarbures, ainsi qu'une interprétation particulière de la concentration des contaminants présents dans l'environnement.

Chaque technique comporte des avantages qui lui sont propres. Le principal facteur limitant l'utilisation des outils disponibles est le prix des instruments et de l'expertise nécessaire pour leur fonctionnement. Les laboratoires sont généralement équipés d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, qui est l'instrument le plus couramment utilisé pour la caractérisation des hydrocarbures (identification et quantification). Plusieurs analyses peuvent être réalisées sur ce type d'instrument, mais la spécificité peut être grandement améliorée avec des instruments utilisant la spectrométrie de masse en tandem (MS-MS) ou la spectrométrie de masse par haute résolution (HRMS, QTOF). Bien que dispendieux, ces instruments sont très polyvalents et permettent de recueillir un maximum d'information avec peu de préparation de l'échantillon, ce qui représente un gain de temps important. Quant aux spectromètres de masse des ratios isotopiques, ce sont des instruments hautement spécialisés qui servent à une application bien précise, qu'aucune autre technique ne peut remplacer. Idéalement, la combinaison de techniques complémentaires permet d'obtenir les données scientifiques les plus justes. On parlera alors de chimiométrie, qui fait référence à l'approche globale permettant d'intégrer tous les résultats d'analyse utilisés pour mettre en relation toutes les données recueillies, selon l'information recherchée.

Ainsi, des données fiables sur la source précise de pollution, sur l'apport de la contamination historique ou encore sur le potentiel d'atténuation naturelle d'une contamination et le devenir des hydrocarbures en milieu environnemental deviennent de l'information complémentaire appréciable.

Différentes procédures d'analyse et d'interprétation des empreintes moléculaires ont d'ores et déjà été utilisées pour identifier une source de contamination par des hydrocarbures. Ces procédures devraient être analysées dans le détail et permettre de développer une procédure d'analyse de l'empreinte moléculaire des hydrocarbures adaptée aux besoins du Gouvernement du Québec. Il apparaît ainsi indispensable de poursuivre le développement de nouvelles méthodes d'analyses des hydrocarbures pétroliers et de nouvelles procédures d'établissement de leur empreinte moléculaire. Depuis quelques années, le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, du ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), développe de

nouvelles approches analytiques et d'interprétation des résultats pour être en mesure de déterminer une source de contamination par des hydrocarbures pétroliers et certains processus d'altération tels que la biodégradation. Le document intitulé *Étude GENV28 – Développement de méthodes d'analyse complémentaires pour la caractérisation des hydrocarbures pétroliers et le suivi de marqueurs dans les eaux*, produit dans le cadre de l'évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures, est un des résultats des développements en cours qui permettront de répondre aux besoins futurs du Gouvernement et des organismes impliqués lors de déversements d'hydrocarbures.

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Introduction | 1 |
| 2 | Caractéristiques des hydrocarbures pétroliers..... | 2 |
| 2.1 | Composition chimique..... | 2 |
| 2.2 | Propriétés physiques..... | 7 |
| 2.2.1 | La viscosité et le point d'écoulement..... | 7 |
| 2.2.2 | La densité | 7 |
| 2.2.3 | La solubilité | 8 |
| 2.2.4 | Le point d'éclair..... | 8 |
| 2.2.5 | La tension interfaciale | 8 |
| 3 | Devenir des hydrocarbures après un déversement | 10 |
| 3.1 | En eau libre..... | 10 |
| 3.1.1 | Évaporation..... | 12 |
| 3.1.2 | Dissolution | 12 |
| 3.1.3 | Photooxydation | 13 |
| 3.1.4 | Émulsification..... | 13 |
| 3.1.5 | Biodégradation..... | 14 |
| 3.1.6 | Interactions avec les particules en suspension..... | 15 |
| 3.2 | En mer de glace, en conditions subarctiques | 17 |
| 4 | Criminalistique environnementale et hydrocarbures | 20 |
| 4.1 | Outils de criminalistique environnementale | 20 |
| 4.2 | Interprétation des données produites | 28 |
| 4.3 | Détermination de l'altération des hydrocarbures | 31 |
| 5 | Perspectives..... | 35 |
| 6 | Références bibliographiques | 36 |
| | Annexe 1 | |
| | Annexe 2 | |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|------------|--|----|
| Tableau 1. | Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers (Speight, 2014) | 2 |
| Tableau 2. | Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013; Wang et Stout, 2007) | 6 |
| Tableau 3. | Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013)..... | 9 |
| Tableau 4. | Outils de criminalistique environnementale | 21 |
| Tableau 5. | Marqueurs spécifiques aux hydrocarbures pouvant être utilisés comme indice d'altération | 31 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|------------|--|----|
| Figure 1. | Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers (Colombano et collab., 2008)..... | 2 |
| Figure 2. | Structure moléculaire du décane (a), du 2,4-diméthylhexane (b), du cyclohexane (c) et de l'éthylène (d) | 3 |
| Figure 3. | Exemples de la structure moléculaire des asphaltènes à structure condensée (a) et dispersée (d), des résines (b) et des acides naphéniques (c), tirés de Langevin et collab. 2004 | 5 |
| Figure 4. | Échelle temporelle des principaux processus d'altération et de transport des hydrocarbures pétroliers à la suite d'un déversement en milieu aquatique (la largeur de chaque bande indique l'importance du processus) (ITOPF, 2012).. | 10 |
| Figure 5. | Devenir des hydrocarbures pétroliers à la suite d'un déversement en milieu aquatique (http://www.cedre.fr/fr/lutte/lutte-terre/polluant.php)..... | 11 |
| Figure 6. | Schéma simplifié de la formation des agrégats hydrocarbures-MES et devenir dans le milieu aquatique (traduit de USGS, 2015). | 16 |
| Figure 7. | Devenir des hydrocarbures pétroliers en milieu aquatique en présence d'un couvert de glace (Potter et collab., 2012)..... | 18 |
| Figure 8. | Degré d'alkylation comparativement à l'abondance relative de chacun des groupes d'isomères (Le « C » représente le nombre de carbones supplémentaires greffés à la structure de la molécule.) | 25 |
| Figure 9. | Origine du phytane et du pristane, principaux isoprénoïdes acycliques présents dans les hydrocarbures pétroliers (d'après Didyk et collab., 1978) | 26 |
| Figure 10. | Structure moléculaire de base d'un hopane (source : Sigma-Aldrich) | 26 |
| Figure 11. | Schéma décisionnel d'analyse et d'interprétation des données proposé par Daling et Faksness (2002) pour la détermination des hydrocarbures pétroliers | 29 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|--------|--|
| API : | <i>American Petroleum Institute</i> |
| BTEX : | Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes |
| CCME : | Conseil canadien des ministres de l'environnement |
| EC : | Environnement Canada |
| HAM : | Hydrocarbures aromatiques monocycliques |
| HAP : | Hydrocarbures aromatiques polycycliques |
| HPT : | Hydrocarbures pétroliers totaux |
| IPC : | Indice préférentiel de carbone |
| MD : | Méthyl dibenzothiophène |
| MO : | Matière organique |
| MP : | Méthylpyrène |
| MTBE : | Méthyl tert-butyl éther |
| SPM : | <i>Suspended Particules Matters</i> (particules en suspension) |
| UCM : | <i>Unresolved complex mixture</i> (mélanges complexes non résolus) |
| UV : | Ultra-violet |

1 INTRODUCTION

Les hydrocarbures sont composés principalement d'alcane saturés non cycliques et cycliques, de composés aromatiques monocycliques (BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de certains composés polaires (résines et asphaltènes) et de métaux. Leur proportion varie selon l'origine de l'hydrocarbure et le raffinage des pétroles bruts.

Lorsque des hydrocarbures sont déversés dans l'environnement, leur devenir dans le milieu va dépendre de leurs caractéristiques physicochimiques et des différents processus de transport et d'altération liés aux conditions environnementales dans le milieu récepteur (p. ex., température, vagues, vents). Ces processus génèrent des changements des propriétés physicochimiques des hydrocarbures qui ont lieu plus ou moins rapidement après le déversement.

La caractérisation des hydrocarbures dans les échantillons environnementaux peut s'effectuer par diverses analyses chimiques. La sélection des analyses à réaliser dépend des hydrocarbures déversés, de la matrice environnementale dans laquelle a eu lieu le déversement et des besoins recherchés. La caractérisation chimique exhaustive des hydrocarbures est devenue un outil d'aide précieux pour gérer un déversement d'hydrocarbures dans l'espace et dans le temps, pour déterminer un indice de dégradation ou, encore, pour certifier l'origine d'une source de contamination. En effet, plus on obtient d'informations sur la composition moléculaire des produits, mieux on peut prédire leurs comportements et leurs impacts sur l'environnement et confirmer la source ou le responsable du déversement. C'est pour parvenir à ces objectifs de caractérisation fine que de nouveaux outils analytiques sont maintenant disponibles. On peut regrouper sous le terme « outils de criminalistique environnementale » toutes les techniques de caractérisation utilisées en laboratoire. Ces outils peuvent inclure plusieurs méthodes d'analyse innovatrices, ainsi que des modalités d'interprétation particulières de la concentration des contaminants présents dans l'environnement.

Ce document présente les résultats des études GENV22, intitulée « État des connaissances sur le comportement et l'altération des hydrocarbures pétroliers en milieux aquatiques (eaux douce et salée), notamment en période de glace », et GENV23, intitulée « Établissement des outils de criminalistique environnementale applicables à l'industrie pétrolière et gazière ». Les notions présentées dans l'étude GENV22 étant nécessaires à la compréhension du rapport de l'étude GENV23, les bilans de connaissance de ces deux études sont présentés dans le même document. La section 2 du présent document décrit de façon sommaire la composition chimique, les propriétés physicochimiques et le comportement des hydrocarbures pétroliers. La section 3 porte sur le devenir des hydrocarbures pétroliers à la suite d'un déversement dans un milieu aquatique, en eau libre et avec un couvert de glace. La section 4 décrit les outils de criminalistique environnementale qui permettent de déterminer une source de contamination par des hydrocarbures pétroliers et d'établir le degré d'altération de ces hydrocarbures.

2 CARACTÉRISTIQUES DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS

2.1 Composition chimique

Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcane non cycliques (ou paraffines), des cycloalcanes (ou naphènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques (Figure 1). D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux et des composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltènes. La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans le Tableau 1.

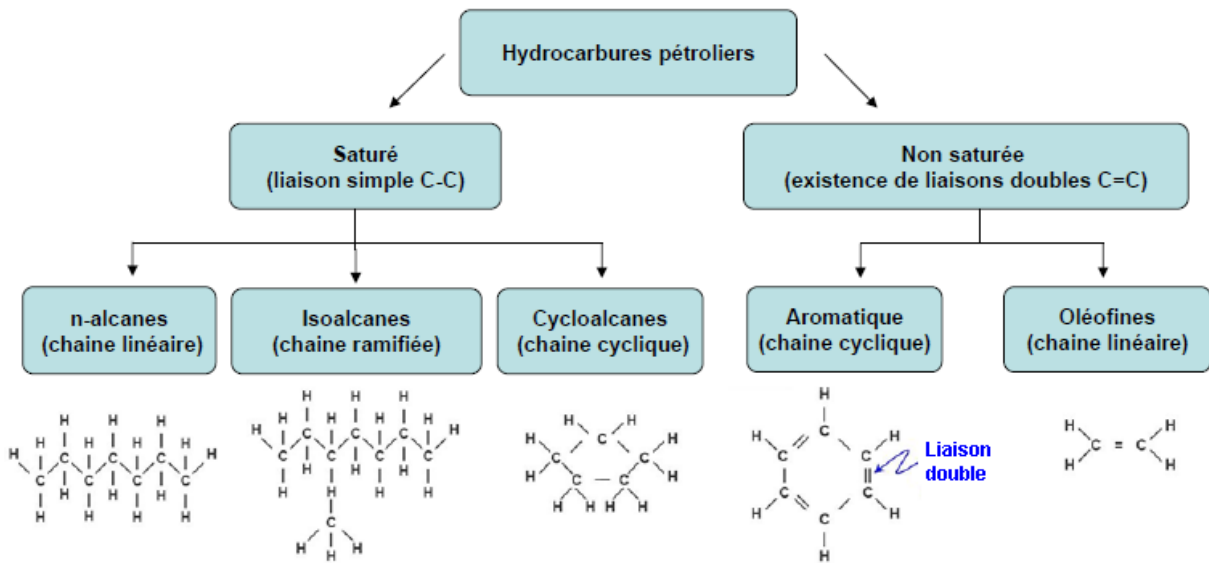


Figure 1. Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers (Colombano et collab., 2008)

Tableau 1. Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers (Speight, 2014)

| Éléments | Pourcentage |
|------------------|--------------|
| Carbone | 83 à 87 % |
| Hydrogène | 10 à 14 % |
| Azote | 0,1 à 2 % |
| Oxygène | 0,05 à 6,0 % |
| Soufre | 0,05 à 6,0 % |
| Métaux | < 0,1 % |

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés qui sont répartis en deux groupes : les alcanes non cycliques, qui correspondent aux alcanes linéaires ou ramifiés, et les alcanes cycliques ou cycloalcanes, également connus sous le nom de naphènes (Figure 1). Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'au moins une double liaison covalente

entre deux atomes de carbone (Figure 1). Les alcènes non cycliques n'ayant qu'une double liaison possèdent une formule brute de la forme C_nH_{2n} , où « n » est un entier naturel supérieur ou égal à 2. L'alcène le plus simple est l'éthylène. Les alcanes et les alcènes non cycliques constituent les hydrocarbures non aromatiques, qui sont également désignés sous le terme hydrocarbures aliphatiques.

La Figure 2 présente des exemples de la structure moléculaire des alcanes non cycliques (le décane, un alcane linéaire, et le 2,4-diméthylhexane, un alcane ramifié), d'un cycloalcane (le cyclohexane) et de l'alcène le plus simple, l'éthylène.

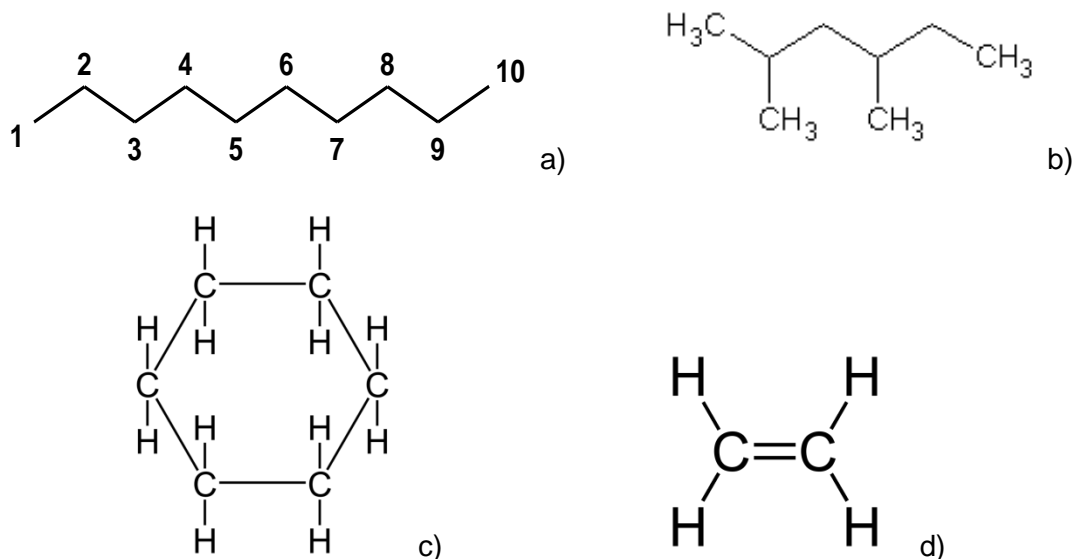


Figure 2. Structure moléculaire du décane (a), du 2,4-diméthylhexane (b), du cyclohexane (c) et de l'éthylène (d)

Les hydrocarbures aromatiques sont répartis en deux familles d'hydrocarbures insaturés : les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), tels que les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le fluorène et le benzo(a)pyrène sont des exemples d'HAP. Les HAP sont reconnus comme étant toxiques pour les organismes aquatiques et plusieurs pays ont établi des critères de qualité des sédiments pour ces derniers (Persaud et collab., 1993; Swartz, 1999; USEPA, 2003). Le Québec dispose également de critères de qualité pour les sédiments, et ce, pour 13 molécules d'HAP (EC et MDDEP, 2007).

Les résines sont les composés polaires les plus petits et constituent un groupe hétérogène de composés aromatiques qui comprend les acides naphthéniques, les cétones, les quinones et les phénols. Leur caractéristique principale est leur polarité élevée, qui les rend solubles dans l'eau, ce qui est à l'origine de leur biodisponibilité et de leur toxicité vis-à-vis des organismes en cas de déversement d'hydrocarbures en milieu aquatique (Melbye et collab., 2009; Neff et collab., 2000). Par ailleurs, les résines peuvent également contenir des produits issus de l'altération des hydrocarbures pétroliers, comme des composés polycycliques oxydés dont les

concentrations sont souvent plus importantes dans des hydrocarbures altérés que dans des hydrocarbures frais (Ehrhardt et Douabul, 1989). Ces produits ont démontré un niveau de toxicité élevé et une certaine persistance dans les milieux aquatiques (Hinga et Pilson, 1987). Un exemple de la structure moléculaire des résines est présenté à la Figure 3b.

Les asphaltènes sont définis selon leur solubilité, à savoir que c'est une classe d'hydrocarbures qui précipitent à la suite de l'addition, dans le pétrole brut, d'un excès de *n*-alcanes tels que le *n*-pentane ou le *n*-heptane et sont solubles dans les solvants aromatiques tels que le toluène ou le benzène. Cette définition opérationnelle est utilisée en raison du fait que les asphaltènes contiennent entre 10^5 et 10^6 molécules de différentes formes et tailles, et que, par conséquent, il n'est pas possible de décrire simplement leur structure chimique. Les asphaltènes sont ainsi constitués de plusieurs centaines de composés qui ont des solubilités similaires, mais qui peuvent avoir des structures, tailles et formes différentes (Tharanivasan, 2012). Des exemples de la structure moléculaire des asphaltènes sont présentés à la Figure 3a et la Figure 3d. Ce sont des hydrocarbures aromatiques polynucléaires qui contiennent, en plus des chaînes *n*-alcanes, des alcanes cycliques et des hétéroatomes, tels que le soufre, l'azote et l'oxygène, et des traces de métaux (vanadium, nickel, fer). Ils représentent la fraction des hydrocarbures la plus stable et jouent un rôle important dans la stabilisation de l'émulsion des hydrocarbures (McLean et Kilpatrick, 1997).

Le soufre est principalement retrouvé dans les hydrocarbures pétroliers sous forme de composés organiques soufrés. Ces derniers peuvent être acides, tels que les thiols et les mercaptans, ou non acides, comme les thiophènes, les sulfures et les disulfures (Jukic, 2013). De façon générale, ils sont associés aux résines et aux asphaltènes, en particulier dans les hydrocarbures lourds tels que les bitumes (Dettman et collab., 2010). Il en va de même pour l'azote. Les composés azotés organiques se retrouvent dans les pétroles bruts sous une forme simple hétérocyclique, comme la pyridine (C_5H_5N) et le pyrrole (C_4H_5N), ou dans une structure plus complexe comme les porphyrines (Speight, 2014). Ces molécules correspondent aux produits de dégradation de la chlorophylle, le pigment photosynthétique des plantes, et des hèmes, qui sont des cofacteurs servant à accueillir un gaz diatomique, tel que l'oxygène, au centre d'une porphyrine (Speight, 2014).

Les composés oxygénés présentent des structures chimiques plus complexes que les composés soufrés. Un grand nombre de ces composés sont faiblement acides. Il s'agit principalement des acides naphthéniques, une famille complexe d'acides carboxyliques saturés, acycliques ou cycliques (Figure 3). La formule générale des acides naphthéniques est $C_nH_{2n+z}O_2$, où « *n* » est le nombre d'atomes de carbone et où « *z* » réfère à la déficience en hydrogène due aux cycles ou aux doubles liaisons (Grewer et collab., 2010).

Enfin, plusieurs ions et métaux sont présents dans certains hydrocarbures pétroliers, notamment le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le vanadium et le nickel. Ils sont présents sous forme de sels inorganiques, tels que les chlorures de sodium et de magnésium, ou sous forme de composés organométalliques, tels que des complexes métal-porphyrines contenant du nickel ou du vanadium (Radovic et collab., 2012). La concentration de ces complexes est élevée dans les hydrocarbures lourds et faible dans les hydrocarbures

légers (Wang et Stout, 2007). Ces complexes organométalliques peuvent jouer un rôle dans l'émulsification des hydrocarbures.

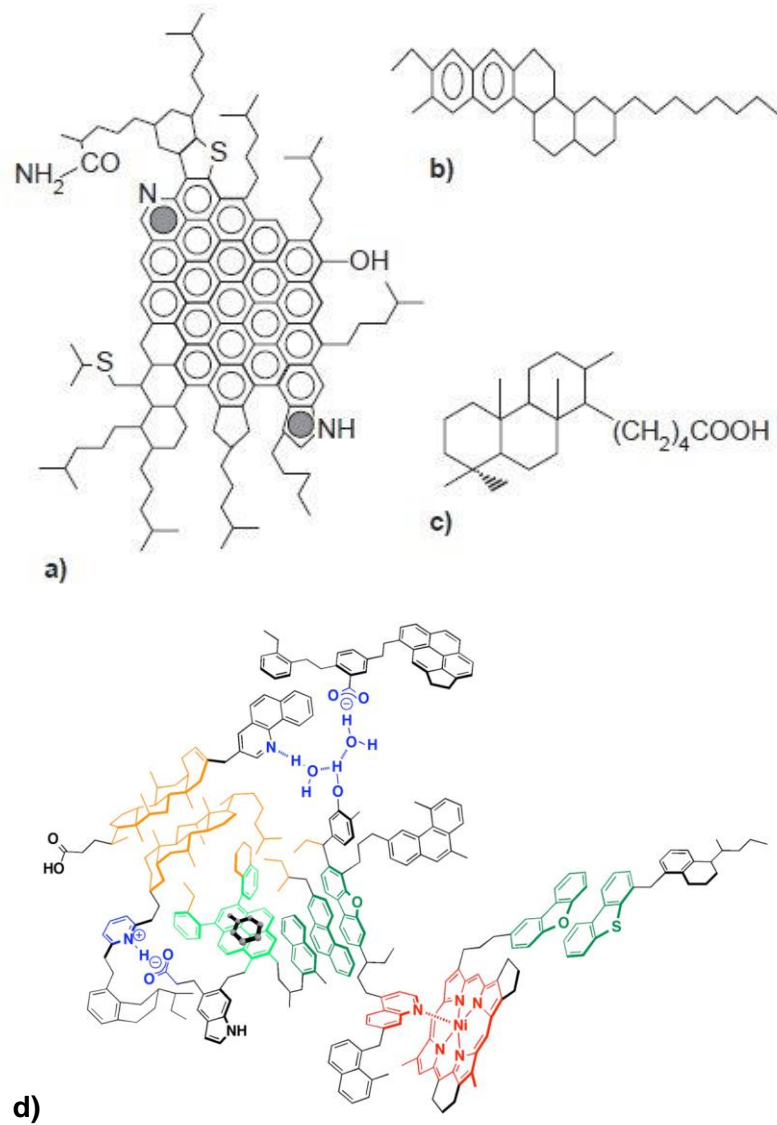


Figure 3. Exemples de la structure moléculaire des asphaltènes à structure condensée (a) et dispersée (d), des résines (b) et des acides naphthéniques (c), tirés de Langevin et collab. 2004

Le tableau 2 présente les compositions chimiques des principaux hydrocarbures pétroliers.

Tableau 2. Composition chimique des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013; Wang et Stout, 2007)

| Groupe | Composés | Unité | Essence | Diesel | Pétrole brut | | Mazout intermédiaire | Mazout lourd n°6 |
|-------------------|-----------------------|-------|---------|-----------|--------------|------------|----------------------|------------------|
| | | | | | Léger | Lourd | | |
| Alcanes | Totaux | % | 50 - 60 | 65 - 95 | 55 - 90 | 25 - 80 | 25 - 35 | 20 - 30 |
| | Alcanes non cycliques | | 45 - 55 | 35 - 45 | 40 - 85 | 20 - 60 | 10 - 25 | 10 - 20 |
| | Cycloalcanes | | 5 | 25 - 50 | 5 - 35 | 0 - 10 | 0 - 5 | 0 - 5 |
| Alcènes | 5 - 10 | | 0 - 10 | - | - | - | - | |
| Aromatiques | Totaux | | 25 - 40 | 5 - 25 | 10 - 35 | 15 - 40 | 40 - 60 | 30 - 50 |
| | BTEX | | 15 - 25 | 0,5 - 2,0 | 0,1 - 2,5 | 0,01 - 2,0 | 0,05 - 1,0 | 0,00 - 1,0 |
| | HAP | | - | 0-5 | 10 - 35 | 15 - 40 | 30 - 50 | 30 - 50 |
| Composés polaires | Totaux | | - | 0-2 | 1 - 15 | 5 - 40 | 15 - 25 | 10 - 30 |
| | Résines | | - | 0-2 | 0 - 10 | 2 - 25 | 10 - 15 | 10 - 20 |
| | Asphaltènes | | - | - | 0 - 10 | 0 - 20 | 5 - 10 | 5 - 20 |
| Métaux | | ppm | - | - | 30 - 250 | 100 - 500 | 100 - 1 000 | 100 - 2 000 |
| Soufre | | % | 0,02 | 0,1 - 0,5 | 0 - 2 | 0 - 5 | 0,5 - 2 | 2 - 4 |

2.2 Propriétés physiques

Plusieurs propriétés physiques permettent de caractériser et de distinguer les hydrocarbures pétroliers en plus de prédire leur comportement dans l'environnement. Le Tableau 3 présente les valeurs des propriétés physiques les plus couramment utilisées pour caractériser les hydrocarbures pétroliers. Ces propriétés sont décrites de façon sommaire dans les sections suivantes.

2.2.1 La viscosité et le point d'écoulement

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle influence ainsi la propagation d'une nappe d'hydrocarbures à la surface de l'eau. Des hydrocarbures pétroliers ayant une faible viscosité sont très fluides et se propagent rapidement, rendant leur confinement difficile. Notons que la viscosité est influencée par la température. En effet, plus la température est faible, plus la viscosité est élevée. Enfin, la viscosité influence les processus d'évaporation et d'émulsification des hydrocarbures (Fingas, 2011).

La viscosité des hydrocarbures est essentiellement déterminée par la proportion de composés légers et lourds qu'il contient. Plus le pourcentage de composés légers est élevé, plus le pourcentage d'asphaltènes est faible et plus la viscosité est faible. C'est le cas des pétroles légers tels que l'essence et le diesel, qui ont des viscosités de 0,5 et 2,0 mPa.s⁻¹ respectivement, à 15°C (Tableau 3).

Le point d'écoulement est la température à laquelle un produit commence à s'écouler. Dans le cas des hydrocarbures, le produit devient semi-solide et ne coule plus en dessous de cette température. En effet, plus la température baisse, plus les alcanes non cycliques (paraffines) présentent dans l'hydrocarbure forment des structures cristallines qui compromettent l'écoulement (ITOPF, 2012). Cette propriété est fortement liée à la viscosité. Ainsi, plus le contenu en alcanes non cycliques (paraffines) est faible, comme dans le cas des mazouts intermédiaires et lourds, plus les hydrocarbures seront caractérisés par un point d'écoulement élevé, tel qu'il est indiqué dans le Tableau 3.

2.2.2 La densité

La densité des hydrocarbures correspond à la masse par unité de volume. Cette propriété est utilisée par l'industrie pétrolière pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. Elle est aussi importante pour indiquer la flottabilité des hydrocarbures dans l'eau en cas de déversement. La plupart des hydrocarbures ont des densités comprises entre 0,7 et 0,99 g/ml à 15 °C (Tableau 3), et, par conséquent, flottent sur l'eau. Toutefois, la densité tend à diminuer lors des processus d'altération des hydrocarbures, en particulier le processus d'évaporation des fractions plus légères, les changements de température ou l'interaction avec des particules (Radovic et collab., 2012). Ainsi, lorsque la densité des hydrocarbures devient supérieure à celles de l'eau douce (1,0 g/cm³) ou marine (1,03 g/cm³), les hydrocarbures coulent.

L'échelle des masses volumiques de l'*American Petroleum Institute* (API) est couramment utilisée pour décrire la densité des hydrocarbures pétroliers, qui est alors exprimée en degré API. L'équation suivante permet de déterminer le degré API d'un pétrole brut ou raffiné : $API^\circ = (141,5/densité) - 131,5$. Ainsi, les hydrocarbures ayant une densité API supérieure à 10° seront moins denses que l'eau et auront tendance à flotter, alors que les hydrocarbures ayant une densité API inférieure à 10° seront plus denses que l'eau et auront tendance à couler (Tableau 3). On parle généralement de pétrole brut lourd pour les hydrocarbures dont la densité API est inférieure à 20°, de pétrole brut moyen pour les hydrocarbures dont la densité API est située entre 20° et 30° et de pétrole brut léger pour les hydrocarbures dont la densité API est supérieure à 30°. Notons que ces bornes varient selon les pays.

2.2.3 La solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance à se dissoudre dans la colonne d'eau. Cette propriété est importante chez les hydrocarbures, car certains, une fois solubilisés, peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques (Fingas, 2013), même à très faibles concentrations. Les hydrocarbures pétroliers les plus solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers tels que le benzène. D'ailleurs, plus la proportion d'hydrocarbures légers sera importante, plus la solubilité du produit pétrolier dans l'eau sera significative. C'est ce qui explique les différences de solubilité entre les différents hydrocarbures pétroliers présentés dans le Tableau 3.

2.2.4 Le point d'éclair

Le point d'éclair, ou point d'inflammabilité, est la température à partir de laquelle un produit dégage suffisamment de vapeur pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Beaucoup d'hydrocarbures fraîchement déversés peuvent facilement s'enflammer tant que les composés volatils ne se sont pas évaporés et dispersés dans l'atmosphère (Fingas, 2013). Selon le règlement sur les matières dangereuses du Québec, un liquide est considéré comme inflammable si le point d'éclair est inférieur à 61 °C. C'est le cas de l'essence, du diesel et de la majorité des pétroles bruts (Tableau 3).

2.2.5 La tension interfaciale

La tension interfaciale correspond à la force d'attraction ou de répulsion qui s'exerce à l'interface entre les hydrocarbures et l'eau. C'est une donnée qui doit être considérée avec la viscosité pour évaluer la rapidité de la propagation des hydrocarbures sur l'eau. Plus la tension interfaciale est faible, plus les hydrocarbures se répandront facilement sur l'eau (Fingas, 2013). Cette donnée est présentée pour quelques hydrocarbures pétroliers dans le Tableau 3. Notons que la tension interfaciale a tendance à diminuer lorsque la température augmente.

Tableau 3. Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers (Fingas, 2013)

| Propriété | Unité | Essence | Diesel | Pétrole brut | | Mazout intermédiaire | Mazout lourd n°6 |
|------------------------------|--------------------|---------|-----------|--------------|-------------|----------------------|------------------|
| | | | | Léger | Lourd | | |
| Viscosité | mPa.s * (15 °C) | 0,5 | 2,0 | 5 à 50 | 50 à 50 000 | 1 000 à 15 000 | 10 000 à 50 000 |
| Point d'écoulement | °C | - | -35 à -10 | -40 à 30 | -40 à 30 | -10 à 10 | 5 à 20 |
| Densité | g/ml (15 °C) | 0,72 | 0,84 | 0,78 à 0,88 | 0,88 à 1,00 | 0,94 à 0,99 | 0,96 à 1,04 |
| Densité API | degré API | 65 | 35 | 30 à 50 | 10 à 30 | 10 à 20 | 5 à 15 |
| Solubilité dans l'eau | mg/l | 200 | 40 | 10 à 50 | 5 à 30 | 10 à 30 | 1 à 5 |
| Point d'éclair | °C | -35 | 45 | -30 à 30 | -30 à 60 | 80 à 100 | > 100 |
| Tension interfaciale | mN/m † (15 °C) | 27 | 27 | 10 à 30 | 15 à 30 | 25 à 30 | 25 à 35 |

* La viscosité se mesure en milli pascal/seconde (mPa.s).

† La tension interfaciale se mesure en milli newtons/mètre (mN/m).

3 DEVENIR DES HYDROCARBURES APRÈS UN DÉVERSEMENT

3.1 En eau libre

À la suite d'un déversement dans un milieu aquatique, sous l'influence de processus de transports horizontaux et verticaux, les hydrocarbures vont se propager dans le milieu. Ils seront également soumis à différents processus d'altération physique, chimique et biologique qui vont modifier leur composition chimique et leurs propriétés physiques ainsi que leur devenir dans le milieu. Il s'agit des processus d'évaporation, d'émulsification, de dispersion naturelle, de dissolution, de photooxydation, de sédimentation, d'interaction avec des particules fines et de biodégradation (Fingas, 2013). La plupart de ces processus ont lieu de façon simultanée et débutent dès le début du déversement, comme l'illustre la Figure 4. L'importance de chaque processus va dépendre de la composition chimique et des propriétés physiques des hydrocarbures, ainsi que des conditions environnementales dans le milieu impacté (p. ex., température, vent, courant).

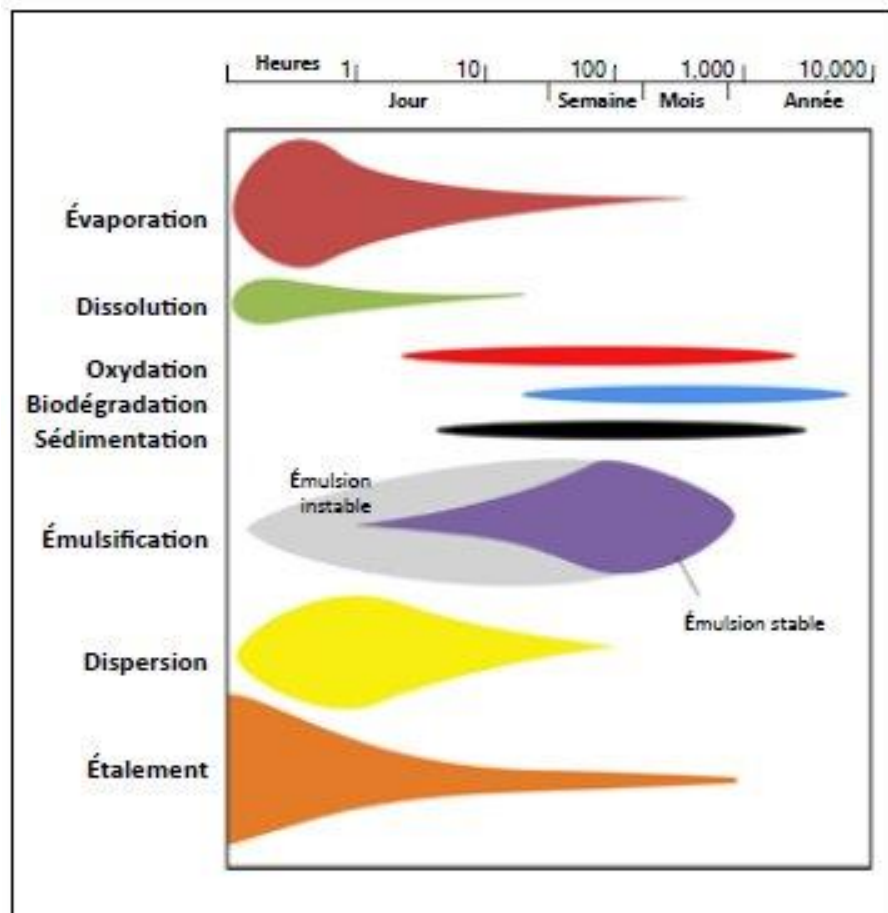


Figure 4. Échelle temporelle des principaux processus d'altération et de transport des hydrocarbures pétroliers à la suite d'un déversement en milieu aquatique (la largeur de chaque bande indique l'importance du processus) (ITOPF, 2012)

En eau libre, les hydrocarbures commencent à s'étaler à la surface de l'eau dès qu'ils sont déversés (Figure 5). La vitesse à laquelle se produit l'étalement dépend de la viscosité des hydrocarbures (section 2.2.1), du volume déversé et des conditions du milieu (p. ex., température, vagues, courants). Les caractéristiques de la nappe ainsi formée vont évoluer au cours de l'étalement dépendamment de son épaisseur et de sa fragmentation. À titre d'exemple, les hydrocarbures liquides ont tendance à s'étaler rapidement sous forme de nappe fine et continue, tandis que les hydrocarbures semi-solides ou très visqueux se fragmentent en plaques qui peuvent atteindre une épaisseur de plusieurs centimètres (ITOPF, 2012).

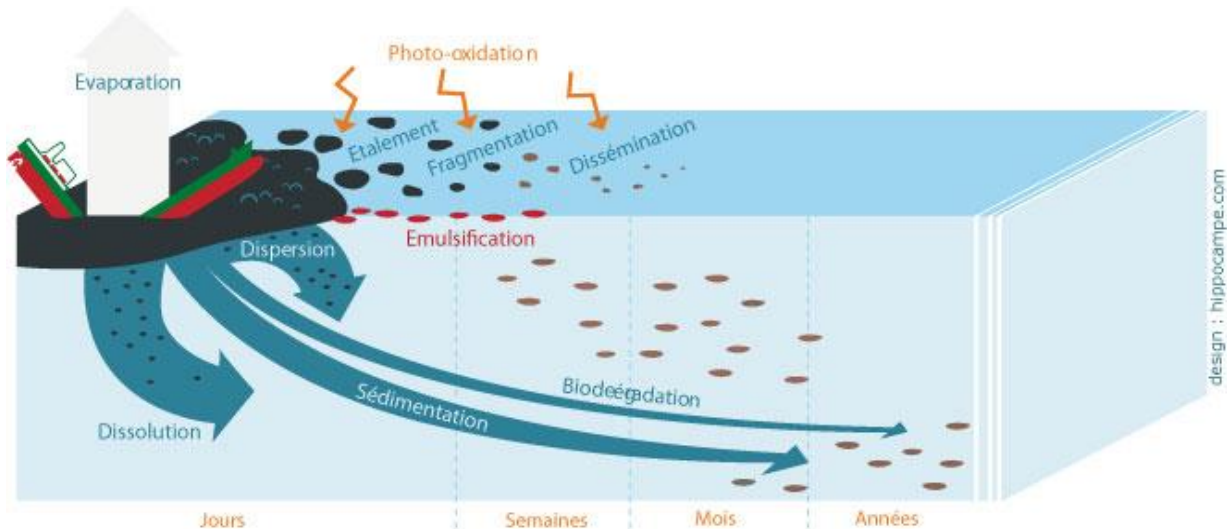


Figure 5. Devenir des hydrocarbures pétroliers à la suite d'un déversement en milieu aquatique (<http://www.cedre.fr/fr/lutte/lutte-terre/polluant.php>)

L'altération des hydrocarbures (CEDRE, 2005; Fingas, 2013), connue également sous le terme de vieillissement, commence immédiatement après le déversement des hydrocarbures dans l'environnement par le processus d'évaporation des composés les plus volatils, de dissolution des composés solubles dans l'eau (p. ex., les composés aromatiques de faibles poids moléculaires, certains composés polaires) et de photooxydation sous l'action des rayons du soleil.

Sous l'action des vagues et du courant, les hydrocarbures se fractionnent en gouttelettes. Les plus fines gouttelettes (moins de 20 μm) sont maintenues en suspension dans la colonne d'eau par l'énergie des vagues et des courants présente dans le milieu. Il s'agit de la dispersion naturelle. Les plus grosses gouttelettes (plus de 100 μm) ont tendance à remonter à la surface de l'eau et à reformer une nappe par fusion avec d'autres gouttelettes. C'est un processus appelé coalescence. La dispersion naturelle dépend des propriétés des hydrocarbures déversés et de l'énergie de l'eau (p. ex., courants, marées). Les mazouts lourds ou les pétroles bruts lourds ne se disperseront pas naturellement, alors que les hydrocarbures légers comme le diesel se disperseront naturellement si leur contenu en composés saturés est important et que leur contenu en asphaltènes et en résines est faible. Par ailleurs, l'énergie des vagues est nécessaire pour disperser les hydrocarbures (Fingas, 2011).

Sous forme de grosses gouttelettes, les hydrocarbures sont instables. En conséquence, en présence d'énergie (courant, vagues), l'eau aura tendance à pénétrer progressivement dans le produit pétrolier pour former l'émulsion inverse ou « mousse au chocolat ». Ce mélange eau/hydrocarbures évolue au fil du temps : l'eau est expulsée de l'émulsion inverse et des particules en suspension peuvent adhérer aux hydrocarbures. Ceci a pour conséquence d'augmenter la densité des hydrocarbures, ce qui peut conduire à leur sédimentation.

Les processus d'altération peuvent conduire à la formation d'agglomérats d'hydrocarbures lourds, de formes irrégulières et dont la taille varie de moins d'un millimètre à plusieurs dizaines de centimètres. Ces agglomérats sont souvent appelés galettes ou boulettes de pétrole. Si les galettes de pétrole ont une densité inférieure à celle de l'eau de mer, elles flottent. Elles sont généralement déposées par les vagues sur le littoral.

Finalement, dans la colonne d'eau et dans les sédiments, les hydrocarbures pétroliers sont progressivement biodégradés par des microorganismes du milieu.

Les principaux processus d'altération des hydrocarbures, en eau libre, sont décrits dans les sections suivantes.

3.1.1 Évaporation

L'évaporation est un processus qui débute immédiatement après un déversement d'hydrocarbures et peut se poursuivre pendant quelques jours (Figure 4). Elle correspond au transfert des composés volatils plus légers, comme les aliphatiques, les BTEX et les HAP de faible masse moléculaire, vers l'atmosphère (Neff et collab., 2000). Cette perte des composés volatils entraîne la modification de certaines propriétés physiques des hydrocarbures, telles que la densité et la viscosité. Les principaux facteurs qui influent sur le processus d'évaporation sont la volatilité des composés présents et les conditions atmosphériques, telles que la température du milieu, la présence de vent ou de soleil.

De façon générale, lors de déversements d'hydrocarbures pétroliers, l'évaporation est le processus qui induit la plus grande perte de masse pour les hydrocarbures légers. Ainsi, quelques jours après un déversement, les pétroles bruts légers peuvent perdre jusqu'à 75 % de leur volume initial et les bruts moyens, jusqu'à 40 %. En revanche, les hydrocarbures lourds ne perdent pas plus de 10 % de leur volume dans les premiers jours suivant un déversement (Fingas, 2013).

3.1.2 Dissolution

La dissolution se produit rapidement après le déversement et affecte principalement les composés aromatiques polaires et de faible poids moléculaire (Prince et collab., 2003), c'est-à-dire essentiellement les composés inférieurs à C₁₅ (Mansuy et collab., 1997). Lors des expériences réalisées par Lafargue et Le Thiez (1996), il a été observé que pour des composés ayant le même nombre de carbones, les composés se dissolvent dans l'ordre suivant : les composés aromatiques, suivis des alcanes non cycliques et, finalement, des cycloalcanes. Généralement, la solubilité des cycloalcanes est supérieure à celle des alcanes non cycliques,

mais la présence de solvants dans les produits pétroliers peut expliquer cette inversion de dissolution des composés observée lors de cette expérience. Notons que de nombreux composés insolubles sont transformés en composés plus solubles dans les étapes ultérieures de l'altération.

Plusieurs facteurs environnementaux influent sur ce processus d'altération des hydrocarbures. Ainsi, la dissolution prend plus de temps pour atteindre l'équilibre lorsque les températures sont plus basses (Faksness et collab., 2008). La vitesse de dissolution des hydrocarbures peut être également influencée par l'étalement de la nappe, l'épaisseur de la couche d'hydrocarbures et le degré de dispersion de la nappe (ITOPF, 2012).

Bien que ce ne soit pas un processus dominant au cours de l'altération, la dissolution est importante puisque certains des composés solubles sont particulièrement toxiques pour les organismes aquatiques ou peuvent être facilement dégradés (Wang et collab., 1998).

3.1.3 Photooxydation

La photooxydation, ou oxydation photochimique, est un processus d'altération des hydrocarbures qui est modulé par différents facteurs, notamment le spectre et l'intensité lumineuse du rayonnement solaire, la composition chimique des hydrocarbures déversés et la teneur en particules en suspension dans la colonne d'eau (Prince et collab., 2003). Sous l'action du rayonnement solaire, essentiellement les rayons UV, certains composés peuvent être oxydés. Les composés produits sont alors plus solubles que les composés initiaux et peuvent être plus toxiques. Les composés saturés ne sont pas affectés, mais la majorité des composés aromatiques sont convertis en résines ou en molécules polaires (Prince et collab., 2003). Par ailleurs, plus les composés aromatiques sont alkylés, plus ils sont sujets à la photooxydation (Garrett et collab., 1998).

D'après Fingas (2013), pour la plupart des hydrocarbures, le processus de photooxydation a peu d'influence sur leur devenir ou l'évolution de leur masse à la suite d'un déversement.

3.1.4 Émulsification

L'émulsification est un processus d'incorporation de gouttelettes d'eau dans les hydrocarbures pétroliers. Ceci augmente le volume du produit déversé et modifie certaines propriétés physiques des hydrocarbures, telles que la densité et la viscosité. Pour que le produit obtenu soit appelé « émulsion », il doit avoir une certaine stabilité (Fingas, 2013). Cette émulsion stable eau-dans-pétrole est nommée « mousse au chocolat ».

La formation d'émulsions eau-dans-pétrole stables a été le sujet de nombreuses recherches au cours des dernières années. Le processus est déclenché par l'énergie présente dans la colonne d'eau qui force l'entrée de gouttelettes d'eau dans le produit déversé. Puis, les résines et les asphaltènes présents interagissent avec ces gouttelettes d'eau pour les stabiliser (Kilpatrick et Spiecker, 2001). Plusieurs études ont noté qu'il y avait des différences dans la stabilité des émulsions dépendamment des fractions d'asphaltènes présentes dans les hydrocarbures (Fingas et Fieldhouse, 2009). Certains chercheurs ont noté que plus le ratio

asphaltènes/résines est important, plus les émulsions sont stables (Sztukowski et Yarranton, 2005; Xia et collab., 2004). D'après Fingas et Fieldhouse (2012), la teneur en résines devrait dépasser légèrement la teneur en asphaltènes pour que l'émulsion soit stable. Notons que la formation d'agrégats hydrocarbures-particules en suspension (section 3.1.6) permet également de stabiliser les gouttelettes d'hydrocarbures (Ajijolaiya et collab., 2006). Cependant, même en l'absence d'autres composés synergiques, les asphaltènes sont capables de former des films élastiques, rigides, qui sont les principaux agents de stabilisation d'émulsions eau-dans-pétrole (Spiecker et collab., 2003). Les conformations exactes par lesquelles les asphaltènes s'organisent à l'interface hydrocarbures-eau et les interactions intermoléculaires correspondantes font encore l'objet de recherches.

Les émulsions instables sont caractérisées par le fait que les hydrocarbures ne retiennent pas de grandes quantités d'eau (Fingas et Fieldhouse, 2012). C'est le cas des hydrocarbures combustibles légers, tels que le diesel, et les hydrocarbures très lourds. De même, les hydrocarbures ayant une viscosité élevée sont trop visqueux pour permettre la pénétration de gouttelettes d'eau. Les émulsions instables sont des liquides visqueux noirs ayant une teneur moyenne en eau de 46 % le premier jour de la formation de l'émulsion, qui devient inférieure à 28 % une semaine plus tard. Leur viscosité est en moyenne multipliée par 2 au cours de la première journée de la formation et ce facteur est le même une semaine plus tard. Les hydrocarbures qui sont sujets à ce type d'émulsions présentent, en moyenne, une densité de 0,95 g/ml, une viscosité de 52 000 mPa.s, une teneur en résines de 17 %, une teneur en asphaltènes de 12 % et un ratio asphaltènes/résines de 0,7 (Fingas et Fieldhouse, 2012).

Les émulsions mésostables sont des liquides visqueux brun-rougeâtre ayant une teneur moyenne en eau de 66 % le jour de la formation de l'émulsion et inférieure à 30 % une semaine plus tard. L'émulsion mésostable se brise généralement en une semaine. La viscosité est en moyenne multipliée par 7 au cours de la journée de la formation et par 5 une semaine plus tard. Les hydrocarbures qui sont sujets à ce type d'émulsions présentent, en moyenne, une densité de 0,92 g/ml, une viscosité de 1 500 mPa.s, une teneur en résines de 13 %, une teneur en asphaltènes de 6 % et un ratio asphaltènes/résines de 0,5 (Fingas et Fieldhouse, 2012).

Les émulsions stables sont des matériaux semi-solides brun-rougeâtre caractérisés par une teneur en eau moyenne de 76 % à partir du premier jour de la formation de l'émulsion. Cette forme d'émulsion reste stable pendant au moins quatre semaines dans des conditions de laboratoire (Fingas et Fieldhouse, 2012). La viscosité est en moyenne multipliée par 400 au cours de la journée de la formation et par 850 une semaine plus tard. Les hydrocarbures qui sont sujets à ce type d'émulsions présentent, en moyenne, une densité de 0,92 g/ml, une viscosité de 2 900 mPa.s, une teneur en résines de 14 %, une teneur en asphaltènes de 9 % et un ratio asphaltènes/résines de 0,6 (Fingas et Fieldhouse, 2012).

3.1.5 Biodégradation

Selon leur accessibilité, les hydrocarbures peuvent être biodégradés par les microorganismes (bactéries et champignons) dans la colonne d'eau ou les sédiments. Les hydrocarbures sont alors utilisés par les microorganismes comme source de carbone pour produire de l'énergie.

La biodégradation microbienne complète des hydrocarbures produit du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau ainsi que de petits alcanes et des hydrocarbures cycliques. Ces biodégradations peuvent survenir en conditions aérobies ou en conditions anaérobies, par utilisation des sulfures ou du méthane (Caldwell et collab., 1998; Heider et collab., 1998; Spormann et Widdel, 2000). Toutefois, en conditions anaérobies, la biodégradation des hydrocarbures apparaît plus lente. Atlas et Bartha (1992) rapportent des taux de dégradation estimés compris entre 0,001 et 60 g/m³ par jour. Notons que les hydrocarbures complexes, tels que les alcanes ramifiés et les composés polycycliques (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques), nécessitent de multiples voies métaboliques pour être dégradés, ce qui est le plus souvent réalisé par un consortium de microorganismes (NRC, 2003; Sugiura et collab., 1997).

Plus les structures moléculaires des hydrocarbures sont complexes, plus le taux de biodégradation diminue. Les alcanes sont les hydrocarbures les plus facilement biodégradés, en particulier ceux qui ont un petit nombre d'atomes de carbone, soit de 12 à 20 (Fingas, 2011). Les composés aromatiques se dégradent à une vitesse beaucoup plus lente que les alcanes, la vitesse de dégradation diminuant avec l'augmentation de la taille des molécules et la présence de groupements alkyles (Prince et collab., 2003). Les alcanes ramifiés et multicycliques ainsi que les composés aromatiques substitués sont dégradés en dernier lieu (Atlas et Bartha, 1992). Enfin, les composés polaires du pétrole, tels que les résines et les asphaltènes, sont les plus résistants à la dégradation microbienne (Prince, 1993).

La biodégradation commence généralement entre la première et la deuxième semaine après le déversement. Elle est facilitée par les processus de transport et d'altération, tels que la dispersion naturelle qui augmente la surface de contact entre les hydrocarbures et les bactéries et les rend ainsi plus disponibles à la biodégradation. Les facteurs environnementaux (p. ex., concentrations d'oxygène et de nutriments, température, salinité et pression), la composition chimique et les propriétés physiques du pétrole (p. ex., viscosité), de même que le niveau d'énergie dans le milieu influencent les taux de biodégradation. À titre d'exemple, les niveaux d'énergie dans les systèmes marins (p. ex., vents, vagues) peuvent limiter la biodégradation des hydrocarbures en entraînant la formation d'une grande nappe d'hydrocarbures caractérisée par un rapport surface-volume faible qui limite l'accessibilité des hydrocarbures aux microorganismes et, par conséquent, leur biodégradation.

Notons que les hydrocarbures peuvent être également biodégradés par les mécanismes de détoxification des organismes aquatiques, mécanismes par lesquels les hydrocarbures seront transformés en des composés plus hydrosolubles afin de faciliter leur élimination (NRC, 2003).

3.1.6 Interactions avec les particules en suspension

Les gouttelettes d'hydrocarbures dispersées peuvent interagir naturellement avec les matières en suspension (MES) présentes dans la colonne d'eau, tels que les minéraux argileux ou la matière organique, pour former des agrégats hydrocarbures-MES (Gong et collab., 2014 ; Fitzpatrick et collab., 2015). La formation d'agrégats hydrocarbures-MES serait due à des interactions de charges électriques (ponts cationiques) entre les surfaces des particules et les

composés polaires des hydrocarbures (Bandara et collab., 2011). Notons que les hydrocarbures dissous peuvent également interagir avec les sédiments par agrégation directe pour former les agrégats hydrocarbures-MES ou par adsorption sur les sédiments (Lee, 2002).

Les principaux facteurs qui influencent la formation d'agrégats hydrocarbures-MES sont (Gong et collab., 2014 ; Fitzpatrick et collab., 2015) : 1) la composition chimique des hydrocarbures; 2) les propriétés physiques des hydrocarbures, telles que la viscosité, la taille des gouttelettes, la densité et la concentration; 3) les propriétés physiques des matières en suspension, telles que la composition, la granulométrie, la teneur en matière organique, la densité, l'hydrophobicité et la concentration; 4) les conditions environnementales, telles que la température, le pH, la salinité de l'eau et les conditions hydrodynamiques et 5) les caractéristiques de l'énergie physique présente dans le milieu.

La Figure 6 présente de façon simplifiée les processus de formation des agrégats hydrocarbures-MES et leur devenir dans les milieux aquatiques.

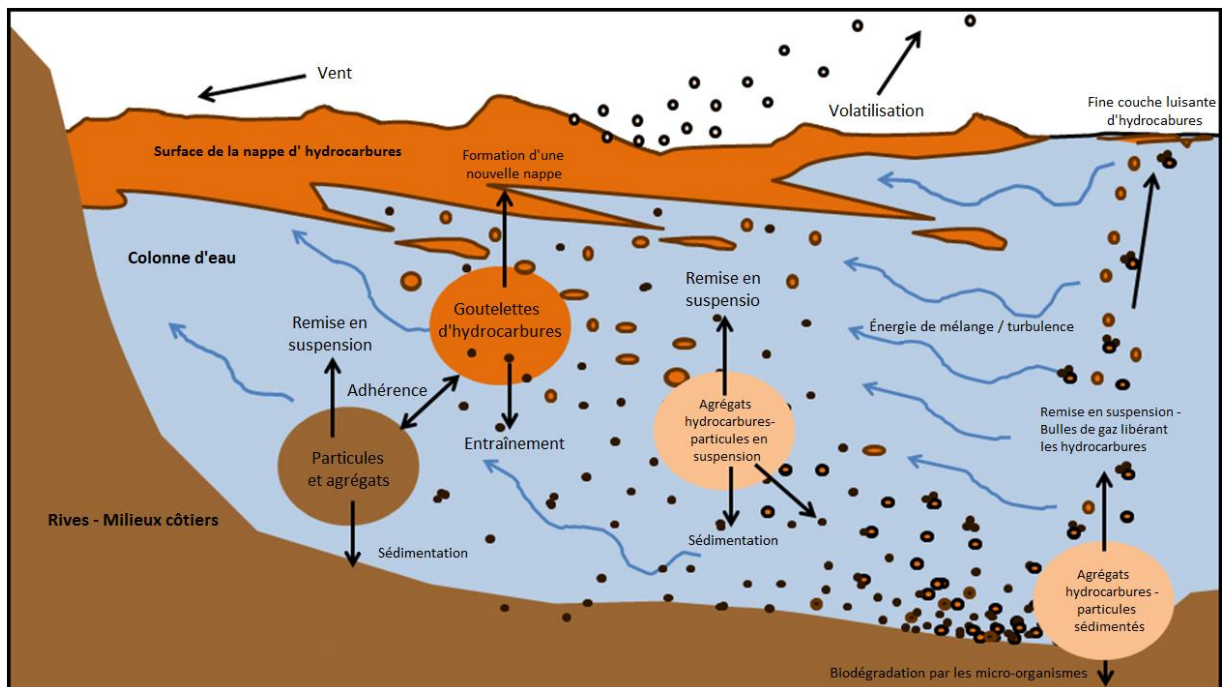


Figure 6. Schéma simplifié de la formation des agrégats hydrocarbures-MES et devenir dans le milieu aquatique (traduit de Fitzpatrick et collab., 2015).

Lorsque des particules se fixent sur une gouttelette d'hydrocarbures, elles forment généralement une sorte de barrière autour de cette gouttelette ce qui l'empêche de fusionner avec une autre gouttelette d'hydrocarbures (Fitzpatrick et collab., 2015). Ainsi, la formation de ces agrégats contribue au devenir des hydrocarbures dans le milieu aquatique (Fitzpatrick et collab., 2015) : 1) en stabilisant les gouttelettes d'hydrocarbures; 2) en augmentant la densité spécifique des gouttelettes recouvertes de particules et, par conséquent, la dispersion des hydrocarbures dans la colonne d'eau ou leur sédimentation; 3) en augmentant la surface de

contacts possibles entre les hydrocarbures et les microorganismes susceptibles de les dégrader.

Si la densité des agrégats devient suffisamment élevée, les hydrocarbures auront alors tendance à sédimenter. Les zones littorales présentent généralement des teneurs en particules en suspension favorables à ce processus. Si la densité des agrégats n'augmente pas significativement, les particules en suspension vont devenir un moyen de transport pour les hydrocarbures. C'est particulièrement le cas en milieu marin (Voice et collab., 1983; Wu et Gschwend, 1986).

3.2 En mer de glace, en conditions subarctiques

Le comportement et le devenir des hydrocarbures pétroliers sont sensiblement différents en présence de glace. Généralement, les hydrocarbures déversés vont être piégés sous la glace et vont se déplacer avec cette dernière (Figure 7). Notons que les hydrocarbures présents à la surface de la glace auront tendance à être recouverts ou en partie absorbés par la neige et seront piégés entre la neige et la glace pendant la période hivernale (Potter et collab., 2012) (Figure 7).

Sous la glace, les hydrocarbures sont encapsulés au bout de quelques heures à quelques jours (Figure 7), au fur et à mesure que la glace s'épaissit (Dickins et Buist, 1999; NRC, 2003). Dépendamment de l'intensité de la formation de la glace, les hydrocarbures pourraient être complètement encapsulés dans la glace nouvellement formée. Dans les régions subarctiques, comme le Québec, les hydrocarbures déversés au printemps auront moins tendance à être encapsulés du fait du ralentissement de la croissance de la glace (NRC, 2003). Une fois encapsulé, les hydrocarbures restent prisonniers de la glace jusqu'au dégel du printemps. Par ailleurs, de la nouvelle glace se forme sous les hydrocarbures déversés, les piégeant entre les couches de glace et les isolant de l'eau libre (Potter et collab., 2012).

Lors des périodes les plus froides, soit lors de la forte croissance des glaces, il existe très peu de passage dans la couche de glace pour que les hydrocarbures puissent migrer vers la surface. Le devenir d'un nuage de gouttelettes d'hydrocarbures sous la glace dépend essentiellement de la distribution de taille des gouttelettes et du profil de turbulence verticale (Potter et collab., 2012). Plus les gouttelettes seront retenues dans la colonne d'eau, plus le nuage de gouttelettes se diluera à cause du mélange horizontal et plus les hydrocarbures se biodégraderont. Par ailleurs, des gouttelettes d'hydrocarbures qui refont surface sous la glace n'auront pas tendance à reformer de grandes nappes (Beegle-Krause et collab., 2013).

Lors du dégel, lorsque la température de la glace augmente, les hydrocarbures emprisonnés migrent vers la surface par des canaux verticaux (Potter et collab., 2012) (Figure 7). Le taux de migration des hydrocarbures augmente rapidement lorsque la température de l'air reste constamment au-dessus de zéro. La fonte naturelle de la glace de la surface vers le bas, appelée ablation, est un autre processus qui libère les hydrocarbures encapsulés. Dans les situations impliquant l'encapsulation d'une épaisse couche d'hydrocarbures de faible viscosité, la migration des hydrocarbures par les canaux verticaux entraînera plus d'hydrocarbures à la

surface que l'ablation de la glace. Inversement, des hydrocarbures visqueux encapsulés seront plus susceptibles d'être libérés de la glace par le processus d'ablation (Dickins, 2011; NRC, 2003) que par migration par les canaux verticaux. Notons que les hydrocarbures légers peuvent remonter rapidement à la surface, alors que les hydrocarbures lourds resteront en suspension dans le frasil et la gadoue de glace. Une fois libéré, les hydrocarbures se comporteront comme lors d'un déversement en eau libre.

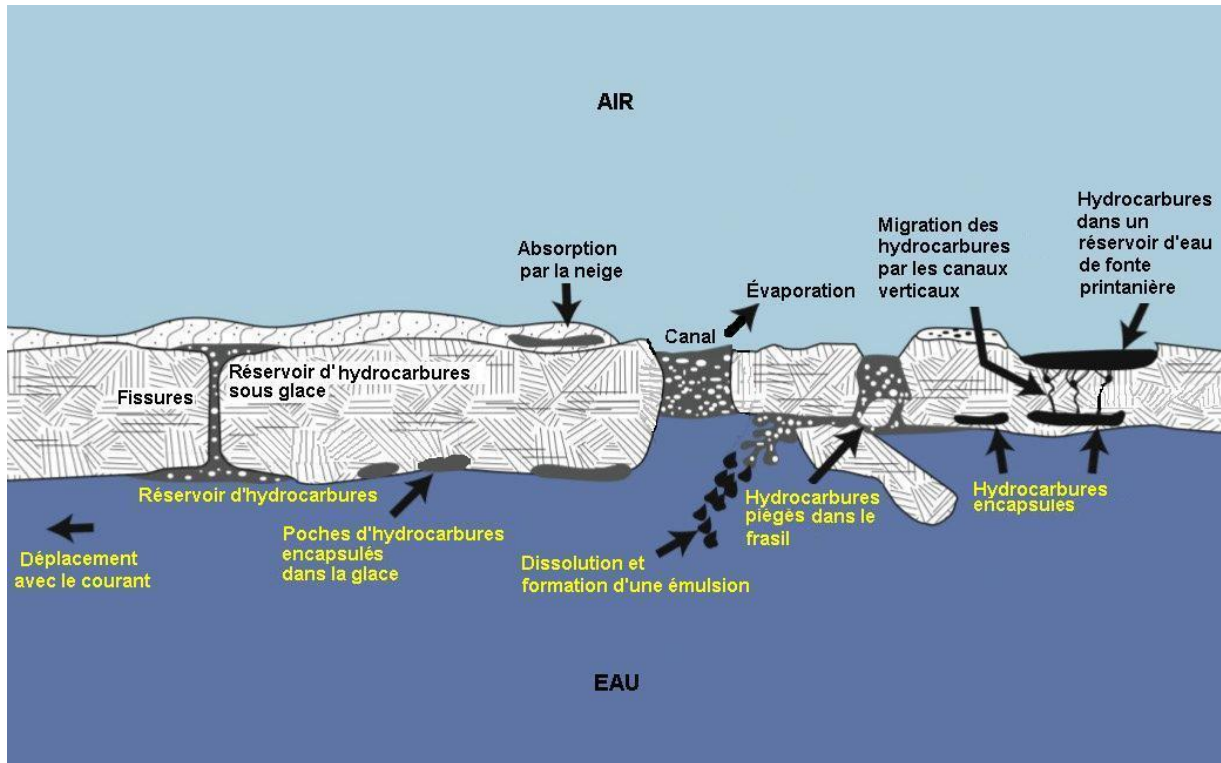


Figure 7. Devenir des hydrocarbures pétroliers en milieu aquatique en présence d'un couvert de glace (Potter et collab., 2012)

Le devenir de ces hydrocarbures piégés dans la glace dépend de nombreux facteurs. La glace peut agir comme une barrière naturelle et limiter l'étalement et la dispersion naturelle des hydrocarbures (Buist et Dickins, 1987). La densité des hydrocarbures et la turbulence du milieu ont tendance à gouverner la quantité de pétrole qui est intégrée dans la glace, tandis que la viscosité des hydrocarbures influence la façon dont ils se décomposeront (Dickins, 2011). Les températures plus froides peuvent ralentir les processus d'altération du pétrole (Sorstrom et collab., 2010), ce qui augmente la fenêtre d'opportunité de récupération des hydrocarbures pour les équipes d'intervention.

En présence de glace, l'évaporation est un processus d'altération qui est limité (Faksness et collab., 2008). À titre d'exemple, une expérience de déversement d'hydrocarbures légers à grande échelle, dans la mer de Barents, a montré que la perte par évaporation dans un scénario de glace brisée était inférieure à 20 % le premier jour et de 25 à 30 % après une semaine (Brandvik et Faksness, 2009). Dans le même ordre d'idée, Faksness et Brandvik

(2008) rapportent que le déversement expérimental d'hydrocarbures légers en eau libre dans les conditions hivernales de l'Arctique (température de surface de -20 °C) a conduit à une perte par évaporation d'environ 10 % après une heure et de 20 % après 12 heures.

Brandvik et Faksness (2009) ont étudié la formation des émulsifications dans trois conditions de glace différentes, soit de l'eau libre (couvert de glace à 0 %, présence de gadoue de glace), un couvert de glace à 30 % et un couvert de glace à 90 %. Les résultats ont montré que les émulsions formées dans les conditions d'eau libre ou de couvert de glace à 30 % n'étaient pas significativement différentes et contenaient entre 38 et 41 % d'eau. D'après les auteurs, ceci est lié au fait que l'énergie disponible pour créer des émulsions n'est pas significativement différente dans les deux premières conditions. L'émulsion formée dans l'eau avec un couvert de glace de 90 % contenait moins de 20 % d'eau. Dans ces conditions, il apparaît que la glace amortit considérablement l'effet des vagues et limite donc la formation d'émulsions. Notons que dans la zone de glace marginale, l'action des vagues est suffisante pour accélérer l'émulsification (Buist et collab., 2009; Payne et collab., 1991).

Même en conditions froides, comme celles susceptibles d'être rencontrées dans le Saint-Laurent en hiver, un grand nombre de microorganismes sont présents et pourraient biodégrader les hydrocarbures déversés. Des informations détaillées sur les capacités de dégradation des hydrocarbures dans l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent par les communautés bactériennes indigènes sont disponibles dans l'étude GENV32 de l'évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures.

4 CRIMINALISTIQUE ENVIRONNEMENTALE ET HYDROCARBURES

4.1 Outils de criminalistique environnementale

La caractérisation des hydrocarbures peut s'effectuer par diverses analyses chimiques. La sélection des analyses à réaliser dépend des hydrocarbures déversés, de la matrice environnementale dans laquelle a eu lieu le déversement et des objectifs visés. Aux fins de conformité réglementaire, les analyses quantitatives les plus réalisées au Québec sont les analyses des hydrocarbures pétroliers totaux sous forme de C₁₀-C₅₀, suivies des analyses des HAP et des BTEX. Pour une caractérisation plus fine, d'autres analyses peuvent être effectuées pour, par exemple, déterminer les effets des hydrocarbures sur l'environnement, établir le potentiel de dégradation naturel ou déterminer une source précise de contamination.

La caractérisation chimique exhaustive des hydrocarbures peut être utile pour gérer un déversement adéquatement dans l'espace et dans le temps, pour déterminer le degré d'altération des hydrocarbures et pour certifier l'origine de la source de la contamination. En effet, plus on obtient d'informations sur la composition moléculaire des produits, mieux on peut prédire leurs comportements et leurs impacts sur l'environnement et, bien sûr, confirmer la source ou le responsable du déversement. C'est pour parvenir à ces objectifs de caractérisation fine que de nouveaux outils analytiques sont maintenant disponibles. On peut regrouper sous le terme « outils de criminalistique environnementale » toutes les techniques de caractérisation utilisées en laboratoire. Ces outils peuvent inclure plusieurs méthodes d'analyse innovatrices, mais également de nouvelles procédures d'interprétation des résultats.

Le Tableau 4 présente une liste exhaustive des techniques de chimie analytique pertinentes qui peuvent être utilisées en criminalistique environnementale. Notons que c'est la combinaison de ces techniques qui permet d'obtenir les données scientifiques les plus fiables.

Chaque technique analytique comporte des avantages qui lui sont propres. Le principal facteur limitant l'utilisation des outils disponibles est le prix des instruments et l'expertise nécessaire pour leur utilisation. Les laboratoires sont généralement équipés d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS), qui est l'instrument le plus couramment utilisé pour la caractérisation des hydrocarbures (identification et quantification). Plusieurs analyses peuvent être réalisées sur ce type d'instruments, mais la spécificité peut être grandement améliorée avec des instruments utilisant la spectrométrie de masse en tandem (MS-MS) ou la spectrométrie de masse par haute résolution (HRMS, QTOF). Bien que coûteux, ces instruments sont très polyvalents et permettent de recueillir un maximum d'information avec peu de préparation de l'échantillon, ce qui représente un gain de temps important. Quant aux spectromètres de masse des ratios isotopiques, ce sont des instruments hautement spécialisés qui ont une application bien précise, qu'aucune autre technique ne peut remplacer.

Tableau 4. Outils de criminalistique environnementale

| Outils | Utilité dans le domaine | Utilisation | Description de l'outil | Avantages / Inconvénients | Types d'applications | Exemples concrets |
|--|--------------------------------|---|--|--|---|---|
| Spectromètre de masse (MS, périphérique GC, HPLC), basse résolution | Élevée | Identification et quantification initiale des composés | L'analyse par spectromètre de masse (basse résolution) sert à l'identification et la quantification des molécules présentes dans un échantillon. | Identification des molécules à partir de banques de standards et de librairies. Peu sélectif, beaucoup de préparation et problématiques de coélution. | Identification primaire des molécules de plusieurs types d'échantillons (p. ex., pétroliers, aqueux, etc.). | Dosage ciblé des contaminants les plus communs de tout déversement d'hydrocarbures (HAP, COV, BTEX, phénols). |
| Spectromètre de masse triple quadropole (MS-MS, périphérique GC, HPLC) | Élevée | Identification et quantification de molécules connues | L'analyse par triple quadropole permet l'identification et la quantification de molécules ciblées ayant été extraites d'une matrice. | Très sélectif, ce qui diminue le temps de préparation de l'échantillon. Efficace lorsqu'on sait quelles molécules doivent être analysées. | Quantification des stéranes (coélué en GC-MS), alcanes, HAP et autres dans les hydrocarbures pétroliers. | Identification de marqueurs spécifiques à un produit déversé. |
| Spectromètre de masse haute résolution avec quadropole (MS-MS haute résolution, périphérique GC/HPLC ou GCxGC) | Élevée | Identification sélective et quantification des molécules contenues dans les échantillons environnementaux | L'analyse haute résolution avec quadropole offre la plus grande diversité d'analyse. Les différents modes permettent d'identifier sélectivement les molécules inconnues d'un échantillon et de les quantifier aussi sélectivement que le triple quadropole, et ce, en une seule injection. | Identification précise des molécules (recherche de marqueurs) et balayage complet de toutes les masses. Très polyvalent et sélectif, peu de préparation de l'échantillon. Instrumentation et traitement de données plus complexes. | Identification moléculaire sélective d'échantillons variés (p. ex., pétroliers) et quantification tout aussi sélective de ces molécules. Inclus les capacités des GC-MS et GC-MS-MS avec l'avantage de la sélectivité de la haute résolution. | Identification d'une signature moléculaire complète d'un produit déversé, même en trace, pouvant permettre la détermination d'une source précise. |

| Outils | Utilité dans le domaine | Utilisation | Description de l'outil | Avantages / Inconvénients | Types d'applications | Exemples concrets |
|--|-------------------------|--|--|---|--|--|
| Spectromètre de masse des ratios isotopiques (IRMS, périphérique GC ou EA) / Spectroscopie par désintégration laser (LRDS) | Élevée | Mesure isotopique de la matière ou d'un composé spécifique | L'analyse isotopique permet de déterminer les sources possibles de la matière organique ou inorganique dans les échantillons concernés. L'analyse est habituellement faite sur le ^{13}C , le ^{15}N , le ^2H et le ^{37}Cl dans les applications de criminalistique environnementale. La composition isotopique moléculaire est peu influencée par la biodégradation et l'évaporation. L'analyse de plusieurs isotopes renforce la détermination de la source de l'échantillon. | Analyse axée sur la détermination des sources de la matière ou des composés spécifiques. Analyse très polyvalente, qui est indépendante des concentrations. Instrumentation complexe. | <ul style="list-style-type: none"> - Analyse des n-alcanes ($\text{C}_1\text{-C}_{50}$) et des HAP dans les hydrocarbures pétroliers. - Analyse des solvants, dont les chlorés (p. ex., BTEX, méthyl ter-butyl éther). - Analyse des acides gras, stéroïdes et autres marqueurs trouvés. | Confirmation de la source de contamination par corrélation géographique. |
| Spectromètre de masse à ionisation thermique | À évaluer | Mesure isotopique des métaux | L'analyse isotopique des métaux permet de déterminer les sources possibles de la matière inorganique en plus de dater certaines matrices. | | <ul style="list-style-type: none"> - Analyse du ^{206}Pb et ^{207}Pb pour déterminer l'âge des adduits pétroliers et, par conséquent, leurs sources. | Confirmation de source par l'identification des isotopes de certains métaux. |
| Spectromètre de masse par accélération (AMS) | Élevée | Mesure isotopique du radiocarbone (^{14}C) | L'analyse du ^{14}C est utilisée pour déterminer l'âge de la matière organique (sur matrice ou sur composé spécifique) jusqu'à environ 50 000 ans. | Analyse largement profitable. Instrumentation extrêmement complexe et coûteuse. | <ul style="list-style-type: none"> - Analyse de la matrice ou des composés spécifiques habituellement moins volatils. - Analyse de n'importe quelle molécule purifiée de quantité suffisante. | Confirmation de la source de contamination par corrélation géographique. |

| Outils | Utilité dans le domaine | Utilisation | Description de l'outil | Avantages / Inconvénients | Types d'applications | Exemples concrets |
|--|-------------------------|---|---|---|--|--|
| Fluorescence X-ray (XRF) et spectroscopie sur plasma induit par laser | Basse | Mesure des éléments inorganiques | L'analyse de la matière inorganique des sols et des sédiments peut nous indiquer la source et les niveaux de contamination aux divers métaux en cause dans l'éventualité d'un déversement ou de contamination récurrente. | Analyse rapide. Précision et justesse à définir pour les différents types de média. | <ul style="list-style-type: none"> - Caractérisation des éléments inorganiques dans les poussières, les retombés atmosphériques, l'eau, les sols et les sédiments contaminés afin de comparer avec différentes sources. - Suivi de plusieurs éléments sur différentes distances d'exposition. - Utilisation du ratio nickel/vanadium dans la détermination des sources du pétrole brut. | Confirmation des éléments inorganiques d'une contamination. |
| Plasma couplé à induction par spectromètre de masse (ICP-MS), par spectroscopie d'émission optique (ICP-OES) ou par absorption atomique (AA) | Émergente | | | Analyse très polyvalente, sensible, efficace et multiélémentaire. Beaucoup de préparation (qui serait réduite par une source à ablation laser). | | |
| Chimiométrie | Élevée | Analyse statistique pour l'interprétation des résultats | Les analyses de chimiométrie représentent de puissants outils statistiques capables d'intégrer plusieurs analyses sous une même matrice pour établir à quel groupe un échantillon est susceptible d'appartenir. | Analyses variées qui font ressortir les tendances dans une matrice de données chargées. Erreurs potentielles liées à de mauvaises utilisations et interprétations. | <ul style="list-style-type: none"> - Analyses de composantes principales pour la détermination d'une source d'hydrocarbures inconnue. - Soumission des résultats de plusieurs analyses différentes ne représentant pas une preuve seule, mais qui, une fois soumis à une analyse chimiométrique, représentent une preuve solide. | Approche globale permettant d'intégrer tous les résultats d'analyse. Utile à tout type de contamination. |

En criminalistique environnementale, il existe trois approches analytiques pour caractériser un échantillon et établir son empreinte ou sa signature moléculaire :

- la recherche de contaminants ciblés;
- la recherche d'inconnus et la détermination de la composition moléculaire complète;
- la caractérisation isotopique des contaminants retrouvés.

Les contaminants ciblés qui peuvent être recherchés sont, par exemple, les HAP, à l'aide de techniques analytiques permettant de doser de manière ciblée ces molécules. C'est notamment le cas de la spectrométrie de masse couplée à des détecteurs en tandem ou par haute résolution qui permettent d'atteindre de meilleures limites de détection que les méthodes usuelles.

Il est possible d'estimer la composition moléculaire complète d'un échantillon par balayage, sans cibler de molécules en particulier. Un détecteur de spectrométrie de masse permettant un balayage de masse, couplé à une recherche en librairie afin d'identifier les molécules détectées, est alors nécessaire. Ceci permet d'identifier de nouvelles substances qui peuvent, par la suite, servir de marqueurs d'une contamination spécifique et facilite la détermination de la source de contamination. Il est ainsi possible, dans certains cas, d'utiliser l'analyse chimique qualitative et les comparaisons visuelles des chromatogrammes des hydrocarbures déversés afin de déterminer la ou les sources ou d'évaluer le degré d'altération des hydrocarbures. Toutefois, dans de nombreux cas, les similitudes ou les différences chimiques entre les hydrocarbures déversés et leurs sources ne sont pas facilement détectables par des analyses qualitatives. Ceci dépend énormément du devenir des hydrocarbures après le déversement. Notons que cette approche nécessite l'utilisation d'outils statistiques pour relever des différences et des similitudes entre des groupes d'échantillons.

La caractérisation des isotopes stables présents sur les molécules détectées mène à l'identification d'une signature unique qui permet de relier des échantillons entre eux et de confirmer la source du contaminant. Bien que l'analyse soit hautement spécialisée et que l'instrumentation soit complexe, la signature isotopique n'est généralement pas influencée par la dégradation et est un indicateur stable dans l'espace et dans le temps.

Les HAP retrouvés dans les hydrocarbures pétroliers sont surtout sous forme alkyle, c'est-à-dire qu'ils possèdent un ou plusieurs groupements méthyle ou éthyle additionnels greffés à leur structure. En règle générale, le degré d'alkylation augmente sur les HAP provenant d'hydrocarbures de source pétrogénique comparativement aux HAP provenant de source pyrogénique dont le profil démontre une plus faible alkylation (Figure 8). L'analyse des HAP réglementaires peut sous-estimer la quantité d'HAP réellement présente puisque la grande majorité des HAP alkylés n'est pas analysée. Il est donc important de quantifier la présence des HAP alkylés dans les hydrocarbures déversés. Pour déterminer une source de contamination, il est usuel d'établir des ratios (ou ratios diagnostics) de certains HAP et de leurs analogues alkylés, puis de les comparer entre l'échantillon environnemental et les

sources possibles de contamination. L'annexe 1 présente quelques exemples de ratios diagnostics des HAP qui peuvent être établis.

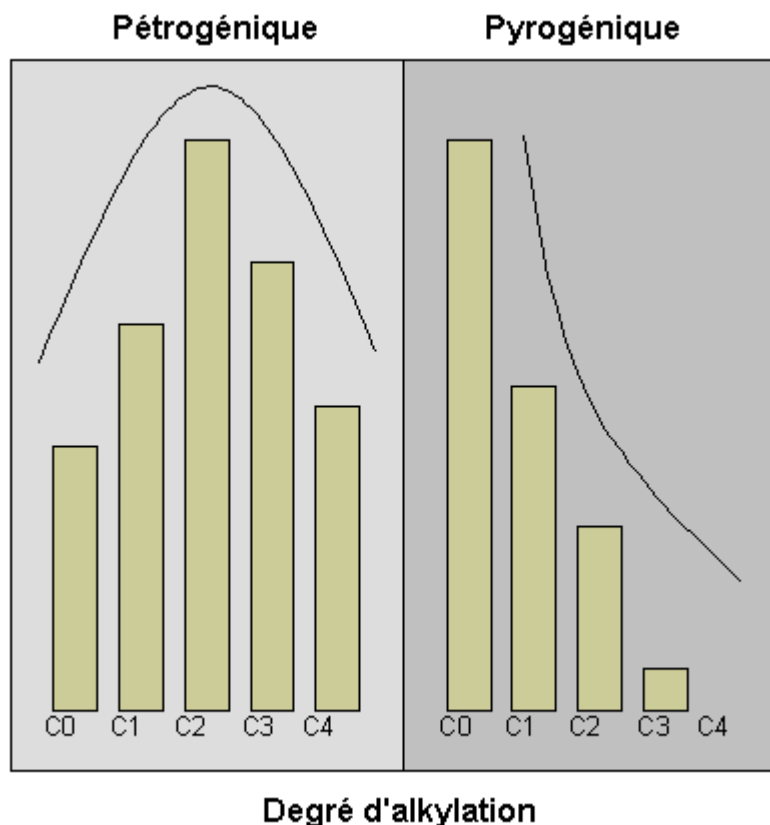


Figure 8. Degré d'alkylation comparativement à l'abondance relative de chacun des groupes d'isomères (Le « C » représente le nombre de carbones supplémentaires greffés à la structure de la molécule.)

Les marqueurs sont des molécules complexes qui se retrouvent dans les hydrocarbures pétroliers à la suite de la dégradation d'organismes vivants (Wang et collab., 2006). Ils sont aussi appelés biomarqueurs puisqu'ils proviennent de la fossilisation de l'ancienne biomasse. La présence de ces marqueurs, tels que les isoprénoïdes acycliques (p. ex., pristane C₁₉, phytane C₂₀ issus de la dégradation du phytol [Figure 9], un alcool qui entre dans la composition de la chlorophylle), les stéranes et les terpanes (p. ex., C₃₀- $\alpha\beta$ -hopane, Figure 10), peut être spécifique à un produit pétrolier en particulier, ce qui peut s'avérer utile pour établir l'origine des hydrocarbures (Wang et Fingas, 2003). Certains composés, comme les C₃₀-hopanes, sont généralement plus récalcitrants à la dégradation microbienne ou aux autres procédés d'altération que d'autres composés comme le benzène et ses dérivés ou les HAP et leurs congénères alkylés (Aeppli et collab., 2014). En criminalistique environnementale, la comparaison des ratios diagnostics des marqueurs est fortement utilisée. Plusieurs ratios diagnostics ont été publiés dans la littérature. L'annexe 2 en présente quelques exemples.

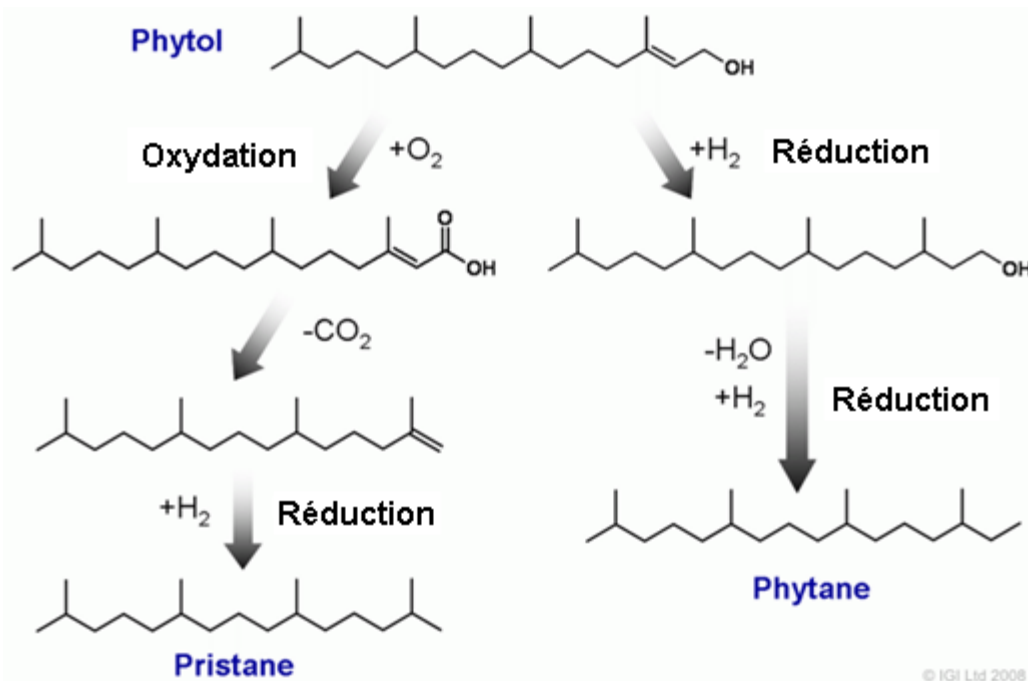


Figure 9. Origine du phytane et du pristane, principaux isoprénoïdes acycliques présents dans les hydrocarbures pétroliers (d'après Didyk et collab., 1978)

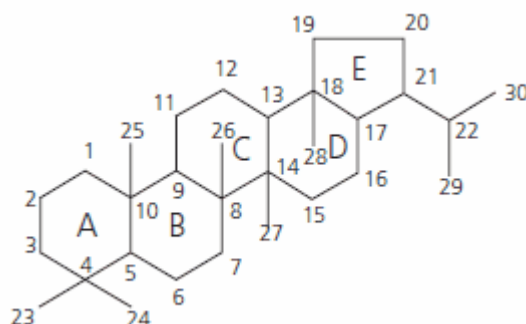


Figure 10. Structure moléculaire de base d'un hopane (source : Sigma-Aldrich)

Certains isotopes stables des éléments des hydrocarbures pétroliers (carbone et hydrogène) ont été étudiés afin de vérifier la possibilité de les utiliser pour déterminer une source de contamination aux hydrocarbures ou encore les processus d'altération (Mazeas et Budzinski, 2002; Pond et collab., 2002; Wang et Stout, 2007). La résistance des ratios isotopiques à l'altération des hydrocarbures est variable. Plusieurs composés, tels que les alcanes linéaires et les HAP, conservent leurs signatures isotopiques lorsqu'une fraction de ceux-ci est dégradée. Cet aspect est considéré comme un des avantages de la signature isotopique, notamment aux fins de corrélation avec les sources potentielles d'un déversement (Mazeas et collab., 2002; O'Malley et collab., 2013). Par ailleurs, O'Malley et ses collaborateurs (2013) ont montré que les ratios isotopiques des HAP ne sont pas modifiés par les différents processus d'altération comme l'évaporation, la photooxydation ou la biodégradation. Ces études révèlent

donc le potentiel des isotopes stables des HAP pour déterminer la source d'une contamination même après plusieurs années, indépendamment de leurs concentrations et même lorsque certaines molécules sont plus naturellement dégradées que d'autres. Le pouvoir discriminant des isotopes stables repose donc sur l'analyse des molécules restantes dans l'environnement et non sur les ratios quantitatifs moléculaires qui eux seront biaisés en cas de dégradation moléculaire spécifique. En effet, le ratio utilisé est celui de deux isotopes du même élément, contenus dans une seule molécule, ce qui élimine l'effet lié à d'une dégradation moléculaire préférentielle.

Les variations entre les ratios isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) de différentes sources de pétrole et les différentes molécules d'HAP varient entre -22 et -30 ‰, ce qui peut s'avérer limitant dans l'analyse de matrices complexes (Moyo et collab., 2013). Afin de différencier les HAP de pétrole, de mazout ou de combustion de charbon, l'utilisation des valeurs isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ avec celles de $\delta^2\text{H}$ plus variable (-80 à -33) est ainsi recommandée. C'est ce qu'on appelle l'analyse isotopique multidimensionnelle, qui peut compléter les analyses plus conventionnelles des marqueurs pour déterminer de façon indéniable la source d'une contamination pétrolière (Mazeas et collab., 2002; Sun et collab., 1998). L'analyse isotopique multidimensionnelle peut être applicable aux HAP ainsi qu'à d'autres composés présents dans les hydrocarbures. Les alcanes saturés de chaîne linéaire, contenus en grande concentration dans l'essence et le diesel, sont également des molécules qui conservent leurs signatures isotopiques lorsqu'ils sont dégradés (Li et collab., 2009; Mansuy et collab., 1997). Il est donc possible, en utilisant les $\delta^{13}\text{C}$ et les $\delta^2\text{H}$, de rapidement déterminer la source d'une contamination pétrolière récente. Les BTEX et le MTBE (méthyl tert-butyl éther), abondamment présents dans l'essence, peuvent se solubiliser dans l'eau. Bien que les BTEX et le MTBE s'évaporent et se dégradent encore plus rapidement que les autres hydrocarbures, les signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$) de ceux-ci peuvent encore une fois être utilisées pour déterminer l'origine, mais également l'avancement de la dégradation des hydrocarbures après un déversement pétrolier (Meckenstock et collab., 1999; Schmidt et collab., 2004).

En plus du carbone et de l'hydrogène, les hydrocarbures pétroliers peuvent également contenir du soufre, ainsi que certains métaux liés à la formation géologique des gisements. Les ratios isotopiques stables de ces éléments peuvent également être utilisés afin de déterminer la provenance d'un contaminant pétrolier, différencier les différents gisements ou évaluer les apports des différentes sources à un échantillon (Finlay et collab., 2012; Wang et Stout, 2007). Par exemple, il a été démontré que les signatures isotopiques de l'osmium ($\delta^{188}\text{Os}$; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$), un élément inorganique se retrouvant à de faibles quantités dans le pétrole brut, pouvaient être directement reliées à leurs gisements de pétrole. Bien que l'analyse de cet élément n'ait pas été très utilisée à des fins de criminalistique environnementale lors de déversements pétroliers, son potentiel est démontré et son application est à l'étude au sein d'équipes de recherche universitaires. Les éléments d'osmium étant possiblement complexés aux différentes molécules organiques retrouvées dans le pétrole brut, l'utilisation du $\delta^{188}\text{Os}$ pourrait s'appliquer à tous les types de déversements pétroliers, indépendamment de leur degré d'altération (Finlay et collab., 2012).

Afin de recueillir le maximum d'informations sur la composition moléculaire d'un produit pétrolier, Wang et Stout (2007) recommandent d'analyser :

- les n-alcane (surtout C₆ à C₄₀) et les isoprénoides les plus importants, comme le pristane et le phytane;
- les BTEX et les benzènes alkylés (C₃ à C₅ associés au benzène);
- les HAP, en particulier les formes alkylées du naphthalène, du phénanthrène, du dibenzothiophène, du fluorène et des chrysènes;
- les marqueurs comme les terpanes bicycliques et tricycliques, les hopanes et les stéranes;
- les mesures d'hydrocarbures pétroliers totaux (HPT), les mélanges complexes non résolus (*Unresolved complex mixture*);
- le rapport isotopique stable du carbone et de l'hydrogène ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$).

4.2 Interprétation des données produites

Les approches analytiques présentées dans la section précédente permettent d'obtenir un grand nombre de données qui doivent par la suite être interprétées selon l'objectif visé. Dans une approche de criminalistique environnementale, la manière d'interpréter ces résultats d'analyse est différente de celle qui est utilisée dans le cadre de l'application réglementaire, qui consiste à vérifier le niveau de contamination par rapport à une norme ou un critère de qualité. En 1991, la méthode « *Oil Spill Identification* » présentait une procédure permettant de déterminer une contamination des milieux aquatiques par des hydrocarbures pétroliers (Nordtest, 1991). L'objectif premier était de disposer de preuves fiables pour les recours en justice. Daling et Faksness (2002) ont présenté une révision de cette procédure (Figure 11) qui comprend plusieurs étapes :

- L'étape 1 correspond à une première caractérisation des hydrocarbures qui permet d'obtenir la distribution des n-alcane (C₁₀-C₄₀), de réaliser certains ratios diagnostics rapides comme les indices isoprénoides (p. ex., n-C₁₇/pristane, n-C₁₈/phytane et pristane/phytane) et de vérifier rapidement l'altération des hydrocarbures (notamment avec le profil des n-alcane);
- L'étape 2 permet de déterminer le contenu et la distribution des marqueurs et des HAP. C'est à cette étape que les ratios diagnostics des marqueurs des HAP (p. ex., hopanes, stéranes, diastéranes) sont calculés. C'est avec les ratios diagnostics des HAP que l'altération des hydrocarbures pourra être déterminée;
- L'étape 3 correspond à l'évaluation du degré d'altération des hydrocarbures, notamment par l'étude du profil des n-alcane, ainsi qu'à la détermination et l'interprétation de la distribution et des ratios diagnostics des HAP et des marqueurs. À cette étape, certains ratios diagnostics sont éliminés, notamment si la variabilité inter-échantillon est trop élevée;

- L'étape 4 consiste à interpréter les résultats. La procédure d'interprétation varie selon l'objectif, soit a) déterminer la source de la contamination; b) établir le potentiel d'atténuation naturelle par dégradation des hydrocarbures afin de déterminer si l'atténuation naturelle est anticipée sur un site contaminé; c) estimer les processus d'altération des hydrocarbures.

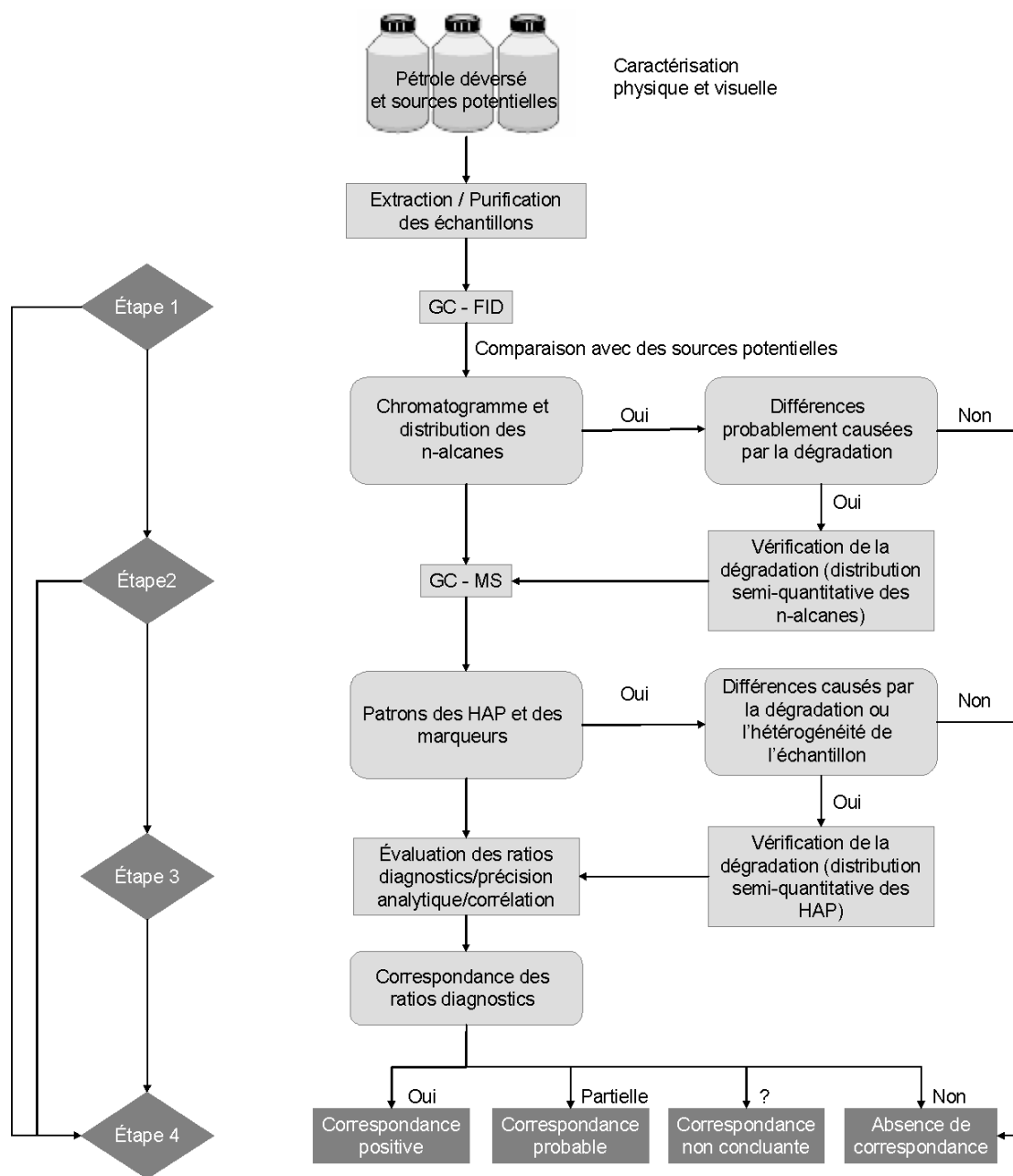


Figure 11. Schéma décisionnel d'analyse et d'interprétation des données proposé par Daling et Faksness (2002) pour la détermination des hydrocarbures pétroliers

Ainsi, l'étape 4 consiste à comparer les ratios diagnostics entre les échantillons par une analyse statistique. Lorsque l'analyse comporte de nombreux échantillons d'hydrocarbures, des analyses multivariées sont recommandées. Ces analyses permettent d'établir des correspondances entre les hydrocarbures déversés et une source potentielle. Trois conclusions sont possibles :

- correspondance positive entre les hydrocarbures déversés et la source potentielle, qui correspond à des profils chromatographiques identiques entre les hydrocarbures déversés et la source potentielle. Les seules différences acceptables sont celles principalement dues à la variance analytique et à l'altération des hydrocarbures déversés;
- correspondance probable entre les hydrocarbures déversés et leur source potentielle, qui correspond à des profils chromatographiques semblables, mais il peut exister quelques différences entre les hydrocarbures déversés et la source potentielle et il convient d'établir que ces différences proviennent de l'altération des hydrocarbures déversés, comme la perte des molécules à faible poids moléculaire ou une contamination de l'échantillon;
- non-correspondance entre les hydrocarbures déversés et la source potentielle, qui correspond à la non-concordance des profils chromatographiques, non attribuable à l'altération des hydrocarbures déversés.

Wang et Stout (2007) recommandent d'établir, dans un premier temps, l'empreinte moléculaire des hydrocarbures par GC/FID pour obtenir une caractérisation globale des composés présents et des hydrocarbures extractibles dans les différentes matrices échantillonnées (p. ex., eau, sédiments), tels que les n-alcane. À cette étape, il est ainsi possible d'établir, de façon qualitative, la signature chromatographique des hydrocarbures et de la comparer à des sources potentielles de contamination. Cette analyse fait l'objet d'une norme de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM), soit la norme ASTM D3328-06 (ASTM, 2013). Dépendamment des hydrocarbures en cause, cette signature pourrait être suffisante pour déterminer la source de contamination (p. ex., un diesel). L'étape 2 consiste à établir l'empreinte moléculaire des hydrocarbures par GC-MS afin de déterminer les HAP homocycliques et hétérocycliques et leurs homologues alkylés, ainsi que les marqueurs pétroliers (p. ex., isoprénoïdes acycliques, stéranes, terpanes bicycliques, tricycliques et tétracycliques). Cette méthode devrait de plus permettre de détecter les composés volatils dissous si le processus d'évaporation n'est pas terminé. Les ratios diagnostics sont ensuite établis pour permettre d'interpréter les données produites.

L'analyse de l'empreinte moléculaire a été utilisée après des déversements d'hydrocarbures afin de déterminer ou de confirmer l'origine de la contamination. Par exemple, après le déversement de l'*Exxon Valdez* dans le détroit du Prince William, en Alaska, aux États-Unis, l'empreinte moléculaire d'échantillons de sédiments, de tissus d'oiseaux et de poissons a été déterminée (Boehm et collab., 1997). L'analyse des HAP, plus particulièrement des

dibenzothiophènes, ainsi que celle de marqueurs comme les stéranes et les triterpanes ont permis de distinguer le pétrole de l'*Exxon Valdez* d'autres sources d'hydrocarbures pétrogéniques et pyrogéniques. Dans une étude de Wang et Stout (2007), les résultats d'analyses effectuées après un déversement d'hydrocarbures de source inconnue dans la rivière Detroit ont montré que les hydrocarbures contenus dans les trois échantillons d'eau de surface provenaient de la même source. Dans cette étude, il a même été possible de déterminer le degré d'altération des hydrocarbures et de déterminer des HAP d'origine pyrogénique. Dans un autre exemple, après le déversement du *Prestige*, en Espagne, l'analyse de l'empreinte moléculaire de moules méditerranéennes *Mytilus galloprovincialis* et de patelles *Patella vulgata* a permis de corréliser les hydrocarbures présents dans certains échantillons de tissus d'organismes avec ceux déversés par le *Prestige*. Au Québec, une approche de ce type a permis de déterminer la source de la contamination d'une eau de surface liée à un incendie qui avait eu lieu deux mois plus tôt (Wang et collab., 1999).

À la lecture de ces informations, il apparaît nécessaire d'analyser dans le détail les différentes procédures d'analyse et d'interprétation des empreintes moléculaires d'ores et déjà utilisées pour identifier une source de contamination par des hydrocarbures. Cette analyse devrait ensuite permettre de développer une procédure d'analyse de l'empreinte moléculaire des hydrocarbures adaptée aux besoins du Gouvernement du Québec.

4.3 Détermination de l'altération des hydrocarbures

Les processus d'altération des hydrocarbures pétroliers déversés provoquent des changements considérables de leurs propriétés chimiques et physiques et, par le fait même, influencent le comportement des hydrocarbures dans l'environnement. Il est souvent difficile de déterminer ou d'évaluer les processus d'altération en suivant les empreintes des n-alcanes et des HAP. Par contre, les empreintes moléculaires de certains marqueurs sont souvent non altérées et peuvent fournir de l'information pour déterminer les hydrocarbures présents ainsi que pour déterminer leur degré d'altération.

Le Tableau 5 résume les principaux marqueurs et ratios diagnostics pouvant être recherchés pour mettre en évidence un processus d'altération.

Tableau 5. Marqueurs spécifiques aux hydrocarbures pouvant être utilisés comme indice d'altération

| Classes de marqueurs | Marqueurs spécifiques | Exemples de ratios diagnostics ou indice | Indice de dégradation |
|-----------------------|--|--|---|
| Alcanes totaux | La somme des alcanes linéaires (C ₁₀ -C ₅₀) | Alcane/HAP | Les alcanes se dégradent plus rapidement que les HAP. |

| Classes de marqueurs | Marqueurs spécifiques | Exemples de ratios diagnostics ou indice | Indice de dégradation |
|--------------------------------|---|---|---|
| Aromatiques volatils | BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes | | Les BTEX sont les plus volatils des hydrocarbures et leur perte est le premier indice d'altération par évaporation. |
| Isoprénoïdes acycliques | Pristane Phytane | n-C ₁₇ /pristane n-C ₁₈ /phytane | Pristane et phytane sont stables alors que les alcanes n-C ₁₇ et n-C ₁₈ sont davantage dégradés par les bactéries. Les ratios C ₁₇ /pristane et C ₁₈ /phytane sont donc plus faibles dans un produit dégradé. |
| Sesquiterpènes | C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ | Ratio entre les isomères (distribution relative) | Surtout utilisé si le produit est léger (essence ou diesel) et ne contient pas les autres marqueurs plus lourds. |
| Terpanes | C ₃₀ -αβ-hopane C ₂₉ -αβ-norhopane | Indice hopane : (1-C _{30S} /C _{30W})*100% | C ₃₀ -αβ-hopane est le marqueur stable le plus utilisé comme marqueur d'altération. C ₂₉ peut aussi être utilisé. |
| Stéranes | C ₂₇ C ₂₈ C ₂₉ | Indice stérane : C ₃₀ / (C ₂₇ à C ₃₀) Distribution relative des isomères. | C ₂₇ se dégrade le plus rapidement, suivi de C ₂₈ et C ₂₉ . |
| HAP alkylés | Degré d'alkylation sur chaque HAP | Tous les HAP : P. ex., le ratio des homologues Naphtalène C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ | Les HAP alkylés sont plus résistants à la dégradation comparativement aux HAP non alkylés. Le profil d'alkylation de chaque HAP est un exemple de l'empreinte moléculaire du produit. |
| Pyrène | Méthylpyrène | 2-MP/1-MP | Le 2-MP est plus soluble que le 1-MP et le ratio peut servir de marqueur d'altération par dissolution. |

Il est possible d'établir des tendances générales quant aux caractéristiques des hydrocarbures en fonction de leur degré d'altération, peu importe les processus impliqués (Wang et Stout, 2007). Ces caractéristiques sont les suivantes :

- hydrocarbures légèrement altérés (< 15 % d'altération) : les abondances des n-alcanes de faible poids moléculaire sont considérablement réduites. De plus, les composés BTEX et une partie des alkylbenzènes sont perdus;

- hydrocarbures modérément altérés (~15 à 30 % d'altération) : une perte importante de n-alcanes et des composés isoprénoïdes à faible poids moléculaire est observée. Les BTEX et une partie des alkylbenzènes ont disparu (Wang et Stout, 2007) et les pertes des composés plus légers des alkylnaphtalènes peuvent être importantes;
- hydrocarbures gravement altérés : les BTEX, les alkylbenzènes, les n-alcanes, les composés ramifiés et les cycloalcanes sont fortement ou complètement perdus. Les HAP et leur série d'homologues alkylés sont généralement fortement dégradés.

De façon plus spécifique, les concentrations de terpanes et de stéranes ne diminuent pas lors de l'évaporation des hydrocarbures (Wang et Fingas, 2003; Wang et Stout, 2007). Les terpanes et stéranes peuvent ainsi être utilisés comme marqueurs de ce processus d'altération, de même que les BTEX, dont les concentrations, elles, vont diminuer.

Le profil chimique d'un produit pétrolier dissous est très différent de celui du produit pétrolier initial. Ceci est dû aux différentes solubilités dans l'eau des hydrocarbures. En effet, les composés volatils, en particulier les BTEX, constituent une part importante des hydrocarbures dissous. Les naphtalènes (surtout le naphtalène et C₁-naphtalènes) sont généralement les composés semi-volatils dominants parce qu'ils ont une solubilité relativement élevée dans l'eau. Notons que les HAP de quatre cycles et plus contribuent très peu (généralement moins de 0,1 %) dans la composition des hydrocarbures dissous (Burns et collab., 2000; Faksness et collab., 2008; Lafargue et Le Thiez, 1996). À titre d'exemple, Payne et collab. (1991) ont mesuré les concentrations de composés aromatiques dans un pétrole brut (Prudhoe Bay) avant son déversement dans une eau à 19°C, puis les concentrations de ces mêmes composés aromatiques dans l'eau après 9 et 20 jours. Les principaux composés aromatiques dissous étaient le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène, le naphtalène, le phénanthrène, ainsi que certains de leurs homologues alkylés. Notons que les ratios de méthylpyrènes (MP) peuvent également servir d'indicateurs de l'altération par dissolution. Le 2-MP est plus soluble que le 1-MP, de sorte que dans les systèmes aquatiques, leurs proportions évoluent en conséquence. Enfin, la dissolution aura une incidence plus élevée pour les composés hétérocycliques (p. ex., les dibenzothiophènes) que pour les composés aromatiques (Melbye et collab., 2009; Peters et Moldowan, 1993).

Les ratios de méthylpyrènes peuvent servir d'indicateurs de l'altération par photooxydation, car les 4-MP et 1-MP sont plus touchés par les rayonnements UV que les 2-MP (Peters et Moldowan, 1993).

Dans des conditions aérobies, les n-alcanes sont les hydrocarbures les plus facilement dégradés et la biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques diminue avec l'augmentation de la taille et l'alkylation. D'après Wang et Stout (2007), les marqueurs affectés par la biodégradation sont, par ordre d'importance : diastérane > C₂₇ stéranes > terpanes tricycliques > terpanes pentacycliques > norhopanes ≈ stéranes C₂₉ αβ.

Plusieurs expériences ont été menées pour évaluer les effets de la biodégradation microbienne sur les marqueurs des hydrocarbures. Ces expériences ont montré que peu importe le type

d'hydrocarbures (léger, moyen ou lourd), le temps d'incubation (7, 14 ou 28 jours), les températures d'incubation (4, 10, 15 ou 22 °C), la présence ou non de nutriments, l'altération de certains marqueurs n'était pas significative. Ainsi, les concentrations de terpanes et de stéranes pour les hydrocarbures évalués étaient constantes et les ratios terpanes/stéranes étaient également constants. En revanche, les n-alcane, le pristane et le phytane de ces échantillons avaient considérablement diminué comparativement au contrôle positif et les ratios n-C₁₇/pristane, n-C₁₈/phytane et pristane/phytane étaient considérablement modifiés, indiquant une dégradation du pristane et du phytane. Les rapports de C₁₇/pristane et C₁₈/phytane dans les hydrocarbures biodégradés seront plus ainsi faibles que dans les hydrocarbures frais (Miget, 1969). De plus, bien que les terpanes et les stéranes soient résistants à la biodégradation, certaines études ont montré que ces marqueurs pouvaient être dégradés dans des conditions dites sévères d'altération, comme une biodégradation intensive (Chosson et collab., 1991). Une biodégradation sévère peut également entraîner la déméthylation d'autres composés comme les hopanes (C₂₇-C₃₅) (Mansuy et collab., 1997).

Les ratios MP peuvent servir d'indicateurs de l'altération par biodégradation. Par exemple, les 9-MP et de 4-MP semblent être plus résistants à la biodégradation que les autres (Bayona et collab., 1986; Peters et Moldowan, 1993).

Pour les produits raffinés légers comme le diesel qui ne contiennent généralement pas de marqueurs de haut poids moléculaire, les sesquiterpènes bicycliques ainsi qu'une sélection d'HAP ayant un haut degré d'alkylation, comme les homologues C₃ ou C₄ du phénanthrène, peuvent être utilisés comme alternative pour estimer le pourcentage d'altération.

5 PERSPECTIVES

Cette étude a permis d'établir un portrait du devenir des hydrocarbures pétroliers en milieu aquatique. Bien que de nombreuses études aient porté sur cette problématique, il apparaît que des connaissances sont toujours manquantes pour une bonne compréhension des processus en jeu et une réponse adaptée à un déversement. Ainsi, il conviendrait de poursuivre l'acquisition des connaissances sur :

- les processus d'altération des hydrocarbures pétroliers en milieux aquatiques (eaux douce et salée) pour mieux prédire le comportement des hydrocarbures et ainsi mieux intervenir et gérer le site contaminé;
- le devenir des hydrocarbures pétroliers une fois submergés, en particulier sur les interactions hydrocarbures-particules et les conséquences sur le devenir des hydrocarbures dans le milieu;
- le comportement des hydrocarbures en présence de glace.

Différentes procédures d'analyse et d'interprétation des empreintes moléculaires ont d'ores et déjà été utilisées pour identifier une source de contamination par des hydrocarbures. Ces procédures devraient être analysées dans le détail et permettre de développer une procédure d'analyse de l'empreinte moléculaire des hydrocarbures adaptée aux besoins du Gouvernement du Québec. Il apparaît ainsi indispensable de poursuivre le développement de nouvelles méthodes d'analyses des hydrocarbures pétroliers et de nouvelles procédures d'établissement de leur empreinte moléculaire. Depuis quelques années, le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques développe de nouvelles approches analytiques et d'interprétation des résultats pour être en mesure de déterminer une source de contamination par des hydrocarbures pétroliers, ainsi que certains processus d'altération tels que la biodégradation. Le document intitulé *Étude GENV28 – Développement de méthodes d'analyse complémentaires pour la caractérisation des hydrocarbures pétroliers et le suivi de marqueurs dans les eaux*, produit dans le cadre de l'évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures pétroliers, est un des résultats des développements en cours qui permettront de répondre à des besoins futurs du Gouvernement du Québec et des organismes impliqués lors de déversements d'hydrocarbures

6 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AEPPLI, C., R. K. NELSON, J. R. RADOVIĆ, C. A. CARMICHAEL, D. L. VALENTINE ET C. M. REDDY. 2014. « Recalcitrance and Degradation of Petroleum Biomarkers upon Abiotic and Biotic Natural Weathering of Deepwater Horizon Oil ». *Environmental Science & Technology*, vol. 48, n° 12, p. 6726-6734.
- AJIJOLAIYA, L. O., P. S. HILL, A. KHELIFA, R. M. ISLAM ET K. LEE. 2006. « Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil-mineral aggregates ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 52, n° 8, p. 920-927.
- ASTM. 2013. *Standard test methods for comparison of waterborne petroleum oils by gas chromatography, ASTM D3328-06*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ATLAS, M., ET R. BARTHA. 1992. *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications – Third Edition*. Benjamin/Cummings Publishing Company, 564 p.
- BANDARA, U. C., P. D. YAPA ET H. XIE. 2011. « Fate and transport of oil in sediment laden marine waters ». *Journal of Hydro-Environment Research*, vol. 5, n° 3, p. 145-156.
- BAYONA, J. M., J. ALBAIGÉS, A. M. SOLANAS, R. PARES, P. GARRIGUES ET M. EWALD. 1986. « Selective Aerobic Degradation of Methyl-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum by Pure Microbial Cultures ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 23, n° 4, p. 289-303.
- BEEGLE-KRAUSE, C. J., H. SIMMONS, M. MCPHEE, R. L. DAAE ET M. REED. 2013. *Litterature review. Fate of dispersed oil under ice*. Arctic Response Technology Oil Spill Preparedness, 58 p.
- BOEHM, P. D., G. S. DOUGLAS, W. A. BURNS, P. J. MANKIEWICZ, D. S. PAGE ET A. E. BENCE. 1997. « Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 34, n° 8, p. 599-613.
- BRANDVIK, P. J., ET L.-G. FAKSNESS. 2009. « Weathering processes in Arctic oil spills: Meso-scale experiments with different ice conditions ». *Cold Regions Science and Technology*, vol. 55, n° 1, p. 160-166.
- BUIST, I. A., R. BELORE, D. F. DICKINS, A. GUARINO, D. HACKENBERG ET Z. WANG. 2009. « Empirical weathering properties of oil in ice and snow ». IN *Proceedings of the 32nd Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, Volume 1*, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, p. 67-107.
- BUIST, I. A., ET D. F. DICKINS. 1987. Experimental spills of crude oil in pack ice. IN *Proceedings of the 1987 International Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C., États-Unis, p. 378-381.
- BURNS, K. A., S. CODI ET N. C. DUKE. 2000. « Gladstone, Australia Field Studies: Weathering and Degradation of Hydrocarbons in Oiled Mangrove and Salt Marsh Sediments With and Without the Application of an Experimental Bioremediation Protocol ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 41, n° 7-12, p. 392-402.
- CALDWELL, M. E., R. M. GARRETT, R. C. PRINCE ET J. M. SUFLITA. 1998. « Anaerobic Biodegradation of Long-Chain n-Alkanes under Sulfate-Reducing Conditions ». *Environmental Science & Technology*, vol. 32, n° 14, p. 2191-2195.

- CEDRE. 2005. *Traitement aux dispersants des nappes de pétrole en mer : Traitement par voie aérienne et par bateau*. France, Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux, 54 p.
- CHOSSON, P., C. LANAU, J. CONNAN ET D. DESSORT. 1991. « Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions ». *Nature*, vol. 351, p. 640-642.
- COLOMBANO, S., V. GUERIN, A. SAADA, D. HIEZ ET H. BOMER. 2008. *Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués. Les Diagnostiques - Objectifs, enjeux & moyens*. IN Gouvernement de France, ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie. [En ligne]. http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/etude_de_cas_TAUW.pdf (page consultée le 4 août 2015).
- DALING, P. S., L.-G. FAKSNESS, A. B. HANSEN ET S. A. STOUT. 2002. « Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting ». *Environmental Forensics*, vol. 3, n° 3-4, p. 263-278.
- DETTMAN, H. D., N. LI, D. WICKRAMASINGLE ET J. LUO. 2010. *The influence of naphthenic acid and sulphur compound structure on global crude corrosivity under vacuum distillation conditions*. Northern Area Western Conference, February 15-18, 2010, Calgary, Alberta, Canada.
- DICKINS, D., ET I. BUIST. 1999. « Countermeasures for Ice Covered Waters ». *Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, n° 1, p. 173-191.
- DICKINS, D. F. 2011. « Behavior of oil spills in ice and implications for spill response ». IN *Proceedings of the Arctic Technology Conference, 7-9 February*, Houston, TX, États-Unis.
- DIDYK, B. M., B. R. T. SIMONEIT, S. C. BRASSELL ET G. EGLINTON. 1978. « Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation ». *Nature*, vol. 272, p. 216-222.
- EC et MDDEP. 2007. *Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec et cadres d'application : prévention, dragage et restauration*. Environnement Canada et ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 39 p.
- EHRHARDT, M., ET A. DOUABUL. 1989. « Dissolved petroleum residues and alkylbenzene photo-oxidation products in the upper arabian gulf ». *Marine Chemistry*, vol. 26, n° 4, p. 363-370.
- FAKSNESS, L.-G., P. J. BRANDVIK ET L. K. SYDNES. 2008. « Composition of the water accommodated fractions as a function of exposure times and temperatures ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 56, n° 10, p. 1746-1754.
- FINGAS, M. 2011. *Oil Spill Science and Technology, 1st Edition*. Gulf Professional Publishing, États-Unis, ISBN 978-1-85617-943-0, 1192 p.
- FINGAS, M. 2013. *The Basics of Oil Spill Cleanup*. CRC Press, États-Unis.
- FINGAS, M., ET B. FIELDHOUSE. 2009. « Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 333, n° 1-3, p. 67-81.
- FINGAS, M., ET B. FIELDHOUSE. 2012. « Studies on water-in-oil products from crude oils and petroleum products ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 64, n° 2, p. 272-283.

- FINLAY, A. J., D. SELBY ET M. J. OSBORNE. 2012. « Petroleum source rock identification of United Kingdom Atlantic Margin oil fields and the Western Canadian Oil Sands using Platinum, Palladium, Osmium and Rhenium: Implications for global petroleum systems ». *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 313-314, p. 95-104.
- FITZPATRICK, F.A., M.C., BOUFADEL, R., JOHNSON, K., LEE, T.P., GRAAN, A.C., BEJARANO, Z., ZHU, D., WATERMAN, D.M., CAPONE, E., HAYTER, S.K., HAMILTON, T., DEFFER, M.H., GARCIA, ET J.S., HASSAN. 2015. *Oil-particle interactions and submergence from crude oil spills in marine and freshwater environments – Review of the science and future science needs*. U.S. Geological Survey Open-file report 2015-1076, 33 p.
- GARRETT, R. M., I. J. PICKERING, C. E. HAITH ET R. C. PRINCE. 1998. « Photooxidation of Crude Oils ». *Environmental Science & Technology*, vol. 32, n° 23, p. 3719-3723.
- GONG, Y., X. ZHAO, Z. CAI, S. E. O'REILLY, X. HAO ET D. ZHAO. 2014. « A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: Influence on the fate, transport and remediation of oil spills ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 79, n° 1-2, p. 16-33.
- GREWER, D. M., R. F. YOUNG, R. M. WHITTAL ET P. M. FEDORAK. 2010. « Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured? » *Science of the Total Environment*, vol. 408, n° 23, p. 5997-6010.
- HEIDER, J., A. M. SPORMANN, H. R. BELLER ET F. WIDDEL. 1998. « Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons ». *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 22, n° 5, p. 459-473.
- HINGA, K. R., ET M. E. Q. PILSON. 1987. « Persistence of benz[a]anthracene degradation products in an enclosed marine ecosystem ». *Environmental Science & Technology*, vol. 21, n° 7, p. 648-653.
- ITOPF. 2012. *Aerial Observation of Marine Oil Spills – Technical Information Paper No.1*. International Tanker Owners Pollution Federation Limited, Londres, Royaume-Uni.
- JUKIC, A. 2013. *Petroleum Refining and Petrochemical Processes*. Présentation à la Faculty of Chemical Engineering and Technology, Université de Zagreb.
- KILPATRICK, P. E., ET P. M. SPIECKER. 2001. « Asphaltene Emulsions ». IN Sjöblom, J. (éd.), *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, NY, États-Unis, p. 707-773.
- LAFARGUE, E., ET P. LE THIEZ (1996). « Effect of waterwashing on light ends compositional heterogeneity ». *Organic Geochemistry*, vol. 24, n° 12, p. 1141-1150.
- LANDEVIN, D., S. POTEAU, I. HÉNAUT ET J.F. ARGILLIER. 2004. « Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation ». *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, vol. 59, n° 5, p. 511-521.
- LEE, K. 2002. « Oil-Particle Interactions in Aquatic Environments: Influence on the Transport, Fate, Effect and Remediation of Oil Spills ». *Spill Science & Technology Bulletin*, vol. 8, n° 1, p. 3-8.
- LI, Y., Y. XIONG, W. YANG, Y. XIE, S. LI ET Y. SUN. 2009. « Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, n° 1, p. 114-117.
- MANSUY, L., R. P. PHILP ET J. ALLEN. 1997. « Source Identification of Oil Spills Based on the Isotopic Composition of Individual Components in Weathered Oil Samples ». *Environmental Science & Technology*, vol. 31, n° 12, p. 3417-3425.

- MAZEAS, L., ET H. BUDZINSKI. 2002. « Molecular and Stable Carbon Isotopic Source Identification of Oil Residues and Oiled Bird Feathers Sampled along the Atlantic Coast of France after the Erika Oil Spill ». *Environmental Science & Technology*, vol. 36, n° 2, p. 130-137.
- MAZEAS, L., H. BUDZINSKI ET N. RAYMOND. 2002. « Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation ». *Organic Geochemistry*, vol. 33, n° 11, p. 1259-1272.
- MCLEAN, J. D., ET P. K. KILPATRICK. 1997. *Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 196, n° 1, p. 23-34.
- MECKENSTOCK, R. U., B. MORASCH, R. WARTHMAN, B. SCHINK, E. ANNWEILER, W. MICHAELIS ET H. H. RICHNOW. 1999. « $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation ». *Environmental Microbiology*, vol. 1, n° 5, p. 409-414.
- MELBYE, A. G., O. G., BRAKSTAD, J. N., HOKSTAD, I. K., GREGERSEN, B. H., HANSEN, A. M., BOOTH, S. J., ROWLAND ET K. E., TOLLEFSEN. 2009. « Chemical and toxicological characterization of an unresolved complex mixture-rich biodegraded crude oil ». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 28, n° 9, p. 1815-1824.
- MIGET, R. J. 1969. *Microbial Degradation of Normal Paraffin Hydrocarbons in Crude Oil*, Proceedings Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills.
- MOYO, S., R. MCCRINDLE, N. MOKGALAKA, J. MYBURGH ET M. MUJURU. 2013. « Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from polluted rivers ». *Pure and Applied Chemistry*, vol. 85, n° 12, p. 2175-2196.
- NEFF, J. M., S. OSTAZESKI, W. GARDINER ET I. STEJSKAL. 2000. « Effects of weathering on the toxicity of three offshore Australian crude oils and a diesel fuel to marine animals ». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 19, n° 7, p. 1809-1821.
- NORDTEST. 1991. *Oil Spill Identification*. Nordtest Method NT CHEM 001, Edition 2, 24 p.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). 2003. *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*. The National Academies Press, Washington, D.C., États-Unis, 280 p.
- O'MALLEY, C. E., W. I. AUSICH ET Y.-P. CHIN. 2013. « Isolation and characterization of the earliest taxon-specific organic molecules (Mississippian, Crinoidea) ». *Geology*, vol. 41, n° 3, p. 347-350.
- PAYNE, J. R., G. D. MCNABB ET J. R. CLAYTON. 1991. « Oil-weathering behavior in Arctic environments ». *Polar Research*, vol. 10, n° 2, 631-662.
- PERSAUD, D., R. JAAGUMAGI ET A. HAYTON. 1993. *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario*. Ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario, 27 p.
- PETERS, K. E., ET J. M. MOLDOWAN. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, États-Unis, 363 p.
- POND, K. L., Y. HUANG, Y. WANG ET C. F. KULPA. 2002. « Hydrogen Isotopic Composition of Individual n-Alkanes as an Intrinsic Tracer for Bioremediation and Source Identification of Petroleum Contamination ». *Environmental Science & Technology*, vol. 36, n° 4, p. 724-728.

- POTTER, S., I. BUIST, K. TRUDEL, D. DICKINS ET E. OWENS. 2012. *Spill Response in the Arctic Offshore*. Rapport préparé pour l'American Petroleum Institute et le Joint industry Programme on Oil Spill Recovery in Ice, 144 p.
- PRINCE, R. C. 1993. « Petroleum Spill Bioremediation in Marine Environments ». *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 19, n° 4, p. 217-240.
- PRINCE, R. C., R. M. GARRETT, R. E. BARE, M. J. GROSSMAN, T. TOWNSEND, J. M. SUFLITA, K. LEE, E. H. OWENS, G. A. SERGY, J. F. BRADDOCK, J. E. LINDSTROM ET R. R. LESSARD. 2003. « The Roles of Photooxidation and Biodegradation in Long-term Weathering of Crude and Heavy Fuel Oils ». *Spill Science & Technology Bulletin*, vol. 8, n° 2, p. 145-156.
- RADOVIC, J. R., C. DOMINGUEZ, K. LAFFONT, S. DIEZ, J. W. READMAN, J. ALBAIGES ET J. M. BAYONA. 2012. « Compositional properties characterizing commonly transported oils and controlling their fate in the marine environment ». *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 14, n° 12, p. 3220-3229.
- SCHMIDT, T. C., L. ZWANK, M. ELSNER, M. BERG, R. U. MECKENSTOCK ET S. B. HADERLEIN. 2004. « Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, n° 2, p. 283-300.
- SORSTROM, S. E., P. J. BRANDVIK, I. BUIST, P. S. DALING, D. DICKINS, L.-G. FAKSNESS, S. POTTER, J. F. RASMUSSEN ET I. SINGSAAS. 2010. *Joint Industry Program on Oil Spill Contingency for Arctic and Ice-Covered Waters*. Summary Report-Oil in Ice JIP, SINTEF Report A14181.
- SPEIGHT, J. G. 2014. *The Chemistry and Technology of Petroleum – Fifth Edition*. CRC Press, États-Unis, 984 p.
- SPIECKER, P. M., K. L. GAWRYS ET P. K. KILPATRICK. 2003. « Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 267, n° 1, p. 178-193.
- SPORMANN, A., ET F. WIDDEL. 2000. « Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria ». *Biodegradation*, vol. 11, n° 2-3, p. 85-105.
- SUGIURA, K., M. ISHIHARA, T. SHIMAUCHI ET S. HARAYAMA. 1997. « Physicochemical Properties and Biodegradability of Crude Oil ». *Environmental Science & Technology*, vol. 31, n° 1, p. 45-51.
- SUN, F., D. LITTLEJOHN ET M. D. GIBSON. 1998. « Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection1 ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 364, n° 1-3, p. 1-11.
- SWARTZ, R. C. 1999. « Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixture ». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 780-787.
- SZTUKOWSKI, D. M., ET H. W. YARRANTON. 2005. « Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 285, n° 2, p. 821-833.
- THARANIVASAN, A. K. 2012. *Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water*. Thèse de doctorat en philosophie présentée au Department of chemical and petroleum engineering, Université de Calgary, 174 p.

- USEPA. 2003. *Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: PAH mixtures*. Office of Research and Development, Washington, D.C., États-Unis, 175 p.
- VOICE, T. C., C. P. RICE ET W. J. WEBER. 1983. « Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems ». *Environmental Science & Technology*, vol. 17, n° 9, p. 513-518.
- WANG, Z., M. FINGAS, S. BLENKINSOPP, G. SERGY, M. LANDRIAULT, L. SIGOUIN, J. FOGHT, K. SEMPLE ET D. W. S. WESTLAKE. 1998. « Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils ». *Journal of Chromatography A*, vol. 809, n° 1-2, p. 89-107.
- WANG, Z., M. FINGAS, Y. Y. SHU, L. SIGOUIN, M. LANDRIAULT, P. LAMBERT, R. TURPIN, P. CAMPAGNA ET J. MULLIN. 1999. « Quantitative Characterization of PAHs in Burn Residue and Soot Samples and Differentiation of Pyrogenic PAHs from Petrogenic PAHs—The 1994 Mobile Burn Study ». *Environmental Science & Technology*, vol. 33, n° 18, p. 3100-3109.
- WANG, Z., ET M. F. FINGAS. 2003. « Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 47, n° 9-12, p. 423-452.
- WANG, Z., ET S. A. STOUT. 2007. *Oil Spill Environmental Forensics*. Academic Press, Burlington, États-Unis.
- WANG, Z., S. A. STOUT ET M. FINGAS. 2006. « Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification ». *Environmental Forensics*, vol. 7, n° 2, p. 105-146.
- WU, S. C., ET P. M. GSCHWEND. 1986. « Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils ». *Environmental Science & Technology*, vol. 20, n° 7, p. 717-725.
- XIA, L., S. LU ET G. CAO. 2004. « Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 271, n° 2, p. 504-506.

ANNEXES

ANNEXE 1 – EXEMPLES DE RATIOS DIAGNOSTICS DES HAP NON ALKYLÉS

ANNEXE 2 – RATIOS DIAGNOSTICS BASÉS SUR LES MARQUEURS FRÉQUEMMENT UTILISÉS SELON WANG ET STOUT (2007)

ANNEXE 1 – EXEMPLES DE RATIOS DIAGNOSTICS DES HAP NON ALKYLÉS

| Ratios diagnostics | Interprétation |
|---|--|
| Phénanthrène/Anthracène | > 10 Pétrogénique |
| | < 10 Pyrogénique |
| Fluorène/(Fluorène + Pyrène) | < 0,5 Émission de pétrole brut |
| | > 0,5 Émission de diesel |
| Anthracène/(Anthracène + Phénanthrène) | < 0,1 Pétrogénique |
| | > 0,1 Pyrogénique |
| Fluoranthène/(Fluoranthène + Pyrène) | < 0,4 Pétrogénique |
| | 0,4-0,5 Combustion de mazout |
| | > 0,5 Combustion herbes, bois, charbon |
| Benzo[a]anthracène/(Benzo[a]anthracène + Chrysène) | < 0,2 Pétrogénique |
| | 0,2-0,35 Combustion de charbon |
| | > 0,35 Émission des véhicules, combustion |
| Benzo[a] pyrène/(Benzo[a] pyrène + Benzo[e] pyrène) | ≈ 0,5 Datation de particules : particules fraîches |
| | < 0,5 Photolyse |
| Indéno[1,2,3-c,d] pyrène/(Indéno[1,2,3-c,d] pyrène + Benzo[g,h,i] perylène) | < 0,2 Pétrogénique |
| | 0,2-0,5 Combustion de pétrole |
| | > 0,5 Combustion herbes, bois, charbon |
| 2-méthylnaphtalène/Phénanthrène | <1 Combustion |
| | 2-6 Mazout fossile |
| Σméthylphenanthrène/Phenanthrène | < 1 Combustion de pétrole |
| | > 1 Combustion du diesel |

ANNEXE 2 – RATIOS DIAGNOSTICS BASÉS SUR LES MARQUEURS FRÉQUEMMENT UTILISÉS, SELON WANG ET STOUT (2007)

| Classe de marqueurs | Ratios diagnostics |
|--|---|
| Isoprénoïdes acycliques | Pristane/phytane |
| | Pristane/n-C ₁₇ |
| | Phytane/n-C ₁₈ |
| Terpanes | Terpane tricyclique C ₂₁ /C ₂₃ |
| | Terpane tricyclique C ₂₃ /C ₂₄ |
| | Terpane tricyclique C ₂₃ /C ₃₀ αβ hopane |
| | Terpane tricyclique C ₂₄ /C ₃₀ αβ hopane |
| | Terpane tétracyclique C ₂₄ /tricyclique (S) C ₂₆ /tricyclique (R) C ₂₆ |
| | C ₂₇ 18α,21β-trisnorhopane/C ₁₇ 17α,21β-trinorhopane |
| | C ₂₈ bisnorhopane/C ₃₀ αβ hopane |
| | C ₂₉ αβ-25-norhopane/C ₃₀ αβ hopane |
| | C ₂₉ αβ-30-norhopane/C ₃₀ αβ hopane |
| | Oléanane/C ₃₀ αβ hopane |
| | Morétane (C ₃₀ αβ hopane)/C ₃₀ αβ hopane |
| | Gammacérane/C ₃₀ αβ hopane |
| | Terpane tricyclique (C ₁₉ -C ₂₆)/C ₃₀ αβ hopane |
| | C ₃₁ homohopane (22S)/C ₃₁ homohopane (22R) |
| | C ₃₂ bishomohopane (22S)/C ₃₂ bishomohopane (22R) |
| | C ₃₃ bishomohopane (22S)/C ₃₃ bishomohopane (22R) |
| | Distribution relative des homohopanes |
| H30 / ∑(C ₃₁ -C ₃₅) | |
| Index homohopane | |
| Stéranes et diastéranes | C ₂₇ 20S-13β (H), 17α(H)-diastérane/C ₂₇ 20R-13β(H), 17α(H)-diastérane |
| | Distribution relative des stéranes réguliers C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ |
| | Stéranes C ₂₇ αββ/C ₂₉ αββ |

| Classe de marqueurs | Ratios diagnostics |
|----------------------------|---|
| | Stéranes $C_{28} \alpha\beta\beta / C_{29} \alpha\beta\beta$ |
| | $C_{27} \alpha\beta\beta / (C_{27} \alpha\beta\beta + C_{28} \alpha\beta\beta + C_{29} \alpha\beta\beta)$ |
| | $C_{28} \alpha\beta\beta / (C_{27} \alpha\beta\beta + C_{28} \alpha\beta\beta + C_{29} \alpha\beta\beta)$ |
| | $C_{29} \alpha\beta\beta / (C_{27} \alpha\beta\beta + C_{28} \alpha\beta\beta + C_{29} \alpha\beta\beta)$ |
| | Épimère $\alpha\alpha\alpha / \alpha\beta\beta$ pour C_{27}, C_{28}, C_{29} |
| | 20S/(20S+20R) pour les stéranes C_{27}, C_{28} et C_{29} |
| | Index stérane $C_{30} : C_{30} / (C_{27} \text{ à } C_{30})$ |
| | Stéranes réguliers $C_{27}-C_{28}-C_{29} / C_{30} \alpha\beta$ hopane |
| Sesquiterpènes | Distribution relative des sesquiterpènes |
| | Groupe des C_{14} : Pic 1/Pic 2 |
| | Groupe des C_{15} : Pic 3/Pic 5, Pic 4/Pic 5, Pic 6/Pic 5 |
| | Groupe des C_{16} : Pic 8/Pic 10 |
| | Inter-groupe : Pic 1/Pic 3, Pic 1/Pic 5, Pic 3/Pic 10, Pic 5/Pic 10 |