

p 502/1

Découvrez plus de documents
accessibles gratuitement dans [Archimer](#)

11 AOÛT 1982



oee'

DU FRÊT

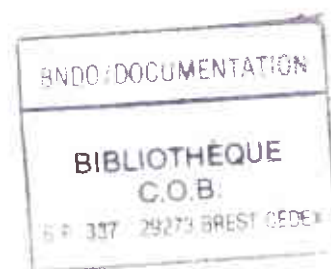
Publications du

CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCÉANS



Rapports scientifiques et techniques n° 52 - 1983

LE TANIO



**SUIVI CHIMIQUE DE
LA POLLUTION PÉTROLIÈRE
DANS L'EAU ET LES SÉDIMENTS**
mars 1980 - août 1981

Guy BODENNEC - Patricia PIGNET - Jean-Claude CAPRAIS

**PUBLICATIONS DU
CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCÉANS
(C N E X O)**

Rapports Scientifiques et Techniques du CNEXO n° 52

TRAVAIL DU PRÊT

LE TANIO

**SUIVI CHIMIQUE DE LA POLLUTION PÉTROLIÈRE
DANS L'EAU ET LES SÉDIMENTS
de mars 1980 à août 1981**

par
Guy BODENNEC
Patricia PIGNET et Jean-Claude CAPRAIS

LE MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT

a soutenu financièrement cette étude menée dans le cadre de travaux coordonnés par le CNEXO sur l'impact écologique du naufrage du TANIO sur la faune et la flore marine.

Couverture : LA GRÈVE BLANCHE A TRÉGASTEL - Le 11 mars 1980

L'effet de tombolo a provoqué l'accumulation du pétrole autour d'un promontoire rocheux (cliché S. Berné)

CNEXO

BNDO - DOCUMENTATION

B.P. 337 - 29273 BREST Cedex

Tél. (98) 45.80.55 - Télex Oceanex 940.627 F

ISSN - 0339-2899

© Centre National pour l'Exploitation des Océans, 1983

Moins de deux ans après l'échouement de l'AMOCO CADIZ, en 1978, au large de *PORTSALL (Finistère)*, la côte nord de la Bretagne a été de nouveau gravement touchée par la pollution pétrolière lors du naufrage en Manche occidentale du pétrolier malgache TANIO, le 7 mars 1980. Au cours de l'accident, environ 10 000 tonnes de fuel se sont déversées en mer, entraînant la contamination du littoral breton sur près de 200 km, entre *GUISSENY* et la baie de *SAINT-BRIEUC* (fig. 1). Les secteurs touchés correspondaient sensiblement à la zone polluée en 1978. La superposition en certains sites de deux pollutions successives a accentué les dommages écologiques subis par la faune et la flore marines et a entraîné, pour l'analyse des difficultés supplémentaires pour identifier l'origine de la contamination pétrolière présente dans les sédiments marins.

Ce document rassemble les résultats acquis par l'équipe "Chimie-Pollution Organique" du centre océanologique de Bretagne (C.N.E.X.O.) au cours des campagnes effectuées, en mer de mars à juin 1980, pour suivre la cinétique de décontamination de l'eau et, sur le terrain, de mars 1980 à août 1981, pour connaître l'évolution des hydrocarbures piégés dans les sédiments en zone intertidale.

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec des géologues et biologistes du Centre océanologique de Bretagne et de l'Université de Bretagne occidentale.

Nous remercions en particulier S. Berné et L. D'Ozouville (C.O.B.) pour le suivi cartographique et sédimentologique, J.F. Samain (C.O.B.) et L. Cabioch (station biologique de Roscoff) pour l'organisation des campagnes à bord des N/O *THALIA*, *CRYOS* et *PLUTEUS*, Melles M. Aelion et E. Le Moal du laboratoire d'océanographie biologique, dirigé par M. Glemarec pour la collecte et les analyses granulométriques des sédiments intertidaux prélevés à *TREGASTEL*.

Nous avons largement bénéficié au cours de cette étude des conseils de M. Marchand (C.O.B.) qui nous a fait profiter de l'expérience acquise lors des accidents du *BOHLEN* et de l'AMOCO CADIZ.

- RESUME -

Environ 200 km du littoral breton ont été pollués à la suite du naufrage du pétrolier TANIO, le 7 mars 1980. Un programme de suivi chimique a été entrepris pour étudier la pollution de l'eau (trois mois) et des sédiments intertidaux (seize mois). Par rapport à l'AMOCO CADIZ, la contamination de l'eau et des fonds a été limitée, en raison de la viscosité élevée du polluant et de l'importance moindre du déversement.

Comme lors des précédents accidents pétroliers, les conditions physiques (vents et marées) ainsi que la géomorphologie du littoral ont étroitement contrôlé la distribution de la pollution côtière. Des sédiments superficiels collectés dans différents environnements côtiers ont été analysés par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire pour déterminer la distribution des hydrocarbures aliphatiques contenus dans les résidus pétroliers. En général, un fuel type Bunker C reste longtemps dans les sédiments et se dégrade plus lentement qu'un pétrole brut léger.

La biodégradation semble être le principal processus d'altération du pétrole seulement dans les sédiments de surface. Les n-alcane sont encore bien représentés sur les chromatogrammes des échantillons collectés dans les couches interstratifiées, seize mois après le naufrage.

- ABSTRACT -

Oil spilled from the TANIO wreck, on march 7, 1980 was eventually distributed along 200 km length of shoreline along the North Brittany coast. A chemical follow-up program was carried out to study pollution in seawater (3 months) and in the intertidal sediment (16 months). In comparison with the results from AMOCO CADIZ spill, oil contamination in seawater and in the channel sediment was limited on account of the high viscosity of the pollutant and the minor importance of the discharge.

As for the previous tanker accidents, dynamic processes (wind and tides) and coastal geomorphology have controlled pollution of the coastline. Surface sediment samples from a variety of coastal environment have been analyzed by glass capillary gas chromatography to determine the detailed aliphatic hydrocarbon composition of the residual oil. As a general rule, a Bunker C oil is long lived in the sediments and weathered slower than a light crude oil.

Microbial degradation appeared to be a major weathering process for oil only in surface sediments ; normal alkanes were yet present in burial sediments collected 16 months after the spill.

TABLE DES MATIERES

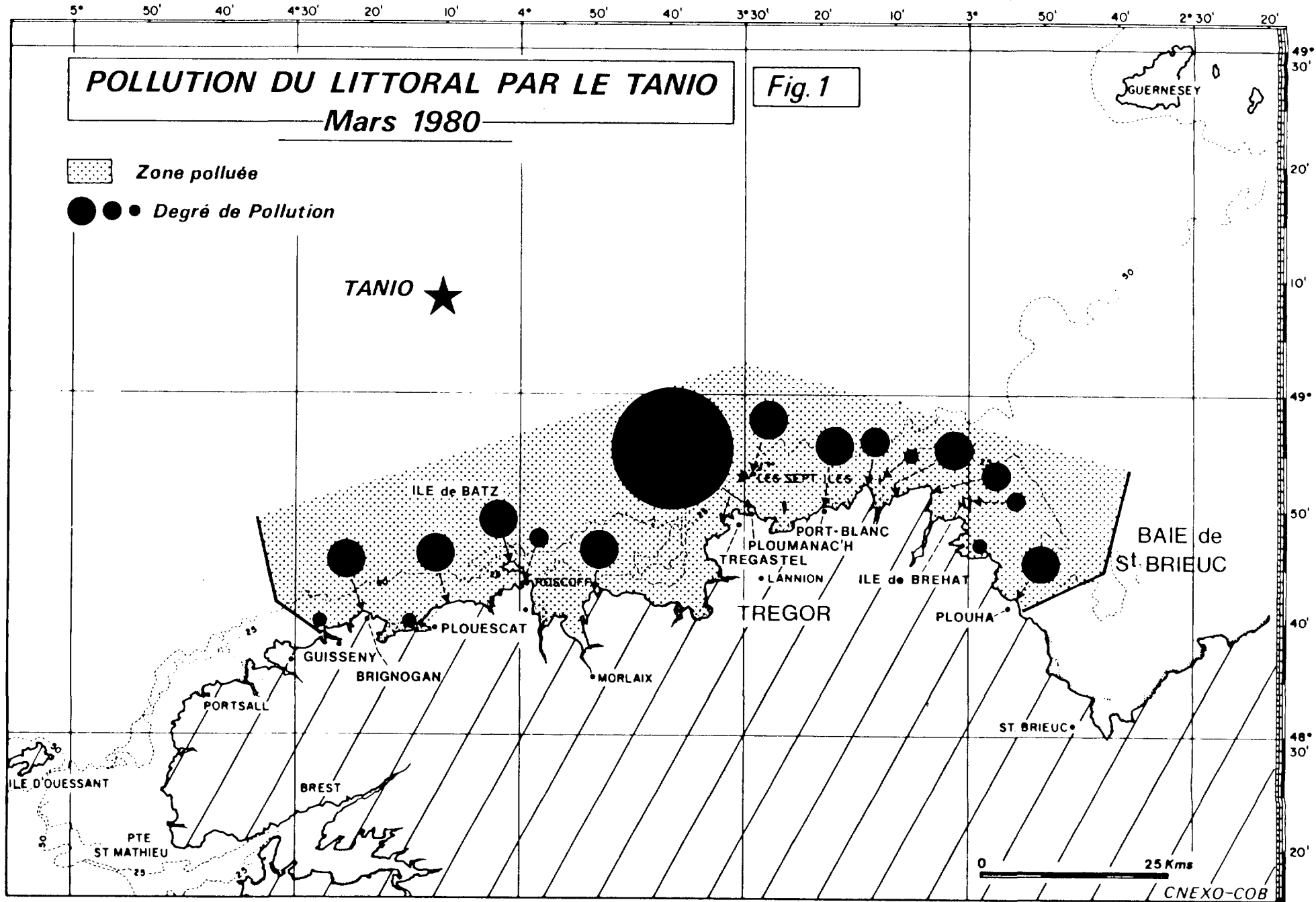
INTRODUCTION	7
. LES ZONES CONTAMINEES	9
. LES ETUDES CHIMIQUES APRES L'ACCIDENT	11
I. NIVEAUX DES CONCENTRATIONS EN HYDROCARBURES OBSERVEES DANS L'EAU DE MER	15
I.1 EXTENSION DE LA POLLUTION	17
I.2 EVOLUTION DES TENEURS EN HYDROCARBURES DANS L'EAU entre MARS et JUIN 1980	23
I.3 DIFFUSION DES HYDROCARBURES DANS LA COLONNE D'EAU	27
II. DEGRE DE CONTAMINATION DE LA PHASE SEDIMENTAIRE EN ZONE SUBTIDALE	29
II.1 METHODES ANALYTIQUES	29
II.2 RESULTATS et DISCUSSION	33
II.3 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES HYDROCARBURES SATURES	39
II.4 EVOLUTION DES TENEURS EN HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS PRELEVES EN ZONE INFRA-LITTORALE à <i>TREGASTEL</i>	45
III. IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS PROCESSUS RESPONSABLES DE L'EVOLUTION DU PETROLE DEVERSE PAR LE TANIO	53
III.1 NATURE ET IDENTIFICATION DU PETROLE TRANSPORTE PAR LE TANIO	53
III.2 LES DIFFERENTES PHASES DANS L'EVOLUTION D'UN PETROLE EN MER	65
III.3 CINETIQUE DE DEGRADATION DU FUEL "TANIO" DANS LES SEDIMENTS INTERTIDIAUX	77
III.4 EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES RESIDUS PETROLIERS PRELEVES SUR LE LITTORAL	83
BIBLIOGRAPHIE	99

- I N T R O D U C T I O N -

Le 7 mars 1980, le TANIO pétrolier de 28 600 tonnes s'est brisé en deux sous la violence d'une forte tempête, alors qu'il naviguait en Manche à environ 60 km au nord de l'île de BATZ (*Nord-Finistère*). Le navire transportait 26 200 tonnes de fuel semi-lourd type Bunker C. La partie arrière avec 7 500 tonnes de pétrole a pu être remorquée jusqu'au HAVRE tandis que l'avant, contenant plus de 9 000 tonnes, sombrait, dix heures après l'accident à la position 49°09'N - 4°13'W.

Les opérations de récupération du contenu de l'épave gisant par 87 m de fond furent confiées à la COMEX. Cette compagnie maritime s'était distinguée en 1977 dans le pompage, à 103 m de profondeur, des 3 000 tonnes de pétrole lourd du pétrolier BOHLEN, coulé au large de l'île de SEIN (*Finistère*).

Malheureusement ici l'intervention sur l'épave s'est révélée plus difficile en raison d'une longue période de tempête et de difficultés techniques liées en particulier à l'importance des marées et des courants de fond. Après examen de l'épave et le colmatage des brèches, il a fallu percer chacune des dix cuves et réchauffer le contenu avant de l'extraire par les moyens techniques utilisés dans les exploitations pétrolières. Environ 5 100 tonnes de fuel ont pu être ainsi récupérés après quinze mois de travaux. Malgré le coût de l'opération, évaluée à 250 millions de francs, sa réussite mettait fin à dix-huit mois de craintes d'un nouveau déversement pétrolier provoqué par la rupture des cuves.



LES ZONES CONTAMINEES

Dans les heures qui suivirent le naufrage le contenu de trois tranches de citernes, soit environ 10 000 tonnes, se déversa en mer. Le mauvais temps et la viscosité élevée du polluant a limité l'emploi par la Marine Nationale des techniques habituelles de traitement en mer des nappes d'hydrocarbures. Comme lors des précédents accidents pétroliers, l'extension de la pollution a été contrôlée principalement par la direction et l'intensité des vents. Poussés par des vents de secteur nord-ouest soufflant en moyenne à 70 km/h, les premières nappes ont atteint le littoral à TREGASTEL (Côtes-du-Nord) dans la matinée du 9 mars 1980. Berné (1980) a estimé à 1,3 km/h la vitesse moyenne de progression des nappes, ce qui correspond à 2 % de celle du vent, valeur habituellement utilisée dans la modélisation du déplacement en mer des nappes d'hydrocarbures. Entre le 9 et le 15 mars 1980, sous l'action conjointe de vents d'ouest et de courants de marée, généralement dirigés parallèlement à la côte, on observe une large dérive des nappes vers l'Est, avec la contamination des sites de PORT-BLANC (11 mars) et de PLOUHA (13 mars) dans la baie de SAINT-BRIEUC. 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 secteurs côtiers orientés à l'Est jusqu'au littoral du Nord-Finistère en touchant successivement ROSCOFF (20 mars), PLOUESCAT et BRIGNOGAN (21 mars) et GUISSENY (22 mars). Cette date correspond à la fin de la phase d'extension de la pollution qui se trouve ainsi limitée sur le littoral par GUISSENY à l'Ouest et à l'Est par PLOUHA (fig. 1). D'après Berné (1980); environ 195 km de côtes, 65 dans le Finistère et 130 km dans les Côtes-du-Nord, ont été touchées à des degrés divers pendant les quinze jours d'extension de la pollution sur le littoral. La zone la plus atteinte a correspondu à 45 km de côte répartis principalement dans les secteurs de TREGASTEL et PLOUMANAC'H caractérisés par une succession de promontoires de granite rose et de rias d'une variété morphologique exceptionnelle. La variété des paysages et la richesse écologique de cette région ont favorisé de nombreuses activités économiques orientées vers la mer : tourisme, pêche côtière, ostréiculture, aquaculture. Ainsi, l'impact écologique de la pollution pétrolière

s'est fortement répercuté au niveau social et économique de la région pendant de nombreux mois.

Comme pour l'AMOCO CADIZ, l'accident du TANIO s'est produit pendant la période des grandes marées d'équinoxe correspondant au début de l'engraissement des plages après les tempêtes hivernales. Cette situation a entraîné, en particulier le 18 mars (coefficient de marée 118), la contamination des parties hautes des estrans rarement atteintes par la marée et la pénétration du pétrole dans les sédiments par des phénomènes de percolation et d'interstratification. Toutefois, on n'a pas observé cette fois-ci une contamination importante des sites côtiers les plus abrités du littoral, tels que les *Abers*, les *baies de MORLAIX et de SAINT-BRIEUC*, les *estuaires du TRIEUX et du JAUDY* et les *marais maritimes de l'ILE GRANDE et de GOULVEN*.

A partir du 23 mars, le passage des vents au secteur SW arrête la progression des nappes dans le Finistère mais provoque la contamination de zones jusque-là épargnées. En particulier, on observe régulièrement l'échouage de petites nappes composées de pétrole fortement émulsionné et d'algues mazoutées qui peuvent résulter, soit de la remobilisation au gré des vents et des marées des dépôts initiaux et de leur transfert vers d'autres sites, soit de fuites provenant de l'épave (pertes estimées à 1,5 T/j par l'engin submersible "British Voyager" ou de déballastages sauvages de pétroliers en mer. Cette dernière possibilité serait vraisemblablement à l'origine des dépôts mazoutés recouvrant les plages de *TREGASTEL*, le 8 octobre 1980, soit huit mois après l'accident.

Au cours du déplacement des nappes, sont intervenus également les différents processus d'évolution du pétrole en mer avec la disparition des fractions légères par évaporation et dissolution, la formation d'émulsions, la sédimentation des fractions lourdes et la dégradation photochimique et microbienne. Par rapport au type de pétrole brut léger déversé par l'AMOCO CADIZ, en 1978, les phénomènes d'évaporation et de dégradation du fuel TANIO ont été peu importants, aussi la majeure partie du déversement s'est retrouvé sur le littoral en couches épaisses d'un produit visqueux faiblement dégradé.

D'importants moyens humains et mécaniques ont été immédiatement affectés au nettoyage du littoral et ont contribué à rendre au paysage côtier une apparence de propreté avant le début des vacances estivales. La pollution résiduelle s'est maintenue principalement dans les parties supérieures des estrans, dans les anfractuosités des rochers et dans les secteurs abrités de *PLOUMANAC'H* et *TREGASTEL*, peu soumis à l'action auto-épuratrice du milieu naturel. Aussi ces sites ont été choisis pour effectuer un suivi à long terme de la décontamination des sédiments pollués par le pétrole du *TANIO*.

. LES ETUDES CHIMIQUES APRES L'ACCIDENT

Les observations effectuées sur le littoral immédiatement après l'arrivée des nappes à la côte ont été complétées par un suivi chimique destiné à :

- évaluer l'étendue et l'importance de la contamination pétrolière dans l'eau de mer et les sédiments marins ;
- étudier l'évolution de la composition chimique des résidus pétroliers piégés dans les sédiments superficiels et dans les couches interstratifiées en fonction du site géographique et de la nature du substrat.

Les résultats de ces études correspondent à l'exploitation des données obtenues à partir de quatre campagnes en Manche occidentale, dans les zones comprise entre les *Abers* et la *baie de SAINT-BRIEUC*, réalisées entre mars et juin 1980, à bord des navires *THALIA* et *CRYOS* :

- une campagne de prélèvement de sédiments subtidiaux dans la zone cotière de la *baie de LANNION*, des *SEPT ILES* et des *TRIAGOZ*, organisée par la station biologique de *ROSCOFF*.
- six sorties de terrain effectuées principalement dans la région du *TREGOR*.
- une campagne de prélèvement d'eau et de sédiment, à proximité de la zone du naufrage du *TANIO*

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	

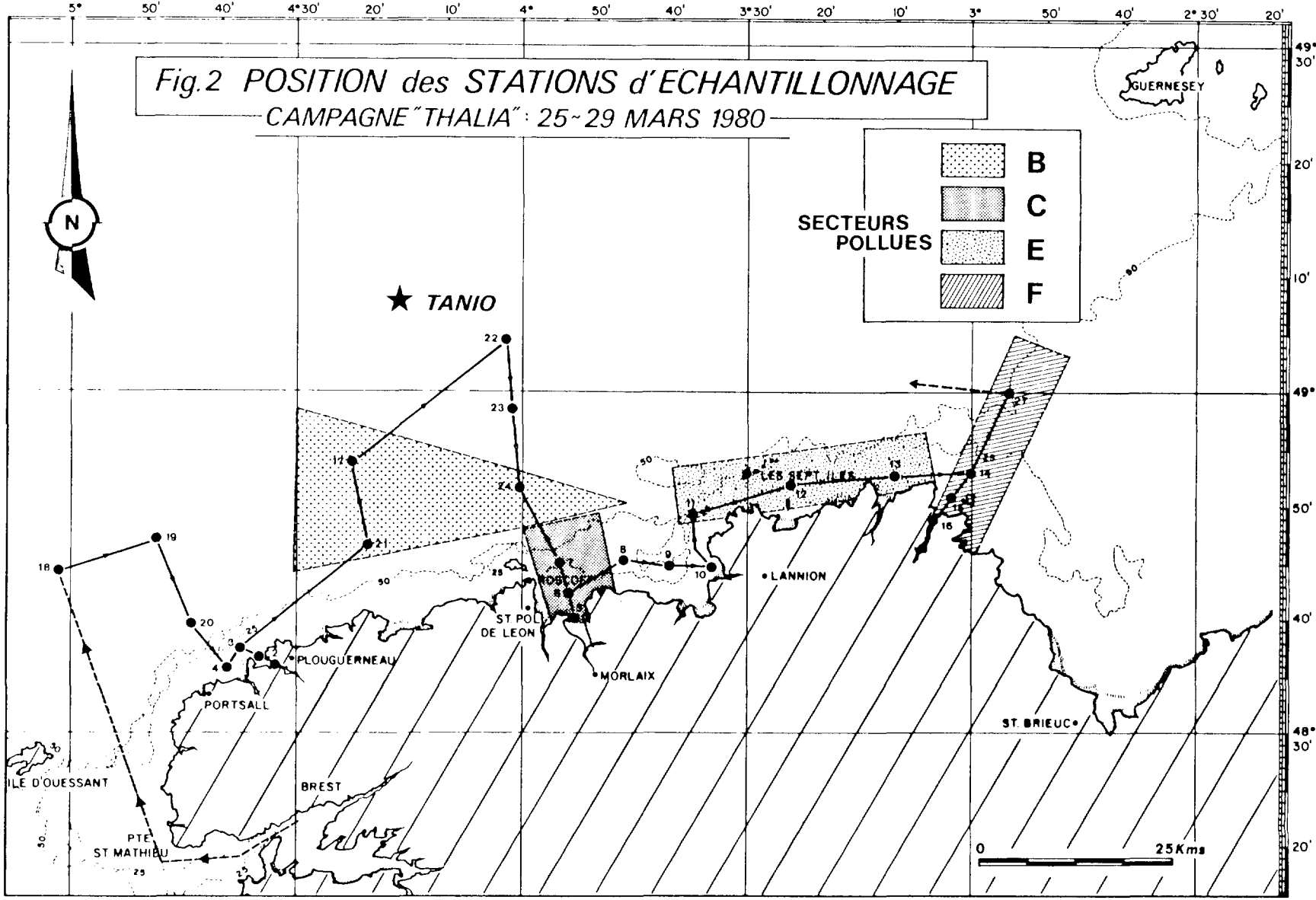
Les caractéristiques de ces différentes campagnes d'échantillonnages sont indiquées dans le tableau 1.

Les résultats de ces campagnes sont actuellement complétés par l'analyse chimique des échantillons de sédiments intertidaux prélevés semestriellement sur quatre plages de TREGASTEL par l'équipe du Pr. Glemarec de l'Université de Bretagne occidentale.

Les points suivants seront successivement analysés :

- I. NIVEAUX DES CONCENTRATIONS EN HYDROCARBURES OBSERVES DANS L'EAU DE MER.
- II. DEGRE DE CONTAMINATION DE LA PHASE SEDIMENTAIRE DANS LES ZONES ATTEINTES PAR LA DERIVE DES NAPPES DE PETROLE.
- III. IDENTIFICATION CHIMIQUE DU POLLUANT ET EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES ALCANES CONTENUS DANS LES ECHANTILLONS REQUEILLIS EN ZONE INTERTIDALE.

Fig.2 POSITION des STATIONS d'ECHANTILLONNAGE
 CAMPAGNE "THALIA" : 25~29 MARS 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 du 25 au 29 mars, 20 jours après le naufrage ;
- CRYOS du 3 au 4 avril et du 8 au 12 avril ;
- THALIA 2 du 7 au 11 mai ;
- THALIA 3 du 19 au 22 juin.

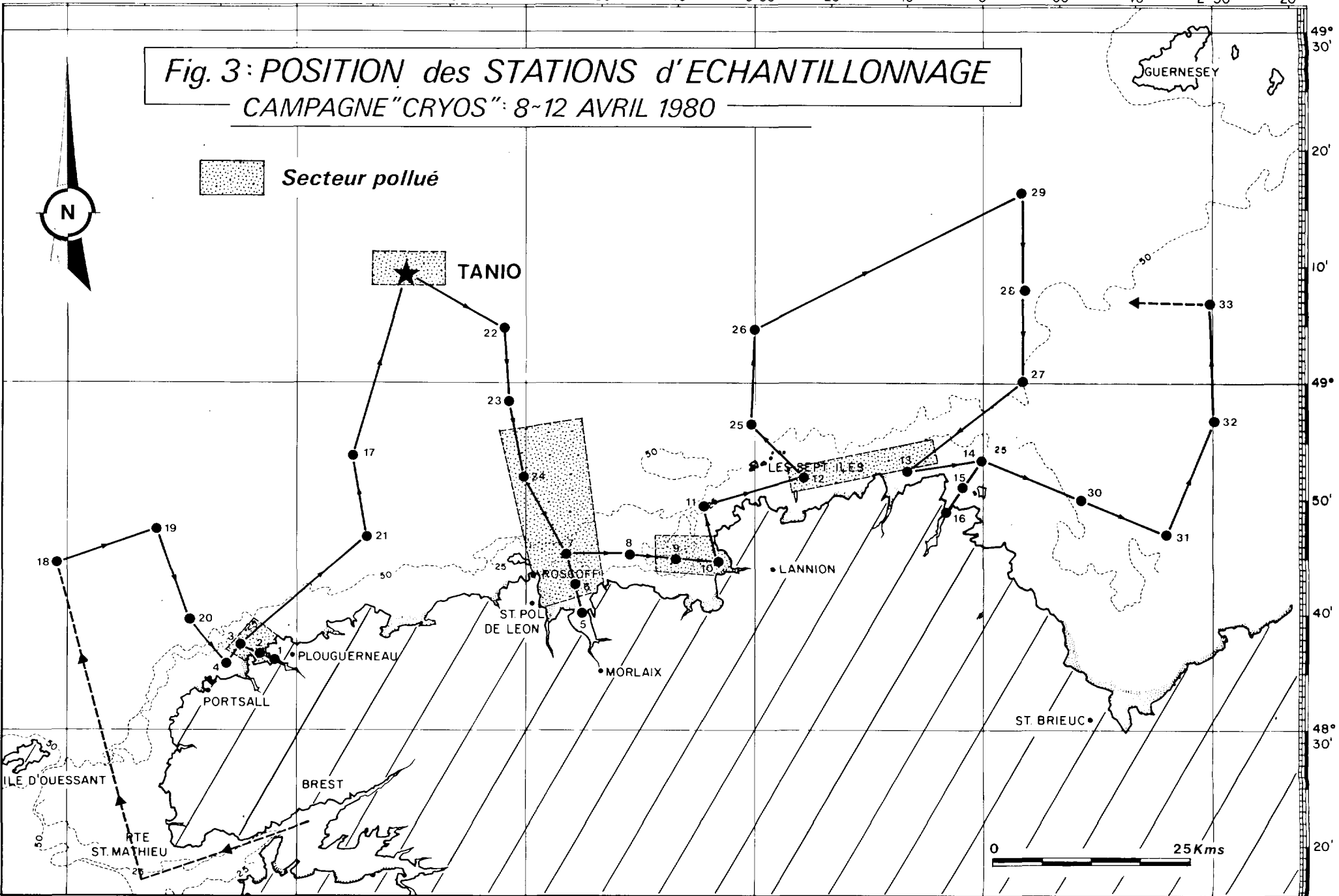
Ces campagnes ont permis d'effectuer, avec plus de 25 stations de prélèvement, une couverture de la Manche occidentale comprise entre *Ouessant* et la baie de *Saint-Brieuc* et limitée au Nord par le parallèle 49°16'N. La position des stations d'échantillonnage est indiquée sur les figures 2 et 3. Au 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 ont été analysés directement à bord du navire.

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'onde 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 vingt fois plus sensible que la spectrophotométrie 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

5° 50' 40' 4°30' 20' 10' 4° 50' 40' 3°30' 20' 10' 3° 50' 40' 2°30' 20'

Fig. 3: POSITION des STATIONS d'ECHANTILLONNAGE
CAMPAGNE "CRYOS": 8-12 AVRIL 1980

 **Secteur pollué**



49° 30'
20'
10'
49°
50'
40'
48° 30'
20'

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.

L'analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau est réalisée directement à bord du navire 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 de la THALIA et du 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 par 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 $\mu\text{g/l}$) ont été relevées en mer d'IROISE (station 18, 19, 3) 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 $\mu\text{g/l}$

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		

Tableau 2 (suite)

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	10,64	0,9	1,2
		10		2,8			0,6	
		76		9,71			2	
	17	1	9,62	4,9	3,4	11,53	2,3	1,6
10		2,5	1,8					
85		10,75	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	23	8,72	1,4	2	10,53	2,3	7,2
		18	9,16	2,8			6,9	
	6	1	9,74	1,2	1,6	10,03	7,6	2,3
		10	9,59	2,3			3,5	
	7	10	1,3	9,33	1,3	9,99	1,1	2,3
		32	9,33					
	24	1	9,63	3,1	3,6	9,98	3,3	3,3
		10		4,5				
		80		3,3				
	23	1	9,63	1,6	1,2	12,26	0,9	1,4
10		1		1				
85		1		2,3				
22	1	9,64	3,3	2,1	12,26	1,2	1,1	
	10		1,6			0,9		
	90		1,4					

Tableau 2 (suite)

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 Trioux	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		

Tableau 2 (suite)

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					
		38		3,1					
	27	1		6,3	4,6	8,86	0,6	0,8	
		43		2,9					
	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		

correspond à un degré de pollution significatif de l'eau par les hydrocarbures d'origine pétrolière. Cependant, comme le souligne Marchand (1981), cette limite doit être adoptée avec une certaine prudence, compte tenu de la variété des standards qui peuvent être utilisés par les différents laboratoires d'analyse pour calibrer le spectrofluorimètre.

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
- 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
- au large 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**. 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 du *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 se limitent (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)
- à la zone du naufrage du *TANIO*.

* définis par les lettres B, C, E, F, dans la figure. 2.

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.

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, les stations de prélèvement ont été regroupées en secteurs notés de A à G (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'échouement de l'AMOCO CADIZ. Elles permettent les constatations suivantes :

I.2.a - A la différence de ce qui s'est passé pour l'AMOCO CADIZ, les sites côtiers les plus abrités (*ABERS*, baies de *MORLAIX* et de *LANNION*, estuaire 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 moindre volume des rejets (TANIO : 10 000 tonnes, AMOCO : 223 000 tonnes), ont favorisé un retour rapide 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. Ainsi il n'a pas été détecté, comme dans la zone des *ABERS* lors de l'AMOCO CADIZ, de gradient de concentration en hydrocarbures de la côte vers le large, au

Tableau 3

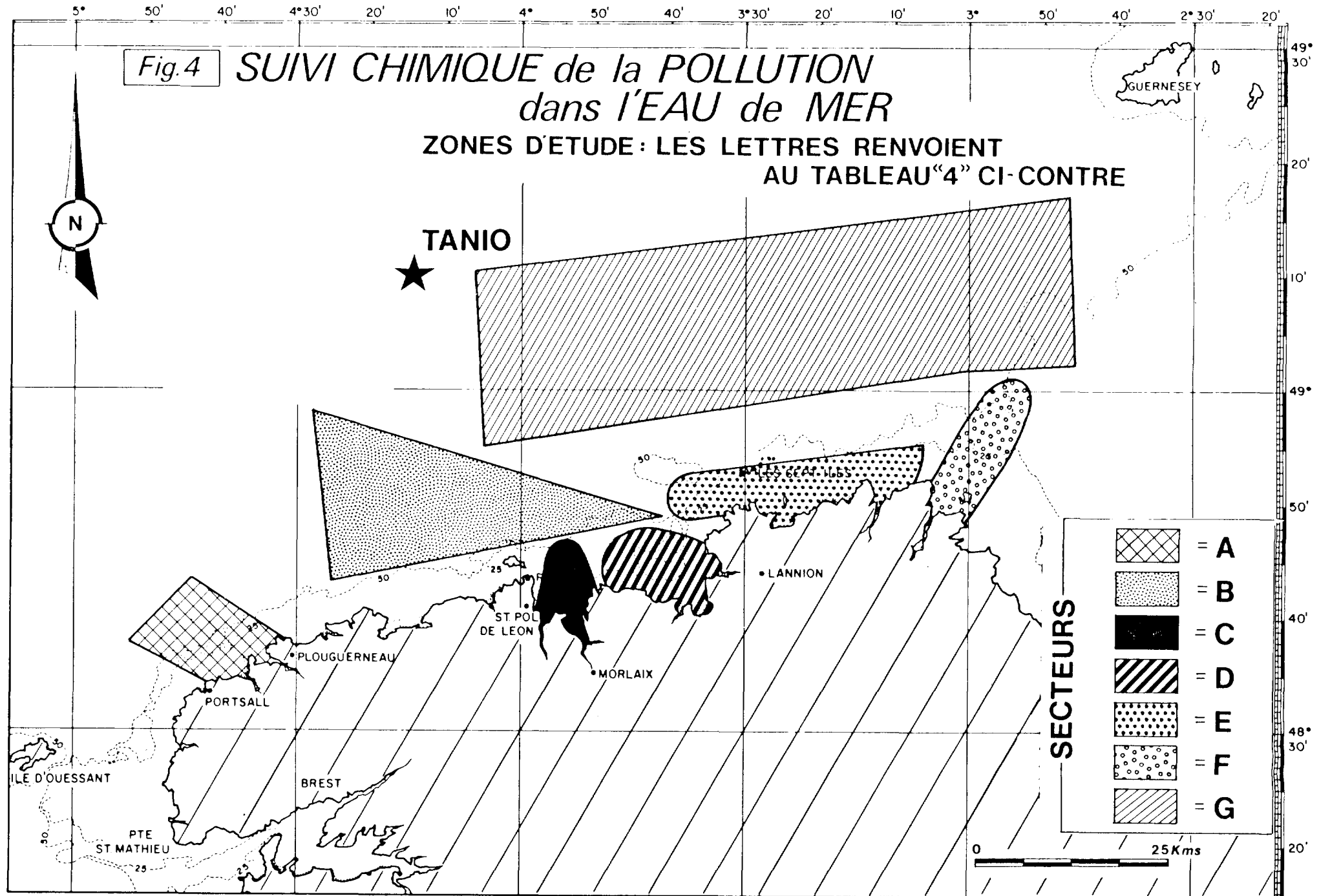
Comparaison des teneurs moyennes en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$) dans l'eau de mer de surface
après le naufrage des pétroliers TANIO et AMOCO CADIZ

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		

Fig.4

SUIVI CHIMIQUE de la POLLUTION dans l'EAU de MER

ZONES D'ETUDE : LES LETTRES RENVOIENT AU TABLEAU "4" CI-CONTRE



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 1990, un léger maximum dans ces sites abrités, il provient 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'échouement 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 celui 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'échouement de l'*AMOCO CADIZ*. Ces niveaux de pollution avaient entraîné un blocage de la production pélagique (Samain et coll. 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 coll. 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).

I.3 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, en plus de 20 stations, au cours des différentes campagnes du THALIA et du 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. Une certaine homogénéité dans les niveaux de contamination de la colonne d'eau, en particulier aux stations face au *chenal du TRIEUX* (secteur F) et au large des *SEPT-ILES* (secteur E) au cours de la campagne de la THALIA (25-29 mars) et à proximité de l'épave du TANIO (campagne du 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 ; elles témoignent de l'existence de fuites de pétrole à partir de l'épave. Celles-ci 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 + dans le tableau 4). Les variations assez faibles, observées trois semaines à un mois après l'accident, mettent en relief une contamination plutôt homogène de toute la masse d'eau jusqu'à 80 m dans les secteurs les plus contaminés (*SEPT-ILES*). Ce fait noté lors de l'échouement 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 (µg/l) entre la surface et le fond			
			25-29 mars		8-12 avril	
			Résultats	Moyenne ± écart type	Résultats	Moyenne ± écart type
Epave 0,5 mille W 0,5 mille E 1 mille S.E.		80			- 2	1,05±0,7
		80			- 0,9	
		80			- 0,3	
		80			- 1,0	
Baie de Morlaix	5	23	+ 3,3	1,48±1,08	- 1,0	1,03±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±0,32		0,96±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 ±1,4	- 0,3	0,4 ±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

II. 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 à proximité de l'épave du TANIO à bord du N/O CRYOS.

Au cours de ces campagnes, 50 échantillons de sédiments ont été prélevés par benne type Shipeck. Ce 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 des animaux marins (vers, étoiles de mer, ...). L'échantillon est conservé congelé en attendant son analyse chimique ultérieure au laboratoire.

II.1 METHODES ANALYTIQUES

II.1.a - Description sédimentologique

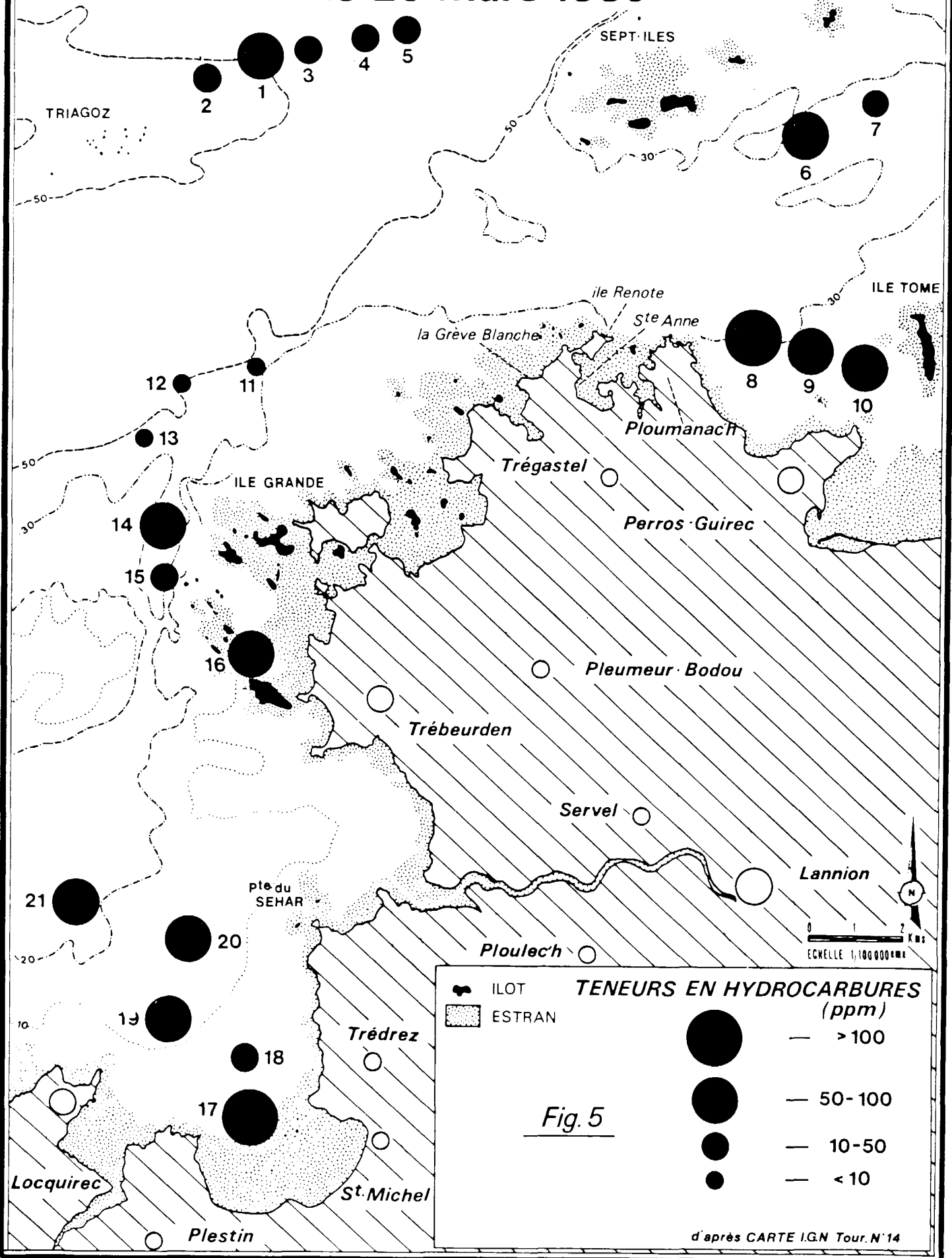
Les analyses granulométriques ont été réalisées sur un vibrotamiseur en utilisant des tamis de 63 μ à 4 mm.

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.

NIVEAU de POLLUTION des Fonds marins

25-26 Mars 1980



II.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 déjà utilisé lors de l'échouement de l'AMOCO CADIZ (Marchand 1980). 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 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 florisol 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 distinguer la part directe due à une pollution pétrolière de l'apport naturel d'une autre source organique : bactéries, algues, végétaux supérieurs... Les n-alcanes sont les hydrocarbures les plus simples à analyser et à identifier ; 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 5840 A équipé d'une colonne capillaire Wcot (25 m, ϕ_1 : 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 C_{10} à C_{28} et plus.

Tableau 5

Description et analyse des sédiments prélevés en Manche Occidentale
(25 - 26 mars 1980)

Localisation	Station	Position		Profondeur (m)	Nature du sédiment	Teneur en matière organique (extrait brut)		Teneur en hydrocarbures ppm/poids sec (extrait purifié)
		Lat. (N)	Long. (W)			Résultats ppm/poids sec	Valeur moyenne ± écart type	
Triagoz	1	48.53.49	3.36.01	55	S.G.C	120	48±40	41
	2	48.54.00	3.36.40	51	S.G.C	45		25
	3	48.53.43	3.35.51	64	S.G.C	18		4
	4	48.52.42	3.35.67	68	S.G.C	14		3
	5	48.54.08	3.33.55	68	S.G.C	43		16
Sept Iles	6	48.52.80	3.26.64	46	S.G.C	62	68±34	18
	7	48.53.21	3.25.63	43	S.G.C	34		9
	8	48.51.30	3.26.35	43	S.F	106		24
	9	48.50.23	3.26.26	30	S.F.v	103		25
	10	48.51.24	3.25.14	12	S.G.C	93		30
	T 12	48.52.0	3.24.0	25	S.G.C	64		
	T 14	48.53.10	3.00.0	42	S.G	16		5
Ile Grande	11	48.50.74	3.35.96	53	S.G.C	17	34±35	5
	12	48.50.12	3.37.71	52	S.G.C	7		
	13	48.49.12	3.38.10	49	S.G.C	13		
	14	48.47.93	3.37.71	47	S.F.v	98		30
	15	48.47.39	3.37.77	38	S.F.v	20		6
	16	48.46.68	3.35.95	11	S.F.v	53		
Baie de Lannion	17	48.41.17	3.35.45	6	S.F	200	127±48	
	18	48.42.31	3.35.53	12	S.F	50		18
	19	48.42.53	3.37.10	18	S.F	137		45
	20	48.43.52	3.37.05	24	S.F	117		
	21	48.44.03	3.38.88	28	S.F	139		
	T 10	48.44.80	3.34.50	13	S.F	118		31
Baie de Morlaix	T 5	48.39.00	3.53.00	23	S.F.C	27	53±37	
	T 6	48.42.30	3.53.50	16	S.F.C	80		20
Au large de Roscoff	T 22	49.04.30	4.03.24	92	S.G.C	52	35±16	18
	T 23	48.58.30	4.01.54	88	S.G.C	34		
	T 17	48.53.48	4.23.13	91	S.G.C	20		7

II.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.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 très abrité résulte 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 particulièrement dans cette zone côtière de convergence des courants marins.

Les autres zones infra-littorales montrent une pollution hétérogène des sédiments. 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 et au site géographique par les facteurs suivants :

- nature du sédiment : un sédiment vaseux absorbe 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 ; celle-ci sera d'autant mieux absorbée que les particules sont plus fines et de nature vaseuse.

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

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

- le caractère abrité ou battu du secteur : 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 et les caractéristiques physico-chimiques du pétrole (densité, viscosité, nature): le processus de sédimentation de la matière organique sera favorisé avec un pétrole riche en fractions lourdes.

II.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, ont été reportées dans le tableau 7, les valeurs moyennes observées sur un même site, vingt jours et un mois après l'accident du TANIO, avec celles mesurées un 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 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

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 / Carbone organique x 10 ⁴
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

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'accident 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).

II.2.c - Comparaison des degrés de pollution des sédiments marins après l'accident du TANIO avec les résultats des travaux antérieurs.

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 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 ± 11 % de CaCO₃.

Tableau 9

Teneur en hydrocarbures dans les sédiments marins superficiels

Site géographique	Nombre échantillon	Profondeur d'eau (m)	Teneur en hydrocarbures (‰) 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 Vleet, 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

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'absorption 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 ($\bar{m} : 22 \pm 12$ ppm) et apparaissent assez homogènes sur l'ensemble des échantillons étudiés, à l'exception de trois valeurs minimales (6 ± 1 ppm) pour les stations T_{14,15} 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} ($\bar{m} : 109 \pm 62$) 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} .

II.3 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES HYDROCARBURES SATURES

II.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 iso-prenoïdes) ou à chaîne fermée (cyclo-alcanes ou naphthènes).

- 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 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 les hétéroatomes de masse s'échelonnant entre 300 et 10 000.
- les composés polaires : lipides, acides gras...

Pour évaluer l'importance d'une contamination pétrolière, il est nécessaire de pouvoir distinguer l'origine (biogénique ou pétrogénique) des hydrocarbures extraits d'un sédiment. Cette étude a fait l'objet de plusieurs articles de synthèse (Tissier 1974, Farrington et Meyer 1975, Golberg 1976, Marchand et Roucache 1981). Ils dégagent des critères caractéristiques pour définir l'origine pétrogénique du biogénique des hydrocarbures contenus dans un sédiment récent. L'exposé des paramètres distinctifs sera limité 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 nC_{15} ou nC_{17} 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 dominant tous les autres.

Quelques alcanes isoprénoides 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'em-
preinte du polluant. Elle se traduira par une distribution régulière
des n-alcane des hydrocarbures légers aux hydrocarbures 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

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

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 al-
canes 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, telle la dégradation bactérienne et physicochimique, peu-
vent 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 mi-
crobienne.

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

II.3.b - Exposé et discussion des résultats chromatographiques

Les hydrocarbures saturés ont été analysés sur un chromatographe
Hewlet Packard modèle 5840 A équipé d'un injecteur splitless pour colonne
capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne analytique

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 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	

est en verre (25 m ϕ i 0,25 mm) imprégné de phase SE 30. La température du four est programmé de 50°C à 280°C à raison de 4°C/min. Les alcanes linéaires et isoprénoides 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 dans la zone côtière comprise entre la baie de LANNION et les SEPT-ILES, vingt jours après le naufrage. 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.

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. (Carbone 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'où émergent principalement les pics des alcanes d'origine naturelle C_{17} , C_{18} et C_{20} . Cette enveloppe est caracté-

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.

II.4 EVOLUTION DES TENEURS EN HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS PRELEVES EN ZONE INFRA-LITTORALE à TREGASTEL

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

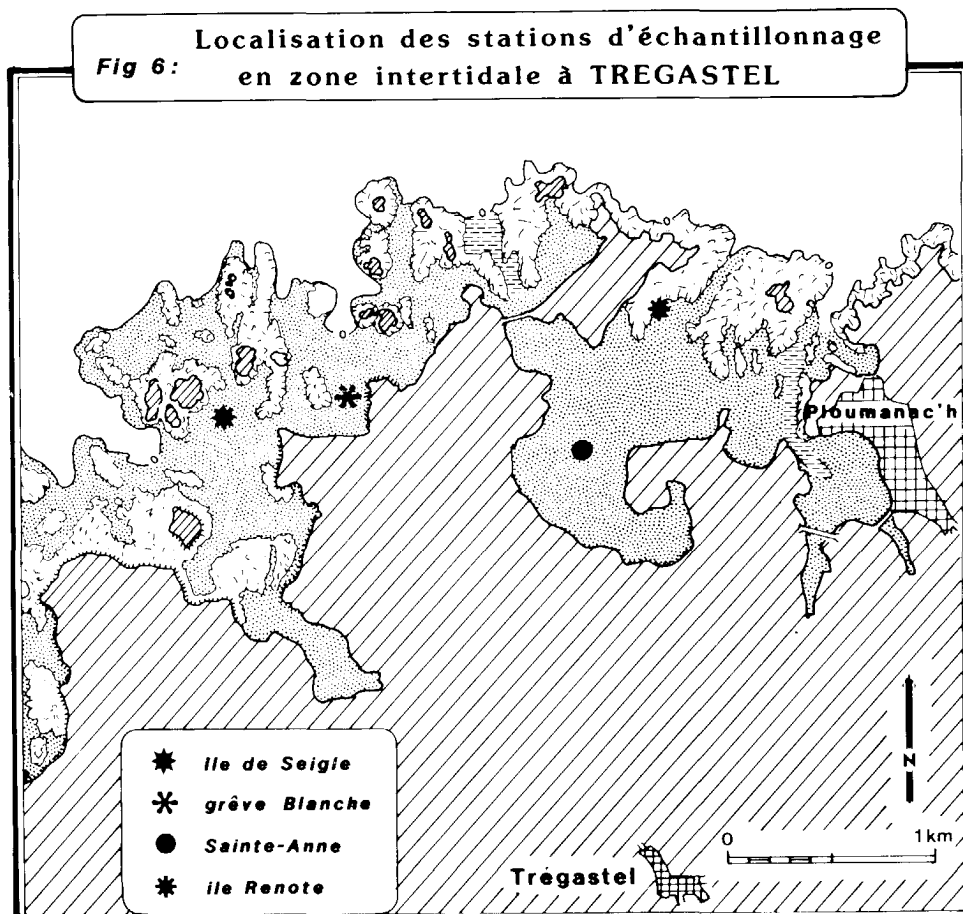


Tableau 11

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
Sept Iles	4	3							
	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
Ile Grande	10	30		nC ₁₈	4	1	0,92	TANIO	faible
	12	traces traces		nC ₂₀ , nC ₂₂ nC ₂₅		non dé- celables	0,27	non pollué	
	13								
Baie de Lannion	14	30	125	nC ₁₆ , nC ₁₈	1,5	3	2,1	TANIO	faible
	15	6	33	nC ₁₈	4,4	1,6	1,02	TANIO	traces
Baie de Lannion	18	18	106	nC ₁₈ , nC ₂₀	1,8	non dé- celables 0,9		TANIO AMDCO CADIZ	appréciable
	19	45	180	nC ₁₆ , nC ₁₇					

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	218	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		

Cette partie du littoral trégorrois a subi l'arrivée massive des nappes d'hydrocarbures dès les premiers jours. Les stations étudiées présentent des caractéristiques géomorphologiques et sédimentaires différentes qui définissent un caractère marin plus ou moins prononcé. 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 florisil pour connaître l'importance de la fraction d'hydrocarbures.

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

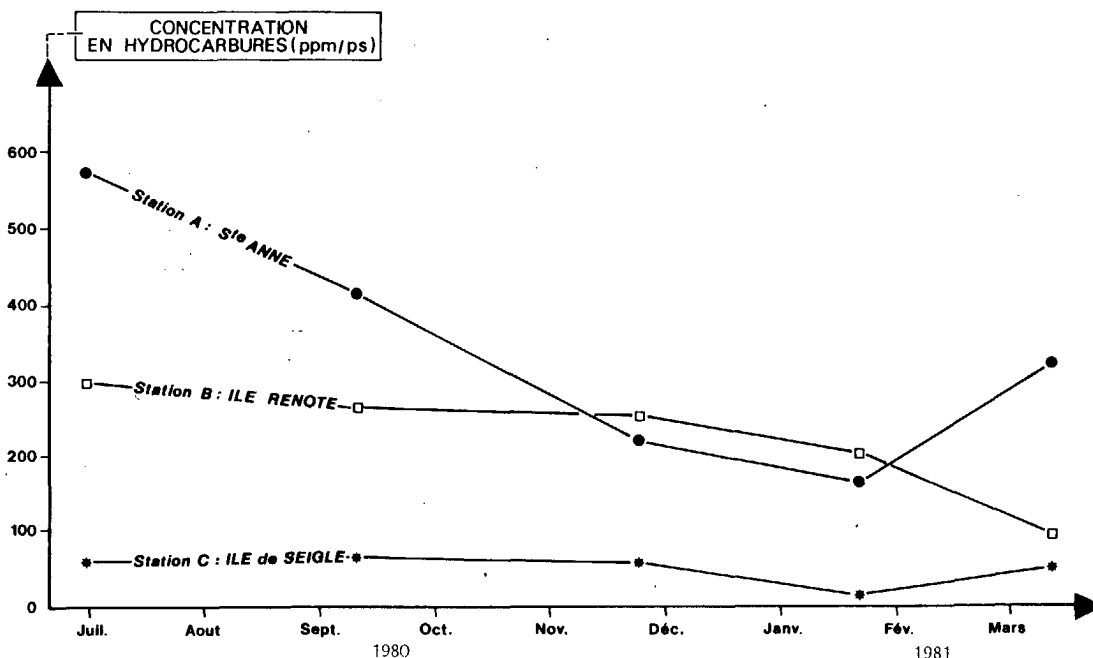


Fig.7 : Evolution des teneurs résiduelles en hydrocarbures dans les sédiments prélevés en zone intertidale à TREGASTEL.

II.4.a - Evolution temporelle de la contamination

Les sédiments prélevés en juillet, soit quatre 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'île 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 d'une remise en suspension de résidus pétroliers provenant des zones encore polluées, soit au déballastage en mer d'un pétrolier, soit des fuites de l'épave du TANIO.

Les stations d'échantillonnage de l'île 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'île 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'île 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. On estime que 430 tonnes de pétrole sont arrivées au rivage et que 43

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)

tonnes ont été piégées dans les sédiments en surface et à différentes profondeurs (Berné 1980). Les échantillons prélevés en septembre sont très contaminés. Les niveaux mesurés correspondent sensiblement à dix fois les valeurs trouvées à l'île de SEIGLE. Le processus de décontamination évolue lentement de sorte que ce site reste la zone intertidale étudiée la plus contaminée.

II.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 .

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'île 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 (tableau I3).

Comme cela a été précédemment observé, lors du naufrage de l'AMOCO CADIZ, (Marchand 1980), 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'île 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 de la nature fine du sédiment.

Les analyses de sédiments effectuées au cours de cette étude ont apporté les informations suivantes sur :

- 1° - le degré de contamination des fonds marins, vingt jours et un mois après l'accident, 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 pétrogénique. 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 :

- d'une pollution résiduelle due à l'AMOCO CADIZ par l'importance de l'enveloppe chromatographique ;
 - 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 ;
 - une faible contribution d'origine biogénique.
- 4° - L'évolution sur une période de huit 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, mais lente dans les zones côtières abritées comportant des fonds marins sableux à granulométrie fine.

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

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

Les différents processus qui conditionnent 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 océanographique (état de la mer, courants, importance des marées,...).

III.1 NATURE ET IDENTIFICATION DU PETROLE TRANSPORTE par le TANIO

La cargaison transportée par le TANIO était constituée d'un produit pétrolier semi-raffiné, débarrassé des fractions hydrocarbures les plus légères. 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 15000 cSt (à 20°C). Un pétrole brut possède en général, à 20°C, une viscosité comprise entre 5 et 200 cSt.

La détermination de ses principales caractéristiques physico-chimiques : (densité, teneur en soufre et en métaux, composition chimique), l'analyse par spectrophotométrie infra-rouge, spectrofluorimétrie et chromatographie ont été effectuées 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'ALGERIE 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 de 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 une teneur en soufre de l'échantillon du TANIO, (densité : 0,961) supérieure à celle 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 % (ALGERIE, NIGERIA) et 4 % (VENEZUELA) 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.

III.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 Kawahara (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) 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.

III .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. 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 prélevé dans les cuves arrières du pétrolier au HAVRE est comparée dans le tableau 16 avec celle de quelques pétroles bruts de référence étêtés à 150°C ou à 340°C pour tenir compte des phénomènes d'évaporation. Par rapport aux différents pétroles analysés, le fuel TANIO se caractérise par une teneur moins élevée en hydrocarbures saturés (alcane et cyclo-alcane) et par l'importance de

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

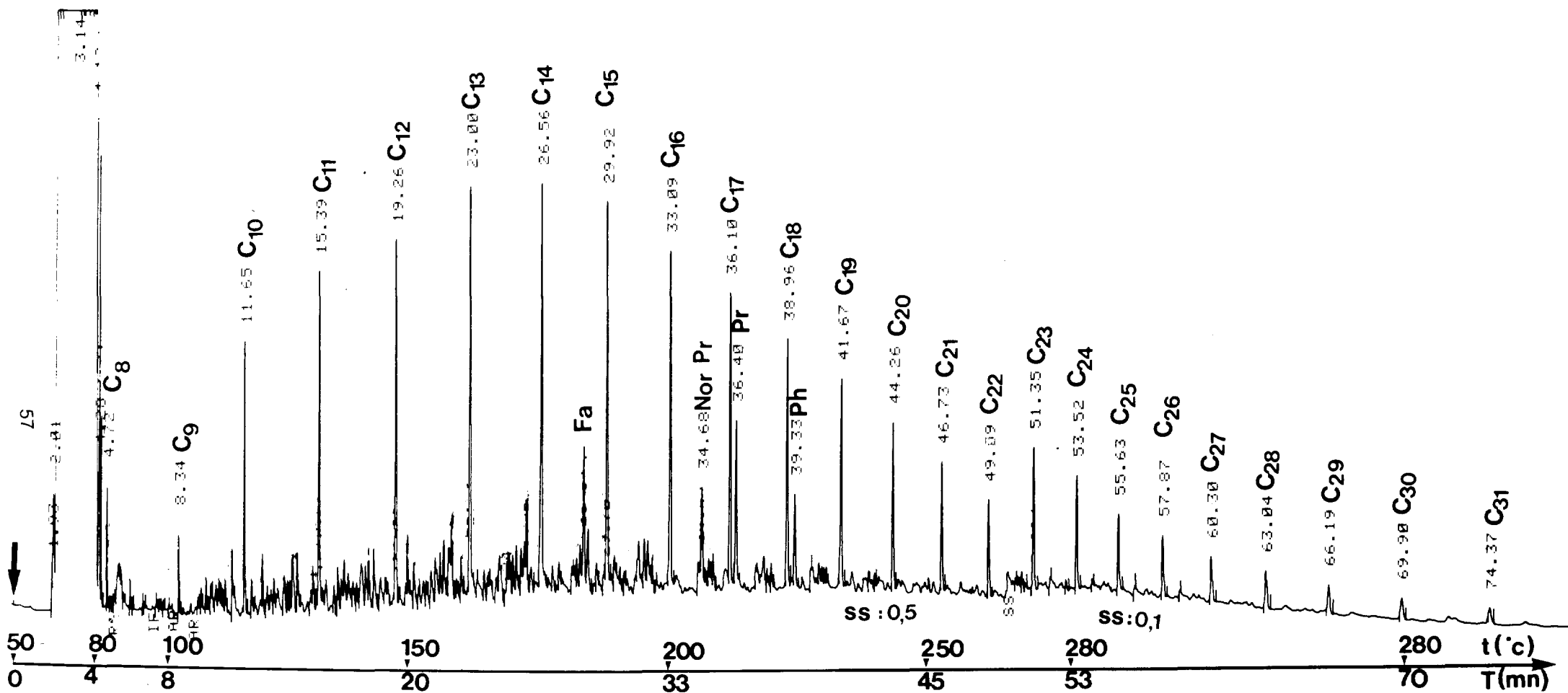


Fig. 8 : Chromatogramme de la fraction saturée de l'échantillon brut du TANIO
 Les nombres sur les pics indiquent la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

sa fraction aromatique. Le rapport SAT/ARO de ces deux familles chimiques est égal à 0,56 pour le TANIO, alors qu'il atteint la valeur moyenne $1,22 \pm 0,35$ pour les autres pétroles de référence. On note en particulier l'importance de la fraction aromatique qui est près de deux fois plus élevée que dans le pétrole de l'AMOCO CADIZ.

III.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 ($n C_8$) au triacontane ($n C_{30}$) et plus avec la présence d'hydrocarbures à structure isoprénoidé 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 NIGERIA 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).

III.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 pétroles différents :

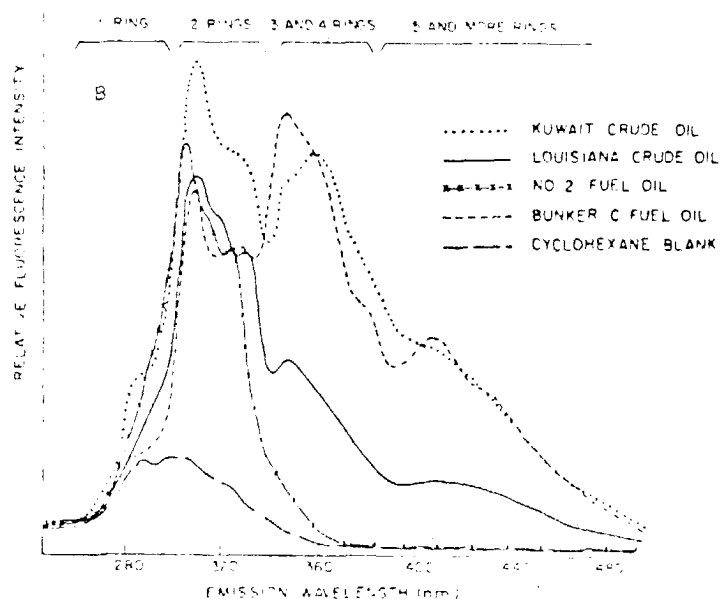


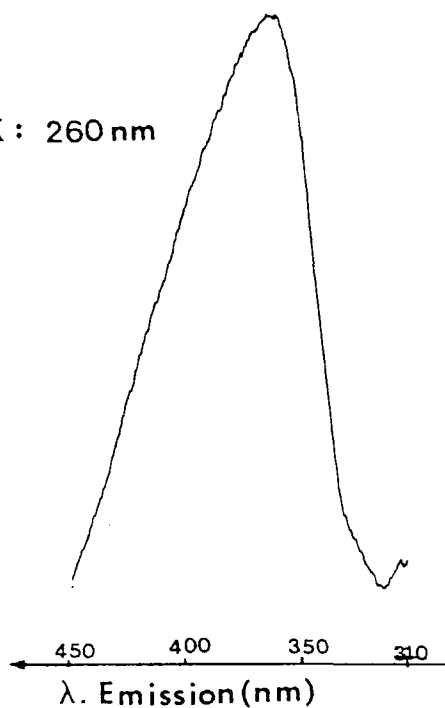
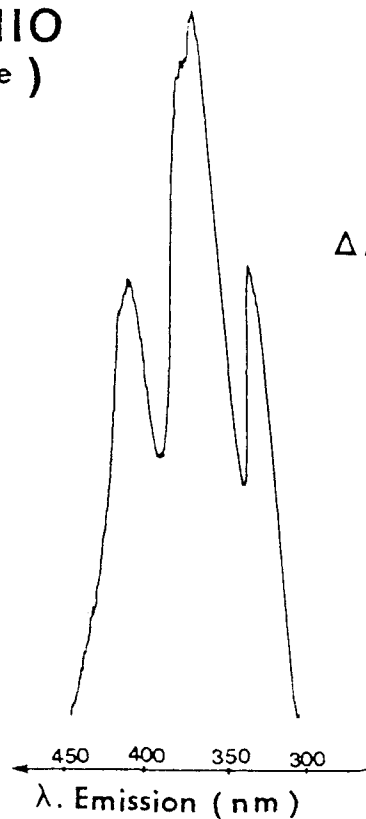
Fig. 9A: Spectres de fluorescence de produits pétroliers obtenus avec un défilement synchrone des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission.

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

PETROLE DU TANIO
(12 ppm dans hexane)

EX : 260 nm

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

BRUT ARABIAN-IRANIAN LIGHT
(10 ppm dans hexane)

EX : 260 nm

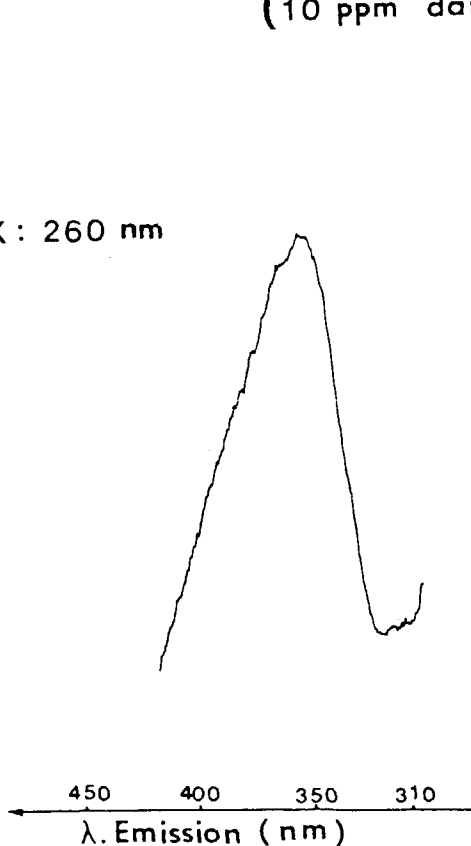
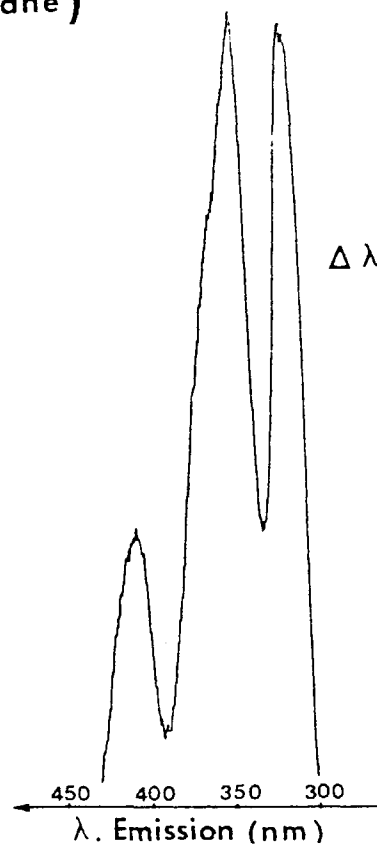
 $\Delta \lambda : 15 \text{ nm}$ 

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

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 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

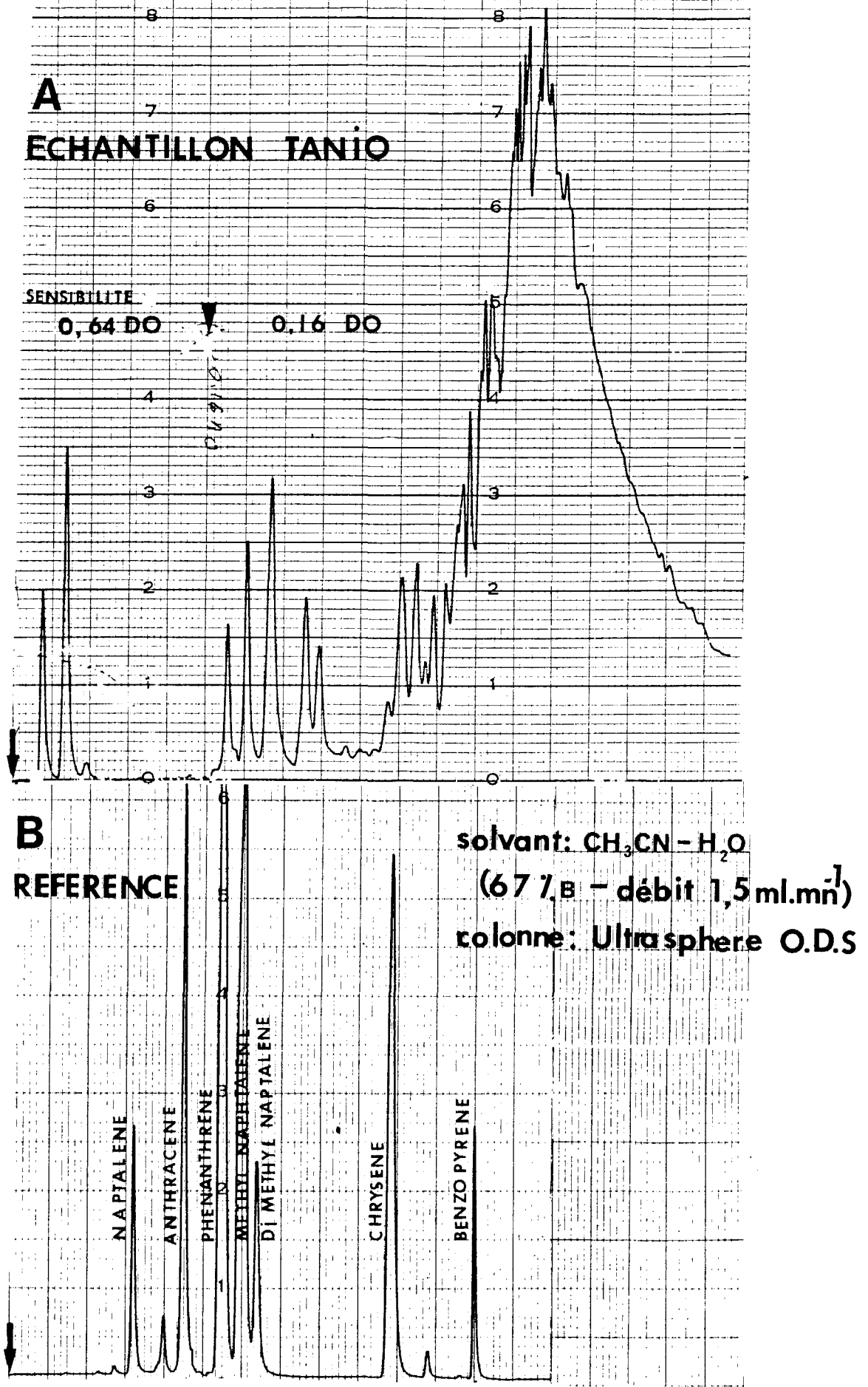


Fig. 10 : Chromatogrammes en phase liquide (haute performance) de la fraction aromatique de l'échantillon brut TANIO (A) et d'une solution d'hydrocarbures polyaromatiques de référence (B)

III.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 (67/33) 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 CLPH 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 Nermaq 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.

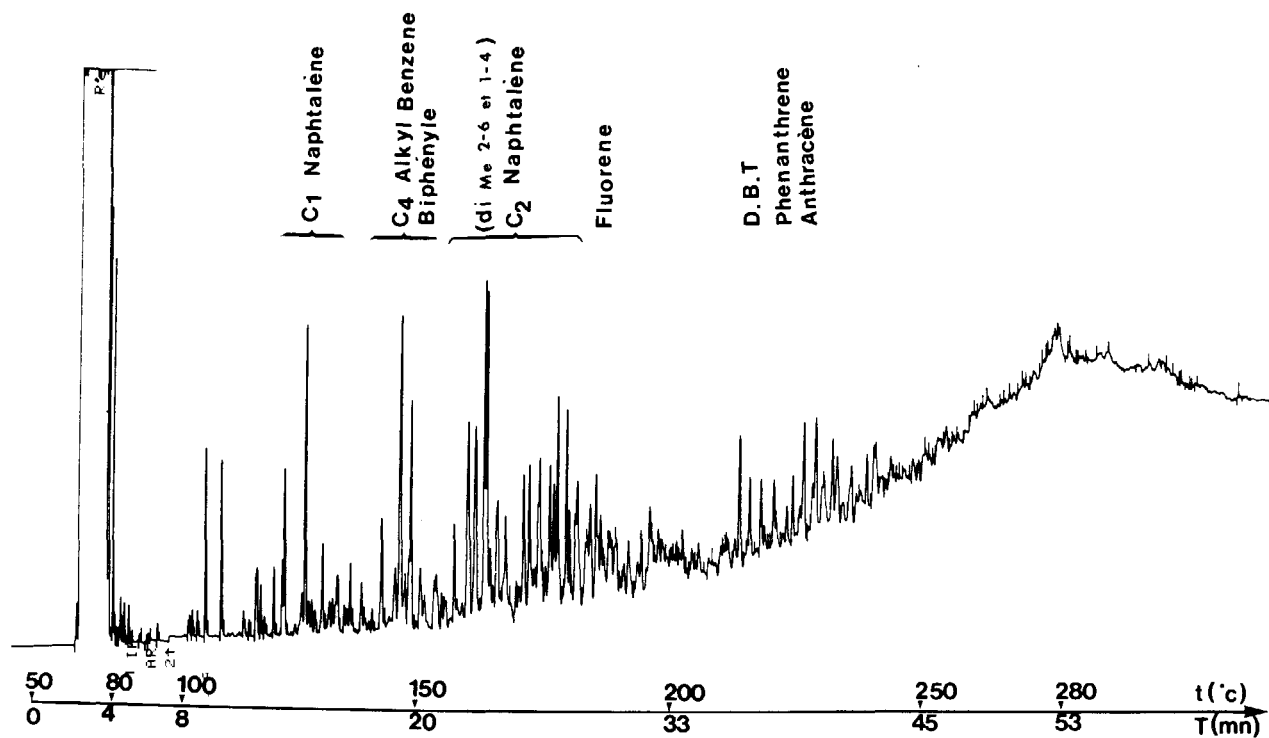


Fig. 11 : Chromatogramme de la fraction aromatique de l'échantillon brut du TANIO

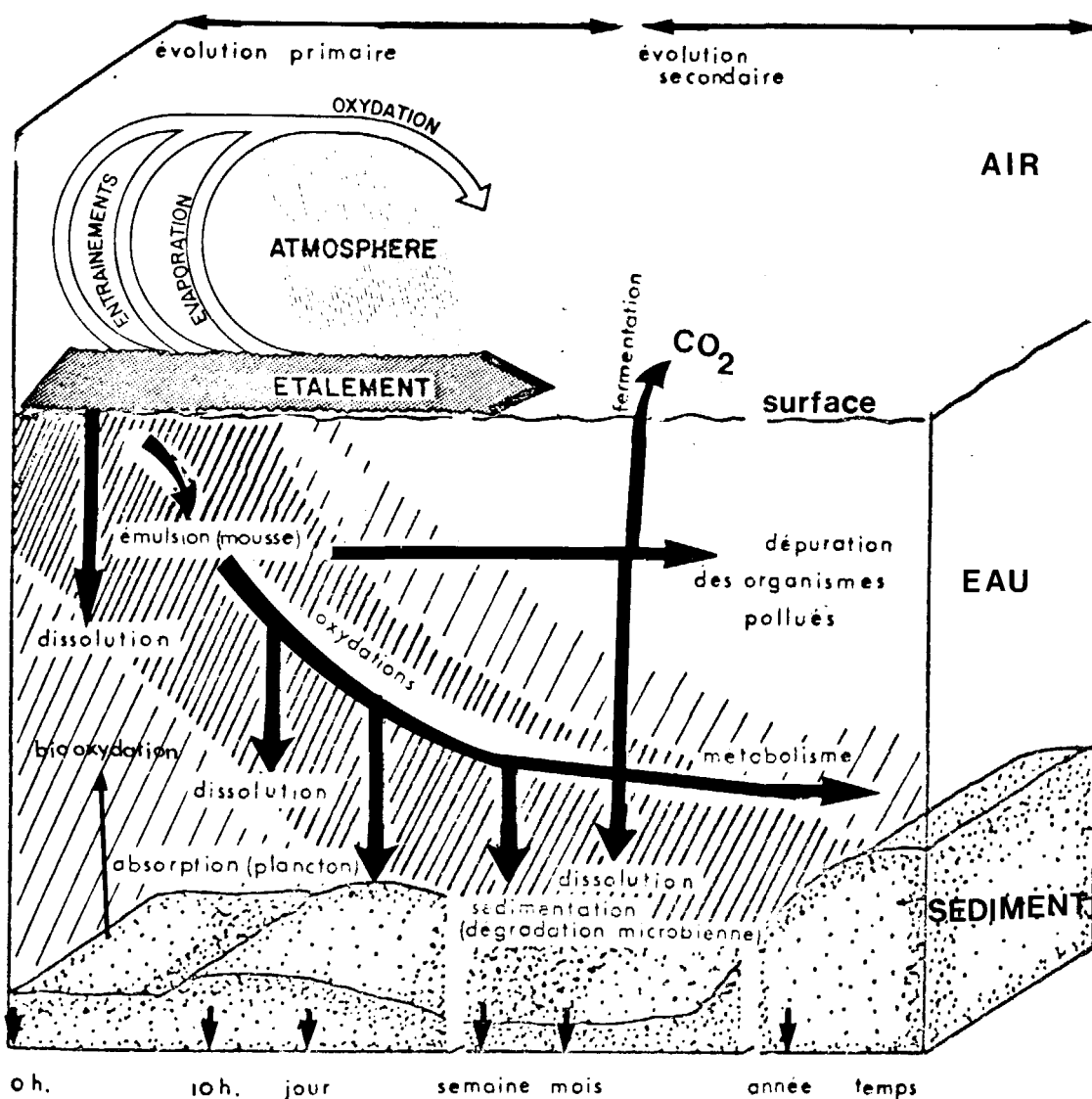


Fig. 12 : Processus d'évolution du pétrole dans l'environnement marin (d'après BOCARD, 1978)

III.2 LES DIFFERENTES PHASES DANS L'EVOLUTION D'UN PETROLE 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 pollution pétrolière. Une telle situation s'est produite lors de l'éruption incontrôlée d'un forage au large de *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.

C'est donc 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.

III.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'échouement 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 BOHLEN, 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 la 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 isoprénoides 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. 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 mautés 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 im-

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

Fig. 13

**CONCENTRATION RELATIVE
par RAPPORT AU n C₂₅**

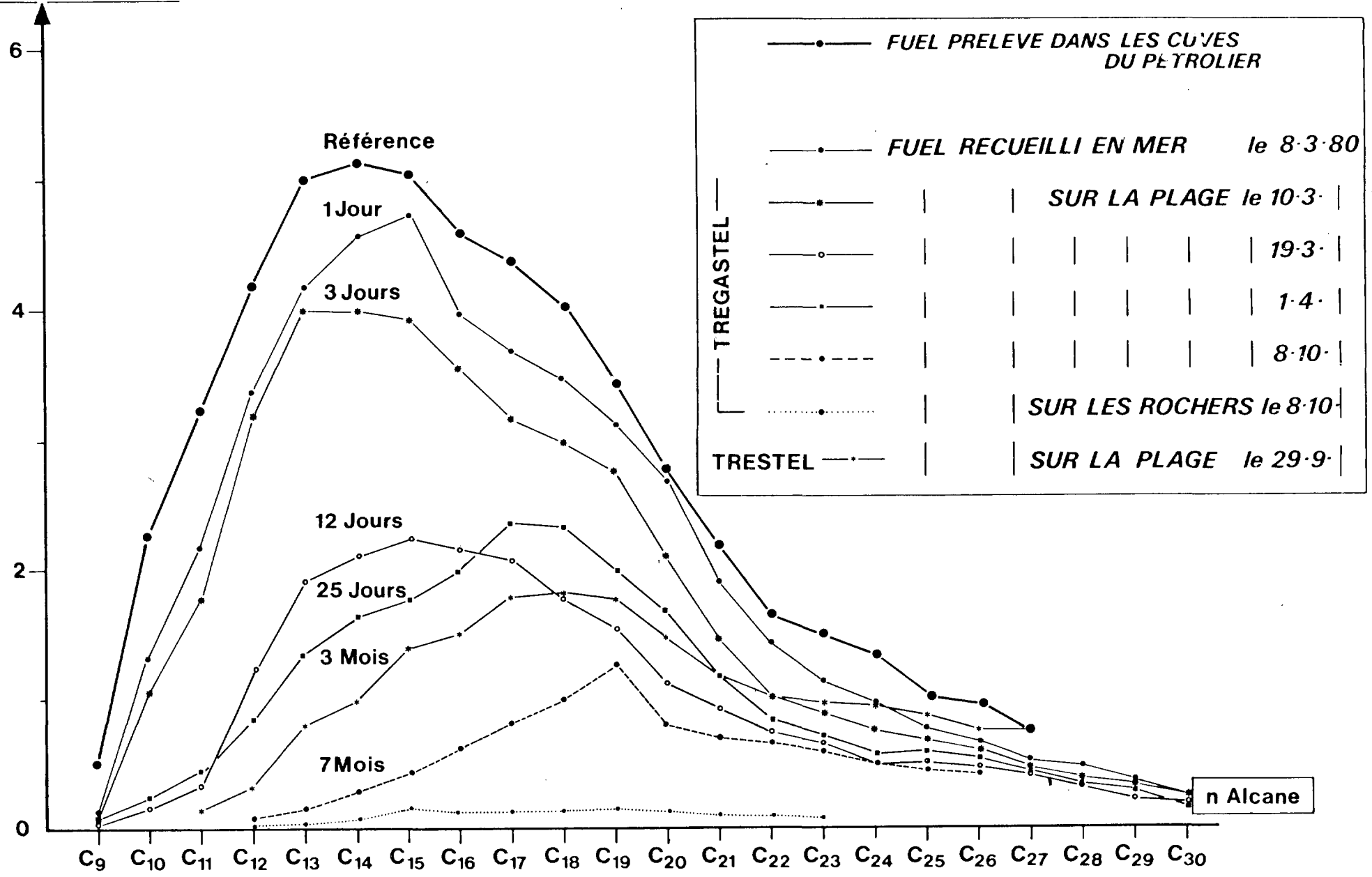


Tableau 18

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

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'embrasement du pétrole.					

portance 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 $n C_{17}$ /pristane et $n C_{18}$ /phytane. En effet la facilité de 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 isoprénoïde. 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 isoprénoïdes, 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 dodecane ($n-C_{12}$) sont encore présents en quantités appréciables dans les échantillons recueillis en zone intertidale, trois et douze jours après l'accident.

Même après vingt cinq jours de vieillissement à la surface du sédiment marin, les hydrocarbures légers 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 trois et six 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-I, en dépit de l'arrivée continue 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'alcane légers. Ceux-ci n'ont pas totalement disparu dans les prélèvements de résidus pétroliers effectués vingt cinq jours après l'accident.

L'importance moins marquée des phénomènes d'évaporation dans le cas du TANIO est principalement due à la nature du pétrole déversé. La cargaison 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 autour du site due à la chaleur dégagée par l'embrassement du pétrole éjecté, et par les conditions locales d'environnement (température ambiante, meilleur étalement des nappes, importance de l'émulsification,...).

III.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 quinze mois après l'accident (Boehm et al., 1981 ; Ducreux et Marchand, 1981). Ces études ont montré une dégradation rapide de la fonction alcane 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'AMQCO 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 quinze 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

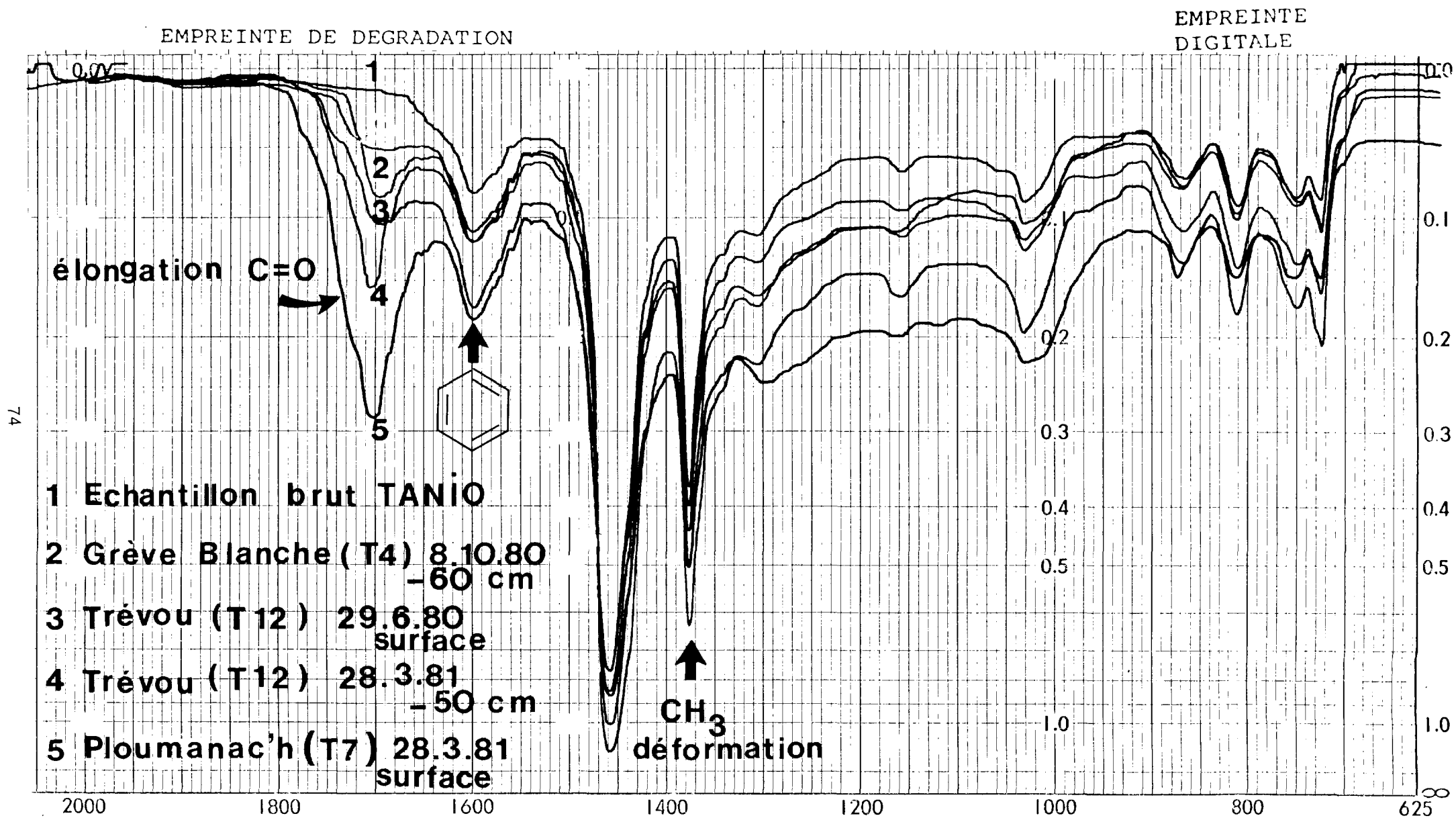


Figure 14 : Evolution de l'empreinte infra rouge des résidus pétroliers

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			

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 trois 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 de trois 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 *GREVE BLANCHE (TREGASTEL)* après un temps de séjour de trois mois. Aucune évolution n'est constatée au cours des sept 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 en surface à la *GREVE BLANCHE* après un temps de séjour de sept mois, tandis qu'un échantillon fortement contaminé (teneur : 51 %) présente un degré d'altération deux fois moindre après une exposition de dix 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, partiellement solubles dans l'eau

III.3 CINETIQUE DE DEGRADATION DU FUEL TANIO DANS LES SEDIMENTS INTERTID AUX

III.3.a - Importance et évolution de la contamination du littoral

Une reconnaissance de l'état de pollution du littoral a été effectuée, le 10 mars 1980, entre *GUISSENY* et la *baie de SAINT-BRIEUC* (figure 15). Cette sortie a permis de sélectionner quelques sites côtiers présentant des caractéristiques géomorphologiques et sédimentologiques diverses qui permettaient de suivre la 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, entre mars 1980 et août 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 SAINT-GUIREC*, *plages de la GREVE BLANCHE* et de *SAINTE-ANNE* à *TREGASTEL*), 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 supérieure qui a pu être en partie entraîné vers le large par les courants de fond.

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 SAINT-GUIREC* (station TR) 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, quinze mois après l'accident.

POLLUTION DU LITTORAL PAR LE TANIO

POSITION des STATIONS d'ECHANTILLONNAGE

Fig. 15

-  Zone polluée
-  Degré de Pollution

TANIO ★

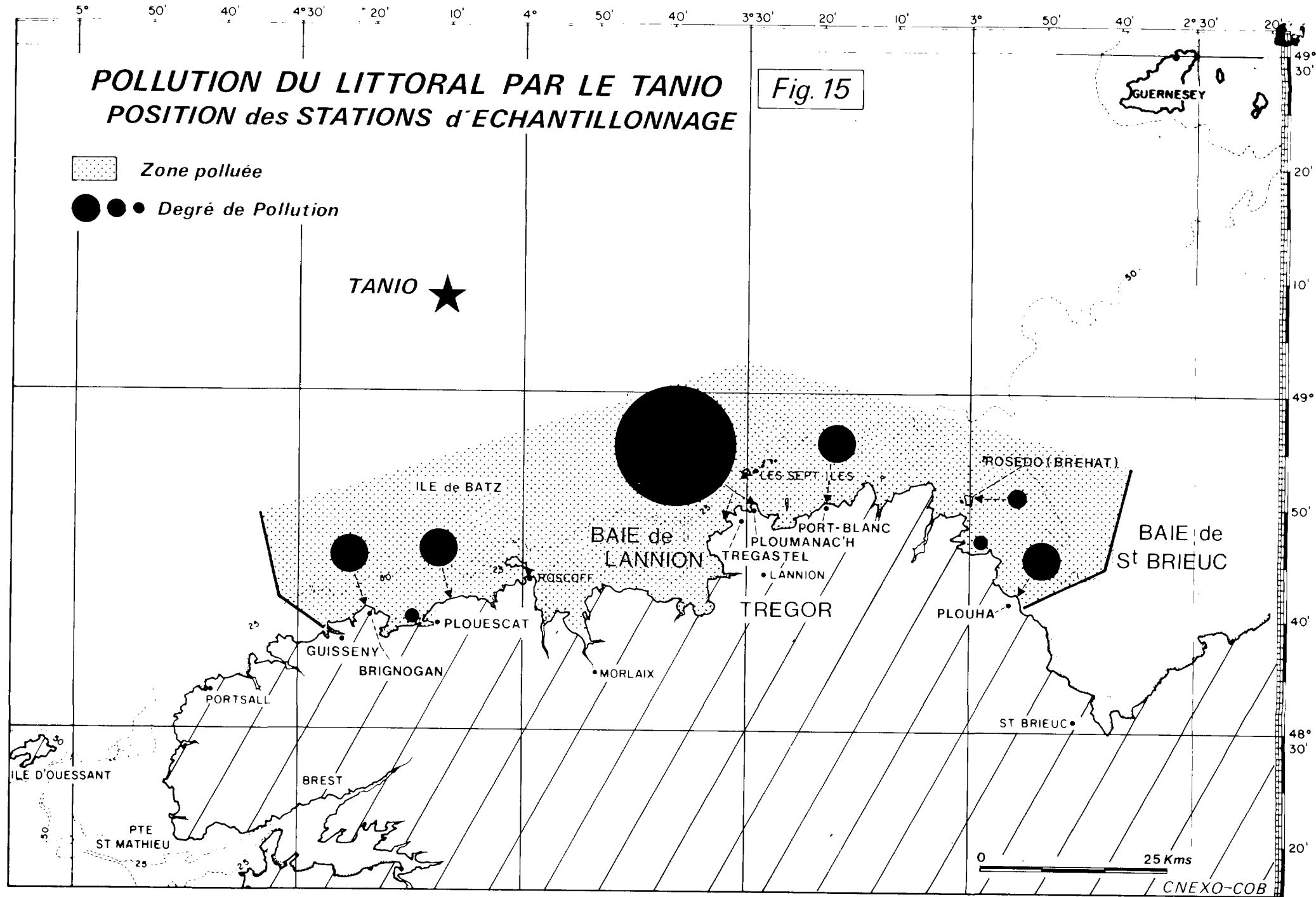


Tableau 21

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 (128 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

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	3,35
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	38	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
28/03/81	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

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 flots rocheux du large se détachent de leur substrat pour venir recontaminer certaines zones côtières. Ce phénomène a été observé à la *GREVE 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).

Berné (1980) a établi une cartographie détaillée de la pollution présente en mars et avril 1980 sur le littoral breton entre *GUISSENY* (*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, c'est à dire l'auto nettoyage, et à une intervention humaine très efficace pendant la période précédant 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 *GREVE BLANCHE* et dans les anfractuosités des rochers comme à l'île *RENOTE* et à l'île de *BREHAT* peu exposées à l'action épuratrice des éléments naturels.

III.3.b - Interstratification du pétrole dans les sédiments

Dans la zone de balancement des marées, on observe, dès le 10 mars 1980, à la *GREVE 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 feuilleteage apparaît à 15 cm de profondeur le 19 mars 1980 (teneur en hydrocarbures : 2,1 %), puis à 40 cm fin juin (teneur : 0,6 %) et à 35 cm en janvier 1981, 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 *GREVE 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'île *RENOTE* (*TREGASTEL*, 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 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*, *TRELEVERN*).

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.

III.4 EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES RESIDUS PETROLIERS PRELEVES SUR LE LITTORAL

III.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 Berné (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. 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

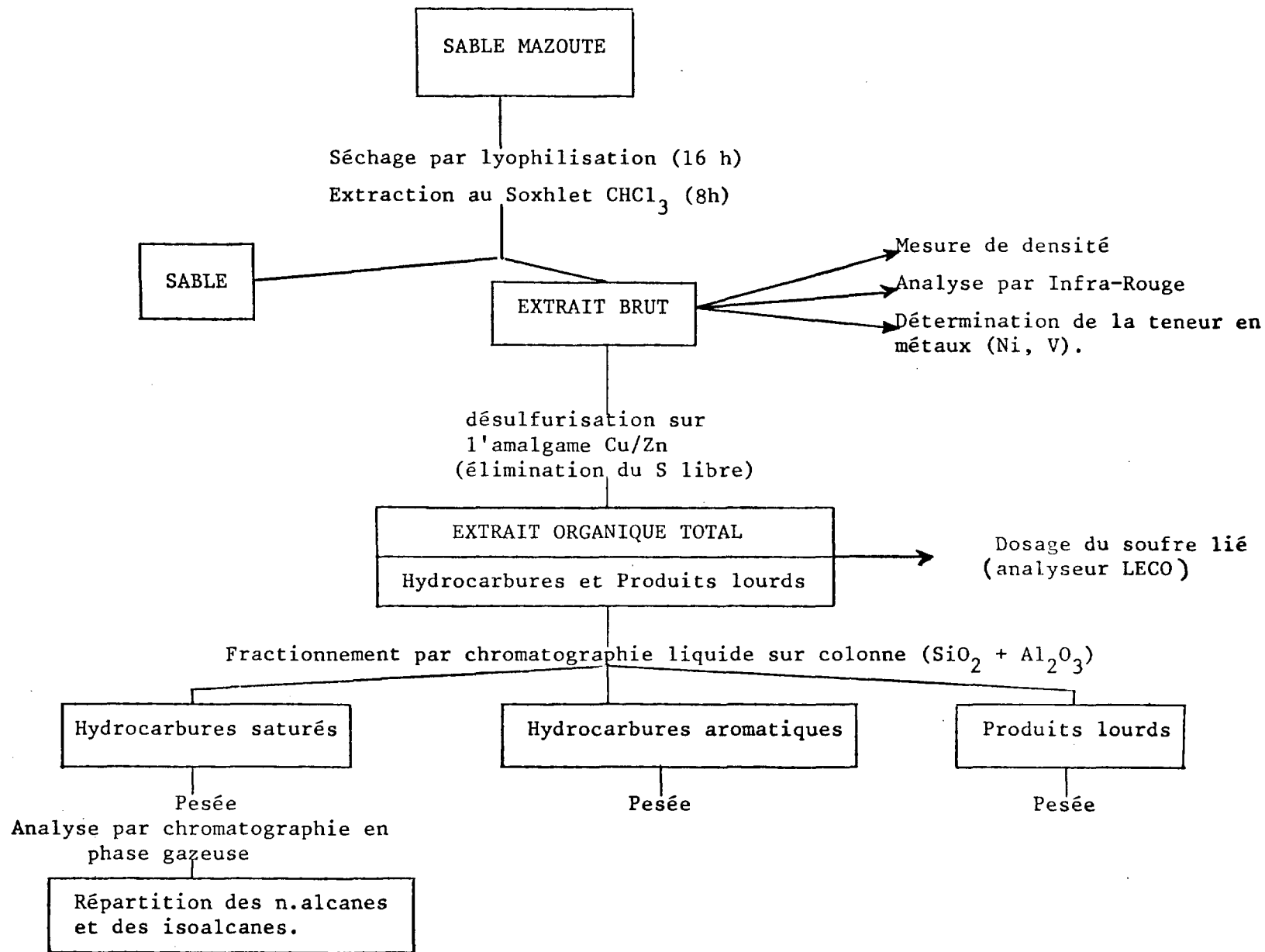


Figure 16 : Protocole analytique de l'analyse chimique d'un sable pollué

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 (SAINT GUIREC, T8), 1,04 (ROSEDO à BREHAT, algues mazoutées), 2,41 (GREVE BLANCHE, boule mazoutée) s'en écartent notablement. Elles peuvent résulter, soit d'une contribution importante d'hydrocarbures d'origine biogénique, comme dans l'échantillon "algues mazoutées" prélevé à l'île de BREHAT 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 GREVE 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 GREVE 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 seize 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

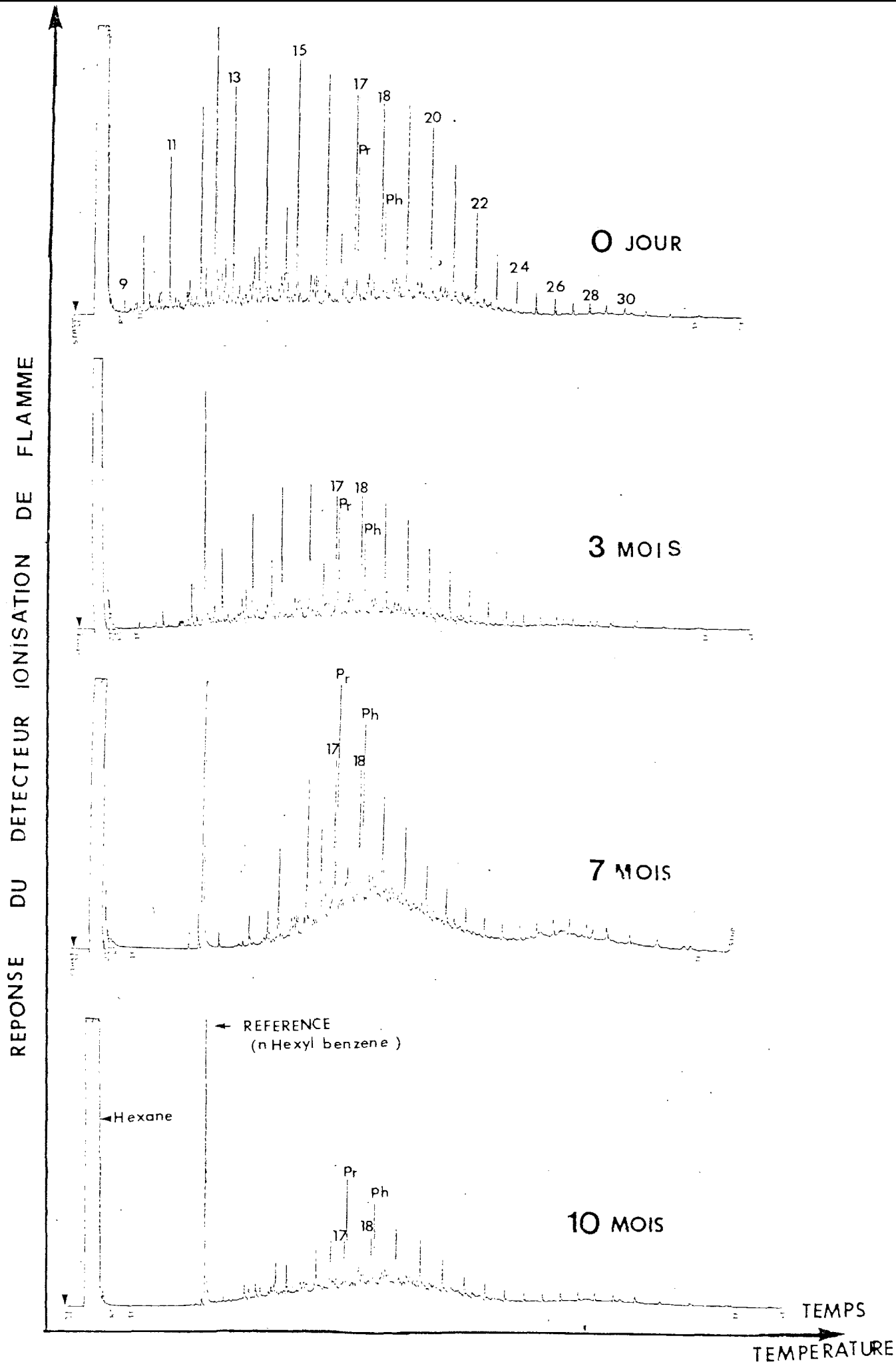


Fig. 17 : Evolution des profils chromatographiques des alcanes dans les échantillons superficiels prélevés à la Grève Blanche (T4, Trégastel).

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.

III.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 celles indiquées précédemment.

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°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).

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 C18 Phytane	Pristane Phytane	Taux de dégradation (% n C17/Pr)
		Fuel brut TANIO (soutes)	0	n C ₈	n C ₁₄	1,86	2,60	1,76	
10/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	3	n C ₉	n C ₁₄	1,76	2,68	1,73	5
19/03/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	12	n C ₁₀	n C ₁₅	1,78	2,94	2,16	4
31/03/80	T18	Keravezan (Brignogan)	24	n C ₁₁	n C ₁₇	1,80	2,88	1,76	3
01/04/80	T37	Porznejan (Plouescat)	25	n C ₁₀	n C ₁₇	1,85	2,62	1,62	
14/04/80	T7	Ploumanac'h (Port)	38	n C ₁₀	n C ₁₇	1,80	2,77	1,75	3
14/04/80	T12	Trestel (Trévou)	38	n C ₁₀	n C ₁₅	1,82	2,78	1,65	2
15/04/80	T92	Ile Renote (Trégastel)	39	n C ₁₃	n C ₁₈	1,78	2,64	1,64	4
25/05/80	T18	Keravezan (Brignogan)	79	n C ₁₂	Pristane	0,58	1,16	1,65	69
29/06/80	T12	Trestel (Trévou)	114	n C ₁₃	n C ₁₉	1,30	1,91	1,60	30
29/06/80	T4	Grève Blanche (Trégastel)	114	n C ₁₃	n C ₁₈	1,20	1,81	1,44	35
29/06/80		Roseto (Ile Bréhat) (pellicule sur les rochers)	114	n C ₁₃	n C ₁₅	1,16	1,42	1,31	38
29/06/80		Roseto (Ile Bréhat) (algues mazoutées)	114	n C ₁₃	n C ₁₅	0,93	0,91	0,61	50
29/06/80	T124	Keruzeau (Plouha)	114	n C ₁₄	Phytane	0,76	0,64	0,93	59
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel) (laisses de marée)	215	n C ₁₃	Pristane	0,8	1,0	1,56	57
08/10/80	T4	Grève Blanche (Trégastel) (haut de plage)	215	n C ₁₃	Phytane	0,7	0,86	1,49	62
08/10/80	T7	Ploumanac'h (Port)	215	n C ₁₄	Pristane	0,98	1,30	1,55	47
14/01/81	T7	Ploumanac'h (Port)	313	n C ₁₄	Pristane	0,63	0,95	1,66	66
14/01/81	T92	Ile Renote (Trégastel)	313	n C ₁₄	n C ₁₉	0,92	1,25	1,35	51
28/03/81	T7	Ploumanac'h (Port)	386	n C ₁₃	n C ₂₁	0,98	1,11	1,05	47
28/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel) (pellicule sur les rochers)	Inconnue	n C ₁₂	n C ₁₆	1,51	1,52	1,03	19
28/03/81	T4	Grève Blanche (Trégastel) (boule mazoutée)	Inconnue	n C ₁₂	n C ₁₆	5,09	3,24	0,75	
28/07/81	T7	Ploumanac'h (Port)	508	n C ₁₅	n C ₂₅	0,55	1,08	1,15	70

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-alcane 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 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 III.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'île *RENOTE* (T92, *TREGASTEL*),

que dans une zone abritée (I12, *TRESTEL*). Sur ce site les caractéristiques chromatographiques de la fraction aliphatique sont voisines de celles mesurées sur un échantillon prélevé un mois plus tard à la *GREVE BLANCHE* (I92, *TREGASTEL*), 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 sept mois, la perte des n-alcanes s'étend sur toute la gamme des hydrocarbures comprise entre 10 et 25 atomes de carbone, sans entraîner une disparition complète des alcanes légers. Les alcanes 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 19^{ème} 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-alcanes > alcanes isoprénoides > hydrocarbures aromatiques. L'importance de la dégradation microbienne des n-alcanes 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 C₁₇) et n-octadecane (n C₁₈) par rapport à leurs homologues voisins : pristane (Pr) et phytane (Ph). Les effets de la biodégradation des alcanes sont quantifiés dans le tableau 23 par le rapport n C₁₇/Pr. On peut en déduire un taux relatif de biodégradation par rapport aux valeurs mesurées avec 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 1980 (114 jours), 60 % en octobre 1980 (215 jours) et 70 % en juillet 1981 (508 jours). Après sept mois, la famille isoprénolide est dominante sur les chromatogrammes et les n-alcanes 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-alcanes par rapport à l'isoprénolide voisin. Parmi les échantillons analysés, le prélèvement effectué en mai 1980 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, *TREVOU*). Le même phénomène apparaît à un degré moindre pour l'échantillon collecté en juin 1980 à *KERUZEAU* (T124, *PLOUHA*) ; par contre, les deux prélèvements effectués à la *GREVE BLANCHE* (T4, *TREGASTEL*) 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 trois 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 de la fraction alcane dans les sédiments intertidaux. 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

Tableau 24

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

Durée d'exposition (jours)	TANIO				AMOCO CADIZ			
	Premier n-alcane détecté	n-alcane majoritaire	$\frac{n C_{17}}{Pr}$	Taux de dégradation (% n C ₁₇ /Pr)	Premier n-alcane détecté	n-alcane majoritaire	$\frac{n C_{17}}{Pr}$	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	5				
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				
315	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				

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 de la fraction alcane 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 1980 (teneur en hydrocarbures : 0,6 %) et seulement 30 % à *TRESTEL* (T12, *TREVOU*) en juin 1980 (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 *BREHAT* 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

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)			HC/PL	Paramètres chromatographiques		
							HC SAT	HC ARO	Produits lourds		n C17/Pr	n C18/Ph	Pr/Ph
		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	2,91	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

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 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.

III.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 III.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

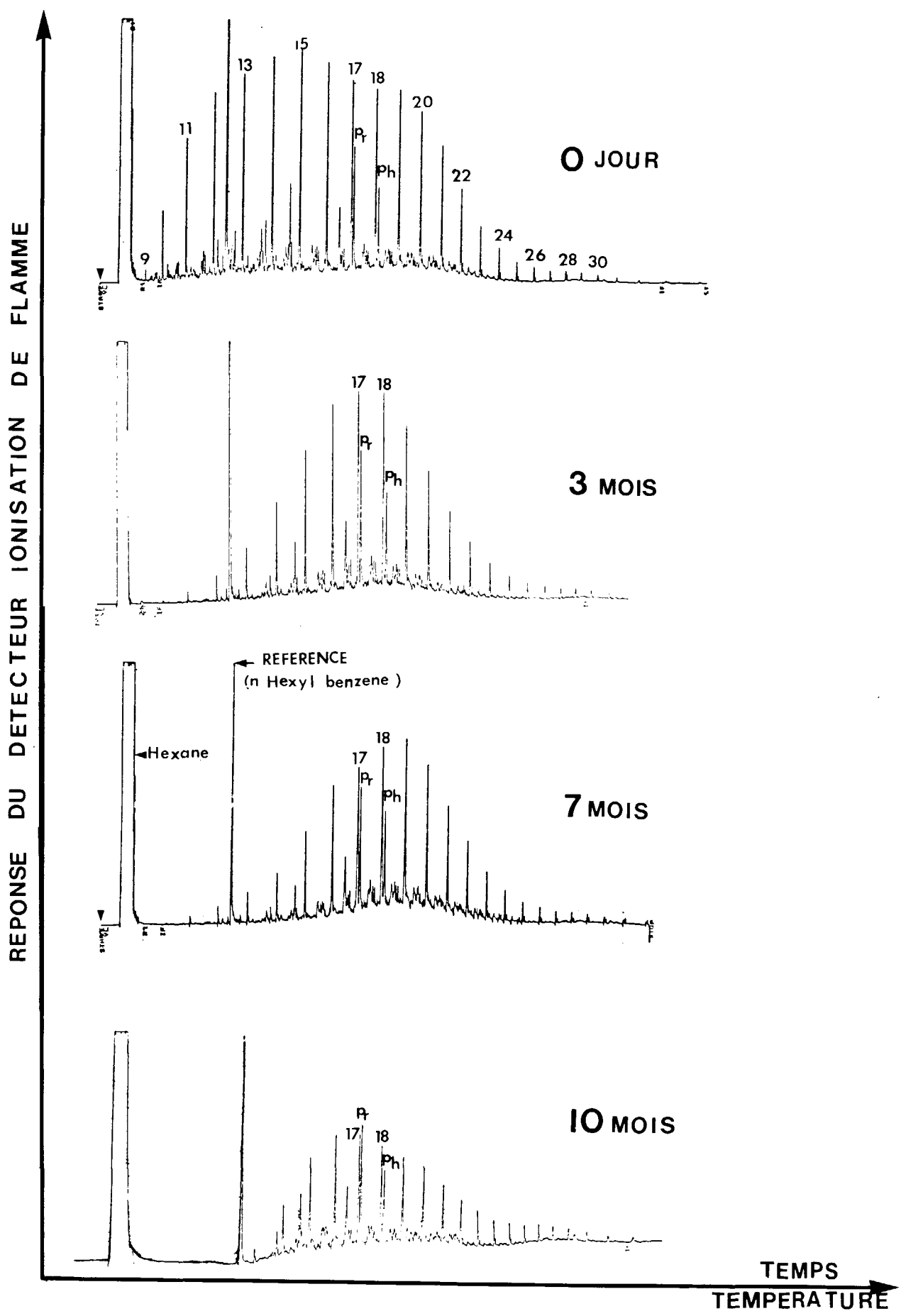


Fig. 18 : Evolution des profils chromatographiques des alcanes dans les échantillons prélevés à la Grève Blanche (T4, Trégastel) dans les niveaux interstratifiés.

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 dix mois du profil chromatographique est peu marquée. Les hydrocarbures $n C_{17}$ et $n C_{18}$ sont encore bien représentés sur les chromatogrammes par rapport aux isoprénoides 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 -alcane légers inférieurs au $n C_{16}$ dans les échantillons collectés entre mars 1980 et janvier 1981. Bien que certaines bactéries sulfato-réductrices peuvent métaboliser les n -alcane en milieu anaérobie, le stade initial de la 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 -alcane 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 nutriment 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.

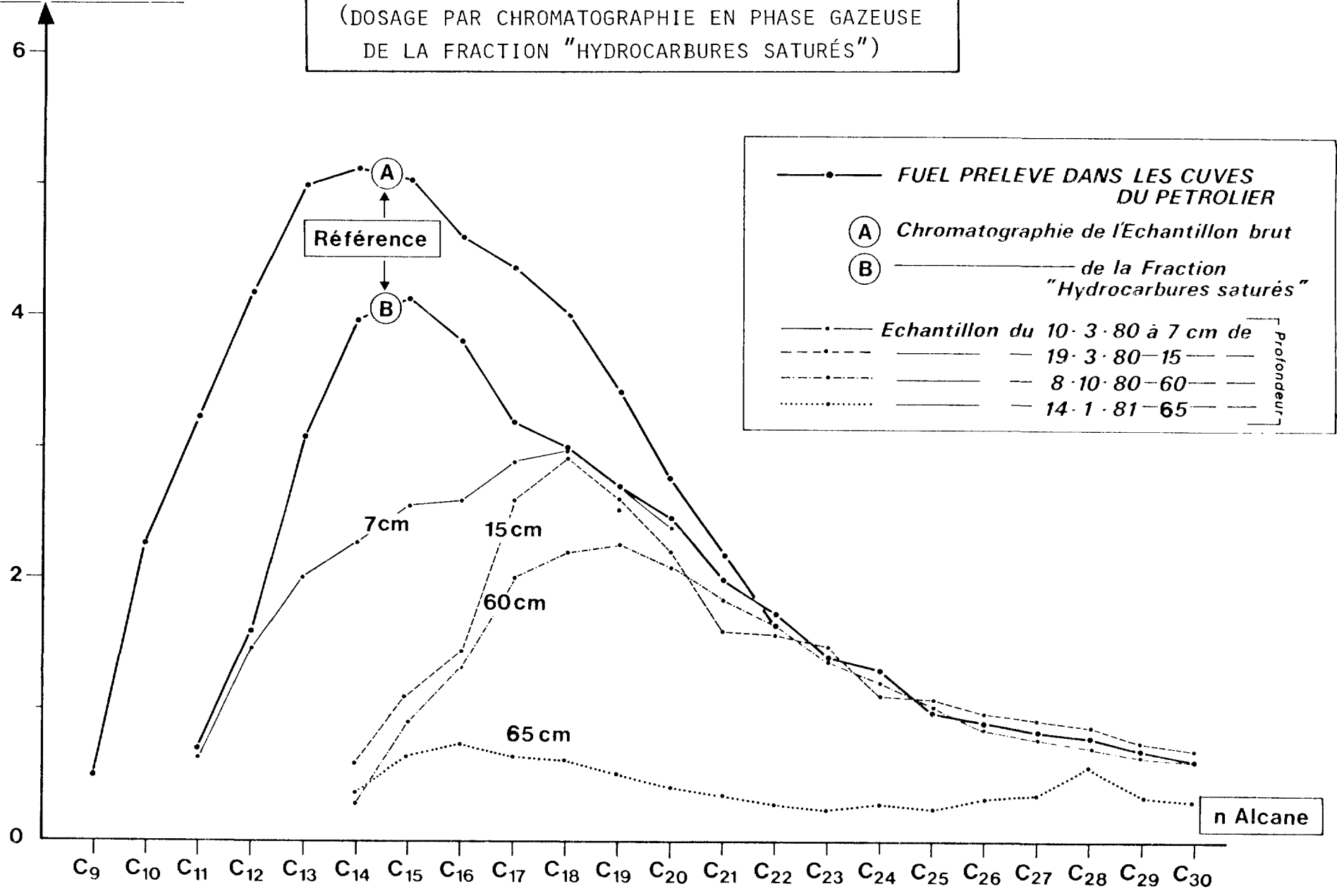
Par analogie aux résultats précédemment obtenus au cours des expérimentations et suivis chimiques effectués après l'AMOCO CADIZ, on note également dans le cas du TANIO que la biodégradation est un phénomène complexe dont la prévision est difficile devant le nombre de facteurs susceptibles d'influencer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

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

86



- BIBLIOGRAPHIE -

- AELION M., Y. LE MOAL (1981). Impact écologique de la marée noire du TANIO sur les plages de TREGASTEL. 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 subtidiaux 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. 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 du 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, CENXO.
- 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. LYTLE and J.S. LYTLE (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, 251-261.
- 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). Disappearance of aromatic and aliphatic components from small sea surface slicks. *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 (R), 1039-1045.
- 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, 347-353.

- 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. *Science of the total Environment*, 15, 37-49.
- LAW R.J. (1981). Hydrocarbon concentrations in water and sediments from U.K. marines waters, determined by fluorescence spectroscopy. *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 153-157.
- LEVY E.M. (1972). Evidence for the recovery of waters off the east coast of Nova Scotia from the effects of a major oil spill. *Water, Air and Soil Pollution*, 1, 144-148.
- 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. *Océanologica 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 six 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, H.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 des 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, 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.

- TABLES -

<u>FIGURES</u>		Pages
Figure 1	Pollution du littoral par le TANIO (mars 1980).	8
Figure 2	Position des stations d'échantillonnage - Campagne THALIA 25-29 mars 1980.	14
Figure 3	Position des stations d'échantillonnage - Campagne CRYOS 8-12 avril 1980.	16
Figure 4	Suivi chimique de la pollution dans l'eau de mer.	25
Figure 5	Niveau de pollution des fonds marins (25-26 mars 1980).	30
Figure 6	Localisation des stations d'échantillonnage en zone intertidale à TREGASTEL.	45
Figure 7	Evolution des teneurs résiduelles en hydrocarbures dans les sédiments prélevés en zone intertidale à TREGASTEL.	47
Figure 8	Chromatogramme de la fraction saturée de l'échantillon brut du TANIO.	57
Figure 9a	Spectres de fluorescence de produits pétroliers obtenus avec un défilement synchrone des longueurs d'onde d'excitation et d'émission.	59
Figure 9b	Spectres de fluorescence du fuel TANIO et d'un mélange Arabian light - Iranian light en balayage normal et synchronisé.	60
Figure 10	Chromatogramme en phase liquide (haute performance) de la fraction aromatique de l'échantillon TANIO (A) et d'une solution d'hydrocarbures polyaromatiques de référence (B).	62
Figure 11	Chromatogramme en phase gazeuse de la fraction aromatique de l'échantillon TANIO.	64
Figure 12	Processus d'évolution du pétrole dans un environnement marin.	64
Figure 13	Evolution de la répartition des n-alcanes dans les échantillons de résidus pétroliers prélevés sur les plages.	68

		Pages
Figure 14	Evolution de l'empreinte infra-rouge des résidus pétroliers.	74
Figure 15	Position des stations d'échantillonnage - pollution du littoral par le TANIO.	78
Figure 16	Protocole analytique de l'analyse chimique d'un sable pollué.	84
Figure 17	Evolution des profils chromatographiques des alcanes dans les échantillons superficiels prélevés à la GREVE BLANCHE (T4, TREGASTEL).	86
Figure 18	Evolution des profils chromatographiques des alcanes dans les échantillons prélevés à la GREVE BLANCHE (T4, TREGASTEL) dans les niveaux interstratifiés	96
Figure 19	Evolution de la répartition des n-alcanes dans les échantillons mazoutés au cours de leur enfouissement.	98

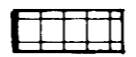
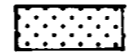
TABLEAUX

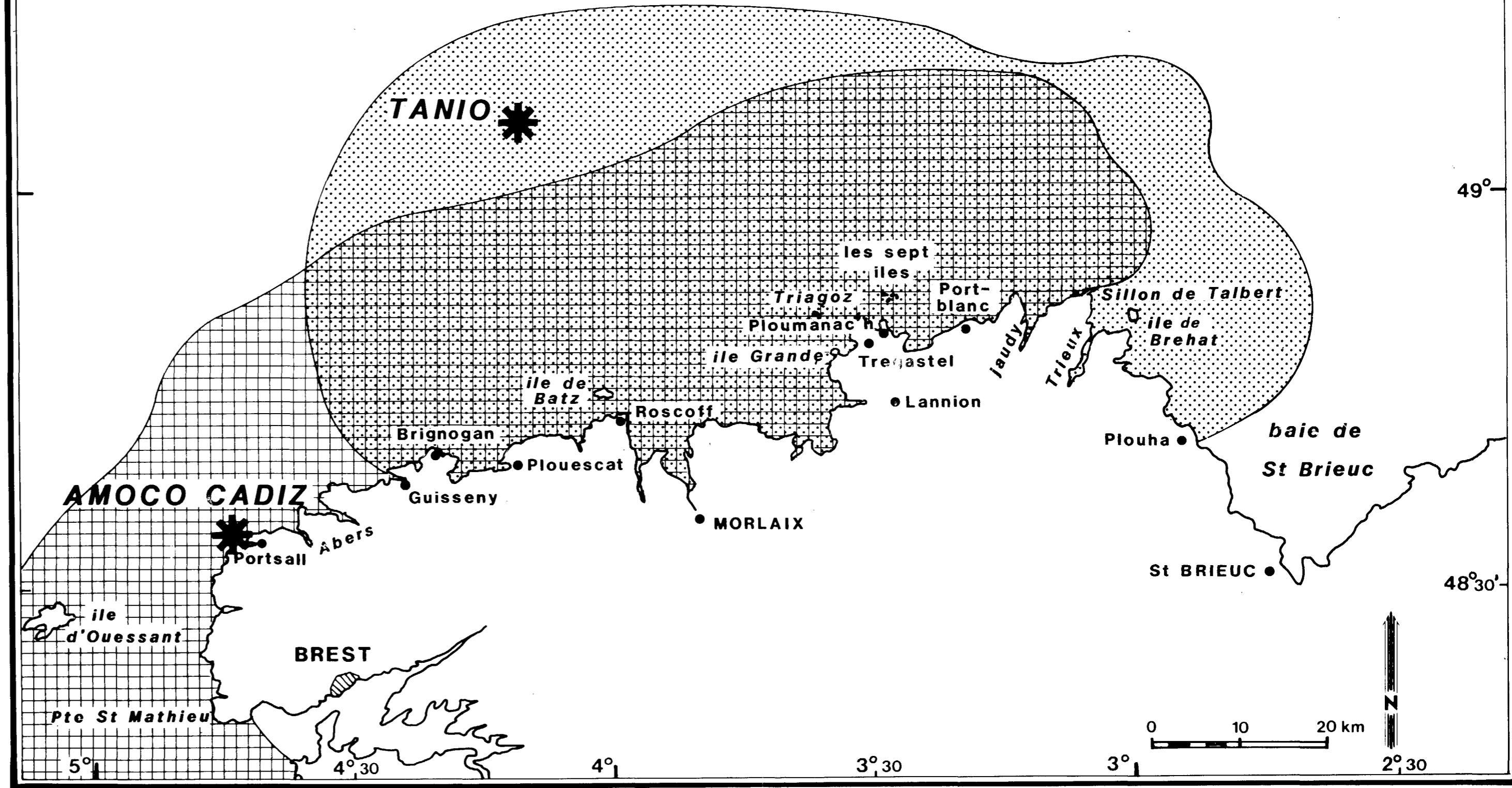
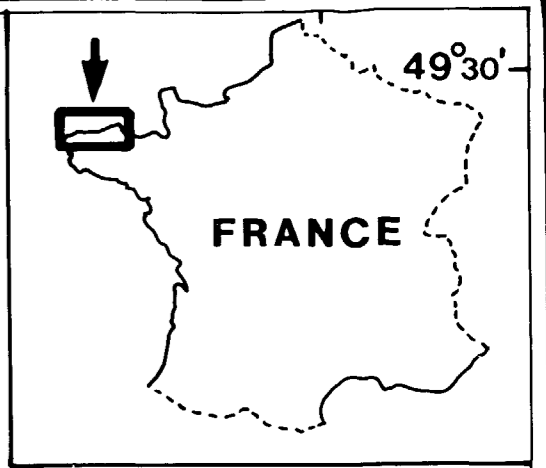
Tableau 1	Campagnes d'échantillonnage effectuées de mars 1980 à Août 1981 pour le suivi chimique de la pollution due au TANIO.	12
Tableau 2	Evolution des teneurs en hydrocarbures totaux ($\mu\text{g/l}$) dans l'eau de mer entre la fin-mars et la mi-avril.	18
Tableau 3	Comparaison des teneurs moyennes en hydrocarbures ($\mu\text{g/l}$) dans l'eau de mer de surface après les naufrages des pétroliers TANIO et AMOCO CADIZ.	24
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.	28
Tableau 5	Description et analyse des sédiments prélevés en Manche occidentale.	32
Tableau 6	Description et analyse des sédiments prélevés au cours de la mission CRYOS (8-12 avril 1980).	34
Tableau 7	Comparaison des teneurs moyennes en matière organique dans les sédiments prélevés après les accidents du TANIO et de l'AMOCO CADIZ.	34

	Pages	
Tableau 8	Résultats des analyses pondérales sur les extraits chloroformiques et sur les sédiments prélevés en Manche occidentale (24-26 mars 1980).	36
Tableau 9	Teneur en hydrocarbures dans les sédiments marins superficiels.	38
Tableau 10	Analyse chromatographique de la distribution des n-alcanes dans les sédiments superficiels pollués par le TANIO.	42
Tableau 11	Critères analytiques utilisés pour caractériser l'origine de la pollution des sédiments.	46
Tableau 12	Evolution des teneurs résiduelles (ppm/P.S) en hydrocarbures dans les sédiments intertidaux prélevés à TREGASTEL.	46
Tableau 13	Influence des caractéristiques granulométriques sur le degré de contamination des sites étudiés.	48
Tableau 14	Comparaison des teneurs en métaux et en soufre contenus dans le pétrole du TANIO et dans différents pétroles bruts de référence.	52
Tableau 15	Comparaison des absorptions caractéristiques des spectres infra-rouge du pétrole du TANIO et de différents pétroles bruts de référence.	52
Tableau 16	Comparaison de la composition chimique et des paramètres chromatographiques du pétrole du TANIO et de quelques pétroles bruts de référence.	56
Tableau 17	Comparaison des caractéristiques des spectres d'émission de fluorescence obtenus en balayage synchronisé.	61
Tableau 18	Evolution, au cours du temps, de la composition de la fraction n-alcanes et des caractéristiques chromatographiques des échantillons prélevés en surface.	69
Tableau 19	Importance relative des processus d'évaporation des n-alcanes après les accidents TANIO et IXTOC I.	70
Tableau 20	Evolution du processus d'oxydation des hydrocarbures dans les sédiments (dosages par spectrophotométrie infra-rouge).	75
Tableau 21	Description et teneur en hydrocarbures dans des sédiments intertidaux pollués par le TANIO.	79
Tableau 22	Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers collectés en zone intertidale.	80
Tableau 23	Evolution des paramètres chromatographiques dans les résidus pétroliers prélevés en surface.	88

		Pages
Tableau 24	Comparaison de l'importance des processus d'évaporation et de dégradation dans les résidus mazoutés prélevés après les accidents TANIO et AMOCO CADIZ.	92
Tableau 25	Evolution des caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers enfouis dans la colonne sédimentaire.	94
<hr/>		
Carte	Carte d'extension maximale de la pollution pétrolière en 1978 et 1980	hors texte dépliant

Carte d'extension maximale de la pollution pétrolière en 1978 et 1980

-  **AMOCO CADIZ** 17 Mars au 26 Avril 1978
-  **TANIO** 7 Mars au 22 Mars 1980



Dépôt légal 3^e trimestre 1983
Cloître Imprimeurs - Landerneau