

Pollution
Hydrocarbures
Sédiments
« Bohlen »

Pollution
Hydrocarbons
Sediments
"Bohlen"

Critères de pollution par hydrocarbures dans les sédiments marins. Étude appliquée à la pollution du « Bohlen »

M. Marchand ^a, J. Roucaché ^b

^a Centre Océanologique de Bretagne, CNEXO, B.P. n° 337, 29273 Brest.

^b Institut Français du Pétrole, B.P. n° 311, 92506 Rueil-Malmaison.

Reçu le 31/7/80, révisé le 23/12/80, accepté le 29/12/80.

RÉSUMÉ

En octobre 1976, le pétrolier « Bohlen » faisait naufrage à 35 miles environ de Brest. Une quantité évaluée à 7 000 t de pétrole brut de Boscan s'échappa du navire; 3 000 t polluèrent le littoral breton et 4 000 t furent dispersées dans le milieu marin. 23 échantillons de sédiment furent prélevés pour rechercher la présence d'une éventuelle pollution par hydrocarbures, 9 mois après le naufrage du pétrolier. Un seul échantillon présentait des signes de pollution très faibles par le brut de Boscan; par ailleurs deux autres types de pollution pétrolière étaient mises en évidence dans certains sédiments.

Les différents critères quantitatifs (analyse pondérale de l'extrait organique et qualitatifs (analyses chromatographiques des hydrocarbures saturés et aromatiques), qui peuvent être utilisés pour déceler une pollution par hydrocarbures dans les sédiments marins et définir son origine, sont discutés dans cette étude.

Oceanol. Acta, 1981, 4, 2, 171-183.

ABSTRACT

Criteria for oil pollution research in marine sediments: application to the "Bohlen" oil spillage.

In October 16, 1976, the tanker "Bohlen" was wrecked in the Mer d'Iroise, at about 35 miles of Brest, and lossed about 7 000 t of Boscan crude oil. The coast of Brittany was polluted by 3 000 t, and 4 000 t were dispersed in the marine environment. In July 1977, 23 surface sediment samples were collected to look for the traces of oil spill in the sea bottom, 9 months after the shipwreck. Only one sediment was very little polluted by the Boscan crude oil. Elsewhere, two other kinds of oil pollution were observed in some sediment samples.

Several quantitative and qualitative criteria were used to research some oil pollution in the marine sediments and to know the origin: hydrocarbon concentrations, ratios total organic extract/organic carbon, hydrocarbons/organic carbon, quantitative distribution of the 3 fractions of the organic extract: saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, polar compounds, chromatographic distributions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and their sulfur compounds (thiophenic compounds). The use of these criteria are discussed in this study.

Oceanol. Acta, 1981, 4, 2, 171-183.

INTRODUCTION

Le 14 octobre 1976, le pétrolier « Bohlen » faisait naufrage en Mer d'Iroise, au nord-ouest de l'île de Sein, à 35 miles environ de Brest, par 103 m de fond. Le pétrolier

transportait 9 800 t de pétrole brut vénézuélien, dit de « Boscan », produit très lourd et très visqueux. Au moment de l'accident, les opérations de réchauffage, nécessaires pour le déchargement de la cargaison, étaient déjà commencées; la température du brut, devenu fluide,

était d'environ 45°C. Après avoir percuté les fonds rocheux, une dizaine de brèches s'ouvrirent dans la coque du « Bohlen » laissant échapper des quantités importantes de « Boscan ». Puis la cargaison se refroidit et se figea lentement. A la température de 10°C, qui règne sensiblement par 103 m de fond, la viscosité de ce pétrole brut et sa densité (0,995) lui ont permis de fluer lentement et de remonter à la surface selon une trajectoire que les courants de marée rendaient obliques et aléatoires.

Les nappes de brut furent traitées avec des produits dispersants qui donneront des résultats médiocres. La craie, produit précipitant, donnera dans l'ensemble de bons résultats. Mais le mauvais temps limitera les possibilités d'action de la lutte anti-pétrole. De plus les nappes, souvent très fragmentaires, ne se trouveront pas seulement en surface, mais également entre deux eaux et seront de ce fait pratiquement impossibles à repérer. 1 semaine après l'accident, la situation se stabilise, la pollution ne s'étend plus et les nappes repérées en mer deviennent rares.

En novembre 1976, débute l'opération Bohlen (IFP, 1977), conçue d'une part pour colmater les brèches du pétrolier, d'autre part pour extraire et détruire le brut restant dans les cuves de l'épave. Cette opération s'achève le 23 août 1977. Au total, 2 300 t de pétrole seront extraites et brûlées sur le site du naufrage. Le produit impompable est estimé à 400 ou 500 t. Durant la phase d'extraction, 450 t de brut seront rejetées à la mer à la suite d'incidents divers.

A la côte, l'extension maximale de la pollution a été atteinte le 21 octobre 1976, de la baie d'Audierne au nord de la Rade de Brest (fig. 1). Par la suite, des apports d'hydrocarbures se manifesteront à la côte, par intermittence à partir de décembre 1976, puis régulièrement de la deuxième quinzaine de janvier à mars 1977, et enfin épisodiquement d'avril à juin 1977. La plus grande quantité d'hydrocarbures qui se dirigera vers le littoral, convergera dans la partie nord de la baie d'Audierne,

principalement vers les communes de Plogoff et Primelin. Selon les observateurs, les apports de pétrole à la côte, à partir de décembre 1976, sont davantage imputables au déplacement des dépôts anciens sur les fonds marins qu'aux fuites de pétrole de l'épave. Les opérations de nettoyage des plages se sont déroulées durant l'automne 1976 et 2 000 t de pétrole ont été récupérées entre Brest et la baie d'Audierne. Si l'on tient compte du brut déposé sur les rochers et des apports supplémentaires vers la côte en 1977, on peut estimer comme vraisemblable la quantité de 3 000 t de pétrole brut ayant atteint les côtes bretonnes. Sur les 7 000 t échappées du navire, on peut ainsi admettre que 400 t sont restées dispersées dans l'environnement marin.

Il était par conséquent souhaitable, dans le cas de cette marée noire, de procéder à une étude chimique sur des sédiments prélevés à proximité de la zone d'échouage du « Bohlen » et dans une région plus étendue couvrant la mer d'Iroise et la baie d'Audierne, pour être en mesure d'apporter des informations sur la présence éventuelle du pétrole brut de « Boscan » sur les fonds marins, 9 mois après l'accident.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Échantillonnage

L'étude couvre la zone touchée par la pollution du « Bohlen », qui correspond à deux secteurs distincts : la mer d'Iroise et la baie d'Audierne. Le régime hydrologique de l'Iroise est assez bien connu et décrit dans l'ouvrage de Shom (1968). La sédimentologie sous-marine est détaillée par Hinscherber (1970) en mer d'Iroise et par Saint-Requier (1970) en baie d'Audierne. Les caractéristiques hydrodynamiques et sédimentologiques sont résumées par Marchand (1978). Les prélèvements de sédiments de surface ont été effectués du 7 au 12 juillet 1977 (fig. 1) à l'aide d'une benne McIntyre. Le tableau 1 donne la position des stations de prélèvement. Les sédiments sont conservés congelés dans des bocaux en verre. Ils sont lyophilisés et broyés à l'aide d'un broyeur Aurec. Une partie du sédiment brut est conservée pour l'analyse sédimentologique. La composition granulométrique est déterminée à sec sur une série de tamis normalisés AFNOR : 2000, 1000, 500, 250, 125 et 63 μ d'indice. L'indice calcimétrique est mesuré par voie chimique. La décarbonatation du sédiment est réalisée par attaque acide, HCl (2N), à froid puis à chaud (80°C); le dosage en retour de l'acide restant est effectué par une solution NaOH (1,33N). Le carbone organique est dosé à l'aide d'un analyseur automatique LECO WR-12, sur le sédiment décarbonaté.

Analyse de la matière organique extractible

Le schéma d'analyse d'un sédiment est résumé dans le tableau 2. L'échantillon de sédiment est extrait par du chloroforme (qualité « Pestipur », SDS) pendant 48 h dans un appareil de Soxhlet équipé d'un agitateur. 2,5 l

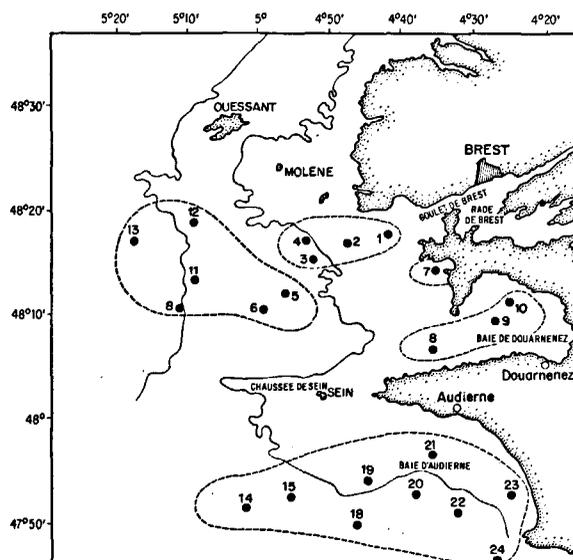


Figure 1
Stations de prélèvement des échantillons de sédiment.
Sediment sampling stations.

Tableau 1

Position des stations de prélèvement des sédiments.
Location of the sediment sampling stations

Code	Région	Position		Profondeur (mètres)
		Latitude (N)	Longitude (W)	
<i>Mer d'Iroise :</i>				
1	Vestibule du goulet de Brest	48°17,9'	4°41,8'	30
2	Vestibule du goulet de Brest	48°17,0'	4°47,3'	40
3	Moyenne profondeur	48°15,5'	4°51,9'	60
4	Moyenne profondeur	48°17,0'	4°53,0'	55
5	Moyenne profondeur	48°11,9'	4°55,8'	70
6	Moyenne profondeur	48°10,2'	4°59,2'	80
7	Presqu'île de Crozon	48°14,5'	4°34,9'	15
8	Baie de Douarnenez	48°06,6'	4°35,4'	42
9	Baie de Douarnenez	48°09,5'	4°26,7'	25
10	Baie de Douarnenez	48°11,3'	4°25,1'	20
11	Au large	48°13,4'	5°08,8'	95
12	Au large	48°18,7'	5°09,1'	80
13	Au large	48°17,6'	5°16,9'	105
B	Au large, près du « Böhlen »	48°10,4'	5°10,4'	100
<i>Baie d'Audierne</i>				
14	Au large	47°51,5'	5°01,9'	100
15	Au large	47°52,4'	4°55,0'	> 100
18	Au large	47°49,9'	4°46,3'	85
19	Moyenne profondeur	47°53,9'	4°45,0'	100
20	Moyenne profondeur	47°52,8'	4°38,0'	70
21	Moyenne profondeur	47°56,5'	4°36,0'	40
22	Moyenne profondeur	47°51,0'	4°32,0'	70
23	Côtier	47°53,2'	4°25,1'	35
24	Proximité de Penmarc'h	47°46,6'	4°26,8'	60

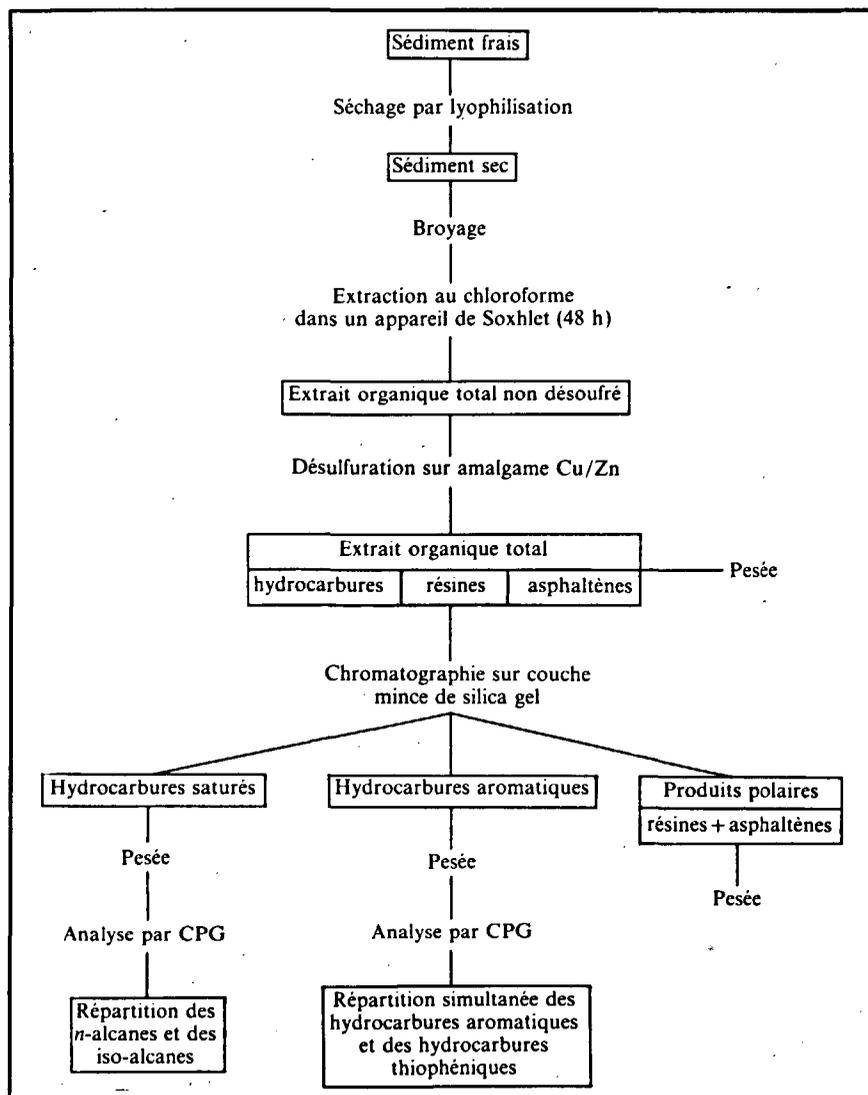


Tableau 2
Schéma de l'analyse organique d'un sédiment.
Diagram of the organic analysis of a sediment.

de solvant sont utilisés pour environ 1 kg de sédiment. L'extrait organique est concentré et passé sur une colonne remplie d'un amalgame de cuivre et de zinc, afin d'éliminer le soufre libre co-extrait (Blumer, 1957). L'extrait organique est à nouveau concentré, évaporé à sec et pesé sur une microbalance de type Mettler (ME 22, BA 28).

La séparation de l'extrait organique est réalisée par chromatographie sur couche mince, selon le protocole décrit par Huc *et al.* (1976). L'extrait, redissous dans du chloroforme, est déposé sur une plaque de silicagel (Merck, F 254) de 0,25 mm d'épaisseur pour une dépose de 10 à 20 mg, ou de 2,5 mm pour une dépose de 20 à 80 mg. La plaque est développée au cyclohexane. Les bandes correspondant aux 3 différents groupes structuraux, hydrocarbures saturés (R_f : 0,7), hydrocarbures aromatiques (R_f : 0,2-0,5) et produits polaires (R_f : 0,0-0,2) sont révélés en lumière UV. Une vaporisation avec une solution de sulfate de berbérine est nécessaire pour visualiser les hydrocarbures saturés. Les trois bandes sont séparément grattées et extraites par du chloroforme. Les extraits sont concentrés, évaporés à sec et pesés. Les hydrocarbures saturés et aromatiques sont redissous dans de l'hexane (1/2 ml) et conservés pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Analyse chromatographique des hydrocarbures

Les hydrocarbures saturés sont analysés à l'aide d'un chromatographe Girdel 3000, équipé d'un injecteur diviseur pour colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne capillaire utilisée est en acier inox, de 25 m de long sur 0,5 mm de diamètre intérieur et imprégnée de la phase OV 17 (Fabre *et al.*, 1972). La température du four est programmée de 100 à 280°C, à raison de 2°C/min et reste ensuite isotherme jusqu'à la fin de l'analyse. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont réglées à 270°C. Les hydrocarbures aromatiques et leurs composés soufrés (hydrocarbures thiophéniques) sont analysés simultanément à l'aide d'un chromatographe Girdel 3000 (ou Perkin Elmer 900 B), équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un détecteur à photométrie de flamme sélectif des composés soufrés [filtre 394 m μ (Castex *et al.*, 1974)]. Un diviseur est monté en sortie de colonne dirigeant le flux vers les deux détecteurs. Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour l'analyse des hydrocarbures saturés.

Échantillon de référence

Une plaque de pétrole provenant du « Bohlen », et échouée sur le littoral 8 jours après l'accident, a été analysée et utilisée comme élément de référence. La répartition pondérale (tableau 3) est comparée à celle du pétrole brut de Boscan, distillé à 210°C (environ 99 % du produit total). L'analyse chromatographique montre que le pétrole échoué a subi peu d'altérations. Les *n*-alcanes sont identifiés jusqu'au *n*-C₄₀ et on observe la persistance de la fraction légère (inférieure au *n*-C₁₅). Une série de plusieurs iso-alcanes sont identifiés, de C₁₆ à C₂₃, les plus importants sont le pristane et le phytane,

Tableau 3

Composition de l'extrait organique d'une plaque de goudron.
Composition of the organic extract of a tar ball.

	Hydrocarbures saturés (%)	Hydrocarbures aromatiques (%)	Produits lourds (%)
Plaque de goudron (Baie des Trépassés)	14,2	26,8	58,9
Brut de Boscan	13	35	52

eux-mêmes supérieurs à leurs homologues *n*-alcanes correspondants (*n*-C₁₇, *n*-C₁₈). L'analyse des hydrocarbures aromatiques montre un fond mal résolu d'un mélange complexe de composés aromatiques. L'observation la plus caractéristique concerne une très forte concentration de composés benzothiophéniques. Ces composés difficilement dégradables sont d'excellents marqueurs de pollution pétrolière (voir fig. 5).

CRITÈRES CHIMIQUES DE POLLUTION

Paramètres quantitatifs

Les paramètres pondéraux considérés sont l'indice calcimétrique (CaCO₃), le carbone organique (CO), l'extrait organique total (EXT) qui se décompose en hydrocarbures (HC) et produits lourds (PL). Les hydrocarbures (HC) sont la somme des hydrocarbures saturés (SAT) et aromatiques (ARO).

La nature du sédiment est définie par sa répartition granulométrique, son indice calcimétrique (CaCO₃) et sa teneur en carbone organique (CO).

Indice de pollution : à cause de la variabilité de la concentration des hydrocarbures dans les sédiments récents, les quantités d'hydrocarbures extraits indiquent une pollution pétrolière lorsqu'elles excèdent de façon significative, dans une zone particulière, le niveau de base naturel. Quelques paramètres simples permettent une approche générale du problème. L'augmentation des valeurs, HC, EXT/CO, HC/CO, indique un enrichissement des sédiments en hydrocarbures et peuvent traduire un indice de pollution. Ces paramètres ont été utilisés par Farrington et Quinn (1973), Tissier (1974), Tissier et Oudin (1974), Gearing *et al.* (1976). La distribution des trois fractions de l'extrait organique : hydrocarbures saturés (SAT)/hydrocarbures aromatiques (ARO)/produits lourds (PL), le rapport (SAT)/(ARO) peuvent donner une illustration supplémentaire des perturbations rencontrées dans les sédiments pollués (Tissier, Oudin, 1974).

Paramètres qualitatifs de pollution

— *n*-alcanes : la répartition des *n*-alcanes constitue une indication très importante de l'origine de la contribution des hydrocarbures dans le sédiment. La prédominance carbone impair/carbone pair est caractéristique des sédiments marqués par une origine marine (*n*-C₁₅, *n*-C₁₇) et (ou) continentale (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, *n*-C₃₃). La

prédominance d'imparité est d'autant plus atténuée que la pollution pétrolière est forte.

– *iso-alcane*s : l'action bactérienne et les processus physico-chimiques peuvent altérer et changer la répartition des hydrocarbures saturés d'un pétrole. La série homologue des iso-alcane, à cause de leur abondance relative et de leur biodégradation plus lente par rapport aux alcane linéaires contribue à indiquer la présence d'une pollution pétrolière. La relation phytane/pristane, pristane/*n*-C₁₇, phytane/*n*-C₁₈ constitue une des caractéristiques différentielles à prendre en considération, principalement dans les échantillons altérés.

– *les hydrocarbures thiophéniques* n'existent pas ou peu à l'état naturel dans les sédiments. L'empreinte donnée par l'analyse chromatographique des composés thiophéniques constitue donc une indication qualitative supplémentaire de pollution pétrolière dans les sédiments (Adlard *et al.*, 1972).

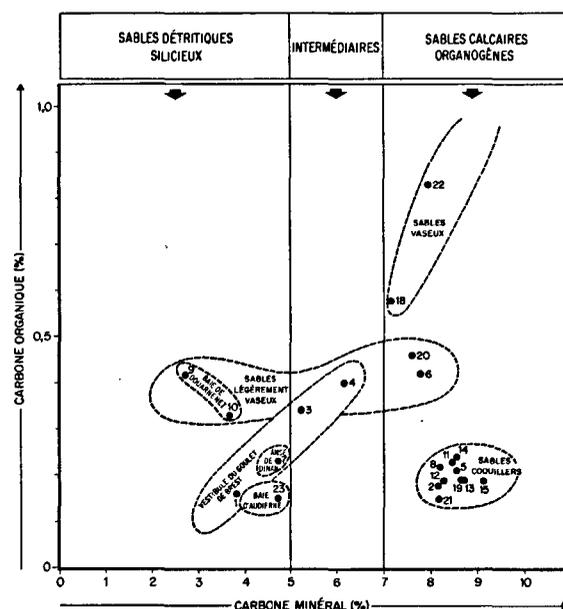


Figure 2
Représentation graphique de la nature des sédiments prélevés.
Illustration of the nature of the collected sediments.

RÉSULTATS ET DISCUSSION DE L'ANALYSE ORGANIQUE DES SÉDIMENTS

Nature des sédiments

La figure 2 et le tableau 4 résument les caractéristiques essentielles des sédiments prélevés. Ce sont généralement des sables calcaires (plus de 70 % de CaCO₃). Les sables

siliceux (moins de 50 % de CaCO₃) se localisent aux abords côtiers (échantillons 1, 7, 9, 10, 23). Les concentrations de carbone organique varient de 0,16 à 0,24 % dans les sables non vaseux, de 0,33 à 0,46 % dans les sables légèrement vaseux et de 0,58 à 0,83 % dans les sables vaseux.

Tableau 4

Résultats des analyses pondérales sur les sédiments et les extraits chloroformiques.
Quantitative analyses of sediments and chloroform extracts.

N° échantillon	Description	Poids échantillon (g)	CaCO ₃ (%)	Carbone organique CO (%)	Extrait ppm/sédiment	Hydrocarbures (HC) ppm/sédiment	EXT/CO (%)	HC/CO × (10 ⁴)
1	S	1010	38,3	0,16	26,2	7,9	1,64	49
2	C	1060	82,0	0,18	19,0	5,0	1,05	28
3	S-Cv	800	52,6	0,34	92,8	19,0	2,73	56
4	S-Cv	945	62,1	0,40	96,7	25,6	2,42	64
5	C	720	86,1	0,21	23,2	4,5	1,10	21
6	Cv	890	78,3	0,42	78,1	13,4	1,86	32
B	C	100	–	0,24	60,0	–	2,50	–
11	C	840	85,0	0,23	44,2	9,8	1,92	43
12	C	800	83,0	0,19	26,4	4,8	1,40	25
13	C	695	87,5	0,19	14,6	4,8	0,77	25
7	S	1025	47,8	0,23	73,9	16,0	3,21	70
8	C	990	82,3	0,22	37,7	7,2	1,71	33
9	Sv	980	27,3	0,42	83,4	18,4	1,98	44
10	Sv	1275	37,0	0,33	70,3	12,2	2,13	37
11	C	755	85,8	0,24	36,0	7,8	1,50	32
15	C	595	91,6	0,19	23,9	6,6	1,26	35
18	CV	840	71,8	0,58	77,2	18,0	1,33	31
19	C	850	86,6	0,19	16,5	4,0	0,87	21
20	Cv	870	76,6	0,46	2,8	–	0,06	–
21	C	1335	82,0	0,15	12,4	3,5	0,83	24
22	CV	810	80,1	0,83	128,4	31,3	1,55	38
23	S	790	47,5	0,15	30,2	4,8	2,01	32
24	CV	100	–	0,89	148,0	109,5	1,66	122

(S) Sable siliceux.

(C) Sable calcaire organogène.

(v) Sable légèrement vaseux.

(V) Sable vaseux.

Tableau 5
Composition des extraits chloroformiques.
Composition of chloroform extracts.

Code échantillon	Hydrocarbures (HC) ⁽¹⁾ %	Hydrocarbures saturés (SAT) %	Hydrocarbures aromatiques (ARO) %	Produits lourds (PL) %	(SAT)/(ARO)
1	30,1	23,2	6,9	69,9	3,38
2	26,4	17,1	9,3	73,6	1,84
3	20,5	13,3	7,2	79,5	1,85
4	26,5	15,4	11,1	73,5	1,39
5	19,4	12,5	6,9	80,5	1,81
6	17,2	11,0	6,2	82,8	1,78
B	—	—	—	—	—
11	22,2	13,5	8,7	77,7	1,55
12	18,3	12,3	6,0	81,7	2,07
13	33,0	17,9	15,1	67,0	1,19
7	21,6	7,8	13,8	78,4	0,56
8	19,0	7,9	11,1	80,9	0,71
9	22,1	13,8	8,3	77,9	1,66
10	17,3	11,4	5,9	82,6	1,94
14	21,6	12,8	8,8	78,4	1,45
15	27,7	15,2	12,5	72,3	1,22
18	23,3	14,4	8,9	76,7	1,62
19	24,2	12,9	11,3	75,8	1,14
20	—	—	—	—	—
21	28,9	18,4	10,5	71,1	1,76
22	24,4	16,3	8,1	75,6	2,02
23	15,8	10,5	5,3	84,2	2,00
24	73,4	45,5	27,9	26,6	1,63
Plaque de goudron Brut de Boscan	41,1 48	14,2 13	26,8 35	58,9 52	0,53 0,4

(¹) (HC)=(SAT)+(ARO).

Analyses pondérales

Les concentrations de carbone organique (CO), d'extraits chloroformiques (EXT) et d'hydrocarbures (HC) dans les sédiments sont présentés dans le tableau 4. La composition des extraits chloroformiques (hydrocarbures saturés, aromatiques et produits lourds) figure dans le tableau 5.

Les teneurs en carbone organique (CO) varient de 0,15 à 0,89 % selon le taux de pélites contenues dans les sables prélevés, et sont en accord avec les données de la littérature (Bordovskiy, 1965; Philippi, 1965).

Les extraits chloroformiques (EXT) varient de 2,8 à 148 ppm (\bar{m} : 53 ± 39 ppm). Les valeurs sont homogènes dans leur ensemble, à l'exception d'une concentration minimale de 2,8 ppm (échantillon 20) pour laquelle nous n'avons pas d'explication. Seuls deux échantillons de sable vaseux (22, 24), prélevés en baie d'Audierne, ont des teneurs supérieures à 100 ppm.

Le pourcentage d'extrait par rapport au carbone organique ($EXT/CO \times 100$) varie de 0,77 à 3,21 % (exception faite de l'échantillon 20 : 0,06) et apparaît assez homogène sur l'ensemble des échantillons étudiés (\bar{m} : $1,59 \pm 0,72$). Nous observons trois valeurs maximales (2,42 à 3,21) correspondant aux échantillons 3, 4 et 7. Gearing *et al.* (1976) estiment que le paramètre (EXT/CO) varie de 1 à 10 % dans les sédiments récents. Toutefois cette valeur calculée peut fournir un indice de

pollution dans le cadre d'une étude sur une zone marine déterminée. Tissier (1974) note des différences significatives du rapport EXT/CO entre les vases polluées et non polluées. Pour les échantillons pollués, le rapport EXT/CO est nettement plus élevé, traduisant un enrichissement des vases en hydrocarbures (tableau 6). Nous observons la même constatation en calculant le rapport EXT/CO avec les valeurs reportées par Farrington et Tripp (1977) dans les sédiments de surface de l'Atlantique NW.

Les concentrations d'hydrocarbures (HC) dans les sédiments varient de 3,6 à 31,3 ppm (\bar{m} : 11 ± 8 ppm), excepté l'échantillon 24 qui contient 109,5 ppm. Clark et McLeod (1977), après avoir consulté l'ensemble des données de la littérature, notent que les hydrocarbures dans les sédiments pollués varient de 100 à 12 000 ppm, la majorité des concentrations étant toutefois inférieures à 1 000 ppm. Les teneurs d'hydrocarbures dans les sédiments non pollués sont généralement inférieures à 70 ppm. Il apparaît donc, en première approximation, que les concentrations d'hydrocarbures observées dans nos échantillons, compte tenu de leur nature sableuse, ne traduisent pas la présence d'une pollution pétrolière importante.

Le rapport HC/CO peut se révéler être un indice significatif de pollution. Ce paramètre varie dans notre étude de 21 à 122×10^{-4} (\bar{m} : $37 \pm 14 \times 10^{-4}$) avec quatre maxima (56 à 122×10^{-4}) pour les échantillons 3,

Tableau 6
 Comparaison des analyses pondérales avec les données de la littérature.
 Comparison of the quantitative analyses with the data of the literature.

Lieu	Nombre échant.	EXT / CO × 100	(HC) Hydrocarbures ppm/sec.	HC / CO × 10 ⁴	Références
<i>Échantillons non pollués :</i>					
La Manche (France)					
- Estuaire de la Seine	3	1,15-2,07	30-40	16-31	{ Tissier (1974)
- Baie de Veys	2	1,05-2,08	31-51	26-53	{ Tissier, Oudin (1973, 1975)
Atlantique NW ⁽¹⁾	9	0,91-2,12	1,3-19	10-41	Farrington, Tripp (1977)
Golfe du Mexique	60	3,67-5,44	1,5-11,7	9-23	Gearing <i>et al.</i> (1976)
Sédiments récents	?	-	-	9-67	Philippi (1965)
<i>Échantillons pollués :</i>					
La Manche (France)					
- Estuaire de la Seine	3	3,36-7,58	230-920	232-430	{ Tissier (1974)
- Estuaire de la Seine	3	5,29-7,19	70-170	276-289	{ Tissier, Oudin (1973, 1975)
Atlantique NW ⁽¹⁾ (zone côtière)	6	10,5-13,0 ⁽²⁾	113-2900	120-180 ⁽²⁾	Farrington, Tripp (1977)
baie de Narragansett (USA)	4	-	350-3 560	313-724	Farrington, Quinn (1973)
Baie de Narragansett (USA)	8	-	520-5410	1 350-15 590	Van Vleet, Quinn (1977)
<i>Notre étude :</i>					
Mer d'Iroise et baie d'Audierne	23	0,77-3,21 ⁽²⁾	3,6-109,5	21-70	
Moyenne		1,59 ± 0,72	16 ± 23	37 ± 14 *	
Échantillons 3, 4, 7, 24 (maximums)		2,42-3,21	16-109,5	56-122	

⁽¹⁾ Valeurs calculées à partir des données des auteurs.
⁽²⁾ Calcul effectué uniquement sur les deux échantillons les moins pollués (113, 191 ppm).
⁽³⁾ Plus une valeur minimale isolée de 0,06 (échantillon 20).

4, 7 et 24. Philippi (1965) donne comme valeurs pour des sédiments récents non pollués, de 9 à 67 × 10⁻⁴. Cette gamme de valeurs est vérifiée par les travaux plus récents sur des échantillons non pollués prélevés dans la Manche (Tissier, 1974; Tissier, Oudin, 1973; 1974), dans le golfe du Mexique (Gearing *et al.*, 1976) et dans l'Atlantique NW (Farrington, Tripp, 1977). Ce rapport devient nettement plus élevé dans des sédiments pollués, ce qui traduit, comme pour le rapport EXT/CO, un enrichissement du sédiment en hydrocarbures. Le tableau 6 résume ces observations.

La composition des extraits organiques en hydrocarbures saturés (SAT), aromatiques (ARO) et produits lourds (PL) est présentée dans le tableau 5, la figure 3 en donne l'illustration graphique. Nous constatons une homogénéité sur l'ensemble des échantillons, à l'exception de l'échantillon 24, et une similitude de composition entre le

brut de Boscan et la plaque de goudron échouée. Le pourcentage de produits lourds varie de 67,0 à 34,0 % (\bar{m} : 77,0 ± 4,6 %), excepté l'échantillon 24 pour lequel ce pourcentage est de 26,0 %. Tissier (1974) note dans les vases non polluées une moyenne de 78 % de produits lourds et une très nette diminution du pourcentage de produits lourds (en moyenne 43 %) au profit des hydrocarbures, dans les vases polluées. La composition de l'extrait organique d'un sédiment ne peut toutefois être utilisée systématiquement comme critère de pollution pétrolière. En effet, le pourcentage de produits lourds dans le brut de Boscan et dans la plaque de goudron est élevé. La contamination des sédiments par ce type de brut se traduit non seulement par un enrichissement en hydrocarbures mais également en produits lourds, enrichissement qui sera d'autant plus accentué pour ces derniers que les processus d'altération et de dégradation microbienne se porteront dans le temps principalement sur les hydrocarbures. En revanche, la composition de l'extrait organique de l'échantillon 24, très différente des autres échantillons et caractérisée par une diminution du pourcentage des produits lourds, illustre la perturbation rencontrée dans ce sédiment et apparaît comme un indice de pollution pétrolière dont l'origine serait différente du brut de Boscan.

Le rapport hydrocarbures saturés/hydrocarbures aromatiques (SAT)/(ARO) est, pour la majorité des échantillons, supérieur à 1 (de 1,14 à 3,38), à l'exception de deux échantillons (7 et 8) pour lesquels le rapport (SAT)/(ARO) est égal respectivement à 0,56 et 0,71. Ces deux dernières valeurs sont comparables aux valeurs calculées pour la plaque de goudron et le brut de Boscan (0,53 et 0,4). Nous pensons que ce paramètre peut être utilisé comme indice complémentaire de pollution, bien que selon Tissier (1974) il n'obéit à aucune loi apparente.

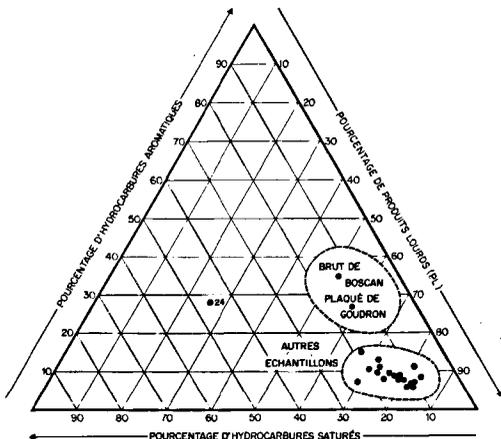


Figure 3
 Représentation graphique de la composition des extraits chloroformiques.
 Illustration of the composition of the chloroform extracts.

En résumé :

Échantillon	Indices de pollution positifs	Pollution éventuelle	
		Origine	Importance
3,4	EXT/CO, HC/CO	?	Traces
7	EXT/CO, HC/CO, SAT/ARO	Boscan ?	Traces
8	SAT/ARO (insuffisant)	?	?
24	HC, HC/CO, composition de l'extrait	≠ Boscan	Faible
Autres	-	-	-

Les paramètres quantitatifs définis dans cette étude apparaissent utilisables comme indices de pollution (cf. tableau), mais dans le cas présent, les valeurs mesurées se situant souvent dans les limites de précisions des analyses, les conclusions du bilan pondéral nécessitent une confirmation par l'analyse chromatographique des différents constituants des hydrocarbures saturés, des hydrocarbures aromatiques, et des composés soufrés.

Analyse chromatographique des hydrocarbures saturés

Les *n*-alcane sont identifiés dans les sédiments analysés du *n*-C₁₄ au *n*-C₄₀ et plus. L'allure des chromatogrammes est sensiblement identique à partir du *n*-C₂₅ pour la plupart des échantillons et se caractérise par une dominante des *n*-alcane impairs sur les *n*-alcane pairs. Ce type de distribution est illustré par la figure 4-1. La prédominance des chaînes à nombre impair d'atomes de carbone n'est pas caractéristique des *n*-alcane dans un pétrole, mais au contraire est typique des sédiments récents non pollués (Clark, 1966; Meinschein, 1969; Nissenbaum *et al.*, 1972; Aizenshat *et al.*, 1973; Arpino *et al.*, 1973; Mackie *et al.*, 1974; Tissier, 1974; Giger *et al.*, 1974; Tissot *et al.*, 1975; Gearing *et al.*, 1976; Telkova *et al.*, 1976; Wakeman, 1976; Farrington, Tripp, 1977). Ce phénomène d'imparité est par contre atténué dans l'échantillon 24 (fig. 4-2) par la présence d'une fraction relativement importante d'alcane dans la gamme du *n*-C₂₅ au *n*-C₄₀. La distribution des *n*-alcane est plus lissée et indique qu'une pollution, riche en paraffines, se superpose à l'extrait naturel.

Tableau 7

Distribution des iso-alcane.
Distribution of the iso-alcane.

Échantillon	Pourcentage par rapport aux <i>n</i> -alcane totaux de C ₁₄ à C ₃₀				
	Pristance (C ₁₉)	Phytane (C ₂₀)	Pristane <i>n</i> -C ₁₇	Phytane <i>n</i> -C ₁₈	Pristane Phytane
Plaque de goudron	11,94	15,69	1,62	1,96	0,76
1	6,06	4,36	0,43	0,31	1,39
2	6,84	5,03	0,54	0,42	1,36
3	4,94	4,26	0,59	0,38	1,16
4	2,46	1,75	0,58	0,34	1,41
5	4,92	3,88	0,51	0,26	1,27
6	3,74	2,79	0,67	0,45	1,34
B	5,20	3,52	1,68	0,89	1,48
11	3,61	2,78	0,57	0,38	1,30
12	6,92	4,66	0,71	0,31	1,48
13	6,85	5,60	0,62	0,59	1,22
7	5,99	5,69	0,58	0,51	1,05
8	6,01	4,43	0,82	0,39	1,35
9	3,16	2,41	0,58	0,33	1,31
10	5,33	3,10	0,77	0,38	1,72
14	3,89	2,44	0,55	0,27	1,60
15	2,92	2,21	0,49	0,35	1,32
18	3,42	2,65	0,69	0,29	1,29
19	3,25	2,53	0,57	0,38	1,29
20	2,34	2,62	0,55	0,36	0,89
21	3,81	5,88	0,56	0,42	0,65
22	2,85	2,84	0,62	0,37	1,00
23	3,92	3,10	0,48	0,35	1,26
24	1,44	1,02	1,32	0,95	1,42

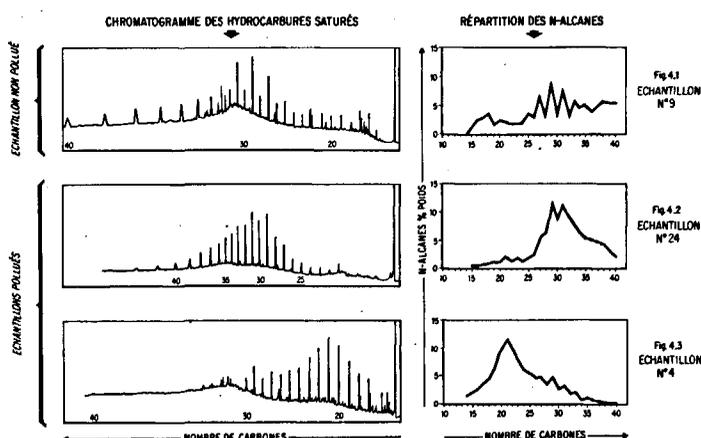


Figure 4

Analyse chromatographique des hydrocarbures saturés-échantillons 9-24-4.
Gas chromatographic analysis of saturated hydrocarbons-samples 9-24-4.

La contribution des hydrocarbures d'origine marine (algues phytoplanctoniques et benthiques), caractérisée par la prédominance des *n*-alcane impairs en *n*-C₁₅ et *n*-C₁₇ et reportée dans de nombreux sédiments marins (Tissier, 1974; Gearing *et al.*, 1976; Wakeman, 1976; Farrington, Tripp, 1977), n'est pas retrouvée dans nos échantillons. Nous constatons au contraire une dominante plus ou moins marquée des *n*-alcane pairs (*n*-C₁₆ et *n*-C₁₈) sur les *n*-alcane impairs dans plusieurs échantillons (fig. 4-1). Ce type de répartition est observé par Welte et Ehbart (1968) dans certains sédiments du Golfe Persique et correspond à la réduction par hydrogénation des acides gras. Une distribution plus lissée des alcane, entre *n*-C₁₄ et *n*-C₂₅ est observée dans les échantillons 1, 2, 3, 4 (fig. 4-3), 11, 13 et 21, qui pourrait traduire un indice de pollution correspondant à une coupe de pétrole.

La présence du pristane (C₁₉) et du phytane (C₂₀) est observée dans tous les échantillons non pollués ou présumés pollués, en teneurs respectives de 1,4 à 6,9 % et 1,0 à 5,9 % par rapport aux *n*-alcane totaux de C₁₄ à C₃₀ (tableau 7). Le rapport pristane/phytane est généralement supérieur à 1. Le pristane est rapporté depuis longtemps dans les sédiments récents (Blumer, Snyder, 1965). La présence de phytane, avec ses homologues isoprénoïdes adjacents, dans les pétrole et son absence (Blumer, Snyder, 1965) ou sa détection à l'état de traces (Brown *et al.*, 1972) dans les sédiments récents ont conduit Blumer et Sass (1972) à utiliser cet iso-alcane comme traceur de pollution pétrolière. Les travaux récents, en désaccord avec ceux de Blumer et Snyder (1965), montrent au contraire que le phytane est identifié dans la plupart des sédiments récents non pollués et parfois dans des quantités supérieures à celles du pristane, et conduisent par conséquent à abandonner l'idée d'utiliser le phytane comme indice de pollution pétrolière (tableau 8). Toutefois la répartition des iso-

alcane peut constituer une caractéristique originale d'un brut et permettre de suivre l'évolution d'une pollution importante dans un sédiment (Blumer, Sass, 1972). Dans cette présente étude, l'identification et la distribution des iso-alcane apportent peu de renseignements significatifs pour caractériser la présence ou l'absence d'une pollution pétrolière dans la phase sédimentaire.

Nous observons toutefois deux anomalies. Les rapports pristane/*n*-C₁₇ et phytane/*n*-C₁₈ dans les deux échantillons B et 24 sont supérieurs à ceux de l'ensemble des autres échantillons analysés et traduisent un enrichissement des deux iso-alcane par rapport aux deux *n*-alcane adjacents.

Échantillons	Pristane/ <i>n</i> -C ₁₇	Phytane/ <i>n</i> -C ₁₈
Ensemble		
des échantillons	0,67 ± 0,28	0,42 ± 0,17
B	1,68	0,89
24	1,32	1,96
Plaque		
de goudron	1,62	1,96

Le rapport pristane/*n*-C₁₇ dans l'échantillon (B) est très voisin de celui calculé pour la plaque de goudron ramassée dans la baie des Trépassés et semble par conséquent indiquer la possibilité d'une contamination par le brut de Boscan. Par contre les paramètres quantitatifs et la distribution des *n*-alcane n'ont pas permis de déceler une pollution pétrolière significative dans cet échantillon. Ces deux types d'observation, contradictoires en apparence, traduisent l'existence d'importants processus d'altération et de dispersion des hydrocarbures pétroliers dans le sédiment par des mécanismes physiques et microbiens. Rappelons que dans la zone de l'épave, d'où est issu cet échantillon, les remontées d'hydrocarbures ont eu lieu non seulement

Tableau 8

Pristane et phytane dans les sédiments.

Pristane and phytane in sediments.

Lieu	Présence de		Pristane/Phytane	Références
	Pristane	Phytane		
Atlantique	+	0		Blumer, Snyder (1965)
Fjord, Saanich Inlet (Colombie Britannique)	+	0-Traces		Brown <i>et al.</i> (1972)
Mackenzie River (Canada)	+	+		Peake <i>et al.</i> (1972)
Mer Morte (Israël)	+	+		Nissebaum <i>et al.</i> (1972)
	(0,046-0,054 ppm)	(0,015-0,028 ppm)	1,70-3,60	
Golfe du Mexique	+	+(0,05 ppm)	0,7-0,8	Aizenshat <i>et al.</i> (1973)
Atlantique W.	+(0,665 ppm)	+(0,383 ppm)	1,74	Aizenshat <i>et al.</i> (1973)
	-	-		Aizenshat <i>et al.</i> (1973)
Océan Indien (golfe Persique)	+	+	0,19-0,43	Aizenshat <i>et al.</i> (1973)
Atlantique S.W.	+	+	0,52-0,96	Telkova <i>et al.</i> (1976)
Pacifique S.E.	+	+	0,76-0,96	Telkova <i>et al.</i> (1976)
Pacifique N.W.	+	+	2,28	Telkova <i>et al.</i> (1976)
Mer Noire	+	+	0,72-0,88	Telkova <i>et al.</i> (1976)
Lac Zug (Suisse)	+	+	0,91	Telkova <i>et al.</i> (1976)
Méditerranée	+	+	1,0	Giger <i>et al.</i> (1974)
Golfe du Mexique	+	+	0,82	Arpino <i>et al.</i> (1973)
La Manche	+	+	0,77-2,81	Gearing <i>et al.</i> (1976)
	(0,5-4,0 %)*	(0,5-7,0 %)*	1,00	Tissier (1974)
Mer d'Iroise et Baie d'Audierne	\bar{m} : 4,3 ± 1,6 %	\bar{m} : 3,5 ± 1,3 %	\bar{m} : 1,28 ± 0,23	Tissier, Oudin (1975)
	(1,4-6,9 %)	(1,0-5,9 %)	(0,65-1,72)	Présente étude

 (*) Pourcentage par rapport aux *n*-alcane totaux, de C₁₄ à C₃₀.

après le naufrage du pétrolier mais également durant « l'opération Böhlen » en 1977 (estimation : 450 t de brut rejetées à la mer). Ces remontées ont été immédiatement traitées dans la zone par des produits dispersants et de la craie par les bâtiments de la Marine Nationale.

Les deux anomalies constatées pour l'échantillon 24 sont par contre confirmées par les indices de pollution définis par les paramètres quantitatifs et la distribution des *n*-alcanes.

Analyse chromatographique des composés aromatiques

Si les hydrocarbures aromatiques sont généralement en faibles quantités dans les sédiments récents, il est admis que leurs composés soufrés (hydrocarbures thiophéniques) n'existent pas à l'état naturel. Pelet et Debyser (1977) notent l'absence totale d'hydrocarbures thiophéniques dans les sédiments de la Mer Noire, même en présence de fortes concentrations de soufre à l'état libre. Ils suggèrent que la formation de ces composés, que l'on peut retrouver en quantités importantes dans les pétroles bruts, procède non d'un mécanisme biogénique mais d'une conversion géochimique abiotique lente.

L'identification des hydrocarbures thiophéniques dans les sédiments récents, préconisée par Adlard *et al.* (1972) apparaît donc comme un critère de pollution pétrolière particulièrement intéressant. En outre, l'analyse chromatographique qui donne la répartition des différentes familles soufrées (Castex *et al.*, 1974), constitue une « empreinte » susceptible de définir l'origine de la pollution pétrolière.

Plusieurs échantillons de sédiments analysés n'ont donné aucune ou une très faible réponse aux hydrocarbures

thiophéniques (cf. tableau 9 et l'exemple du n° 9, fig. 5-1). Il est permis de conclure que ces échantillons ne présentent pas de signes caractéristiques de pollution pétrolière. Par contre, les fortes concentrations d'hydrocarbures thiophéniques trouvées dans l'échantillon 7 indiquent que ce sédiment est pollué. « L'empreinte chromatographique » (fig. 5-2) des composés soufrés identifiés est voisine de celle du brut de Boscan. Ceci confirme l'hypothèse émise à partir des données quantitatives que ce sédiment, prélevé à l'extrémité ouest de la presqu'île de Crozon, est pollué par le pétrole brut issu du « Bohlen ». Les hydrocarbures thiophéniques sont également identifiés en quantités importantes dans les échantillons 3 et 4, et en quantités plus faibles dans l'échantillon 2, mais leur répartition est différente de celle du brut de Boscan (fig. 5-3). L'origine de cette pollution dans la zone située face au vestibule du Goulet de Brest, n'est pas attribuable au naufrage du « Bohlen ». Plus au large, les hydrocarbures thiophéniques sont également détectés en quantités notables dans les échantillons 6 et 11. Les deux chromatogrammes sont assez voisins et pourraient correspondre à des traces de Boscan altéré; « l'empreinte » chromatographique est loin d'être aussi nette que celle observée pour l'échantillon 7. Dans la zone de l'épave du pétrolier, l'échantillon B contient peu de composés thiophéniques et les composés détectés sont différents de ceux contenus dans le brut de Boscan. En baie d'Audierne, l'échantillon 24 qui, nous l'avons vu, présente des signes significatifs de pollution, ne contient des hydrocarbures thiophéniques qu'en très faibles quantités. Le chromatogramme de la fraction aromatique est celui que l'on observe assez souvent dans les sédiments récents renfermant de la matière organique d'origine continentale; il s'agit certainement non de composés aromatiques mais de produits dérivant de la matière organique végétale actuelle (polysesquiterpènes, esters naturels...) ces composés migrent dans la zone habituelle des hydrocarbures aromatiques lors de la séparation chromatographique sur couche mince.

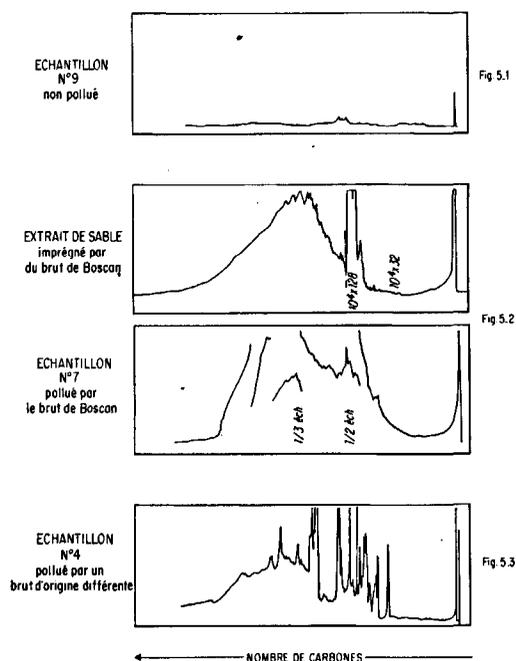


Figure 5
Analyse chromatographique des hydrocarbures thiophéniques-
échantillons 9-7-4.

Gas chromatographic analysis of thiophenic hydrocarbons-samples 9-7-4.

CONCLUSIONS

Critères de pollution

Cette étude montre que l'analyste dispose de suffisamment de paramètres quantitatifs et qualitatifs pour être en mesure de définir une pollution par hydrocarbures dans les divers types de sédiments qui peuvent être rencontrés dans l'environnement marin :

- la nature du sédiment se définit par sa répartition granulométrique, son indice calcimétrique (CaCO_3) et sa teneur en carbone organique (CO).

- indices quantitatifs de pollution : quelques paramètres simples permettent de rechercher une pollution par hydrocarbures, ceci malgré la variabilité des teneurs en hydrocarbures biogènes des sédiments non pollués.

L'augmentation des concentrations en hydrocarbures (HC), du rapport extrait organique/carbone organique (EXT/CO), du rapport hydrocarbures/carbone organi-

Tableau 9
Récapitulatif des critères de pollution pétrolière.
Summary of the oil pollution criteria

Échantillons	Indices de pollution							
	Paramètres quantitatifs				Paramètres chromatographiques			
	Concentrations d'hydrocarbures HC (ppm)	$\frac{EXT}{CO} \times 10^2$	$\frac{HC}{CO} \times 10^4$	Répartition % SAT/ARO/PL	$\frac{SAT}{ARO}$	n-alcanes et iso-alcanes	Hydrocarbures thiophéniques	Conclusions
Critères généraux de pollution (1)	>100 (<70 non pollué)	(>3-13) >3	(70->5000) >100	Diminution du % de PL (PL : 78 % non pollué) (2)	?	Distribution régulière des C pairs et C impairs	Présence	Pollution pétrolière
Ensemble des échantillons étudiés (moyenne)	(3,6-31,3) 11 ± 8 Max (109,5)	(0,7-3,21) 1,59 ± 0,72	(21-78) 37 ± 14	PL : 77 ± 4,6 % (except. 1 éch. : 26 %)	>1 (except. : 2 éch.)	De C ₁₄ -C ₂₂ : variable, De C ₂₅ -C ₃₄ : prédominance des C impairs d'origine continentale.		Pollution inexistante dans l'ensemble. Cas particuliers : pollution à l'état de traces à pollution faible
Cas particuliers :								
Éch. 1	7,9	-	-	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₂	Absence totale	Pollution inexistante
Éch. 2	5,0	-	-	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₂	Présence faible, distribution analogue aux éch. 3 et 4	Pollution inexistante, traces de composés thiophéniques
Éch. 3	19,0	+(2,73)	+(56)	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₅	Fortes concentrations, distribution différente du brut de Boscan	Pollution très faible due à une coupe de pétrole contenant des hydrocarbures thiophéniques, différente du brut de Boscan
Éch. 4	25,6	+(2,42)	+(64)	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₅	Id. à l'échantillon 3	
Éch. 6	13,4	-	-	-	-	-	Présence moyenne. Analogie (?) avec le brut de Boscan altéré	
Éch. 11	9,8	-	-	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₆	Id. à l'échantillon 6	
Éch. B	?	-	-	-	-	Anomalie des rapports $\frac{pristane}{n-C_{17}}$ $\frac{phytane}{n-C_{17}}$	Présence faible	Pollution inexistante (altération totale)
Éch. 7	16,0	+(3,21)	+(70)	-	+(0,5)	-	Très fortes concentrations distribution semblable au brut de Boscan	Pollution très faible par le brut de Boscan
Éch. 13	4,8	-	-	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₀	Présence faible, enveloppe non résolue	Pollution inexistante, traces d'hydrocarbures thiophéniques
Éch. 21	3,6	-	-	-	-	Distribution lissée entre C ₁₄ -C ₂₄	Présence à l'état de traces	Pollution existante
Éch. 22	31,3	-	-	-	-	-	Présence d'hydrocarbures thiophéniques	Pollution à l'état de traces due à la présence de composés thiophéniques
Éch. 24	109,5	-	+(122)	+(PL : 26 %)	-	Phénomène d'impairité atténué dans les n-alcanes lourds (C ₂₅ -C ₄₀). Anomalie des rapports $\frac{pristane}{n-C_{17}}$ et $\frac{phytane}{n-C_{17}}$	Présence très faible	Pollution faible provenant d'un fuel lourd riche en paraffines
Autres éch. : 5, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 18, 19, 20, 23	(4,0-18,4) 8,8 ± 5,5	-	-	-	-	-	Absence totale ou présence à l'état de traces	Pollution inexistante

(1) Voir tableau 6.

(2) Tissier (1974).

que (HC/CO), indiquent un enrichissement des sédiments en hydrocarbures et peuvent traduire un indice de pollution. La distribution des fractions de l'extrait organique : hydrocarbures saturés (SAT)/hydrocarbures aromatiques (ARO)/produits lourds (PL), le rapport (SAT)/(ARO) peuvent donner une illustration supplémentaire des perturbations rencontrées dans les sédiments contaminés.

— *paramètres qualitatifs de pollution* : les chromatogrammes des hydrocarbures saturés constituent une indication très importante de l'origine de la contribution des hydrocarbures dans le sédiment (répartition des *n*-alcane). Les processus d'altération physico-chimiques et bactériens sont généralement bien mis en évidence par la répartition des iso-alcane, notamment le pristane et le phytane. Les chromatogrammes des hydrocarbures aromatiques constituent des indications supplémentaires de pollution pétrolière dans les sédiments, notamment « l'empreinte » donnée par l'analyse chromatographique des hydrocarbures aromatiques soufrés (composés thiophéniques).

L'ensemble de ces critères quantitatifs (déterminations pondérales) et chromatographiques adoptés au cours de cette étude se sont révélés largement complémentaire et ont permis de rechercher finement la présence de pollution par hydrocarbures dans les sédiments et d'en définir, dans une certaine limite l'origine.

Pollution par le pétrole du Bohlen

Sur les 7 000 t de pétrole brut de « Boscan » dispersé dans l'environnement marin, à la suite du naufrage du « Bohlen », 3 000 t environ ont pollué le littoral entre la baie d'Audierne et le Chenal du Four, au nord de la Rade de Brest. La limite de l'extension de la pollution dans la partie nord de la baie d'Audierne peut être attribuée à l'existence du contre-courant nord-ouest au moment du jusant. Nous estimons à 4 000 t la quantité de brut dispersée dans le milieu marin ou coulé par l'utilisation de produits précipitants.

Sur les 23 échantillons de sédiment de surface prélevés en mer d'Iroise et en baie d'Audierne, neuf mois après l'accident, un seul échantillon (7), prélevé près de la côte à

l'extrémité ouest de la presqu'île de Crozon, présente des signes de pollution très faibles par le brut de « Boscan ». L'analyse chromatographique montre que les phénomènes d'altération ont profondément modifié la fraction d'hydrocarbures saturés du brut identifié (disparition des *n*-alcane). Par ailleurs, nous avons mis en évidence deux autres sources de pollution différentes de celle du pétrole du « Bohlen » : une pollution très faible par une coupe pétrolière aux abords de l'entrée de la Rade de Brest (échantillons 3 et 4) et une pollution par un fuel lourd à l'extrémité sud de la baie d'Audierne, près de la pointe de Penmarch'h (échantillon 24). Si nous avons pu réaliser un maillage plus serré dans le prélèvement des sédiments, de façon que l'échantillonnage soit représentatif des fonds marins au voisinage de l'échouage, nous pourrions attribuer l'absence de pollution pétrolière dans les sédiments échantillonnés de la mer d'Iroise et de la baie d'Audierne, 9 mois après le naufrage du « Bohlen », d'une part à la fixation de 3 000 t de brut sur le littoral, à la dispersion non négligeable (mais non évaluée) vers le large des 4 000 t de pétrole dispersé dans le milieu marin, d'autre part aux processus d'altération, de dégradation, et de dispersion de la partie de pétrole brut ayant été éventuellement fixé sur les fonds marins, en raison du régime hydrodynamique de cette région, qui se caractérise par une agitation quasi permanente. Les apports de pétrole brut vers les côtes, de décembre 1976 à juin 1977 ont été attribués aux déplacements de dépôts anciens d'hydrocarbures sur les fonds marins.

Remerciements

Cette étude a pu être réalisée grâce d'une part à la Direction Départementale de l'Équipement du Finistère, qui a mis à notre disposition un bateau pour effectuer les prélèvements de sédiments, d'autre part au laboratoire de Géochimie organique de l'Institut Français du Pétrole où ont été effectuées les analyses géochimiques. Nous remercions tout particulièrement M. Tissot, Directeur à la Direction Scientifique à l'IFP qui a permis la réalisation de cette étude. Nous remercions également M. Caprais du CNEXO, M^{mes} Da Silva et Fabre et MM. Caillet et Espitalie de l'IFP, qui ont participé à la réalisation de ce travail.

RÉFÉRENCES

- Adlard E. R., Creaser L. F., Matthews P. H. D., 1972. Identification of hydrocarbon pollutants on seas and beaches by gas chromatography, *Anal. Chem.*, **44**, 1, 64-73.
- Aizenshat Z., Baedecker M. J., Kaplan I. R., 1973. Distribution and diagenesis of organic compounds in Joides sediment from Gulf of Mexico and Western Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1881-1898.
- Arpino P., Spycykerelle C., Debyser Y., Durand B., 1973. Étude des composés organiques extraits d'un sédiment récent profond de Méditerranée occidentale, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, **28**, 3, 299-313.
- Blumer M., 1957. Removal of elemental sulfur from hydrocarbon fractions, *Anal. Chem.*, **29**, 1039-1041.
- Blumer M., Sass J., 1972. The West Falmouth oil spill. II. Chemistry, Techn. Rep. Woods Hole Oceanogr. Inst., Woods Hole, Massachusetts, WHOI-72-19, 57 p. (rapport non publié).
- Blumer M., Snyder W. D., 1965. Isoprenoid hydrocarbons in recent sediments: presence of pristane and probable absence of phytane, *Science*, **150**, 1588-1589.
- Bordovskiy O. K., 1965. The organic matter of sea and ocean basin sediments, *Mar. Geol.*, **3**, 3.
- Brown F. S., Baedecker M. J., Nissenbaum A., Kaplan I. R., 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia : III. Changes in organic constituents of sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1185-1203.
- Castex H., Roucaché J., Boulet R., 1974. Le soufre thiophénique dans les pétroles et les extraits de roche. Analyse par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, **29**, 1, 3-40.
- Clark R. C. Jr, 1965. Saturated hydrocarbons in marine plants and sediments, *M. Sci. Thesis, Dept Geology and Geophysics, MIT*.
- Clark R. C. Jr, McLeod W. D. Jr, 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, edited by D. C. Malins, Academic Press, New York, 1977, 91-223.
- Fabre M., Leblond C., Roucaché J., 1972. Analyse quantitative par CPG capillaire des n-alcane de C₁₂ à C₂₃ dans les hydrocarbures saturés d'un pétrole brut ou d'un extrait de roche, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, **27**, 3, 469-481.
- Farrington J. W., Quinn J. G., 1973. Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay. I. Survey of hydrocarbons in sediments and clams (*Mercenaria mercenaria*), *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, **1**, 71-79.
- Farrington J. W., Tripp B. W., 1977. Hydrocarbons in Western North Atlantic surface sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1627-1641.
- Gearing P., Gearing J. N., Lytle T. F., Lytle J. S., 1976. Hydrocarbons in 60 north-east Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1005-1017.
- Giger W., Reinhard M., Schaffner C., Stumm W., 1974. Petroleum derived and indigenous hydrocarbons in recent sediments of lake Zug, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 5, 454-455.
- Hinschberger F., 1970. *L'Iroise et les abords d'Ouessant et de Sein. Étude de morphologie et de sédimentologie sous-marine*, Association des Publications de la Faculté des Lettres et Sciences Humaines. Univ. Caen, 1971, 309 p.
- Huc A. Y., Roucaché J., Bernon M., Caillet G., Da Silva M., 1976. Application de la chromatographie sur couche mince à l'étude quantitative et qualitative des extraits de roches et des huiles, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, **31**, 1, 67-98.
- Institut Français du Pétrole (IFP), 1977. *Opération BOHLEN*, 31 octobre 1976-28 août 1977, ACE/COMEX/IFP, n° projet IFP G 44/77005, 39 p.
- Mackie P. R., Whittle K. J., Hardy R., 1974. Hydrocarbons in the marine environment. I. n-alkanes in the Firth of Clyde, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, **2**, 359-374.
- Marchand M., 1978. *Recherche de pollution pétrolière dans les sédiments de la mer d'Iroise et de la baie d'Audierne, 9 mois après le naufrage du Böhlen*, Rapp. Interne, Centre Océanologique de Bretagne, CNEXO, Brest, 119 p.
- Meinschein W. G., 1969. Hydrocarbons-saturated, unsaturated and aromatic, in: *Organic geochemistry: methods and results*, edited by G. Eglinton and M. T. J. Murphy, Springer-Verlag, New York, 330-356.
- Nissenbaum A., Baedecker M. J., Kaplan J. R., 1972. Organic geochemistry of Dead Sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 709-727.
- Peake E., Baker B. L., Hodgson G. W., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada. II. The contribution of amino acids, hydrocarbons and chlorins to the Beaufort Sea by the Mackenzie River system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 867-883.
- Pelet R., Debyser Y., 1977. Organic geochemistry of Black Sea cores, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1575-1586.
- Philippi G. T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1021-1049.
- Saint Requier A., 1970. *La baie d'Audierne. Étude de la morphologie et de sédimentologie sous-marines. Thèse 3^e cycle. Inst. Géographie, Fac. Lettres et Sciences Humaines, Univ. Paris*, 223 p.
- Service Hydrographique de la Marine, 1968. Courants de marée dans la Manche et sur les côtes françaises de l'Atlantique, *Publ. Serv. Hydrol. Mar. Paris*, **550**, 183-223.
- Telkova M. S., Rodionova K. F., Shlyakhov A. F., Dyuzhikova T. N., 1976. Normal and isoprene hydrocarbons in the modern oceanic and marine sediments. *Geokhimiya*, **7**, 1084-1091, traduit dans *Geochem. Int.*, **13**, 4, 84-90.
- 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 3^e cycle, Univ. Paris VI*, 112 p.
- Tissier M., Oudin J. L., 1973. Characteristics of naturally occurring and pollutant hydrocarbons in marine sediments, in: *Proceedings of 1973 joint conference on prevention and control of oil spills*, Am. Pet. Inst., Washington D.C., 205-214.
- Tissier M., Oudin J. L., 1974. Influence de la pollution pétrolière sur la répartition des hydrocarbures de vases marines, in: *Advances in organic chemistry*, Proceedings 6th International Meeting, 1973, edited by B. Tissot and F. Biener, Edition Technip, Paris, 1029-1041.
- Tissot B., Pelet R., Roucaché J., Combaz A., 1975. Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques in: *Advances in organic geochemistry*, Congrès de Géochimie de Madrid, 1975, edited by R. Campos and J. Goni, Enadimsa, Madrid.
- Van Vleet E. S., Quinn J. G., 1977. Input and fate of petroleum hydrocarbons entering the Providence River and upper Narragansett Bay from wastewater effluents, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 12, 1086-1092.
- Wakeman S. G., 1976. A comparative survey of petroleum hydrocarbons in lake sediments, *Mar. Pollut. Bull.*, **11**, 206-210.
- Welte D. H., Ehardt G., 1968. Distribution of long chain n-paraffins and n-fatty acids in sediments from the Persian Gulf, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 465-466.

