

C. N. E. X. O.

C. O. B.

EL/Chimie/GB/49/82

SUIVI CHIMIQUE DE LA POLLUTION
PAR LES HYDROCARBURES DU PETROLIER TANIO
DANS L'EAU DE MER ET LES SEDIMENTS

MARS 1980 - AOUT 1981

Par

Guy BODENNEC, Patricia PIGNET et Jean-Claude CAPRAIS

Département E.L.G.M.M.
Centre Océanologique de Bretagne
B.P. 337
29273 BREST CEDEX

Décembre 1981

Etude financée par le Ministère de l'Environnement

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	page 1
A. Zones maritimes et côtières contaminées par le déplacement des nappes de pétrole.....	page 3
B. Etudes chimiques entreprises après l'accident pétrolier..	page 3
I. NIVEAUX DES CONCENTRATIONS EN HYDROCARBURES OBSERVEES DANS L'EAU DE MER.....	page 6
I.1. Extension de la pollution.....	page 9
I.2. Evolution des teneurs en hydrocarbures dans l'eau entre mars et juin 1980.....	page 16
II. DIFFUSION DES HYDROCARBURES DANS LA COLONNE D'EAU.....	page 17
III. DEGRE DE CONTAMINATION DE LA PHASE SEDIMENTAIRE EN ZONE SUBTIDALE.....	page 19
III.1. Méthodes analytiques.....	page 19
III.2. Résultats et discussions.....	page 21
III.3. Analyse chromatographique des hydrocarbures saturés..	page 29
III.4. Evolution des teneurs en hydrocarbures dans les sédiments prélevés en zone infra-littorale à Trégastel.....	page 35
IV. IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS PROCESSUS RESPONSABLES DE L'EVOLUTION DU PETROLE DEVERSE PAR LE TANIO.....	page 42
IV.1. Nature et identification du pétrole transporté par le TANIO.....	page 42
IV.2. Les différentes phases dans l'évolution d'un pétrole en mer.....	page 51
IV.3. Cinétique de dégradation du fuel TANIO dans les sédiments intertidaux.....	page 65
IV.4. Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers prélevés sur le littoral.....	page 70
BIBLIOGRAPHIE.....	page 87
ANNEXE TECHNIQUE.....	page 93
I. Méthodes et techniques analytiques utilisées.....	page 93
II. Empreintes chromatographiques des sédiments prélevés en zone subtidale.....	page 97

AVANT-PROPOS

— A la suite du naufrage du pétrolier TANIO, le 7 mars 1980, l'équipe Chimie du Département ELGMM/COB a participé à différentes campagnes océanographiques et de terrain, principalement dans le secteur compris entre les baies de Lannion et de St Brieuc, pour :

- 1°) Evaluer le degré de contamination de l'eau de mer et des sédiments subtidaux,
- 2°) Suivre le processus de dégradation du pétrole piégé à la côte, suivant la nature sédimentologique et la situation géographique du site de prélèvement.

Ce rapport complète les précédents compte-rendus de mission, en rassemblant les résultats acquis au cours d'un suivi chimique effectué entre les mois de mars et de juin 1980 pour suivre la cinétique de décontamination de l'eau, et entre les mois de mars 1980 et juillet 1981 dans le cas des sédiments intertidaux.

Au cours de cet accident, environ 10 000 tonnes de fuel se sont déversées dans le milieu marin entraînant la contamination de l'eau sur une superficie évaluée à 1 000 km² et du littoral sur environ 200 km. La zone atteinte recouvrait sensiblement les secteurs côtiers précédemment touchés lors de l'échouage de l'AMOCO CADIZ en 1978. La superposition dans certains sites de ces deux pollutions successives eut des conséquences analytiques et écologiques. Elle entraîna une difficulté supplémentaire pour attribuer l'origine de la pollution présente dans les sédiments subtidaux et eut un effet amplificateur sur l'impact écologique de la pollution vis-à-vis du peuplement du substrat intertidal.

La contamination de l'eau déterminée vingt jours après le naufrage du TANIO concerne principalement le secteur côtier compris entre les Sept-Iles et le Trieux, et à un degré moindre ceux de Roscoff et de Goulven. Elle a présenté un niveau relativement important qui correspondait sensiblement au degré de contamination mesuré en baie de Morlaix, deux mois après l'échouage de l'AMOCO CADIZ. Les secteurs pollués en 1980 comprenaient principalement des sites côtiers de forte énergie dont les caractéristiques géomorphologiques et sédimentaires jointes au volume moindre des rejets ont favorisé un rapide retour aux teneurs naturelles en

hydrocarbures dans l'eau de mer. Aussi, deux mois après l'accident du TANIO, aucune trace d'hydrocarbures d'origine pétrolière n'était détectée par spectrofluorimétrie dans les zones étudiées.

La faible contamination des fonds marins observée dans le secteur Triagoz - Sept-Iles peut être liée à son caractère de zone à forte énergie (courants de marée et houles importantes) et à la nature des fonds sédimentaires (gravier, sable grossier). Il est connu qu'un tel type de sédiment adsorbe peu les polluants et se décontamine plus rapidement qu'un substrat vaseux.

Les différences constatées dans le comportement des pétroles TANIO et AMOCO CADIZ après leur déversement en mer sont essentiellement liées à la nature et aux propriétés physicochimiques particulières des produits. L'évolution du fuel TANIO s'est caractérisée d'abord par une phase évaporation peu intense. Le pétrole s'est déplacé en nappes épaisses, peu émulsionnées, avant de se répandre presque en totalité sur le littoral. Dans le cas de l'AMOCO CADIZ, seulement le quart de la cargaison avait effectivement atteint le rivage en raison de l'importance des processus d'évaporation, dégradation et de dispersion dans l'eau et vers les fonds marins.

La conjonction des paramètres physiques (direction et intensité des vents et des courants) et géomorphologiques a contrôlé la répartition de la pollution côtière comme lors des précédentes marées noires. Toutefois, à la différence de ce qui s'est passé pour l'AMOCO CADIZ, les sites côtiers les plus abrités (Abers, baies de Morlaix, de Lannion et de St Briec, estuaires du Jaudy et du Trieux, marais maritimes de l'Ile Grande et de Goulven, ...) n'ont pas été gravement contaminés par les rejets du TANIO. La zone contaminée à degrés divers comprenait environ 195 km du littoral s'étendant entre Guissény à l'est et Plouha à l'ouest (BERNE, 1980). Après une intense intervention humaine, les sites de haute énergie se sont ensuite auto-nettoyés assez rapidement. La pollution résiduelle s'est au contraire accumulée dans les sédiments fins des secteurs abrités (baie de Lannion, anse de Ploumanac'h et de Grève Blanche, ...).

Par rapport au pétrole brut déversé par l'AMOCO CADIZ, les processus de dégradation du fuel TANIO incorporé aux sédiments intertidaux ont été ralentis par la viscosité élevée du polluant. Les résidus pétroliers abandonnés sur le littoral se sont faiblement dispersés dans la phase sédimentaire et sont restés en boules compactes protégées des phénomènes de vieillissement par une pellicule protectrice. L'analyse par spectrophotométrie infra-rouge et par chromatographie en phase gazeuse des échantillons superficiels prélevés à Ploumanac'h montre un degré d'altération peu important, après un séjour de 15 mois, aux conditions naturelles de l'environ-

nement marin. Ce fait souligne qu'un fuel lourd se dégrade plus difficilement qu'un pétrole brut léger. Les processus d'évolution des hydrocarbures dépendent étroitement des caractéristiques physiques (densité, viscosité, tension superficielle) et chimiques du produit déversé et de la quantité d'énergie disponible dans le milieu. Celle-ci essentiellement d'origine mécanique (vent, marées) dépend des caractéristiques morphologiques et sédimentaires du littoral. La compilation de ces différents éléments amène à considérer chaque accident pétrolier comme un nouveau type de pollution présentant un comportement et des caractéristiques différentes vis-à-vis du milieu marin.

Nous avons largement bénéficié au cours de ce travail de l'expérience acquise par M. MARCHAND, lors des études réalisées après les accidents pétroliers AMOCO CADIZ et BOHLEN. Nous tenons à le remercier pour ses conseils et ses encouragements.

Le suivi de la pollution côtière a été mené en collaboration avec S. BERNE et L. D'OZOUVILLE du Département 3GM/COB qui ont effectué les travaux de terrain et les analyses granulométriques. Le suivi chimique des sites côtiers de Trégastel n'a pu être réalisé que grâce au concours de Mlles M. AELION et E. LE MOAL (Laboratoire Pr. GLEMAREC, Université de Bretagne Occidentale) que nous remercions vivement.

Nous remercions J.F. SAMAIN (Département EOC/COB) et le Professeur CABIOCH (Station Biologique de Roscoff) qui ont organisé les campagnes océanographiques à bord des N.O. THALIA, CRYOS et PLUTEUS, ainsi que l'équipage de ces navires pour leur aide dans la collecte des échantillons.

L'échantillon du fuel TANIO prélevé dans les cuves du pétrolier nous a été fourni par J. DUCREUX de l'Institut Français du Pétrole. Nous le remercions pour cet envoi et pour ses conseils techniques et amicaux.

Ce travail n'a finalement pu prendre forme que grâce à Mmes M.C. MAZE et E. GIORDMAINA qui ont effectué la frappe et à J.P. ANNEZO qui l'a illustré des quelques figures.

L'étude présentée a pu être réalisée grâce à un financement du Ministère de l'Environnement dans le cadre du programme de suivi écologique coordonné par le CNEAO.

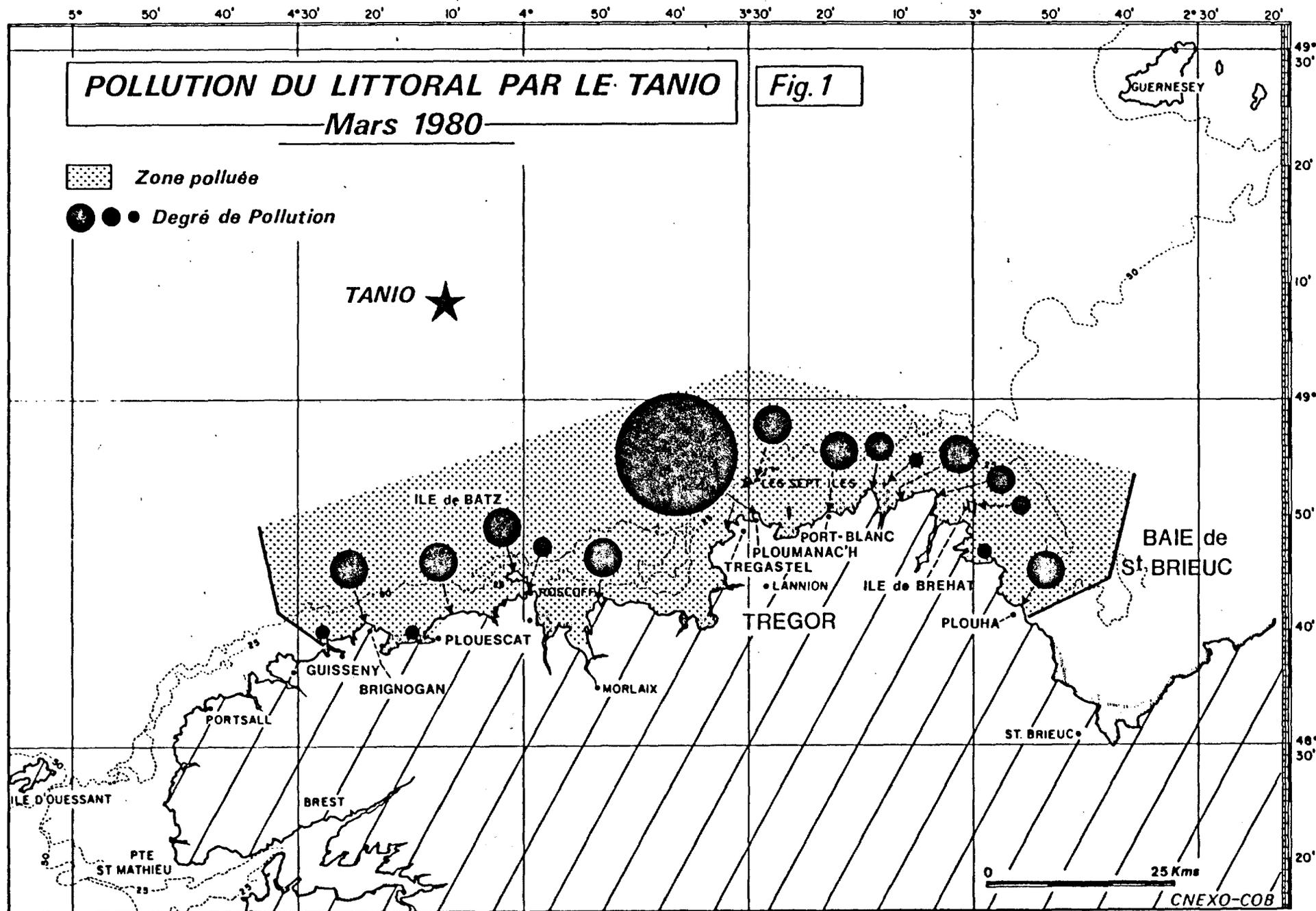
INTRODUCTION

Le 7 mars 1980 le TANIO, pétrolier malgache transportant 26 200 tonnes de fuel, s'est brisé en deux sous la violence de la tempête alors qu'il naviguait en MANCHE à environ 60 km au nord de l'île de BATZ (Nord Finistère). La partie arrière du pétrolier avec 7 500 tonnes de pétrole a pu être remorquée jusqu'au HAVRE tandis que le tronçon avant contenant plus de 9 000 tonnes semblait dix heures après l'accident par 87 m de fond à la position 49°09'N 4°13'W. Les opérations de pompage du fuel contenu dans la portion engloutie du pétrolier se sont révélées très délicates en raison de mauvaises conditions atmosphériques et de difficultés techniques liées à l'importance des marées et des courants de fond. Un an après l'accident, avec seulement 300 tonnes de pétrole récupéré, le pétrole retenu dans la proue du navire a constitué pendant près de 18 mois une redoutable menace de pollution du littoral breton (1).

Dans les heures qui suivirent le naufrage, la cargaison renfermée dans trois tranches de citernes (soit près de 10 000 tonnes) se répandit en mer et, compte tenu du régime des vents et des courants, causait une pollution d'une gravité exceptionnelle sur les côtes Nord de la BRETAGNE entre GUISSENY (Finistère) et PLOUHA (Côtes du Nord).

La cargaison du TANIO était constituée de coupes pétrolières dont les caractéristiques correspondaient à celles d'un fuel lourd N° 2 dans la classification française (fuel lourd N° 6 ou Bunker C selon les normes de l'American Petroleum Institute). C'est donc un produit semi-lourd de raffinage débarrassé à la fois des fractions légères les plus volatiles et des fractions les plus lourdes (goudrons et asphaltes) habituellement rencontrées dans un pétrole brut (2). Le produit arrivé sur le littoral a un aspect visqueux, de couleur marron, à odeur faible et peu émulsionné. La teneur en eau d'un échantillon recueilli le 10 mars sur la plage à TREGASTEL était inférieure à 25% (détermination avec un appareil DEAN-STARK) malgré les conditions propices à l'émulsification (éloignement en mer de la position du naufrage, vents violents et mer agitée). Elle atteignait la valeur de 70% dans le cas du pétrole de l'AMOCO CADIZ après un même temps de séjour en mer.

-
- (1) Les opérations de pompage de la partie avant du pétrolier ont duré 15 mois (fin des travaux le 19 août 1981) et ont permis la récupération d'environ 5 100 tonnes de fuel.
 - (2) Les caractéristiques chimiques de la cargaison du TANIO seront données et discutées dans la partie IV de ce rapport.



A) ZONES MARITIMES ET COTIERES CONTAMINEES PAR LE DEPLACEMENT DES NAPPES DE PETROLE

Le comportement des hydrocarbures déversés accidentellement dans le milieu marin est étroitement lié à la nature physique (densité, viscosité...) et chimique du produit et aux conditions locales de l'environnement (site géographique, conditions météorologiques et océanographiques). Ces facteurs vont régir l'importance relative des phénomènes d'évaporation, de dispersion dans le milieu, d'émulsification, d'altération photochimique et de dégradation microbienne au cours du déplacement des nappes de pétrole en mer.

Le vent semble avoir été le facteur prédominant au cours de la phase d'extension de la pollution pétrolière en conditionnant la dérive des nappes en mer et ainsi la zone côtière atteinte. On admet couramment que la vitesse de déplacement en mer des rejets d'hydrocarbures est évaluée entre 2 et 3% de celle du vent. Cette estimation a été vérifiée dans le cas du TANIO puisque la vitesse moyenne de progression des premières nappes arrivées sur le littoral correspondait à 1,3 km/h (BERNE 1980). Poussées par des vents W à N.W soufflant en moyenne à 70 km/h, les premières nappes d'hydrocarbures sont arrivées dans la matinée du 9 mars sur le littoral breton entre TREGASTEL et PLOUMANAC'H (Côtes du Nord). Sous l'action conjointe des vents d'Ouest et des courants de marée (généralement dirigés parallèlement à la côte), on observe une dérive côtière des nappes de pétrole vers l'Est. Elles atteignent successivement les plages de TREGASTEL - PLOUMANAC'H (9 mars), de PORT BLANC (11 mars) et la Baie de SAINT BRIEUC dans le secteur de PLOUHA (13 mars). A partir du 17 mars, un changement dans la direction des vents renverse le sens de progression des nappes et rabat la pollution sur les côtes du Nord Finistère dans les secteurs de ROSCOFF (20 mars), de PLOUESCAT et de BRIGNOGAN (21 mars) et de GUISSENY (22 mars). Cette date correspond à la fin de la phase de déploiement de la pollution et se trouve ainsi limitée sur le littoral à l'Ouest par GUISSENY et à l'Est par PLOUHA dans la Baie de SAINT BRIEUC.

D'après S. BERNE (1980) pendant les 15 jours correspondant à cette période d'extension côtière, environ 195 km de côtes (65 km dans le Finistère et 130 km dans les Côtes du Nord) ont été contaminées à des degrés divers par le pétrole du TANIO. Les secteurs les plus affectés sont localisés principalement dans la frange côtière (environ 15 km) comprise entre TREGASTEL et PLOUMANAC'H (Fig. 1). Cependant compte tenu de l'éloignement en mer du site de l'accident pétrolier, on peut évaluer à 1000 km² la surface qui a pu être contaminée au cours du déplacement des nappes d'hydrocarbures en mer.

B) ETUDES CHIMIQUES ENTREPRISES APRES L'ACCIDENT PETROLIER

Ces observations effectuées sur le littoral en collaboration avec S. BERNE

Tableau 1

Campagnes d'échantillonnage effectuées de Mars 1980 à Août 1981
pour le suivi chimique de la pollution due au TANIO

Campagne	Date	Zone d'étude	Nombre de stations	Type de prélèvement	Nombre de prélèvements	Collaboration
THALIA 1	24-29 mars	Manche Occidentale	25	Eau de mer Sédiment	85 10	J.F. SAMAIN
PLUTEUS	24-27 mars	Baies de Morlaix et Lannion - Sept Iles - Triagoz	22	Sédiment	22	Station Biologique de Roscoff
Zone littorale	10 et 19 mars	Trégastel - Perros Guirec	10	Sédiment	10	S. BERNE
CRYOS 1	3-4 avril	Zone naufrage TANIO	6	Eau de mer Sédiment	12 6	G. MASSART
CRYOS 2	8-12 avril	Manche Occidentale	33	Eau de mer Sédiment	76 6	J.F. SAMAIN
THALIA 2	7-11 mai	Manche Occidentale	21	Eau de mer	40	J.F. SAMAIN
THALIA 3	19-22 juin	Manche Occidentale	24	Eau de mer	40	J.F. SAMAIN
Zone littorale	29-30 juin	Trégastel - Bréhat - Plouha	10	Sédiment	10	
Zone littorale	8 octobre	Trégastel - Ploumanac'h	5	Sédiment	7	
Zone littorale	14 janvier 1981	Trégastel - Ploumanac'h	5	Sédiment	7	
Zone littorale	28 mars 1981	Trégastel - Ploumanac'h	5	Sédiment	7	
Zone littorale	2 août 1981	Trégastel - Ploumanac'h	5	Sédiment	7	

et L. D'OZOUVILLE ont été complétées par un suivi chimique dans le but :

- d'évaluer l'étendue et l'importance de la contamination pétrolière dans l'eau de mer et dans les sédiments marins ;
- d'étudier l'évolution chimique des hydrocarbures piégés dans les sédiments en surface et en profondeur.

Les résultats de ces études correspondent à l'exploitation des données obtenues à partir de :

- 4 campagnes océanographiques en Manche Occidentale, dans la zone comprise entre les ABERS et la Baie de SAINT BRIEUC, réalisées entre mars et juin 1980, à bord des navires THALIA et CRYOS,
- 1 campagne de prélèvements de sédiments dans la zone côtière des SEPT ILES et TRIAGOZ, organisée par la Station Biologique de ROSCOFF,
- 6 sorties de terrain effectuées principalement dans la région du TREGOR,
- 1 campagne de prélèvements d'eau et de sédiment, à proximité de la zone du naufrage du TANIO.

Les caractéristiques de ces différentes campagnes d'échantillonnages sont indiquées dans le tableau 1.

Les résultats de ces campagnes sont actuellement complétées par l'analyse chimique des échantillons de sédiments prélevés tous les deux mois sur quatre plages de TREGASTEL, par l'Equipe du Professeur GLEMAREC de l'Université de Bretagne Occidentale.

Dans ce rapport, nous analyserons successivement les points suivants :

- I. Niveaux des concentrations en hydrocarbures observés dans les eaux de surface de la Manche Occidentale au cours des différentes campagnes,
- II. Diffusion des hydrocarbures dans la colonne d'eau,
- III. Degré de contamination de la phase sédimentaire dans les zones atteintes par la dérive des nappes de pétrole,
- IV. Evolution de la composition en hydrocarbures n-alcanes dans les résidus pétroliers recueillis en surface et piégés dans les sédiments.

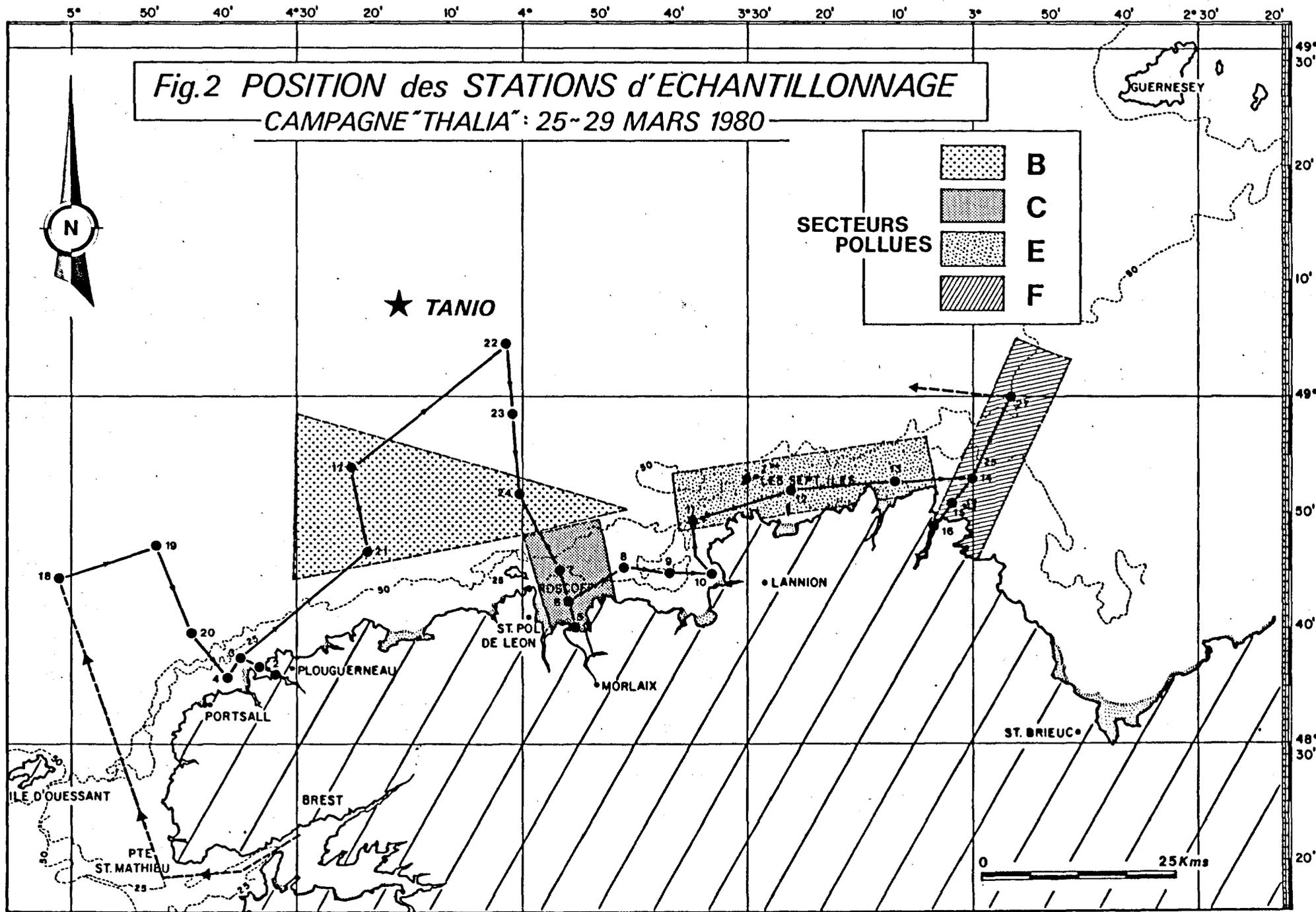
L'étude de ces différents points permettra d'évaluer l'importance et l'étendue des zones polluées. L'évolution du processus de décontamination sera discutée en relation avec les résultats précédemment obtenus lors de la pollution pétrolière due à l'AMOCO CADIZ (MARCHAND 1980).

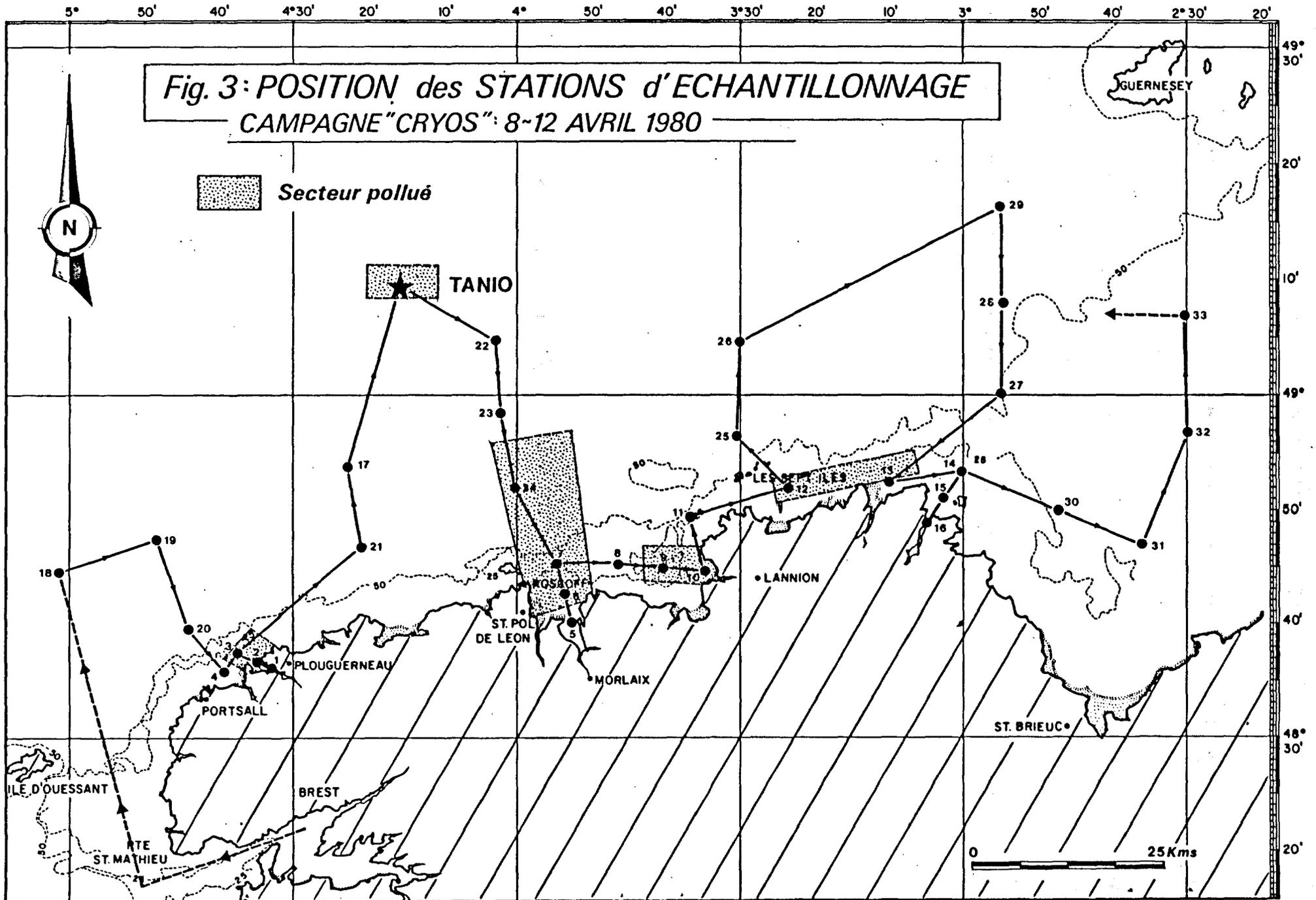
I. NIVEAUX DES CONCENTRATIONS EN HYDROCARBURES OBSERVES DANS L'EAU DE MER

Les niveaux de concentration en hydrocarbures dissous dans l'eau ont été déterminés au cours des campagnes "THALIA 1" (25-29 mars soit 20 jours après le naufrage du pétrolier), "CRYOS" (3-4 avril et 8-12 avril), "THALIA 2" (7-11 mai) et "THALIA 3" (19-22 juin). Ces campagnes ont permis d'effectuer, avec plus de 25 stations de prélèvement, une couverture de la MANCHE OCCIDENTALE comprise entre OUESSANT et la Baie de SAINT BRIEUC et limitée au nord par le parallèle 49°16'N. La position des stations d'échantillonnage est indiquée sur les figures 2 et 3.

Au total 253 échantillons d'eau de mer ont été collectés au moyen de bouteilles de prélèvement type NISKIN à différentes profondeurs (1 m, 10 m, à 5 m du fond) et analysés directement à bord du navire océanographique. Le degré de contamination de l'eau par les hydrocarbures est déterminé par spectrofluorimétrie après extraction à l'hexane selon la méthode précédemment décrite (MARCHAND 1980). En permettant le choix des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de l'échantillon analysé, la spectrofluorimétrie U.V. peut être une méthode de mesure sensible uniquement aux composés aromatiques. La réponse de fluorescence définit ainsi un excellent indice de pollution pétrolière puisque les hydrocarbures aromatiques biogènes sont très faiblement représentés dans le milieu marin.

Cette technique analytique est environ 20 fois plus sensible que la spectrofluorimétrie infra-rouge (I.R.) qui permet également le dosage des hydrocarbures dissous dans l'eau à partir de la mesure de l'absorption due aux vibrations de





valence des groupements CH_2 contenus dans les chaînes hydrocarbonées aliphatiques. En présence d'une pollution pétrolière, elle prendra également en compte les hydrocarbures n-alcanes possédant 15, 17, 19, 25, 29, 31 atomes de carbone qui sont naturellement présents dans l'eau de mer en quantités appréciables surtout pendant les périodes de forte activité phytoplanctonique. Il est dans ce cas difficile en zone côtière de déterminer par I.R. l'importance d'une pollution pétrolière par rapport à une contribution d'origine biogénique. Aussi, le dosage par spectrofluorimétrie a été choisi pour déterminer le degré de contamination de l'eau de mer après le naufrage du TANIO. Cependant par son caractère spécifique, elle ne permet de détecter que certains constituants d'un pétrole et ne peut donc donner directement une mesure de la concentration globale en hydrocarbures totaux.

Les valeurs indiquées dans les tableaux 2 et 3 correspondent à une estimation par spectrofluorimétrie des teneurs en hydrocarbures totaux dans l'eau de mer par référence à une solution de calibration préparée à partir d'un échantillon brut du produit pétrolier recueilli à TREGASTEL le 10 mars 1980.

Nous avons vérifié ultérieurement que la composition chimique de ce prélèvement était sensiblement identique à celle d'un échantillon récupéré dans les cuves arrières du TANIO au HAVRE (tableau 22).

L'analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau est réalisée directement à bord d'un navire océanographique sur un appareil spectrofluorimètre TURNER, modèle 430. La longueur d'onde d'excitation est fixée à 310 nm. La mesure effectuée sur le maximum de fluorescence qui se situe autour de 365 ± 5 nm.

Les teneurs en hydrocarbures totaux dissous dans l'eau de mer sont exprimés en $\mu\text{g/l}$.

Les résultats obtenus au cours des campagnes THALIA et CRYOS sont rassemblés dans les tableaux 2 et 3. Ils permettent de souligner les points suivants :

I.1 Extension de la pollution

Les teneurs en hydrocarbures mesurées dans l'eau de surface (prélèvement à 1 m de profondeur) dépendent de la position géographique de la station d'échantillonnage et de l'époque du prélèvement.

- Les valeurs les plus faibles ($0,8$ à $1,2 \mu\text{g/l}$) sont relevées en mer d'Iroise (station 18, 19, 3) à la fois fin mars et mi-avril. Elles correspondent aux teneurs mesurées par spectrofluorimétrie dans des secteurs très faiblement pollués tels que l'ATLANTIQUE Nord-Ouest (LEVY 1972, GORDON et al. 1974, KEIZER et al. 1977). En l'absence d'une contamination de l'échantillon analysé, KEIZER et GORDON (1973) admettent qu'une valeur supérieure à $2 \mu\text{g/l}$ correspond à un degré de pollution significatif de l'eau par les hydrocarbures d'origine pétrolière. Cependant comme le

Tableau 2

Evolution des teneurs en hydrocarbures totaux ($\mu\text{g/l}$)
dans l'eau de mer entre la fin mars et la mi-avril

Localisation	N° de station	Profondeur de prélèvement (m)	Campagne 25-29 mars			Campagne 8-12 avril		
			Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$)		Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$)	
				Résultats	Moyenne dans l'eau		Résultats	Moyenne dans l'eau
Mer d'Iroise	18	1	10,75	1	1,1	10,28	1,1	1,3
		10		1,4			2,3	
		105	9,98	0,9		10,15	0,6	
Radiale N.W. face à Plouguerneau	1	1	9,67	4,1	2,6	10,24	4	3,6
		6	9,71	1,2			3,3	
	2	1	9,72	1,7	1,4	11,56	3,1	3,1
		10		0,9				
		17		1,7		10,24		
	3	1	9,78	1	0,8	10,19	1,2	1,1
		10		0,8				
		45	9,72	0,7		12,34	0,9	
	4	1	10,72	1,2	1,0		1,1	1,5
		10		1,1				
		20	9,76	0,8			1,9	
	20	1	10,00	0,8	0,9	10,13	2,8	2,8
10			1,1					
75		9,89	0,7					
19	1	9,99	1,2	1,2	11,15	0,9	1,3	
	95	9,93	1,2		10,12	1,7		

Localisation	N° de station	Profondeur de prélèvement (m)	Campagne 25-29 mars			Campagne 8-12 avril		
			Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures (µg/l)		Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures (µg/l)	
				Résultats	Moyenne dans l'eau		Résultats	Moyenne dans l'eau
Radiale N face à Brignogan	21	1	10,26	4,6	3,1		0,9	1,2
		10		2,8			0,6	
		76		2			2,1	
	17	1	9,62	4,9	3,4		2,3	1,6
		10		2,5			1,8	
		85		2,7			0,8	
Radiale N face à Morlaix	5	1	8,75	4,7	2,6	10,64	1,3	1,5
		5		1,8			1,1	
		10		1,4			1,4	
		23		1,4			2,3	
	6	1	9,16	2,8	2	10,53	6,9	7,2
		18		1,2			7,6	
	7	1	9,59	2,3	1,6	10,15	3,5	2,3
		10		1,3			1,1	
		32		1,3			1,1	
	24	1	9,63	3,1	3,6	9,98	3,3	3,3
		10		4,5				
		80		3,3			12,26	
23	1	9,63	1,6	1,2		0,9	1,4	
	10		1			1		
	85		1			2,3		
22	1	9,64	3,3	2,1		1,2	1,1	
	10		1,6			0,9		
	90		1,4					

Localisation	N° de station	Profondeur de prélèvement (m)	Campagne 25-29 mars			Campagne 8-12 avril		
			Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures (µg/l)		Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures (µg/l)	
				Résultats	Moyenne dans l'eau		Résultats	Moyenne dans l'eau
Baie de Lannion Sept Iles	8	1	9,35	0,9	1,7	10,19	0,9	0,9
		10		1,8				
		30	9,36	0,8		9,94		
	9	1	9,02	2,9	2,4	10,18	1,8	2,7
		10		2				
		25	9,08	2,3		9,95	3,5	
	10	1	9,28	2,5	3,1	9,93	4,4	3,3
		10		3,9				
		13	9,04	2,8		10,30	2,2	
	11	1	9,29	6,7	5,4	9,91	1,1	0,8
		10		3,9			0,6	
		60	9,00	5,6		9,78	0,8	
	12	0,5		8,4	4,9			1,7
1		8,87	4,2		9,76	1,7		
10			3,4			2,4		
20		8,52	3,7		9,72	1,1		
13	1	8,52	3,1	2,9	11,13	1,7	1,5	
	15	8,46	2,7		9,62	1,2		
25	1					0,8	1,3	
	10					1,3		
	70					1,7		
26	1					2,5	1,8	
	73					1,2		
Radiale N.E. face au Chenal du Trieux	16	1	8,07	4,1	4	9,63	1,3	1,5
		10	7,99	3,9		9,17	1,6	
15	1	8,09	3,7	2,6	9,58	1,6	1,0	
	10		3,3			0,8		
	23	8,05	0,9		9,27	0,6		

Localisation	N° de station	Profondeur de prélèvement (m)	Campagne 25-29 mars			Campagne 8-12 avril		
			Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures (µg/l)		Température eau (°C)	Teneur en hydrocarbures (µg/l)	
				Résultats	Moyenne dans l'eau		Résultats	Moyenne dans l'eau
Radiale N.E. face au Chenal du Trieux (suite)	14	1	8,01	4,7	4	9,23	0,6	0,9
		10		4,1			0,9	
		38		3,1			1,2	
	27	1		6,3	4,6	8,86	0,6	0,8
43	2,9	0,9						
28	1					1,2	1,1	
60	0,9							
29	1					0,6	0,8	
65	0,9							
Baie de St Brieuc	30	1					1	1,8
		10					2	
		40					2,3	
	31	10					0,9	0,8
35	0,7							
32	1					1,1	0,9	
10	0,8							
40	0,7							
33	1					0,8	0,9	
10	1,2							
45	0,8							
Epave TANIO		1					1,4	2,8
		5					2,3	
		10					3,9	
		80					3,4	
0,5 mille à l'Ouest de l'épave		10					0,9	1,4
		80					1,8	
0,5 mille à l'Est de l'épave		1					1,2	1,4
		80					1,5	
1 mille au Sud Est de l'épave		1					1,3	1,5
		5					1,1	
		10					1,4	
		85					2,3	

souligne MARCHAND (1981), cette limite doit être adoptée avec une certaine prudence compte tenu de la variété des standards pouvant être utilisés pour calibrer le spectrofluorimètre par les différents laboratoires d'analyse.

- Les valeurs les plus élevées sont observées fin mars dans le CHENAL du TRIEUX (6,7 µg/l, station 27 ; 4 µg/l, stations 14 et 16), dans le secteur des SEPT ILES (6,7 µg/l, station 11 ; 4,2 µg/l, station 12) au large de ROSCOFF (3,1 µg/l, station 24) et de GOULVEN-BRIGNOGAN (4,6 µg/l, station 21 ; 4,9 µg/l, station 17).

Ainsi, vingt jours après le naufrage du TANIO, la pollution de l'eau concerne principalement les secteurs du TRIEUX et des SEPT ILES, et à un degré moindre ceux de ROSCOFF et de GOULVEN définis par les lettres B, C, E, F dans la figure 2. Cette distribution de la pollution souligne le rôle prédominant du vent dans le déplacement des nappes. Sous l'effet des vents de secteur ouest, la pollution pétrolière s'est initialement étendue vers l'est jusqu'à la Baie de SAINT BRIEUC, puis après le 17 mars un changement de régime des vents (E, NE) inverse le sens de progression des nappes et rabat la pollution vers le Finistère.

Aussi, un mois après le naufrage (mission CRYOS, 8-12 avril), la Baie de SAINT BRIEUC et le Chenal du TRIEUX ne montrent pas un degré de contamination significatif. Les zones polluées semblent se limiter (figure 3) au secteur défini par les stations 6 (6,9 µg/l), 7 (2,3 µg/l) et 24 (3,1 µg/l), à la zone côtière Baie de LANNION - SEPT ILES correspondant aux stations 9 (2,9 µg/l), 10 (2,5 µg/l) et 12 (4,2 µg/l), et à la zone de naufrage du TANIO.

A l'exception des secteurs de ROSCOFF et de LANNION, on note, un mois après le naufrage une diminution systématique des teneurs en hydrocarbures dans l'eau de mer prélevée aux stations précédemment contaminées. La persistance de la contamination dans ces zones peut être attribuée à une pollution secondaire liée aux opérations de nettoyage des plages par traitement à l'eau chaude et aux détergents. Ce procédé a entraîné la mise en suspension dans la masse d'eau d'une partie des résidus pétroliers déposés sur le littoral. Par l'action conjointe des courants de marée et des vents, la pollution semble s'être accumulée dans les sites abrités des Baies de LANNION et de MORLAIX qui n'avaient pas été directement contaminés à l'origine par les nappes de pétrole.

La pollution se trouve ainsi notablement présente un mois après l'accident face à ROSCOFF aux stations 2 (6,9 µg/l), 7 (3,5 µg/l) et 24 (3,3 µg/l). Les stations au large (22, 23) ont retrouvé les teneurs en hydrocarbures équivalentes à la normale.

Tableau 3

Comparaison des teneurs moyennes en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$) dans l'eau de mer de surface
après le naufrage des pétroliers TANIO et AMOCO CADIZ

Secteur	Notation	Teneurs moyennes en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$) \pm écart-type							
		TANIO				AMOCO CADIZ (d'après Marchand 1981)			
		20 jours	1 mois	2 mois	3 mois	1 mois	2 mois	3 mois	1 an
Zone des Abers	A	1,8 \pm 1,3	2,4 \pm 1,3	0,9 \pm 0,3	0,8 \pm 0,2	38,9 \pm 6,7	10,2 \pm 6,6	2,2 \pm 1,3	1,2 \pm 1
Entre Brignogan et Roscoff	B	4,2 \pm 1,0	2,2 \pm 1,2	0,6 \pm 0,1	1,0 \pm 0,4				
Baie de Morlaix	C	3,3 \pm 1,3	3,9 \pm 2,8	0,8 \pm 0,1	0,9 \pm 0,1	11,5 \pm 5,1	5,0 \pm 0,5	3,0 \pm 0,6	1,0 \pm 0,1
Baie de Lannion	D	2,1 \pm 1,1	2,4 \pm 1,8	0,6 \pm 0,2	0,8 \pm 0,3	10,7 \pm 3	7,3 \pm 4,8	2,7 \pm 0,8	1,3 \pm 0,6
Entre les Triagoz et les Sept Iles	E	4,7 \pm 1,8	1,5 \pm 0,4	0,6 \pm 0,2	0,6 \pm 0,2	5,2 \pm 0,8	1,8 \pm 0,5	0,8 \pm 0,5	0,8 \pm 0,2
Zone du Trieux	F	4,7 \pm 1,1	1,0 \pm 0,5	0,7 \pm 0,2	0,5 \pm 0,1	3,9 \pm 0,8	1,7 \pm 1	0,8 \pm 0,8	0,7 \pm 0,2
Au large des Sept Iles	G	2,4 \pm 1,2	1,2 \pm 0,7	0,7 \pm 0,1	0,6 \pm 0,1	2,1 \pm 1,2	1,6 \pm 0,5		

I.2 Evolution des teneurs en hydrocarbures dans l'eau entre Mars et Juin 1980

Pour mieux décrire l'évolution de la contamination de l'eau entre mars et juin 1980, nous avons regroupé en secteurs notés de A à G les stations de prélèvement (Fig. 4). Les moyennes des teneurs en hydrocarbures dans les échantillons de surface (prélèvement à 1 m de profondeur) sont calculées avec leurs écarts-type et peuvent être comparées dans le tableau 3 avec les résultats obtenus lors de l'échouage de l'AMOCO CADIZ. Elles permettent de souligner les constatations suivantes :

I.2 a) A la différence de ce qui s'est passé lors de l'échouage de l'AMOCO CADIZ, les sites côtiers les plus abrités (ABERS, Baies de MORLAIX et de LANNION, Estuaires du JAUDY et du TRIEUX, Marais maritimes de l'ILE GRANDE et de GOULVEN...) n'ont pas été gravement contaminés par les rejets du TANIO. Les secteurs pollués en 1980 comprenaient principalement les sites de forte énergie et de nature sableuse compris entre TREGASTEL (Grève Blanche) et PLOUMANAC'H (Fig. 1). Ces facteurs géomorphologiques joints au volume moindre des rejets (TANIO : 10 000 tonnes, AMOCO : 223 000 tonnes) ont favorisé un rapide retour aux teneurs naturelles en hydrocarbures dans l'eau de mer. Ce phénomène est observé dans tous les secteurs contaminés dès le deuxième mois après l'accident. Aussi nous n'avons pas pu détecter, comme dans la zone des ABERS lors de l'AMOCO CADIZ, de gradient de concentration en hydrocarbures de la côte vers le large au cours des premiers mois du processus de décontamination de l'eau. Actuellement, ce processus n'est pas encore terminé dans les ABERS. On observe, en particulier en mars et avril 1980, un léger maxima dans ces sites abrités provenant de la remise en suspension (par relargage après les tempêtes d'hiver) des hydrocarbures piégés dans les sédiments pollués en amont. Ceux-ci possèdent encore en 1981 des teneurs en hydrocarbures supérieures au g/kg (p.s).

I.2 b) Dans la zone littorale comprise entre les TRIAGOZ et les SEPT ILES (secteur E), la contamination de l'eau a été comme pour les autres secteurs beaucoup moins importante que lors de l'échouage de l'AMOCO CADIZ. La teneur moyenne en hydrocarbures un mois après l'accident du TANIO est équivalente à celle trouvée deux mois après celui de l'AMOCO CADIZ.

I.2 c) Dans les Baies de MORLAIX et de LANNION (secteurs C et D), les teneurs en hydrocarbures mesurées trois semaines et un mois après l'accident du TANIO correspondent approximativement à celles détectées dans ces mêmes secteurs trois mois après l'échouage de l'AMOCO CADIZ. La décontamination de l'eau de mer a été relativement rapide puisque deux mois après l'accident aucune trace d'hydrocarbures d'origine pétrolière n'était détectée dans les zones étudiées.

En l'absence d'une analyse détaillée de la nature des hydrocarbures dissous dans l'eau, il est difficile de se prononcer sur la toxicité relative des pétroles

déversés par le TANIO et l'AMOCO CADIZ. Dans les zones abritées comprises entre la Baie de MORLAIX et l'Estuaire du TRIEUX, les niveaux de contamination mesurés dans l'eau ont dû entraîner des effets importants sur l'environnement marin puisqu'ils correspondent aux teneurs notées dans ces secteurs deux mois après l'échouage de l'AMOCO CADIZ. On se souvient que ces niveaux de pollution avaient entraîné un blocage de la production pélagique (SAMAIN et col. 1979). Les mesures effectuées un mois après l'accident du TANIO ont permis d'enregistrer par rapport à l'année 1979 un retard important dans la production pélagique (SAMAIN et col. 1980). Dans la zone intertidale, la macrofaune benthique a été peu touchée ; par contre les oiseaux marins ont subi une forte mortalité de l'ordre du double de celle constatée après le naufrage de l'AMOCO CADIZ (CHASSÉ 1980).

II. DIFFUSION DES HYDROCARBURES DANS LA COLONNE D'EAU

Les teneurs en hydrocarbures ont été déterminées dans les échantillons d'eau prélevés aux profondeurs 1 m, 10 m et à 5 m du fond, à plus de 20 stations, au cours des différentes campagnes THALIA et CRYOS. Les valeurs mesurées (tableau 2) montrent que l'ensemble de la colonne d'eau est contaminé par la dérive des nappes. La diffusion des hydrocarbures en profondeur a été favorisée par l'état agité de la mer et par la nature du pétrole déversé (fractions assez légères de résidus pétroliers composés les plus solubles). Une certaine homogénéité dans les niveaux de contamination de la colonne d'eau, en particulier aux stations face au Chenal du TRIEUX (secteur E) et au large des SEPT ILES (secteur E) au cours de la campagne THALIA (25-29 mars) et à proximité de l'épave du TANIO (campagne CRYOS 3-4 avril et 8-12 avril). A cette dernière station, on note en particulier des teneurs plus élevées au fond qu'en surface témoignant ainsi l'existence de fuites de pétrole à partir de l'épave. Elles ont été estimées à 1,5 tonnes/jour par l'engin submersible "British Voyager" en mars et avril 1980. Du fait de leur densité élevée ($d = 0,96$), elles remontent très lentement à la surface entraînant une contamination importante de l'eau au voisinage du fond avec des teneurs allant de 3,4 $\mu\text{g}/\text{l}$ à proximité de l'épave à 2,3 $\mu\text{g}/\text{l}$ à 1 mille au Sud Est de l'épave et plus faible en surface. Aux autres stations, on observe en général un gradient décroissant de concentration entre le fond et la surface (notée par le signe plus dans le tableau 4). Les variations observées 3 semaines à 1 mois après l'accident, assez faibles, mettent en relief une contamination assez homogène de toute la masse d'eau jusqu'à 80 m dans les secteurs les plus contaminés (SEPT ILES). Ce fait précédemment noté lors de l'AMOCO CADIZ semble indiquer que la fraction soluble des hydrocarbures s'est rapidement mélangée dans la masse d'eau sous l'action conjointe des courants et de l'agitation de la mer. La diffusion verticale des hydrocarbures dans la colonne d'eau a dû entraîner une contamination des fonds marins.

Tableau 4

Variation des teneurs en hydrocarbures dans l'eau entre la surface et le fond
entre la fin mars et la mi-avril après l'accident du TANIO

Localisation	N° de station	Profondeur (m)	Variation des teneurs en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$) entre la surface et le fond			
			25-29 mars		8-12 avril	
			Résultats	Moyenne \pm écart type	Résultats	Moyenne \pm écart type
Epave 0,5 mille W 0,5 mille E 1 mille S.E.		80			- 2	1,05 \pm 0,7
		80			- 0,9	
		80			- 0,3	
		80			- 1,0	
Baie de Morlaix	5	23	+ 3,3	1,48 \pm 1,08	- 1,0	1,03 \pm 0,35
	6	18	+ 1,6		- 0,7	
	7	32	+ 1,0			
	24	80	- 0,2			
	23	85	+ 0,6		- 1,4	
	22	90	+ 0,9		+ 0,3	
Baie de Lannion Sept Iles	8	30	+ 0,1	0,60 \pm 0,32		0,96 \pm 0,76
	9	25	+ 0,6			
	10	13	- 0,3			
	11	60	+ 1,1		+ 0,3	
	12	20	+ 0,5		+ 0,6	
	13	15	+ 0,4		+ 0,5	
	25	70			+ 0,9	
	26	73			+ 1,3	
Chenal du Trieux	16	10	+ 0,2	2,0 \pm 1,4	- 0,3	0,4 \pm 0,2
	15	23	+ 2,8		+ 1,0	
	14	38	+ 1,6		- 0,6	
	27	43	+ 3,4		- 0,3	
	28	60			+ 0,3	
	29	65			- 0,3	

Le signe + indique que la contamination de l'eau de surface est supérieure à celle de l'eau prélevée du fond

III. DEGRE DE CONTAMINATION DE LA PHASE SEDIMENTAIRE EN ZONE SUBTIDALE

Dans le but de connaître le degré de contamination des fonds marins susceptibles d'être affectés par le déplacement en mer des nappes d'hydrocarbures, deux campagnes océanographiques ont été réalisées en mars à bord du N/O "THALIA" du 24 au 29 mars et du N/O "PLUTEUS" du 25 au 27 mars principalement dans le secteur TRIAGOZ-SEPT ILES. Une troisième campagne de prélèvement de sédiments marins a été effectuée du 8 au 12 avril 1980 dans ce secteur et à proximité de l'épave du TANIO à bord du N/O "CRYOS".

Au cours de ces campagnes, 50 échantillons de sédiment ont été prélevés par benne type "SHIPECK". Ce type de préleveur permet un échantillonnage sur une section de 0,04 m² avec une épaisseur de 5 à 10 cm. Seule la couche superficielle (0-2 cm) de l'échantillon est recueillie dans un bocal en verre après élimination des galets, des gros débris coquilliers et animaux marins (vers, étoiles de mer,...). L'échantillon est conservé congelé en attendant son analyse chimique ultérieure au laboratoire.

III.1 Méthodes analytiques

III.1 a) Description sédimentologique

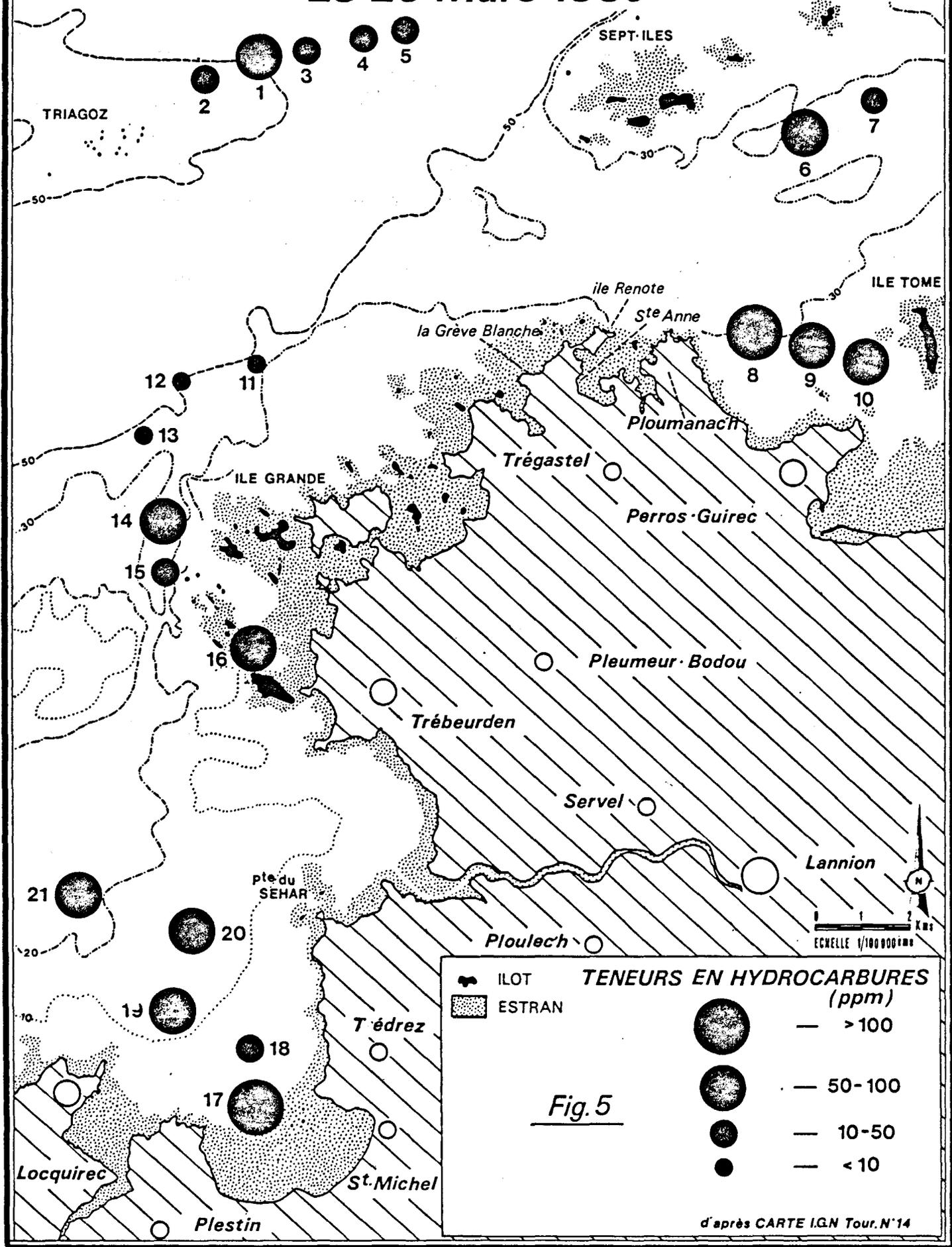
- Les analyses granulométriques ont été réalisées par S. BERNE (Département 3 GM du Centre Océanologique de Bretagne) sur un vibrotamiseur en utilisant des tamis de 63 μ à 4 mm.
- L'indice calcimétrique (CaCO₃) est effectué par voie chimique avec un calcimètre BERNARD.
- Le pourcentage de carbone contenu dans le sédiment est déterminé par un analyseur automatique LECO WR-12 sur une fraction du sédiment séché et décarbonaté par attaque chlorhydrique.

III.1 b) Analyse de la matière organique extractible

- Extraction et analyse par spectrophotométrie infra-rouge.

La matière organique contenue dans 100 à 200 g de sédiment sec est extraite au chloroforme dans un appareil de SOXHLET selon le protocole analytique précédemment utilisé par MARCHAND (1980) lors de l'échouage de l'AMOCO CADIZ. Après évaporation du solvant, l'extrait est solubilisé dans un volume déterminé de tétrachlorure de carbone. L'analyse de cette solution est effectuée directement par spectrophotométrie infra-rouge (I.R.) sur la bande d'absorption à 2925 cm⁻¹ caractéristique de la vibration valentielle des groupements méthyles et méthylènes des composés organiques. Elle permet de déterminer le degré de contamination des sédiments par la matière organique en englobant la contribution des hydrocarbures (pétroliers et biogéniques) et des produits polaires contenus dans l'échantillon

NIVEAU de POLLUTION des Fonds marins 25-26 Mars 1980



analysé. Il peut être ainsi surestimé par la présence de substances naturelles : lipides et acides gras co-extraites au cours de l'analyse. Cet indice de pollution de l'échantillon mesuré sur l'extrait brut est appelé "Teneur en matière organique" dans les tableaux 5 et 6.

Pour la majorité des sédiments analysés, la teneur en hydrocarbures a été déterminée par spectrophotométrie I.R. après purification de l'extrait organique brut sur colonne de florisil pour éliminer la fraction polaire.

- Analyse par chromatographie de la fraction n-alcanes.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures n-alcanes contenus dans un sédiment permet de déterminer la contribution directe due à une pollution pétrolière par rapport à une contribution naturelle provenant d'une source organique précise : bactéries, algues, végétaux supérieurs... Les n-alcanes sont les hydrocarbures les plus simples à analyser et à identifier ; aussi la majorité des travaux portant sur les hydrocarbures, présents dans les sédiments ou dans les organismes marins se résument le plus souvent à une analyse de la fraction n-alcanes.

Dans notre étude, l'analyse chromatographique est effectuée sur un appareil HEWLETT-PACKARD modèle 5840 A équipé d'une colonne capillaire WCOT (25 m, ϕ_i : 0,25 mm) SE 30. La température est programmée de 50 à 280°C à raison de 4°C/min. Ces conditions opératoires permettent la séparation des n-alcanes de C₁₀ à C₂₈ et plus.

Pour alléger l'exposé et la discussion des résultats, les différents protocoles expérimentaux et méthodes analytiques utilisés au cours de cette étude sont décrits dans l'annexe technique.

III.2 Résultats et discussions

III.2 a) Niveau de contamination des sédiments

Dans les tableaux 5 et 6 sont rassemblés les résultats des analyses des sédiments prélevés en Manche Occidentale au cours des campagnes d'échantillonnage effectuées en mars et avril 1980.

La position géographique des stations de prélèvement est indiquée sur les figures 2 (stations codées avec la lettre T) et 5.

La pollution des fonds sédimentaires est très variable selon le site de prélèvement. La teneur en matière organique dans les sédiments superficiels est comprise entre 200 ppm (station 17 en Baie de LANNION) et 7 ppm (station 12 à proximité de l'ILE GRANDE). Parmi les zones côtières étudiées, la Baie de LANNION présente une contamination homogène relativement élevée (127 ± 48 ppm) bien qu'elle n'ait pas été directement polluée par le pétrole du TANIO. La pollution de ce site

Tableau 6

Description et analyse des sédiments prélevés au cours de la mission CRYOS
(8 - 12 avril 1980)

Localisation	Station prélèvement (fig. 3)	Position		Profondeur (m)	Nature du sédiment	Teneur en matière organique ppm/poids sec
		Lat. (N)	Long. (W)			
Triagoz	25	48.57.0	3.32.0	75	Sable grossier	13
Sept Iles	12	48.52.0	3.24.0	25	Sable fin légèrement vaseux	64
	13	48.52.5	3.10.56	20	Sable fin	28
Baie de Morlaix	5	48.39.0	3.53.0	23	Sable fin légèrement vaseux	27
Baie de Lannion	9	48.45.0	3.40.2	25	Sable moyen coquillier	50
	10	48.44.8	3.34.5	13	Sable moyen coquillier	42
Au large de Roscoff	22	49.04.3	4.01.54	88	Sable grossier coquillier	26
Au large de Brignogan	17	48.53.48	4.23.18	91	Sable grossier coquillier	26
Proximité épave TANIO		49.09.0	4.13.6	88	Sable grossier coquillier	26
		49.09.7	4.12.9	87	Sable grossier coquillier	18
		49.09.0	4.11.8	85	Sable grossier coquillier	27
Baie de St Brieuc	14	48.53.0	3.0 .0	42	Sable grossier coquillier	15
	31	48.47.0	2.37.0	40	Sable grossier coquillier	29

très abrité peut résulter de plusieurs contributions successives : contamination rémanente due à l'AMOCO CADIZ et aux apports pétroliers provenant des déballastages en mer, pollution apportée par l'eau de mer contaminée lors du déversement du TANIO soit directement soit au cours des opérations de nettoyage du littoral. L'eau se comporte en agent de transfert de pollution de la surface vers les fonds marins particulièrement dans cette zone côtière de convergence des courants marins.

Les autres régions côtières infra-littorales montrent une pollution hétérogène des sédiments marins. La contamination n'a pas été massive comme dans le cas de l'AMOCO CADIZ et a été conditionnée par des facteurs liés au déplacement des nappes en mer et à la géomorphologie côtière. Elle semble présenter un degré plus significatif dans la zone des SEPT ILES (68 ± 34 ppm), des TRIAGOZ (48 ± 40 ppm), la Baie de MORLAIX (53 ± 37 ppm) que dans la région de l'ILE GRANDE (34 ± 35 ppm). Le degré de contamination des fonds marins est étroitement lié au type de sédiment rencontré et du site géographique par les facteurs suivants :

- nature du sédiment. Un sédiment vaseux adsorbe et retient la matière organique plus efficacement qu'un sédiment calcaire à débris coquilliers.
- granulométrie du sédiment. On observe en général une relation entre la finesse des particules dans les sédiments et leur teneur en matière organique. Elle sera d'autant mieux adsorbée que les particules sont plus fines et de nature vaseuse.
- le caractère abrité ou battu du secteur considéré. Les forts courants de fond et de marée qui balayent en permanence certaines zones du large entravent la sédimentation de la matière organique et accélèrent la décontamination naturelle des fonds marins : les particules sédimentées sont remises en suspension et peuvent être entraînées dans les sites abrités. Ce processus est favorisé sur un matériel sableux.
- l'importance du déversement pétrolier et les caractéristiques physico-chimiques (densité, viscosité, nature du pétrole). Le processus de sédimentation de la matière organique sera favorisé avec un pétrole riche en fractions lourdes.

III.2 b) Comparaison et évolution de la contamination des sédiments pollués par le TANIO et l'AMOCO CADIZ

Pour faciliter la comparaison des niveaux de contamination dans les sédiments marins, nous avons reporté dans le tableau 7 les valeurs moyennes observées sur un même site géographique 20 jours et 1 mois après l'accident du TANIO avec celles mesurées 1 mois après le naufrage de l'AMOCO CADIZ. La comparaison est délicate car il est difficile d'évaluer de façon précise l'évolution de la contamination des fonds

Tableau 7

Comparaison des teneurs moyennes en matière organique
dans les sédiments prélevés après les accidents du TANIO et de l'AMOCO CADIZ

Site géographique	TANIO (10 000 t)				AMOCO CADIZ (223 000 t)	
	20 jours après l'accident		1 mois après l'accident		1 mois après l'accident (1)	
	Nb échantillon	Valeur moyenne ± écart type (ppm/poids sec)	Nb échantillon	Valeur moyenne ± écart type (ppm/poids sec)	Nb échantillon	Valeur moyenne ± écart type (ppm/poids sec)
Triagoz	5	48±40	2	13±30	1	54
Sept Iles	7	68±34	2	46±25	1	54
Baie de Lannion	6	127±48	2	46±4	5	333±450
Baie de Morlaix	2	53±37			4	124±116
Au large de Roscoff	3	35±16	5	26±4	5	43±20
Baie de St Brieuc			2	22±10	5	23±6

(1) d'après MARCHAND 1980

marins en un lieu donné compte tenu de l'hétérogénéité possible de l'échantillonnage sur une même station de prélèvement. Une telle étude aurait nécessité des prélèvements plus nombreux sur un même site et plus resserrés dans le temps.

Dans les secteurs côtiers comme la Baie de SAINT BRIEUC qui n'ont pas été directement affectés par la dérive en mer des nappes d'hydrocarbures, une teneur moyenne en matière organique dans les sédiments égale à 23 ± 6 ppm est déterminée dans les deux cas. Cette valeur de référence caractéristique du type de sédiment rencontré est également mesurée un mois après l'accident du TANIO au large de ROSCOFF.

Les accidents pétroliers de 1978 et de 1980 ont provoqué une importante contamination des secteurs TRIAGOZ - SEPT ILES. On observe dans les deux cas une pollution des fonds marins à des degrés sensiblement équivalents (teneur moyenne 56 ppm). Le processus de décontamination sera accéléré dans ces secteurs de forte énergie. On constate, en particulier dans la zone des TRIAGOZ une diminution de 48 à 13 ppm du niveau moyen de pollution en dix jours.

La Baie de LANNION présente la particularité d'avoir été un site abrité très contaminé, après l'échouage de l'AMOCO CADIZ en mars 1978. Pendant la première année du suivi chimique, le processus de décontamination a été très lent. Les teneurs moyennes dans les sédiments correspondaient aux valeurs suivantes : 193 ± 225 ppm (juillet 1978), 109 ± 108 ppm (novembre 1978), 125 ± 117 ppm (février 1979). On peut prévoir que la contamination des fonds marins en Baie de LANNION sera due en partie aux hydrocarbures de l'AMOCO CADIZ et à leurs produits de dégradation. L'analyse chromatographique des extraits devra permettre de connaître la contribution des différentes origines.

Tableau 8

Résultats des analyses pondérales sur les extraits chloroformiques
et sur les sédiments prélevés en MANCHE OCCIDENTALE (24-26 mars 1980)

Localisation	Station	Nature du sédiment	CaCO ₃ (%)	Carbone organique (%)	Teneur en matière organique ppm/poids sec (extrait brut)	Teneur en hydrocarbures ppm/poids sec (extrait purifié)	Hydrocarbures $\frac{\text{---}}{\text{---}} \times 10^4$ Carbone organique
Triagoz	1	S.G.C	53,5	0,24	120	41	171
	2	S.G.C	66,7	0,10	45	25	250
	5	S.G.C	61,3	0,14	43	16	114
Sept Iles	8	S.F	80	0,27	106	24	89
	9	S.F.v	46,3	0,24	103	25	104
	T 14	S.G	44,3	0,14	16	5	36
Ile Grande	14	S.G.C	67,9	0,24	98	30	125
	15	S.G.C	75,8	0,18	20	6	33
Baie de Lannion	T 10	S.F	73,3	0,21	118	31	148
	18	S.F	52,8	0,17	50	18	106
	19	S.F	52,5	0,25	137	45	180
	T 6	S.F.v	71,3	0,30	80	20	67
Proximité du TANIO	T 17	S.G.C	70,6	0,18	20	7	39
	T 22	S.G.C	62,5	0,25	52	18	72

Les stations d'échantillonnage codées avec la lettre T correspondent à la campagne THALIA (figure 2); les autres stations ont été effectuées au cours de la mission PLUTEUS (figure 5).

S.G.C. : sable grossier à débris coquilliers - S.F.v : sable fin légèrement vaseux - S.F : sable fin

III.2 c) Comparaison des degrés de pollution des sédiments marins après l'accident du TANIO avec les résultats de la littérature

A la différence de certains composés organiques synthétiques (DDT, PCB, phtalates...) pour lesquels le niveau de référence dans l'environnement est le niveau zéro, les hydrocarbures existent naturellement dans les sédiments marins en l'absence de toute contamination pétrolière. La quantité d'hydrocarbures extraits correspond à une pollution significative du milieu lorsque la valeur obtenue excède de façon significative, dans une zone particulière, le niveau de base naturel.

Une augmentation de l'extrait organique total et du rapport Hydrocarbures/Carbone organique (HC/CO) indique un enrichissement en hydrocarbures et traduit l'existence d'une contamination pétrolière. Ces paramètres ont été précédemment utilisés par FARRINGTON et QUINN (1973), TISSIER et OUDIN (1974), GEARING (1976), MARCHAND et J. ROUCACHE (1981) pour caractériser le degré de pollution d'un sédiment marin en fonction de ses caractéristiques sédimentologiques.

Les échantillons prélevés dans les secteurs touchés par la pollution sont généralement constitués de sable grossier à moyennement fin, à débris coquilliers et de nature calcaire contenant en moyenne $63 \pm 11\%$ de CaCO_3 . Les sables siliceux (moins de 50% de CaCO_3) sont peu représentés et se rencontrent près des abords côtiers (échantillons 9, T₁₄). Il est connu qu'un sédiment calcaire à débris coquillier présente une plus faible capacité d'adsorption de la matière organique qu'un échantillon de nature vaseuse. Les teneurs en carbone organique varient de 0,1 à 0,3% (moyenne $0,21 \pm 0,06$) selon le taux de pélite contenue dans les échantillons. D'après les données de la littérature (PHILIPPI 1965, BORDOVSKIY 1965), elles sont représentatives de sédiments sableux non vaseux définis par la classification : teneur de 0,32% pour les sables, 0,76% pour les silts grossiers, 0,97% pour les silts fins, 1,38% pour les silts argileux.

Les teneurs en hydrocarbures dans les sédiments varient de 5 à 45 ppm (\bar{m} : 22 ± 12 ppm) et apparaissent assez homogènes sur l'ensemble des échantillons étudiés à l'exception de trois valeurs minimales (6 ± 1 ppm) pour les stations T₁₄, T₁₅ et T₁₇. Ils traduisent la présence d'une faible pollution pétrolière. La teneur en hydrocarbures dans un sédiment pollué peut varier entre 100 et 12 000 ppm (CLARK et McLEOD 1977).

Le rapport Hydrocarbures/Carbone organique peut être un indice caractéristique du degré de contamination d'un sédiment. Ce paramètre varie dans notre étude entre 33 et 250×10^{-4} (\bar{m} : 109 ± 62) avec trois maxima (171 à 250×10^{-4}) pour les échantillons prélevés aux stations 1, 2, 19. Les données de la littérature résumées dans le tableau 9 indiquent que le rapport HC/CO est compris entre 9 et 67×10^{-4} pour un sédiment récent non pollué. Ce rapport devient nettement plus élevé dans le cas d'une pollution pétrolière et peut varier entre 120 et 15590×10^{-4} .

Tableau 9

Teneur en hydrocarbures dans les sédiments marins superficiels

Site géographique	Nombre échantillon	Profondeur d'eau (m)	Teneur en hydrocarbures (HC) ppm/poids sec	Hydrocarbures x 10 ⁴ Carbone organique	Référence
Echantillons non pollués Atlantique N.W (U.S.A.) . plateau continental . plaine abyssale		23 - 37 5000	5 - 16 1,3 - 7,5		Farrington, Tripp (1977)
Golfe du Mexique (U.S.A)		30 - 55	1,5 - 11,7		Gearing et al. (1976), Lytle (1977)
Manche (France) . Estuaire de la Seine . Baie des Veys		surface surface	30 - 40 31 - 51	16 - 31 26 - 53	Tissier (1974) Tissier, Oudin (1975)
Mer de Beaufort (Canada)		7 - 155	18,4 - 164		Wong et al. (1976)
Mer d'Iroise (France)	23	30 - 100	3,6 - 16	13 - 50	Marchand, Rocaché (1981)
Valeurs moyennes				9 - 67	Philippi (1965)
Echantillons pollués Atlantique N.W (U.S.A.) Baie de Narragansett (USA)	6 8		113 - 2900 520 - 5410	120 - 180 (1) 1350 - 15590	Farrington, Tripp (1977) Van Vlett, Quinn (1977)
Manche (France) . Estuaire de la Seine . Secteur Baies Lannion St Brieuc	3 14	surface 20 - 50	230 - 920 5 - 45	232 - 430 36 - 250	Tissier (1974) Présente étude (1981)

(1) Valeurs calculées par Marchand (1981) d'après les données des auteurs

III.3 Analyse chromatographique des hydrocarbures saturés

III.3 a) Nature des hydrocarbures contenus dans les sédiments

Dans les sédiments, la matière organique extractible au chloroforme est composé d'un mélange de plusieurs classes de composés:

- les hydrocarbures saturés (synonymes paraffines, alcanes) comprennent les hydrocarbures à chaîne ouverte droite (n-alcanes) ou ramifiée (iso-alcanes ou isoprenoïdes) ou à chaîne fermée (cyclo-alcanes ou naphtènes).
- les hydrocarbures insaturés caractérisés soit par une chaîne droite contenant une ou plusieurs doubles liaisons (alcènes ou oléfines) soit par un ou plusieurs cycles aromatiques (hydrocarbures aromatiques) sur lesquels peuvent se greffer soit des chaînes ou cycles saturés soit un ou plusieurs cycles aromatiques (hydrocarbures polyaromatiques) possédant parfois des hétéroatomes (O, N, S).
- les résines et les asphaltènes. Ces composés regroupés dans la suite de ce rapport sous le terme produits lourds comprennent les molécules polycycliques aromatiques possédant des hétéroatomes de masse s'échelonnant entre 300 et 10 000.
- les composés polaires : lipides, acides gras, ...

Les hydrocarbures existent naturellement dans les sédiments marins. Ils résultent soit des réactions de dégradation de la fraction lipide des organismes vivants ou de la décarboxylation des acides gras soit de réactions de synthèse directe dans le milieu marin par les organismes vivants. Aussi est-il nécessaire de pouvoir distinguer l'origine (biogénique ou pétrogénique) des hydrocarbures extraits d'un sédiment récent pour évaluer l'importance d'une éventuelle contamination liée aux apports atmosphériques, aux rejets fluviaux et aux déversements en mer provenant de l'activité humaine.

Cette étude a fait l'objet de plusieurs articles de synthèse (TISSIER 1974, FARRINGTON et MEYER 1975, GOLBERG 1976, MARCHAND et ROUCACHE 1981) qui ont permis de dégager des critères caractéristiques pour définir l'origine pétrogénique ou biogénique des hydrocarbures contenus dans un sédiment récent. Nous limiterons l'exposé des paramètres distinctifs à la discussion des critères chromatographiques utilisés dans cette étude.

- Dans le cas d'un sédiment non pollué, le chromatogramme de la fraction n-alcanes présentera une distribution caractéristique d'un apport d'origine marine (algues, espèces phytoplantoniques ou benthiques) par l'importance des pics nC₁₅ ou nC₁₇ et continentale (apports terrigènes) par une distribution régulière des hydrocarbures

impairs entre nC_{25} et nC_{33} . Les chaînes à nombre impair de carbone prédominent par rapport aux chaînes à nombre pair. Souvent un ou deux n-alcanes à nombre impair de carbone dominent tous les autres.

Quelques alcanes isoprénoïdes ont été identifiés dans les organismes et sédiments marins. Le pristane est l'iso-alcane prédominant dans certains poissons (BLUMER 1967) et se retrouve dans les sédiments récents non pollués (BLUMER 1967, YOUNGBLOOD et al. 1971). Le phytane peut être présent mais généralement à des concentrations plus faibles.

- Dans le cas d'un sédiment pollué, le chromatogramme reflètera l'empreinte du polluant. Elle se traduira par une distribution régulière des n-alcanes des carbures légers aux carbures lourds sans prédominance de parité ou d'imparité. l'indice C.P.I. (carbon preference index) défini par COOPER et BRAY (1963) par la relation

$$C.P.I = \frac{1}{2} \left[\frac{\frac{15}{12} \sum C_{2n+1}}{\frac{15}{12} \sum C_{2n}} + \frac{\frac{15}{12} \sum C_{2n+1}}{\frac{15}{12} \sum C_{2n+2}} \right]$$

traduit l'importance d'une pollution pétrolière dans un sédiment (CPI voisin de 1) par rapport à des apports d'origine marine ou continentale (CPI \gg 1). La prédominance carbone impair/carbone pair est d'autant plus atténuée que la pollution pétrolière est forte.

Dans le chromatogramme des hydrocarbures saturés; plusieurs alcanes isoprénoïdes peuvent être identifiés tels que les farnesane ($C_{15}H_{32}$), pristane ($C_{19}H_{40}$), phytane ($C_{20}H_{42}$). Le rapport de ces hydrocarbures entre eux et avec leurs homologues linéaires sont caractéristiques du type et de l'origine géographique du pétrole déversé. Cependant, les différents processus de vieillissement (dégradation bactérienne et physicochimique) peuvent altérer et modifier la répartition des hydrocarbures saturés piégés dans un sédiment. Cette modification se traduit principalement par la disparition progressive des alcanes linéaires inférieurs au C_{25} et par la persistance des alcanes isoprénoïdes (pristane, phytane) plus résistants à la dégradation microbienne.

Dans un échantillon altéré, les relations pristane/phytane, nC_{17} /pristane, nC_{18} /phytane sont à prendre en considération pour indiquer la présence d'une pollution pétrolière.

Tableau 10

Analyse chromatographique de la distribution des n-alcane
(pourcentage calculé par rapport aux alcanes identifiés de C₁₄ à C₂₈)

Echantillon	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	Prist.	C ₁₈	Phyt.	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	$\frac{nC_{17}}{Prist.}$	$\frac{nC_{18}}{Phyt.}$	$\frac{Prist.}{Phyt.}$	C.P.I 19<n<29	n-alcane majoritaire	
Fuel TANIO (Référence)	14	12	11	10	5,5	8	3	7	6	5	4	3	3	2	2	2	1	1,8	2,5	1,9	1,0	nC ₁₄	
1	5	1	12	3	1,2	24	1	4	7	5	7	5	6	6	5	4	3	2,5	24	1,2	0,88	nC ₁₈	
2		0,6	2	2	0,9	18	0,7	3	6	5	9	12	12	11	8	6	4	2,2	25	1,3	1,00	nC ₁₈	
3			3	2	0,8	21	3	2,5	24	2	13	2	3	17	3	3	2	2,5	7	0,3	0,85	nC ₁₈ nC ₂₀	
4	2	0,5	31	3	0,9	33	0,7	3	16	1	4	1	1	2	0,5			3,3	40	1,3		nC ₁₆ nC ₁₈	
5	1	1	5	1	0,8	21	0,7	2	7	6	9	11	12	13	6	3	1	1,2	30	1,1	1,07	nC ₁₈	
7	3		25	2	0,2	22	0,1	2	12	1	6	1	2	18	2	2	2				1,42	nC ₁₆ nC ₁₈	
8	3	1	32	9	5	28	3	2	13	1	3							1,8	9	1,7		nC ₁₆ nC ₁₈	
9	2	2	5	3	2	6	1	4	12	8	18	7	8	14	5	4	2	1,5	6	2	0,88		
10	2	2	11	8	2	32	2	4	7	4	7	7	7	6	3	2	1	4	16	1	0,92	nC ₁₈	
12			1	1		5		2	31	4	27	5	14	5	3	1	1				0,27		
14	2	3	23	9	6	17	2	2	8	2	3	2	2	14	2	3	1	1,5	8,5	3	2,01	nC ₁₆ - nC ₁₈ nC ₂₅	
15			4	17	8	22	5	8	13	3	5	2	3	8	1	1	1	2,1	4,4	1,6	1,02	nC ₁₈	
18				3		38	2,5	19	24	3	2	2	1	5									nC ₁₈
19		8	20	22	12	10	14	6	5	3								1,8	0,7	0,9		nC ₁₆ nC ₁₇	

III.3 b) Exposé et discussion des résultats chromatographiques

Les hydrocarbures saturés ont été analysés sur un chromatographe HEWLETT-PACKARD modèle 5840 A équipé d'un injecteur splitless pour colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne analytique est en verre (25 m ϕ i 0,25 mm) imprégné de phase SE 30. La température du four est programmée de 50°C à 280°C à raison de 4°C/min. Les alcanes linéaires et isoprénoïdes contenus dans l'extrait chromatographié sont identifiés et quantifiés à l'aide de solutions étalons injectées dans les mêmes conditions expérimentales. Le pourcentage relatif exprimé en poids de chaque hydrocarbure par rapport à la concentration des alcanes identifiés dans la gamme $14 < n < 28$ est calculé à partir de l'aire des signaux chromatographiques.

Dans le tableau 10 sont rassemblés les résultats obtenus sur 14 échantillons de sédiments superficiels prélevés 20 jours après le naufrage du TANIO dans la zone côtière comprise entre la Baie de LANNION et les SEPT ILES. La position géographique des stations de prélèvement est indiquée sur la figure 5.

Pour la plupart des échantillons analysés, les n-alcanes se répartissent du nC_{14} au nC_{28} et plus. Par rapport aux caractéristiques chromatographiques d'un échantillon de pétrole prélevé dans les soutes du TANIO au HAVRE, on peut estimer le degré de contamination pétrolière présent dans les sédiments analysés et discuter de l'origine éventuelle de la pollution.

Le chromatogramme des hydrocarbures saturés d'un pétrole présente une distribution régulière des n-alcanes sans prédominance des chaînes à nombre pair, et impair d'atomes de carbone. Cette répartition régulière des hydrocarbures linéaires peut être partiellement modifiée par le fait que le film de produits pétroliers apporté par l'eau a subi des transformations (évaporation des fractions légères, photooxydation et dégradation bactérienne) avant d'être incorporé au sédiment. Ces processus d'altération du pétrole seront d'autant plus intenses que le temps de séjour en mer sera plus long.

On peut considérer que la contamination des fonds marins s'effectue principalement selon les voies suivantes :

- 1° précipitation soit directement soit après adsorption sur la matière particulaire des fractions lourdes du pétrole ;
- 2° contamination à partir de la fraction soluble et/ou émulsionnée du produit pétrolier déversé. Il est à remarquer que la fraction des hydrocarbures entrant dans l'eau ne peut pas refléter la composition du polluant en raison des différences de solubilité des constituants (solubilité très élevée des aromatiques et des alcanes légers inférieurs à 8 atomes de carbone par rapport aux hydrocarbures plus condensés). Aussi, l'estimation des teneurs en hydrocarbures selon les méthodes analytiques disponibles est donnée avec une zone d'incertitude plus ou moins importante selon le standard de référence utilisé.

Tableau 11

Critères analytiques utilisés pour caractériser l'origine de la pollution des sédiments

Site géographique	Station de prélèvement (fig 5)	Teneur en hydrocarbures ppm/poids sec (extrait purifié)	Hydrocarbures x 10 ⁴ Carbone organique	Alcane majoritaire	nC ₁₇ ph	Pr ph	C.P.I 19<n<29	Pollution éventuelle	
								origine	importance
Triagoz	1	41	171	nC ₁₈	2,5	1,2	0,88	TANIO	appréciable
	2	25	250		2,2	1,3	1,00		
	3	4		nC ₁₈ et nC ₂₀	2,5	0,3	0,85	TANIO	traces
	4	3							
Sept Iles	5	16	114	nC ₁₈	1,2	1,1	1,07	TANIO	faible
	7	9		nC ₁₆ , nC ₁₈	1,0		1,42		
	8	24	89	nC ₁₆ , nC ₁₈	1,8	1,7		TANIO	faible
	9	25	104	nC ₂₀ , nC ₂₅	1,5	2	0,88	TANIO	faible
	10	30		nC ₁₈	4	1	0,92	TANIO	faible
Ile Grande	12	traces		nC ₂₀ , nC ₂₂ nC ₂₅		non dé- celables	0,27	non pollué	
	13	traces							
	14	30	125	nC ₁₆ , nC ₁₈ nC ₁₈	1,5	3	2,1	TANIO	faible
15	6	33	4,4		1,6	1,02	TANIO	traces	
Baie de Lannion	18	18	106	nC ₁₈ , nC ₂₀ nC ₁₆ , nC ₁₇		non dé- celables		TANIO AMOCO CADIZ	appréciable
	19	45	180		1,8	0,9			

La distribution des alcanes dans les sédiments témoigne d'une grande diversité et rend ainsi l'interprétation délicate. Les chromatogrammes semblent montrer plusieurs contributions :

- celle des hydrocarbures naturels provenant des végétaux supérieurs avec une forte prédominance des n-alcanes lourds en C_{21} , C_{22} et C_{25} . Cette caractéristique apparaît surtout dans les échantillons 3, 7, 9, 14 et 15 ;
- celle des hydrocarbures d'origine marine (algues, espèces phytoplanctoniques et benthiques) caractérisée par la prédominance des n-alcanes en C_{17} (échantillons 8, 10, 14, 15 et 19),
- celle des hydrocarbures linéaires pairs en C_{16} , C_{18} , C_{20} provenant de la réduction bactérienne des acides gras (HAN et CALVIN 1979). A l'exception des sédiments prélevés aux stations 9, 12, 18 et 19, l'alcane n- C_{18} est l'hydrocarbure majoritaire dans les échantillons analysés,
- celle des hydrocarbures pétroliers. L'importance de la contamination pétrolière peut être évaluée par le rapport C.P.I (Carbon Preference index) qui traduit l'importance des hydrocarbures à nombre impair de carbone sur ceux à nombre pair. Cette prédominance d'imparité est d'autant plus atténuée que la pollution pétrolière est forte. Les valeurs du rapport C.P.I entre $19 < n < 29$ voisine de 1 soulignent que les échantillons prélevés aux stations 1, 2, 3 (secteur des TRIAGOZ) ; 5, 9, 10 (SEPT ILES) ont subi une contamination pétrolière appréciable. Les échantillons 18 et 19 prélevés en Baie de LANNION présentent un chromatogramme particulier. On observe des teneurs élevées en hydrocarbures dans les sédiments et un chromatogramme constitué d'une enveloppe importante (U.C.M) d'ou émergent principalement les pics des alcanes d'origine naturelle C_{17} , C_{18} et C_{20} . Cette enveloppe est caractéristique d'un pétrole fortement dégradé qui serait constituée par la fraction cycloalcane et isoalcane difficilement dégradable d'un pétrole. La contamination des fonds sédimentaires en Baie de LANNION semble donc résulter de la persistance de la pollution due à l'AMOCO CADIZ.

Le tableau 11 rassemble les critères analytiques utilisés pour caractériser le degré et l'origine éventuelle de la pollution pétrolière dans les sédiments analysés. Les différents résultats obtenus soulignent en particulier que l'interprétation des chromatogrammes est délicate. On ne peut pas à la seule vue d'un chromatogramme diagnostiquer s'il y a pollution pétrolière d'un sédiment ou seulement présence d'hydrocarbures existant naturellement dans le milieu marin.

III.4 Evolution des teneurs en hydrocarbures dans les sédiments prélevés en zone infra-littorale à TREGASTEL

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire du professeur GLEMAREC de l'Université de Bretagne Occidentale qui a effectué les prélèvements de sédiment et les analyses nécessaires pour suivre l'évolution temporelle de la faune macrobenthique intertidale (AELION et LE MOAL 1981).

Les sédiments ont été prélevés en zone intertidale (infra et médio-littorale) sur quatre stations (fig. 6) : GREVE BLANCHE, ILE RENOTE, ILE de SEIGLE, SAINTE ANNE situées entre TREGASTEL et PLOUMANAC'H (Côtes du Nord).

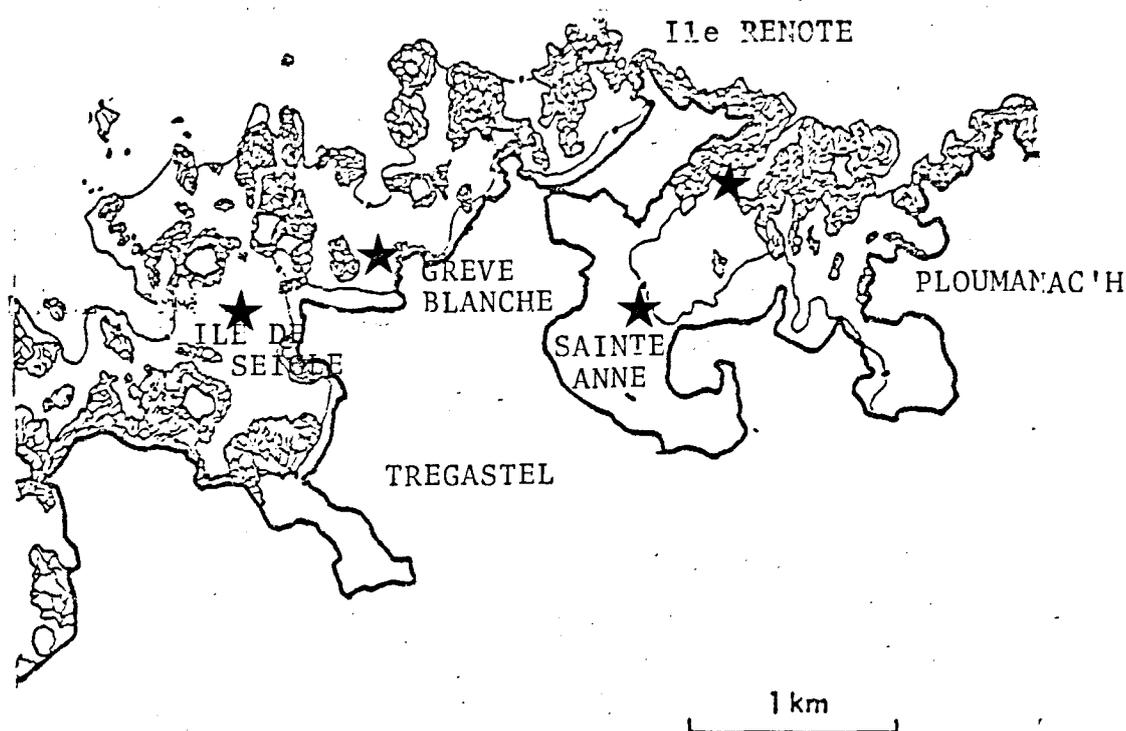


Fig. 6 : Localisation des stations d'échantillonnage en zone intertidale à TREGASTEL

Cette partie du littoral trégorrois a subi l'arrivée massive des nappes d'hydrocarbures dès les premiers jours qui ont suivi l'accident pétrolier.

Les stations étudiées présentent des caractéristiques géomorphologiques et sédimentaires différentes qui définissent un caractère marin plus ou moins prononcé.

Tableau 12

Evolution des teneurs résiduelles (ppm/ps) en hydrocarbures
dans les sédiments intertidaux prélevés à Trégastel

	Localisation	Dates						
		01/07/80	10/09/80	24/11/80	21/01/81	09/03/81	29/07/81	15/09/81
Teneurs en matière organique	Ile de Seigle	66	63	54	6	47		
	Ile Renote	296	268	248	198	89		
	Sainte Anne	570	412	218	162	318	197	170
	Grève Blanche	193	769	762	560	392	400	286
Teneurs en hydrocarbures (extrait purifié)	Ile de Seigle	13	9	Traces	Traces	6		
	Ile Renote	147	129	109	48	9		
	Sainte Anne	164	221	74	35	73		
	Grève Blanche	122	678	469	294	225		

Les prélèvements ont été réalisés tous les deux mois entre juillet 1980 et mars 1981. Les dates choisies correspondent approximativement au même coefficient de marée.

L'échantillonnage est réalisé à l'aide d'un carottier (1/16. m², profondeur 25 cm) disposé aux quatre coins d'un quadrat de 1 m². La fraction (0-10 cm) des quatre prélèvements effectués sur un même site d'observation est recueillie dans des bocaux en verre puis homogénéisée et séchée avant analyse. La teneur en hydrocarbures dans les sédiments est déterminée en adoptant le protocole analytique précédemment décrit. Après extraction de l'échantillon au chloroforme dans un Soxhlet, l'analyse a été effectuée par spectrophotométrie infra-rouge (appareil Perkin Elmer modèle 399 B) soit directement sur l'extrait organique brut pour déterminer la teneur en matière organique présente dans le sédiment soit après purification de l'extrait sur colonne de florisol pour connaître l'importance de la fraction hydrocarbures.

Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 12 et sont illustrés par la figure 7.

III.4 a) Evolution temporelle de la contamination

Les sédiments prélevés en juillet soit 4 mois après l'accident du TANIO montrent encore la présence d'une contamination importante de matière organique qui correspond à un niveau compris entre 3 et 30 fois le niveau habituellement mesuré dans les sédiments non pollués.

L'ILE de SEIGLE présente le caractère particulier d'un site de forte énergie où le processus de décontamination naturelle a été favorisé. On observe une décroissance régulière des teneurs en hydrocarbures dans les sédiments au cours de l'année 1980 puis une recontamination due à l'arrivée d'hydrocarbures en surface provenant soit du déballastage en mer d'un pétrolier soit des fuites de l'épave du TANIO.

Les stations d'échantillonnage de l'ILE RENOTE et de SAINTE ANNE correspondent à des sites plus abrités avec un caractère marin moins prononcé. Cette même situation géographique entraîne des analogies de comportement dans le processus de décontamination. Les teneurs mesurées en juillet montrent la présence d'une pollution résiduelle importante (296 ppm à l'ILE RENOTE et 570 ppm à SAINTE ANNE). La décontamination s'effectue lentement mais régulièrement sur ces sites avec cependant comme dans le cas de l'ILE de SEIGLE une augmentation de la pollution sédimentaire à SAINTE ANNE en mars 1981.

La GREVE BLANCHE est une plage semi-abritée qui a été gravement polluée. BERNE (1980) estime que 430 tonnes de pétrole sont arrivées au rivage et que 43 tonnes ont été piégées dans les sédiments en surface et à différentes profondeurs. Les échantillons prélevés en septembre sont très contaminés. Les niveaux mesurés correspondent sensiblement à 10 fois les valeurs trouvées à l'ILE de SEIGLE.

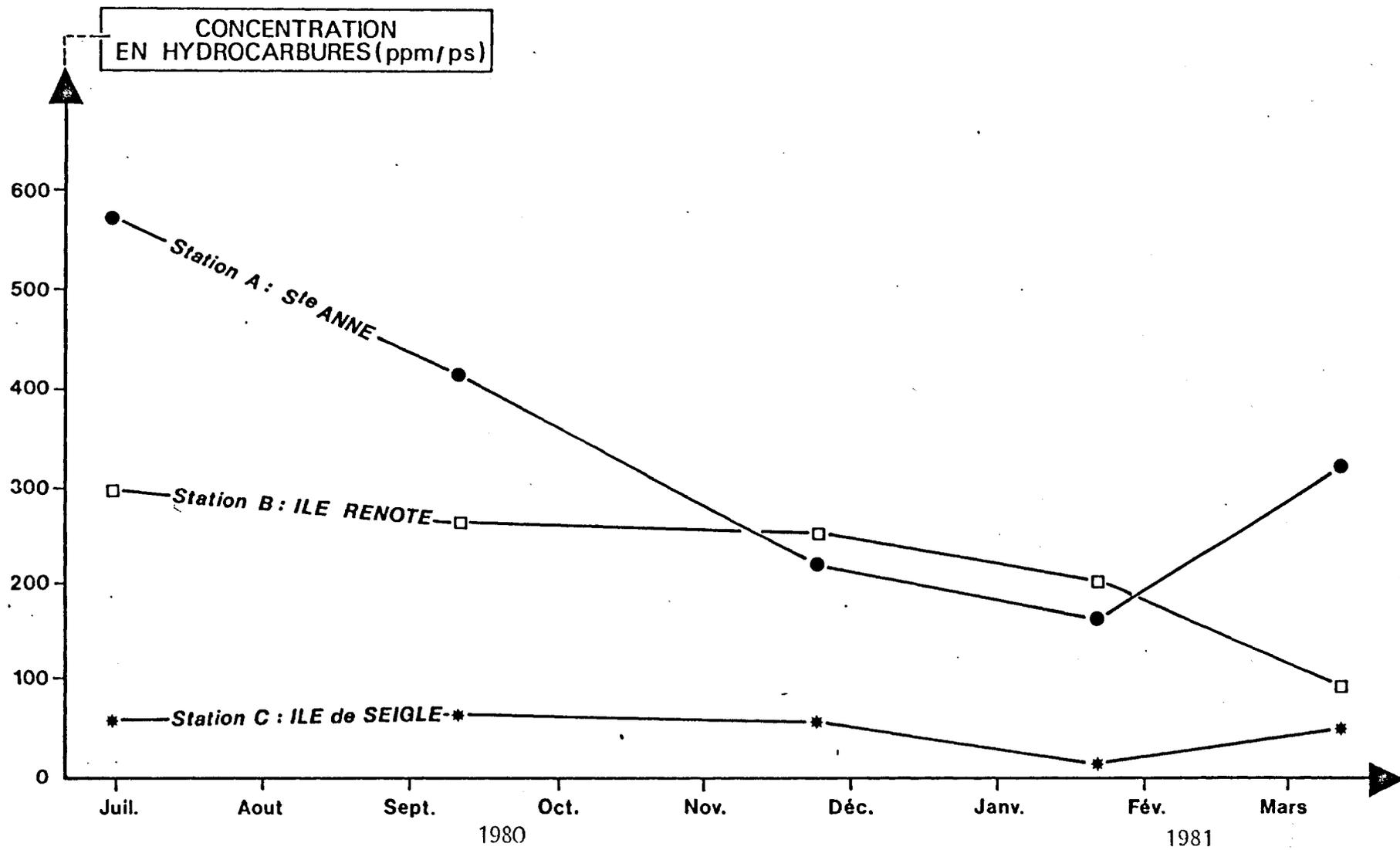


Fig.7 : Evolution des teneurs résiduelles en hydrocarbures dans les sédiments prélevés en zone intertidale à TREGASTEL.

Le processus de décontamination évolue lentement de sorte que ce site reste la zone intertidale étudiée la plus contaminée.

III.4 b) Influence des caractéristiques sédimentaires dans le processus de décontamination

Les sédiments analysés sont constitués de sable grossier à moyennement fin, de nature calcaire possédant en moyenne un pourcentage de $34 \pm 10\%$ en CaCO_3 .

Les caractéristiques granulométriques présentées dans le tableau 13 ont été déterminées dans le laboratoire de sédimentologie de l'Université de Bretagne Occidentale (AELION et LE MOAL 1981) et correspondent à la moyenne des mesures effectuées sur les sédiments prélevés entre avril 1980 et mars 1981.

La valeur de l'indice de Trask définit le degré de classement du sédiment. Un indice compris entre 1 et 1,3 caractérise un sédiment très bien classé tandis que la valeur supérieure à 2,5 correspond à un sable faiblement classé.

Cette caractéristique granulométrique permet de différencier les sédiments analysés. Les échantillons prélevés à l'ILE de SEIGLE sont constitués d'un sable très bien trié dominé par la fraction sable moyen et grossier (indice de Trask égal à 1,19). Le site abrité de SAINTE ANNE est caractérisé par un sable fin bien classé (indice de Trask : 1,50) par contre le sédiment prélevé à la GREVE BLANCHE correspond à un sable faiblement classé (indice de Trask : 2,52) composé principalement d'une fraction fine et moyenne.

Comme cela a été précédemment observé par MARCHAND (1980) lors du naufrage de l'AMOCO CADIZ, le processus de décontamination naturelle est lié à deux facteurs principaux :

- la nature et les caractéristiques sédimentaires de l'échantillon,
- le degré énergétique du site considéré.

Parmi les sites côtiers étudiés, l'ILE de SEIGLE présente un caractère marin plus prononcé (site ouvert) et un sédiment sableux à granulométrie moyenne et grossière. La combinaison de ces deux facteurs favorables ont contribué à accélérer le processus de décontamination.

La décontamination a évolué plus lentement dans les secteurs d'énergie plus faible de SAINTE ANNE et de la GREVE BLANCHE à cause du caractère plus abrité de ces sites et à la nature sable fin des sédiments.

Tableau 13

Influence des caractéristiques granulométriques sur le degré de contamination des sites étudiés

Localisation	Nature du sédiment	Médiane (mm) (±écart type)	Indice de Trask (±écart type)	Éléments fins 60 µm (±écart type)	Sable fin 200 µm (±écart type)	Sable moyen et grossier (±écart type)	Gravier	Teneur moyenne en matière organique (±écart type)
Ile de Seigle	Sable moyen et grossier	0,20 (±0,01)	1,19 (±0,05)	0,3 (±0,2)	47 (±6)	52 (±6)	0,3 (±0,1)	47 (±24)
Sainte Anne	Sable fin	0,18 (±0,02)	1,5 (±0,3)	6 (±3)	55 (±9)	33 (±11)	5 (±3)	336 (±162)
Grève Blanche	Sable fin et moyen	0,2 (±0,1)	2,5 (±1,1)	1,6 (±0,7)	53 (±15)	31 (±15)	14 (±8)	535 (±247)

Les analyses de sédiments effectuées au cours de cette étude ont permis d'apporter les informations suivantes sur :

1°) le degré de contamination des fonds marins 20 jours et 1 mois après l'accident du TANIO dans la zone infra-littorale comprise entre les Baies de LANNION et de SAINT BRIEUC. Il est difficile d'évaluer le degré de pollution en un lieu donné compte tenu de l'hétérogénéité possible de l'échantillonnage. Une telle détermination nécessite des prélèvements plus nombreux sur un même site. L'échantillonnage réalisé au cours de cette étude montre cependant que les teneurs en hydrocarbures mesurés dans les sédiments correspondent à un faible degré de contamination pétrolière. La pollution ne présente pas un aspect homogène, elle semble s'être accumulée dans certains sites privilégiés sous l'action des forts courants de fond et de marée existants dans ces secteurs. Le faible degré de contamination doit être également attribué au caractère fortement battu des secteurs étudiés, à la nature sédimentaire (sable grossier à débris coquilliers) des fonds marins et par rapport à l'AMOCO CADIZ à la faible importance du déversement pétrolier.

2°) Les résultats de l'analyse chromatographique montrent que les hydrocarbures présents dans les sédiments étudiés correspondent à des apports d'origine biogénique et pétrogéniques. La pollution pétrolière s'est superposée à la contribution d'origine marine et/ou continentale par l'importance des alcanes nC_{16} , nC_{18} , nC_{20} , nC_{25} . Elle est surtout visible pour les échantillons prélevés aux stations 1, 2, 5, 9, 10 (SEPT ILES) 14, 15 (ILE GRANDE) 18, 19 (Baie de LANNION).

3°) La pollution pétrolière rencontrée dans les sédiments prélevés en Baie de LANNION présente plusieurs origines. L'importance de l'enveloppe chromatographique (U.C.M) montre la présence d'hydrocarbures fortement altérés. Ce secteur a été très contaminé lors de l'AMOCO CADIZ et a subi un processus de décontamination fortement ralenti par son caractère abrité comme le montrent les niveaux mesurés en juillet 1978 (193 ± 225 ppm), en novembre 1978 (109 ± 108 ppm) et en février 1979 (126 ± 110 ppm). Il est vraisemblable qu'une fraction importante de la pollution notée en mars 1980 est due à l'AMOCO CADIZ. L'allure des chromatogrammes des échantillons 18 et 19 (par exemple) semble témoigner de la présence :

- a) d'une pollution résiduelle due à l'AMOCO CADIZ par l'importance de l'enveloppe chromatographique ;
- b) d'une contamination due au TANIO illustrée par une répartition homogène des n-alcanes de C_{14} à C_{22} . Il est possible que l'agent de transfert de la pollution soit dans ce cas l'eau chargée de la fraction des hydrocarbures solubilisés par l'eau chaude et les détergents lors des opérations de nettoyage du littoral ;

c) une faible contribution d'origine biogénique.

4°) L'évolution sur une période de 8 mois du processus de décontamination des sédiments intertidaux a été étudié sur quatre sites côtiers de TREGASTEL présentant des caractéristiques géomorphologiques et sédimentaires différentes. Elle montre une décontamination rapide et presque complète des secteurs battus constitués de sables grossiers et lente dans les zones côtières abritées comportant des fonds marins sableux à granulométrie fine.

IV. IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS PROCESSUS RESPONSABLES DE L'EVOLUTION DU PETROLE DEVERSE PAR LE TANIO

Les différents processus qui vont conditionner l'évolution d'un pétrole répandu en mer sont étroitement liés aux caractéristiques physico-chimiques du polluant et aux conditions locales de l'environnement : situation géographique, conditions météorologiques (vents, tempêtes, température ambiante) et océanographiques (état de la mer, courants, importance des marées, ...).

IV.1. Nature et identification du pétrole transporté par le TANIO

La cargaison transportée par le TANIO était constituée d'un produit pétrolier semi-raffiné, débarrassé à la fois des fractions hydrocarbures les plus légères et des produits lourds habituellement rencontrés dans un pétrole brut. Il se présentait sous forme d'une huile visqueuse, de couleur marron, à odeur faible, de densité 0,961 (à 15°C) et de viscosité voisine de 15 000 cSt (à 20°C). Un pétrole brut possède en général, à 20°C, un coefficient de viscosité compris entre 5 et 200 cSt.

La détermination de ses principales caractéristiques physico-chimiques : densité, teneur en soufre et en métaux, composition chimique, analyse par spectrophotométrie infra-rouge, spectrofluorimétrie et chromatographie a été effectuée sur un échantillon prélevé dans la partie du pétrolier remorquée au Havre. L'ensemble de ces analyses serviront à caractériser le type de pétrole déversé au moment de l'accident et seront ainsi des valeurs de référence pour suivre son évolution ultérieure au cours des différents processus de dégradation. En outre, ces déterminations permettent d'identifier l'origine géographique probable du pétrole transporté par le TANIO. Il est connu, en effet, que la teneur en soufre et en métaux (nickel, vanadium) varie peu au cours des différents processus d'évolution et de traitement des produits pétroliers et qu'elle constitue ainsi un des paramètres les plus significatifs pour l'identification d'un pétrole. Les valeurs obtenues sur l'échantillon TANIO sont rassemblées dans le tableau 14

avec celles mesurées sur des pétroles bruts de provenances diverses. Les pétroles bruts contiennent depuis moins de 1 ppm de métaux (dans certaines huiles paléozoïques d'Algérie ou des Etats-Unis) jusqu'à 150 ppm de nickel et 1 200 ppm de vanadium dans l'huile de Boscan (Vénézuéla). Ces métaux sont surtout présents dans les fractions lourdes (résines et asphaltènes) difficilement dégradables d'un pétrole. Le rapport des teneurs relatives en nickel et vanadium (Ni/V) dans un échantillon mazouté est un critère d'identification permettant de définir l'origine probable d'une pollution pétrolière. Une telle attribution est en général obtenue avec un degré de fiabilité moindre par les mesures des teneurs en soufre contenues dans l'échantillon analysé. En effet, si celui-ci est présent dans un pétrole sous diverses formes (composés organo-soufrés, sulfures, soufre libre, ...), les constituants soufrés les plus abondants (thiophènes, dibenzothiophènes et ses homologues alkylés, mercaptans, cycloalkylthiols, ...) subissent au cours du temps une lente dégradation ce qui limite la validité de ce paramètre comme marqueur de pollution. Comme pour les métaux, ces composés organo-soufrés se trouvent concentrés surtout dans les fractions lourdes du pétrole, ce qui explique la teneur plus élevée en soufre mesurée dans l'échantillon du TANIO (densité : 0,961) que dans des pétroles bruts plus légers (densité moyenne : 0,86). Le pourcentage de soufre dans un pétrole brut dépend fortement du site d'exploitation et peut varier entre 0,3 % (Algérie, Nigéria) et 4 % (Vénézuéla) avec une valeur moyenne de 2 % pour les pétroles du Moyen-Orient.

La comparaison des paramètres (densité, teneur en soufre, rapport Ni/v) rassemblés dans le tableau 14 montre que le fuel du TANIO a des caractéristiques voisines des pétroles bruts du Moyen-Orient ou du Mexique.

IV.1 a) Caractéristiques spectrales

L'analyse par spectrophotométrie infra-rouge a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'identification des polluants pétroliers. En particulier, KAWARA (1974) a observé des différences significatives dans les bandes d'absorption comprises entre 1 600 et 650 cm^{-1} . Cette région spectrale constitue l'empreinte digitale d'un produit pétrolier. En appliquant une analyse statistique à l'importance relative des absorptions aux fréquences caractéristiques suivantes : 720, 740, 810, 870, 1 027, 1 378, 1 460 et 1 600 cm^{-1} , il obtient une excellente attribution de l'origine des fuels lourds et des asphaltes. Il semble d'après nos résultats qu'une analyse limitée à la comparaison des absorptions à 720, 1 378 (vibration de déformation du groupement méthyle), 810 (vibration du groupement benzénique disubstitué) et 1 600 cm^{-1} (déformation du cycle benzénique)

Tableau 14

Comparaison des teneurs en métaux et en soufre
contenus dans le pétrole du TANIO et dans différents pétroles bruts

	Paramètres caractéristiques				
	Densité (g/ml)	Teneur en soufre (% pds)	Teneur en nickel (µg/g)	Teneur en vanadium (µg/g)	Ni/V
<u>Pétroles bruts de référence :</u>					
- Nigéria (+340)	0,89	0,3	4	0,7	6
- Gabon (Mandji) (+340)	0,88	1,1	65	10	6,5
- Iran (Agha Jari) (+150)	0,85	1,86	22	80	0,28
- Irak (+150)	0,86	1,9	13	53	0,24
- Arabie (Arabian light) (+150)	0,85	1,85	9	30	0,3
- Mexique (Ixtoc I) (+150)	0,84	1,8	8	40	0,2
<u>Pétrole du TANIO :</u>					
- Echantillon initial	0,96	3,1	6	30	0,2

Tableau 15

Comparaison des absorptions caractéristiques des spectres infra-rouges
du pétrole du TANIO et de différents pétroles bruts

	Rapport des absorptions caractéristiques		
	$\frac{D.O. (1\ 610)}{D.O. (1\ 378)}$	$\frac{D.O. (810)}{D.O. (1\ 378)}$	$\frac{D.O. (810)}{D.O. (720)}$
<u>Pétroles bruts de référence :</u>			
- Nigéria (+340)	0,205	0,201	0,678
- Gabon (Mandji) (+340)	0,223	0,186	0,741
- Iran (Agha Jari) (+150)	0,168	0,230	0,764
- Irak (+150)	0,162	0,215	0,778
- Arabie (Arabian light) (+150)	0,184	0,210	0,791
- Mexique (Ixtoc I) (+150)	0,252	0,264	0,718
<u>Pétrole du TANIO :</u>			
- Echantillon initial	0,176	0,220	0,818

permet par l'utilisation des rapports d'absorbance (D.O. (810)/D.O. (1 378)), (D.O. (810)/D.O. (720)), (D.O. (1 610)/D.O. (1 378)) de caractériser le pétrole du TANIO par rapport à quelques pétroles bruts de référence. Ces différentes déterminations sont rassemblées dans le tableau 15. Elles soulignent la similitude des caractéristiques spectrales de l'échantillon TANIO avec celles des pétroles du Moyen-Orient.

IV.1 b) Analyse par grandes familles chimiques

Le fractionnement d'un produit pétrolier en familles : hydrocarbures saturés (SAT), aromatiques (ARO) et produits lourds (résines, asphaltènes) est effectué par chromatographie liquide sur une colonne mixte silice-alumine (annexe technique). L'évaluation des teneurs relatives en hydrocarbures de ces différentes familles chimiques donne la composition générale d'un pétrole et présente le double intérêt de :

- Définir pour un polluant pétrolier donné un profil de répartition pondérale utile à la fois pour son identification et pour évaluer sa toxicité par rapport à d'autres pétroles de référence. La connaissance de la composition chimique initiale du polluant permettra également de suivre son évolution ultérieure au cours des différents processus de dégradation chimique et biologique.

- Faciliter l'analyse fine d'une classe donnée de composés par chromatographie gazeuse et/ou liquide haute performance.

La composition chimique de l'échantillon TANIO peut être comparée dans le tableau 16 avec celle de quelques pétroles bruts de référence étêtés à 150°C et à 340°C pour tenir compte du phénomène d'évaporation. On peut noter que le fuel du TANIO se caractérise par une concentration plus élevée en hydrocarbures saturés (alcanes et cyclo-alcanes) et par l'importance de sa fraction hydrocarbures aromatiques qui est deux fois plus importante que celle mesurée pour le pétrole de l'AMOCO CADIZ. Le rapport SAT/ARO des hydrocarbures de ces deux familles chimiques est égal à 0,56 pour le TANIO alors qu'il atteint la valeur moyenne de $1,22 \pm 0,35$ pour les autres pétroles de référence.

IV.1 c) Analyse de la fraction hydrocarbures saturés (alcanes)

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire permet une excellente séparation des n-alcanes contenus dans la fraction des hydrocarbures saturés. La figure 8 montre l'allure du chromatogramme d'un échantillon brut du TANIO obtenu avec une colonne capillaire (25 m, phase liquide SE 30). On observe une distribution régulière des n-alcanes de l'octane (n C₈) au triacontane (n C₃₀)

Tableau 16

Comparaison de la composition chimique et des paramètres chromatographiques
du pétrole TANIO et de quelques pétroles de référence

Echantillon	Répartition en familles chimiques (pourcentage relatif)				Paramètres chromatographiques		
	% SAT	% ARO	% produits lourds	$\frac{\% \text{ SAT}}{\% \text{ ARO}}$	$\frac{n \text{ C17}}{\text{Pr}}$	$\frac{n \text{ C18}}{\text{Ph}}$	$\frac{\text{Pr}}{\text{Ph}}$
TANIO (échantillon initial)	30,5	54	15,5	0,56	1,8	2,6	1,7
AMOCO CADIZ	39	34	27	1,15	3,2	1,9	0,8
Nigéria (+340)	57	37	6	1,54	0,6	2,1	0,7
Gabon (Mandji) (+340)	47,5	42,4	10,1	1,12	0,9	0,7	0,4
Iran (Agha Jari) (+150)	45,2	32,3	22,5	1,40	2,8	2,3	1,1
Irak (+150)	34,7	44,1	21,2	0,79	4	3,3	0,9
Arabie (Arabian light) (+150)	34,9	34,6	31	1,01	4	3,3	0,9
Mexique (Ixtoc I)	52	34	14	1,53	2,8	2,6	1,1
Indonésie	39,9	30,4	29,7	1,34	0,3	2,7	5
Mer du Nord (Ekofisk)	61,3	24,7	14	2,48	2,5	2,7	1,3

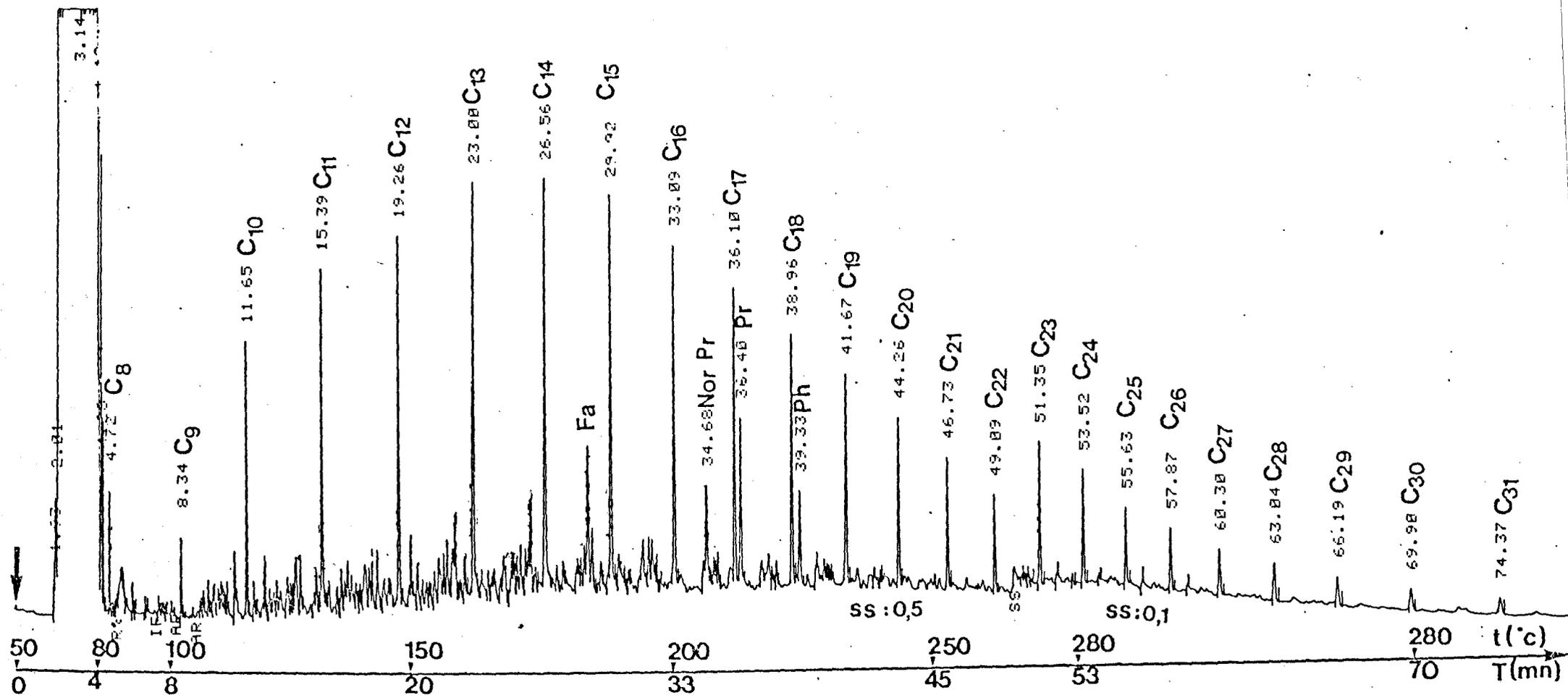


Fig. 8 : Chromatogramme de la fraction saturée de l'échantillon brut du TANIO
 Les nombres sur les pics indiquent la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

et plus avec la présence d'hydrocarbures à structure isoprénofide tel que le farnesane (Fa), le pristane (Pr) et le phytane (Ph). Ces deux derniers iso-alcanes sont élués immédiatement après les alcanes $n C_{17}$ et $n C_{18}$ en formant des doublets caractéristiques sur les chromatogrammes.

En général, tous les pétroles montrent un profil chromatographique très semblable dans la répartition des n-alcanes et il est nécessaire pour pouvoir les différencier de comparer certains paramètres chromatographiques. En particulier, la valeur des rapports $n C_{17}$ /pristane ($n C_{17}/Pr$), $n C_{18}$ /phytane ($n C_{18}/Ph$), pristane/phytane (Pr/Ph) donne une indication sur l'origine géographique probable d'un échantillon pétrolier. Une valeur $n C_{17}/Pr < 1$ et $Pr/Ph < 0,8$ peut correspondre, par exemple, à un pétrole du Nigéria ou du Gabon, tandis qu'une valeur $n C_{17}/Pr$ supérieure à 1,7 et Pr/Ph voisine de 1 semble caractéristique d'un pétrole du Moyen-Orient, du Mexique ou de la Mer du Nord (tableau 16).

IV.1 d) Analyse de la fraction hydrocarbures aromatiques - Spectre de fluorescence

L'analyse par spectrofluorimétrie et chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures aromatiques contenus dans un échantillon pétrolier donne un profil caractéristique du polluant. En particulier, sur le plan qualitatif, la spectrofluorimétrie permet de visualiser sur le spectre de fluorescence de la fraction hydrocarbures aromatiques le nombre de cycles benzéniques en effectuant un défilement synchronisé des longueurs d'onde d'excitation et d'émission.

La figure 9A illustre les modifications observées dans le spectre de fluorescence de quatre différents pétroles.

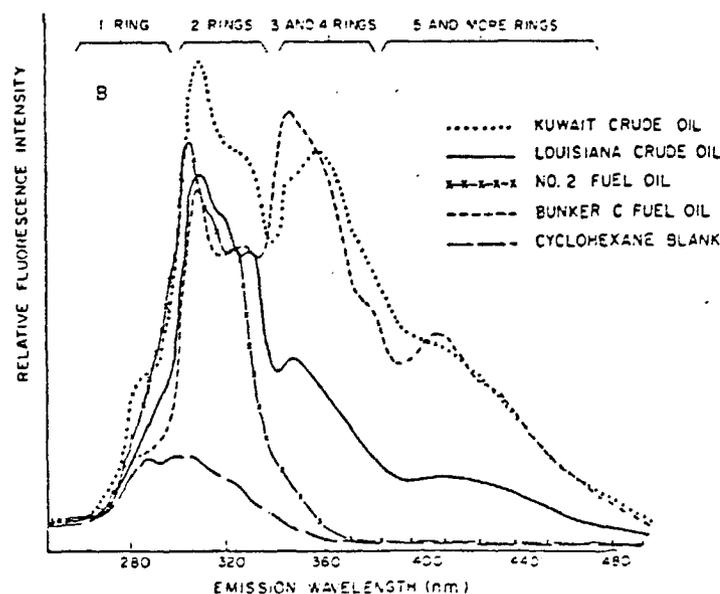


Fig. 9A : Spectres de fluorescence de produits pétroliers obtenus avec un défilement synchrone des longueurs d'onde d'excitation et d'émission (d'après WAKEMAN, 1977).

WAKEMAN (1977) souligne que la position et l'intensité des bandes d'émissions mesurées sur le spectre de fluorescence peut être une aide précieuse dans l'identification d'un polluant pétrolier.

La région 280-290 nm est caractéristique de l'émission (en général très faible) des hydrocarbures benzéniques. Les hydrocarbures à deux cycles accolés (naphtalènes) émettent principalement dans la région 310-320 nm, à trois et quatre cycles, entre 340 et 380 nm, tandis que les hydrocarbures polyaromatiques possédant plus de cinq cycles donnent un signal au dessus de 400 nm.

La figure 9B représente le profil des spectres de fluorescence du fuel TANIO et d'un mélange (1/1) des pétroles Iranian light et Arabian light (AL + IL) obtenus en balayage normal et synchronisé. En balayage normal, ces deux échantillons présentent un spectre de fluorescence très semblable avec un maximum centré autour de 367 nm. Les spectres d'émission obtenus en balayage synchronisé montrent la correspondance du fuel TANIO avec les pétroles du Moyen-Orient, avec cependant quelques nuances qui permettent d'évaluer l'importance relative des différents types d'hydrocarbures polyaromatiques. Par rapport à la hauteur du pic à 317 nm représentant les hydrocarbures naphtaléniques, le fuel TANIO se différencie des pétroles AL + IL par l'importance des hydrocarbures polyaromatiques possédant plus de deux noyaux benzéniques (tableau 17).

Tableau 17

Comparaison des caractéristiques des spectres d'émission de fluorescence
obtenus en balayage synchronisé

Région spectrale (nm)	Identification (nb de cycles)	Pétroles AL + IL		TANIO	
		Position du signal (nm)	Hauteur relative	Position du signal (nm)	Hauteur relative
280 - 290	1	-		-	
310 - 320	2	317	1	317	1
340 - 380	3 et 4	348	1	348	1,5
< 390	5 et plus	406	0,5	395	1

PETROLE DU TANIO
(12 PPM dans hexane)

EX: 260 nm

 $\Delta\lambda: 15\text{nm}$

450 400 350 310
λ. Emission (nm)

450 400 350 300
λ. Emission (nm)

BRUT ARABIAN-IRANIAN LIGHT
(10 ppm dans hexane)

EX: 260 nm

 $\Delta\lambda: 15\text{nm}$

450 400 350 310
λ. Emission (nm)

450 400 350 300
λ. Emission (nm)

Fig. 9B : Spectres de fluorescence du fuel TANIO et d'un mélange Arabian light - Iranian light en balayage normal et synchronisé.

IV.1 e) Analyse chromatographique

- Identification par chromatographie liquide haute performance (CLHP)

La figure 10 montre le profil chromatographique de la fraction aromatique du pétrole TANIO (chromatogramme A) obtenu par séparation CLHP sur une colonne ultrasphère ODS C₁₈ (4,6 x 250 mm) montée sur un appareil BECKMAN modèle 332 (détection UV à 254 nm). La phase mobile est un mélange acétonitrile/eau (67/37) avec un débit de 1,5 ml/min. L'identification des constituants est obtenue en injectant un mélange étalon dans les mêmes conditions expérimentales. Le chromatogramme B donne un exemple des composés recherchés dans l'extrait analysé. Cette technique analytique permet d'identifier dans le fuel TANIO la présence d'hydrocarbures aromatiques à deux cycles benzéniques (méthyl-naphtalènes, diméthyl-naphtalènes), à trois cycles (phenanthrène, anthracène) et à quatre cycles (chrysène) qui émanent d'une enveloppe importante de composés mal résolus élués en fin d'analyse par l'acétonitrile.

- Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme en phase gazeuse sur une colonne capillaire SE 30 de la fraction aromatique TANIO montre la présence des hydrocarbures identifiés en CLHP associés à des composés organo-soufrés et hydrocarbures polyaromatiques alkylés. Ces différents composés sont reportés sur la figure 11. En effet, l'identification des signaux par spectrographie de masse (couplage GC/MS) sur un appareil NERMAG R 10-10 détecte, entre autres, la présence d'ions correspondant au C₁-dibenzothiophène (m/e = 198), C₂-dibenzothiophène (m/e = 212, pic majoritaire), C₃-dibenzothiophène (m/e = 226), C₄-naphtalènes (m/e = 184), C₂-naphtalènes (m/e = 156), pyrène et fluoranthène (m/e = 202), chrysène (m/e = 228), C₁-benzo (a) anthracène (m/e = 242), C₂-benzo (a) anthracène (m/e = 256) et de benzo (e et a) pyrène (m/e = 252).

Ces différentes analyses complètent l'identification physico-chimique effectuée par DUCREUX (1980) en définissant les caractéristiques qui nous ont permis de suivre l'évolution ultérieure du polluant dans le milieu marin.

IV.2. Les différentes phases dans l'évolution d'un pétrole en mer

On distingue deux phases principales dans l'évolution d'un pétrole répandu en mer. Le premier stade dépend surtout des processus physiques : étalement, déplacement des nappes d'hydrocarbures à la surface de l'eau, mise en émulsion, dispersion au sein de la masse d'eau (dissolution, émulsion et sédimentation) et dans l'atmosphère (évaporation). A la fin de cette phase primaire dont la durée se compte en jours, la pollution pétrolière se réduit généralement aux fractions lourdes du polluant. Dans des cas exceptionnels, les processus physiques peuvent être suffisants pour faire disparaître l'aspect visible d'une

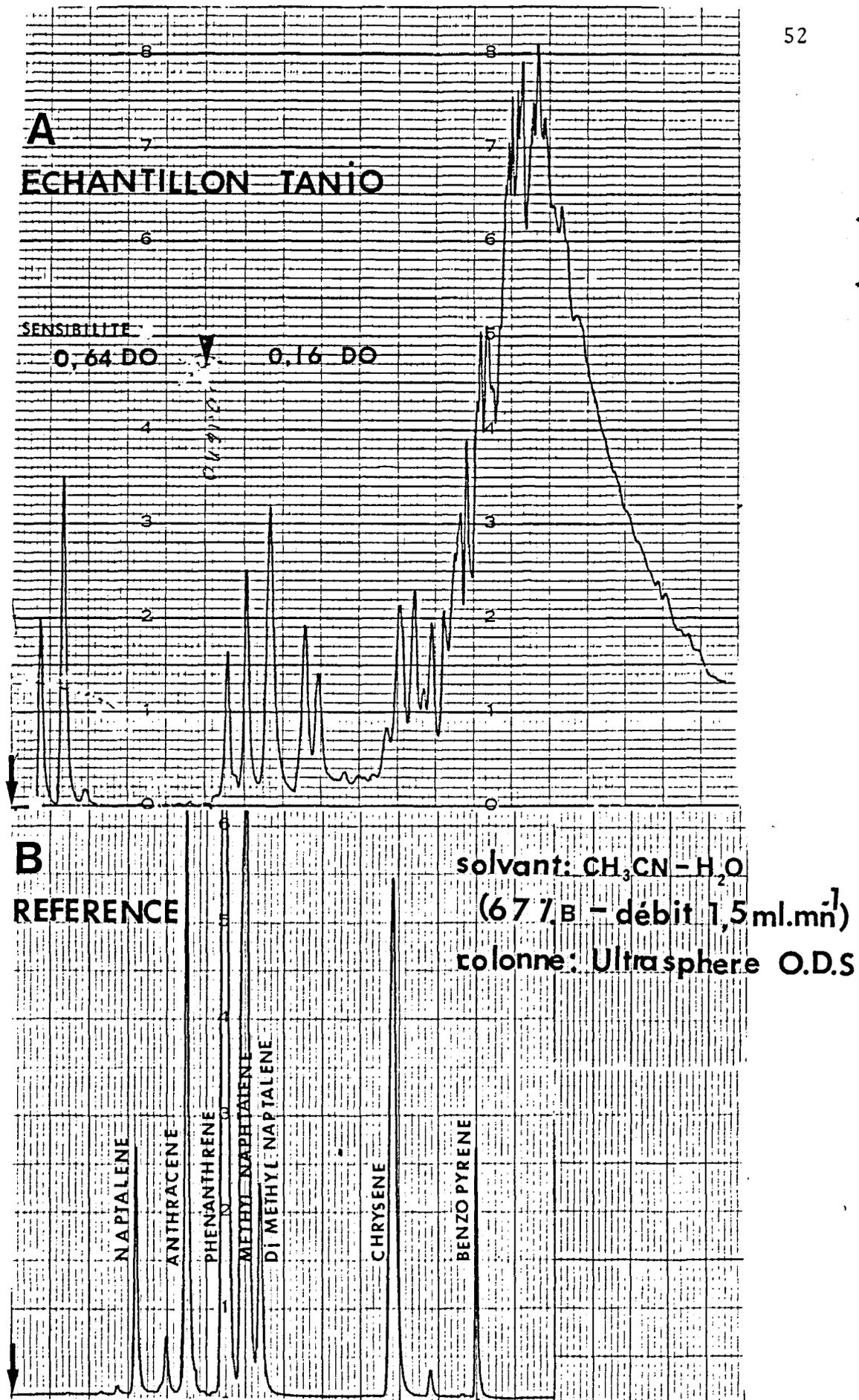


Fig. 10 : Chromatogrammes en phase liquide (haute performance) de la fraction aromatique de l'échantillon brut TANIO (A) et d'une solution d'hydrocarbures polycycliques de référence (B)

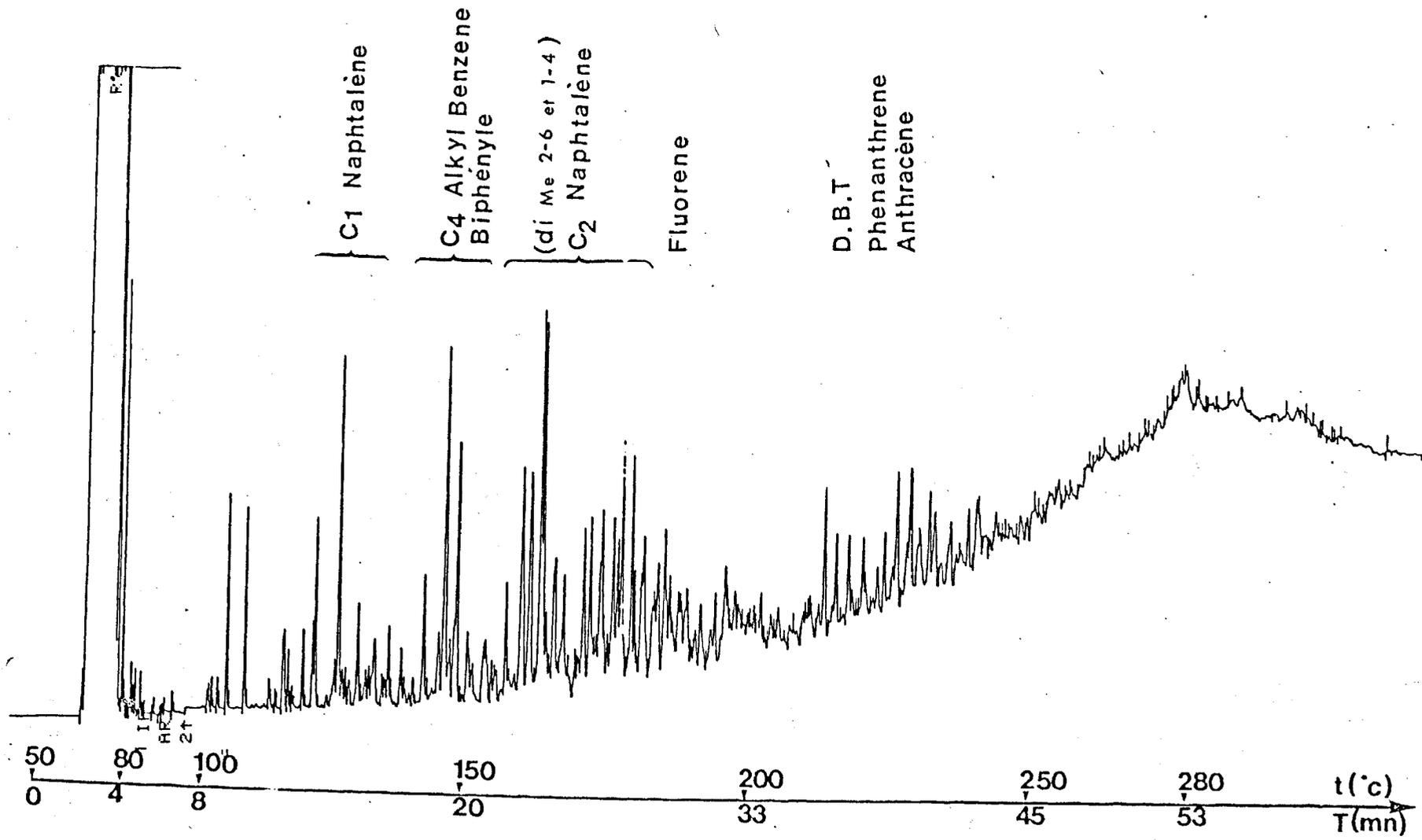


Fig. 11 : Chromatogramme de la fraction aromatique de l'échantillon brut du TANIO

pollution pétrolière. Une telle situation s'est produite lors de l'éruption incontrôlée d'un forage offshore à Ekofisk (Mer du Nord) en 1977.

Même dans ce cas, les conséquences écologiques peuvent être graves car le milieu marin a pu passer par une période critique de contamination sous l'effet toxique des fractions légères essentiellement aromatiques du pétrole. Plus généralement, l'évolution primaire ne réduit qu'une partie de la pollution qui se trouve ensuite soumise aux processus de dégradation chimique et biologique constituant la phase d'évolution secondaire. Pendant cette période, dont la durée peut s'échelonner entre plusieurs mois et quelques années, débute également la phase de décontamination des différents compartiments pollués (eau, sédiment, organismes vivants) qui va se poursuivre jusqu'au retour à l'équilibre d'origine du milieu marin.

La figure 12 place dans l'espace temps les différentes phases de l'évolution du pétrole en mer.

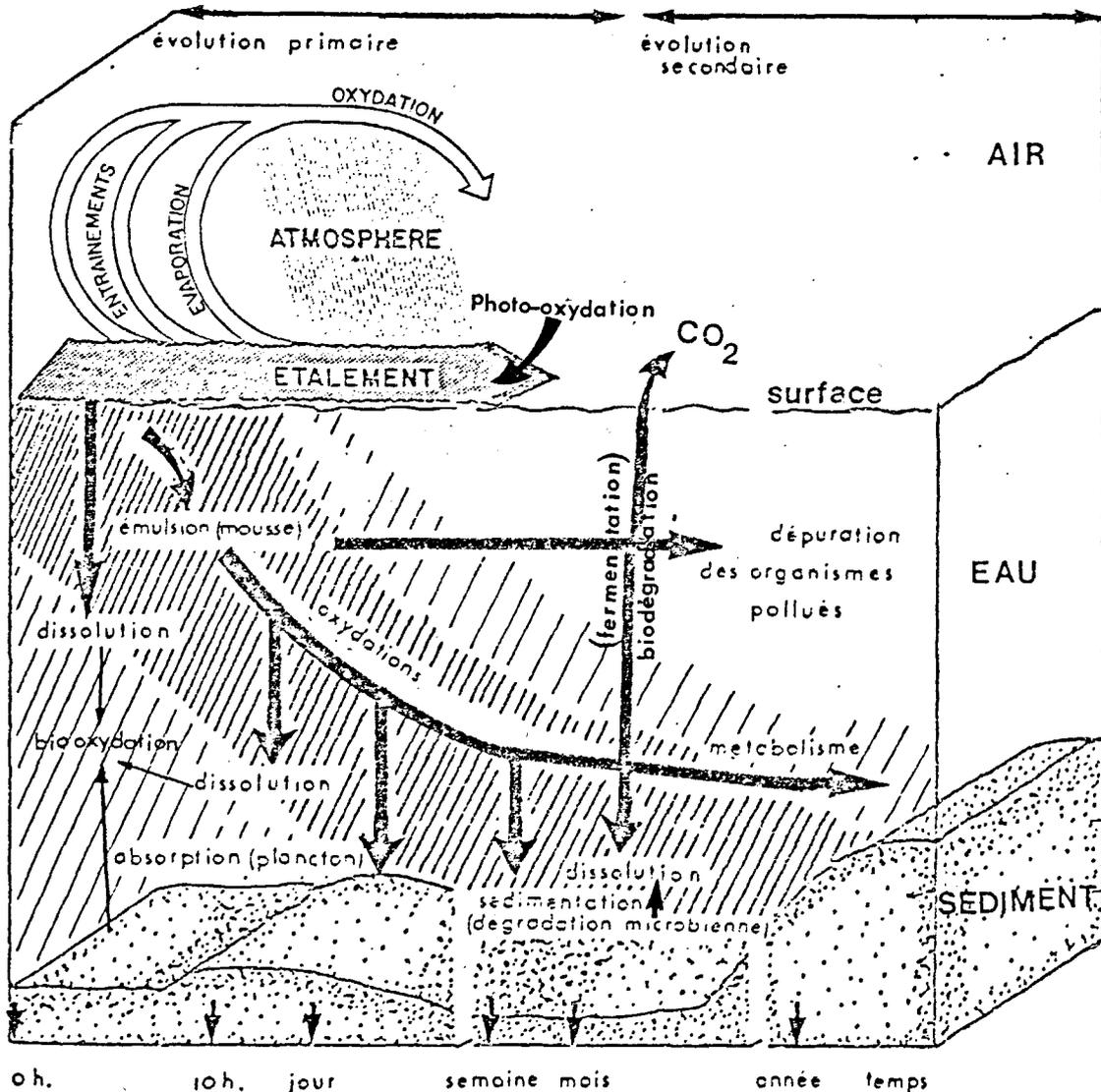


Fig. 12 : Processus d'évolution du pétrole dans l'environnement marin (d'après BOCARD, 1978)

Il est intéressant de noter que c'est pendant les premières heures après l'accident qu'il faut s'efforcer d'intervenir sur une nappe d'hydrocarbures pour la contenir et la résorber par des moyens mécaniques. En effet, la mobilité du pétrole reste encore suffisante pour faciliter son ramassage ce qui permet de limiter la zone susceptible d'être contaminée.

En dehors des processus de dissolution et de sédimentation précédemment évoqués, deux autres phénomènes sont importants à évaluer : l'importance du transfert des hydrocarbures vers l'atmosphère et la cinétique de dégradation des produits pétroliers dans la phase sédimentaire.

IV.2 a) Importance du phénomène d'évaporation

L'évaporation se traduit par la disparition dans l'atmosphère des fractions légères d'un pétrole. Ce processus agit sur les hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 25 (température d'ébullition < 400°C) comme un processus compétitif à la dissolution de ces composés dans la masse d'eau. Il se produit immédiatement après l'épandage en mer des hydrocarbures avec une intensité d'autant plus importante que la tension de vapeur de la coupe pétrolière sera forte et que les conditions ambiantes seront plus favorables (vents forts, mer agitée, températures élevées, nappe étalée, ...).

Ces conditions ont été en partie réunies lors de l'échouage de l'AMOCO CADIZ, en 1978, et de l'éruption incontrôlée du forage offshore d'IXTOC-I (Golfe du Mexique), en 1979. Dans le premier cas, on a estimé que près de 40 % de la cargaison du pétrolier se sont évaporés dans les premiers jours qui ont suivi l'accident. L'importance du processus d'évaporation semble avoir été encore plus marquée au Mexique où plus de 98 % des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques volatils C₅-C₁₂ avaient disparu des échantillons pétroliers recueillis à une distance de 12 milles autour du puits accidenté (BROOKS et al., 1981). Ce phénomène n'est cependant pas général et avec des produits pétroliers plus lourds comme le Boscan, transporté en 1975 par le BOEHLER, le processus d'évaporation a été négligeable ; la majorité de la cargaison s'est retrouvée à la surface de l'eau en nappes épaisses qui ont occasionné ensuite d'importants dommages à la côte.

Des études théoriques (HARRISON, 1975) et expérimentales en laboratoire (McAULIFFE, 1977) ont permis de développer des modèles théoriques pour décrire le mécanisme de disparition par évaporation et dissolution des hydrocarbures répandus en mer. Bien que ces deux processus soient formellement différents, il n'est pas possible de les séparer car ils sont simultanés et compétitifs. Leur

importance relative dépend des coefficients de solubilité et de tension de vapeur des différents constituants d'une nappe pétrolière. Ce sont essentiellement les hydrocarbures légers et plus particulièrement aromatiques qui présentent la plus forte solubilité dans l'eau. Dans tous les cas, la part des hydrocarbures volatils entrant dans la colonne d'eau par dissolution est négligeable par rapport à la perte par évaporation.

HARRISON (1975) indique que l'évaporation l'emporte sur la dissolution d'un facteur compris entre 20 (benzène) et 75 (cumène) pour les hydrocarbures aromatiques et d'un facteur supérieur à 10^3 dans le cas des alcanes.

Ainsi, l'évaporation correspond surtout dans le cas des alcanes au processus principal de disparition des hydrocarbures déversés accidentellement en mer. On observe en général la disparition progressive en quelques heures des hydrocarbures possédant moins de 12 atomes de carbone.

Pour estimer, dans le cas du TANIO, l'importance du phénomène d'évaporation, nous avons analysé par chromatographie en phase gazeuse (HP 5840 A, colonne capillaire SE 30, 25 m) des échantillons de résidus pétroliers prélevés en mer et à la côte à différentes époques. Ces échantillons solubilisés dans le sulfure de carbone sont injectés directement dans le chromatographe. Les diagrammes obtenus sont complexes puisqu'ils englobent en plus des n-alcanes (facilement identifiables) les hydrocarbures aromatiques, cyclaniques et isoprenoïdes contenus dans un échantillon pétrolier. La concentration de chaque n-alcane a été déterminée à partir de l'aire du pic chromatographique en tenant compte de la concentration de la solution analysée et du coefficient de réponse de l'hydrocarbure calculé par rapport à des solutions étalons et à un standard interne (voir annexe technique). Elle a été normalisée par rapport à la concentration du n C₂₅ pris comme référence dans chaque échantillon.

La figure 13 reconstitue le profil de la composition en n-alcanes des échantillons analysés en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Cette représentation visualise la perte progressive des n-alcanes, au cours du temps, à partir de l'analyse d'une série d'échantillons mazoutés recueillis en surface sur le même site à différentes époques. Le tableau 18 illustre les modifications observées dans la répartition pondérale des n-alcanes et dans le profil chromatographique suivant le temps de séjour en milieu marin des échantillons. Les valeurs obtenues permettent d'évaluer l'importance des différents processus qui agissent sur le vieillissement du pétrole. Parmi ceux-ci, on note que la dégradation microbienne des hydrocarbures est un processus d'altération de faible importance dans le premier mois du déversement pétrolier. L'importance de la dégradation microbienne est facilement observée par la diminution au cours du temps des rapports n C₁₇/pristane et n C₁₈/phytane. En effet la facilité de

**EVOLUTION DE LA REPARTITION
DES *n* ALCANES
DANS LES ECHANTILLONS DE SURFACE**

Fig. 13a

**CONCENTRATION RELATIVE
par RAPPORT AU n C₂₅**

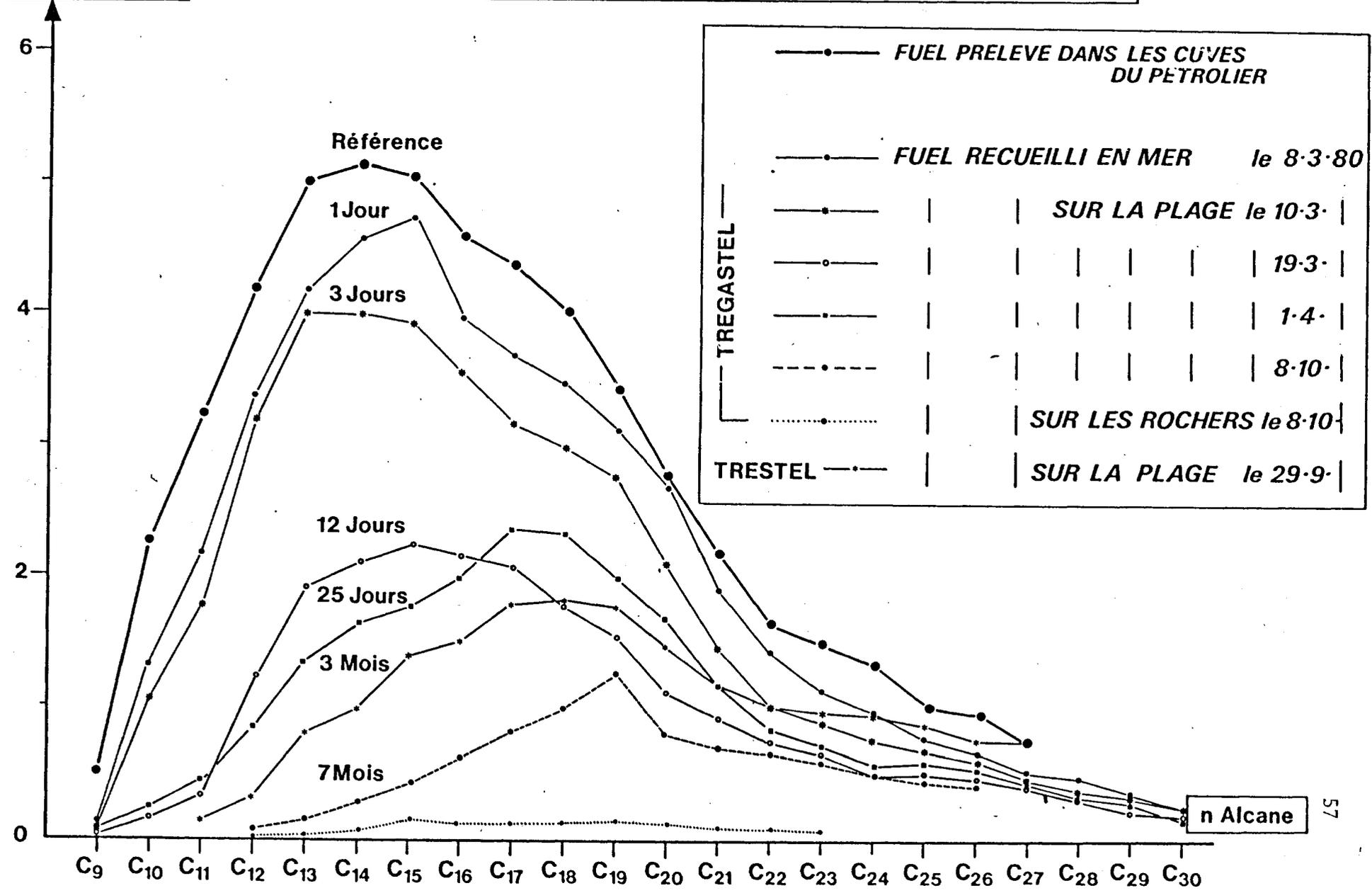


Tableau 18

Evolution, au cours du temps, de la composition de la fraction n-alcane
et des caractéristiques chromatographiques
des échantillons prélevés en surface

Temps	n-alcane majoritaire	Composition relative des n-alcane (C ₉ - C ₂₅)			Caractéristiques chromatographiques		
		< C ₁₂	C ₁₂ - C ₁₈	C ₁₉ - C ₂₅	n C ₁₇ /Pr	n C ₁₈ /Ph	Pr/Ph
0	n C ₁₄	12	60,7	27,3	1,86	2,60	1,76
1 jour	n C ₁₄	6,6	46,3	47,1	2,08	2,85	1,42
3 jours	n C ₁₅	8,6	64,5	26,5	1,76	2,68	1,73
12 jours	n C ₁₅	5,3	55,5	39,2	1,78	2,9	2,11
25 jours	n C ₁₇	1,9	52,9	45,2	1,9	2,8	1,6
3 mois	n C ₁₈	0	51,4	48,6	1,2	1,8	1,44
7 mois (plage)	n C ₁₉	0	22,1	77,9	0,97	1,2	1,38
7 mois (rochers)					0,37	0,5	1,36

dégradation microbienne des différents constituants d'un pétrole varie avec le type et la structure moléculaire. L'attaque microbienne est plus rapide pour les hydrocarbures saturés à chaîne droite (n-alcanes) que pour les alcanes substitués (pristane et phytane) à structure isoprénolide. Les proportions relatives $n C_{17}/Pr$ et $n C_{18}/Ph$ changent peu pendant le premier mois et conservent sensiblement la valeur mesurée dans l'échantillon de référence. Ainsi la dégradation microbienne, qui réduit préférentiellement les n-alcanes par rapport aux isoprénolides, n'a pas été le processus majeur dans la disparition des hydrocarbures au cours de cette période.

L'évaporation constitue le processus principal de disparition des hydrocarbures légers. L'importance de ce phénomène a été moins marquée dans le cas du TANIO puisque les n-alcanes plus volatils que le dodécane ($n-C_{12}$) sont encore présents en quantités appréciables dans les échantillons recueillis en zone intertidale, 3 et 12 jours après l'accident.

Même après 25 jours de vieillissement à la surface du sédiment marin, les hydrocarbures représentent encore 2 % des alcanes $C_8 - C_{25}$. La disparition progressive des n-alcanes est beaucoup moins marquée pour la fraction $C_{12} - C_{18}$ dont la composition semble rester relativement constante pendant les trois premiers mois. Elle apparaît négligeable pour les structures comportant entre 19 et 25 atomes de carbone. L'importance relative de cette fraction augmente au cours du temps pour correspondre à environ 50 et 80 % après 3 et 6 mois d'exposition aux conditions atmosphériques et océaniques du milieu.

Le tableau 19 rassemble les éléments caractéristiques des accidents pétroliers TANIO et IXTOC-I qui permettent de comparer les vitesses de disparition des fractions volatiles n-alcanes contenues dans le pétrole après son déversement en mer. Les différences de comportement les plus significatives concernent l'évolution des n-alcanes légers ($n < 12$). Dans le cas d'IXTOC, en dépit de l'arrivée continuelle de nouvelles nappes d'hydrocarbures, les composés volatils ne sont plus détectés qu'à l'état de traces dans les échantillons prélevés à 12 milles du puits de forage.

Cette distance correspond à une durée approximative d'exposition de 1 jour, compte tenu de la vitesse de déplacement de la nappe pétrolière. Pour un même temps de séjour en mer, le fuel déversé par le TANIO contenait encore une proportion importante (33 %) d'alcanes légers. Ceux-ci n'ont pas totalement disparu dans les prélèvements de résidus pétroliers effectués 25 jours après l'accident.

Tableau 19

Importance relative des processus d'évaporation des n-alcane
après les accidents TANIO et IXTOC-I
(d'après BROOKS et al., 1981)

Accident pétrolier	Eléments caractéristiques	Durée moyenne d'exposition (jours)	Fraction n < 12		Fraction 12 < n < 18	
			Pourcentage de disparition (%)	Evolution du taux de disparition (%)	Pourcentage de disparition (%)	Evolution du taux de disparition (%)
TANIO	- <u>Lieu</u> : Bretagne (Manche Occidentale)	1	67	67	53	53
	- <u>Date</u> : 7 mars 1980	3	88	11	75	22
	- <u>Quantité déversée</u> : = 9 500 tonnes	12	93	5	75	
	- <u>Nature du pétrole</u> : Fuel lourd n° 2 (type Bunker C)	25	96	3	77	2
IXTOC-I	- <u>Lieu</u> : Baie de Campeche (Golfe du Mexique)	1	98	98	64	64
	- <u>Date</u> : 3 juin 1979 - mars 1980	3	99	1	73	9
	- <u>Quantité déversée</u> : > 500 000 tonnes	5	99		78	5
	- <u>Nature du pétrole</u> : Brut léger	35	99		81	3
	- <u>d</u> = 0,96					
	- Vent fort. Température de l'eau en surface = 10,1 + 0,5°C. Température extérieure comprise entre 9,6 et 3,6°C.					
	- <u>d</u> = 0,84					
	- Vent faible. Température de l'eau en surface = 26,5°C. Température extérieure très élevée au niveau du puits due à l'embrassement du pétrole.					

L'importance moins marquée des phénomènes d'évaporation dans le cas du TANIO est principalement due à la nature du pétrole déversé. La cargaison du TANIO était constituée d'un fuel lourd n° 2, type Bunker C : la viscosité d'un tel produit est telle qu'il devait être réchauffé en permanence dans le pétrolier pour conserver une certaine fluidité. Déversé en mer, il s'est répandu en nappes épaisses difficilement dispersibles dans l'eau, même sous une forte agitation. Un tel comportement a minimisé le processus d'évaporation des composés légers. En plus de ce processus sélectif basé sur la volatilité des produits, un autre phénomène peut concourir à la disparition dans l'atmosphère d'une partie des hydrocarbures : la formation d'aérosol. BAIER et al. (1972) ont souligné l'importance des émissions vésiculaires produites par l'éclatement des bulles à la surface de l'eau pour expliquer par un tel transfert la disparition des hydrocarbures peu volatils.

Ces deux types de transfert des hydrocarbures vers l'atmosphère ont été favorisés dans le cas de l'accident IXTOC I par la proportion importante de composés légers, par la température élevée existant autout du site due à la chaleur dégagée par l'embrassement du pétrole éjecté, et par les conditions environnementales locales (température ambiante -eau, air-, meilleur étalement des nappes, importance de l'émulsification, ...).

IV.2 b) Evolution des hydrocarbures retenus dans les sédiments

Après la disparition des hydrocarbures volatils, le produit pétrolier répandu sur le littoral subit une lente altération sous l'action des agents atmosphériques, chimiques et microbiens. Dans le cas de l'AMOCO CADIZ, on a observé la persistance des produits pétroliers dans les sédiments prélevés plus de 15 mois après l'accident (BOEHM et al., 1981 ; DUCREUX et MARCHAND, 1981). Ces études ont montré une dégradation rapide des résidus pétroliers. Les composés les plus résistants étaient constitués par les alcanes isoprénoïdes, les cyclo-alcanes triterpanes-hopanes, les dérivés aromatiques organo-soufrés (dibenzothiophènes) et les hydrocarbures polyaromatiques qui, par leur présence, ont pu servir de marqueur à long terme de la pollution due à l'AMOCO CADIZ. La vitesse et l'importance des processus de dégradation dépendent étroitement du site de prélèvement, de la nature du polluant et des conditions locales de l'environnement. Par ces précédentes études, on constate que les conséquences d'une pollution pétrolière ne s'arrêtent pas avec l'interruption des opérations de nettoyage et nécessitent un suivi régulier de l'état de contamination des secteurs pollués. Dans le cas du TANIO, des échantillons de sédiments intertidaux ont été régulièrement prélevés pendant 15 mois sur différents sites côtiers.

L'évolution pendant cette période des principales caractéristiques physico-chimiques du polluant permettra d'évaluer l'importance des processus de dégradation chimique (oxydation chimique et photo-oxydation) et microbienne. Il est difficile, dans l'environnement marin, de séparer les effets de ces deux processus sur le vieillissement du pétrole.

L'impact du processus d'oxydation sur les résidus pétroliers est visible sur les spectres infra-rouges des extraits bruts dans la région $1\ 700 - 900\ \text{cm}^{-1}$. La figure 14 montre les modifications observées dans cette zone spectrale sur des échantillons ayant séjourné plusieurs mois dans l'environnement marin. Les prélèvements ont été effectués en zone intertidale, soit à la surface du sédiment, soit dans les niveaux interstratifiés. Par rapport à l'échantillon initial (spectre 1), on note comme critère d'oxydation l'apparition puis l'augmentation progressive, au cours du temps, de la bande d'absorption à $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ (groupement carbonyle) dont l'importance croît par rapport au pic voisin à $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ dû à l'absorption des groupements benzéniques. En comparant l'intensité des bandes d'absorption à $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ et à $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$, on peut suivre par le rapport des densités optiques $D.O. (1\ 700)/D.O. (1\ 375)$ l'évolution du processus d'oxydation des résidus pétroliers collectés sur divers sites côtiers à différentes époques. Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau 20, montrent que l'importance de ce phénomène dépend de la durée d'exposition à l'environnement marin, du site géographique, du degré de dispersion des résidus pétroliers dans le sédiment, de la nature du substrat sédimentaire et surtout de son pouvoir oxydant. Il se trouve ainsi, après 3 mois d'exposition, environ deux fois moins intense dans les niveaux interstratifiés (dégradation partiellement anaérobie) que dans les échantillons mazoutés collectés en surface. Après un temps de séjour > 3 mois, le degré d'altération des résidus pétroliers semble tendre vers une limite caractéristique du point de prélèvement. Cette limite est voisine de 0,28 dans les échantillons mazoutés enfouis dans les sables fins de la Grève Blanche (Trégastel) après un temps de séjour de 3 mois. Aucune évolution n'est constatée au cours des 7 mois suivants. La limitation dans le processus d'oxydation semble apparaître également dans les sédiments argileux fortement contaminés de Ploumanac'h (port) prélevés en surface. Le rapport des densités optiques $D.O. (1\ 700)/D.O. (1\ 375)$ conserve la même valeur entre les mois de mars et de juillet 1981, peu différent de celui mesuré en mars dans les niveaux interstratifiés de la Grève de Trestel. Le degré d'altération des produits pétroliers dépend fortement de l'importance de la dispersion des hydrocarbures dans la phase sédimentaire. La valeur la plus élevée (0,619) est en effet observée dans un échantillon faiblement contaminé (teneur en hydrocarbures : 0,4 %) prélevé

EMPREINTE DE DEGRADATION

EMPREINTE
DIGITALE

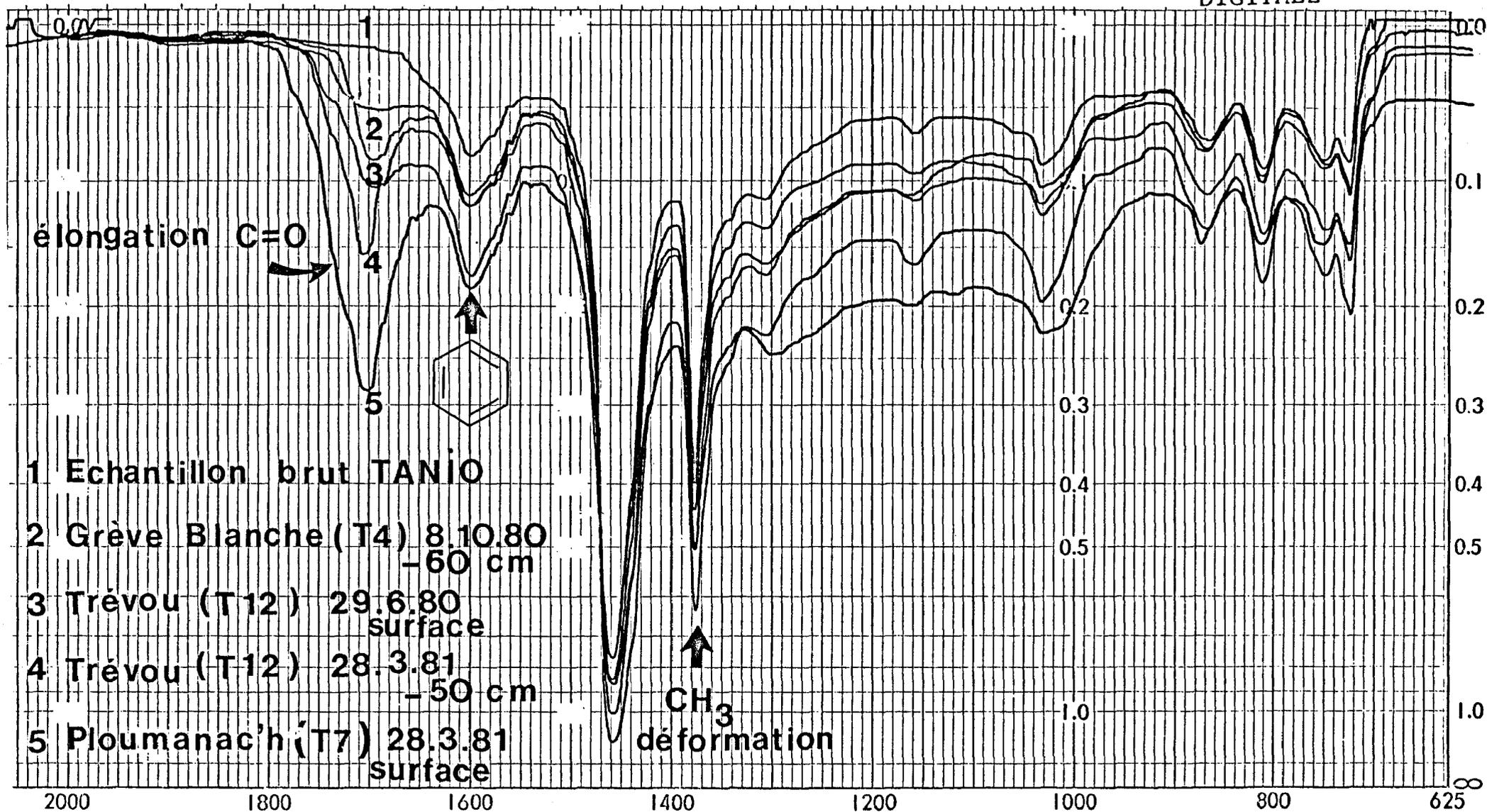


Figure 14 : Evolution de l'empreinte infra rouge des résidus pétroliers

Tableau 20

Evolution du processus d'oxydation des hydrocarbures dans les sédiments
(dosage par spectrophotométrie infra-rouge)

Date du prélèvement	Durée d'exposition (jours)	Site côtier	Echantillon de surface		Echantillon enfoui		
			% hydrocarbures	$\frac{D.O. (1\ 700)}{D.O. (1\ 375)}$	Profondeur (cm)	% hydrocarbures	$\frac{D.O. (1\ 700)}{D.O. (1\ 375)}$
10/03/80	3	Grève Blanche (Trégastel)	48	0,035	7	14	0,036
19/03/80	12	Grève Blanche (Trégastel)	18,8	0,086	15	2,1	0,091
19/03/80	12	St Guirec (Ploumanac'h)	22,4	0,090	10	4,1	0,125
31/03/80	24	Keravezan (Brignogan)	22,7	0,091			
25/05/80	79	Keravezan (Brignogan)	0,6	0,168			
29/06/80	114	Trestel (Trévou)	8,8	0,234	20	2,7	0,137
29/06/80	114	Grève Blanche (Trégastel)	1,4	0,486	40	0,6	0,275
08/10/80	215	Grève Blanche (Trégastel)	0,4	0,619	60	7,6	0,256
08/10/80	215	Ploumanac'h (Port)	13	0,216			
14/01/81	313	Ploumanac'h (Port)	9	0,167			
14/01/81	313	Grève Blanche (Trégastel)	51	0,378	35	3	0,279
28/03/81	386	Grève Blanche (Trégastel)	9	0,311			
28/03/81	386	Trestel (Trévou)			50	0,4	0,333
28/03/81	386	Ploumanac'h (Port)	5	0,306			
28/07/81	508	Ploumanac'h (Port)	11	0,310			

en surface à la Grève Blanche après un temps de séjour de 7 mois, tandis qu'un échantillon fortement contaminé (teneur : 51 %) présente un degré d'altération deux fois moindre après une exposition de 10 mois sur le même site. Le processus d'oxydation semble avoir été limité dans le cas du fuel TANIO par la nature visqueuse du produit qui s'est d'abord répandu en nappes épaisses avant de se transformer en boules de mazout rapidement recouvertes d'une pellicule protectrice limitant ainsi les phénomènes d'altération.

Cependant, la mesure du rapport D.O. (1 700)/D.O. (1 375) ne peut donner qu'une estimation grossière de l'importance de l'oxydation car une partie des produits lourds peut être transformée à l'état d'acides carboxyliques qui passent immédiatement dans la phase aqueuse (dû à leur grande solubilité).

IV.3. Cinétique de dégradation du fuel TANIO dans les sédiments intertidaux

IV.3 a) Importance et évolution de la contamination du littoral

Immédiatement après l'arrivée des premières nappes à Trégastel, le 10 mars 1980, nous avons effectué, en collaboration avec S. BERNE et L. D'OZOUVILLE (Département 3GM/COB), une reconnaissance de l'état de pollution du littoral entre Guissény et la baie de St Briec (figure 15). Cette campagne de terrain nous a permis de sélectionner quelques sites côtiers présentant des caractéristiques géomorphologiques et sédimentologiques particulières pour suivre la cinétique de dégradation des hydrocarbures dans les sédiments intertidaux. Un positionnement précis du lieu d'échantillonnage a été réalisé à chaque station pour faciliter la répétition des prélèvements. Quatre stations intertidales ont été retenues et ont fait l'objet d'un suivi ultérieur entre mars 1980 et juillet 1981.

Le tableau 21 rassemble les éléments descriptifs des prélèvements avec les caractéristiques sédimentologiques (granulométrie, indice calcimétrique) et les teneurs en hydrocarbures.

La conjonction des paramètres physiques (direction et intensité des vents et des courants) et géomorphologiques a contrôlé la répartition des nappes sur le littoral et leur accumulation dans certains secteurs. Dans les zones abritées particulièrement exposées (port de Ploumanac'h, anse de St Guirec, plages de la Grève Blanche et de Ste Anne à Trégastel), l'épaisseur des dépôts pétroliers pouvait atteindre 15 cm. Une partie du fuel s'est rapidement incorporée aux sédiments sous l'action des vagues pour constituer un mélange de densité supérieur qui a pu être en partie entraîné vers le large par les courants de fond.

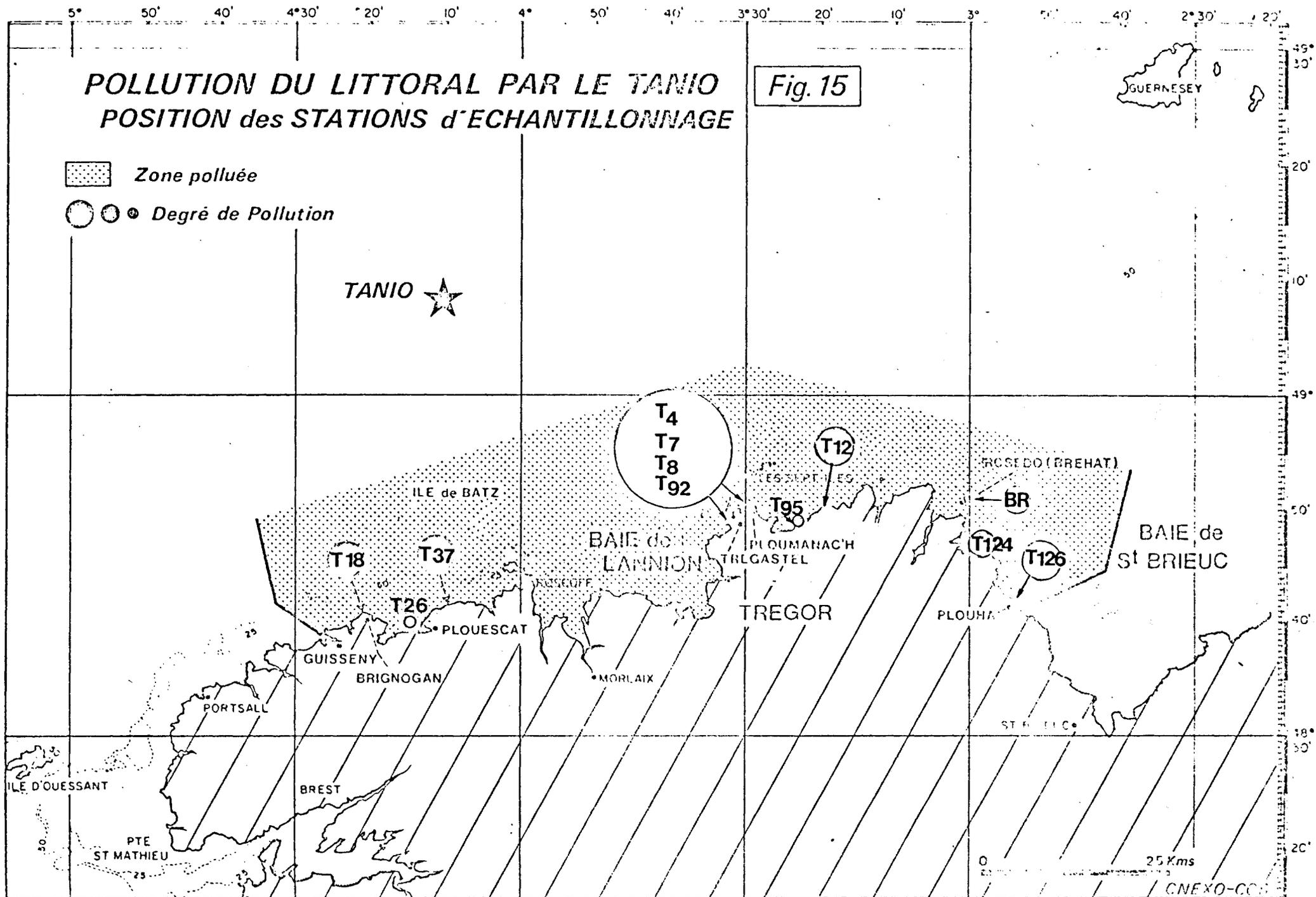


Tableau 21

Description et teneur en hydrocarbures dans des sédiments intertidaux pollués par le TANIO

Date du prélèvement	N° station	Site géographique	Profondeur du prélèvement (cm)	Type de sédiment	Caractéristique sédimentologique		Teneur en huile (% poids sec)
					Diamètre moyen (mm)	% CaCO ₃	
10/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Sable moyen à fin		19	48
10/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	7	Sable moyen à fin		22	14
19/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Sable moyen à fin			18,8
19/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	15	Sable moyen à fin			2,1
19/03/80	T8	St Guirec (Ploumanac'h)	Surface	Sable grossier et argileux	1,70	9	22,4
19/03/80	T8	St Guirec (Ploumanac'h)	10	Sable grossier et argileux			4,1
31/03/80	T18	Keravezan (Brignogan)	Surface	Sable moyen à fin			22,7
01/04/80	T37	Porznejan (Plouescat)	Surface	Sable grossier - coquillier	2,30	7	40
01/04/80	T26	La Sablière (Goulven)	5	Sable moyen à fin	0,35		Traces (15 ppm)
14/04/80	T7	Ploumanac'h (Port)	Surface	Sable grossier et argileux	2,52	6	3,4
14/04/80	T8	St Guirec (Ploumanac'h)	Surface	Graviers - sable argileux	1,70		0,9
14/04/80	T12	Trestel (Trévou)	Surface	Sable moyen à grossier	0,56	12	5,8
15/04/80	T95	Port l'Epine (Trélévern)	Surface	Sable fin	0,145	8	Traces (123 ppm)
15/04/80	T92	Ile Renote (Trégastel)	25	Sable graveleux grossier	1,90	7	1,3
17/04/80	T126	Palud (Plouha)	Surface	Sable fin	0,150	51	Traces (49 ppm)
25/05/80	T18	Keravezan (Brignogan)	Surface	Sable moyen à fin		21	0,6
29/06/80	T12	Trestel (Trévou)	Surface	Sable moyen à grossier	0,56		8,8
29/06/80	T12	Trestel (Trévou)	20	Sable moyen à grossier			2,7
29/06/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Sable moyen à fin		22	1,4
29/06/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	40	Sable moyen		20	0,6
29/06/80		Rosedo (Ile Bréhat)	Surface	Sable grossier			25
29/06/80		Rosedo (Ile Bréhat)	Surface	Algues mazoutées			16
29/06/80	T124	Keruzeau (Plouha)	Surface	Boule mazoutée			20
08/10/80	T12	Trestel (Trévou)	40	Sable moyen		12	2,3
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	60	Sable moyen			7,6
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Sable fin			0,4
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Laisses de marée			23
08/10/80	T7	Ploumanac'h (Port)	Surface	Sable grossier et argileux			13
14/01/81	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Boule mazoutée			51
14/01/81	T4	Grève Blanche (Trégastel)	65	Boule mazoutée		16	3
14/01/81	T92	Ile Renote (Trégastel)	Surface	Gravier			4
14/01/81	T7	Ploumanac'h (Port)	Surface	Sable grossier			9
28/03/81	T7	Ploumanac'h (Port)	Surface	Sable grossier et argileux			5
28/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel)	Surface	Sable grossier			9
28/03/81	T12	Trestel (Trévou)	Surface	Sable grossier			0,1
28/03/81	T12	Trestel (Trévou)	50	Sable moyen			0,4
28/07/81	T7	Ploumanac'h (Port)	Surface	Sable grossier et argileux			11

Un tel processus a favorisé l'auto-nettoyage des zones de forte énergie qui se sont décontaminées assez rapidement. C'est le cas, par exemple, de la plage St Guirec (station T8) dont la teneur en hydrocarbures dans le sédiment passe en un mois de 22,4 % à 0,9 %. Par contre, la décontamination a été très lente dans les zones de basse énergie caractérisées par un sédiment fin et argileux, comme dans le cas de Ploumanac'h dont les échantillons contiennent encore 11 % de produits pétroliers, 15 mois après l'accident. Dans l'ensemble, on observe dans tous les sites une évolution favorable du processus de décontamination. Celui-ci peut résulter des phénomènes de remaniement des sédiments pollués, de leur enfouissement et de la dégradation chimique et biologique des produits pétroliers. Cependant, en période de forte agitation de la mer, sous l'action des vents et des courants, des dépôts accumulés dans les îlots rocheux du large se détachent de leur substrat pour venir recontaminer certaines zones côtières. Ce phénomène a été observé à la Grève Blanche (station T4), le 8 octobre 1980. L'analyse chimique des échantillons recueillis sur la plage donne des critères d'identification suffisants pour attribuer l'origine des laisses de marée à des résidus pétroliers vieillis du TANIO (tableau 22).

BERNE (1980) a établi une cartographie détaillée de la pollution présente en mars et avril 1980 sur le littoral breton entre Guissény (Finistère) et Plouha (Côtes du Nord), en prenant en compte l'index de vulnérabilité des secteurs touchés. Selon ce critère, les 195 km de côtes touchées à des degrés divers par les hydrocarbures du TANIO peuvent être répartis en 45 km de côtes fortement polluées (essentiellement dans le département des Côtes du Nord) et 150 km de côtes moyennement ou faiblement contaminées. Pendant la période des tempêtes hivernales, les fortes houles et les courants de marée ont provoqué un brassage des sédiments côtiers avec la remise en suspension de nouvelles charges d'hydrocarbures qui sont venues s'accumuler dans les zones de basse énergie constituées de sable fin. Ces secteurs resteront fin juin les zones les plus contaminées en dehors des parties supérieures des estrans et des anfractuosités qui avaient été exceptionnellement atteintes du fait de la conjonction, en mars, d'une marée à fort coefficient et d'une tempête particulièrement violente. Le reste du littoral présentait à cette époque une propreté relative en surface, grâce à l'action mécanique des marées (auto-nettoyage) et à une intervention humaine très efficace pendant la période précédant le début de la saison estivale. La persistance de la pollution du littoral est cependant encore visible en 1981, sous forme d'encroûtements mazoutés très durs associés à des sédiments argileux et des galets situés dans les parties supérieures des estrans comme à Ploumanac'h, à Trestel ou à la Grève Blanche et dans les anfractuosités des rochers comme à l'Ile Renote et à l'Ile Bréhat peu exposées à l'action épuratrice des éléments naturels.

IV.3 b) Interstratification du pétrole dans les sédiments

Dans la zone de balancement des marées, on observe, dès le 10 mars 1980, à la Grève Blanche (station T4), un niveau interstratifié de 3 cm d'épaisseur enfoui à 7 cm. Cette couche de sédiment contenant 14 % de pétrole migre progressivement dans la colonne sédimentaire en se fragmentant en feuillets plus diffus. Le feuilletage apparaît à 15 cm de profondeur le 19 mars (teneur en hydrocarbures : 2,1 %), puis à 40 cm fin juin (teneur : 0,6 %) et à 35 cm en janvier 81, pour disparaître au cours des mois d'hiver à cause de l'érosion de la plage et de la remise en suspension des hydrocarbures interstratifiés. La présence de niveaux interstratifiés résulte soit des processus d'enfouissement par recouvrement liés au mouvement des sédiments sur les plages, soit des phénomènes de percolation des hydrocarbures parmi les galets constituant les cordons. Compte tenu de la viscosité élevée (voisine de 15 000 Cst à 20°C) du fuel TANIO, sa pénétration en masse dans les sédiments fins de la Grève Blanche s'explique plus facilement par un processus d'enfouissement par recouvrement lié au mouvement des sédiments sur les plages. L'accident pétrolier s'est produit à la fin de la période hivernale caractérisée par un fort amaigrissement des plages et par le début du phénomène d'engraissement des estrans. Le mouvement de la houle représente l'agent principal de transport sédimentaire sur ces estrans de sable fin. De cette façon, les hydrocarbures déposés à la marée descendante pouvaient se trouver recouverts par des arrivages de sable propre à la marée montante suivante. Ainsi piégés, les dépôts mazoutés ont eu tendance à migrer en profondeur dans le sédiment par suite des fluctuations de la nappe phréatique d'eau salée et du lessivage par l'eau de pluie. Dans le cas de plages constituées de sable grossier, comme celle de l'Ile Renote (Trégastel, station T92), le niveau pollué (teneur : 1,3 %) enfoui à 25 cm de profondeur est dû vraisemblablement à la percolation du fuel à l'intérieur du sédiment. Des essais de pénétration du fuel TANIO dans différents types de sédiment ont été réalisés au laboratoire (BERNE, 1980). La vitesse de percolation est très différente selon la granulométrie du substrat et varie entre 24 mm/h pour un sable grossier prélevé à la station T37, à 6 mm/h pour un sable moyen (T12). Elle est nulle pour un échantillon de sable fin collecté à la station T95 (Port l'Epine, Trélévern).

Ainsi, dans la suite de cette étude nous avons pu comparer, pour le même site de prélèvement, l'évolution des hydrocarbures présents dans les sédiments intertidaux collectés à différentes époques en surface et dans les niveaux interstratifiés.

IV.4. Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers prélevés sur le littoral

IV.4 a) Evolution de la composition chimique des résidus

Le tableau 22 rassemble les éléments caractéristiques des résidus pétroliers collectés à la surface des 10 stations intertidales retenues dans cette étude. La position des stations d'échantillonnage est reportée sur la figure 15 par le numéro de code utilisé précédemment par BERNE (1981).

Selon la teneur apparente en hydrocarbures et l'homogénéité de l'échantillon, l'analyse est faite sur une fraction comprise entre 20 et 50 g du prélèvement en suivant les différentes étapes du protocole analytique schématisé dans la figure 16. Après extraction au chloroforme dans un appareil de Soxhlet, l'évaporation sous vide du solvant (évaporateur rotatif) donne l'extrait organique brut qui peut contenir les composés suivants :

- hydrocarbures saturés : n-alcanes, iso-alcanes, cyclo-alcanes, ...
- hydrocarbures aromatiques possédant un ou plusieurs noyaux benzéniques et des composés thiophéniques du type benzothiophènes,
- produits polaires lourds (résines, asphaltènes et composés hétérocycliques).

Le fractionnement de l'extrait brut par chromatographie sur colonne mixte silica gel - alumine donne par pesée une estimation quantitative des trois grandes familles : hydrocarbures saturés (HC SAT), hydrocarbures aromatiques (HC ARO) et des produits lourds constituant la matière organique contenue dans les sédiments (annexe technique). Le pourcentage relatif des constituants dans ces différentes familles définit pour un échantillon donné un profil de répartition pondérale dont l'évolution au cours du temps dépend de l'importance des phénomènes de vieillissement des produits pétroliers. Ces processus vont entraîner la diminution progressive des hydrocarbures (saturés et aromatiques) avec comme corollaire l'augmentation de la teneur relative en produits polaires lourds. L'importance de la dégradation des résidus pétroliers dépendra des conditions atmosphériques, du site géographique, du degré de dispersion des hydrocarbures dans la phase sédimentaire, de la nature du brut initialement déversé et de l'ancienneté de son arrivée sur le littoral. Les variations du rapport SAT/ARO se situent pour la majorité des échantillons autour de la valeur moyenne $0,62 \pm 0,13$ c'est-à-dire dans les limites de précision des analyses chromatographiques. Les trois valeurs suivantes : 0,39 (St Guirec, T8), 1,04 (Rosedo, algues mazoutées), 2,41 (Grève Blanche, boule mazoutée) s'en écartent notablement.

Tableau 22

Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers collectés en zone intertidale

Date du prélèvement	N° station	Site géographique	Durée d'exposition (jours)	Teneur en huile (% poids sec)	Composition chimique (% en poids)			SAT ARO	Hydrocarbures Produits lourds
					HC SAT	HC ARO	Produits lourds		
		Fuel TANIO brut (soutes)	0		30,5	54	15,5	0,56	5,45
10/05/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	3	48	29,8	52,6	17,6	0,56	4,68
19/05/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	12	18,8	27,4	47,6	25	0,57	3,00
31/05/80	T18	Keravezan (Brignogan)	24	22,7	28,8	49,7	21,5	0,58	3,65
01/04/80	T57	Porznejan (Plouescat)	25	40	29	47	24	0,62	3,53
14/04/80	T7	Ploumanac'h (Port)	38	3,4	28	48	24	0,58	3,17
14/04/80	T8	St Guirec (Ploumanac'h)	38	0,9	14	35,6	50,4	0,39	0,98
14/04/80	T12	Trestel (Trévou)	38	5,8	30	46,5	23,5	0,64	3,25
15/04/80	T92	Ile Renote (Trégastel)	39	1,3	27	50	23	0,54	3,33
25/05/80	T18	Keravezan (Brignogan)	79	0,6	28,5	45,7	25,8	0,62	2,87
29/06/80	T12	Trestel (Trévou)	114	8,8	22,8	49,7	27,5	0,46	2,64
29/06/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	114	1,4	24,6	43,5	31,9	0,56	2,13
29/06/80		Rosedo (Ile Bréhat) (pellicule sur les rochers)	114	25	26,5	37,5	36	0,71	1,78
29/06/80		Rosedo (Ile Bréhat) (algues mazoutées)	114	16	26	25	49	1,04	1,04
29/06/80	T124	Keruzeau (Plouha)	114	20	30	39	31	0,77	2,22
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel) (laisses de marée)	215	36	27	44	29	0,61	2,45
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel) (haut de plage)	215	0,4	23	40	37	0,57	1,70
08/10/80	T7	Ploumanac'h (Port)	215	13	25	48	27	0,52	2,70
14/01/81	T92	Ile Renote (Trégastel)	313	4	24,8	41,8	33,4	0,59	1,99
14/01/81	T7	Ploumanac'h (Port)	313	9	25	37	33	0,67	1,63
28/03/81	T7	Ploumanac'h (Port)	386	5	26	44	30	0,59	2,33
28/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel)	386	9	31,1	36,7	32,2	0,85	2,10
29/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel) (boule mazoutée)	Inconnue	80	35,2	14,6	50,2	2,41	0,99
28/07/81	T7	Ploumanac'h (Port)	508	11	24,1	42,2	33,7	0,57	1,97

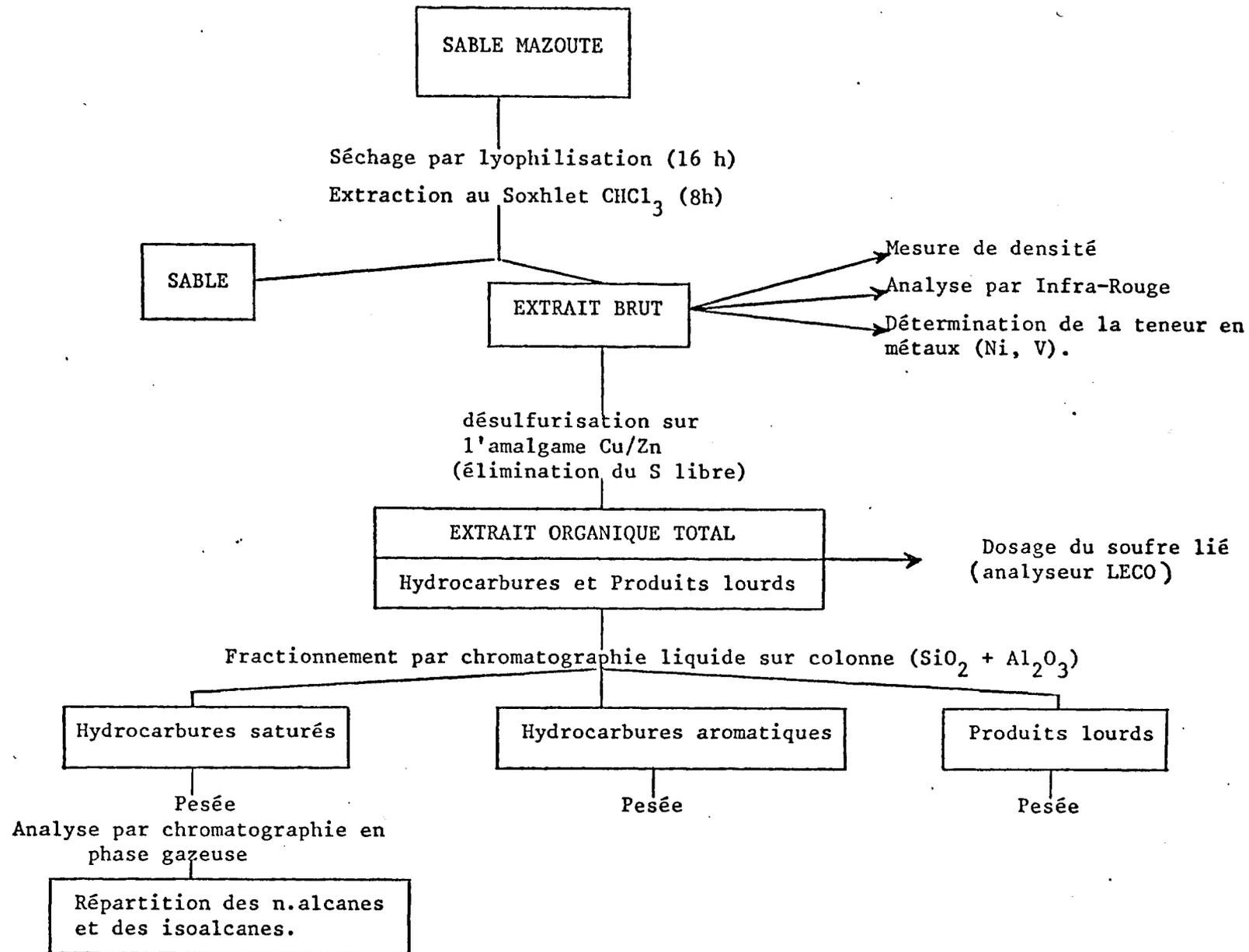


Figure 16 : Protocole analytique de l'analyse chimique d'un sable pollué

Elles peuvent résulter soit d'une contribution importante d'hydrocarbures d'origine biogénique, comme dans l'échantillon "algues mazoutées" prélevé à l'Ile Bréhat en juin 1980, soit de l'action particulièrement efficace des dispersants sur un échantillon du TANIO ou de l'analyse d'un résidu pétrolier provenant d'un autre déballastage en mer. Il semble que cette dernière hypothèse doit être adoptée pour expliquer la composition chimique particulière du résidu mazouté recueilli à la Grève Blanche en mars 1981.

La diminution du rapport hydrocarbures (saturés + aromatiques)/produits lourds avec la durée du séjour des résidus sur le littoral montre l'importance des phénomènes d'altération. Il est cependant difficile de faire la part des différents facteurs contribuant à la dégradation des hydrocarbures dans l'environnement marin. Parmi les échantillons analysés, on note que le prélèvement effectué à Ploumanac'h (T8) en avril 1980 témoigne par un rapport hydrocarbures/produits lourds égal à 0,98 de la vitesse des processus de dégradation qui peut résulter de l'emploi massif d'agents dispersants sur ce site initialement très pollué. L'altération plus marquée des résidus prélevés à la Grève Blanche (T4) en octobre 1980 par rapport aux échantillons de Ploumanac'h (T7) pourrait être attribuée à une meilleure dispersion des hydrocarbures dans la phase sédimentaire. Les nappes déposées en haut de plage sur les sites de faible énergie, comme à Ploumanac'h (station T7), se sont transformées en masse compacte rapidement recouverte d'une croûte protectrice qui a ralenti les phénomènes de dégradation. Ainsi, par rapport au produit initialement déversé, la teneur en produits lourds a seulement doublé après plus de 16 mois d'exposition aux conditions atmosphériques et marines.

Ces résultats ne donnent qu'une vue grossière de l'évolution des dépôts pétroliers dans un environnement marin. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des différents constituants de la fraction hydrocarbures saturés fournit des renseignements plus précis sur l'importance des perturbations liées aux processus de dégradation.

IV.4 b) Analyse par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures saturés

La fraction des hydrocarbures saturés est analysée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (SE 30) sur un appareil Hewlett-Packard 5840 A équipé d'une détection à ionisation de flamme.

Les conditions opératoires sont indiquées dans l'annexe technique.

Ce type d'analyse donne la distribution des n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule. Par ailleurs, elle révèle la présence de certains hydrocarbures saturés à structure isoprénoïde tels que le pristane (C_{19}) et le phytane (C_{20}) qui sont élués à la suite des alcanes $n C_{17}$ et $n C_{18}$ en formant des doublets caractéristiques. Ces hydrocarbures isoprénoïdes sont moins facilement dégradés que les n-alcanes et restent souvent dans les échantillons vieillis les seuls composés identifiables émergeant de l'enveloppe chromatographique. La diminution des rapports $n C_{17}$ /pristane et $n C_{18}$ /phytane mettra en évidence la dégradation bactérienne des hydrocarbures.

La figure 17 montre l'évolution des profils chromatographiques obtenus avec une série d'échantillons prélevés à différentes époques sur le même site. Par comparaison avec le fuel TANIO initial, on note sur les chromatogrammes la disparition progressive des n-alcanes légers de volatilité inférieure à celle du n-eicosane (température d'ébullition du $n C_{20} = 345^{\circ}C$) et la diminution relative des $n C_{17}$ et $n C_{18}$ par rapport aux iso-alcanes voisins. L'enveloppe chromatographique (U.C.M.) prend de plus en plus d'importance avec le vieillissement des échantillons. Le tableau 23 rassemble les principaux paramètres chromatographiques des résidus pétroliers analysés. Pour faciliter la comparaison de ces déterminations, toutes les analyses ont été effectuées avec la même colonne capillaire. Les rapports $n C_{17}$ /pristane et $n C_{18}$ /phytane sont calculés à partir des surfaces des pics correspondants mesurées par un intégrateur électronique (HP 5840).

Ces résultats soulignent les modifications apportées au cours du temps dans la distribution des hydrocarbures saturés détectés par chromatographie en phase gazeuse. Ils rendent compte des effets combinés de l'évaporation et de la dégradation microbiologique des résidus pétroliers recueillis à la surface des différents sites géographiques.

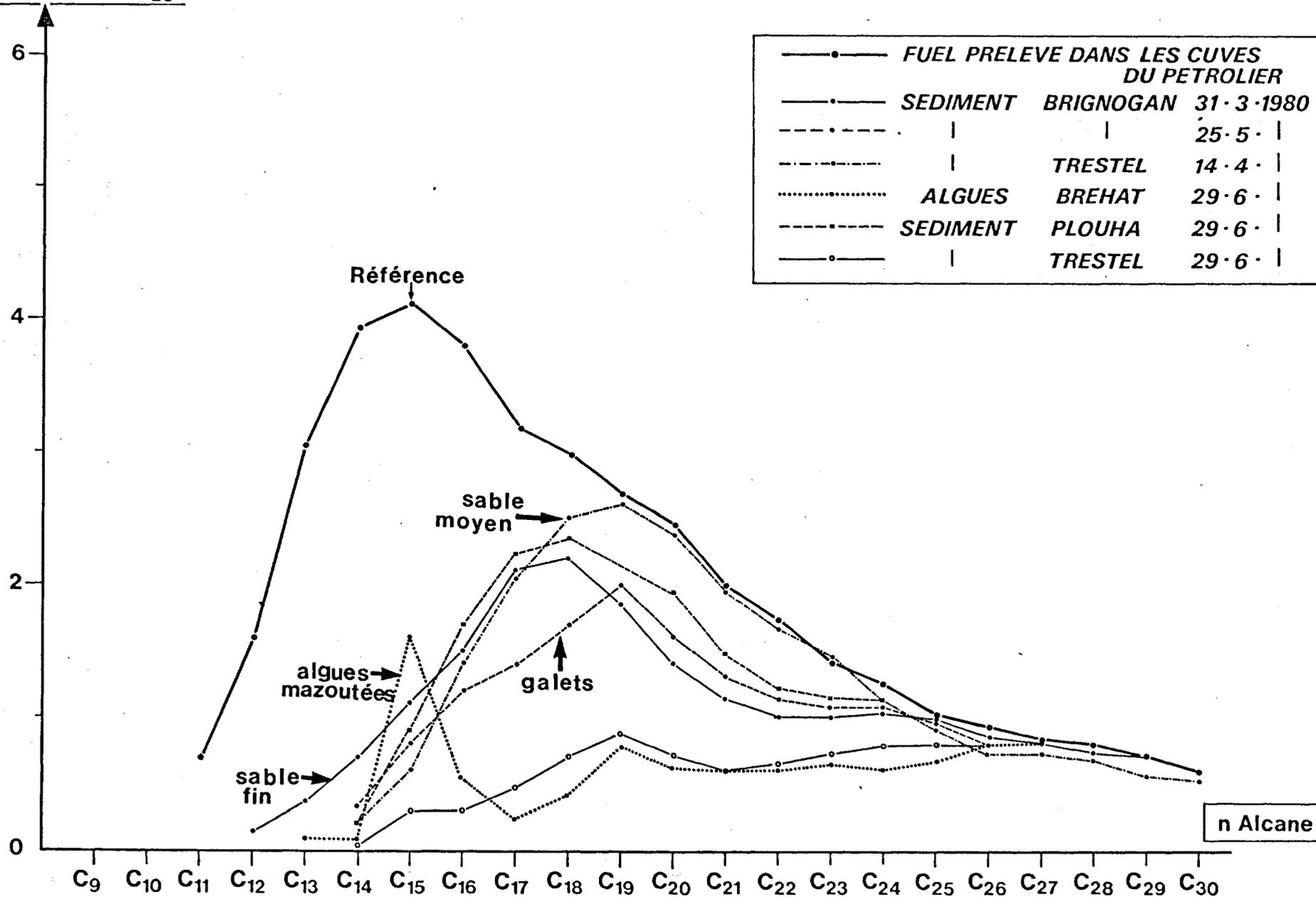
- Importance du processus d'évaporation

Une indication des pertes par évaporation est soulignée dans le tableau 23 par les deux colonnes représentant le premier et le plus abondant n-alcane présent sur les chromatogrammes. On observe la disparition progressive des fractions les plus volatiles et un déplacement du pic principal vers les hydrocarbures à nombre de carbones plus élevé. Ce phénomène est illustré par les figures 13A et 13B qui représentent en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée la répartition des n-alcanes contenus dans l'échantillon analysé. La concentration de chaque n-alcane est calculée à partir de l'aire du pic chromatographique en tenant compte de la concentration de la solution et du coefficient de réponse de l'hydrocarbure déterminé par rapport à des solutions étalons et au n-hexyl-benzène comme standard interne. Sur les figures, elle est définie par

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉCHANTILLON POLLUÉ
 DANS LA DÉGRADATION DES N-ALCANES
 PAR CHROMATOGRAPHIE DE LA FRACTION "HYDROCARBURES SATURÉS"

Fig.13b

CONCENTRATION RELATIVE
 par RAPPORT AU n C₂₅



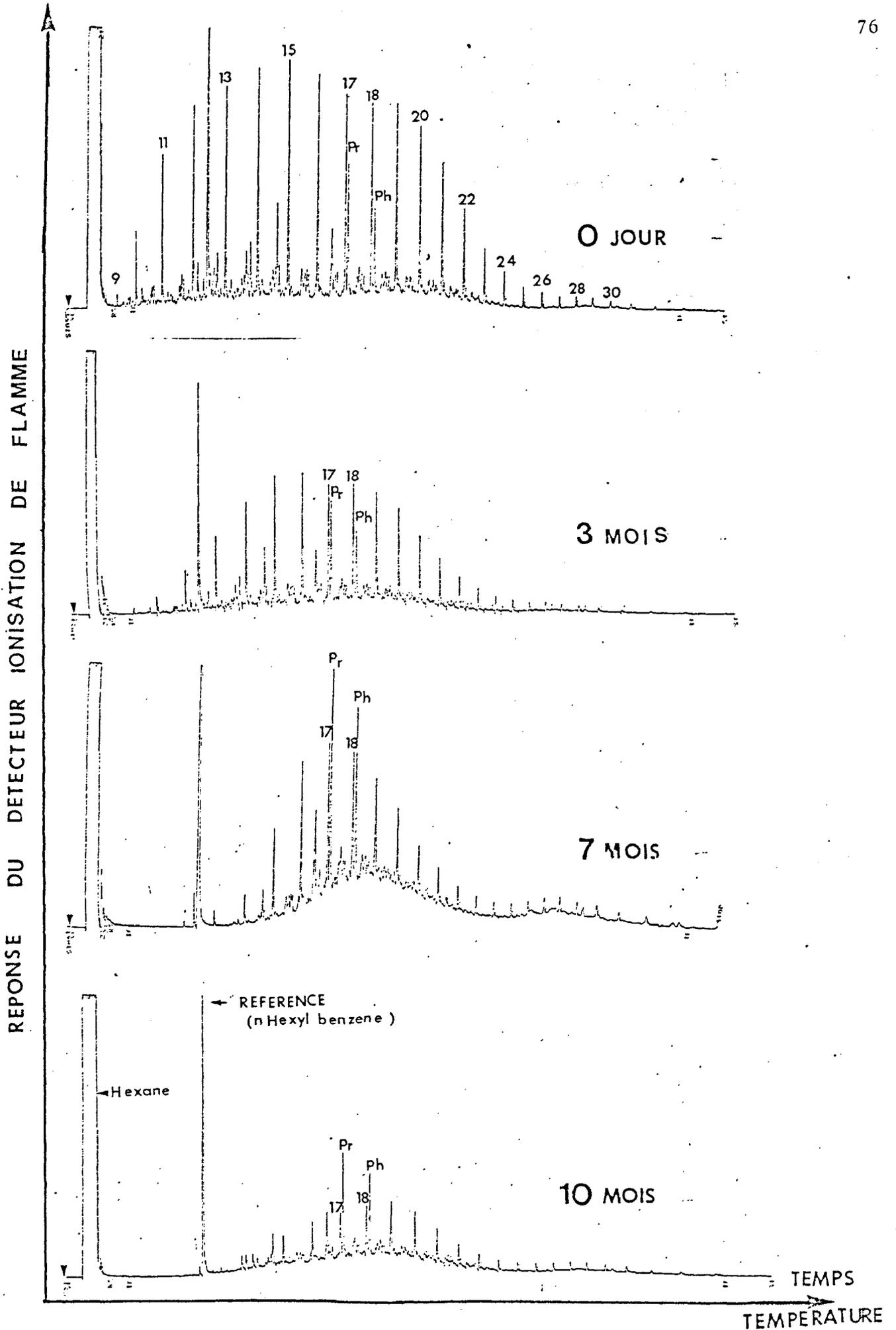


Fig. 17 : Evolution des profils chromatographiques des alcanes dans les échantillons superficiels prélevés à la Grève Blanche (T4, Trégastel).

Tableau 23

Evolution des paramètres chromatographiques dans les résidus pétroliers prélevés en surface

Date du prélèvement	N° station	Site géographique	Durée d'exposition (jours)	Premier alcane détecté	Alcane majoritaire	n C17 Pristane	n C19 Phytane	Pristane Phytane	Taux de dégradation (% n C17/Pr)
		Fuel brut TANIO (soutes)	0	n C9	n C14	1,86	2,60	1,76	
10/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	5	n C9	n C14	1,76	2,68	1,73	5
19/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	12	n C10	n C15	1,78	2,94	2,16	4
31/03/80	T18	Keravezan (Brignogan)	24	n C11	n C17	1,80	2,88	1,76	3
01/04/80	T37	Porznejan (Plouescat)	25	n C10	n C17	1,85	2,62	1,62	
14/04/80	T7	Ploumanac'h (Port)	38	n C10	n C17	1,80	2,77	1,75	3
14/04/80	T12	Trestel (Trévou)	38	n C10	n C15	1,82	2,78	1,65	2
15/04/80	T92	Ile Renote (Trégastel)	39	n C13	n C18	1,78	2,64	1,64	4
25/05/80	T18	Keravezan (Brignogan)	79	n C12	Pristane	0,58	1,16	1,65	69
29/06/80	T12	Trestel (Trévou)	114	n C13	n C19	1,30	1,91	1,60	30
29/06/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	114	n C13	n C18	1,20	1,81	1,44	35
29/06/80		Roseto (Ile Bréhat) (pellicule sur les rochers)	114	n C13	n C15	1,16	1,42	1,31	38
29/06/80		Roseto (Ile Bréhat) (algues mazoutées)	114	n C13	n C15	0,93	0,91	0,61	50
29/06/80	T124	Keruzeau (Plouha)	114	n C14	Phytane	0,76	0,64	0,93	59
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel) (laises de marée)	215	n C13	Pristane	0,8	1,0	1,56	57
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel) (haut de plage)	215	n C13	Phytane	0,7	0,86	1,49	62
08/10/80	T7	Ploumanac'h (Port)	215	n C14	Pristane	0,98	1,30	1,55	47
14/01/81	T7	Ploumanac'h (Port)	313	n C14	Pristane	0,63	0,95	1,66	66
14/01/81	T92	Ile Renote (Trégastel)	313	n C14	n C19	0,92	1,25	1,35	51
28/03/81	T7	Ploumanac'h (Port)	386	n C13	n C21	0,98	1,11	1,05	47
28/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel) (pellicule sur les rochers)	Inconnue	n C12	n C16	1,51	1,52	1,03	19
28/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel) (boule mazoutée)	Inconnue	n C12	n C16	5,09	3,24	0,75	
28/07/81	T7	Ploumanac'h (Port)	508	n C15	n C25	0,55	1,08	1,15	70

rapport à la teneur en hydrocarbure n-C₂₅ pris comme référence dans chaque échantillon.

En complément des constatations précédemment notées sur le processus d'évaporation (paragraphe IV.2 a) on peut souligner que le profil chromatographique des n-alcane évolue dans le temps également en fonction des facteurs environnants. Comme pour les précédents accidents pétroliers, l'effet classique de disparition dans l'atmosphère des constituants légers a été au cours du premier mois le processus le plus important dans la dégradation du fuel TANIO répandu sur le littoral. Au delà de ce laps de temps, l'évolution chimique des fractions résiduelles est moins marquée et semble davantage influencée par les conditions environnementales locales. Les pertes dues au nettoyage des sédiments par les mouvements des marées et à la dégradation du pétrole vont dépendre du type de sédiment, de la température ambiante et de l'énergie du site de prélèvement. On note en particulier, dans le tableau 23, que le phénomène d'évaporation a été plus intense dans les résidus collectés à la mi-avril sur un site fortement battu, comme à l'Ile Renote (T92, Trégastel), que dans une zone abritée (T12, Trestel). Sur ce site les caractéristiques chromatographiques de la fraction aliphatique sont voisines de celles mesurées sur un échantillon prélevé à la Grève Blanche (T4, Trégastel), un mois plus tôt. Le processus d'évaporation s'effectue principalement durant le premier mois. On note ensuite un ralentissement important du phénomène qui devient négligeable par rapport aux réactions chimiques et biologiques d'altération des hydrocarbures. Après 7 mois, la perte des n-alcane s'étend sur toute la gamme des hydrocarbures comprise entre 10 et 25 atomes de carbone, sans entraîner une disparition complète des alcane légers. Les alcane n C₁₃ et n C₁₄ sont encore détectés un an après l'accident, mais le profil chromatographique est profondément modifié par l'apparition d'une enveloppe importante de composés non résolus (UCM) résultant de la dégradation du pétrole.

- Importance du processus de biodégradation

La capacité des micro-organismes à dégrader les hydrocarbures est connue depuis la fin du 19e siècle. Elle n'est pas restreinte à quelques espèces microbiennes puisque des bactéries, des levures et des moisissures peuvent oxyder ou utiliser certains hydrocarbures comme seule source de carbone et d'énergie pour leur croissance. Dans leur ensemble, les micro-organismes ne montrent pas une spécificité marquée vis-à-vis d'un hydrocarbure donné. Capables de croître sur un hydrocarbure, ils peuvent en métaboliser d'autres par adaptation et co-oxydation.

Dans la variété des composés rencontrés dans un pétrole, on observe l'ordre préférentiel de biodégradation suivant : n-alcane > alcane isoprénoides > hydrocarbures aromatiques. L'importance de la dégradation microbienne des n-alcane

est mise en évidence sur la série de chromatogrammes des échantillons collectés entre mars 1980 et janvier 1981 (figure 17). On note en particulier la disparition plus rapide des n-heptadecane ($n C_{17}$) et n-octadecane ($n C_{18}$) par rapport à leurs homologues voisins : pristane (Pr) et phytane (Ph). Les effets de la biodégradation sont quantifiés dans le tableau 23 par les rapports $n C_{17}/Pr$ et $n C_{18}/Ph$ d'où on peut en déduire un taux relatif de dégradation par rapport aux valeurs mesurées dans l'échantillon initial non altéré (i) d'après l'expression :

$$\left[\left(\frac{n C_{17}}{Pr} \right)_i - \left(\frac{n C_{17}}{Pr} \right)_t \right] / \left(\frac{n C_{17}}{Pr} \right)_i$$

Dans le premier mois précédant l'accident pétrolier, les variations observées dans les rapports $n C_{17}/Pr$ et $n C_{18}/Ph$ sont faibles et se situent dans les limites de précision des mesures chromatographiques. Après cette phase de latence, on observe ensuite une accélération rapide du taux de biodégradation qui correspond à environ 35 % fin juin 80 (114 jours), 60 % en octobre 80 (215 jours) et 70 % en juillet 81 (508 jours). Après 7 mois, la famille isoprenoïde est dominante sur les chromatogrammes et les n-alcane sont détectés à des niveaux très faibles. Cette évolution se poursuit au cours des mois suivants avec une intensité moins marquée. On observe au cours du temps une diminution sensiblement parallèle des rapports $n C_{17}/Pr$ et $n C_{18}/Ph$ traduisant le même taux de dégradation des n-alcane par rapport à l'isoprenoïde voisin. Parmi les échantillons analysés, le prélèvement effectué en mai 80 à Keravezan (T18, Brignogan) présente des caractéristiques chromatographiques qui témoignent une altération importante. Le pristane est l'alcane majoritaire avec un rapport $n C_{17}/Pr$ égal à 0,58, soit près de trois fois inférieur à la valeur mesurée sur un résidu recueilli le mois suivant à Trestel (T12, Trévou). Le même phénomène apparaît à un degré moindre pour l'échantillon collecté en juin 80 à Keruzeau (T124, Plouha) ; par contre, les deux prélèvements effectués à la Grève Blanche (T4, Trégastel) en mars 1981 possèdent des caractéristiques analytiques très différentes de celles habituellement rencontrées dans les résidus pétroliers du TANIO. Le rapport $n C_{17}/Pr$ est égal à 5,09, ce qui correspond à 3 fois la valeur mesurée dans l'échantillon brut du TANIO. Ce fait illustre la difficulté d'échantillonnage dans un suivi à long terme, car on peut observer actuellement sur certains sites la superposition de la pollution due au TANIO avec des arrivages de résidus mazoutés provenant des déballastages en mer de pétroliers.

Ces résultats soulignent que le processus de biodégradation constitue l'un des principaux facteurs d'évolution à long terme des hydrocarbures piégés dans les sédiments. Devant l'importance de ce phénomène qui conduit à la décontamination naturelle du littoral après un accident pétrolier, de nombreux

auteurs ont recherché, soit par des expériences de simulation en laboratoire, soit en comparant les cinétiques d'évolution chimique des hydrocarbures en différents secteurs, les facteurs environnants impliqués dans le processus de biodégradation du pétrole. Dans le cas de l'AMOCO CADIZ, BOEHM et al. (1981) ont comparé les cinétiques de dégradation dans différents sites côtiers et proposent dans un ordre d'importance décroissante les facteurs favorisant ce processus : degré d'énergie du site > état d'oxydation du sédiment > distance par rapport au lieu du naufrage. A ces facteurs, il faut également faire intervenir les conditions propres du milieu : température, aération du sédiment, disponibilité en éléments nutritifs, principalement azote et phosphore, niveau de pollution, degré de dispersion dans la phase sédimentaire, état d'oxydation du milieu, intensité des réactions de photo-oxydation, importance du déplacement de la nappe phréatique dans les estrans et du remaniement sédimentaire, nature de la microflore existant et se développant dans le site étudié. Compte tenu de la grande complexité des produits pétroliers et de la pléiade de facteurs contrôlant en milieu naturel leur processus de biodégradation, il est difficile de trouver une relation simple entre le degré d'altération des résidus et le site géographique. On peut cependant noter quelques constatations à partir de nos résultats. Le taux de dégradation est d'autant plus important que le degré de dispersion des hydrocarbures dans le sédiment est élevé. On note par exemple 69 % à Keravezan (T18, Brignogan) en mai 80 (teneur en hydrocarbures : 0,6 %) et seulement 30 % à Trestel (T12, Trévou) en juin 80 (teneur en hydrocarbures : 8,8 %). Un échantillon très pollué est rapidement recouvert d'une croûte protectrice qui limite son altération ultérieure ; ainsi, le taux de 70 % n'est obtenu à Ploumanac'h (T7) qu'en juillet 1981 (teneur en hydrocarbures : 11 %). Les différences des taux de dégradation observées sur les deux échantillons (pellicule sur les rochers : 38 % ; et algues mazoutées : 50 %) prélevés à l'île de Bréhat en juin 1980 pourraient résulter du développement sur les algues d'une population microbienne particulièrement active.

- Influence de la nature du pétrole dans les processus d'évaporation et de dégradation

Le tableau 24 montre les différences constatées dans les processus d'évaporation et de biodégradation entre les pétroles TANIO et AMOCO CADIZ. Les caractéristiques physiques (viscosité, densité, tension superficielle) et chimiques (nature et composition chimique) ont une influence prépondérante sur l'importance de ces deux processus. L'évaporation a été un phénomène intense et rapide dans le cas de l'AMOCO CADIZ qui était constitué à 40 % d'hydrocarbures légers. Après la disparition des composés volatils en quelques jours, le pétrole résiduel s'est assez intimement mélangé au sédiment ce qui a favorisé sa dégradation ultérieure. Ce fait joint à une fraction hydrocarbures saturés plus élevée dans l'AMOCO CADIZ (45 %) que dans le TANIO (30 %) explique que le processus de biodégradation a été

Tableau 24

Comparaison de l'importance des processus d'évaporation et de dégradation
dans les résidus maroutés prélevés après les accidents TANIO et AVOCO CADIZ

Durée d'exposition (jours)	TANIO				AVOCO CADIZ			
	Premier n-alcane détecté	n-alcane majoritaire	$\frac{n \text{ C}_{17}}{\text{Pr}}$	Taux de dégradation (% n C ₁₇ /Pr)	Premier n-alcane détecté	n-alcane majoritaire	$\frac{n \text{ C}_{17}}{\text{Pr}}$	Taux de dégradation (% n C ₁₇ /Pr)
0	C ₈	C ₁₄	1,86	0				
1	C ₉	C ₁₄	1,90		C ₇	C ₁₁	4,9	0
3	C ₉	C ₁₄	1,76	5				
6					C ₉	C ₁₄	4,4	10
12	C ₁₀	C ₁₅	1,78	4	C ₉	C ₁₄	3,7	25
19					C ₉	C ₁₅	3,1	37
24	C ₁₁	C ₁₇	1,80	3				
39	C ₁₃	C ₁₈	1,78	4				
65					C ₁₃	C ₁₇	3,2	35
67					C ₁₆	C ₂₁	2,3	53
82					C ₁₄	C ₁₇	2,1	57
114	C ₁₃	C ₁₈	1,20	35				
215	C ₁₃	C ₁₉	0,98	47				
313	C ₁₄	C ₂₀	0,63	66				
313	C ₁₄	C ₁₉	0,92	51				
386	C ₁₃	C ₂₁	0,98	47				
508	C ₁₅	C ₂₅	0,55	70				

important dès l'arrivée du pétrole à la côte. Il s'est ensuite amplifié au cours des semaines suivantes pour correspondre successivement à un taux de 10 % (6 jours), 25 % (12 jours), 37 % (19 jours), 53 % (67 jours) et 57 % (82 jours). On n'a pas observé comme pour le TANIO un retard d'environ un mois dans le processus de dégradation des n-alcanes. Comme les deux accidents pétroliers ont contaminé à la même époque de l'année (16 mars 1978 et 9 mars 1980) sensiblement les mêmes secteurs côtiers, les différences constatées dans les processus d'évolution du pétrole piégé à la côte doivent être principalement attribuées aux caractéristiques différentes des deux déversements. Il est également vraisemblable que les zones côtières précédemment agressées par la pollution de l'AMOCO CADIZ n'avaient pas encore retrouvé leur équilibre biologique qui leur aurait permis de mieux résister à une nouvelle contamination pétrolière. Ceci peut expliquer la phase de latence et la lente évolution au cours du temps du processus de dégradation dans le cas du TANIO.

IV.4 c) Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers prélevés dans les niveaux sédimentaires interstratifiés

Le tableau 25 montre l'évolution, au cours du temps, des caractéristiques physico-chimiques d'une série d'échantillons prélevés dans les niveaux interstratifiés.

L'enfouissement progressif des résidus pétroliers à l'intérieur de la colonne sédimentaire est principalement lié au mouvement des sédiments sur les plages pendant la période d'engraissement des estrans (paragraphe IV.3 b). Les résultats analytiques montrent que la teneur en soufre des extraits conserve une valeur remarquablement constante entre mars et octobre 1980, ce qui justifie l'emploi de ce paramètre comme critère d'identification des résidus pétroliers échoués à la côte. Après les processus immédiats d'altération du pétrole, les échantillons enfouis subissent un phénomène de vieillissement plus lent qu'en surface. On observe pendant cette période peu de modifications dans la répartition des extraits en familles d'hydrocarbures saturés, aromatiques et des produits lourds.

La figure 18 illustre les modifications observées dans les chromatogrammes de la fraction alcane des échantillons, selon leur enfouissement et leur durée de séjour dans la colonne sédimentaire. Par rapport aux échantillons prélevés en surface, on constate que l'évolution sur 10 mois du profil chromatographique est peu marquée. Les hydrocarbures n C₁₇ et n C₁₈ sont encore bien représentés sur les chromatogrammes par rapport aux isoprenoïdes voisins, ce qui met en relief le ralentissement des processus de biodégradation en milieu partiellement anaérobie. On note également sur les figures 18 et 19 la persistance des n-alcanes légers inférieurs au n C₁₆ dans les échantillons collectés entre mars 1980 et janvier 1981. Bien que certaines bactéries sulfato-réductrices peuvent métaboliser les n-alcanes en milieu anaérobie, le stade initial de la

Tableau 25

Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers enfouis dans la colonne sédimentaire

Date	N° station	Site géographique	Durée de séjour (jours)	Profondeur (cm)	Teneur en huile (% p.s.)	Teneur en soufre (% en poids)	Composition chimique (% en poids)			IIC PL	Paramètres chromatographiques		
							IIC SAT	IIC ARO	Produits lourds		n C17 Pr	n C18 Ph	Pr Ih
		Fuel brut TANIO (soutes)	0			3,10	30,5	54	15,5	5,45	1,86	2,60	1,76
10/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	3	7	14	3,16	30	49,5	20,5	3,88	1,80	2,94	1,58
19/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	12	15	2,1	3,24	28	49	23	3,35	2,1	3,0	1,20
29/06/80	T12	Trestel (Trévou)	114	20	2,7	3,37	26	52	22	3,54	1,3	1,9	1,6
29/06/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	114	40	0,6	3,29	16	32	52	0,92	1,5	2,3	1,3
08/10/80	T12	Trestel (Trévou)	215	40	2,3	3,29	24,5	48,5	27	2,70	0,7	0,9	1,4
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	215	60	7,6	3,24	25	48	27	2,70	1,4	2,2	1,4
14/01/81	T4	Grève Blanche (Trégastel)	313	65	3		28	46	26	2,85	1,2	1,6	1,7
28/03/81	T12	Trestel (Trévou)	386	50	0,4		21,4	28,7	49,8	1,01	1,3	2,6	0,8

REPOSE DU DETECTEUR IONISATION DE FLAMME

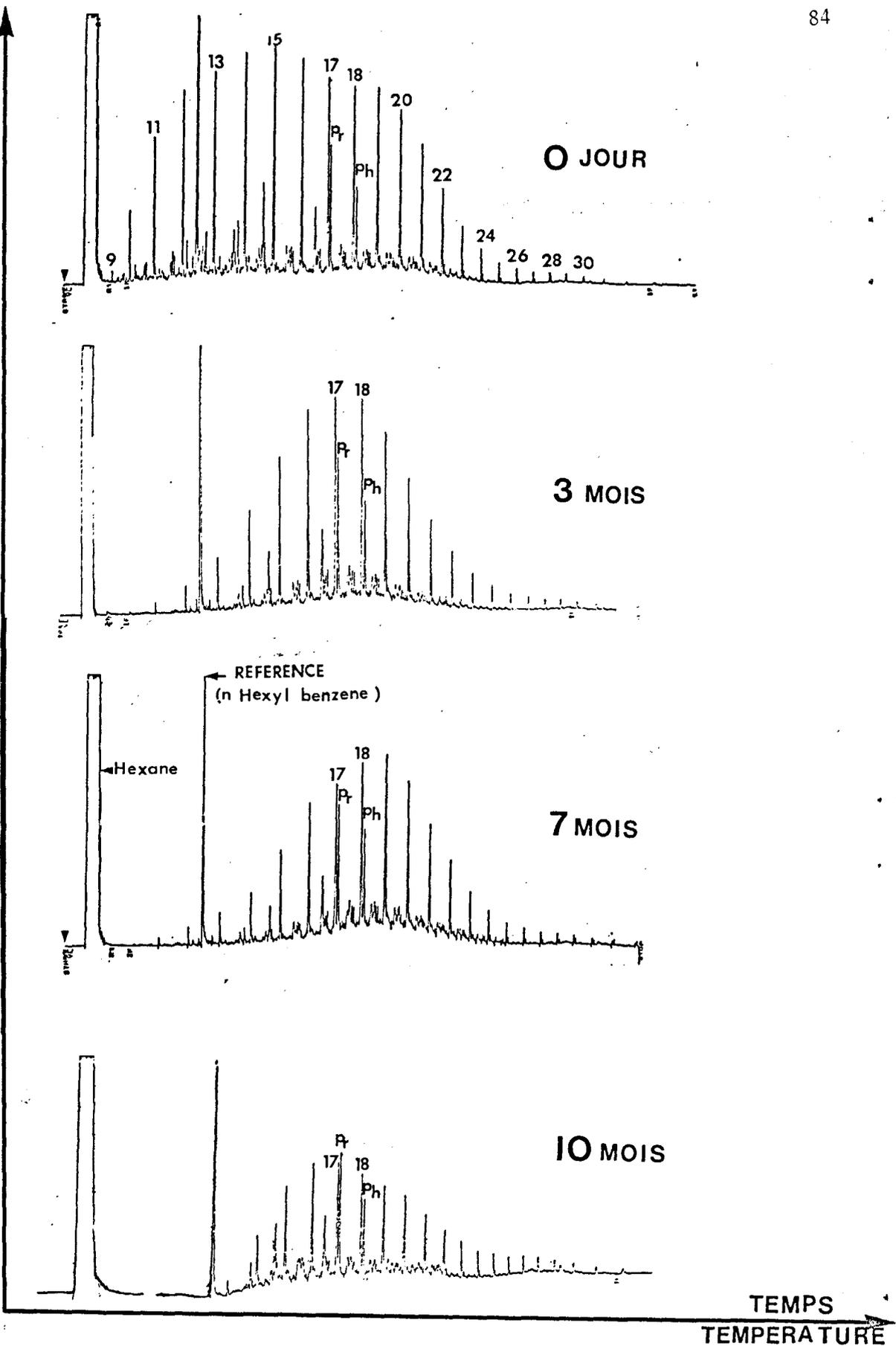
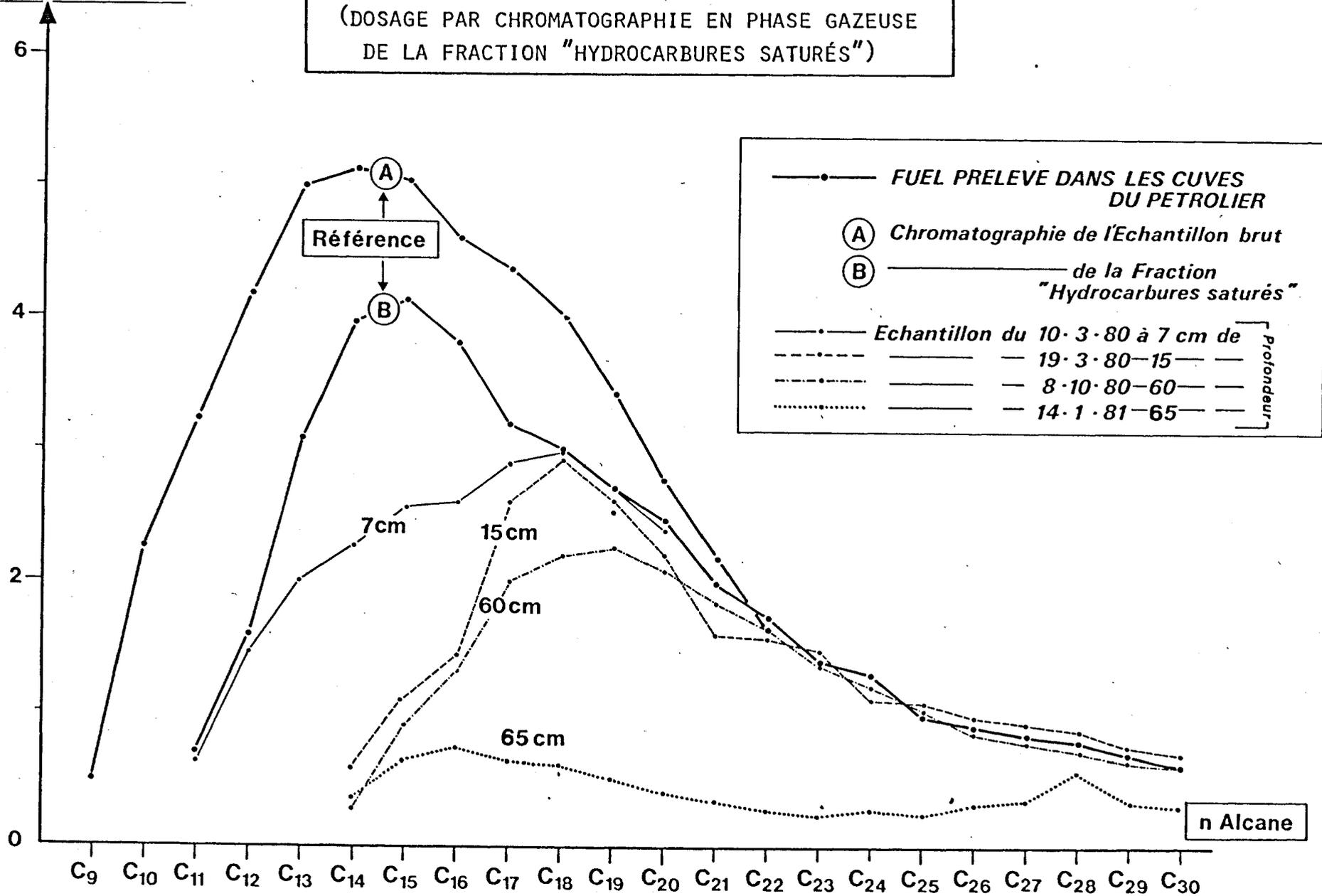


Fig. 18 : Evolution des profils chromatographiques des alcanes dans les échantillons prélevés à la Grève Blanche (T4, Trégastel) dans les niveaux interstratifiés.

Fig.19

ÉVOLUTION DE LA RÉPARTITION
DES N-ALCANES DANS LES ÉCHANTILLONS
AU COURS DE LEUR ENFOUISSEMENT
(DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
DE LA FRACTION "HYDROCARBURES SATURÉS")

CONCENTRATION RELATIVE
par RAPPORT AU n C₂₅



biodégradation s'effectue en présence d'oxygène. Le manque d'oxygène semble constituer dans l'environnement un des facteurs les plus critiques de la biodégradation des polluants pétroliers. Les n-alcanes facilement métabolisés en milieu aérobie vont persister plus longtemps dans les sédiments réducteurs. En plus de la température et du manque d'oxygène, un autre facteur environnemental qui semble affecter le pouvoir biodégradant du milieu est la teneur en sels nutritifs. Les expériences de laboratoire (WAKER et al., 1975 ; ZAJIC et al., 1974) montrent que la concentration en nutriments joue un rôle important sur la vitesse et l'importance de la dégradation microbienne. Cependant en milieu naturel (RASHID, 1974), l'approvisionnement en sels nutritifs est continu et n'est un problème que dans les milieux où il y a un très faible mouvement d'eau et un renouvellement par une eau appauvrie dans la période du bloom phytoplanctonique. L'oxydation du pétrole dans des conditions partiellement anaérobies s'effectue à une vitesse nettement plus faible qu'en milieu aérobie.

Par analogie aux résultats précédemment obtenus au cours des expérimentations et suivis chimiques effectués après l'AMOCO CADIZ, on note également dans le cas du TANIO que la biodégradation est un phénomène complexe dont la prévision est difficile devant le nombre de facteurs susceptibles d'influencer son évolution et sa capacité de décontamination des sédiments.

BIBLIOGRAPHIE

- AELION M., Y. LE MOAL (1981). Impact écologique de la marée noire du TANIO sur les plages de Trégastel. Rapp. int. Université de Bretagne Occidentale, Brest, juin 1981, 30 p.
- AHMADJIAN M., C.D. BAER, P.F. LYNDH and C.W. BROWN (1976). Infrared spectra of petroleum weathered naturally and under simulated conditions. Environ. Sci. Technol., 10, 777-781.
- BAIER R.E. (1972). Organic films on natural waters, their retrieval, identification and modes of elimination. J. Geophys. Res., 77, 5062-5075.
- BESLIER A. (1981). Les hydrocarbures de l'AMOCO CADIZ dans les sédiments subtidaux au Nord de la Bretagne. Thèse doctorat 3e cycle, Université de Caen, mars 1981, 204 p.
- BERNE S. (1980). Cartographie de la pollution du littoral par les hydrocarbures du TANIO et impact sur les sédiments. Publication du Centre Océanologique de Bretagne, 96 p.
- BERNE S., M. MARCHAND and L. D'OZOUVILLE (1980). Pollution of sea water and marine sediments in coastal areas. Ambio, 9, 287-293.
- BERTHOU F., Y. GOURMELUN, Y. DREANO and M.P. FRIOCOURT (1981). Application of gas chromatography on glass capillary columns to the analysis of hydrocarbon pollutants from the AMOCO CADIZ oil spill. J. Chromatogr., 20 3, 279-292.
- BERTHOU and M.P. FRIOCOURT (1981). Gas chromatographic separation of diastereomeric isoprenoids as molecular markers of oil pollution. J. Chromatogr., 219, 393-402.
- BLUMER M. (1967). Hydrocarbons in the digestive tract and liver of a basking shark. Science, 156-390.
- BOCARD C., C. GATELLIER et Ph. RENAULT (1978). Le pétrole et son évolution après un épandage accidentel en mer. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 3, 349-366.
- BODENNEC G. (1980). Suivi écologique TANIO. Communiqué de campagne 25-29 mars 1980. Rapp. int. COB/CNEXO/BREST, 12 p.
- BODENNEC G. (1980). Résultats préliminaires sur le suivi chimique de la pollution du TANIO dans l'eau de mer. Campagnes THALIA (25-29 mars 1980) et CRYOS (8-12 avril 1980). Rapp. int. COB/CNEXO/BREST, 8 p.
- BODENNEC G. (1981). Suivi chimique de la pollution pétrolière due au TANIO dans l'eau et les sédiments. Rapp. int. COB/CNEXO/BREST, 17 p.

- BOEHM P.D., D.L. FIEST and A. ELSKUS (1981). Comparative weathering patterns of hydrocarbons from the AMOCO CADIZ oil spill observed at a variety of coastal environments. AMOCO CADIZ. Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. Brest (France), 19-22 novembre 1979, CNEXO.
- BORDOVSKIY O.K. (1965). The organic matter of sea and ocean basin sediments. *Mar. Geol.*, 3, 3.
- BROOKS J.M., D.A. WIESENBURG, R.A. BURKE, M.C. KENNICUTT (1981). Gaseous and volatile hydrocarbon inputs from a subsurface oil spill in the Gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 951-959.
- CABIOCH L. (1980). Pollution of subtidal sediments and disturbance of benthic animal communities. *Ambio*, 9, 294-296.
- CALDER J.A. and P.D. BOEHM (1981). The chemistry of AMOCO CADIZ oil in the Aber-Wrac'h. AMOCO CADIZ. Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. Brest (France), 19-22 novembre 1979, CNEXO.
- CHASSE C. (1980). Communication personnelle.
- CLARK R.C., W.D. McLEOD (1977). Inputs, transport mechanisms and observed concentrations of petroleum in the marine environments, in effects of petroleum on Arctic and Subarctic marine environments and organisms. Vol. I, Nature and fate of petroleum, ed. D.C. MALINS, Academic Press, New York, 91-223.
- COOPER J.E., E.E. BRAY (1963). A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1113-1127.
- DUCREUX J. (1980). Résultats analytiques sur des échantillons de la cargaison du TANIO. *Rapp. int. IFP/PARIS*, 30 p.
- DUCREUX J. et M. MARCHAND (1981). Evolution des hydrocarbures présents dans les sédiments de l'Aber-Wrac'h d'avril 1978 à juin 1979. AMOCO CADIZ. Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. Brest (France), 19-22 novembre 1979, CNEXO.
- FARRINGTON J.W., J.G. QUINN (1973). Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 7, 71-79.
- FARRINGTON J.W., P.A. MEYERS (1975). Environmental chemistry. Vol. 1, The Chemical Society, Burlington House, London, 119 p.
- FARRINGTON J.W., B.W. TRIPP (1977). Hydrocarbons in Western North Atlantic surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1627-1641.
- GEARING P., J.N. GEARING, T.F. LYTTLE and J.S. LYTTLE (1976). Hydrocarbons in 60 north-east Gulf of Mexico shelf sediments : a preliminary survey. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1005-1017.

- GOLBERG R.F. (1976). Petroleum hydrocarbons in : the health of the Oceans. UNESCO Press, Paris : 117-128.
- GORDON Jr. D.C., P.D. KEIZER and J. DALE (1974). Estimates using fluorescence spectroscopy of the present state of petroleum hydrocarbon contamination in the water column of the north west Atlantic Ocean. Mar. Chem., 2, 251-61.
- HAN J., M. CALVIN (1969). Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activities in sediments. Proc. Nat. Acad. Sci. Chem., 64, 440-443.
- HANSEN H.P. (1975). Photochemical degradation of petroleum hydrocarbon surface films on seawater. Mar. Chem., 3, 183-195.
- HARRISON W., M.A. WINNIK, P.T.Y. KOONG and D. MACKAY (1975). Environ. Sci. Technol., 9, 231.
- KAWAHARA F.K., J.F. SANTNER and E.C. JULIAN (1974). Infrared analyses of different crude oils. Anal. Chem., 42, 234-240.
- KEIZER P.D. and D.C. GORDON Jr. (1973). Detection of trace amounts of oil in sea water by fluorescence spectroscopy. J. Fish. Res. Board Can., 30 (8), 1039-45.
- KEIZER P.D., D.C. GORDON Jr. and J. DALE (1977). Hydrocarbons in Eastern Canadian marine waters determined by fluorescence spectroscopy and gas liquid chromatography. J. Fish. Res. Board Can., 34, 347-53.
- LAUBIER L. (1980). The AMOCO CADIZ oil spill : an ecological impact study. Ambio, 9, 268-276.
- LAW R.J. (1978). Determination of petroleum hydrocarbons in water, fish and sediments following the EKOFISK blow-out. Mar. Poll. Bull., 9, 321-324.
- LAW R.J. (1980). Changes in the composition of oil from the AMOCO CADIZ. The Science of the total Environment, 15, 37-49.
- LAW R.J. (1981). Hydrocarbon concentrations in water and sediments from U.K. marine waters, determined by fluorescence spectroscopy. Mar. Pollut. Bull., 12, 153-157.
- LEVY E.M. (1972). Evidence for the recovery of the waters off the east coast of Nova Scotia from the effects of a major oil spill water, air and soil pollution, 1, 144-48.
- LYTLE J.S., T.F. LYTLE (1977). Sediment hydrocarbons as environmental indicators in the north-east Gulf of Mexico in Fate and Effects of Petroleum hydrocarbons in Marine Organisms and Ecosystems, ed. D.A. WOLFE Pergamon Press, New-York, 404-412.
- MACKO S.A., P.L. PARKER and A.V. BOTELLO (1981). Persistence of spilled oil in a Texas salt marsh. Environ. Poll. (series B) sous presse.

- McAULIFFE C.D. (1977). Fate and Effects of petroleum hydrocarbons in marine organisms and ecosystems. Ed. Pergamon press, New York, pp. 363-372.
- MARCHAND M. (1980). The AMOCO CADIZ oil spill. Distribution and evolution of hydrocarbon concentrations in seawater and marine sediments. *Environment international*, 5, 10 p.
- MARCHAND M. et J. ROUCACHE (1981). Critères de pollution par hydrocarbures dans les sédiments marins. Etude appliquée à la pollution du BOHLEN. *Oceanologica Acta*, 4, 171-183.
- MILLE G., H. DOU, G. CRISTIANI et G. GUISTI (1981). Hydrocarbures présents dans les sédiments côtiers superficiels méditerranéens, I : Etude qualitative et quantitative fine. *Environ. Poll. (series B)*, 437-450.
- O' SULLIVAN A.J. (1978). The AMOCO CADIZ oil spill. *Mar. Poll. Bull.*, 9, 123-128.
- PHILIPPI G.T. (1965). On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 29, 1021-1049.
- RASHID M.A. (1974). Degradation of Bunker C oil under different coastal environments of Chedabucto bay, Nova Scotia. *Estuar. and Coast. Mar. Sci.*, 2, 137-144.
- RILEY R.G., B.L. THOMAS, J.W. ANDERSON and R.M. BEAN (1981). Changes in the volatile hydrocarbon content of PRUDHOE Bay Crude oil treated under different simulated weathering conditions. *Marine Environmental Research*, 4, 109-119.
- ROUSSEL J.C. et R. GAUTIER (1981). Vieillissement du brut Arabian light en mer. Evolution des caractères physico-chimiques sur 6 mois. AMOCO CADIZ. Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures. Brest (France), 19-22 novembre 1979, CNEXO.
- SAMAIN J.F., J. MOAL, J.R. LE COZ, J.Y. DANIEL et A. COUM (1981). Impact de l'AMOCO CADIZ sur l'éco-physiologie du zooplancton : une nouvelle possibilité de surveillance écologique. *Marine Biology* (sous presse).
- SAMAIN J.F., J. MOAL, A.M. ALAYSE-DANET, J.Y. DANIEL, J.R. LE COZ (1981). Modèle de détection rapide des effets sublétaux des polluants. *Marine Biology* (sous presse).
- TEAL J.M., K. BURNS and J. FARRINGTON (1978). Analyses of aromatic hydrocarbons in intertidal sediments resulting from two spills of n° 2 fuel oil in Buzzards Bay, Massachusetts. *J. Fish. Res. Board Can.*, 35, 510-520.
- THOMPSON and E. EGLINTON (1978). Composition and sources of pollutant hydrocarbons in the Severn Estuary. *Mar. Poll. Bull.*, 9, 133-136.
- TISSIER M. (1974). La géochimie organique des sédiments actuels : contribution à l'étude de la baie de Seine et à la recherche de critères de pollution pétrolière. Thèse 3e cycle, Univ. Paris VI, 112 p.

- TISSIER M., J.L. OUDIN (1975). Influence de la pollution pétrolière sur la répartition des hydrocarbures de vases marines. *Advances organic chemistry, Proceedings 6th international meeting, 1973*, edited by B. TISSOT and F. BIENNER, ed. Technip. Paris, 1029-1041.
- VAN VLEET E.S., J.G. QUINN (1977). Input and fate of petroleum hydrocarbons entering the Providence river and upper Narragansett bay from waste water effluents. *Envir. Sci. and Technol.*, 11, 1086-1092.
- WAKEHAM S.G. (1977). Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum derived hydrocarbons in Lacustrine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 272-276.
- WAKER J.D. and R.R. COLWELL (1975). Microbial petroleum degradation. *Can. J. Microbiol.*, 21, 1760-1767.
- WARD D.M., R.M. ATLAS, P.D. BOEHM and J.A. CALDER (1980). Microbial biodegradation and chemical evolution of oil from the AMOCO spill. *Ambio*, 9, 277-283.
- WONG C.S., W.J. CRETNEY, P. CHRISTENSEN, R.N. McDONALD (1976). Hydrocarbon levels in the marine environment of the southern Beaufort Sea. Beaufort Sec. Techn. Report n° 38. Environment Canada Victoria B.C., 113 p.
- YOUNGBLOOD W.W., M. BLUMER, R.L. GUILLARD, F. FIORE (1971). Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Mar. Biol.*, 8, 190-201.
- ZAJIC J.E., B. SUPPISSEON and B. VOLESKY (1974). Bacterial degradation and emulsification of n° 6 fuel oil. *Environ. Sci. and Technol.*, 8, 664-668.
- ZSOLNAY A. (1978). The weathering of tar on Bermuda. *Deep-Sea Research*, 25, 1245-1252.

ANNEXE TECHNIQUE

I - METHODES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES

A) Traitement préliminaire de l'échantillon

Les échantillons sont décongelés une nuit à température ambiante. Après homogénéisation, ils sont séchés à l'étuve (16h - 40°C).

Les analyses granulométriques ont été réalisées par S. BERNE (Département 3 GM du Centre Océanologique de Bretagne) sur vibro-tamiseuse en utilisant la progression 0,063 mm - 0,125 mm - 0,250 mm - 0,630 mm - 2,500 mm et 4 mm. La fraction fine inférieure à 63 microns a été étudiée à l'aide d'un Coulter-Counter modèle TA. En utilisant la courbe cumulée, un certain nombre de paramètres a été déterminé : la médiane, les quartiles, l'indice de classement et l'indice d'asymétrie des différents sédiments.

Le carbone organique est dosé à l'aide d'un analyseur automatique LECO WR-12 sur une fraction du sédiment séché et décarbonaté par attaque chlorhydrique.

B) Extraction des hydrocarbures contenus dans les sédiments

L'extraction est effectuée sur environ 100g d'échantillon sec dans un appareil de Soxhlet en présence de 250 ml de chloroforme (durée 16h). L'extrait organique est ensuite concentré jusqu'à sec sous vide (évaporateur rotatif) puis sous courant d'azote.

Deux types d'analyse sont effectuées sur cet extrait :

- détermination de l'indice de pollution par hydrocarbures dans les sédiments calculé selon le poids de l'extrait obtenu soit par microgravimétrie soit par dosage infra-rouge,
- analyse par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) pour connaître la distribution des hydrocarbures n-alcanes contenus dans l'extrait.

C) Détermination de la teneur en soufre

Le soufre est dosé dans un four à induction (norme AF 07025) avec un appareil LECO W 12. La valeur indiquée correspond à la moyenne de deux mesures s'écartant au maximum de $\pm 3\%$.

D) Analyse par spectrométrie infra-rouge

L'extrait organique est solubilisé dans 10 ml de tétrachlorure de carbone (qualité Pestipur S.D.S). Selon la teneur de l'extrait, des cuves en quartz de

1 mm, 5 mm, 10 mm ou 50 mm sont utilisées. La mesure est effectuée sur un spectromètre PERKIN-ELMER modèle 399 B. La région spectrale balayée est comprise entre 3200 cm^{-1} et 2600 cm^{-1} . L'analyse quantitative est réalisée directement en mesure d'absorbance sur la bande caractéristique de la liaison (C-H) à 2925 cm^{-1} . La courbe de calibration du spectromètre est tracée à partir d'un échantillon de fuel du TANIO recueilli à TREGASTEL (GREVE BLANCHE) le 10 mars 1980 soit trois jours après le naufrage.

E) Analyse par chromatographie

L'identification et la distribution des n-alcanes contenus dans l'extrait organique sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse soit directement sur l'extrait brut soit sur la fraction hydrocarbures saturés obtenue après séparation sur une colonne mixte silicagel/alumine. Dans ce cas, environ 1 g d'extrait brut solubilisé dans le minimum d'hexane est déposé au sommet d'une colonne constituée par 20 g de silicagel et 15 g d'alumine. La fraction hydrocarbures saturée est éluée par 60 ml d'hexane et 20 ml d'un mélange hexane/dichlorométhane (4/1, V/V). Les résines et les asphaltènes restent fixées sur l'alumine et les hydrocarbures aromatiques sont retenus par le silicagel. Ces derniers sont élués à leur tour par un mélange plus polaire hexane/dichlorométhane (4/1, V/V). On récupère éventuellement les résines par élution au méthanol.

Les différentes fractions sont évaporées séparément sous vide à 30°C (évaporateur rotatif) puis portées à sec sous courant d'azote à température ambiante (2h). Chaque fraction est pesée sur une balance METTLER H 54 afin de déterminer la composition pondérale de l'extrait analysé.

Les hydrocarbures saturés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire WCOT (25 m $\phi_i = 0,25$) 0,3 % SE 30. Une quantité voisine de 20 mg est solubilisée dans 1 ml d'hexane contenant du n-hexyl benzène comme étalon interne. 1 μl de cette solution est injecté dans un chromatographe Hewlett-Packard modèle 5840 A selon la technique de l'injection "splitless". Dès l'apparition du pic de l'hexane, la température de la colonne est portée à 280°C à raison de 4°C par minute. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau suivant.

Conditions opératoires pour l'analyse chromatographique en phase gazeuse
(hydrocarbures saturés)

Solvant d'injection	:	hexane
Mode d'injection	:	injecteur "splitless"
Température de l'injecteur	:	220°C
Caractéristiques de la colonne phase stationnaire	:	verre pyrex (diamètre 0,25 mm) SE30 (0,3 %) (longueur 25 m)
Nombre de plateaux théoriques	:	107500 (déterminés avec le pic du C14)
Nature du détecteur	:	ionisation de flamme
Température du détecteur	:	220°C
Gaz vecteur	:	hélium
Pression gaz vecteur	:	1,2 kg/cm ²
Programme de montée en température	:	<p>50°C ———> 80°C ———> 280°C 1 mn ↑ 20°C/mn ↑ 4°C/mn 20mn</p>

F) Identification et quantification des pics de chromatographie

Pour permettre à la fois l'identification et la quantification des signaux chromatographiques, une solution étalon d'hydrocarbures n-alcane s'étendant de nC_{11} à nC_{32} est préparée à partir d'échantillons authentiques en solution dans l'hexane additionné de n-hexyl benzène.

L'identification des signaux sur un chromatogramme donné est obtenu par comparaison des temps de rétention (RT) avec ceux mesurés pour ce mélange d'hydrocarbures de référence.

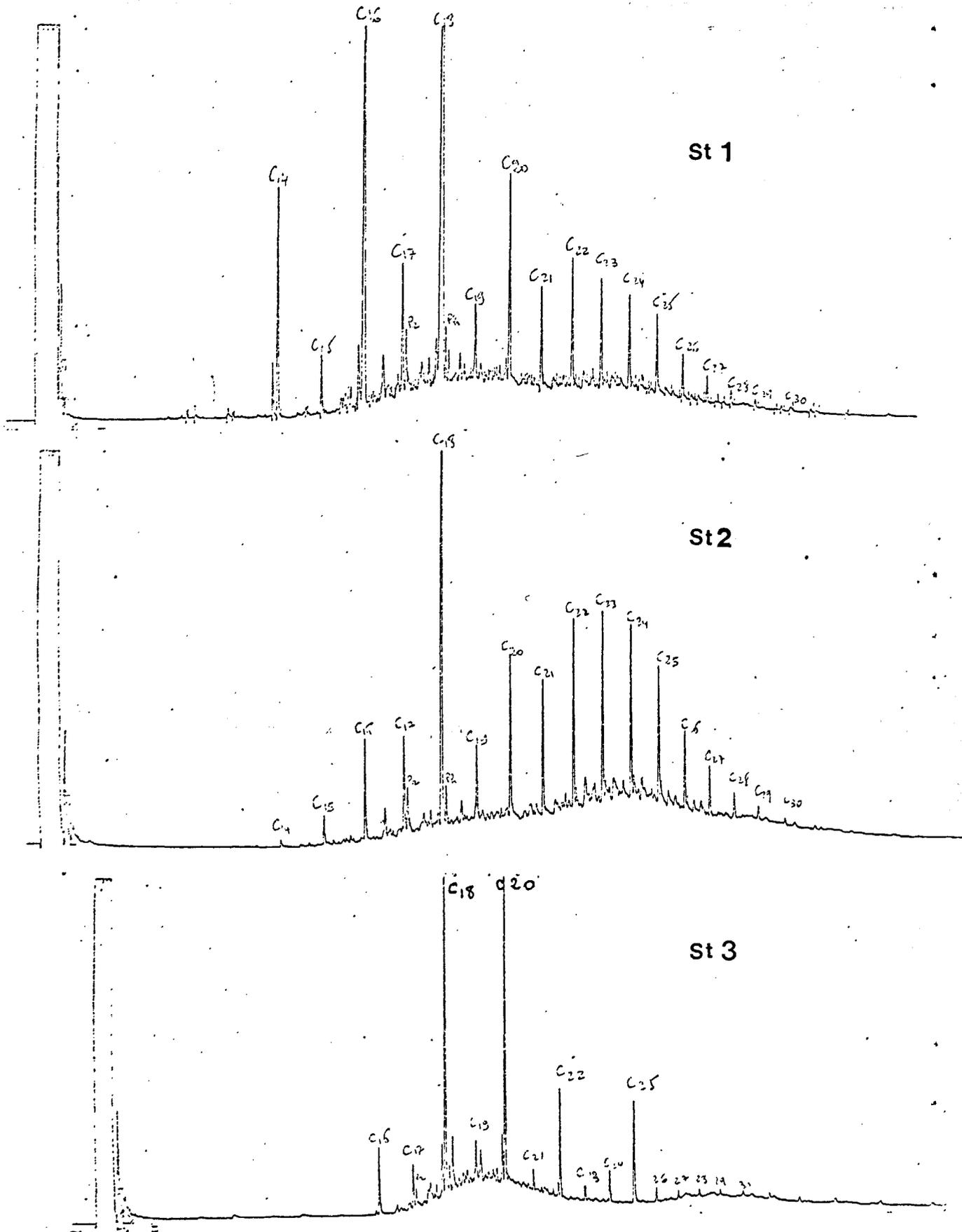
La quantification des signaux est réalisée en appliquant la formule suivante basée sur l'utilisation d'un standard interne.

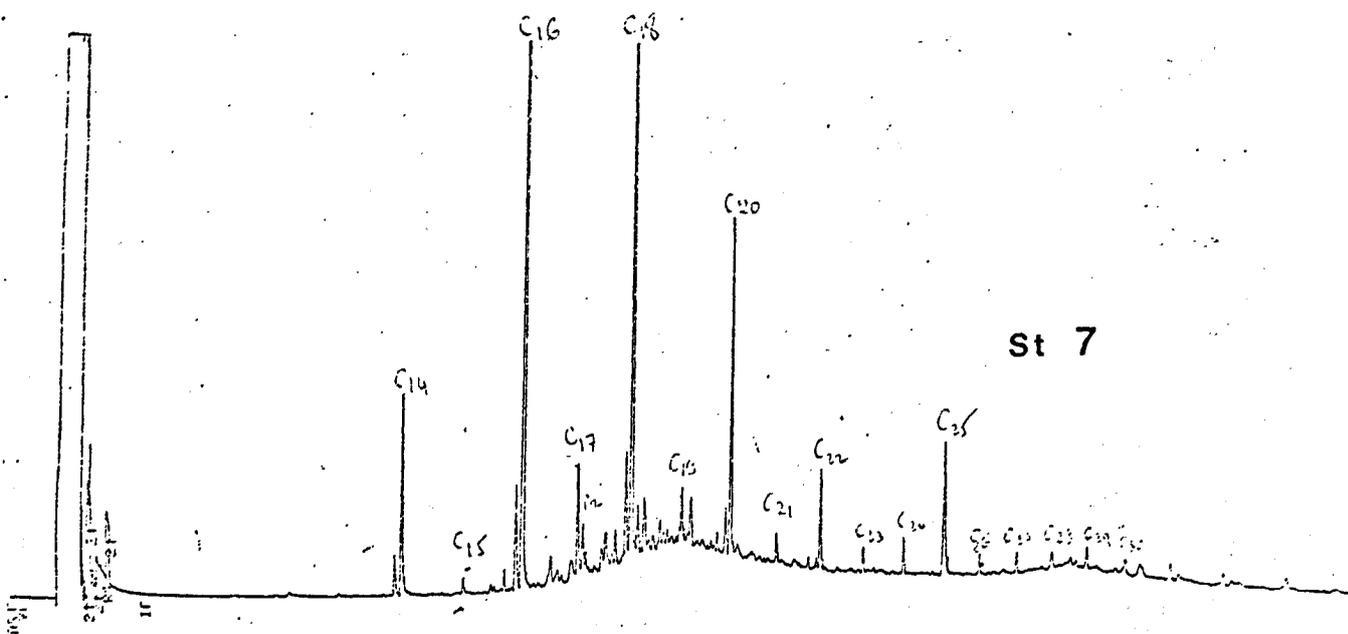
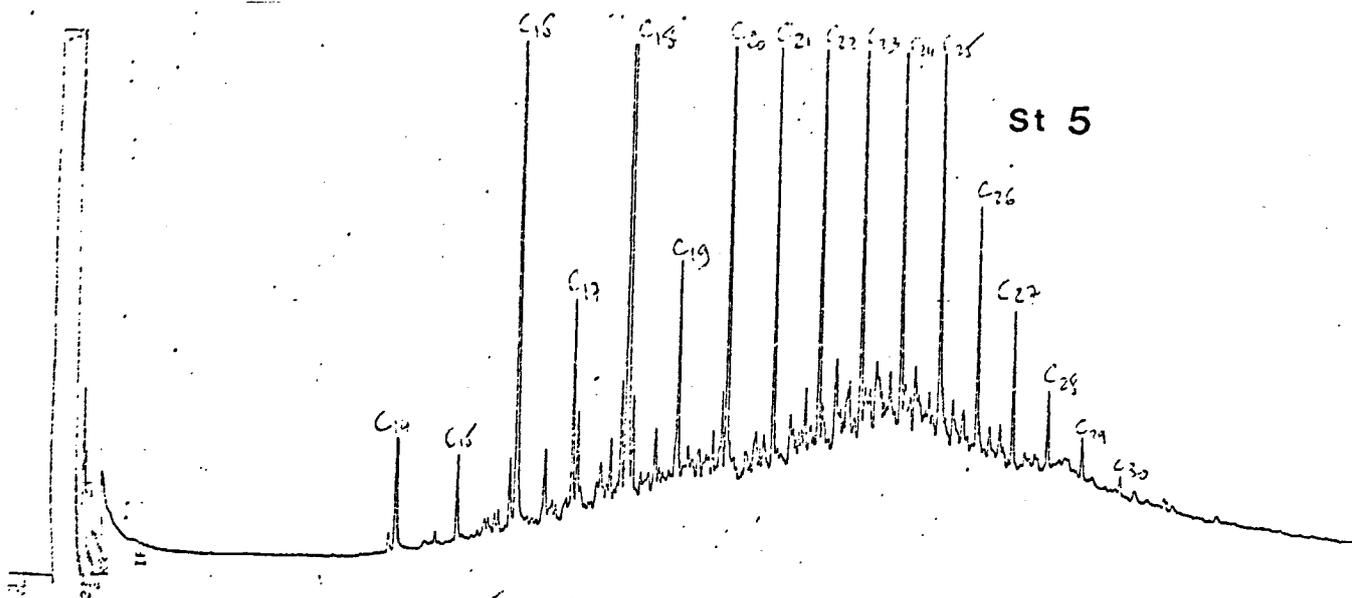
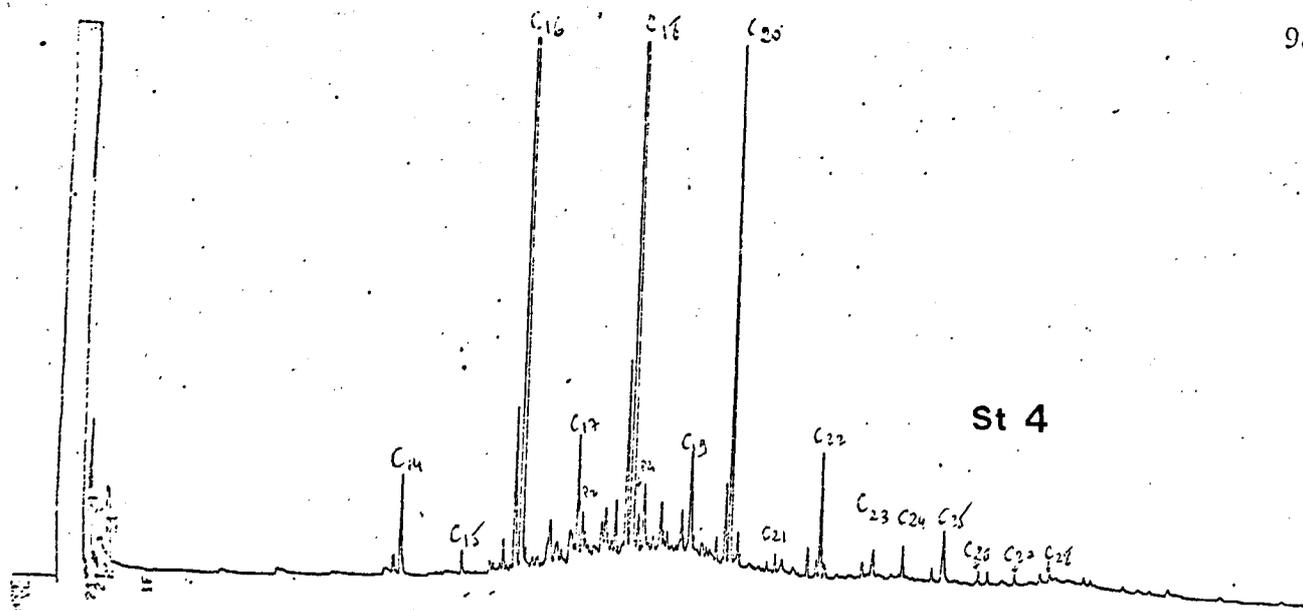
$$C_n = k_n \frac{S_n}{S_{std}} (Std) \frac{V}{P}$$

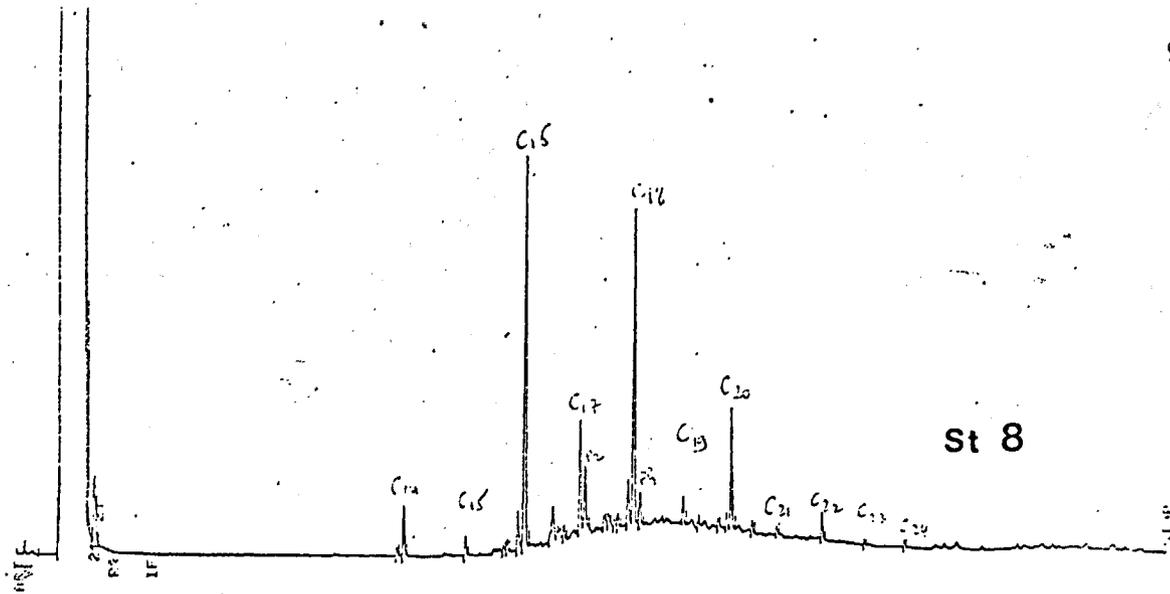
- C_n : Concentration en ppm de l'hydrocarbure 'n' présent dans l'échantillon analysé.
- S_n et S_{std} : Surface du pic chromatographique de l'hydrocarbure n et du standard interne (n-hexyl benzène) additionné à l'échantillon avant analyse.
- (Std) : Concentration en ng/ μ l du standard interne.
- P : Poids en mg de l'échantillon analysé.
- V : Volume en μ l de la dilution.
- k_n : facteur de proportionnalité de réponse en chromatographie gazeuse de chaque n-alcane par rapport au n-hexyl benzène.

Certains résultats chromatographiques seront exprimés en pourcentage relatif par rapport à l'ensemble des hydrocarbures identifiés sur le chromatogramme.

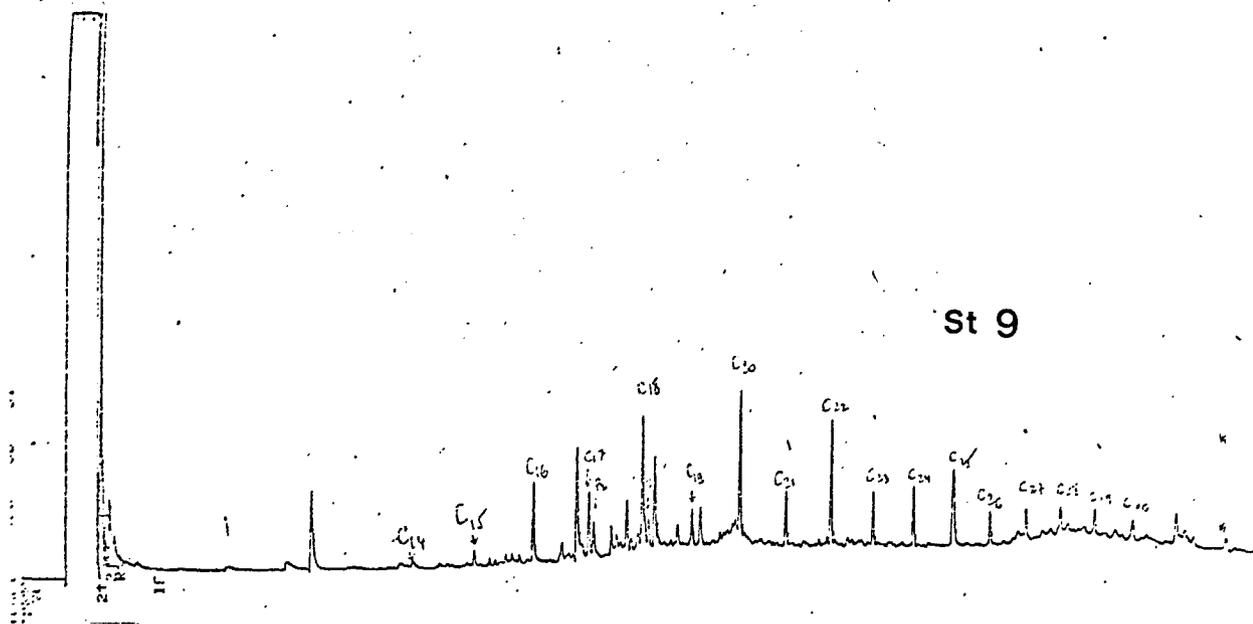
II - EMPREINTES CHROMATOGRAPHIQUES DES SEDIMENTS PRELEVES EN ZONE SUBTIDALE (Fig.5)



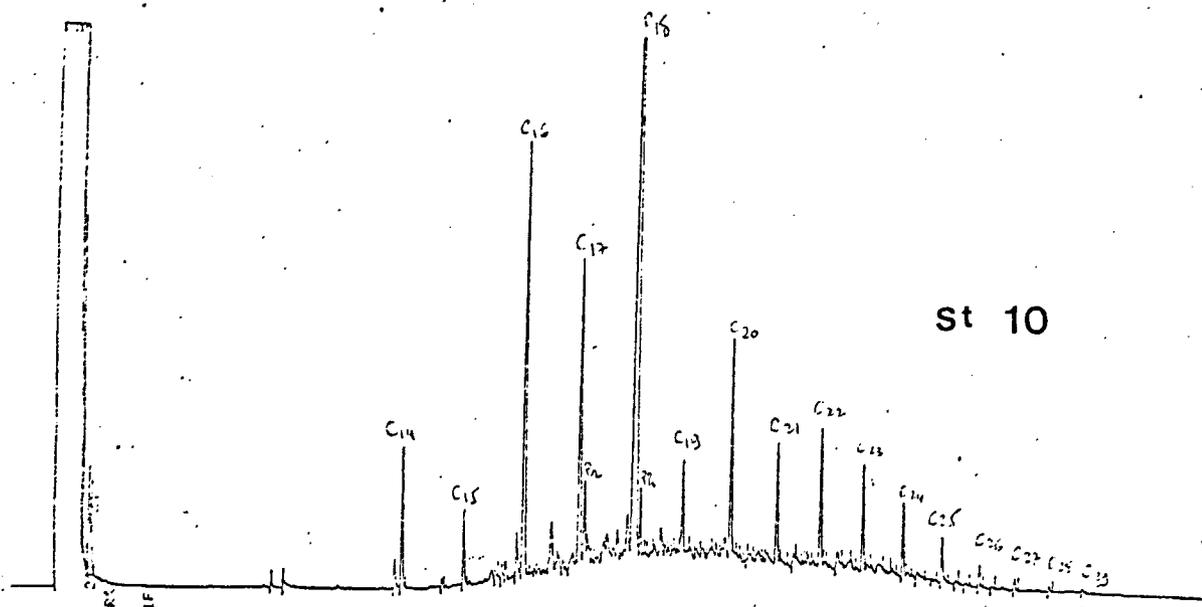




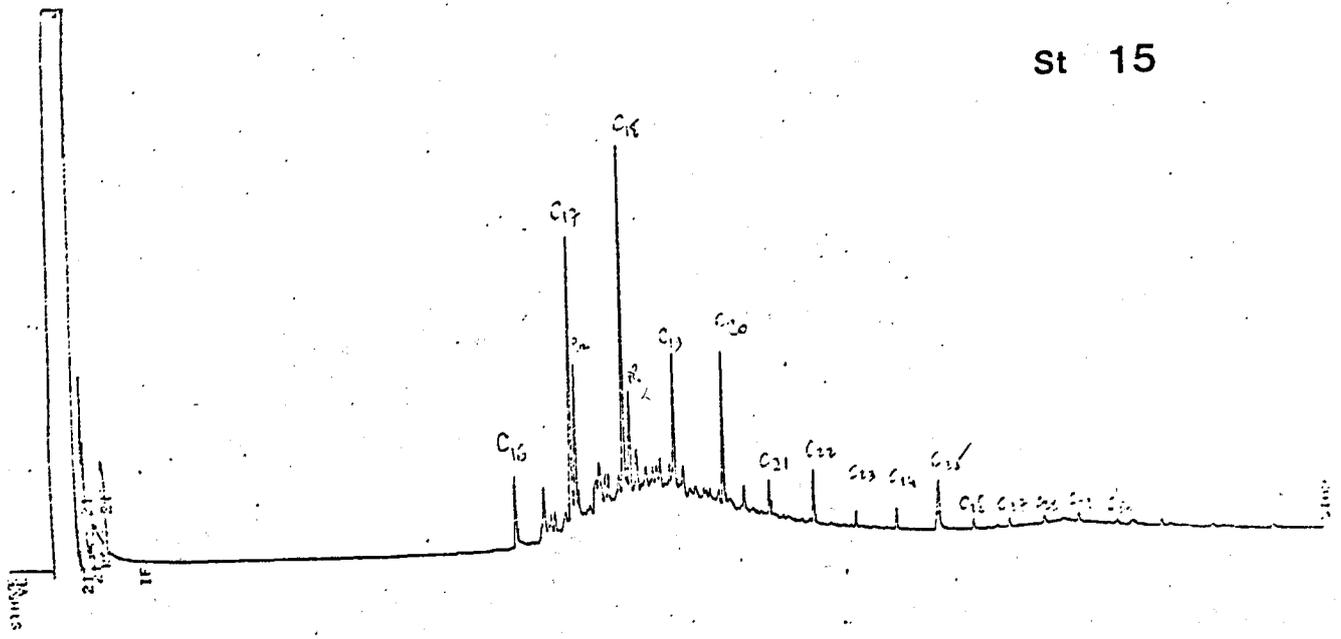
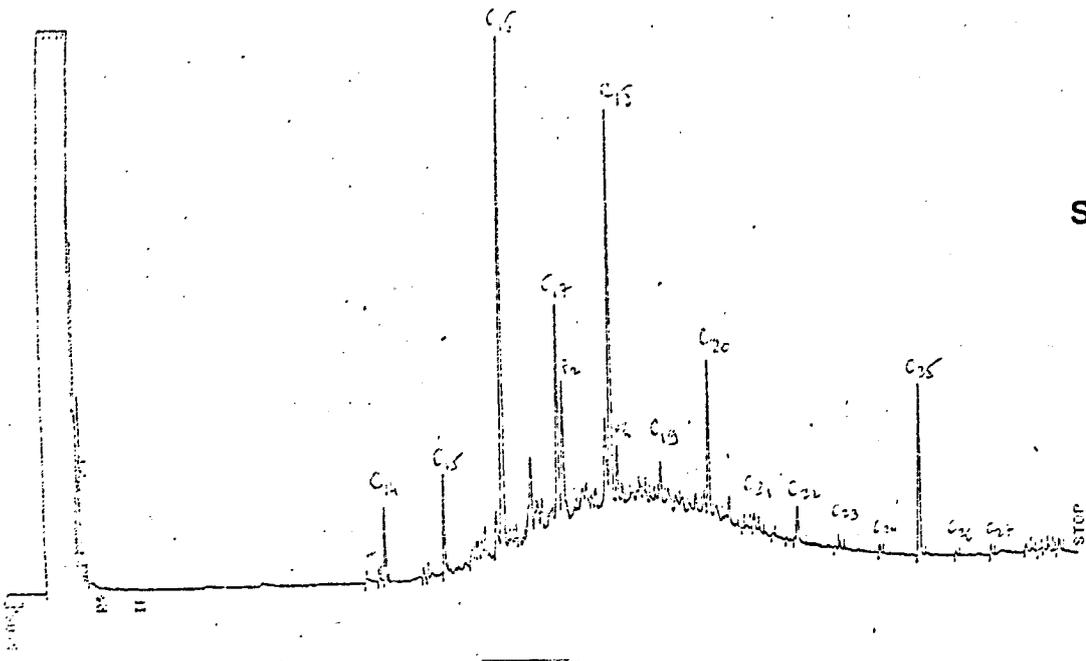
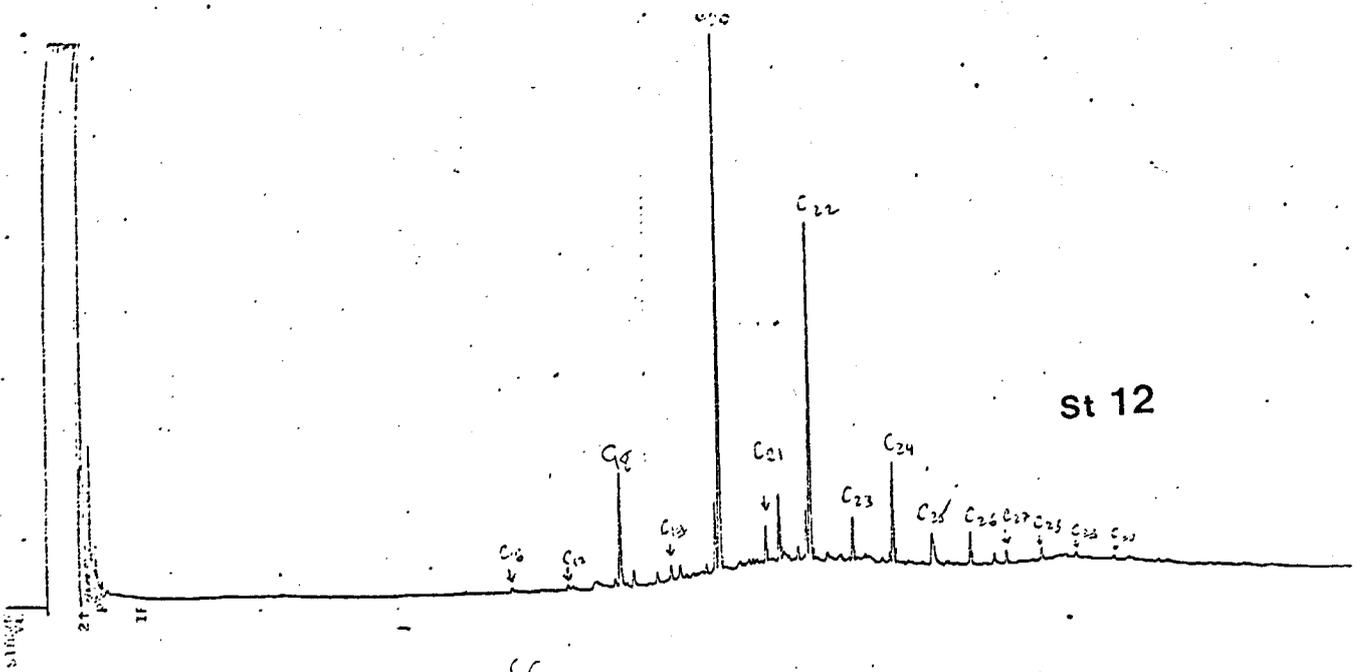
St 8

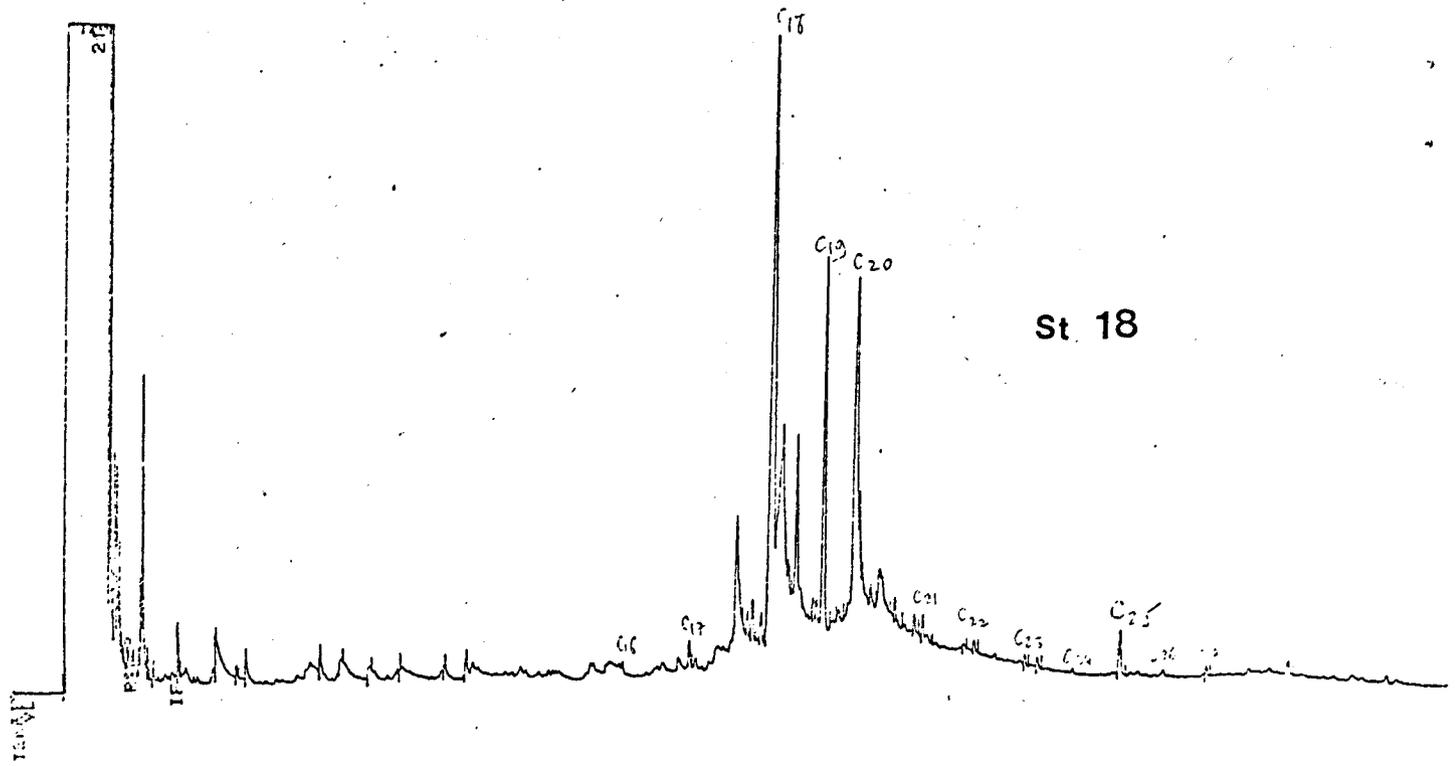


St 9

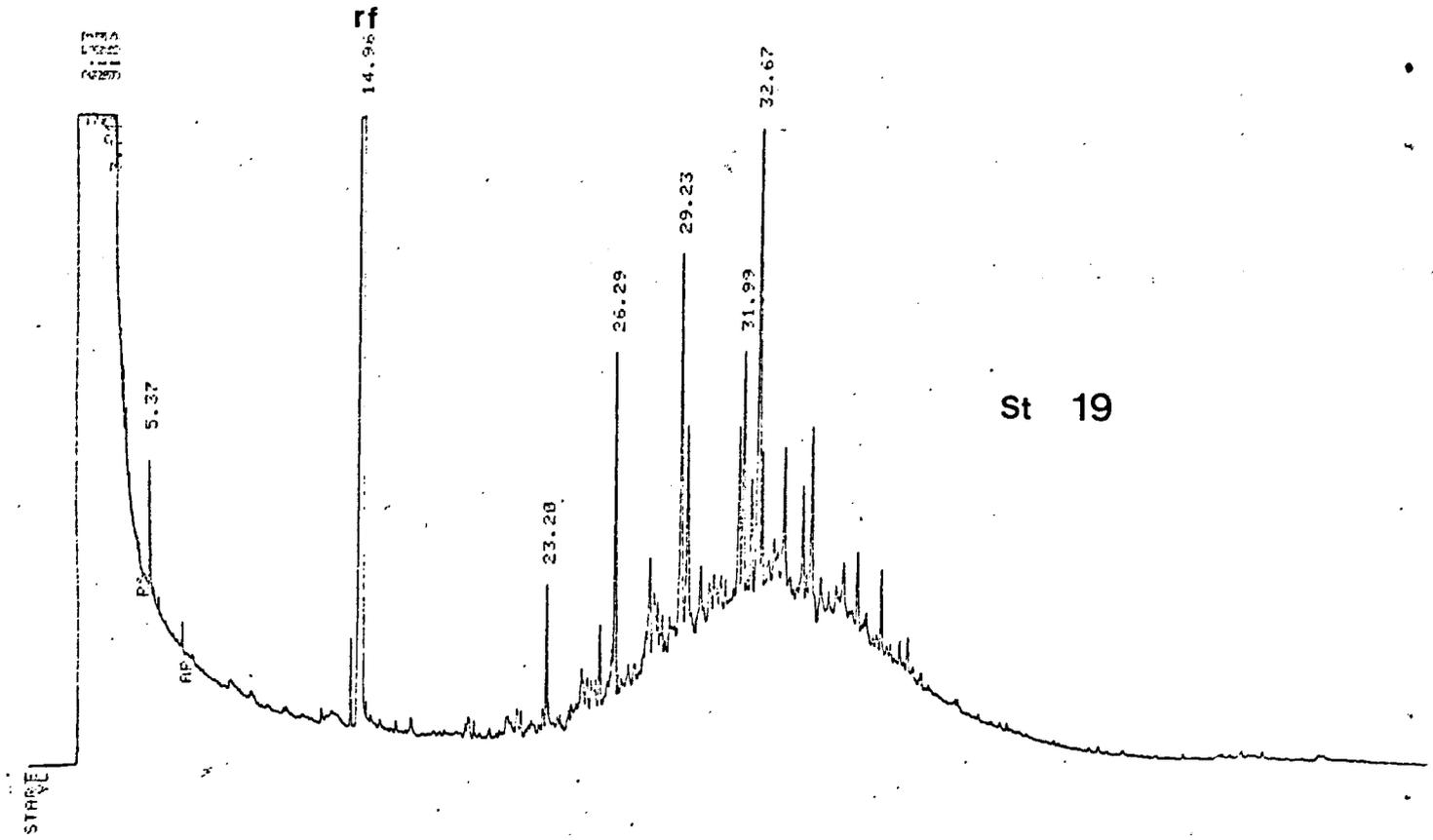


St 10





St 18



St 19