

CARACTERISATION CHIMIQUE
DE QUELQUES ECHANTILLONS D'EAU DE MER
POLLUEE PAR IXTOC 1

G. BODENNEC

Centre Océanologique de Bretagne
ELGMM
B.P. 337
29273 BREST CEDEX

novembre 1979

IHTOC I

Caractérisation chimique de quelques échantillons d'huile et d'eau de mer prélevés à proximité et au large de la plate-forme de forage IHTOC I.

I. INTRODUCTION

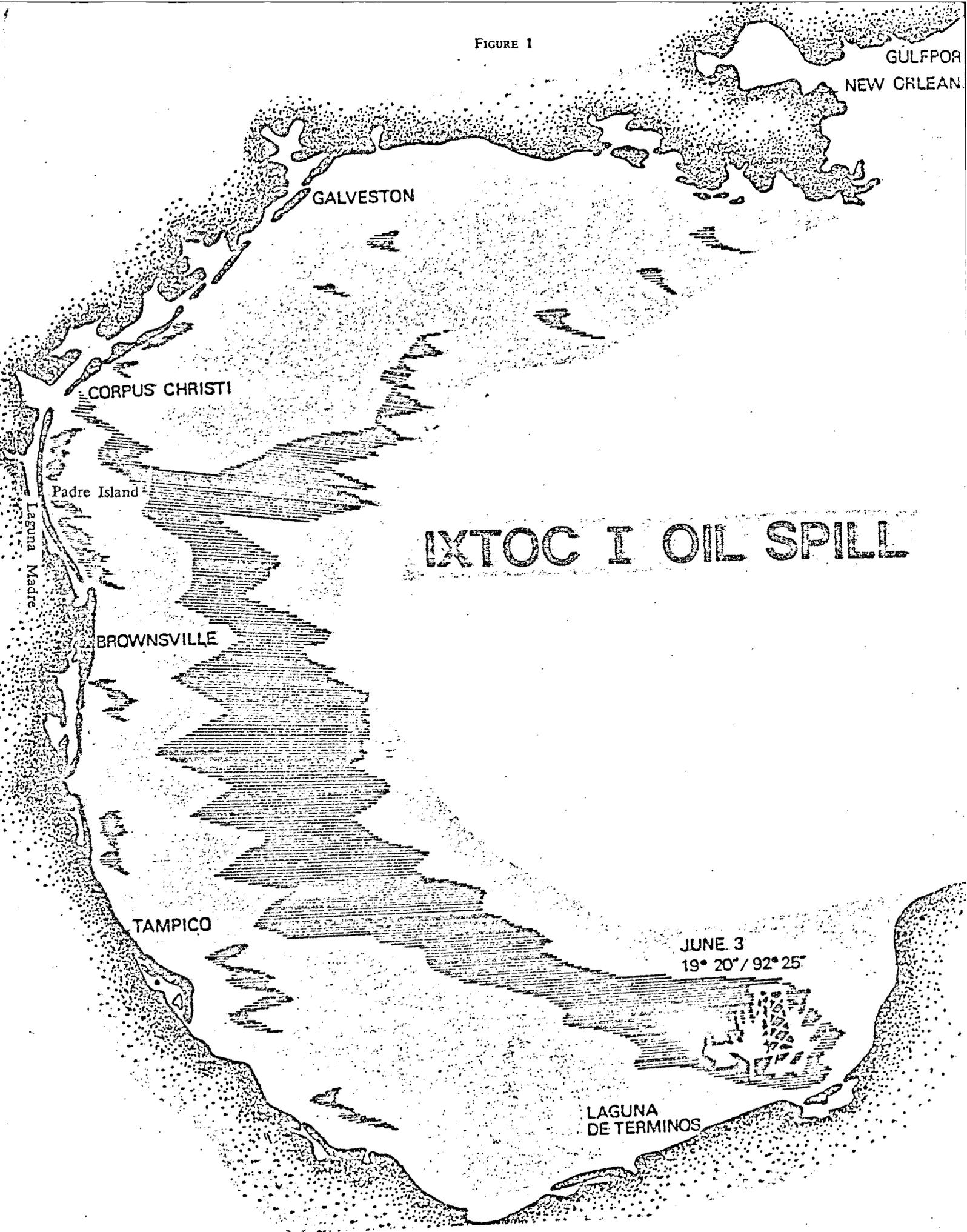
Le 3 juin 1979 le puits de forage offshore IHTOC I situé dans la baie de Campeche (Golfe du Mexique) à 500 milles de la frontière des U.S.A. explose et prend feu libérant entre 15 000 à 30 000 barils (2 000 à 4 000 tonnes) de pétrole brut par jour (1). Immédiatement après l'accident de larges nappes de pétrole se sont déplacées vers le Nord atteignant successivement les plages du Mexique (Tampico) et du Texas de manière périodique selon la direction des courants et des vents. —

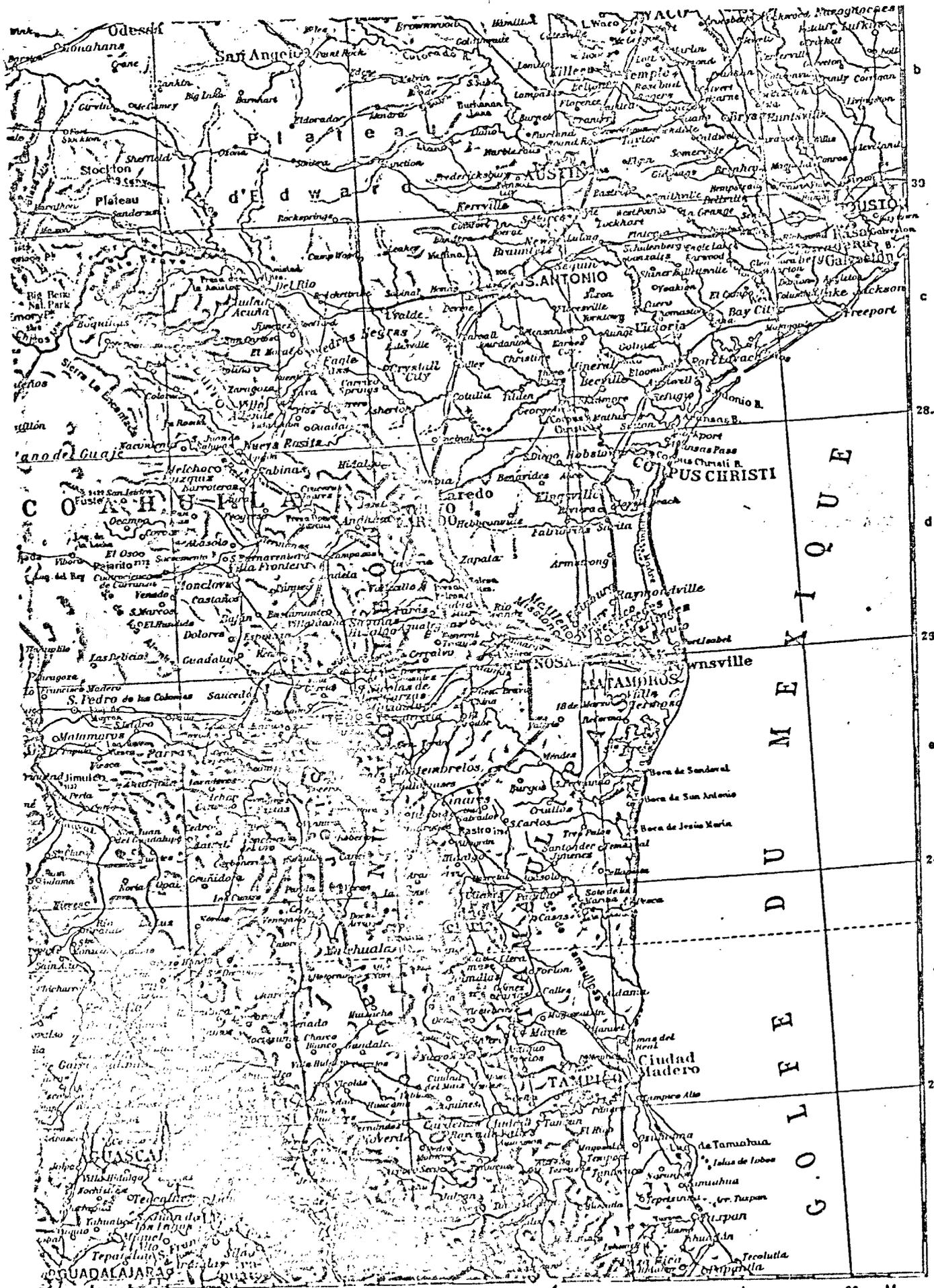
Le Sud du Texas (Brownville) a été atteint par les premières nappes de pétrole le 7 août mais c'est surtout pendant le week-end du 18-19 août que le pétrole a recouvert le sable sur 100 km de long, 2 m de large et environ 3 cm d'épaisseur. Le lundi certains courants et les vents s'inversaient et les nappes de pétrole (environ 40 km² de surface) s'immobilisaient à 15 km au large de Corpus Christi (2). Cette alternance d'assaut et de trêve dans la progression et le déversement de la "marée noire mexicaine" allait être un scénario familier aux nettoyeurs et riverains des plages texannes pendant de nombreuses semaines. C'est ainsi que le 31 août la dépression tropicale Elena était responsable de l'apparition d'une nappe de 20 cm d'épaisseur sur les plages de Mustang Island et de Padre Island, éliminant ainsi les efforts de nettoyage des plages (3).

L'extension maximale des nappes d'hydrocarbures en mer est illustrée sur la figure 1. Les observations visuelles (Université du Texas, août 1979) ont été complétées par un suivi chimique pour évaluer l'étendue de la pollution et pour déterminer la nature des hydrocarbures présents dans l'eau de mer en surface et en profondeur.

...

FIGURE 1





H

102

I

100

K

98

L

96

M

b
39
c
28
d
25
e
24
f
22
o

Les autorités mexicaines et les officiels de la Petroleos Mexicanos (PEMEX) qui possède le monopole gouvernemental d'exploitation pétrolière ont essayé de minimiser au maximum l'importance de l'accident d'IXTOC en essayant de combattre seul cette catastrophe (4). En particulier ils ont attendu près de 2 semaines avant de demander l'assistance technique américaine et ont donné seulement le 1er août (soit près de 2 mois après l'accident) l'autorisation aux Gardes Côtes américains de les aider à traiter les nappes de pétrole sur le site du puits (5).

Les équipes de sauvetage se sont attaquées sur deux fronts (2) :

- 1) forer des puits secondaires pour réduire la pression du puits IXTOC I
- 2) injecter des balles d'acier (de la taille d'une balle de tennis) dans la sortie principale (figure 2).

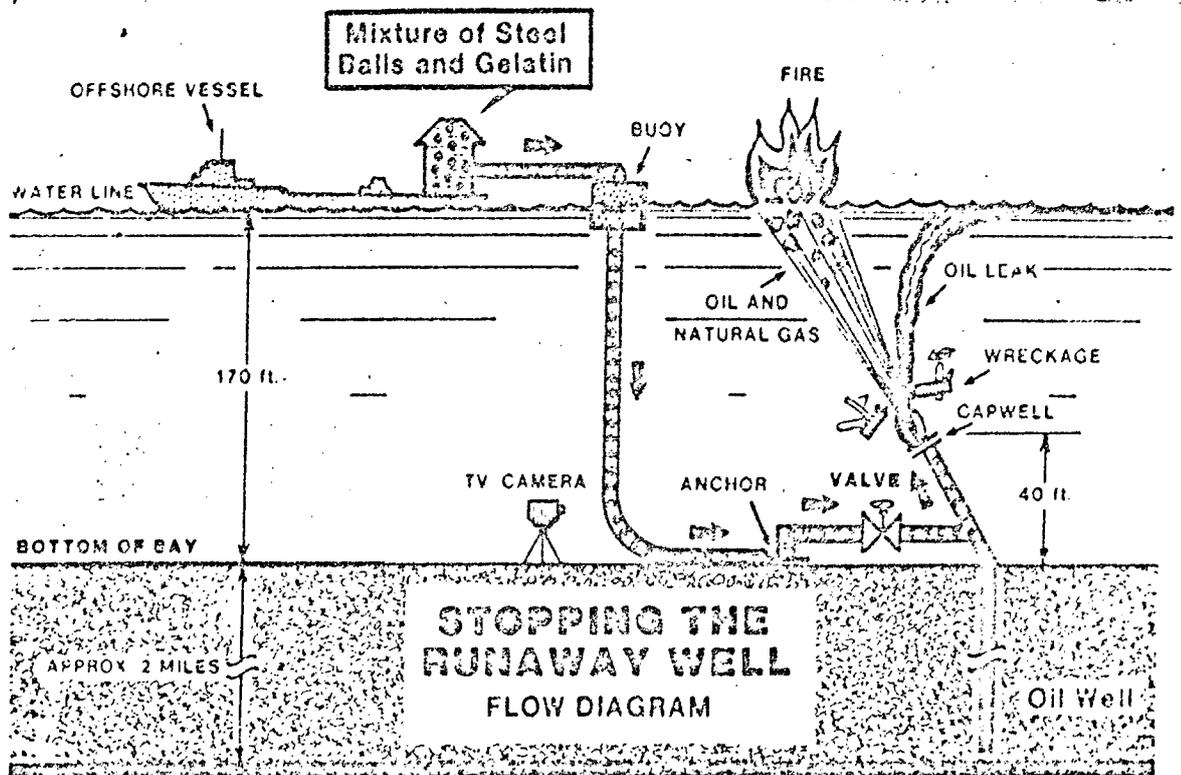


Figure 2 :

Selon les autorités mexicaines ces opérations ont permis de réduire le débit du puits à 10 000 barils de pétrole par jour à partir du 24 août. Le puits n'a pu être définitivement colmaté que le 12 octobre en plaçant un cône d'acier de 310 tonnes "Sombbrero" au-dessus de son ouverture.

On peut évaluer à plus de 80 millions de gallons (400 000 tonnes) la quantité de pétrole qui s'est répandue dans le Golfe du Mexique depuis le 3 juin créant ainsi la plus gigantesque marée noire du monde. Cette marée noire a un côté unique à plusieurs titres :

- son importance (2 fois plus importante que la quantité déversée par l'Amoco Cadix) ;
- l'éloignement de la source de pollution. Le pétrole a séjourné 2 à 3 mois en mer avant d'atteindre les côtes. Les précédentes catastrophes pétrolières de ce type telle que celle de Santa Barbara (Californie) en 1969 ont entraîné le déversement du pétrole sur les plages seulement quelques jours après l'accident ;
- la menace permanente qu'elle crée. La majorité du pétrole déversé se trouve en mer et peut à tout moment atteindre les côtes en dépit des efforts de surveillance et de traitement des nappes de pétrole par les gardes-côtes. Ces nappes ont une tendance naturelle à l'étalement et sont soumises à l'action des vagues, du vent... de sorte qu'une partie importante du pétrole est éliminée par les processus naturels (évaporation, dégradation, dissolution...) ;
- la région atteinte par les nappes de pétrole. Quand les premières craintes de pollution ont été formulées fin juillet, les Texans ont dit : le pétrole peut arriver n'importe où sauf dans la région de Padre Island. Dans cette partie méridionale de Brownville à Galveston, la côte de sable fin est formée par une succession de baies et de lagons protégés par un chapelet d'îles qui jouent le rôle d'écran naturel. L'île de Padre Island, par exemple, s'étire sur 170 km de Port Isabelle à Corpus Christi et abrite la Laguna Madre, région bordée vers l'intérieur d'étangs et de marais salants. C'est une des régions du monde les plus fécondes en espèces aquatiques de toutes sortes et constitue une sorte d'aquarium et de "nursery" pour les crabes, crevettes, poissons. Avec son climat semi-tropical et

une nourriture garantie, elle est le refuge privilégié d'animaux et d'oiseaux migrateurs (grues huppées, pélicans, ibis, faucons pèlerins, canards mouchetés, geai bleu...).

Le tourisme (120 millions de dollars par an), la pêche surtout crevettes (130 millions de dollars par an), l'industrie pétrochimique à Corpus Christi sont les principales activités de la région.

- Ses répercussions politiques dans les rapports avec les U.S.A.(6) :

Les relations entre les U.S.A. et le Mexique ont toujours été assez difficiles (situation géographique, problèmes historiques, nationalisation des industries pétrolières, problèmes de l'immigration sauvage des mexicains aux U.S.A...). La condescendance arrogante du grand frère du Nord vis à vis du Mexique s'est fortement atténuée en partie depuis la découverte en 1972 des gigantesques réserves de pétrole et de gaz (évaluées à 200 billions b.b.l.) de Reforma Fields (Etat de Tabasco). Avec la conjoncture politique actuelle les Américains sont impatients de réduire leur dépendance vis à vis du Moyen Orient et souhaitent devenir les clients privilégiés des Mexicains pour leur approvisionnement en pétrole et gaz (proximité des puits pétroliers, stabilité politique...)

Dans ces conditions, on explique le peu de virulence des autorités américaines et des journaux à réclamer le paiement des dommages et frais de nettoyage des plages du Texas (évalués à 250 millions de dollars). Le Président mexicain José Lopez Portillo a refusé toute discussion sur ce sujet. "Il n'existe pas de lois internationales régissant ce type de catastrophe" disait-il. "Il y a en ce moment dix puits de pétrole hors de contrôle : sept aux U.S.A., un en Iran, et un au Canada. C'est étrange que l'on n'entende pas parler des dommages qu'ils occasionnent à l'écologie du pays concerné".

II. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE DIFFERENTS ECHANTILLONS PROVENANT D'IXTOC I

L'étude portera sur l'identification par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures alcanes et aromatiques correspondants à la fraction C5 - C14.

Ces carbures constituent la fraction la plus toxique des hydrocarbures après les carbures polybenzéniques caractérisés par leurs propriétés cancérigènes.

...

II.1. Matériel et méthode de prélèvement

Les échantillons étudiés ont été obtenus de deux sources différentes :

- l'échantillon de mousse a été recueilli par le personnel du navire des gardes côtes US Pt Baker à la position 22°50 N et 96° 26 W à proximité du puits IXTOC I. L'eau est éliminée par addition d'un égal volume de n hexane suivi d'une centrifugation à 10 000 r.p.m pendant 20 mn. Cette opération indique que la mousse contient environ 60 % d'eau par volume. Les asphaltères sont enlevés par précipitation dans le n - hexane (échantillon donné par Dr P. Parker Marine Sciences Institute Port Aransas) ;

- les échantillons d'eau de mer ont été prélevés au cours d'une campagne avec l'Université du Texas (Austin) à bord du R/V Longhorn. (15 - 22 août 1979). Le prélèvement est effectué soit sous la surface de l'eau, 1 m (à bord d'un zodiac), soit à 10 m de profondeur. Dans ce dernier cas, la bouteille de verre (2 l) est logée dans un bâti de plomb. L'ouverture de son bouchon cylindro-conique est commandée par l'opérateur quand le flacon est immergé à la profondeur désirée.

Immédiatement après le prélèvement une petite quantité d'azide de sodium est ajoutée à l'eau de mer pour éviter la biodégradation des produits organiques en attendant leur analyse effectuée au laboratoire.

II.2. Analyse de la fraction mousse

L'échantillon de mousse a été analysé par chromatographie sur colonne de gel de silice pour déterminer sa composition en hydrocarbures alcanes, aromatiques et en produits lourds azotés, soufrés, oxygénés (NSO) et par chromatographie en phase gazeuse.

II.2.1 - Chromatographie sur colonne

L'échantillon solubilisé dans le minimum d'hexane est placé sur une colonne de gel de silice (Merck) 20 fois en poids. Les fractions al-

...

nes, aromatiques, NSO sont éluées avec l'hexane, hexane/benzène (1/1), méthanol. Deux volumes de colonne de solvant sont nécessaires pour obtenir chaque fraction. Dans le tableau I les résultats obtenus sont comparés avec des échantillons provenant de différentes sources (7).

TABLEAU I : Chromatographie sur colonne de Silice d'échantillons provenant d'IHTOC I

Description de l'échantillon	Source	% alcanes	% Aromatiques	% NSO
Mousse recueillie 40 h après l'accident	Dr. Botello (Mexique)	52,0	34,0	
Pétrole non altéré par l'eau	Dr. John Robinson (NOAA)	51,4	31,8	6,9
Mousse Pt Baker (22° 50' N - 96° 26' W)...	Gardes côtes américains	51,0	26,4	18,3
Boules de mazout IHTOC (Padre Island).....	NOAA	34,4	15,4	39,4
Boules de mazout habituellement trouvées en 1978-1979 sur les plages du Sud Texas	Dr. Scalan (UTMSI)	46,8	32,3	20,8

Ces données indiquent que le pétrole d'IHTOC I contient au départ approximativement la composition suivante en hydrocarbures :

52 % alcanes

34 % aromatiques

7-8 % composés azotés, soufrés, oxygénés

Par comparaison avec ces déterminations, on constate que la mousse (Pt Baker 22° 50 N - 96° 26 W) que nous avons étudiée est caractérisée par le même pourcentage en carbures saturés (51 %) mais une modification des pourcentages en

...

carbures aromatiques (26 %) et en produits lourds NSO (18 %). La diminution de la fraction aromatique s'explique par les phénomènes d'évaporation et de dissolution dans l'eau de mer beaucoup plus importante pour les carbures aromatiques volatils (benzène, toluène, xylène) que pour les alcanes possédant le même nombre d'atomes de carbone. L'augmentation de la fraction lourde NSO traduit l'altération du pétrole. Elle est surtout importante dans les boules de mazout recueillies sur les plages de South Padre Island. On note que la composition des boules de mazout d'IXTOC I est plus faible en carbures aromatiques (39,4 %) et plus grande en produits lourds NSO que celle des boules de mazout habituellement recueillies (20,8 %) sur les plages du Texas (7).

II.2.2.-Chromatographie en phase gazeuse

Cette étude a été effectuée en association avec l'Université du Texas (Marine Science Institute Port Aransas - Dr P. Parker) pour l'analyse des hydrocarbures C13 à C36 (7) ; aussi nous nous sommes limités à l'étude de la fraction C5 - C14. L'échantillon de mousse (Pt. Baker) est injecté dans un chromatographe HEWLETT-PACKARD modèle 5830 A associé au calculateur HP 3933 A. La température du four est programmée de 0° C (2 min) à 180° C (20 mn) à raison de 4° C/min. La température initiale de 0° C est nécessaire pour obtenir une bonne séparation du cyclohexane et du benzène. Le débit du gaz vecteur (Hélium) est fixé à 55 ml/mn. Une colonne de cuivre 10 % SP 2100 sur 80/100 Supelcoport (1/8" x 10') a été utilisée pour la séparation des carbures. Bien qu'une colonne capillaire en verre donne une meilleure séparation et une meilleure sensibilité, le pouvoir séparateur d'une colonne remplie a été suffisant pour le type de composés étudiés. Elle présente l'avantage d'être très durable et d'un emploi plus aisé pour une étude à bord d'un bateau. La figure 5 donne l'allure du chromatogramme de l'échantillon de mousse Pt. Baker et d'un mélange standard d'hydrocarbures de référence qui sert à l'identification des composés détectés. Ceux-ci sont identifiés par comparaison avec les temps de rétention (R.T.) d'hydrocarbures de référence injectés dans les mêmes conditions opératoires et par spectrographie de masse. Dans ce dernier cas, la colonne de chromatographie, après avoir piégé à basse température l'échantillon, est transféré dans un chromatographe HP 5710 A associé à un spectrographe de masse 5980 A.

La concentration des hydrocarbures est calculée par comparaison à des mélanges standards au moyen d'un intégrateur HP 3933 A pour mesurer l'aire des pics (hauteur x largeur à mi-hauteur). Par cette méthode analytique la sensibilité de détection des hydrocarbures correspond au ng/L.

La composition des nappes d'hydrocarbures situées près du puits IXTOC (Echantillon Pt. Baker) est fortement influencée par les phénomènes d'évaporation, de dissolution et de dégradation chimique et bactériennes (figure 4)

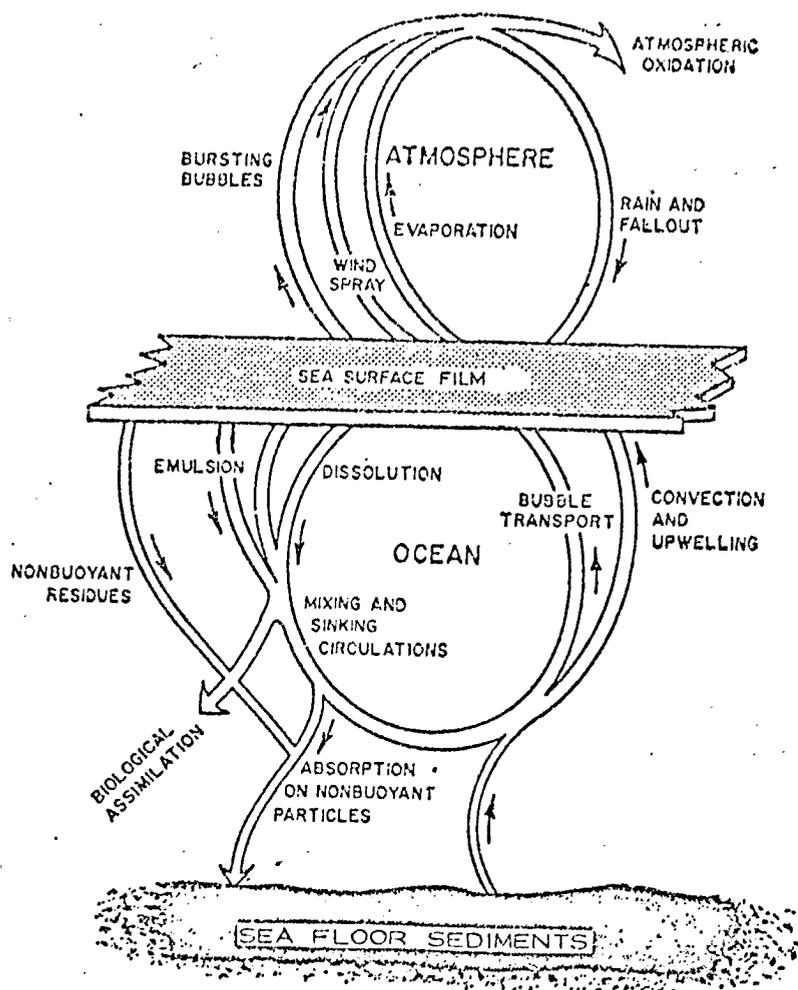


Figure 4 : Comportement et évolution des hydrocarbures déversés en mer (12)

Ces facteurs d'altération entraînent la disparition complète des hydrocarbures les plus légers (inférieur à 7 atomes de carbone). La majorité des carbures C5 - C14 détectés est constituée par les n-alcane (75 %) avec prédominance des fractions comprises entre le décane et le tétradécane.

(Tableau 3 et figure 5 ci-après)

...

Composition chimique en hydrocarbures (C5 - C14) d'un échantillon de mousse

IXTOC I (Pt. Baker)

Hydrocarbure	Temps de rétention(min)	Concentration ng/ μ l	Composition dans la fraction n - alcane (%)	Composition dans la fraction aromatique (%)
Hexane	4,67	0	0	
Benzène	6,45	0		0
Heptane	8,80	8	0,06	
Toluène	12,05	55		1,35
Dimethyl cyclohexane	12,79	78		
Octane	13,68	194	1,50	
Ethylbenzène	15,15	66		1,60
Xylène (m + p)	15,37	231		5,66
Xylène (o)	16,01	116		2,83
Nonane	16,48	660	5,10	
Cumene	16,79	0		0
propyl benzène	17,54	300		7,30
Mesitylène	18,00	728		17,72
t butylbenzène	18,19	376		9,15
Decane	18,79	2 002	15,38	
P cymène	19,19	39		1,00
n butylbenzène	19,84	375		9,12
Undecane	20,80	2 512	19,31	
1,2,4,5 tetramethyl benzène	21,26	343		8,34
Naphtalène	22,15	480		11,68
Diisopropylbenzène	22,35	382		9,29
Dodecane	22,67	2 897	22,40	
n hexylbenzène	23,63	622		15,12
Tridecane	24,53	2 547	19,59	
Tetradecane	26,93	2 123	16,33	
			100,00	100,00

TOTAL AROMATIQUES

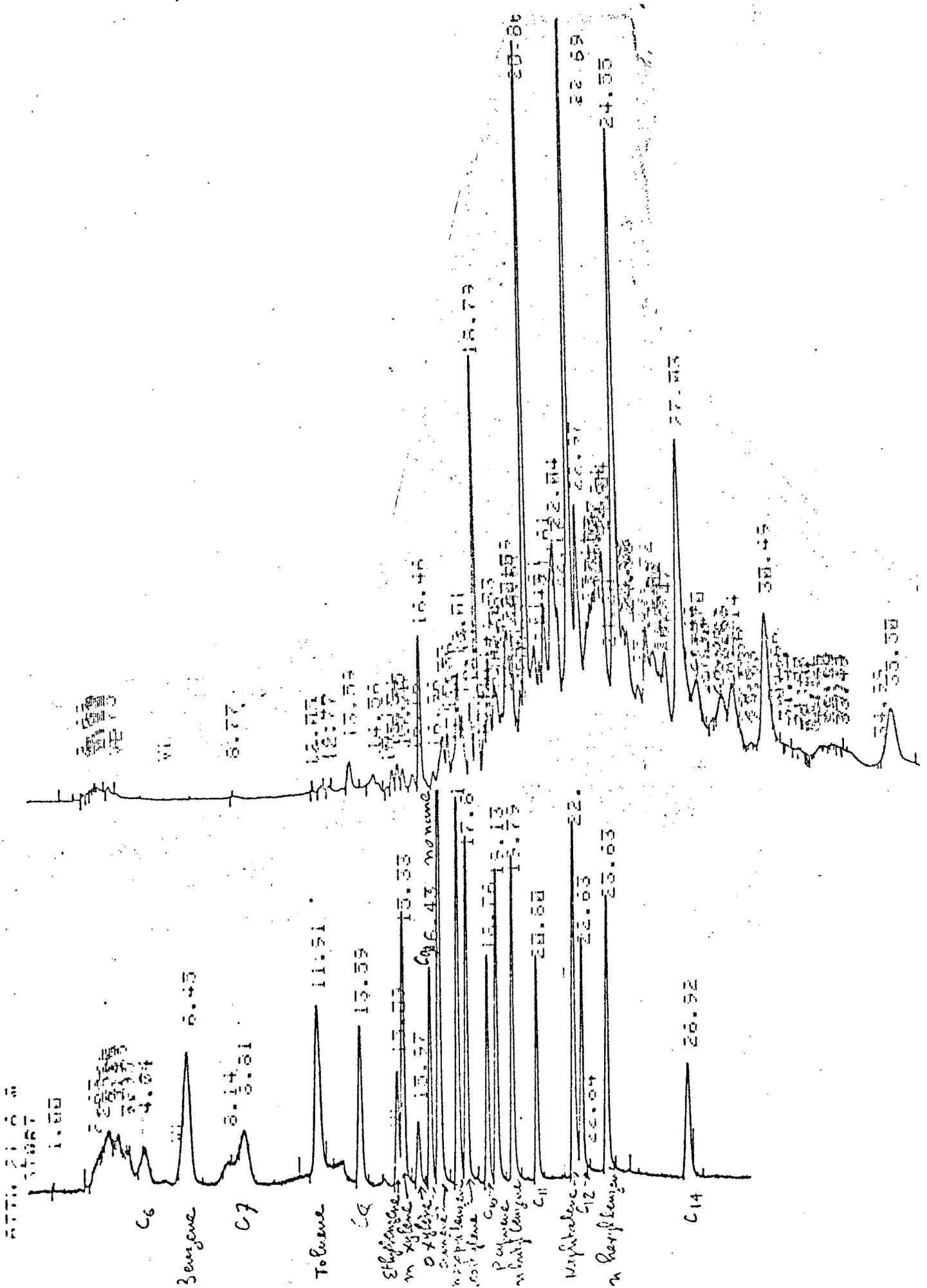
24 %

TOTAL nALCANES C5 - C14

75,5 %

FIGURE 5 : Chromatographie en phase gazeuse

- A) Echantillon provenant d'IXTOC I (mousse Pt. Baker)
- B) Echantillon de carbures de référence



La persistance de ces hydrocarbures n'est pas habituelle. On observe en général la disparition des fractions alcanes inférieure à C15 après un temps de séjour de 10 jours. Elle s'explique dans le cas étudié par le fait que l'échantillon a été prélevé à proximité du puits IXTOC dans un site correspondant à un déversement continu d'hydrocarbures. L'importance des n - alcanes notée sur les chromatogrammes se reflète dans la composition (saturés - aromatiques - produits lourds) déterminée par chromatographie liquide. La fraction aromatique (24 %) a une composition plus complexe. Les principaux carbures identifiés sont : les xylènes (9 %), le mesitylène (18 %), le naphthalène (12 %) et surtout les n - alkyl benzènes (60 %). Ces pourcentages sont calculés par rapport aux hydrocarbures aromatiques contenus dans la fraction C6 - C14 (tableau 3). La concentration des hydrocarbures est obtenue par comparaison des surfaces des pics de chromatographie de l'échantillon étudié avec celles d'un échantillon de référence.

Le chromatogramme de la fraction saturée d'un échantillon de mousse recueilli 40 h après l'accident montre (figure 6) que le pétrole non altéré présente une distribution régulière des n - alcanes de C13 à C36 avec une concentration maximale pour le tridecane (7). Cette distribution traduit une évolution notable de la matière organique.

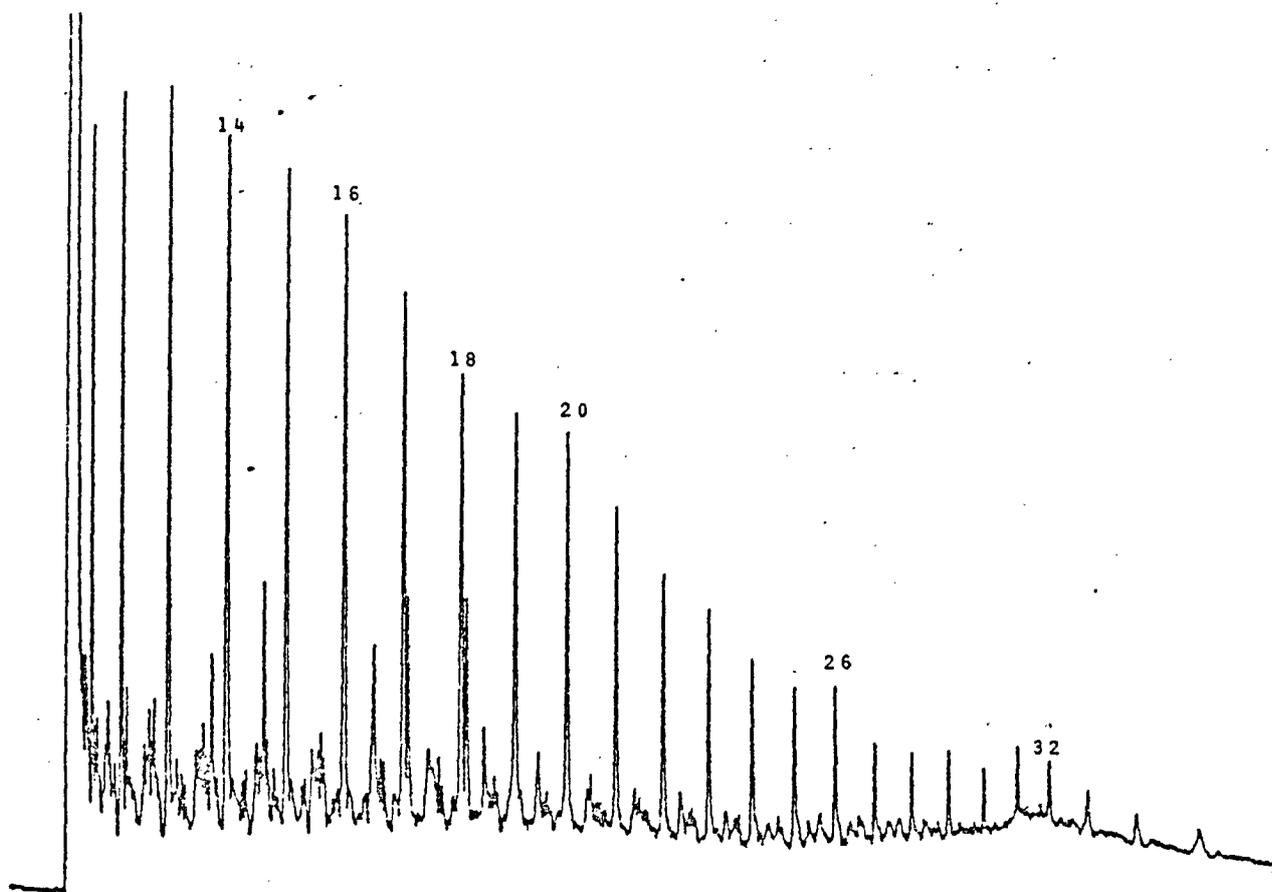


Figure 6 : Chromatographie en phase gazeuse de la fraction saturée d'un échantillon recueilli 40 h après l'accident.

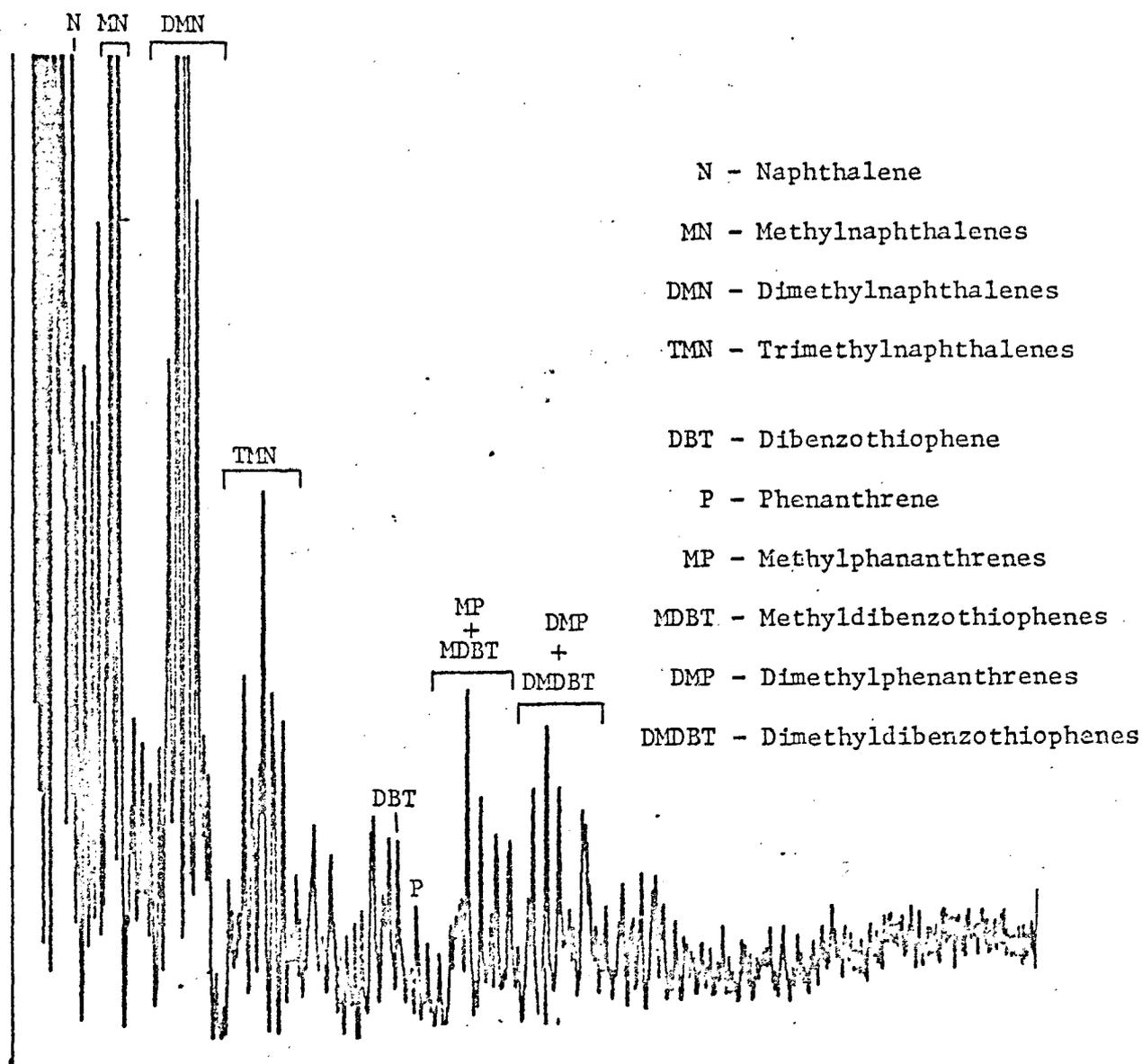


Figure 6 bis : Chromatographie en phase gazeuse de la fraction aromatique d'un échantillon recueilli 40 h après l'accident.

Les rapports nC17/pristane et nC18/phytane peuvent être utilisés pour déterminer la dégradation bactérienne des n alcanes présents dans le pétrole. Les bactéries dégradent plus rapidement les carbures à chaîne linéaire (n-heptadecane et n-octadecane) que les carbures à chaîne ramifiée isoprénioïde pristane (2,6,10,14 tetramethylpentadecane) ou phytane (2,6,10,14 tetramethylhexadecane). De plus les phénomènes de vieillissement du pétrole peuvent être déterminés par l'augmentation des rapports nC17/Pr et nC18/Ph dans la fraction aliphatique et de l'enveloppe chromatographique des produits non séparés.

...

On peut noter sur cet échantillon faiblement altéré par les phénomènes de vieillissement les valeurs des rapports nC17/pristane et nC18/phytane. Le rapport des hauteurs des pics du n - alcane à son homologue isoprenoïde est très utile pour identifier un pétrole (10) comme l'indique le tableau 4.

Tableau 4

Pétrole brut	nC17/pristane	nC18/phytane
Sarir	2,5	4,4
Nigerian	0,67	1,8
Kuwait	4,7	2,9
IHTOC (mousse prélevée 40 h après l'accident)	2,3	2,0

III. ANALYSE CHIMIQUE DE QUELQUES ECHANTILLONS D'EAU DE MER PRELEVES DANS LE GOLFE DU MEXIQUE

Les échantillons d'eau ont été prélevés à 1 m et 10 m de profondeur au cours de la campagne R/V LONGHORN du 15 au 22 août 1979. La localisation des stations est indiquée dans la figure 5. Elles sont situées sur des lignes perpendiculaires à la côte. La nomination 2P/II correspond à la station 2, profondeur 10 m ligne II tandis que l'échantillon 2S/II correspond au prélèvement effectué à 1 m de profondeur sur le même site. L'analyse des hydrocarbures contenus dans l'échantillon est faite par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil HEWLETT-PACKARD 5830 A associé avec l'intégrateur HP 5933 A (détection FID). La méthode analytique comporte une extraction par l'hélium pendant 100 min d'un échantillon de 2 litres d'eau de mer chauffée à 70° C. Les produits organiques sont piégés sur une colonne de tenax Gc avant d'être injectés dans le chromatographe par chauffage du tenax à 250° C (partie expérimentale développée dans l'annexe).

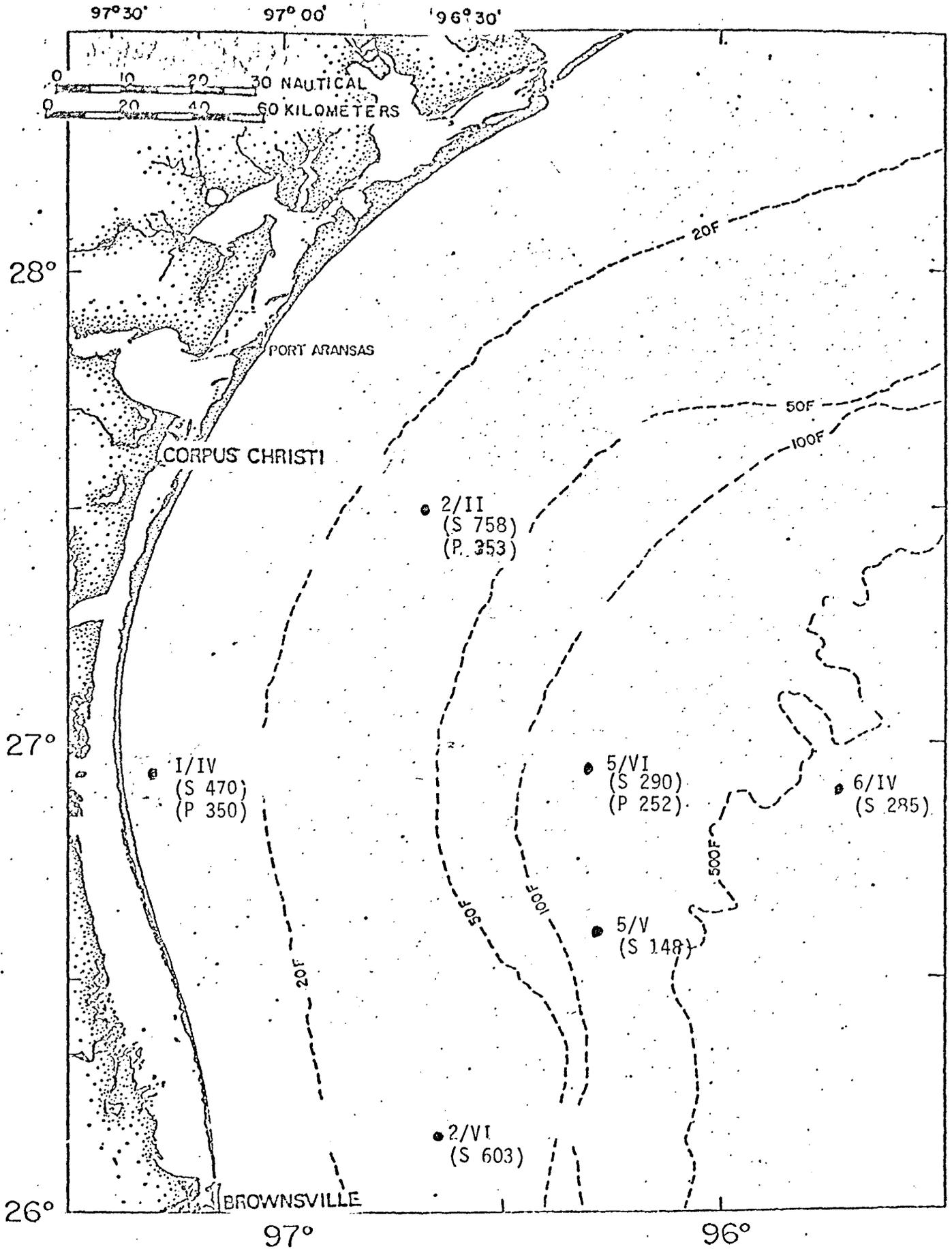
...

Seuls les hydrocarbures C5 - C14 ont été étudiés par cette méthode analytique. Les composés sont identifiés par comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons de référence et au moyen d'analyse GC/MS. Les concentrations sont obtenues au niveau du ng/l avec une reproductibilité de 15 % (basée sur plusieurs déterminations). Les valeurs indiquées représentent une moyenne de deux mesures.

Voir figure 7 ci-après

.../...

FIGURE 7 : Localisation des stations de prélèvement. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la concentration en ng/l des hydrocarbures C5 - C14 détectés ; on a utilisé les lettres S et P pour différencier un prélèvement effectué à 1 m (S) et à 10 m (P) de profondeur.



En se basant sur les concentrations en hydrocarbures et sur leur répartition alcanes/aromatiques on peut classer les stations étudiées en 2 catégories :

TABLEAUX 5 ET 6 CI-APRES

...

Concentration en ng/l des hydrocarbures C5 - C14 contenus dans l'eau de mer

Carbure	2S/II	2P/II	2S/VI	IS/IV	IP/IV
N hexane	10,8	99,8	40,4		
Benzène	21,3		30,3	22,0	66,9
Heptane	21,7	6,2			2,3
Methylcyclohexane			24,3		28,5
Toluène	95,5	28,8	45,2	13,5	29,4
Dimethylcyclohexane	38,0	9,7	9,8	51,2	
Octane	11,0	1,2	122,5	93,3	66,5
Ethyl benzène	30,8	4,2	2,7	20,1	
Xylène (m + p)	126,1	36,7	49,3	123,7	33,3
Xylène (o)	56,4	10,1	3,9	35,8	43,0
Nonane	24,0			3,0	22,9
Cumene				1,5	
n propylbenzène	4,5	1,0			6,0
Mesitylène	7,4	10,1		2,5	1,0
t butylbenzène/ 1.2.4 trimethylbenzène	14,3		2,4		
Decane	140,2	31,0	213,6	51,7	
p cymène	17,9	42,2		4,5	
n butylbenzène	53,8	3,9	4,4	10,3	
Undecane	43,9	3,7	7,8	15,7	9,7
Naphtalène	24,7	61,12	42,0	5,9	32,7
di isopropylbenzène	2,9			3,1	
Dodecane	11,3			5,6	8,0
Tridecane	1,5				
Tetradecane		3,2	4,4	5,9	
TOTAL	758,0	353,0	603,0	470,0	350,0
TOTAL Aro (%)	455(60)	298(84,4)	180(30)	243(52)	212(61)
TOTAL nC6 - C14 (%)	302(40)	45(13)	389(65)	175(37)	109(31)

Concentration en ng/l des hydrocarbures C5 - C14 contenus dans l'eau de mer

Hydrocarbure	5S/V	5S/IV	5P/IV	6S/IV
Benzène	2,4	11,7	3,6	2,1
Heptane				10,3
Methylcyclohexane		16,0		7,3
Toluène	34,1	65,9	31,0	22,1
Dimethylcyclohexane	3,4	2,1		5,5
Octane	3,0	3,1		34,6
Ethylbenzène	6,6	16,4		8,4
Xylène (m + p)	46,1	86,2	41,1	61,7
Xylène (o)	13,3	21,9	12,9	12,6
Nonane				3,1
Mesitylène			18,7	5,6
t butylbenzène/ 1.2.4 trimethylbenzène	2,3			
Decane	9,2	19,0	42,5	11,9
P cymène	24,8	39,6	43,4	30,0
n butylbenzène				2,7
Undecane	2,7	5,7	4,5	13,2
Naphtalène		2,3	54,4	54,2
Dodecane				
Tridecane				
Tetradecane				
	148,0	290,0	252,0	285,0
TOTAL Aro (%)	130(88)	244(84)	205(82)	200(70)
TOTAL nC5 - nC14 (%)	15(12)	28(10)	47(18)	73(30)

1°) Les stations 5/IV, 6/IV et 5/V sont des stations qui ont été très faiblement polluées par les nappes d'hydrocarbures provenant d'IXTOC. En particulier les teneurs trouvées pour la station 5S/V (150 ng/l) ainsi que la répartition (88 % en aromatiques) correspondent aux concentrations précédemment relevées dans les sites non pollués du Golfe du Mexique (II). La concentration totale en n - alcanes volatils est habituellement comprise entre 10 ng/l et 50 ng/l tandis que celle des carbures aromatiques volatils (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène) s'établit entre 50 ng/l et 450 ng/l. Les carbures aromatiques constituent en général 80 à 90 % des hydrocarbures totaux identifiés dans la fraction C5 - C14 (II).

Les stations 5S/IV (290 ng/l) et 6 S/IV (285 ng/l) situées sur une même radiale sont faiblement polluées. La même répartition n alcanes/ aromatiques semble indiquer que ces stations n'ont pas été polluées par le déversement du pétrole mexicain. On constate dans la station 5/IV que toute la colonne d'eau entre 1 et 10 m est polluée avec en surface préférentiellement les composés légers (benzène, toluène, xylènes) et en profondeur les carbures les plus condensés (naphtalène, decane, mésitylène).

2°) Les stations 2/II, 2/VI et I/IV correspondent à des sites pollués par le pétrole mexicain. Elles sont caractérisées par des teneurs élevées en hydrocarbures comprises entre 758 ng/l et 470 ng/l et par l'importance de la fraction n alcanes comprise entre 175 ng/l et 389 ng/l.

Ces valeurs correspondent à des pourcentages compris entre 37 et 65 % d'alcanes (par rapport à la quantité totale d'hydrocarbures), c'est-à-dire nettement supérieures à la répartition déterminée sur une station non polluée. L'importance de la fraction alcane nC5 - nC14 trouvée dans l'eau de mer peut s'expliquer par la composition initiale du pétrole brut composé essentiellement d'alcanes (75 %) dans sa fraction légère et par la solubilité de ces carbures.

(TABLEAU 7 CI-APRES)

...

Caractéristiques physiques des principaux hydrocarbures étudiés

Carbures	* Composition relative(%) mousse Pt. Baker	Solubilité mg/l (12)	Tension de vapeur mm Hg (12)	Masse molaire
n - hexane	0,05	9,5	93,4	86
n - octane	1,20	0,66	8,8	114
n - décane	11,70	0,033	1,06	142
n - dodécane	16,90	0,002	0,16	170
Methylcyclohexane	0	14	29,4	98
Benzène	0	1780	49,6	78
Toluène	0,30	515	18	92
Ethylbenzène	0,40	152	6,4	106
Xylène (0)	2,10	175	4,1	106
Naphtalène	2,80	33	0,039	128
* Composition relative par rapport aux hy- drocarbures C5 - C14	75,00			

On note que les alcanes majoritaires sont pour les stations 2S/VI et IS/IV l'octane (122,5 ng/l et 93,3 ng/l) et le décane (213,6 ng/l et 51,7 ng/l). Le dodécane qui correspondait à 16,9 % des carbures analysés dans la mousse Pt. Baker ne se retrouve qu'à des concentrations très faibles (5 à 10 %) dans l'eau vu sa très faible solubilité (300 fois moins soluble que l'octane).

...

Cependant, à l'exception de la station 2S/VI (station située le plus près du puits mexicain), on constate que les carbures majoritaires sont constitués par les carbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes, n alkylbenzènes, naphthalène) malgré leur faible importance dans la mousse P_t Baker.

On peut expliquer ce résultat :

1°) par la solubilité élevée des carbures aromatiques. Le benzène est 2 000 fois plus soluble que l'octane, le naphthalène est 100 fois plus soluble que le décane ;

2°) par l'usage de dispersants sur le site du puits IXTOC. Ces dispersants par leurs propriétés tensioactives ont permis la solubilisation dans l'eau d'une partie des hydrocarbures volatils (essentiellement aromatiques) ;

3°) par le fait que la rupture de la canalisation du puits se trouvait à environ 30 m de profondeur. Dans ces conditions, les hydrocarbures aromatiques pouvaient se solubiliser en partie dans la colonne d'eau avant d'atteindre la surface de la mer.

Mc AULIFFE (13, 14) a montré que la répartition des différentes classes d'hydrocarbures entre l'atmosphère et l'eau est basée sur leurs propriétés physiques : solubilité et tension de vapeur. Il est logique que les carbures ayant des solubilités élevées dans l'eau par rapport à leur tension de vapeur se retrouvent préférentiellement dans la phase aqueuse même si leur concentration initiale dans l'échantillon de mousse (P_t Baker) prélevé près du puits accidenté soit faible ;

4°) par opposition avec un déplacement des nappes de pétrole à la surface de l'eau observé habituellement, on a constaté dans le cas d'IXTOC que le pétrole partiellement altéré et alourdi par son long séjour en mer a pu se déplacer sous la surface de l'eau jusqu'à des profondeurs de 15 m ;

5°) par le fait que les hydrocarbures détectés doivent provenir de deux sources différentes. A la pollution classique existant dans le Golfe du Mexique (fuites naturelles, rejets industriels provenant du continent, déballastages en mer, activités de forage et de production en mer...) s'est ajoutée

...

pour certaines stations la contribution due aux nappes du pétrole mexicain d'IXTOC. Par rapport à la station 5S/V caractérisée par une très faible teneur en hydrocarbures C5 - C14 (148 ng/l) comportant 12 % de n - alcanes, on constate que la contribution des n - alcanes correspond à 40 % des carbures détectés dans les stations fortement polluées 2S/II (758 ng/l) IS/IV (470 ng/l) et à 65 % pour la station 2S/VI (603 ng/l). Pour ces stations il semble logique d'attribuer principalement à l'accident pétrolier d'IXTOC l'origine des n - alcanes et une fraction importante des carbures aromatiques. Ces derniers restent les carbures majoritaires (80 %) dans les échantillons prélevés à 10 m de profondeur.

IV. CONCLUSION

Les 6 stations situées au large des côtes méridionales du Texas que nous avons étudiées présentent des teneurs importantes en hydrocarbures C5 - C14 (comprises entre 0,15 et 0,7 microgramme par litre (ppb)). On admet que la teneur naturelle de l'eau de mer est de 0,2 à 1 ppb en hydrocarbures totaux. Certes s'il existe des produits polluants bien plus nocifs que les pétroles (en particulier les sels mercuriques, les pesticides dont l'accumulation le long de la chaîne alimentaire augmente continuellement leur concentration), on doit prendre en considération les teneurs élevées en carbures aromatiques (benzène, toluène, xylène) observées dans les eaux de surface et de profondeur. Il est connu (15, 16) que ces produits sont parmi les plus toxiques constituants des pétroles sur différentes espèces de poissons. On pourrait penser que l'éloignement de la source de pollution entraînerait la disparition des carbures aromatiques: benzène et toluène.

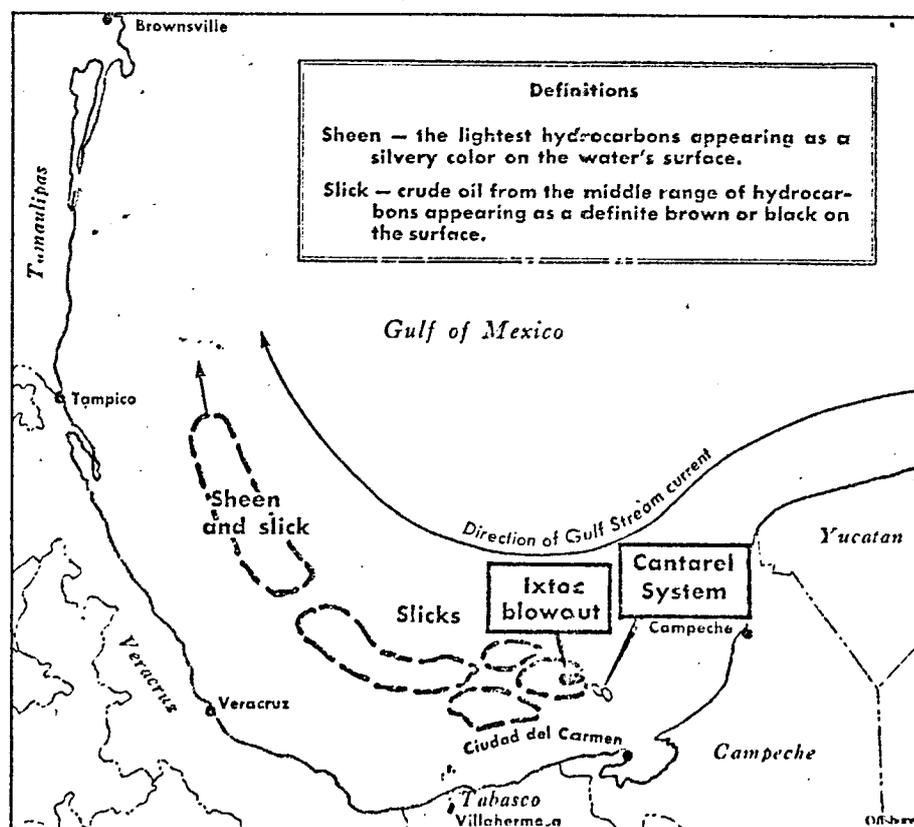
La persistance de ces carbures apparaît à des teneurs élevées dans l'eau prélevée à la station 2/II. Cependant les teneurs détectées ne doivent pas présenter un caractère de gravité vu que les effets toxiques des carbures aromatiques dans l'eau ne sont pas en général observées pour des concentrations inférieures au p.p.m. (12).

...

Ainsi, bien que la quantité totale d'hydrocarbures déversés dans le Golfe du Mexique ait été plus de 2 fois supérieure à celle de l'Amoco Cadix, la catastrophe qui en a résulté n'a pas présenté le même degré de gravité.

1°) Les côtes du Mexique et du Texas ont pu être en partie protégées des nappes de pétrole grâce à l'éloignement de la source de pollution, le régime des vents et des courants (Gulf stream), le traitement des nappes en mer par des dispersants et navires écumeurs, l'utilisation de barrages artificiels pour limiter l'étalement du pétrole...

La figure suivante donne la position des nappes de pétrole en mer le 11 juillet (1) et la direction de leur déplacement. Elle montre que la majorité des hydrocarbures est restée en mer épargnant ainsi un déversement direct sur les côtes du Mexique et du Texas.



JULY 11—Oil slicks begin to string out along the direction of the Gulf Stream. Sheen sighted 300 miles south of Brownsville, moving north at the rate of eight miles per day.

2°) Les dommages sur la population d'oiseaux de mer semblent assez limités. Pendant les 4 semaines d'août seulement 18 oiseaux victimes des hydrocarbures ont été recueillis sur les plages de Padre Island. Ce chiffre ne peut être comparé aux 10 000 oiseaux (3 450 cadavres recensés sur le littoral) tués par le pétrole de l'Amoco Cadix. On doit noter que la période de migration hivernale qui amène plusieurs centaines de mille oiseaux dans cette région n'avait pas encore commencé ;

3°) Les dommages subis au milieu marin (zooplankton et phytoplancton) sont difficiles à évaluer en absence de toute donnée de référence. Dr L.O. Sorensen, Directeur du Marine Biology lab of Pan American University, affirme que nous ne pouvons pas connaître la quantité de phytoplancton tué par le pétrole puisque nous ne savons pas celle qui existait initialement. Aussi l'interprétation des mesures effectuées sur l'impact écologique de l'accident d'IXTOC présente soit un caractère fortement optimiste avec une absence d'effets sur le milieu marin (déclarations de presse de la PEMEX et du gouvernement mexicain), soit très alarmant si on se place du côté des Américains.

A N N E X E

=====

Extraction des composés organiques volatils contenus dans l'eau de mer

La méthode analytique utilisée pour déterminer la nature et la distribution des hydrocarbures volatils et autres composés organiques volatils (hydrocarbures halogénés, cétones, aldéhydes, composés soufrés...) contenus dans l'eau de mer s'inspire des méthodes décrites par BERTSCH (1975), MAY (1975) et SAVER (1978). Les composés organiques sont extraits par un gaz inerte ultra pur (He) d'un échantillon de 2 l d'eau de mer chauffée à 70° c et sont absorbés à température ambiante sur une colonne de 600 mg de tenax GC 35/60 (ether polyphenylé). Le tenax possède un excellent pouvoir de rétention des hydrocarbures et des hydrocarbures chlorés (SAVER 1978) et des qualités plus limitées pour piéger les autres composés (aldéhydes, cétones, sulfures) (BERTSCH 1975). Il retient très peu d'eau qui peut être facilement éliminée par un courant d'hélium sec et donne une faible dérive même à température élevée (275° C), (BUTLER et BURKE, 1976).

Il est intéressant de noter que l'extraction des composés volatils s'effectue directement dans la bouteille de prélèvement de l'échantillon, évitant ainsi les opérations de transfert qui sont toujours préjudiciables à une bonne analyse (risques de contamination provenant de l'air du laboratoire et d'absorption d'une partie des hydrocarbures sur les parois de verre du container (KAISER 1971)).

L'extraction complète des composés volatils (hydrocarbures C5 - C14 et dérivés halogénés volatils) s'effectue sous agitation magnétique en 100 minutes avec un débit d'hélium de 120 ml/min (verre fritté - vanne micrométrique Nupro) et à 70° C (plaque chauffante). L'hélium est purifié en passant dans un piège rempli de charbon activé refroidi avec de l'azote liquide. Avant son transfert dans l'ensemble analytique, le tube tenax est séché 15 minutes par un courant d'hélium sec (débit 40 ml/min).

...

Analyse par chromatographie en phase gazeuse (appareil HEWLETT-PACKARD 5830 A)

Les composés organiques absorbés sur le tenax sont désorbés par chauffage (15 mn - 250° C). Ils sont recueillis sous forme liquide dans une pré-colonne refroidie par l'azote liquide constituée par une boucle d'une vanne Carle 6 Port. Le débit d'hélium à travers l'ensemble tube - tenax - pré-colonne - vanne carle est réglé à 40 ml/min. Entre le tube tenax et la vanne carle est placé un injecteur qui permet l'introduction des produits de référence. L'ensemble est chauffé à 125° C avec un cordon chauffant.

Quand le processus de désorption est terminé, la vanne carle est mise en communication avec la colonne du chromatographe. Les composés organiques piégés dans la pré-colonne sont injectés dans le chromatographe en remplaçant l'azote liquide par de l'eau bouillante. Une colonne de cuivre (3,2 mm x 4,6 m) remplie avec 10 % SP 2100 sur 80/100 Supelcoport est utilisée pour séparer les composés volatils non polaires. La température est programmée à 0° C pendant 2 minutes, 0° C à 180° C à 4°C/min et à 180° C pendant 16 minutes. La température de 0° C est obtenue en introduisant l'azote liquide au moyen d'une vanne cryogénique. Cette température initiale est nécessaire pour séparer le cyclohexane du benzène. Le débit gazeux est fixé à 55 ml/min et le système de détection est à ionisation de flamme.

Quoique la résolution des colonnes capillaires soit supérieure à celle des colonnes remplies, ces dernières ont été utilisées au cours de ce travail car elles permettent, en donnant une résolution suffisante pour ce type de composés étudiés, une utilisation à bord de navire océanographique.

Les composés sont identifiés en comparant les temps de rétention avec ceux d'échantillons authentiques et par spectrographie de masse (HEWLETT-PACKARD 5980 A associé au calculateur 5933 A).

Les concentrations sont calculées par comparaison des aires des pics avec les surfaces obtenues avec des échantillons standards étudiés dans les mêmes conditions opératoires. La surface des pics est mesurée par un intégrateur HEWLETT - PACKARD 3933 A (hauteur du pic x largeur à mi-hauteur).

Par cette méthode analytique les alcanes compris entre le pentane (40°C) et le n - tetradecane (254°C) au niveau du ng/l.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- 1) Pancakes and Mousse off Texas
Time August 20, 1979
Reporter Texas Montly, October 1979
- 2) Houston Post 4 et 24 août 1979
Houston chronicle 3 et 24 septembre 1979
- 3) Brownville Herald 7,10 et 31 août 1979
- 4) C.R. ROBERTSON Offshore Août 1979 p 43
- 5) The Houston Post 30 août 1979
- 6) S. CROSSMAN - Le Monde du 24 août 1979
- 7) Report of the University of Texas (Marine Science Institut) September 1979
- 8) R.S. Scalan (communication personnelle)
- 9) The Dallas Morning News - 23 août 1979 - 10 octobre 1979
- 10) B.T. Whitham in "Marine Pollution by oil"
Applied Science publishers LTD 1974 p 162
- 11) T.C. SAUER, W.M. Sackett, L. M. Jeffrey
Marine chemistry 7 (1978) p 1
- 12) T.C. SAVER Ph.D. Thesis - Texas A.M. University 1978 p 92
- 13) C.D. Mc Aullife J. Phys. Chem. 70, 1267 (1966)
- 14) C.D. Mc Aullife in "Marine Pollution Monitoring", NBS
Spec. Publ. Washington (1974) p 121
- 15) F.W. Stoss, T.A. HAINES - Environmental Pollution
20, 138 (1979)

B I B L I O G R A P H I E (Suite)

=====

- 16) R.J. Watkinson "Developments in biodegradation of hydrocarbons"
Applied Science Publishers LTD 1978 p 85
- 17) W. Bertsch, E. Anderson, G. Holzer
J. chromatogr 112,701 (1975)
- 18) W.E. MAY, S.N. Chester...J. chromatogr. Sci.
13, 535 (1975)
- 19) J.N. Butler et M.F. Burke J. Chromatogr. Sci
14, 117 (1976)
- 20) R. Kaiser J. Chromatogr. Sci 9, 227 (1971)