

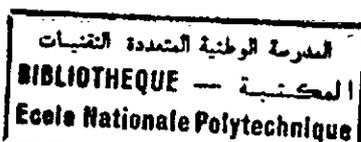
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie de l'Environnement

THESE de MAGISTER



Présentée à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger en vue de
l'obtention du diplôme de **Magister en Génie de l'Environnement**

par

Mebrouk DJEDID

THEME

***Etude de vieillissement d'un pétrole brut
algérien répandu à la surface des eaux.***

Soutenue le 12 avril 2000

devant le jury d'examen :

Mme	A. HELLAL	Professeur, ENP	Présidente
Mr	R. KERBACHI	Professeur, ENP	Rapporteur
Mr	A. AMAMRIA	Ex-Professeur, ENP	Co-rapporteur
Mme	K. M. MOUSSAOUI	Maître de conférence, ENP	Examinatrice
Mme	S. TILIOUINE	Maître de conférence associé, SH	Examinatrice
Mr	T. AHMED-ZAID	Maître de conférence, ENP	Examinateur

Année 2000.



Titre :

Etude de vieillissement d'un pétrole brut algérien répandu à la surface des eaux.

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude de vieillissement d'un pétrole brut algérien étalé à la surface de trois types d'eau: eau marine, eau potable et eau distillée et exposé à l'air libre et à l'abri.

Les fractions surnageantes et dissoutes sont caractérisées par une analyse chromatographique (CG-SM, CPG-FID) et par FT-IR.

Les pertes de masse de surnageant sont importantes à l'air libre. La dissolution est graduelle et la saturation est atteinte au bout de 45 jours.

Les chromatogrammes des échantillons exposés à l'air libre, montrent une disparition quasi-totale des n-alcane légers inférieurs à nC13.

Le calcul des rapports chromatographiques qui caractérisent la dégradation du pétrole et l'apparition dans les chromatogrammes-gaz de mélange complexe non résolu (UCM) montrent que dans le surnageant les processus de vieillissement (évaporation, dissolution, photo-oxydation et biodégradation) affectent d'une manière sensible le pétrole brut étalé.

Title :

Study of the aging of an algerian crude oil spilled at water surfaces.

Abstract :

The present work carries the study of the aging of an algerian crude oil spread on three water surfaces: marine water, fresh water and distilled water, exposed at free air and at air sealed.

The floating and dissolved fractions are analysed by chromatography (GC-MS, GC-FID) and FT-IR.

The loss in weight of the floating crude oil is important when exposed at the air. The dissolution is gradual and the saturation is reached after the 45 days.

The chromatograms show a quasi-total disappearance of light n-alcans inferior at nC13.

The values of the chromatographic parameters and the presence in the gas-chromatogram of the unresolved complexe mixture (UCM) show that in the floating crude oil the process of aging (evaporation, dissolution, photo-oxidation et biodegradation) has significantly affected the spilled crude oil.

العنوان :

دراسة مدى تحلل نפט خام جزائري عائم على سطح مياه.

ملخص :

تهتم هذه الدراسة بمدى تحلل نפט خام جزائري طافى على سطح ثلاثة أنواع من الماء: ماء البحر، ماء عذب وماء مقطر خاضعة للشروط الجوية الطبيعية وأخرى غير خاضعة لها. وقد تم تحليل الأجزاء البترولية العائمة والذائبة باستخدام طرق التحليل التالية: الفصل الكروماتوغرافي، الكروماتوغرافية الغاز والتحليل الوزني وكذا التحليل بالأشعة تحت الحمراء. وقد تجلت أهمية ضياع الكتلة للجزء العائم من النفط في الشروط الجوية الطبيعية، كما يتضح في نفس الشروط على الكروماتوغرامات إحتفاء شبه كلي للألكنات الخفيفة الأقل من الكربون ١٣. تم الإنحلال بصفة تدريجية وحصل التشبع عند ٤٥ يوم. وإن قيم العوامل الكروماتوغرافية وظهور الكروماتوغرام لمزيج معقد غير دقيق توضح بأن عمليات مدى تحلل النفط العائم (تبخر، الذوبان، الأكسدة الضوئية والتحلل البيولوجي) تصيب النفط الخام العائم بصفة ملموسة.

Mots clés :

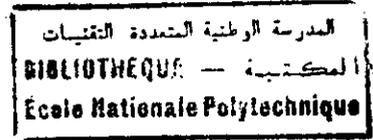
Vieillessement, pétrole, dégradation, paramètres chromatographiques, pollution, eau.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A mon père et à ma mère,

A mes frères et mes soeurs.

Avant propos



Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique de Laghouat.

Je remercie Monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'intérêt qu'elle a témoigné à mon travail en acceptant d'en être rapporteur.

Mes sincères remerciements vont spécialement à Messieurs :

R. KERBACHI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

A. AMAMRIA, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

H.A. LATIF, Professeur à l'Université de Mosul Irak

pour avoir bien voulu accepter de diriger cette thèse. Leur aide et leurs précieux conseils m'ont permis de mener à bien le présent travail.

Je tiens à remercier Mme A.HELLAL, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier :

Mr T. AHMED- ZAID, Maître de conférence, ENP

Mme K. M. MOUSSAOUI, Maître de conférence, ENP

Mme S. TILIOUNE, Maître de conférence associé, SONATRACH

qui m'ont fait l'honneur de juger et d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur Ahmed KAMAL pour le chaleureux accueil qu'il m'a réservé à l'egypte.

Je remercie tout le corps enseignant, le personnel technique et administratif du Centre Universitaire de Laghouat, qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au personnel du laboratoire des analyses chimiques précises de l'Université du Caire et au personnel du laboratoire arabe de la recherche du ministère de l'industrie d'egypte.

Je tiens à remercier Mr A. CHERGUI et Melle ARRAR pour leur aide.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, particulièrement M. BENALIA, A. CHERGUI, O. ALLAoui, A. DJOUDI, B. BOUALI, A. HAMOU, M. YOUSFI, K. MECHRAoui, Z. et H. DJEDID.

Table des abréviations:

EM	Eau marine
EP	Eau potable
ED	Eau distillée
S	Echantillon exposé à l'air libre (aux conditions naturelles)
O	Echantillon à l'abri (du soleil et du vent)
P	Pétrole
PS	Pétrole surnageant
PD	Pétrole dissous
HMR	Pétrole brut utilisé
nC17/Pr	Rapport de l'alcane nC17 sur pristane
nC18/Ph	Rapport de l'alcane nC18 sur phytane
Pr/Ph	Rapport de pristane sur phytane
CPI	Carbone Preference Index
Bio (%)	Taux de biodégradation
UCM	Le massif non résolu (unresolved Complex mixture)
S19	Echantillon du pétrole surnageant n° 19, prélevé le 15 ème jour
D19	Echantillon du pétrole dissous n° 19, prélevé le 15 ème jour
Aro	Composés aromatiques
Sat	Composés saturés
Iso	Composés isoprénoïdes
nC	Nombre d'atomes de carbone par molécule
[Ci]	Teneur du composé de « i » carbone
PM	Pertes de masse
t	Temps en jours (j) dans toutes les figures.

Sommaire

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION.....	1
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA POLLUTION PETROLIERE DES EAUX	
I.1 Le pétrole	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Composition	3
I.1.2.1 Les hydrocarbures saturés	4
I.1.2.2 Les hydrocarbures insaturés	6
I.1.2.3 Les résines et les asphaltes	6
I.1.3 Caractéristiques physico – chimiques des pétroles bruts	6
I.2 La pollution pétrolière	9
I.2.1 Sources de la pollution	9
I.2.2 Effets écologiques de la pollution	15
I.2.2.1 Toxicité	15
I.2.2.2 Les effets physiques	17
I.2.2.3 Les effets synergiques	18
I.2.3 Devenir des hydrocarbures	18
I.2.4 Conditions locales de l'environnement	19
I.2.5 Critères d'identification de la pollution pétrolière	20
I.2.6 Normes de rejet des hydrocarbures	20
I.3 Processus d'évolution du pétrole dans l'environnement aquatique ...	20
I.3.1 Etalement	21
I.3.2 Dispersion	21
I.3.3 Evaporation	22
I.3.4 Photo-oxydation	24
I.3.5 Dissolution	24
I.3.6 Biodégradation	25
I.3.7 Sédimentation et coulage	29
I.4 Modèles mathématiques	30
I.5 Problèmes posés	32
II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES ANALYTIQUES EMPLOYEES DANS L'IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES	
II.1 Procédure de la chimie analytique	33
II.2 Echantillonnage	34
II.3 Prétraitement	34
II.3.1 Extraction par solvants organiques	35
II.3.2 Extraction sur adsorbants solides	35
II.4 Purification de l'extrait	36
II.5 Fractionnement	36
II.6 Analyse du pétrole	36
II.6.1 Les techniques globales d'évaluation des hydrocarbures.....	37
II.6.1.1 Identification des hydrocarbures par Infra-Rouge	37
II.6.1.2 Identification des hydrocarbures par Spectrofluorimétrie....	40

II .6.2 Les techniques chromatographiques d'identification des hydrocarbures.....	40
II .6.3 Autres techniques d'évaluation des hydrocarbures	41
II .6.3.1 Distillation du pétrole	41
II .6.3.2 Evaluation de la teneur en asphalte	41
II .6.3.3 Evaluation de la teneur des pertes de masse	42
II .6.3.4 Analyse élémentaire C, H, N et S	42
II .6.3.5 Dosage des acides carboxyliques dans les eaux	42

III. METHODOLOGIE

III .1 Simulation de la pollution pétrolière : mise en place des bacs d'expérimentation	43
III .2 Caractéristiques des différents types d'eaux utilisées	44
III .2.1 Eau de mer	44
III .2.2 Eau douce	44
III .2.3 Eau distillée	44
III .3 Caractéristiques du pétrole brut	44
III .3.1 Conditions d'échantillonnage	44
III .3.2 Propriétés physico-chimiques	45
III .4 Echantillonnage et prélèvement.....	45
III .5 Opérations et phénomènes étudiés	46
III .5.1 Evaporation	47
III .5.2 Biodégradation	47
III .5.3 Photo-oxydation	47
III .5.4 Dissolution	47
III .5.5 Vieillessement	47
III .6 Essais et mesures effectués	47
III .6.1 Détermination de la quantité du pétrole répandue	48
III .6.2 Pertes de masse	48
III .6.3 Distillation du pétrole	48
III .6.4 Teneur en asphalte	49
III .6.5 Analyse élémentaire des échantillons de pétrole surnageant	50
III .7 Préparation des échantillons	50
III .7.1 Préparation de la colonne de fractionnement	50
III .7.1.1 Préparation de l'adsorbant	50
III .7.1.2 Remplissage de la colonne de fractionnement	51
III .7.1.3 Séparation sur colonne de chromatographie	51
III .7.2 Traitement du pétrole brut	51
III .7.3 Traitements subis par le pétrole surnageant	53
III .7.3.1 Extraction	53
III .7.3.2 Purification et fractionnement	53
III .7.4 Pétrole dissous	54
III .7.4.1 Extraction	54
III .7.4.2 Purification et fractionnement	55
III .8 Méthodes analytiques employées	56
III .8.1 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG-FID) ..	56
III .8.2 Analyse par GG-SM	57
III .8.3 Analyse par spectrophotométrie FT-IR	58

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV .1 Facteurs climatiques régnant durant l'étude expérimentale	59
IV .2 Paramètres chromatographiques étudiés	61
IV .3 Etude de pétrole brut	65
IV .3.1 Distillation	65
IV .3.2 Analyse chromatographique	65
IV .3.2.1 Profils chromatographiques	65
IV .3.2.2 Caractéristiques chromatographiques	67
IV .4 Etude du pétrole surnageant	68
IV .4.1 Distillation	68
IV .4.2 Pertes de masse	72
IV .4.3 Taux en asphalte	74
IV .4.4 Analyse élémentaire.....	74
IV .4.5 Analyse chromatographique	76
IV .4.5.1 Origine des hydrocarbures	76
IV .4.5.2 Profils chromatographiques	78
IV .4.5.3 Evolution de la composition chimique	87
IV .4.5.4 Influence du mode d'exposition sur la composition chimique du pétrole surnageant.....	105
IV .4.5.5 Influence du type d'eau utilisée sur la composition chimique du pétrole surnageant	113
IV .4.6 Paramètres chromatographiques caractérisant le vieillissement du pétrole surnageant	117
IV .4.6.1 Evaporation et dissolution	117
IV .4.6.2 Biodégradation	118
IV .4.6.3 Vieillissement	122
IV .5 Le pétrole dissous	125
IV .5.1 Analyse par spectrophotométrie FT-IR	125
IV .5.2 Analyse chromatographique	127
IV .5.2.1 Origine des hydrocarbures	127
IV .5.2.2 Evolution temporelle de la fraction dissoute du pétrole brut.....	129
IV .5.2.3 Profils chromatographiques	130
IV .5.2.4 Evolution de la composition chimique	134
IV .5.2.5 Influence du mode d'exposition sur la composition chimique du pétrole dissous	152
IV .5.2.6 Influence du type d'eau utilisée sur la composition chimique du pétrole dissous	158
IV .5.3 La photo-oxydation	162
IV .5.4 Comparaison de la distribution des n-alcanes entre le pétrole dissous et le pétrole brut	162
CONCLUSION	164
ANNEXE	166
BIBLIOGRAPHIE	181

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Actuellement et sûrement encore pour longtemps le pétrole est la source principale d'énergie. Cependant, et si nous disposons entièrement de ses avantages énergétiques, nous subissons également les effets néfastes qu'il exerce en tant que grand pollueur sur l'environnement.

Dans ce domaine c'est surtout une fois répandu en mer que le pétrole constitue une pollution à la fois courante et très préoccupante.

Cette pollution survient aussi bien lors de son transport par voie maritime que lors de sa production. La moitié des quelques 3 milliards de tonnes de pétrole extraite annuellement, sous forme brute ou raffinée emprunte les grandes voies maritimes. En outre, plus du cinquième de la production pétrolière mondiale est extrait de gisements off shore. En conséquence tout accident ou déversement volontaire entraîne une dispersion et un déplacement rapide du pétrole sur de vastes étendues d'eaux marines. Il en résulte alors souvent des catastrophes écologiques à grande échelle. La plus grande marée noire d'origine accidentelle fut celle de tête de puits sous-marin d'Ixtoc-I, dans le golfe du Mexique, qui a rejeté dans celui-ci 1.000.000 de tonnes de pétrole brut entre juin 1979 et février 1980, soit environ trois fois le volume répandu par l'Amoco-Cadiz [1]. Le pétrolier Torrey Canyon, percutant un rocher, a déversé en mer au large des côtes de Keren Weil (Grande Bretagne), 821.000 tonnes de brut qu'il transportait du Koweït [2].

Au total, et toutes sources confondues, on évalue à 6 millions de tonnes par an la quantité totale d'hydrocarbures déversés dans les océans par les activités humaines [3]. Il est toutefois important de signaler que seule une faible proportion, environ 6 %, provient de déversements accidentels liés à des naufrages ou à l'exploitation des hydrocarbures en mer ou à terre [4]. Limités dans le temps et dans l'espace, brusques et imprévus, ces accidents sont naturellement spectaculaires et frappent profondément l'opinion publique.

Ce sont donc les rejets faibles mais continus d'hydrocarbures dans les mers qui constituent la partie la plus importante et la plus préoccupante de la pollution pétrolière.

Comme une tonne de pétrole peut recouvrir 12 kilomètres carrés d'océan, des surfaces considérables du milieu marin sont de la sorte contaminées de façon permanente par un film d'hydrocarbures [5].

Lors des marées noires, l'impact de la pollution pétrolière sur les êtres vivants benthiques et pélagiques est considérable. C'est ainsi par exemple que la régression particulièrement spectaculaire de la colonie de macareux des îles Scilly en Cornouailles, est due en partie aux divers déversements de pétrole. La population de cette colonie est passé d'environ 100.000 oiseaux en début de siècle à quelques 100 individus dans les années soixante [5].

Une fois répandu sur l'eau et exposé aux conditions naturelles, le pétrole brut subit généralement une dégradation physique, chimique ou biologique. L'évolution que le pétrole subit dépend entre autres de sa nature et des conditions climatiques. C'est ainsi que des phénomènes comme l'évaporation, la dissolution, la photo-oxydation et la biodégradation peuvent altérer la composition d'un brut et engendre un certain vieillissement ou une plus ou moins importante dégradation.

En Algérie, les opérations de chargement et de distribution de pétrole brut par les gros bateaux pétroliers contribuent naturellement à la pollution de nos côtes et de la mer Méditerranée dans le grand large. Cette pollution par les hydrocarbures affecte certaines rivières et même les nappes dans les régions de Hassi R'Mel, Hassi Messaoud et Haoud El-Hamra.

Une étude approfondie de cette forme de pollution n'est pas toujours facile car le milieu aqueux, marin ou rivière est lui même complexe et varié. Il s'agit en fait d'un système à 3 composantes : l'eau, les sédiments et les organismes vivants et la pollution dans ce système par les hydrocarbures peut être pétrolière, biogénique et par produits polaires [6].

Il est par ailleurs difficile de faire la part des différents facteurs autres que pétroliers contribuant à la dégradation des hydrocarbures dans les différents sous-systèmes de l'environnement aquatique.

Aussi, nous nous intéresserons dans notre travail uniquement aux phénomènes et facteurs de dégradation du pétrole dans la phase « eau ».

Le présent travail portera sur l'étude de vieillissement du pétrole répandu sur l'eau dans des conditions climatiques présahariennes (l'étude expérimentale a eu lieu à Laghouat). En plus de l'identification analytique des composés de la matrice polluante dans de telles conditions, nous aborderons l'influence de certains facteurs sur la dégradation du pétrole répandu sur trois type d'eau : marine, eau potable et eau distillée.

Les résultats obtenus nous permettront d'accéder à des données et paramètres chimiques caractérisant la constitution d'un pétrole vieilli et dégradé naturellement. Ces paramètres sont de plus en plus sollicités dans les études approfondies de modélisation et simulation.

CHAPITRE I

Etude bibliographique de la pollution pétrolière des eaux

I Etude bibliographique de la pollution pétrolière des eaux

I-1 Le pétrole

I-1 -1 Définition

Le mot pétrole veut dire huile et vient du latin « Pétra oleum ». C'est le nom donné dans le langage courant à des composés chimiques comportant essentiellement des atomes de carbone (C) et des atomes d'hydrogène (H) que les chimistes appellent les hydrocarbures. Le pétrole brut est un liquide noirâtre que l'on extrait du sous-sol [7]. Le terme hydrocarbure signifie d'une manière large un ensemble varié de composés qui peuvent être d'origine biologique (biogénique) ou d'origine pétrolière (pétrogénique) [6].

La contribution d'hydrocarbures d'origine biogénique peut résulter des échantillons d'algues mazoutées, comme par exemple celles prélevées à l'île Rosedo de Brehat en juin 1980 (France) [4].

Les pétroles bruts contiennent des composés saturés et des composés aromatiques dont le plus simple est le benzène; les autres composés aromatiques contiennent un ou plusieurs noyaux benzéniques [7].

Le nombre d'hydrocarbures présent dans le pétrole est très grand. La distillation du pétrole produit environ 130 hydrocarbures [8].

I-1 -2 Composition

Les classes fondamentales d'hydrocarbures pétroliers sont [9] :

- 1- Les hydrocarbures légers, qui en général comprennent de un à cinq atomes de carbone (C₁ - C₅) et qui sont gazeux.
- 2- Les hydrocarbures volatils, qui sont en général des liquides comprenant entre 6 et 14 atomes de carbone (C₆ - C₁₄).
- 3- Les hydrocarbures lourds, qui comprennent globalement plus de 14 atomes de carbone (C₁₄) dans leur composition.

Le carbone et l'hydrogène peuvent former des molécules saturées ou insaturées, linéaires ou cycliques. On distinguera donc trois types d'hydrocarbures [10] :

- Les hydrocarbures saturés à chaîne ouverte ou cyclique
- Les hydrocarbures insaturés à doubles ou à triples liaisons et qui peuvent être acycliques ou cycliques.
- Les hydrocarbures aromatiques.

Le pétrole renferme aussi en petites quantités des composés organiques oxygénés, azotés et soufrés ainsi que des métaux (Ni, V, etc...) chimiquement liés à des molécules organiques.

Globalement la composition élémentaire des bruts se situe dans les proportions suivantes :

Carbone	: 84 à 87 %	Azote	: 0 à 1 %
Hydrogène	: 11 à 14 %	Oxygène	: 0 à 1 %
Soufre	: 0 à 7 %.		

Le pétrole ne contient en général pas de composés acétyléniques et oléfiniques [10].

1 -1 -2 -1 Les hydrocarbures saturés

Les hydrocarbures saturés (paraffines) comprennent les hydrocarbures à chaîne ouverte droite (n-alcanes) ou ramifiée (iso-alcanes ou isoprénoïdes) ou à chaîne fermée ou cycliques (naphtènes).

Les alcanes :

Les alcanes forment une famille de composés ayant pour formule générale C_nH_{2n+2} .

Les isoprénoïdes :

Le farnesane (Fa), le pristane (Pr) et le phytane (Ph) sont des composés appelés isoprénoïdes. Ils sont souvent utilisés comme marqueurs de pollution et accompagnent dans le chromatogramme les pics des n-paraffines C_{14} , C_{17} et C_{18} .

Le phytane caractérise le pétrole, il est absent dans la plupart des échantillons d'origine biologique [11].

Le pristane caractérise l'origine biologique, il se trouve par exemple dans le plancton [12].

Le zooplancton peut convertir la chlorophyle au pristane en passant par le phytol. Le pristane contribue d'une manière significative avec ce composé dans l'environnement aquatique [13,14].

Le pristane et le phytane sont élués immédiatement après les alcanes (nC_{17}) et (nC_{18}) respectivement et forment des doublets caractéristiques sur les chromatogrammes.

Propriétés physiques des alcanes :

Points d'ébullition :

A 25 °C et sous une pression de 760 mm de Hg, les alcanes à chaîne droite sont des gaz du méthane au butane, des liquides de C5 à C17 et des solides à partir de C18.

Les températures d'ébullition des alcanes à chaîne droite augmentent régulièrement avec le nombre des atomes de carbone, comme l'indique le tableau I-1 [7,9].

Tableau I-1 : Points d'ébullition des alcanes normaux.

n	Nom	Téb (°C)	n	Nom	Téb (°C)
1	Méthane	- 161.5	8	Octane	125.7
2	Ethane	- 88.6	9	Nonane	150.8
3	Propane	- 42.1	10	Décane	174.1
4	Butane	- 0.5	11	Undécane	195.9
5	Pentane	36.1	12	Dodécane	216.3
6	Hexane	68.7	15	Pentadécane	270.6
7	Heptane	98.4	20	Eicosane	342.7

L'augmentation des points d'ébullition est due à l'augmentation des attractions entre les molécules lorsque leur masse moléculaire augmente.

Les chaînes latérales, de part et d'autre des chaînes principales, diminuent les attractions intermoléculaires et abaissent les températures d'ébullition.

Les alcanes ramifiés bouillent plus bas que les alcanes normaux. Ainsi, le n-pentane bout à + 36 °C, l'isopentane à + 28 °C et le néopentane à + 9,5 °C. Les alcanes à chaîne ramifiée ne présentent pas comme les alcanes normaux une gradation régulière de leur température d'ébullition.

Densité [7]:

La densité des alcanes normaux augmente graduellement de 0,626 à 20 °C pour le n-pentane jusqu'à 0,769 pour le pentadécane.

Tous les hydrocarbures ont donc une densité inférieure à 1 et par conséquent flottent sur l'eau. Les ramifications ont peu d'influence sur la densité.

La viscosité :

La viscosité des paraffines normales augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Ceci résulte de l'augmentation des forces de cohésion intermoléculaires et des enchevêtrements qui empêchent les molécules de «glisser» les unes sur les autres [10].

I -1 -2 -2 Les hydrocarbures insaturés

Les hydrocarbures insaturés du pétrole sont caractérisés par un ou plusieurs cycles 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 composés aromatiques sont liés au nombre, à la nature et à l'arrangement dans l'espace des atomes constitutifs de leurs molécules, dont le plus simple est le benzène; les autres composés aromatiques contiennent un ou plusieurs noyaux benzéniques.

I -1 -2 -3 Les résines et les asphaltes :

Ces composés, regroupés sous le terme produits lourds, comprennent les molécules polycycliques aromatiques possédant des hétéro-atomes de masse s'échelonnant entre 300 et 10.000 [2]. L'asphalte est constitué de noyaux aromatiques condensés [15].

Analytiquement, les asphaltes se distinguent des résines par le test de solubilité dans le n-pentane. Les asphaltes sont insolubles et les résines sont solubles [16].

Les asphaltes sont des composés hétéroatomiques constitués élémentairement de carbone, hydrogène, soufre, oxygène, azote et métaux [16]. La teneur en asphalte est l'une des caractéristiques importantes qui permet de connaître la qualité du pétrole [15].

I -1 -3 Caractéristiques physico-chimiques des pétroles bruts

Les pétroles bruts sont classés d'après leur composition en hydrocarbures, dont dépendent les rendements potentiels en produits commerciaux ainsi que les propriétés physico-chimiques [7].

Les caractéristiques physico-chimiques sont :

Densité ou API, Viscosité, Présence d'aromatiques, Composés hétéroatomiques, Produits lourds (résines et asphaltes...), Teneur en soufre, Teneur en métaux (Ni, V, etc...)

Densité ou API :

La densité d'un pétrole est donné souvent en API [2] qui est défini par :

$$API = (141,5 / Densité) - 131,5.$$

Les pétroles du Mexique et du Venezuela ont une densité API inférieure à 10 par contre le brut léger de Hassi Messaoud est de 45.

Présence d'aromatiques :

Les Boscan ou bruts du Venezuela (pas d'aromatiques et de produits légers) qui contiennent une forte proportion de composés à haut poids moléculaire sont des pétroles lourds et très visqueux, tandis que le pétrole d'Ekofisk, en mer du Nord, et certains pétroles d'Iran et d'Arabie Saoudite, contenant une plus forte proportion d'aromatiques, sont dits légers; le pétrole de Koweït est intermédiaire.

Composés hétéroatomiques :

Les pétroles du Venezuela peuvent contenir jusqu'à 20 % de composés hétéroatomiques (N, S, O...) [7].

Teneur en soufre :

Le soufre est présent dans un pétrole sous diverses formes (composés organosoufrés, sulfures, soufre libre,...). Les constituants soufrés les plus abondants (thiophènes, dibenzothiophènes et ses homologues allyles, 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 organosoufrés se trouvent concentrés surtout dans les fractions lourdes du pétrole [17].

Le pourcentage de soufre dans un pétrole brut dépend fortement du site d'exploitation et peut varier entre 0,3 % (Algérie, Nigeria) et 4 % (Venezuela) avec une valeur moyenne de 2 % pour les pétroles du Moyen-Orient [18].

Teneur en métaux (Ni, V, etc...) :

Les principaux métaux lourds qu'on rencontre dans les pétroles sont le nickel et le vanadium. Ils sont surtout présents dans les fractions lourdes et difficilement dégradables du pétrole (résines et asphaltes).

Les valeurs de quelques caractéristiques mesurées sur des pétroles bruts de provenances diverses sont résumées dans le tableau I-2 [16,18,19].

Produits lourds (résines et asphaltes...) :

Les fractions lourdes (résines et asphaltes) du pétrole sont difficilement dégradables et contiennent les métaux.

Les dépôts prélevés à Hassi Messaoud contenaient 83.4 % d'asphaltes, 13.3 % de résines et 3.3 % de carbènes. Le tableau I-3 résume quelques caractéristiques des bruts algériens [16,20].

Pour évaluer la qualité d'un pétrole, la connaissance des teneurs en asphalte, en sel et en eau sont des paramètres importants [15,21].

Tableau I-2 : Comparaison de quelques caractéristiques physico-chimiques de divers pétroles.

Pétrole brut	Densité	Soufre (%)	Nickel (µg/g)	Vanadium (µg/g)	Ni/V
Nigeria	0,89	0,30	4	0,7	6,00
Gabon (Mandji)	0,88	1,10	65	10,0	6,50
Iran (Agha Jari)	0,85	1,86	22	80,0	0,28
Irak	0,86	1,90	13	53,0	0,24
Arabie (Arabian light)	0,85	1,85	9	30,0	0,30
Mexique (Ixtoc-I)	0,84	1,80	8	40,0	0,20
Echantillon du Tanio	0,96	3,10	6	30,0	0,20
Venezuela (Boscan)		4,00	150	1200,0	

Actuellement, la commercialisation des pétroles bruts est régie par des contrats liant les producteurs, les transporteurs et les raffineurs, et fixant en particulier les teneurs en sel et en eau.

Les valeurs les plus courantes sont de 40 à 60 mg/l de NaCl et de l'ordre de 1 % pour l'eau [21].

Les pétroles bruts contiennent moins de 1 ppm de métaux, c'est le cas notamment de certaines huiles paléozoïques d'Algérie et des Etats-Unis [16].

Tableau I-3 : Caractéristiques des pétroles bruts algériens.

Echantillon	Viscosité à 20°C	Densité à 20°C	Souffre (%)	Asphalte (%)
ZZ	6 cP	0,815 - 0,819	0,06	0,05 - 0,06
Brut de Hassi Messaoud	3,72 cSt	0,808	0,04	
Brut de Haoud Berkaoui		0,750		
Brut HMS	2,24 cSt	0,799 à 15 °C	0,13	
Brut Oléoduc Skikda	2,50 cSt	0,796 à 15 °C	0,16	
Brut Oléoduc Béjaia	2,10 cSt	0,794 à 15 °C		

ZZ : brut de Zarzaitine.

Brut HMS : brut de Hassi Messaoud Sud (Algérie)

Brut Oléoduc Skikda : brut expédié de Haoud El-Hamra vers le terminal de Skikda.

Brut Oléoduc Béjaia : brut expédié de Haoud El-Hamra vers le terminal de Béjaia.

1-2 La pollution pétrolière

1-2-1 Sources de la pollution

Les principales sources de pollution sont les suivantes [7,22] :

- Les opérations de ballastage/déballastage des navires-citernes.
- Les rejets d'eaux de cales huileuses
- Le lavage des citernes
- Les effluents des raffineries
- Les rejets urbains (huiles de vidange et autres huiles usées).

Les sources mineures sont :

- Les accidents qui surviennent aux navires citernes
- Les éruptions au cours de l'exploration et l'exploitation du pétrole au large (en mer) ou sur la côte.
- Les accidents de pipelines et de terminaux.
- Les retombées atmosphériques.
- L'échouage de pétroliers.
- Les ruptures d'oléoducs
- La production du pétrole,

Les déchets du pétrole et ses dérivés issus des usines de raffinage du pétrole et rejetés sans traitement comptent parmi les principaux problèmes de la contamination des eaux par les hydrocarbures pétroliers [23].

La N.A.S [3] a estimé la part de ces déchets qui pénètrent dans le milieu aquatique à 3 % dans les eaux du golfe.

Les mouvements fréquents des bateaux jouent un grand rôle perpétuant ainsi la présence des nappes de pétrole flottant sur l'eau.

Les déchets ménagers urbains contribuent à la formation d'amalgames (hydrocarbures - déchets) polluants. Comme c'est le cas de golf Bay de Chesapeake et dans la région de Los Angeles où la densité humaine est plus importante [24,25].

Dans certaines régions comme dans la rivière Saint Laurent au Canada, le déplacement des restes du pétrole sous l'action du mouvement des vagues accentue la pollution [2].

Latif [26] a estimé à 48 tonnes par an la quantité d'hydrocarbures pétroliers transférés de la rivière de Chatt-El-Arab vers les eaux du Golf Arabe.

L'institut de la planification et de la recherche du Koweït a estimé à environ 100.000 tonnes d'hydrocarbures pétroliers se retrouvant dans la mer du Golf Arabe en 1976 et provenant de différentes sources [26].

Globalement on assiste annuellement à une introduction de plusieurs millions de tonnes d'hydrocarbures dans les océans du globe [7]. Seule une faible proportion,

environ 6 %, provient de déversements accidentels liés à des naufrages ou à l'exploitation des hydrocarbures en mer ou à terre.

Sans doute, plus préoccupants que les déversements massifs mais accidentels provoquant des marées noires, ce sont les rejets faibles mais continus d'hydrocarbures dans les mers et les océans, provenant des activités humaines, qui forment la majeure partie de la pollution.

Le tableau I-4 présente dans ce contexte une estimation par source des pourcentage de quantités de pétrole répandu en 1975 en mer [2,27].

Tableau I-4 : Pourcentage estimé des quantités de pétrole répandu sur les eaux de mer.

Source	Pourcentage
Opérations de chargement et déchargement des grands pétroliers.	24,8
Opérations de chargement et déchargement des autres bateaux transporteurs.	21,7
Opérations de production de pétrole au-dessous de l'eau (opérations ordinaires).	04,9
Opérations de raffinage de pétrole et d'industries chimiques.	13,9
Rejet des opérations industrielles variées.	25,4
Accidents des pétroliers et explosion des puits de forage au-dessous de l'eau.	09,2
total	100 %

Les principaux déversements accidentels (échouage de pétroliers, éruption etc...) recensés en bibliographie sont résumés en tableau I-5 et I-6 [1,4,5,6,7,19,28,29,30,31,32,33,34,35,36].

Tableau I-5 : Principaux déversements accidentels.

Designation et Lieu d'accident	Pétrolier / Année	Quantité déversée / Nature du Pétrole
Echouage de pétrolier Baja Californie (Mexique)	Tompico Maru Métula 1957	9 000 Tonnes Combustible Diesel
Accident de pétrolier Port de Guayamilla (Porto-Rico)	Argea Prima 1962	10 000 Tonnes Pétrole brut.
Accident du Pétrolier Libérien Côtes Koren Weil et côtes Bretonnes	Torrey Canyon 1967	123 000 Tonnes Pétrole brut (Koweït)
Accident du pétrolier Site de Santa Barbara	Argea Prima 1969	5 000 Tonnes
Echouage d'un chaland citerne Baie de Buzzards (Massachusetts)	1969	7 500 Tonnes Fuel n°2
Accident du pétrolier Baie de Chedabucto (Nouvelle Ecosse)	Arrow 1969	50 000 Tonnes Bunker C
Accident de deux pétroliers Baie de San Francisco	Arizona Standard et Oregon Standard; 1971	3 500 tonnes Bunker C
Collision de deux pétroliers libériens Côtes de l'Afrique du Sud	Texanita et Oswego Guardian; 1972	100 000 Tonnes
Coulage du pétrolier Côtes du Golfe d'Oman	Sea Star 1972	115 000 Tonnes
Accident du pétrolier Cap Cod (zone de pêche)	Argo Merchant 1974	50 000 Tonnes
Echouage du pétrolier japonais Déroit de Malacca (Océan Indien)	Showa Maru 1975	237 000 Tonnes
Accident du pétrolier	Bohlen 1975	4 000 Tonnes Boscan
Accident du pétrolier Cap Cod (zone de pêche)	Argo Merchant 1976	40 000 Tonnes

Tableau I-5 : Principaux déversements accidentels. (suite)

Designation et Lieu d'accident	Pétrolier / Année	Quantité déversée / Nature du Pétrole
Echouage Naufrage du pétrolier Baie de Yusin-île d'Ouessant (France)	Olympic Bravery 1976	250 000 Tonnes Bunker lourd
Explosion du pétrolier Baie de Corogne (Espagne)	Urquiola 1976	100 000 Tonnes
Echouage du pétrolier libérien Port Sall (Bretagne, France)	Amoco Cadiz 1978	323 000 Tonnes
Accident de pétrolier	Gino 1979	1500 Tonnes
Accident de pétrolier	Tanio 1980	100 000 Tonnes
Déversement du fioul Ile de Baltz (Bretagne, France)	1980	9 000 Tonnes Bunker C
Incendie du pétrolier espagnol Côtes du Cap	Castillo de Bellver 1983	100 000 Tonnes
Echouage du pétrolier Américain Déroit du Prince Wiliam (Alaska)	Exon Valdez 1989	45 000 Tonnes
Echouage du pétrolier Côtes d'angleterre	Philipps Oklahom 1989	100 000 Tonnes
Echouage du pétrolier - Madeira	Aragon - 1989	3500 Tonnes
Echouage du pétrolier - Maroc	Khark V - 1989	1500 Tonnes
Echouage du pétrolier - Côtes d'Angleterre	Rosebay - 1990	10 000 Tonnes
Echouage du pétrolier - Côtes Américaines	Mega Borg - 1990	90 000 Tonnes
Echouage du pétrolier - Côtes d'Italie	Haven - 1991	100 000 Tonnes
Accident de Pétrolier Libérien Côtes de Scotland	1993	84 500 Tonnes
Caroline du nord	1993	100 000 Tonnes
Côtes d'Indonésie	1993	52 000 Tonnes
El-Aquador	1993	100 000 Tonnes

Tableau I-5 : Principaux déversements accidentels. (suite)

Désignation et Lieu d'accident	Pétrolier / Année	Quantité déversée / Nature du Pétrole
Port de Porto-Rico	1994	3 000 Tonnes
Accident de Pétrolier Norvégien Port (Grande Bretagne)	1995	100 000 Tonnes
Accident de Pétrolier Norvégien Port (Grande Bretagne)	1996	65 000 Tonnes
Accident de Pétrolier Japonais Eaux d'Asie	1997	25 000 Tonnes
Zone de pêche (Louisiane, golfe de Texas)	1997	100 000 Tonnes
Accident de Pétrolier Porto-Rico	Argea Prima 1997	100 000 Tonnes

L'impact immédiat de ces déversements accidentels est souvent dramatique. Les études effectuées à la suite des accidents les plus spectaculaires intervenus dans des conditions et des sites variés concernent principalement les zones littorales ; c'est là que l'impact de la pollution pétrolière commence à être le mieux connu. En général, les effets immédiats consécutifs à l'ingestion brutale d'hydrocarbures toxiques par les organismes vivants ou à leur engluage par les produits déversés, conduisent à la destruction quasi instantanée et presque totale de toute ressource vivante, soit par empoisonnement, soit par suffocation ou asphyxie. Ces mortalités engendrent des déséquilibres écologiques comme l'augmentation des peuplements d'algues consécutive à la disparition d'espèces brouteuses (gastéropodes). Puis, peu à peu, le retour à l'équilibre intervient, à travers une série d'oscillations opposées de la densité des grands groupes trophiques (végétaux, animaux herbivores, animaux carnivores) [7].

Les mers exemptes de pollution chronique par les hydrocarbures sont rares et l'état de référence des zones hauturières n'est pas toujours connu avec une précision suffisante.

Les dégâts accidentels que subissent les eaux côtières et le littoral sont toujours très importants.

Tableau I-6 : Exemples d'éruption de forage.

<i>Désignation et Lieu d'accident</i>	<i>Puits / Année</i>	<i>Quantité déversée / Nature du Pétrole</i>
<i>Eruption incontrôlée du forage Plate forme Bravo (Mer du Nord)</i>	Champ d'Ekofisk 1977	25 000 Tonnes
<i>Eruption incontrôlée du forage Golfe du Mexique</i>	IXTOC-I 1979	1 000 000 Tonnes. (450 000 T en 2 mois)
<i>Ecoulement de plusieurs puits Eaux du Golfe (guerre Irak - Iran)</i>	champ iranien de Nowrouz 1983	250 000 Tonnes

On peut grossièrement prédire l'impact global d'un déversement massif, et la capacité de restauration du milieu affecté à partir de cinq séries de données fondamentales [7] :

- 1- Les propriétés spécifiques des composés déversés (quantité et composition chimique)
- 2- Les conditions météorologiques et océanographiques du déversement
- 3- Les caractères géomorphologiques
- 4- La situation biogéographique
- 5- L'état écologique du site pollué.

Les zones marines qui sont les plus soumises à la pollution et les plus intéressantes pour l'homme sont limitées :

- Au littoral en ce qui concerne le tourisme.
- Au milieu côtier et aux grands courants en ce qui concerne la pêche.

C'est en ces zones qu'on retrouve effectivement les rejets et les activités polluantes : rejet des rivières et effluents, zones de trafic maritime, activités portuaires, complexes pétroliers.

De plus, en travers de phénomènes physiques et biologiques, les polluants peuvent se concentrer en mer :

- En surface où les résidus d'hydrocarbures peuvent constituer un film riche en micro-polluants.
- Dans les sédiments où se déposent les matières en suspension qui piègent les polluants.
- Dans les êtres vivants, par bio-accumulation.

Le schéma de la mer pouvant diluer tous les apports polluants est donc erroné. Il n'en reste pas moins que l'idée de pollution complète de l'océan semble heureusement peu réaliste.

En plus des sources classiques (Tableau I-4) il faut y ajouter la pollution par les retombées atmosphériques à la mer. En effet après évaporation et déplacement vers l'atmosphère, les hydrocarbures rejoignent la mer par lessivage [3].

Une fois répandue en mer, une tonne de pétrole dispersée occupera en moyenne une surface de 12 km², créant ainsi un écran qui empêchera la pénétration dans les eaux des rayons solaires. La photosynthèse ainsi perturbée n'est pas sans conséquences pour le fond marin et son contenu en êtres vivants [5].

La sédimentation du pétrole ou de sa fraction lourde perturbe la forme et la nature du fond.

Comme autres conséquences de la pollution marine on peut citer :

- L'élévation de la température sur la couche de pétrole.

Cette élévation due à la couleur et à la masse de la nappe, provoque l'évaporation des hydrocarbures légers, polluant par là l'air ambiant de la région.

- Une pollution de l'air par brassage par les vagues des nappes de pétrole et de l'air.

L'ensemble de ces diverses sources de pollution marine par le pétrole entraîne dans les estuaires et rivières du monde des teneurs variables d'hydrocarbures. Le tableau I-7 résume à titre d'exemple les teneurs en hydrocarbures mesurées dans plusieurs régions du monde.

En mer Méditerranée la teneur en hydrocarbure s'élevait en 1975 à 25,8 µg/l [37].

I -2 -2 Effets écologiques de la pollution

La pollution se manifeste sous forme de marées noires, nappes d'huiles, hydrocarbures dissous etc... En dehors des mortalités massives observées lors des marées noires comme cité auparavant, les effets écologiques des hydrocarbures sont :

- La toxicité
- Les effets physiques
- Les effets synergiques

I -2 -2 -1 Toxicité

Les aromatiques sont les plus toxiques, suivis des composés oléfiniques, naphthéniques, et paraffiniques (généralement pas toxiques).

Tableau I-7 : Teneurs en hydrocarbures dissous dans les eaux dans plusieurs régions du monde.

Sites	Pays	Teneurs (ppb)	Année - références
Rivière Saint Laurent	Canada	2.6-4.4	1971, [38]
Port « Halifax »	Canada	1.2-71.7	1971, [39]
Estuaire Saint Laurent	Canada	1.0-5.0	1973, [40]
Golfe de mexique	Mexique	75 µg/l	1974, [15]
Rivière « Thalia »	Angleterre	1.9-11.0	1978, [30]
Rivière « Corella »	Angleterre	2.2-200	1978, [30]
Côte Libyenne	Libye	24.9	1979, [27]
Côte Algérienne	Algérie	6.9	1979, [27]
Malta	Malta	14.9	1979, [27]
Baie « Chedabucto »	Amérique	1.0-90.0	1979, [41]
Côte « Victoria »	Australie	0.1-22.1	1980, [42]
Rivière Mersey	Angleterre	74.0	1981, [43]
Baie « Tees »	Angleterre	60.0	1981, [43]
Estuaire « Thames »	Angleterre	43.0	1981, [43]
Blyth	Angleterre	28.0	1981, [43]
Rivière « Tyne »	Angleterre	24.0	1981, [43]
Rivière « Chatt-el-arab »	Irak	5.2-14.2	1984, [44]
Côtes	Bahraïne	5,7 µg/l	1985, [15]
Côtes	Oman	455 µg/l	1985, [15]
Côtes	Kuwait	4 µg/l	1986, [15]
Côtes	Qatar	428 µg/l	1986, [15]
Côtes Arabes	Saoudia	546 µg/l	1986, [15]
Eaux du golfe	Oman	27	1988, [45]
Plages de Halul island	Qatar	373 µg/l	1988, [15]

L'existence en grande quantité de quelques composés d'hydrocarbures pétroliers (asphalte dans le pétrole lourd par exemple) provoque une perturbation de l'activité microbienne, d'où diminution du taux de dégradation d'hydrocarbures pétroliers.

la pollution pétrolière peut causer :

- Une influence sur la quantité d'oxygène dissous : 1 tonne de pétrole nécessite pour son oxydation dans les eaux de mer environ 50.000 m³ environ d'oxygène dissous, et cela au dépens des autres êtres vivants [46].

- Une toxicité pour les organismes vivants, par exemple le gaz méthane naturel cause des difficultés respiratoires, et sera considéré à de fortes concentrations, comme une drogue.

- Le pétrole interfère sur l'activité du transport sanguin et le transport veineux [47,48].

A des concentrations de 10 à 100 ppm de solvants pétroliers, comme le phénol et le benzène, les poissons des eaux naturelles meurent après 96 heures d'exposition (Moore et al. (1973) dans [49]).

A titre d'exemple le tableau I-8 présente l'effet du pétrole brut sur quelques groupes de poissons [46].

Tableau I-8 : Influence du pétrole brut sur des groupes de poissons.

Espèce	Nombre de poissons	% infecté
Myoxocephalus Octodecemspinus	20	95,0
Gadus morhua	23	9,0
Oligocottus Maculosus	31	53,0

Il en résulte que les hydrocarbures influent sur les organismes vivants à partir des planctons [50] et aussi sur d'autres organismes comme les poissons et leurs coquillages. Les poissons des eaux naturelles perdent leur équilibre en présence de pétrole brut [51]. Ils peuvent revenir à leur état naturel, si les quantités de la matière hydrocarbonée de poids moléculaire bas s'évaporent au moyen d'un courant de bulles d'air.

Struhsaker et al. [52] ont observé que les petits poissons de Clupea Pallasi exposés au benzène, subissent des variations chirurgicales telle que la courbure de leur colonne.

I -2 -2 -2 Les effets physiques

Les effets physiques sont liés au comportement physique des hydrocarbures, dans l'eau :

- Suppression de l'oxygénation (film de surface)
- Suppression des transferts alimentaires
- Colmatage des bronches.

On peut avoir une pollution des champs cultivés à travers des aérosols véhiculés par le vent transportant le pétrole, par exemple en Bretagne, le pétrole de l'Amoco Cadiz a été transporté jusqu'aux champs de choux-fleurs [7].

I -2 -2 -3 Les effets synergiques

Les hydrocarbures peuvent concentrer des micropolluants peu solubles dans l'eau et permettre ainsi leur absorption par les organismes vivants.

Les polluants pourraient favoriser un taux plus élevé de parasitisme en affaiblissant la réponse immunitaire de l'hôte [41].

La recherche future sur l'interaction entre pollution et parasitisme devrait se concentrer sur une combinaison d'études sur le terrain et au laboratoire, notamment l'étude des poissons en cages dans l'eau polluée.

Une intoxication a été produite par le benzo(a)pyrène. Ce dernier est un hydrocarbure aromatique cancérigène [41].

Un effluent contaminé par les hydrocarbures pétroliers et les métaux lourds a provoqué une mortalité liée au parasitisme [41].

I -2 -3 Devenir des hydrocarbures

Les hydrocarbures pétroliers subissent après leurs rejet à la surface de l'eau de nombreuses variations physiques, chimiques et biologiques [32,53,54].

On distingue deux types de phénomènes principaux dans lesquelles le premier stade dépend surtout des processus physiques suivants :

- 1- Le mouvement au moyen des vents et des courants (dispersion)
- 2- Le déplacement des nappes d'hydrocarbures à la surface de l'eau (étalement)
- 3- La formation de solutions ou mise en émulsion (émulsification)
- 4- La dispersion au sein de la masse colonne d'eau (dissolution, diffusion, émulsion et sédimentation des fractions lourdes)
- 5- La vaporisation des matières volatiles, dispersion dans l'atmosphère, entraînement gazeux vers l'atmosphère par oxydation ou fermentation, dégagement gazeux de la mer vers l'atmosphère (évaporation).

La deuxième phase d'évolution est constituée par les processus chimiques et biologiques suivants:

- 1- Décontamination des différents compartiments pollués (eau, sédiment, organismes vivants)
- 2- Dégradation microbienne des sédiments, absorption du plancton, dissolution biologique (biodégradation)
- 3- Dégradation chimique en présence des rayons solaires (photo-oxydation ou dégradation photochimique).

Les séries d'opérations physiques et chimiques qui décident de la dispersion du pétrole sur la surface de l'eau repose sur l'état d'équilibre entre le pétrole et l'eau.

Ces séries d'opération physiques et chimiques dépendent de plusieurs facteurs dont les plus importants sont [55] :

- Les caractéristiques physico-chimiques du pétrole déversé : composition, quantité, densité, viscosité, solubilité.
- L'état physique du milieu contaminé : turbulence, vagues, courants marins « cas de la mer ».
- Les conditions météorologiques : température, vent, précipitations.

Ces caractéristiques jouent un rôle spécifique dans ce type d'opération.

I -2 -4 Conditions locales de l'environnement

Les conditions locales de l'environnement peuvent agir sur l'évolution de la pollution des eaux par le pétrole, d'où l'importance de leurs connaissances. On peut les résumer dans les points suivants :

- Situation géographique :
 - Lieu d'accident
- Conditions météorologiques :
 - Vent (direction, intensité)
 - Tempête (nature : violente,...)
 - Température ambiante.
- Conditions océanographiques :
 - Etat de la mer (agité,...)
 - Courants
 - Importance des marées (coefficient de vulnérabilité)
- Caractéristiques physico-chimiques :
 - Nature de la nappe pétrolière :
 - Densité
 - Concentration en métaux
 - Composition chimique.

- Nature du milieu pollué :
 - Type d'eau (eaux superficielles, eaux souterraines,...)
 - Température de l'eau
 - Solubilité.

I -2 -5 Critères d'identification de la pollution pétrolière

Le rapport des teneurs relatives en nickel et vanadium (Ni/V) dans un échantillon de pétrole est un critère d'identification permettant de définir l'origine probable d'une pollution pétrolière. De même les rapports nC17/Pr, nC18/Ph et Pr/Ph.

On s'intéresse aussi souvent à l'étude de l'enveloppe chromatographique (U.C.M.) qui prend de plus en plus d'importance avec le vieillissement des échantillons de pétrole [56,57].

I -2 -6 Normes de rejet des hydrocarbures

Keizer et Gordan [58] admettent qu'une valeur supérieure à 2 µg/l correspond à un degré de pollution significatif de l'eau par les hydrocarbures d'origine pétrolière. Cependant et comme le souligne Marchand [59], cette limite doit être adoptée avec une certaine prudence, compte tenu de la variété des standards utilisés pour calibrer les spectrofluorimètres.

Un règlement international définit essentiellement une teneur limite en hydrocarbures de 100 mg/l dans les eaux de déballastage rejetées dans certaines conditions de vitesse des navires [19].

La norme O.M.S. est de 200 ng/l pour les composés comme le benzo(a)pyrène, le fluoranthène, etc...

Pour les rejets en milieu naturel des eaux contenant des hydrocarbures, les normes algériennes préconisent les seuils suivants [60] :

Hydrocarbures : 20,0 mg/l ;

Phénols : 0,5 mg/l.

I -3 Processus d'évolution du pétrole dans l'environnement aquatique

Lorsque le pétrole est répandu sur l'eau, il subit diverses évolutions en fonction de sa nature, mais aussi des conditions climatiques.

Ces évolutions influent sur les techniques de lutte qui pourront être employées.

Les processus d'évolution du pétrole dans l'environnement aquatique qui sont du type physique, chimique et biologique sont essentiellement [32,53,54,61,62,63] :

- L'étalement
- La dispersion de la nappe

- L'évaporation
- La photo-oxydation
- La dissolution
- La biodégradation
- La sédimentation et le coulage.

Ces phénomènes se basent essentiellement sur les caractéristiques du pétrole (composition, viscosité, densité, etc...); ainsi que les facteurs du milieu, comme la température, le vent, le mouvement des vagues etc...qui jouent un rôle spécifique dans ce type de phénomène.

I -3 -1 Etalement

La caractéristique la plus évidente du pétrole déversé à la surface des eaux est sa tendance à s'étaler horizontalement sous l'action conjuguée des forces de gravité, de viscosité et de tension superficielle.

Après quelques heures, l'épaisseur de la nappe d'hydrocarbures sera beaucoup plus réduite et la tension superficielle l'emportera sur la gravité. Ainsi, les hydrocarbures répandus sur l'eau formeront une couche fine en forme de lentille.

Lorsqu'ils ne sont pas soumis à l'action du vent ou de la marée, les hydrocarbures répondent à la formule (équation I-1) de Blokker dans J.C. Lacaze [64].

Cette dernière permet de déterminer l'évolution de la superficie d'une nappe en fonction du temps. Elle s'énonce comme suit :

$$D^3 - D_0^3 = 24(K/\pi) \times (d_w - d_0) \times (d_0/d_w) \times V_0 \times t \quad (I-1)$$

V_0 : volume de l'hydrocarbure déversé D : diamètre de la nappe au temps t
 d_0 : densité de l'hydrocarbure D_0 : diamètre de la nappe au temps $t=0$
 K : constante dépendant de la nature de l'hydrocarbures (mn^{-1}) d_w : densité de l'eau

A titre d'exemple, le pétrole brut du Moyen Orient possède une valeur de K égale approximativement à 1500 mn^{-1} .

I -3 -2 Dispersion

L'importance de la dégradation des produits pétroliers dépendra [40] :

- Des conditions atmosphériques
- Du site géographique
- Du degré de dispersion des hydrocarbures dans la phase considérée

- De la nature du brut initialement déversé
- Et de l'ancienneté de son arrivée sur le littoral.

Le résidu restant à la surface de la mer a une densité et une viscosité plus importante que le pétrole d'origine. Ces modifications peuvent avoir une grande importance dans le contexte de la dispersion des hydrocarbures. Par exemple, un résidu de pétrole brut de Koweït a une densité de 1,023. Etant donné que la densité de l'eau de mer est égale à 1,025 ce résidu pourrait couler très facilement. Notons, de plus que l'équation I-1 citée précédemment tient compte de processus d'évaporation.

I -3 -3 Evaporation

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.

Après dispersion du pétrole, les composés d'hydrocarbures pétroliers au-dessous du C15 (température d'ébullition inférieure à 270 °C) se volatilisent durant quelques jours. La partie volatile est de 20-25 % du pétrole brut et 75 % ou plus du pétrole carburant [49,65].

Les hydrocarbures pétroliers entre C15 et C25 (température d'ébullition : 250-400 °C) se volatilisent avec le pétrole surnageant à un degré limité.

Pour suivre l'évolution de l'opération d'évaporation, on évalue les paramètres suivants :

- Température ambiante
- Vent : direction, intensité (faible, fort ...)
- Lieu d'accident
- Influence de la nature du pétrole dans les processus de dégradation et d'évaporation.

Caractéristiques physico-chimiques :

- Viscosité
- Densité
- Tension superficielle.

Caractéristiques chimiques :

- Nature
- Composition chimique.

concernant les processus d'évaporation et dissolution

- Coefficient de solubilité
- Tension de vapeur des différents constituants de la nappe pétrolière.

Les résultats des études faites par Blokker dans Leech [34] suggère que la vitesse de l'évaporation dépend de:

- L'épaisseur du film d'hydrocarbure
- La température de l'eau
- La vitesse du vent.

Blokker montrait aussi que par augmentation de la vitesse du vent par un facteur de 1 à 10, la vitesse de l'évaporation augmentait par des facteurs de :

- 1,0 à une vitesse du vent de 1 (1,0 m/s)
- 3,6 à une vitesse du vent de 3 (5,3 m/s)
- 6,8 à une vitesse du vent de 6 (11,8 m/s)
- 11,0 à une vitesse du vent de 10 (22,0 m/s)

L'auteur a conclu de ces résultats que le vent et l'épaisseur du film ont plus d'influence sur la vitesse de l'évaporation que la température.

Baier et al. (1972) dans Latif [2] 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, meilleurs étalement des nappes, importance de l'émulsification, vents forts, mer agitée, températures élevées, nappe étalée,...).

Ce processus d'évaporation survient dans les premières heures du déversement où les fonctions les plus volatiles sont disséminées dans l'atmosphère [34].

Le taux d'évaporation augmente également avec l'étendue de la nappe, ainsi, plus les hydrocarbures s'étalent rapidement plus leur évaporation est rapide [66].

Dans l'une des expériences de la région de Bahama où a été rejeté 1,04 m³ du pétrole brut, on a observé la disparition de tous les composés aromatiques de faible masse moléculaire, au cours des premières 90 minutes, sous les conditions suivantes [67]:

- La température de l'eau était de 24 °C.
- La vitesse de vent a varié de l'état calme à 30 km/h.

Il a été estimé que la perte du pétrole par l'évaporation seule était d'environ 1/3 de la quantité, dans l'accident de Torrey Canyon.

L'importance du phénomène d'évaporation réside dans le fait que :

1. La qualité du pétrole dispersé diminue.
2. L'évaporation touche les matières de faible masse moléculaire qui sont les plus toxiques [68].

I -3 -4 Photo-oxydation

Sous l'action de l'oxygène et des radiations U.V. du soleil, les hydrocarbures subissent une photo-oxydation [20].

Du fait de la rapide atténuation de la diffusion de la lumière à travers les couches épaisses d'hydrocarbures, la photo-oxydation affecte principalement les couches minces ou la partie superficielle des couches épaisses.

Les effets de la photo-oxydation peuvent être favorables ou défavorables sur l'évolution d'une pollution.

Sur les hydrocarbures lourds, la photo-oxydation favorise des réactions de polymérisation qui sont défavorables à leur traitement et à leur dégradation ultérieure.

L'influence de l'oxydation photochimique arrive aussi à provoquer une fragmentation des composés du pétrole dans l'eau [69,70,71].

L'augmentation de l'opération de photo-oxydation est liée à la disponibilité de l'oxygène dissous dans l'eau, ceci induit une diminution de la quantité des hydrocarbures durant l'épandage.

Les hydrocarbures pétroliers se transforment alors en plusieurs composés oxydés, résultat qui donne une solubilité beaucoup plus forte dans l'eau. Freegarde et Hatchard [72] ont pu estimer que 200 kg/km² de pétrole surnageant peuvent disparaître par photo-oxydation pendant quelques jours par l'influence des radiations solaires durant 8 heures par jour. Par l'oxydation photochimique et l'auto-oxydation [20], il se forme :

- Les composés peroxydes
- Les composés aliphatiques
- Les acides aromatiques
- Les alcools
- Les phénols
- Les acides carboxyliques
- Les acétones.

Ces derniers sont plus dissous dans l'eau que les composés dérivés des hydrocarbures pétroliers et se trouvent ainsi au-dessous de la couche du pétrole répandu [73,74].

I -3 -5 Dissolution

La dissolution des hydrocarbures dépend de leur solubilité dans l'eau. Les pertes par dissolution sont faibles car la majorité des hydrocarbures sont peu solubles dans l'eau [75,76].

Les composants du pétrole les plus solubles sont aussi les plus volatils, ce qui fait que les pertes par évaporation limitent la dissolution. Pratiquement, plus l'eau de mer est salée plus la dissolution est faible.

Il est connu que la température est l'un des facteurs importants qui limite les concentrations en hydrocarbures dissoutes dans l'eau [77,78].

1-3-6 Biodégradation

La biodégradation du pétrole par les bactéries marines, les champignons et les levures, contribue de manière significative à la transformation du pétrole en produits oxydés [75].

La biodégradation est évaluée en mesurant le rapport DBO_5/DCO . Si le rapport $DBO_5/DCO < 0,3$ alors le site n'est pas biodégradable [79].

Sachant que les bactéries activent à l'interface eau/pétrole, le taux de dégradation est augmenté par des couches de faible épaisseur. Les composants légers sont dégradés plus rapidement que ceux à haut poids moléculaire.

Dans les conditions les plus favorables, les bactéries présentes dans des eaux riches en oxygène, pourraient oxyder jusqu'à 2 grammes d'hydrocarbures par jour et par mètre carré d'eau recouverte d'hydrocarbures à une température de 20 à 30 °C [64].

Les hydrocarbures légers oxydés sont généralement plus sensibles dans l'eau de mer et plus dispersables et par conséquent biodégradables.

Les ramifications ainsi que la présence de carbones quaternaires ralentissent la biodégradation [80].

La dégradation du pétrole par l'action des micro-organismes est régie par plusieurs facteurs dont [54,80] :

- L'existence des micro-organismes
- La composition du pétrole
- La température
- La disponibilité d'agents nutritifs (l'azote - le phosphore - hydroxyde de fer)
- La disponibilité d'oxygène (aération d'échantillon).

En plus de ces facteurs, il y a aussi les conditions propres du milieu : niveau de pollution, degré de dispersion dans la phase sédimentaire, état d'oxydation du milieu, intensité des réactions de photo-oxydation, etc.....

L'activité biologique sur les hydrocarbures se traduit par un métabolisme entraînant l'apparition des produits de dégradation.

La bio-oxydation totale des hydrocarbures nécessite la présence d'un nombre varié de microorganismes [1].

Facteurs qui influencent la biodégradation des hydrocarbures

La dégradation du pétrole par l'action des micro-organismes est régie par divers facteurs:

a) Les micro-organismes

Il y a au minimum 90 espèces de bactéries et champignons ayant la possibilité de dégrader quelques composés d'hydrocarbures pétroliers. Les algues se trouvant dans la zone polluée et préférant vivre aux dépens de ces mêmes composés, poussent en nombre important [54].

La dégradation des hydrocarbures diffère naturellement selon la qualité variée des micro-organismes [80].

L'existence en grande quantité de quelques composés d'hydrocarbures pétroliers toxiques (exemple l'asphalte dans le pétrole lourd), perturbe l'activité microbienne, d'où diminution du taux de dégradation des hydrocarbures.

Par contre on a remarqué que l'élévation de température augmente l'activité microbienne élevant ainsi le pouvoir de biodégradation [1].

Des expériences ont montré, que les alcanes sont les plus rapidement dégradés par les bactéries, viennent juste après les alcènes et enfin difficilement les aromatiques. Les bactéries impliquées sont *Pseudomonas* et *Flavobacterium* [81].

Cependant toutes les espèces n'attaquent pas tous les hydrocarbures. Les espèces microbiennes telles que les bactéries, levures et 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 [81].

A titre d'exemple nous présentons en figure I-1 le métabolisme de biodégradation des alcanes linéaires. Il y a formation intermédiaire d'alcool, d'acides, d'acétate et finalement les produits finaux CO_2 et H_2O [81].

b) Oxygène dissous

Bien que certaines bactéries sulfato-réductrices peuvent métaboliser les n-alcanes 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 limitants de la biodégradation des polluants pétroliers.

Notons que lorsque la température et l'activité biologique augmentent, la teneur en oxygène dissous décroît, de plus une teneur inférieure à 3 mg/l compromet sérieusement toute vie marine [79].

L'oxydation du pétrole dans des conditions partiellement anaérobies s'effectue à une vitesse nettement plus faible qu'en milieu aérobie.

c) La température

La température de l'eau est un des plus importants facteurs du milieu. Elle a des influences sur les caractéristiques physiques, chimiques et les conditions de vie du milieu aquatique [82].

En plus de son influence directe sur l'évaporation des hydrocarbures pétroliers, l'élévation de température favorise la croissance et l'activité bactérienne. Il en résulte une augmentation du processus de dégradation des hydrocarbures pétroliers existants dans l'eau [62,83].

d) Les éléments nutritifs

Un autre facteur environnemental qui affecte le pouvoir biodégradable du milieu est la teneur en éléments nutritifs car les éléments nutritifs constituent les nutriments et les sels minéraux dont les principaux éléments sont l'azote et le phosphore.

Les expériences de laboratoire [29,84] montrent que la concentration en nutriment joue un rôle important sur la vitesse et l'importance de la dégradation microbienne. Cependant, en milieu naturel, l'approvisionnement en éléments 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 [32].

e) Le pH

Le pH de l'eau de mer est voisin de 8,2. Il est principalement fixé par la présence des carbonates CO_3^{2-} - HCO_3^- [19].

Notons que le pH influe sur l'activité des micro-organismes qui interviennent dans les processus de biodégradation.

f) Le type de pétrole

Des études effectuées sur les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont montré que ces derniers sont moins influencés par la dégradation par voie bactérienne que les hydrocarbures aliphatiques [85].

Les effets de la biodégradation des alcanes sont quantifiés par l'importance des rapports n-alcanes / isoprénoïdes (le rapport nC17/Pr). Un taux relatif de biodégradation par rapport aux valeurs mesurées avec l'échantillon initial non altéré est donnée par l'expression (I-2) [1].

$$\text{Taux de biodégradation} = [(nC17/Pr)_i - (nC17/Pr)_t] \times 100 / (nC17/Pr)_i \quad (\text{I-2})$$

où (i) : Echantillon initial non altéré, (t) : Echantillon au temps t.

Dans la variété des composés rencontrés dans un pétrole, on observe l'ordre préférentiel de biodégradation suivant [55] :

n-alcanes > alcanes isoprénoïdes > hydrocarbures aromatiques.

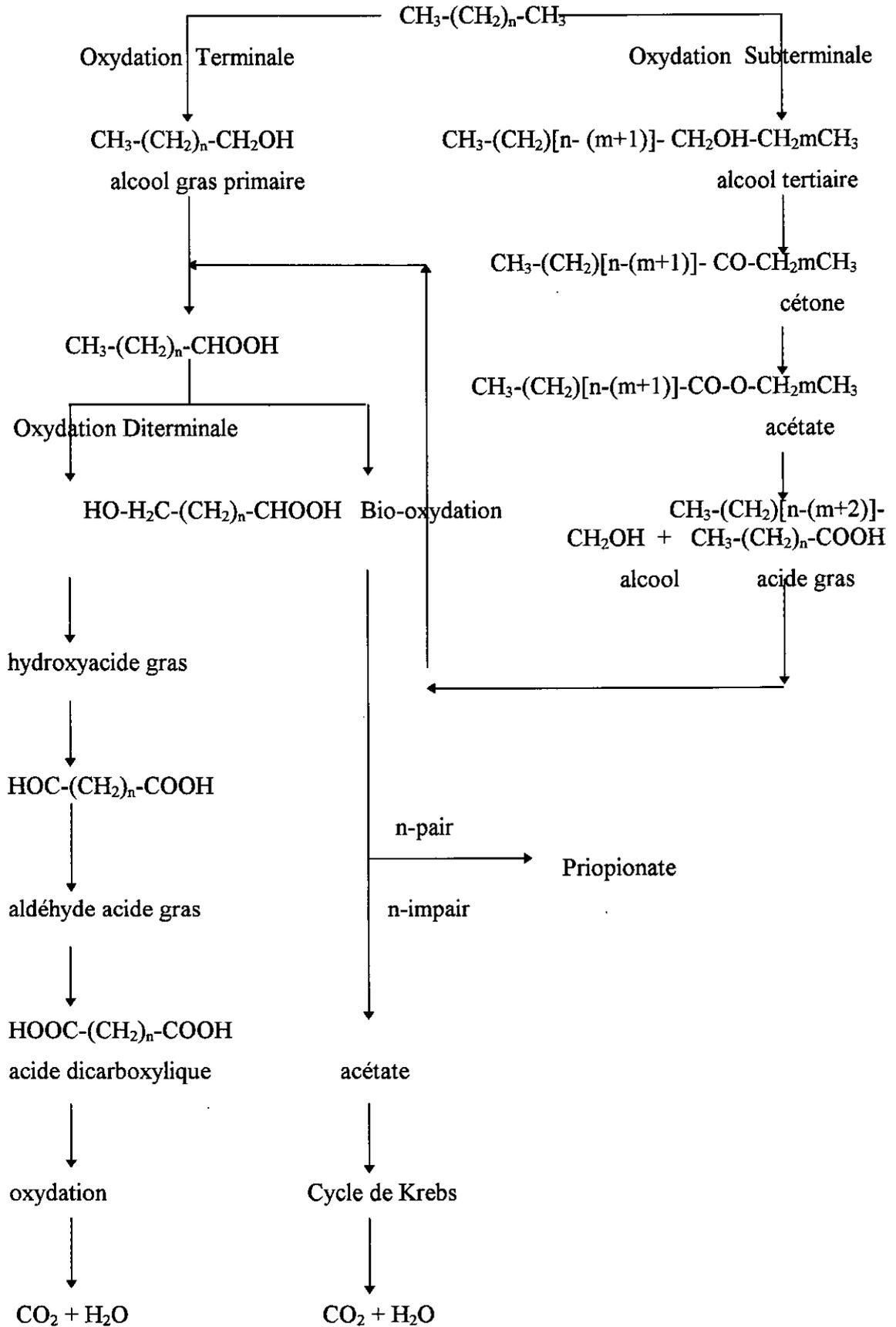


Figure I-1 : Métabolisme de biodégradation des alcanes [81].

Dans la transformation des alcanes normaux en iso-alcanes en aromatiques, en cyclo-alcanes, la relation de l'opération de dégradation est inversement proportionnelle au poids moléculaire [86].

On note en particulier la disparition plus rapide des n-heptadécane (nC17) et n-octadécane (nC18) par rapport à leurs homologues voisins pristane (Pr) et phytane (Ph) [85].

Dans le cas de l'Amoco-Cadiz, Boehm et al. [1] ont comparé les cinétiques de dégradation dans différents sites côtiers et proposent dans un ordre favorisant ce processus :

degré d'énergie > état d'oxydation > distance par rapport
du site de l'échantillon au lieu du naufrage.

Ces auteurs soulignent que le processus de biodégradation constitue l'un des principaux facteurs d'évolution à long terme de la fraction alcane dans les échantillons pétroliers et la diminution relative des nC17 et nC18 par rapport aux iso-alcanes voisins.

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 pollution pétrolière. Ces paramètres ont été utilisés pour caractériser le degré de pollution d'un sédiment marin en fonction des caractéristiques sédimentologiques [28,59].

I -3 -7 Sédimentation et Coulage

L'évaporation, l'émulsification et l'augmentation de densité qui en résultent peuvent aider certains hydrocarbures déjà lourds au départ, à couler [84].

Cependant, la cause la plus commune est généralement l'incorporation de sédiments dans le pétrole.

Dans plusieurs accidents, on a signalé des hydrocarbures coulant soit jusqu'à mi-profondeur, soit jusqu'au fond.

Knap et Williams [87] ont déduit que l'opération de fixation des hydrocarbures pétroliers sur les matières en suspension et leur décantation au fond est considérée comme parmi les plus importantes opérations mécaniques pour se débarrasser des hydrocarbures pétroliers.

Kell et Saad [88] ont observé d'une manière claire qu'il y a une variation saisonnière dans la moyenne des valeurs des matières en suspension au niveau de la rivière de Chatt-El-Arab, où la quantité des matières en suspension était plus élevée en hiver qu'en été. C'est pour cette raison que les faibles concentrations trouvées durant la saison d'été peuvent être mélangées aux hydrocarbures pétroliers en raison de l'augmentation de l'opération de décantation des matières en suspension.

Si d'emblée, le pétrole est riche en fractions lourdes, le processus de sédimentation de la matière organique sera naturellement favorisé.

Les forts courants de fond et de marée qui balayent en permanence certaines zones au large, entravent la sédimentation de la matière organique et accélèrent la décontamination naturelle des fonds marins : les particules sédimentaires sont remises en suspension et peuvent être entraînées dans les sites abrités ; ce processus est favorisé sur un matériel sableux.

Les produits pétroliers déversés sur de tels sites sont véhiculés vers les fonds meubles par d'importantes quantités de matière en suspension; ils peuvent y être conservés très longtemps à l'abri de l'air et de toute biodégradation [7].

1-4 Modèles mathématiques

Récemment, il a été développé des relations mathématiques pour un certain nombre de caractéristiques du pétrole répandu sur l'eau de mer après épandage.

Quand on examine ces relations sur des cas réels, on trouve qu'elles ne se rapprochent de la réalité que dans le cas d'un certain nombre de limites et de suppositions.

Ce sujet reste encore assez méconnu vis-à-vis des caractéristiques chimiques ayant lieu durant l'exposition du pétrole aux conditions naturelles, dont la plus importante est l'oxydation éolienne (par l'air) et leur influence sur la formation :

- Des acides carboxyliques et matières oxydantes
- Des matières aromatiques aux résines
- Des résines aux asphaltes

qui à leur tour influent sur les opérations d'évaporation et d'émulsion d'eau dans le pétrole par augmentation de la viscosité et de la densité.

Evaporation [33,34,89]:

Pour plusieurs hydrocarbures, l'évaporation est la plus significative perte de masse durant les quelques premières heures de l'étalement du pétrole. La fraction évaporée (équation I-3) de pétrole étalé à la surface de la mer a été déterminée en fonction de la vitesse du vent, de la température de l'eau et de l'air et de la composition du pétrole;

$$F_E = (15/C_2) * \text{Ln} \left[C_2 U^{0.78} t * \exp(16.6 - C_1/15)^2 t / 6000h + 1 \right] \quad (\text{I-3})$$

où

F_E : Fraction évaporée t : Temps (s)

h : Epaisseur de la nappe U : Vitesse du vent (m/s)

C_1, C_2 : Constantes dérivant des données de la distillation.

Emulsification [33,34] :

Plusieurs pétroles tendent à absorber l'eau pour former des émulsions qui peuvent contenir 80 % d'eau. Les émulsions d'eau dans le pétrole sont souvent de couleur marron (mousse du chocolat).

Le modèle présenté par l'équation (I-4) exige la connaissance de données sur les propriétés du pétrole, particulièrement le contenu en asphalte, des données sur les courbes de distillation et la densité.

$$Y = Y^F \left[1 - \exp \left(-4.5 \times 10^{-6} (1 + U)^2 t \right) / Y^F \right] \quad (I-4)$$

où

Y : Fraction d'eau Y^F : Fraction finale d'eau.
t : Temps (s) U : Vitesse du vent (m/s)

Viscosité [33,34,89]:

La viscosité évolue selon l'équation (I-5) suivante :

$$\eta_e = 224A^{1/2} \exp[2.5Y/(1 - 0.654 Y)] \quad (I-5)$$

où

Y : Fraction d'eau A : Teneur en asphalte.
: Viscosité d'émulsion (cP)

Densité [33,34,89]:

La densité du pétrole évolue selon l'équation (I-6) [33].

$$\rho_e = Y\rho_w + (1 - Y)(\rho_c + C_3F_E) \quad (I-6)$$

où

ρ_e : Densité d'émulsion ρ_c : Densité du pétrole brut originel
 ρ_w : Densité d'eau de mer C_3 : Constante obtenue des données de distillation.
 F_E : Fraction évaporée

Solubilité [89]:

La solubilité évolue selon l'équation (I-7) suivante :

$$S = S_0 \exp(-CF) \quad (I-7)$$

où

- S : Solubilité d'hydrocarbure à la température T (mg/l)
S₀ : Solubilité d'hydrocarbure frais à la température standard (mg/l)
F : Fraction évaporée
C : Constante obtenue des données de distillation.

Les responsables de l'exploitation de pétrole en mer du Nord ont tenté également de prévoir à partir de différents modèles les conséquences à long terme sur la pêche. En effet, on ne peut totalement négliger les divers effets d'une pollution chronique [7].

1-5 Problèmes posés

Les problèmes de modélisation et de simulation ne tiennent compte en général que des conditions météorologiques et océanographiques du déversement, des caractères géomorphologiques ainsi que de la situation biogéographique et de l'état écologique du site pollué. Dans ces traitements, la principale lacune réside dans la non prise en charge des caractéristiques chimiques du pétrole lors de son exposition aux conditions naturelles. En effet durant cette exposition l'oxydation influe sur la formation des acides carboxyliques, des matières aromatiques, des résines et des asphaltes. Ces transformations chimiques influent elles-même sur d'importantes opérations conditionnant le devenir de la couche de pétrole, telles que les opérations d'évaporation, d'émulsion d'eau dans le pétrole, ainsi que les augmentations de la viscosité et de la densité.

C'est dans ce contexte que s'insère notre travail. Il constitue un maillon dans l'étude du devenir du pétrole déversé et dans la prédiction de son comportement en milieu aqueux.

CHAPITRE II

*Etude bibliographique des
méthodes analytiques employées
dans l'identification des
hydrocarbures*

II. Etude bibliographique des méthodes analytiques employées dans l'identification des hydrocarbures

II. 1 Procédure de la chimie analytique

Les hydrocarbures d'un pétrole couvrent une telle gamme de composés de structures chimiques et de poids moléculaires différents, qu'il n'existe actuellement aucune méthode d'analyse capable à elle seule d'identifier et d'évaluer la totalité des composés chimiques résultant d'une contamination pétrolière [7].

L'identification pour une description complète de la composition chimique des échantillons du pétrole est une tâche importante de l'analyse chimique liée à la pollution de l'environnement. La procédure nécessite l'usage d'un matériel exempt de traces de produits organiques et les techniques de prétraitement doivent être menées avec les plus grands soins.

Toute méthode d'analyse comprend cinq étapes qui sont [90]:

1. L'échantillonnage
2. La préparation de l'échantillon
3. La purification des composés extraits de l'échantillon
4. La quantification proprement dite par une méthode physico-chimique
5. L'exploitation du résultat.

L'étape de quantification représente le cœur de cette méthodologie.

La méthodologie qui tient compte de tous ces étapes suit en générale le protocole donné en figure II-1 [90].

- ⇒ Echantillonnage
- ⇒ Préparation échantillon
 - Extraction
- ⇒ Purification des composés
 - Procédés chromatographiques
 - Procédés chimiques
- ⇒ Dosage par méthodes analytiques
 - Calibration
 - Contrôle

Figure II-1 : Protocole simplifié d'une méthode d'analyse.

II. 2 Echantillonnage

On rencontre des problèmes énormes dans le choix d'une méthode d'échantillonnage des eaux pour le dosage de la quantité d'hydrocarbure existante, car la dissolution de ces composés dans l'eau est très limitée. Pour cette raison l'opération d'échantillonnage doit être très précise pour que l'échantillon ne soit pas pollué soit à partir de la couche superficielle d'eau où quelques composés de pétrole sont répandus soit à partir du bateau lui même qui a été utilisé [91,92].

Montiel et ses collaborateurs [76] ont réalisés une étude remarquable sur l'échantillonnage et la conservation des échantillons. On retient de cette étude les points suivants :

- L'échantillonnage se fait dans des bouteilles en verre car les bouteilles en plastiques contaminent les échantillons soit par diffusion soit par adsorption
- Ces bouteilles sont en verre brun pour éviter le phénomène de photo-oxydation des composés de pétrole
- L'échantillon doit être homogène et représentatif du milieu faisant l'objet de l'étude.

II. 3 Prétraitement

Le prétraitement est une phase primordiale dans l'aboutissement des résultats d'analyse tant qualitatives que quantitatives. Ces derniers n'auront une signification que si les différentes opérations sont soigneusement menées.

On examinera dans ce qui suit le prétraitement préconisé pour l'analyse des hydrocarbures qui est l'extraction.

Il est nécessaire d'extraire les hydrocarbures dissous dans l'eau car ils se trouvent généralement à l'état de traces.

Les techniques utilisées doivent tendre vers les objectifs suivants [93] :

- Extraction de la quasi totalité des micropolluants présents et de les conserver à l'état moléculaire sous lequel ils étaient dans les eaux
- Eviter les contaminations résultant de l'incorporation dans les extraits de substances étrangères provenant des réactifs (les solvants, les adsorbants, etc...) et de l'appareillage ou de l'environnement
- L'évaporation des solvants doit être réalisée à basse température.

Les procédés d'extraction les plus utilisés sont [94] :

1. Extraction par solvants organiques
2. Extraction sur adsorbants solides :
 - Extraction par adsorption sur le tenax
 - Extraction par adsorption sur le charbon actif puis élution par le chloroforme [93]
 - Extraction par utilisation des résines macromoléculaires.

II. 3 .1 Extraction par solvants organiques

L'extraction liquide-liquide par un solvant volatil permet d'isoler les hydrocarbures légers dont le point d'ébullition est supérieur à celui du solvant utilisé.

La méthode présente :

- Un pourcentage d'extraction assez élevé
- Un temps d'extraction relativement court
- La facilité de mise en œuvre,

Ce procédé reste jusqu'à présent le plus utilisé.

Pour l'extraction des hydrocarbures, plusieurs solvants ont été utilisés qui sont [25,66,94] :

- Le tétrachlorure de carbone
- L'éther diéthylique
- Le chloroforme
- L'hexane
- Le dichlorométhane
- Le pentane.

Le tétrachlorure de carbone et le chloroforme constituent les meilleurs extractants [93].

II. 3 .2 Extraction sur adsorbants solides

L'extraction sur des adsorbants solides (résines Amberlite, tenax, charbon actif etc...) nécessite une quantité d'eau et des adsorbants très purs. Les composés piégés sont élués par solvants organiques.

L'inconvénient dans ce type d'extraction est la formation des couches microbiennes dans les zones d'adsorption préférentielles qui peuvent fausser les résultats quantitatifs [93,94].

L'extraction sur résines macromoléculaires telle que l'Amberlite XAD-2 s'est heurtée à de nombreuses difficultés : purification préalable de la résine, solvants très purs, maîtrise des conditions opératoires [93,94,95].

II. 4 Purification de l'extrait

La purification est une opération permettant l'élimination des matières organiques autres que les hydrocarbures. Ces matières organiques donnent naissance à des interférences lors de la détection et rendent difficiles l'exploitation des chromatogrammes.

La phase de purification est réalisée en chromatographie sur colonne pour éliminer les substances organiques extraites (fraction polaire) [14].

Généralement, elle est réalisée sur le florisil, où les lipides restent fixés sur ce support et seuls les hydrocarbures sont entraînés.

II. 5 Fractionnement

Après l'opération d'extraction et de purification de l'échantillon, l'extrait subit un fractionnement. Le fractionnement de l'extrait avant analyse permet d'accéder à une identification aisée des composés; l'injection directe de l'extrait peut « abîmer » la colonne capillaire donnant des chromatogrammes inexploitable [94].

Avec l'aide de la séparation sur colonne courte, le pétrole peut être séparé en aliphatiques, aromatiques et en fractions polaires [66].

En outre, l'analyse d'un extrait d'eau polluée se trouve très simplifiée par fractionnement en plusieurs parties représentant chacune une famille de composés. Chaque famille est ensuite analysée séparément.

La séparation et la caractérisation de la fraction aromatique est d'intérêt spécial parce qu'elle est un critère fondamental d'identification et fournit une information sur la toxicité de cet échantillon.

La méthode de fractionnement consiste à utiliser une colonne de chromatographie en verre garnie par des adsorbants comme le gel de silice et l'alumine [94].

II. 6 Analyse du pétrole

Dans l'analyse du pétrole, on se limite souvent à l'étude de la composition globale de chacune des familles d'hydrocarbures.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi celles-ci on distingue les méthodes analytiques basées sur la chromatographie, la spectrométrie de masse, l'infrarouge, la RMN, etc... et les méthodes utilisant des

corrélations empiriques qui reposent sur les résultats de corrélations sur le comportement de mélanges d'hydrocarbures.

Actuellement, de nombreuses techniques d'identification et de dosage des hydrocarbures sont mises au point, parmi lesquelles nous citons [90,96] :

⇒ Les techniques dites globales d'évaluation des hydrocarbures :

- ◇ Spectrophotométrie IR
- ◇ Spectrofluorimétrie UV

qui présentent un intérêt indéniable comme technique de criblage.

⇒ Les analyses fines d'évaluation des hydrocarbures :

- ◇ La chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- ◇ La chromatographie en phase liquide (HPLC)
- ◇ La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)
- ◇ La chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à la spectrofluorimétrie ou fluorescence.

⇒ Les autres techniques d'évaluation des hydrocarbures.

Toutefois devant la complexité et le coût élevé des analyses fines, on est souvent obligé d'avoir recours aux analyses globales.

II. 6 .1 Les techniques globales d'évaluation des hydrocarbures

II. 6 .1 .1 Identification des hydrocarbures par infra-rouge

La méthode d'analyse des hydrocarbures par spectrophotométrie IR permet de déterminer le taux d'hydrocarbures totaux dans les échantillons contaminés. Compte tenu des liaisons covalentes entre les atomes de carbone et d'hydrogène C-H et C-C, les spectres IR des hydrocarbures présentent des bandes d'absorption qui sont dues aux vibrations de valence et de déformation dans les liaisons sus-citées.

Caractéristiques spectrales :

L'analyse par spectrophotométrie infra-rouge a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'identification des polluants pétroliers. Selon la fréquence d'absorption on aura les vibrations correspondantes qui figurent dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques spectrales.

Fréquence d'absorption (cm ⁻¹)	Vibration
810	Vibration du mouvement benzénique disubstitué
1375	Vibration de déformation du groupement méthyle
1470	Vibration de déformation des groupements C-H
1600	Vibration du cycle benzénique (C=C)
1700	Vibration de valence du groupement C=O
2400 - 3600	Vibration de valence des groupements O-H
2925	Vibration de valence des groupements méthyles et méthylènes

L'analyse par spectrophotométrie IR à la bande d'absorption à 2925 cm⁻¹, caractérisant des groupements méthyles et méthylènes des composés organiques, permet de déterminer le degré de contamination de ces échantillons par la matière organique en englobant la contribution des produits pétroliers et biogéniques et des produits polaires contenus dans l'échantillon analysé. Cet indice de pollution de l'échantillon est appelé « teneur en matière organique ».

Le rapport des densités optiques DO(1700 cm⁻¹)/DO(1375 cm⁻¹) donne une estimation sur l'importance de l'oxydation.

La région spectrale des bandes d'absorption comprises entre 1600 et 650 cm⁻¹ constitue l'empreinte digitale d'un produit pétrolier.

L'utilisation des rapports d'absorbance tels que

[DO(810)/DO(1378)] ; [DO(810)/DO(720)] et [DO(1610)/DO(1378)], nous permet de caractériser un pétrole par rapport à quelques pétroles bruts de référence.

Ces différentes déterminations sont rassemblées, pour quelques pétroles bruts dans le tableau II-2 [35].

Bodennec [35] a appliqué une analyse statistique aux mesures relatives des absorptions aux fréquences caractéristiques: 720, 740, 810, 870, 1027, 1378, 1460 et 1600 cm⁻¹, il obtient une excellente attribution de l'origine des fuels lourds et des asphaltes d'où l'importance de la spectrophotométrie IR pour caractériser l'origine du produit pétrolier.

Tableau II-2 : Caractéristiques spectrales infra-rouges de différents pétroles bruts.

Pétroles bruts de référence	Rapport des absorptions caractéristiques		
	$\frac{D.O(1610)}{D.O(1378)}$	$\frac{D.O(810)}{D.O(1378)}$	$\frac{D.O(810)}{D.O(720)}$
Nigeria	0,205	0,201	0,678
Gabon (Mandji)	0,223	0,186	0,741
Iran (Agha Jari)	0,168	0,230	0,764
Irak	0,162	0,215	0,778
Arabie (Arabian Light)	0,184	0,210	0,791
Mexique (Ixtoc I)	0,252	0,264	0,718
Echantillon du pétrole du Tanio	0,176	0,220	0,818

Exemples de travaux réalisés par la technique IR :

Les échantillons d'eau collectés à la surface et sous cette surface à Harbor de Las Palmas (Espagne), sont analysés par la spectroscopie infra-rouge pour obtenir une information sur le niveau d'hydrocarbures présents dans cette région et l'identification des sources de pollution.

Cette technique a été par ailleurs utilisée pour la caractérisation du pétrole et ses composés de dégradation dispersés dans l'eau de mer.

La technique de spectrophotométrie IR a été appliquée pour la détermination de polluants dans l'eau incluant la détermination de classes de matières organiques comme les huiles minérales, les plantes, les graisses animales, et les huiles, aussi bien que, les polluants particuliers.

Il est toutefois difficile en zone côtière de déterminer par IR l'importance d'une pollution pétrolière par rapport à une contribution d'origine biogénique.

Kawahara [97] a observé des différences significatives dans les bandes d'absorption comprises entre 1600 et 650 cm^{-1} qui constitue l'empreinte digitale d'un produit pétrolier.

Globalement la spectrophotométrie IR est assez adaptée pour déterminer l'indice global de contamination par les hydrocarbures totaux. Elle s'avère adaptée aux contrôles de routine et au suivi de pollutions accidentelles [20,98].

II. 6 .1 .2 Identification des hydrocarbures par Spectrofluorimétrie

La spectrofluorimétrie UV est une méthode de mesure très sensible et spécifique aux composés aromatiques. La réponse de fluorescence, qui se situe autour de 310 nm et 360 nm [75,94], définit ainsi un excellent indice de pollution pétrolière puisque les hydrocarbures aromatiques biogènes sont très faiblement représentés dans le milieu aquatique.

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 concentration globale en hydrocarbures totaux [75,94].

Cette méthode a été utilisée par plusieurs chercheurs : Levy [38], Levy et Walton [40], Law [43], Gordan et al. [91], comme elle a été choisie par l'UNESCO (IOC / WMO, 1976).

Dans différentes études, l'eau extraite de la mer du Nord, la mer Baltique et du Nord d'Atlantique représentant différents degrés de pollution fait l'objet d'un examen [87] par la spectroscopie de fluorescence ultraviolette classique.

Dans le milieu aquatique, où les substances aromatiques sont considérées comme indicateur de pollution pétrolière, la technique de fluorescence trouve donc ici toute son utilisation à condition qu'on respecte les méthodes d'extraction des autres composés qui interfèrent avec cette méthode.

II. 6 .2 Les techniques chromatographiques d'identification des hydrocarbures

Les techniques chromatographiques se placent de nos jours parmi les méthodes les plus importantes utilisées pour l'analyse des matières organiques.

Ces techniques se caractérisent par une grande efficacité et une grande sélectivité.

L'identification des hydrocarbures utilise diverses méthodes chromatographiques qui diffèrent entre - elles essentiellement par la nature du couple phase stationnaire - phase mobile.

Dans la pratique on rencontre essentiellement :

1- La chromatographie en phase gazeuse, colonne capillaire avec détecteur à ionisation de flamme : CPG - FID

Cette méthode s'étant généralisée dans l'analyse de la pollution pétrolière, nous citerons quelques domaines d'utilisation :

- Identification des sources des hydrocarbures répandus sur l'eau [43].

- Observation au golf Fos (mer Méditerranée) de fortes concentrations d'hydrocarbures flottants sur l'eau et l'identification de leur origine.

-Détermination des teneurs en hydrocarbures au fond des eaux au Nord - Est de l'Atlantique [94].

-Mise en évidence de l'importance du rapport n-alcane / isoprénoïdes dans l'étude de la biodégradation des hydrocarbures pétroliers.

2- La CPG couplée à la spectroscopie de masse : CPG - MS

Le premier couplage fut réalisé en 1954 par Holmes en Suède. Depuis, des progrès spectaculaires ont été réalisés dans l'amélioration et la simplification de la technique.

La CPG - MS a permis dans plusieurs cas d'améliorer la caractérisation chimique détaillée de la fraction dissoute et dispersée des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques [31,90].

3- La chromatographie en phase liquide : HPLC.

Cette technique utilise le détecteur UV et mieux encore la fluorescence qui est spécifique aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.

La bibliographie relève un nombre important d'étude de la pollution pétrolière par HPLC.

Par cette technique Burns [99] montre par exemple l'importance des produits hydrocarbonés d'oxydation dans les études d'évaluation environnementales.

II. 6 .3 Autres techniques d'évaluation des hydrocarbures

II. 6 .3 .1 Distillation du pétrole

Le pétrole est constitué de plusieurs centaines de composés organiques différents allant de la plus petite molécule gaz méthane jusqu'aux composés asphaltés de poids moléculaire supérieur à 1000 u.m.a.

Grâce à la distillation, on peut séparer le pétrole brut en des fractions fondamentales. Le calcul du pourcentage des différentes fractions permet de comparer divers pétroles bruts entre eux.

II. 6 .3 .2 Evaluation de la teneur en asphalte

La teneur en asphalte est l'une des caractéristiques importantes qui nous permet de connaître la qualité du pétrole [15].

Les solvants utilisés sont : le n-pentane, le n-hexane et le n-heptane ou l'éther pétrolier (40-60)°C. Mais pour obtenir seulement l'asphalte le meilleur solvant employé est l'heptane.

II. 6 .3 .3 Evaluation de la teneur des pertes de masse

L'exposition du pétrole aux conditions naturelles conduit à des pertes de la matière volatile.

Pour déterminer la perte en masse, on effectue une extraction des hydrocarbures par CHCl_3 ou par CCl_4 [19,100].

II. 6 .3 .4 Analyse élémentaire C, H, N et S

Dans un analyseur CHN, l'échantillon est mis dans un tube en quartz.

Après combustion, les teneurs élémentaires sont déterminées par mesure du CO_2 , H_2O et SO_2 [31,100].

II. 6 .3 .5 Dosage des acides carboxyliques dans les eaux

Les acides carboxyliques dans les eaux est le résultat de l'oxydation des hydrocarbures par voie photochimique ou biologique.

Le dosage de ces acides est effectué après diverses extractions aux solvants organiques par spectrophotométrie IR ou mieux encore par HPLC [101].

Comme les acides gras interfèrent dans l'analyse des hydrocarbures une purification de l'extrait organique sur colonne florasil est nécessaire [96,102].

CHAPITRE III

Méthodologie

III. Méthodologie

Une fois répandu sur l'eau et exposé aux conditions naturelles, le pétrole subit sous l'influence de divers facteurs (ensoleillement ou lumière, température, pH, etc...) des évolutions et transformations de nature physique, chimique et biologique qui conduisent à son altération.

L'objectif de notre travail est d'étudier quelques phénomènes qui régissent le vieillissement d'un pétrole algérien dans une région présaharienne du pays à Laghouat (latitude nord 33°48; longitude orientale 0°30° [103]). Pour se rapprocher le plus de la réalité et afin de mieux comprendre les phénomènes observés, l'étude de simulation de la pollution portera sur du pétrole répandu sur l'eau de mer, l'eau potable et l'eau distillée.

Dans ce chapitre nous exposerons la méthodologie suivie en développant le déroulement des expériences, les opérations étudiées et les méthodes analytiques utilisées.

III. 1 Simulation de la pollution pétrolière : mise en place des bacs d'expérimentation

Pour simuler la pollution pétrolière et suivre son comportement durant l'exposition à l'air libre, nous avons en fonction de notre objectif utilisé 24 bacs circulaires en verre pyrex. Chacun des bacs de 50 cm de diamètre et doté d'un tuyau lié à un robinet est remplie par 12 l d'eau soit une hauteur d'eau dans le bac de 6 cm.

Une quantité bien déterminée de pétrole brut algérien est alors répandu sur l'eau dans le bac (environ 10 g de pétrole correspondant à une hauteur du film de l'ordre de 60 μm). Un lot de 12 bacs a été exposé à l'air libre aux conditions naturelles sur un site dégagé à une hauteur d'environ 1 m au niveau du campus du centre universitaire de Laghouat.

Pour les expériences menées à l'abri des aléas atmosphériques, 12 bacs de simulation ont été placés sous les paillasse de laboratoire recouvertes de film plastique noir au niveau du même campus. Cet ensemble de bacs est donc à l'abri du soleil et du vent.

Aussi bien pour les bacs exposés aux conditions climatiques naturelles (soleil, vent, humidité, etc...) que les bacs à l'abri, les durées d'exposition étudiées sont de 3, 5, 10, 15, 30, 45 et 60 jours.

Remarques :

La méthodologie expérimentale suivie repose sur la méthode proposée par la Deutsche Gesellschaft für Mineraloelwissenschaft und Kohlechemie [104].

Dans chacun des lots de 12 bacs nous avons 4 bacs par type d'eau.

Pour éliminer toute traces d'hydrocarbures, de graisses et d'huiles, les bacs sont avant chaque expérience lavés, rincés et séchés successivement par l'eau savonneuse, l'eau distillée, l'acétone, l'hexane et le tétrachlorure de carbone. Ce lavage a été étendu à l'ensemble de la verrerie utilisée.

III. 2 Caractéristiques des différents types d'eaux utilisées

III. 2 .1 Eau de mer

Pour les essais au milieu marin, nous avons utilisé une eau de mer ramenée de la plage d'El-Marsa El-Kebir de la côte Oranaise.

Cette eau a un $\text{pH} = 8,4$, une teneur en Cl^- de 21,5 g/l et une salinité de l'ordre de 38,7 g/l.

III. 2 .2 Eau douce

L'eau douce est l'eau potable de la ville de Laghouat, qui possède un $\text{pH} = 8,00$.

III. 2 .3 Eau distillée

L'eau distillée employée dans nos expériences est distillée au laboratoire. Cette eau a un $\text{pH} = 7,50$.

III. 3 Caractéristiques du pétrole brut

Le pétrole brut employé est celui exporté par le pipeline ouest, qui est le mélange du pétrole brut de Hassi Messaoud et celui de Hassi R'Mel, recueilli à la station de pompage de Milok S.P 5, qu'on désigne dès maintenant par HMR.

III. 3 .1 Conditions d'échantillonnage

Nature de l'échantillon : Brut HMR

Lieu de prélèvement : Station de pompage n° 5 (SP5)

Pression en ligne	: 5.6 bars
Température extérieure	: 15 °C

III. 3 .2 Propriétés physico-chimiques

Le pétrole HMR se présente sous forme d'une huile visqueuse, de couleur marron, à odeur faible et dont les caractéristiques physico-chimiques fournies par le laboratoire de la base d'Arzew - Sonatrach, sont les suivantes :

Densité à 15 °C	: 0,8023
API	: 45
Viscosité cinématique en cSt à 20 °C	: 2,28
Tension de vapeur Reid	: 0,699 kg/cm ³
Teneur en soufre (% poids)	: 0.7 %
Résultat	: Brut léger de bonne qualité.

III. 4 Echantillonnage et prélèvement

Pour l'étude des phénomènes de vieillissement du pétrole brut algérien, des échantillons sont prélevés à partir des bacs d'expérimentation après des durées d'exposition bien déterminées.

L'utilisation du robinet lié au tuyau fixé au bac nous permet d'effectuer des prélèvements à la même profondeur pour tous les échantillons et pour toutes les opérations.

L'échantillonnage a été fait d'une manière échelonnée dans le temps pour des durées d'exposition de 3, 5, 10, 15, 30, 45 et 60 jours.

On procède en un premier lieu au prélèvement du pétrole surnageant sur l'eau dans des bouteilles en verre brun. Les échantillons sont ramenés immédiatement au laboratoire, les uns sont conservés à 4 °C et à l'abri de la lumière, en attendant les autres subiront le prétraitement qui englobe l'extraction de la quantité d'hydrocarbures, la purification et le fractionnement.

Le tableau III-1 résume l'ensemble des échantillons prélevés (84 échantillons) pour le suivi de la pollution des différentes eaux.

Tableau III-1: Campagnes d'échantillonnage effectuées pour le suivi chimique de la pollution des différentes eaux.

Essai n°	Phase pétrolière	Durée d'exposition (jours)	Echantillons					
			EM		EP		ED	
			S	O	S	O	S	O
1	P.Surnageant	3	S37	S40	S38	S41	S39	S42
	P.Dissous		D37	D40	D38	D41	D39	D42
2	P.Surnageant	5	S31	S34	S32	S35	S33	S36
	P.Dissous		D31	D34	D32	D35	D33	D36
3	P.Surnageant	10	S25	S28	S26	S29	S27	S30
	P.Dissous		D25	D28	D26	D29	D27	D30
4	P.Surnageant	15	S19	S22	S20	S23	S21	S24
	P.Dissous		D19	D22	D20	D23	D21	D24
5	P.Surnageant	30	S13	S16	S14	S17	S15	S18
	P.Dissous		D13	D16	D14	D17	D15	D18
6	P.Surnageant	45	S7	S10	S8	S11	S9	S12
	P.Dissous		D7	D10	D8	D11	D9	D12
7	P.Surnageant	60	S1	S4	S2	S5	S3	S6
	P.Dissous		D1	D4	D2	D5	D3	D6

EM : eau marine

EP : eau potable

ED : eau distillée

P : pétrole

S : à l'air libre (ensoleillée)

O : à l'abri (ombre)

Sx : échantillon de pétrole surnageant

Dx : échantillon de pétrole dissous

III. 5 Opérations et phénomènes étudiés

Parmi les principales transformations que peut subir un film de pétrole étalé sur une nappe d'eau et exposé aux conditions climatiques naturelles, nous avons suivi l'évolution dans le temps de l'évaporation, la biodégradation, la photo-oxydation, la dissolution et enfin le vieillissement et ce sur différents types d'eau et différentes durées d'exposition.

III. 5 .1 Evaporation

Pour l'étude de l'évaporation, les bacs sont exposés comme décrit au paragraphe III-1.

Pour le suivi de cette opération, nous avons relevé ou évalué les paramètres suivants :

- La température ambiante
- Le vent : direction, intensité (faible, fort ...)
- Les caractéristiques chimiques du pétrole (nature et composition).

III. 5 .2 Biodégradation

Pour le suivi de la biodégradation, nous avons déterminé à partir des analyses chromatographiques, certains paramètres qui sont liés à la biodégradation [105].

III. 5 .3 Photooxydation

Les effets de la photo-oxydation sont suivis par des mesures spectroscopiques IR afin de mettre en évidence les acides carboxyliques.

III. 5 .4 Dissolution

Le phénomène de la dissolution est suivi par la détermination de la teneur en hydrocarbures dans les échantillons du pétrole dissous dans l'eau et leur évolution.

L'étude de certains paramètres chromatographiques qui sont corrélables avec la dissolution sera effectuée.

III. 5 .5 Vieillissement

La synthèse des résultats obtenus des différentes opérations permet de décrire d'une manière globale l'état de vieillissement du pétrole répandu.

III. 6 Essais et mesures effectués

A la fin de chaque expérience, on procède aux essais et analyses suivants :

- Séparation du pétrole surnageant de l'eau
- Extraction de la matière organique dissoute dans l'eau
- Distillation du pétrole brut et du pétrole surnageant
- Extraction du pétrole surnageant et du pétrole dissous
- Purification et fractionnement du pétrole brut, surnageant et dissous.

III. 6 .1 Détermination de la quantité de pétrole répandue

Dans un bêcher, on pèse une quantité de pétrole brut, la masse est m_1 . On verse ensuite une quantité suffisante de ce pétrole pour former un mince film à la surface de l'eau. On pèse alors le bêcher avec la quantité de pétrole restant, la masse est m_2 . La quantité de pétrole répandue est alors $MB = m_2 - m_1$.

III. 6 .2 Pertes de masse

Pour déterminer les pertes de masse en brut induites par l'exposition aux conditions climatiques, on procède à l'extraction du reste du pétrole en opérant [19,100] comme suit (figure III-1) :

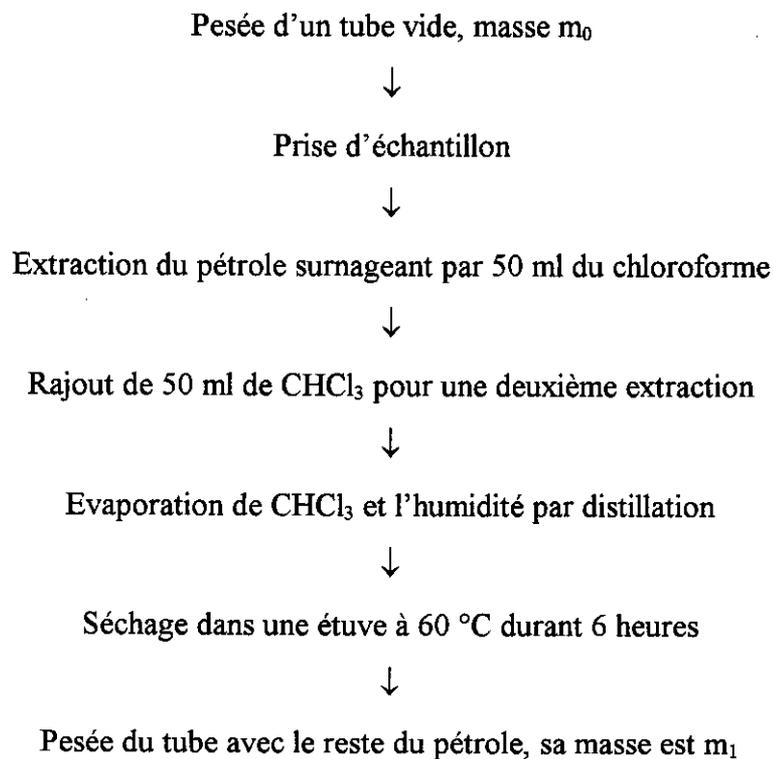


Figure III-1 : Protocole d'obtention des pertes en masse.

La masse du pétrole surnageant est $MS = m_1 - m_0$.

Le calcul du pourcentage des pertes en masse est donné par :

$$\text{Pertes en masse (\%)} = \text{PM (\%)} = (MB - MS) \times 100/MB$$

sachant que MB est la masse du pétrole brut répandu initialement.

III. 6 .3 Distillation du pétrole

La distillation du pétrole est une méthode analytique qui permet de valoriser la qualité du pétrole et de calculer les pourcentages des différentes fractions. Les résultats

de la distillation sont présentés sous forme d'une courbe de distillation où figurent les pourcentages volumiques en fonction des températures d'ébullition.

Le pourcentage massique (ou volumique) à une température (T) donnée se calcule comme suit :

$$\text{Pourcentage massique (\%)} = \sum m_i / m \times 100$$

ou

$$\text{Pourcentage volumique (\%)} = \sum V_i / V \times 100$$

où

m_i : masse distillée à T; m : masse totale de l'échantillon.

V_i : volume distillé à T; V : volume total de l'échantillon.

L'opération de distillation est précédée par une opération de séparation ayant pour but d'éliminer l'humidité du pétrole. Pour cela on prend dans une ampoule à décanter un volume V de pétrole surnageant et trois fois ce volume ($3V$) d'eau (ceci vient après élimination de la plus grande partie d'eau), on ajoute à ce mélange 20 à 30 g environ de chlorure de sodium. Après agitation et dissolution du sel on sépare la phase organique dont on prélève un volume de 100 ml [26].

L'opération de distillation du pétrole est pratiquée selon les étapes suivantes :

1. 100 ml de pétrole brut sont soumis à distillation.
2. On mentionne la température à partir de la condensation des vapeurs en haut du réfrigérant. (C'est le point d'ébullition initial : I.b.p.).
3. Rassembler la partie distillée à partir du début de la distillation jusqu'à 50 °C et mentionner ce volume.
4. Poursuivre la distillation et mentionner les volumes distillés.
5. Tracer la courbe de distillation et ce, en indiquant le pourcentage volumique des fractions distillées avec la température d'ébullition.

III. 6 .4 Teneur en asphalte

La détermination de la teneur en asphalte des échantillons pétroliers a été faite selon le protocole donné en figure III-2 [15].

Le calcul du pourcentage d'asphalte dans le pétrole :

$$\% \text{ Asph.} = (m / m_0) \times 100$$

$$m_0 = 2 \text{ g.}$$

N.B. :

D'autres solvants comme le n-pentane (nC_5), le n-hexane (nC_6) et l'éther pétroléum (40-60) °C peuvent être aussi utilisés.

En utilisant le solvant nC_5 , on aura en plus de l'asphalte, des résines, ...

En utilisant le solvant nC_6 , la quantité de résines devient faible.

Mais avec l'emploi du solvant nC_7 (heptane) : on obtient seulement l'asphalte.

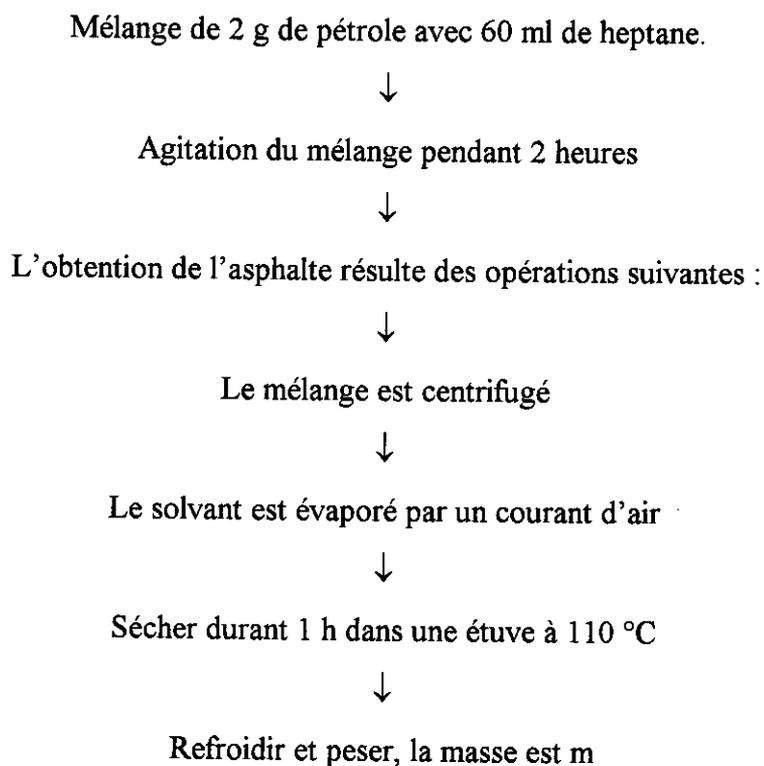


Figure III-2: Protocole d'obtention des asphaltes.

III. 6 .5 Analyse élémentaire des échantillons de pétrole surnageant

Les teneurs du pétrole en C, H, N sont déterminés par un analyseur élémentaire CHN. La teneur en soufre (S) est déterminée par diffractométrie à rayons X. Les tubes utilisés sont en quartz [31,100].

III. 7 Préparation des échantillons

III. 7 .1 Préparation de la colonne de fractionnement

III. 7 .1 .1 Préparation de l'adsorbant

L'adsorbant utilisé est le gel de silice. Il est conditionné selon la méthode suivante:

Le gel de silice 60 (70-230 mesh ASTM, Merck) a été chauffé pendant 3 heures à 200 °C et activé à 150 °C pendant une nuit avant son emploi.

L'adsorbant est, dès son retrait de l'étuve, conservé dans un flacon brun.

III. 7 .1 .2 Remplissage de la colonne de fractionnement

La colonne de fractionnement en verre est dotée d'un robinet. Elle mesure 30 cm de longueur et 2 cm de diamètre.

Cette colonne est remplie selon la méthode humide. Celle-ci consiste à mettre en contact l'adsorbant avec le n-hexane dans un bêcher pendant quelques heures. La colonne de chromatographie en verre est ensuite remplie à l'aide d'un entonnoir tout en la faisant vibrer légèrement.

La surface de l'adsorbant est recouverte de laine de verre afin d'éviter la perturbation de la surface du gel lors de l'élution et le conditionnement de la colonne avec le n-hexane.

La hauteur de l'adsorbant est d'environ 24 cm de gel de silice.

Pour laver la colonne de séparation, on effectue plusieurs éluions à l'hexane.

La laine de verre placée aux extrémités de la colonne est lavée aux solvants organiques et ensuite séchée.

III. 7 .1 .3 Séparation sur colonne de chromatographie

L'échantillon est déposé en tête de colonne. Le mélange déposé est introduit dans l'adsorbant en ouvrant légèrement le robinet de la colonne.

La fraction des composés aliphatiques est obtenue par élution à l'hexane.

L'ajout du benzène permet d'éluer les composés aromatiques.

La fraction polaire est obtenue par élution avec le méthanol.

Puis après l'évaporation jusqu'au séchage, on obtient le résidu. Ce dernier est dissous dans l'hexane, puis stocké dans des flacons, il est prêt pour les différentes analyses.

III. 7 .2 Traitement du pétrole brut

L'échantillon du pétrole brut subit une purification et un fractionnement.

La méthode de fractionnement consiste à utiliser la colonne de chromatographie en verre déjà préparée et la purification emploie la colonne de florisol.

La colonne de séparation et son contenu sont lavés par l'hexane plusieurs fois, puis les deux opérations ont lieu suivant le schéma donné en figure III-3 [12,100,106].

Les solvants hexane, benzène et méthanol utilisés dans le fractionnement sont de qualité spectroscopique, Merck.

La séparation complète est testée par chromatographie capillaire en phase gazeuse utilisant une composition standard de dix huit (18) hydrocarbures aliphatiques, cinq (05) hydrocarbures aromatiques et trois (03) isoprénoides.

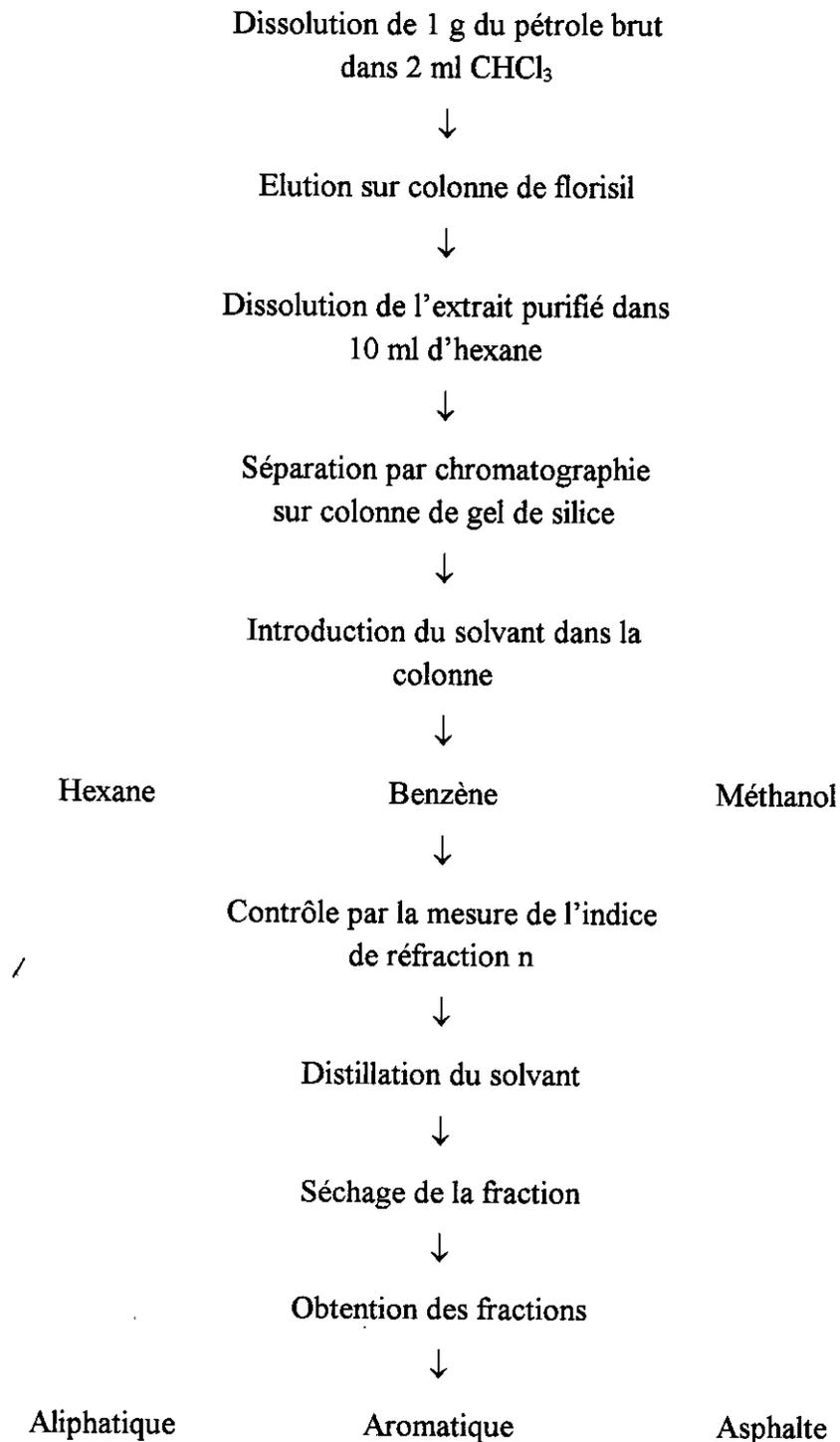


Figure III-3: Protocole de purification et de fractionnement du pétrole brut.

III. 7 .3 Traitements subis par le pétrole surnageant

III. 7 .3 .1 Extraction

Pour des raisons pratiques, nous avons préféré utiliser les techniques basées sur l'extraction liquide/liquide.

A partir des bacs d'expérimentation, on procède à l'enlèvement de la quantité d'eau puis on récupère la quantité de pétrole en superficie. L'extraction de la quantité d'hydrocarbures d'origine pétrolière est menée comme suit (figure III-4) [25,100,106]:

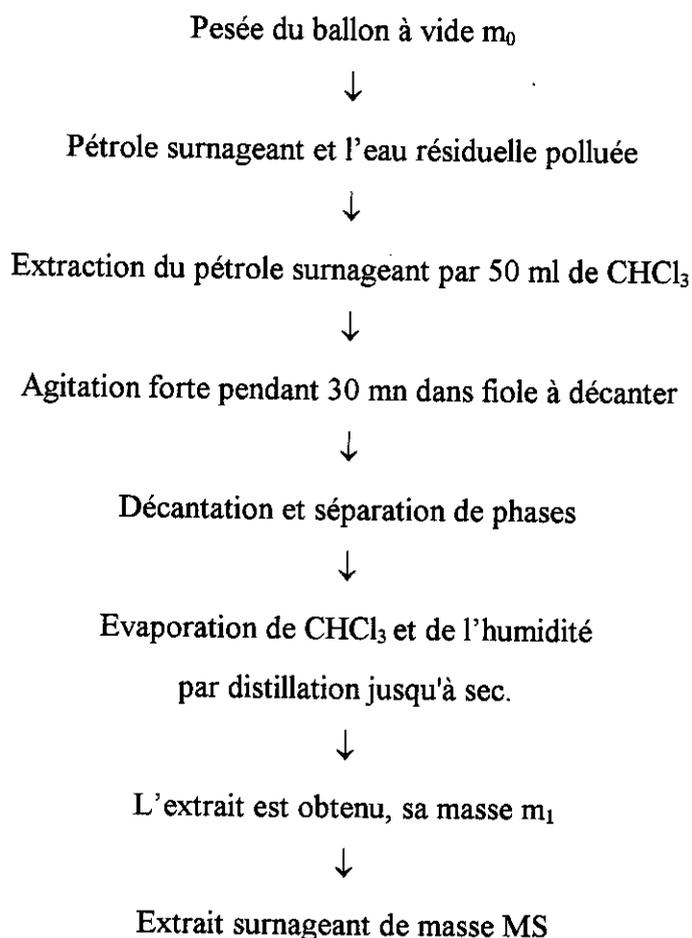


Figure III-4 : Protocole d'extraction des échantillons de pétrole surnageant.

III. 7 .3 .2 Purification et fractionnement

L'échantillon est déposé en tête de colonne. Le mélange déposé est introduit dans l'adsorbant en ouvrant légèrement le robinet de la colonne.

Une quantité de 1 g de l'extrait qui est dissous dans 2 ml CHCl₃ subit les mêmes étapes de purification et de fractionnement décrites dans le cas du pétrole brut (figure III-3). De la même façon on recueille les fractions aliphatiques, aromatiques et asphaltes.

III. 7 .4 Pétrole dissous

III. 7 .4 .1 Extraction

Dans l'étude des hydrocarbures dissous dans l'eau, l'extraction liquide-liquide par un solvant organique est aussi la méthode la plus utilisée. Le solvant d'extraction utilisé est le CCl_4 . L'extraction est menée selon le schéma donné au figure III-5 [12,66,100,106].

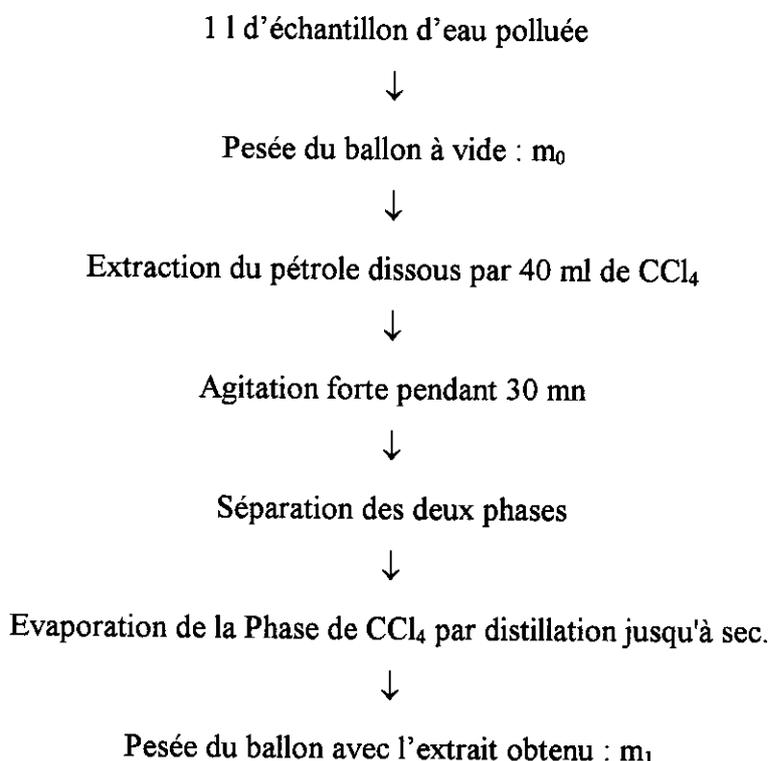


Figure III-5 : Protocole d'extraction des échantillons de pétrole dissous.

L'Extrait dissous obtenu est de masse $\text{MD} = m_1 - m_0$, puis dissolution de l'extrait dans 10 ml d'hexane pur.

Pour obtenir des résultats fiables, il est important d'évaporer totalement le CCl_4 . De très faibles quantités d'eau résiduelle sont éliminées par ajout de sulfate de sodium anhydre avant dissolution de l'extrait dans l'hexane.

III. 7 .4 .2 Purification et fractionnement

L'extrait obtenu auparavant est dissous dans l'hexane, purifié sur colonne florisil puis fractionné sur colonne de gel de silicé par les trois solvants hexane, benzène et méthanol (voir protocole donné en figure III-3).

Toutes ces opérations de purification et de fractionnement facilitent l'identification des composés d'un extrait d'une eau polluée.

L'extrait est en effet séparé en plusieurs parties représentant chacune une famille de composés.

En chromatographie l'injection directe de l'extrait peut «abîmer» la colonne capillaire et surcharger les chromatogrammes, les rendant inexploitable.

Pour l'analyse des acides carboxyliques par IR, la préparation de l'échantillon suit les étapes données en figure III-6 [101].

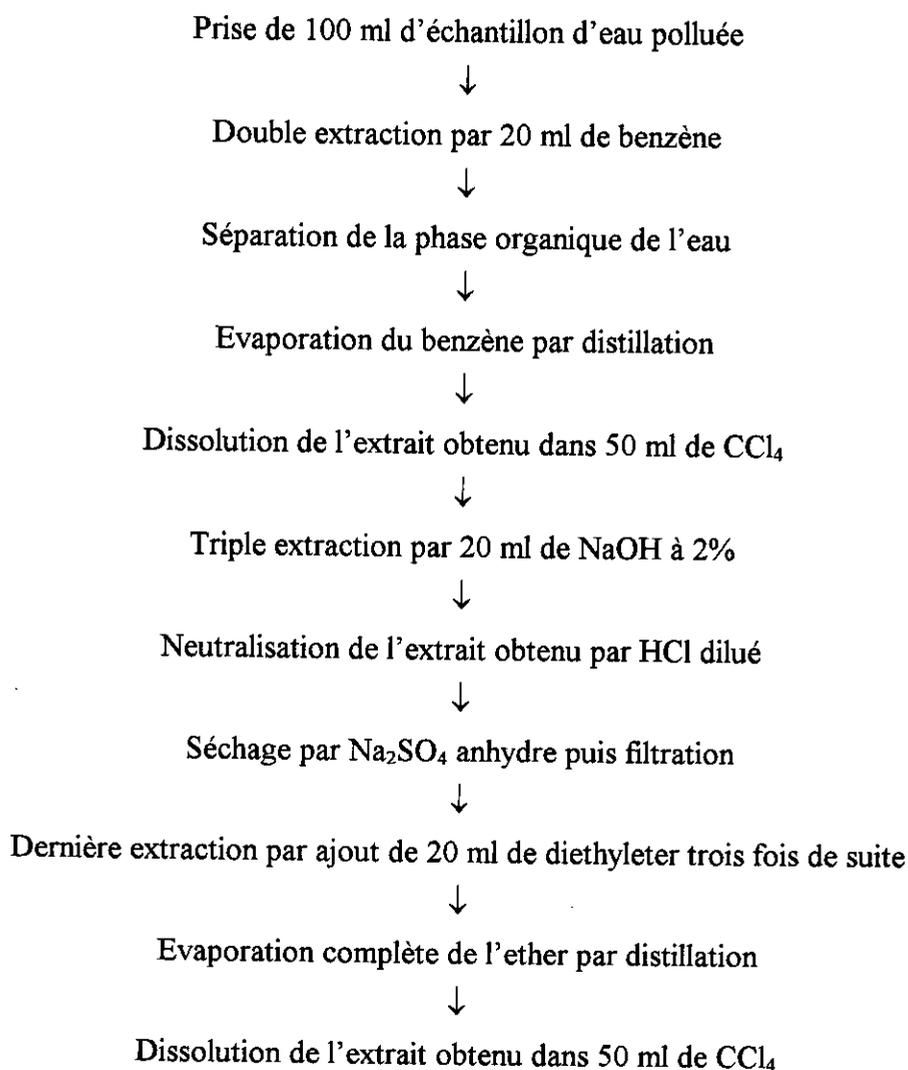


Figure III-6: Protocole de séparation des acides carboxyliques.

III. 8 Méthodes analytiques employées

Les échantillons, du moins un certain nombre de pétrole surnageant et de pétrole dissous prélevés des bacs d'expérimentation subissent après purification et extraction les analyses suivantes :

- Chromatographie en phase gazeuse (CPG-FID)
- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-MS)
- Spectrophotométrie IR.
- Analyse élémentaire : C,H,N et S.

III. 8.1 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG-FID)

L'analyse des fractions aliphatiques et aromatiques a été effectuée sur un chromatographe du type Perkin Elmer 8420 [107] muni d'un logiciel spécifique au traitement des hydrocarbures.

Conditions opératoires :

Colonne capillaire : phase SE30, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 μm , longueur 30 m.

Volume injecté : 1 μl

Température maximale (four) : en isotherme

température initiale : 100 °C pendant 2 mn

température finale : 250 °C pendant 13 mn.

Programmation de la température du four :

température initiale = 50 °C

programme = 50 - 250 °C

vitesse de montée = 5 °C/mn

température finale = 250 °C

temps total = 45 à 50 mn

débit du gaz d'hélium (He) : 1 ml/mn

débit d'air : 450 ml/mn

débit d'Hydrogène (H₂) : 30 ml/mn.
Injecteur : en split à 250 °C.

Etalonnage :

Pour la détermination qualitative et quantitative des composés détectés, nous avons utilisé en plus du pétrole brut HMR comme échantillon standard, deux mélanges d'étalons externes.

Ces deux mélanges étalons en solution dans l'hexane englobent comme indiqué en tableau III-2 respectivement :

1- Les alcanes linéaires nC7 à nC24 et les trois isoprénoïdes (le farnesane, le pristane et le phytane).

2- Les composés aromatiques toluène (T), ethylbenzène (EB), o-xylène (OX), sec-butylbenzène (SBB) et naphthalène (N).

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont de pureté chromatographique.

III. 8 .2 Analyse par GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été effectuée sur l'appareil Gaz chromatographe du type Varian 3400.

Conditions opératoires :

Colonne capillaire : DB-5 de longueur L = 60 m, de diamètre interne $\phi_i = 0.328$ mm et d'épaisseur du film e = 0.25 μ m,

Volume injecté de l'échantillon : 1 μ l.

Température four : 70 °C pendant 3 mn

70 à 290 °C, vitesse de programmation 4 °C/mn durant 55 mn
290 °C durant 5 mn.

Le détecteur SM est de marque Finnigan matière S-Q 7000.

Injecteur : cold on column.

Gaz vecteur : He.

Nous n'avons pu analyser par GC-MS qu'un seul échantillon de pétrole surnageant et ce par manque de disponibilité de cet équipement.

Tableau III-2 :Composition chimique du mélange étalon.

Pic	Composé	Pic	Composé
1	C7	14	Fa
2	Toluène	15	C15
3	C8	16	C16
4	Ethylbenzène	17	C17
5	C9	18	Pr
6	Ortoxylène	19	C18
7	C10	20	Ph
8	Sec.-butylbenzène	21	C19
9	C11	22	C20
10	Naphtalène	23	C21
11	C12	24	C22
12	C13	25	C23
13	C14	26	C24

III. 8 .3 Analyse par spectrophotométrie IR

L'analyse par infra-rouge est effectuée sur un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier du type Perkin Elmer FT-IR 1650.

L'analyse FT-IR a porté sur le pétrole brut et l'extrait dissous et ce afin de mettre en évidence une éventuelle présence d'acides carboxyliques. Le solvant utilisé est le CCl₄ [96,108].

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

IV. Résultats et Discussion

Le pétrole répandu subit des opérations qui dépendent des caractéristiques du pétrole ainsi que des facteurs du milieu.

Le devenir et la transformation des diverses familles de composés, constituant le pétrole exposé à l'air libre ou à l'abri, sont discutés en mettant l'accent sur l'aspect qualitatif et quantitatif de l'évolution.

Durant l'étude, on a effectué des prélèvements de pétrole surnageant et de l'eau sous-jacente à raison de cinq échantillons par mode d'exposition (tableau III-1). La variation de la composition chimique du pétrole répandu ou dissous dans l'eau a été suivie.

L'échantillonnage est fait à des temps différents après une période d'exposition de 3, 15, 30, 45 et 60 jours.

La pollution pétrolière des eaux évolue dans le temps par différentes transformations, ces dernières sont mises en valeur ou quantifiées en fonction des conditions climatiques par des paramètres chromatographiques et spectrales.

IV. 1 Facteurs climatiques régnant durant l'étude expérimentale

L'ensemble de nos expériences ont été menées durant la période allant de février à mai 1995.

Les données climatiques prévalant durant cette période ont été recueillies auprès de la station météorologique de la base militaire de Laghouat située à environ 4 km du site d'étude. Ces données sont résumées pour chaque durée d'expérience dans les tableaux IV-1 à IV-3 respectivement pour les facteurs : température, précipitation et humidité, vent, durée d'ensoleillement et évaporation.

Tableau IV-1 : Evolution de la température durant l'expérience

Durée (j)	Température minimale (°C)	Température maximale (°C)	Température moyenne (°C)
0-7	5,6	23,3	20,5
8-15	4,8	25,8	22,5
16-30	10,4	28,7	26
31-45	16,6	30,7	28,5
46-60	17,4	32,2	30,5

Tableau IV-2 : Evolution de la précipitation et de l'humidité durant l'expérience

Durée (j)	Paramètres		
	Précipitation 1/10 mm	Nombre de jour de précipitation	Humidité (%)
0-7	traces	01	55
8-15	1.8	01	48
16-30	10.3	04	51
31-45	11.8	02	48
46-60	14	01	32

Tableau IV-3 : Evolution du vent de sable et de l'évaporation durant l'expérience.

Durée (j)	Paramètres		
	Jours avec vent de sable	Direction et vitesse maximale du vent	Evaporation en mm
0-7	00	NE - 3,3 m/s	110
8-15	01	NE - 2,7 m/s	133
16-30	01	NE - 3,9 m/s	156
31-45	01	ENE - 3,9 m/s	170
46-60	03	ENE - 3,5 m/s	225

Ces données montrent que le site d'essai se caractérise par un ensoleillement continu. La température externe varie de 20,5 à 30,5 °C et les précipitations restent très

faibles. Les taux d'humidité et d'évaporation sont représentatifs de la région et de la saison d'étude. C'est une région qui se caractérise par un climat présaharien.

IV. 2 Paramètres chromatographiques étudiés

L'analyse chromatographique des hydrocarbures a été faite par GC-MS et surtout par CPG-Fid.

L'analyse par GC-MS réalisé sur un échantillon a permis d'avoir des renseignements plus précis sur les constituants des fractions d'hydrocarbures saturés et aromatiques. Les pics chromatographiques et leurs spectres de masse correspondants sont identifiés à l'aide des données du mélange étalon injecté.

L'analyse par CPG des différents constituants des deux fractions d'hydrocarbures saturés et aromatiques fournit des renseignements plus précis sur l'importance des perturbations liées aux processus de dégradation.

La colonne capillaire permet une excellente séparation des n-alcane. Il a été observé sur le chromatogramme une distribution régulière des n-alcane de nC7 au nC24 et plus avec la présence d'hydrocarbures à structure isoprénoides tel que : le farnesane C16 (Fa), le pristane C19 (Pr) et le phytane C20 (Ph) qui sont élues à la suite des alcane nC14, nC17 et nC18.

Les alcane linéaires et isoprénoides contenus dans l'extrait chromatographié sont identifiés et quantifiés à l'aide de solutions étalons injectées dans les mêmes conditions expérimentales. Les concentrations des différents composés sont calculées à partir des surfaces des pics correspondants.

L'étude de la pollution pétrolière des eaux employées, à partir de la réponse chromatographique en fonction du temps, est faite sur du pétrole brut et des échantillons de pétrole surnageant et de pétrole dissous.

A partir des spectres chromatographiques obtenus, il est possible de caractériser la source d'une pollution pétrolière et suivre son évolution, en étudiant un certain nombre de paramètres chromatographiques.

Ces paramètres très nombreux sont souvent pris en considération pour expliquer l'effet des phénomènes d'évaporation, de dissolution, de photo-oxydation, de biodégradation et d'une manière générale de vieillissement.

Dans ce contexte, les paramètres chromatographiques les plus étudiés se présentent sous la forme des rapports suivants :

$nC17/Pr$, $nC18/Ph$, Pr/Ph , CPI , $Bio(\%)$, $Tn/Tiso$, $nC14/Tn + Tiso$, $nC17/Tn$, $nC17/Tn + Tiso$, $nC14-C24/nC17-C24$, $nC14-C17-C18/Trois\ iso$, UCM/HT , UCM/CR .

Les définitions et les formules qui permettent de calculer ces différents rapports sont:

Tn ou **Sat** : ce paramètre représente le total des paraffines normales (n-alcane) détectés du nC7 au nC24;

Tiso ou **Trois iso** : se définit comme étant le total des composés isoprénoïdes détectés: Fa, Pr et Ph.

Taro ou **Aro** : c'est la somme des concentrations des cinq aromatiques étudiés (T, EB, OX, SBB, N).

Rapport Tn/Tiso : Bien que le rapport de n-alcanes/isoprénoïdes ne peut être employé comme une empreinte digitale de l'origine des polluants, il peut être utilisé dans l'étude de vieillissement à travers la dégradation microbienne dû à l'épuisement préférentiel des n-alcanes relativement aux isoprénoïdes [19].

HT : est défini par la formule suivante $HT = Tn + Tiso + Taro$. (IV-1)

nC14-C24 : c'est l'ensemble des composés entre le nC14 et le nC24.

nC17-C24 : c'est l'ensemble des composés entre le nC17 et le nC24.

Rapport \leq nC14/Tn + Tiso :

Ce rapport montre l'importance des hydrocarbures de poids moléculaire faible comme indicateurs sensibles du processus de vieillissement, particulièrement dû à l'évaporation et à la dissolution [28].

Le vieillissement par effets d'évaporation et de dissolution est indiqué par une valeur plus faible de ce rapport par rapport au brut [28].

Rapport \leq nC17/Tn + Tiso :

Ce rapport est employé principalement pour indexer l'évaporation et la dissolution [28]. Il affecte le vieillissement de la même manière que le rapport précédent.

Rapport \leq nC17/Tn :

Ce rapport représente la teneur en n-alcanes sous nC17 relatifs au total des n-alcanes.

Les alcanes normaux sont beaucoup plus affectés respectivement par la dissolution naturelle et la biodégradation. L'importance de la biodégradation est évaluée à partir de ce rapport quand il présente des valeurs moindres comparées au brut [28].

CPI (Carbone Preference Index) : ce paramètre évalue l'importance de la contamination pétrolière qui traduit l'importance des hydrocarbures à nombre impair de carbone sur ceux à nombre pair [28,109], le CPI peut être exprimé numériquement par la relation suivante :

$$CPI = 1/2 \times [(\sum C_{2n+1} / \sum C_{2n}) + (\sum C_{2n+1} / \sum C_{2n+2})] \quad (IV-2)$$

Les produits d'hydrocarbures pétroliers ont des valeurs de CPI proche de l'unité [109]. Des origines marine ou continentale sont caractérisées par des $CPI \gg 1$, quand aux hydrocarbures biogéniques, ils ont des valeurs de CPI élevées > 3 [28,110].

Les échantillons ayant des valeurs de CPI dans la gamme $C20 - C30 < 2$ signifient qu'ils sont issus de rejet pétrogénique [111].

Les échantillons ayant des valeurs de CPI dans la gamme C14 - C30 < 3 suggèrent principalement l'origine pétrogénique [13,14].

Trois différentes gammes de CPI ont été étudiées pour mettre en évidence la présence d'hydrocarbures pétroliers et biogéniques contaminant les échantillons : CPI(C20-C24), CPI(C14-24) et CPI(C14-C20).

Total composés : c'est l'ensemble des tous les composés d'hydrocarbures constituant l'enveloppe chromatographique (UCM).

CR : c'est l'ensemble des hydrocarbures résolus situés à l'intérieur de l'enveloppe chromatographique (UCM).

UCM : ce paramètre représente la concentration du massif non-résolu (Unresolved complexe mixture) qui s'obtient par la formule suivante [110] :

$$\text{UCM} = \text{Total composés} - \text{CR} \quad (\text{IV-3})$$

Le signal d'UCM dans les chromatogrammes CPG peut servir comme une indication de la présence de la pollution pétrolière. La présence de deux bosses UCM peut indiquer que le pétrole est d'origine multiple [14,57].

La présence d'UCM prédominant indique la présence des alcanes acycliques avec des quantités mineures des produits cycliques [56].

L'enveloppe chromatographique (UCM) prend de plus en plus d'importance avec le vieillissement des échantillons [14,30,57].

Le profil chromatographique est profondément modifié par l'apparition d'une enveloppe importante de composés non-résolus (UCM) résultant de la dégradation du pétrole.

Rapport UCM/CR : Le rapport UCM/CR permet d'apprécier l'importance de dégradation des hydrocarbures pétroliers dans le milieu [110,112,113].

Mazurek et Simoneit (1984) dans Saliot et al. [110] estiment qu'un rapport UCM/Résolus supérieur à 4 est un critère évident de l'importance de la contamination par les hydrocarbures pétroliers.

Un pétrole brut frais possède un rapport bas, par contre une valeur élevée correspond à un pétrole naturellement dégradé [14].

Rapport UCM/HT : Le rapport UCM/HT a été employé dans l'étude du vieillissement par certains auteurs tel que Grimalt et al. (1984) dans Latif [19], ce rapport représente la fraction des alcanes acycliques et des produits cycliques des hydrocarbures totaux dans l'échantillon pollué.

Selon Broman [14], quand la valeur de ce rapport est supérieur à 0,96 les composés cycliques et aromatiques sont relativement importants dans le contenu d'hydrocarbures totaux.

Bio(%) : c'est le degré de biodégradation ou le taux de dégradation (% nC17/Pr) qui se calcule par la formule suivante [30]:

$$\text{Bio (\%)} = [(nC17/Pr)_0 - (nC17/Pr)_t] \times 100 / (nC17/Pr)_0 \quad (\text{IV-4})$$

Rapport Pr/Ph : Il permet d'identifier la provenance des hydrocarbures pétroliers. Un rapport supérieur à 1 caractérise des pétroles du type algérien et libyen [114].

Les échantillons d'hydrocarbures ayant des valeurs du rapport Pr/Ph proches de l'unité indiquent qu'ils sont d'origine pétrolière [11,14,19,111].

Rapports nC17/Pr, nC18/Ph : ces rapports permettent d'estimer le taux de dégradation des hydrocarbures [99].

Le pristane (Pr) et le phytane (Ph) sont d'habitude les plus importants hydrocarbures isoprénoïdes. Ils sont généralement plus résistants à la dégradation bactérienne que les n-alcanes. Le rapport de chaque n-alcane à son isoprénoïde voisin constitue ainsi un indicateur approximatif de l'état relatif à la biodégradation [30].

La diminution des rapports nC17/Pr et nC18/Ph mettra en évidence la dégradation bactérienne des hydrocarbures [11].

Rapport nC14 - C24/nC17 - C24 :

Le rapport nC14 - C24/nC17 - C24 indique probablement la prédominance des n-alcanes nC14, nC15 et nC16. L'intervalle nC14 - C24 est la partie la plus importante du chromatogramme qui est relativement la moins affectée par le vieillissement environnemental (l'évaporation et la dissolution). La valeur élevée de ce rapport peut indiquer un degré de vieillissement moindre [35].

La valeur élevée est inférieure à 4,00 indiquant l'addition d'hydrocarbure biogénique qui peut être clairement observé par la prédominance du nC16 relative à tous les autres n-alcanes [99].

Rapport nC14 - C17- C18/Trois isoprénoïdes :

Le taux de dégradation des n-paraffines est plus élevé que celui des isoparaffines. Aussi ce rapport, peut être utilisé comme un autre indicateur de vieillissement et ce d'autant plus qu'on compare les alcanes relativement résistants dans la gamme élevée (nC14 - C18) aux isoprénoïdes correspondants. En d'autres mots, une valeur élevée de ce rapport signifie un degré de vieillissement faible [99].

Dans le cas de notre étude différents rapports ont été évalués à partir des spectres chromatographiques du pétrole brut de référence et des extraits de pétrole surnageant et dissous et corrélés avec certaines valeurs rapportées par la bibliographie.

IV. 3 Etude du pétrole brut

IV. 3 .1 Distillation

L'opération de distillation est utilisée comme méthode analytique pour valoriser la qualité du pétrole, et ce à partir du calcul des pourcentages des différentes fractions. La distillation du pétrole est pratiquée selon les étapes avancées au chapitre III.

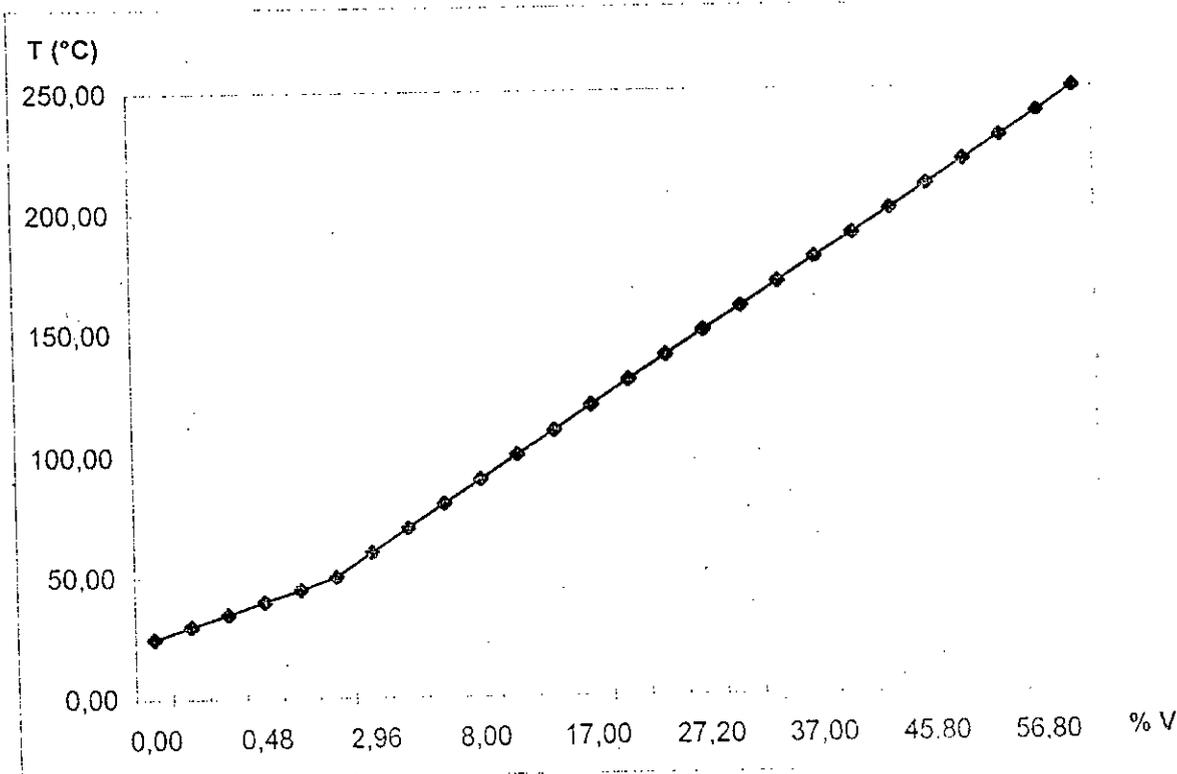


Figure IV-1 : Courbe de distillation de pétrole brut HMR.

Le résultat de la distillation est présenté sous forme de courbe où figurent les pourcentages volumiques en fonction des températures d'ébullition. La courbe de distillation atmosphérique faite sur le brut HMR est reportée sur la figure IV-1.

On constate qu'il y a une certaine proportion qui distille déjà à des températures relativement basses en dessous de 50 °C. Il s'agit donc d'un brut HMR léger.

IV. 3 .2 Analyse chromatographique

IV. 3 .2 .1 Profil chromatographique

L'analyse par CPG du pétrole HMR pris comme brut de référence donne le chromatogramme que nous présentons en figure IV-2.

Les concentrations des composés aliphatiques et aromatiques dans l'intervalle C7-C24 du brut HMR sont résumés en tableau IV-4.

A partir du chromatogramme des hydrocarbures du pétrole brut on constate une distribution régulière des n-alcane.

L'origine, l'ampleur, les caractéristiques et l'évolution de la contamination pétrolière des eaux pourront être discutées par comparaison à ces données chromatographiques du pétrole brut.

Composé	Teneur	Composé	Teneur	Composé	Teneur
C7	3843,48	C16	255,60	Toluène	1428,84
C8	953,16	C17	460,08	Ethylbenzène	474,72
C9	639,84	C18	231,12	O-oxylène	3720,84
C10	771,96	C19	153,48	Sec.-butylbenzène	496,56
C11	163,44	C20	297,48	Naphtalène	1781,88
C12	121,80	C21	348,36	Total	7902,84
C13	1911,60	C22	242,40	Fa	894,84
C14	2522,52	C23	705,24	Pr	321,00
C15	324,96	C24	1138,08	Ph	153,84
Total			15084,60	Total	1369,68

Tableau IV-4 : Teneurs en $\mu\text{g/g}$ des composés aliphatiques, isoprénoïdes et aromatiques du brut HMR.

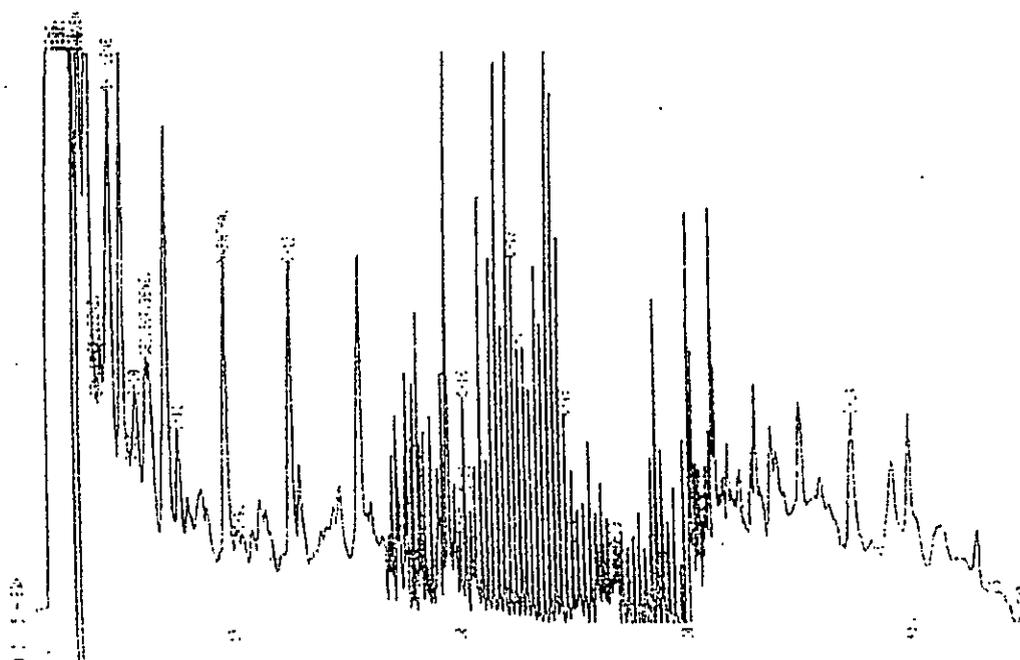


Figure IV-2 : Chromatogramme CPG du pétrole HMR.

IV. 3 .2 .2 Caractéristiques chromatographiques

Les pétroles bruts ont presque la même caractéristique fondamentale qui est la présence du n-alcane léger (nC8)

Le pétrole HMR est caractérisé par une distribution des n-paraffines du nC7 jusqu'à nC24 et plus avec la présence des composés isoprénoides et aromatiques et aussi d'un massif non résolu d'UCM moins important.

L'ensemble des paramètres chromatographiques qui caractérisent le pétrole HMR est donné en tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Caractéristiques chromatographiques du brut HMR.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
nC17/Pr	1,43	\leq nC14/Tn + Tiso	0,66
nC18/Ph	1,50	\leq nC17/Tn	0,79
Pr/Ph	2,09	\leq nC17/Tn + Tiso	0,73
CPI (nC14-C24)	0,67	nC14-C24/nC17-C24	1,33
CPI (nC14-C20)	0,74	nC14-C17-C18/Trois iso	2,35
CPI (nC20-C24)	0,70	UCM/CR	1,97
Tn/Tiso	11,01	UCM/HT	1,48

Tableau IV-6 : Caractéristiques chromatographiques de quelques pétroles bruts.

Pétrole Brut	nC17/Pr	nC18/Ph	Pr/Ph
Amoco Cadiz	3,2	1,9	0,8
Arabie Saoudite	-	-	1,91
Both July	-	-	1,22
Gabon (Mandji)	0,9	0,7	0,4
Indonésie	0,3	2,7	5,0
Mexique (Ixtoc I)	2,8	2,6	1,1
Tanio	1,86	2,60	1,76
Venezuela (Boscan)	-	-	0,83

Par rapport aux pétroles bruts de référence cités au tableau IV-6 [6,19,35], le pétrole brut algérien HMR se caractérise par l'importance de la valeur du rapport Pr/Ph qui est de 2,09 supérieur à celle du brut d'Arabie Saoudite 1,91 et du brut both July 1,22 et aussi du brut taniao 1,76.

IV. 4 Etude du pétrole surnageant

IV. 4 .1 Distillation

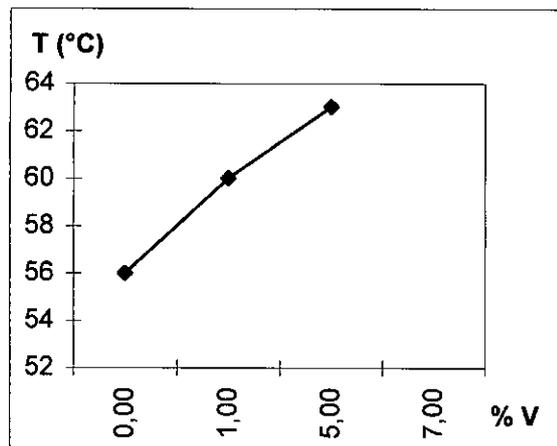
L'opération de distillation du pétrole surnageant a porté sur des échantillons prélevés après 15 jours d'exposition (PI) puis 30 jours (PII) et enfin des échantillons exposés à partir du 45 ème jour durant les quinze derniers jours de la période d'étude (PIII).

Les courbes de distillation tracées indiquent le pourcentage volumique des fractions distillées en fonction de la température d'ébullition. Les figures IV-3, IV-4 et IV-5 illustrent les courbes de distillation obtenues.

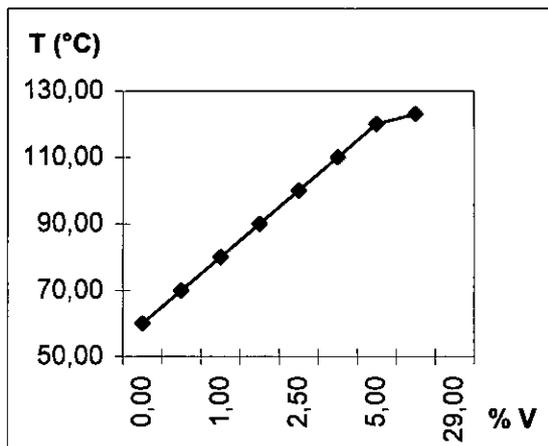
Pour la même durée d'exposition (15 jours), on constate que les échantillons PIII ont des points d'ébullition plus élevés que ceux du PI, ce résultat est dû probablement au fait qu'une exposition plus longue induit une évaporation plus accentuée des n-alcanes à faible poids moléculaire.

Le même comportement est constaté dans les échantillons PII qui ont par rapport à PI fait l'objet d'une plus longue exposition (30 jours).

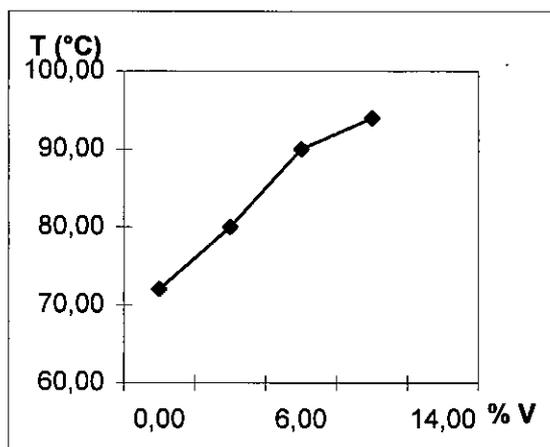
EM - S



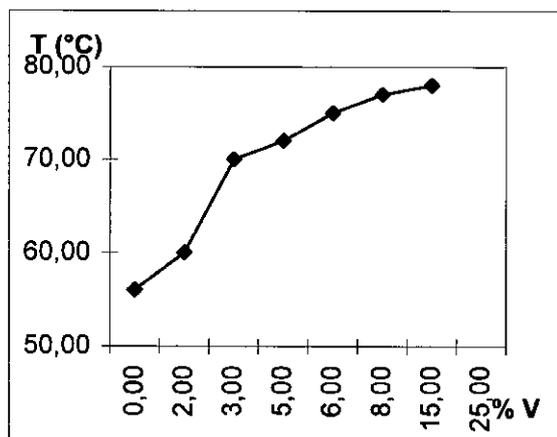
EM - O



EP - S



ED - S



ED - O

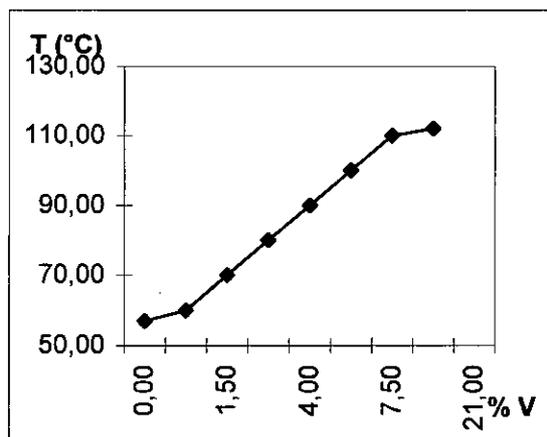


Figure IV-3 : Courbes de distillation des échantillons de pétrole surnageant recueillis après 15 jours d'épandage (PI).

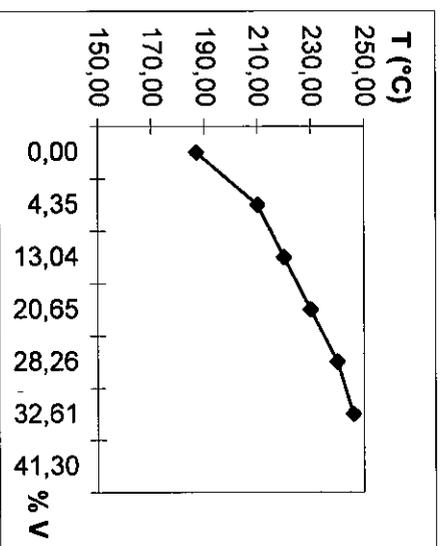
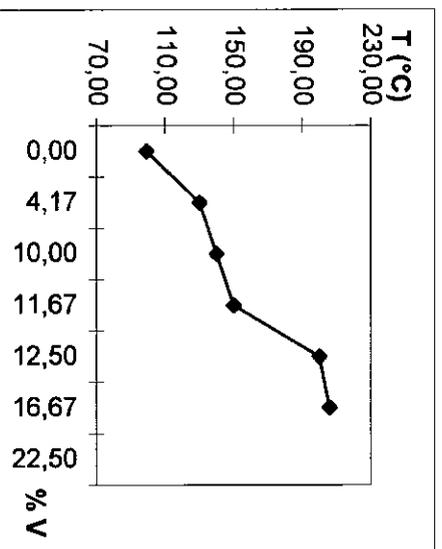
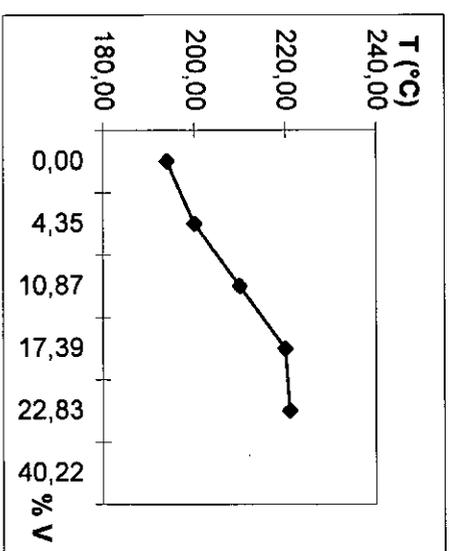
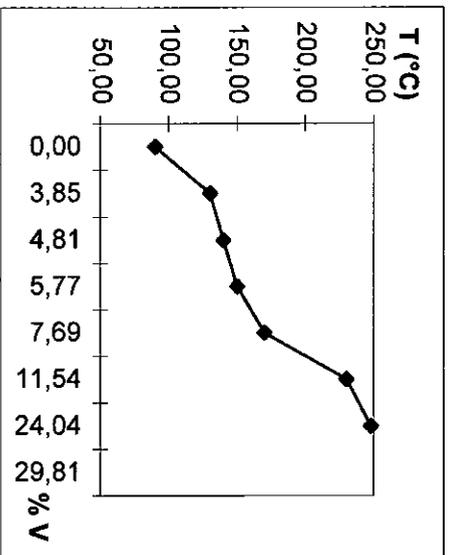
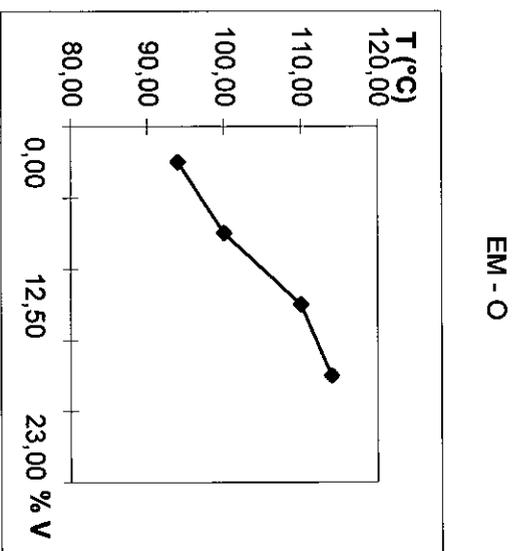
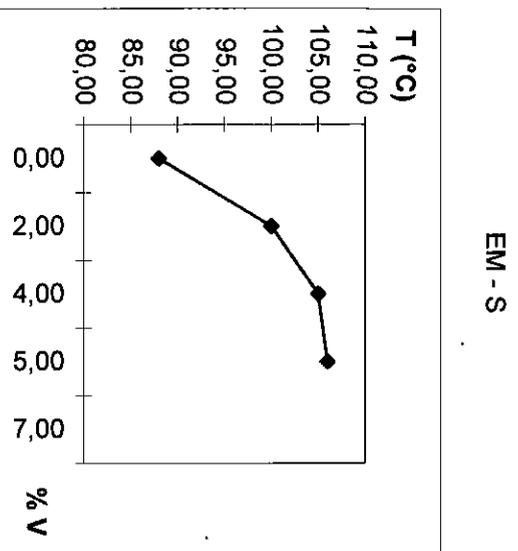


Figure IV-4 : Courbes de distillation des échantillons de pétrole surrageant recueillis après un mois de départage (PII).

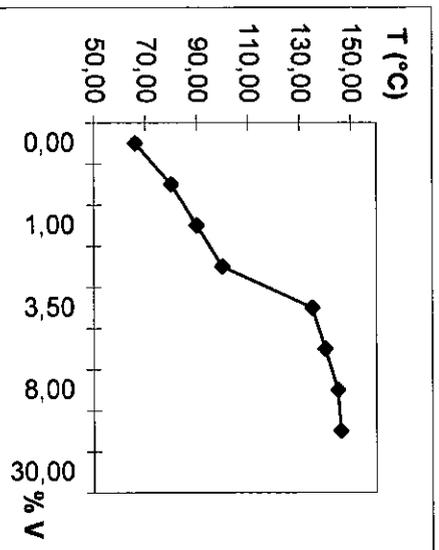
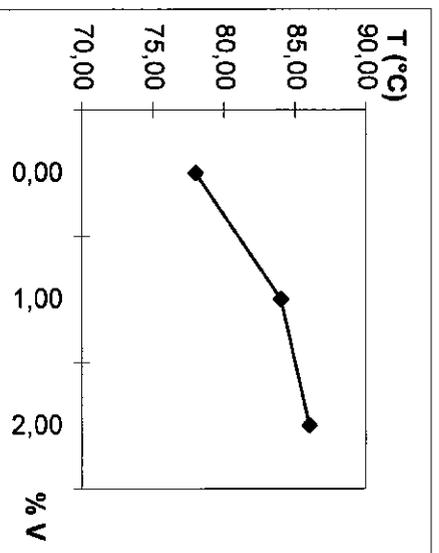
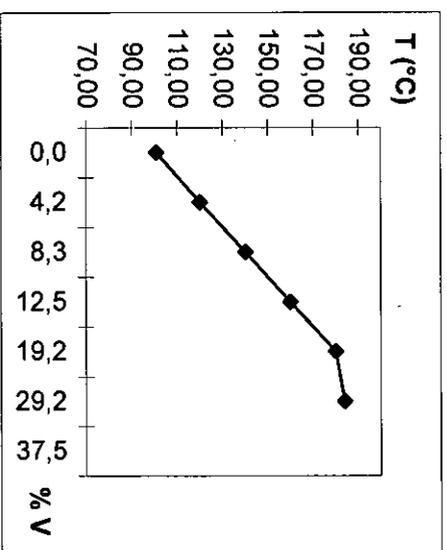
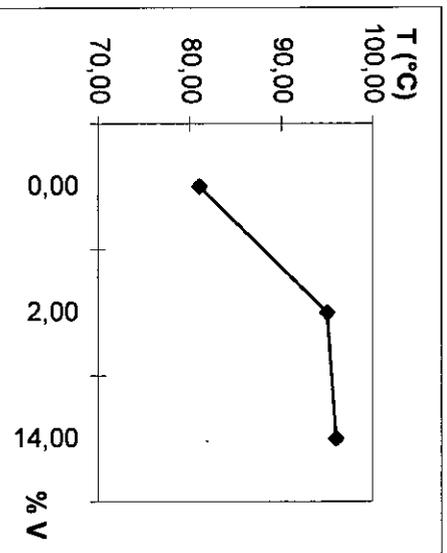
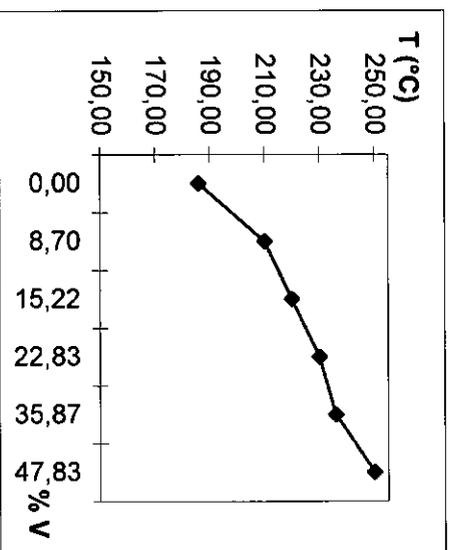
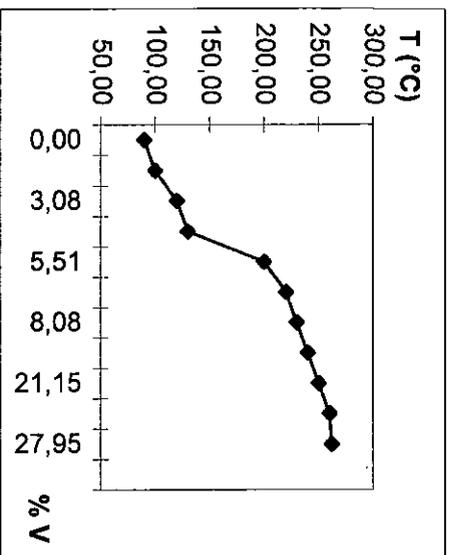


Figure IV-5 : Courbes de distillation des échantillons du pétrole surnaissant recueillis les derniers 15 jours d'épandage (P111).

IV. 4 .2 Pertes de masse

Les taux d'évaporation calculés à partir de la masse du surnageant en fonction des conditions expérimentales sont résumés au tableau IV-7.

On constate d'une part que l'évaporation est rapide durant les premiers 15 jours (on relève un taux d'évaporation d'environ 50 %) et que d'autre part la perte de masse augmente avec la durée d'exposition.

Tableau IV-7 : Evolution des pertes de masse.

Durée d'exposition (j)	Nature de l'eau	Nature de l'exposition	Température (°C)	Pertes de masse (%)
3	EM	S	20.50	35.90
	EP			46.88
	ED			49.62
3	EM	O	21.00	60.68
	EP			60.74
	ED			61.84
15	EM	S	22.50	49.28
	EP			52.10
	ED			50.10
15	EM	O	23.50	66.00
	EP			65.90
	ED			67.36
30	EM	S	26.00	52.91
	EP			63.44
	ED			65.96
30	EM	O	27.50	68.47
	EP			69.06
	ED			70.05
45	EM	S	28.50	64.26
	EP			69.90
	ED			77.88
45	EM	O	30.00	69.80
	EP			69.76
	ED			70.93

La partie dissoute du pétrole étant très faible, ces pertes de masse du surnageant sont dues donc principalement à l'évaporation.

On constate par ailleurs que la perte de masse varie très peu avec le type d'eau utilisée. En fonction du mode d'exposition (ombre, soleil) c'est surtout durant les courtes périodes d'exposition (3 et 15 jours) qu'on relève des différences sensibles. Durant ces cas ce sont surtout les échantillons exposés à l'ombre qui accusent les pertes de masse les plus élevées. Ce résultat est assez surprenant et ne peut pas être expliqué par la seule différence de température.

A titre d'illustration, l'évolution des pertes de masse pour les deux modes d'exposition et les différents milieux aquatiques est présenté en figure IV-6.

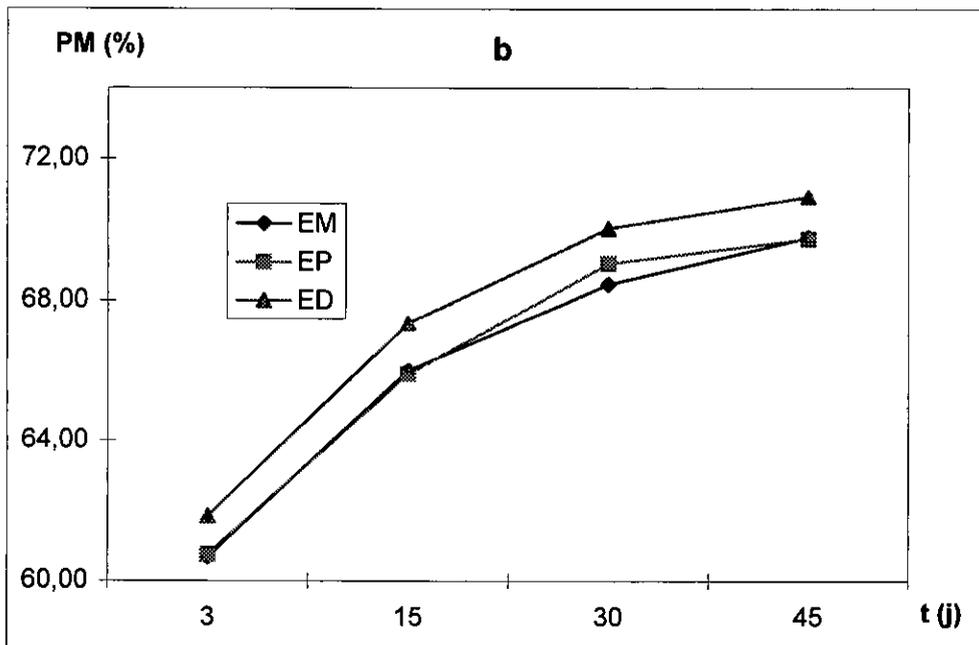
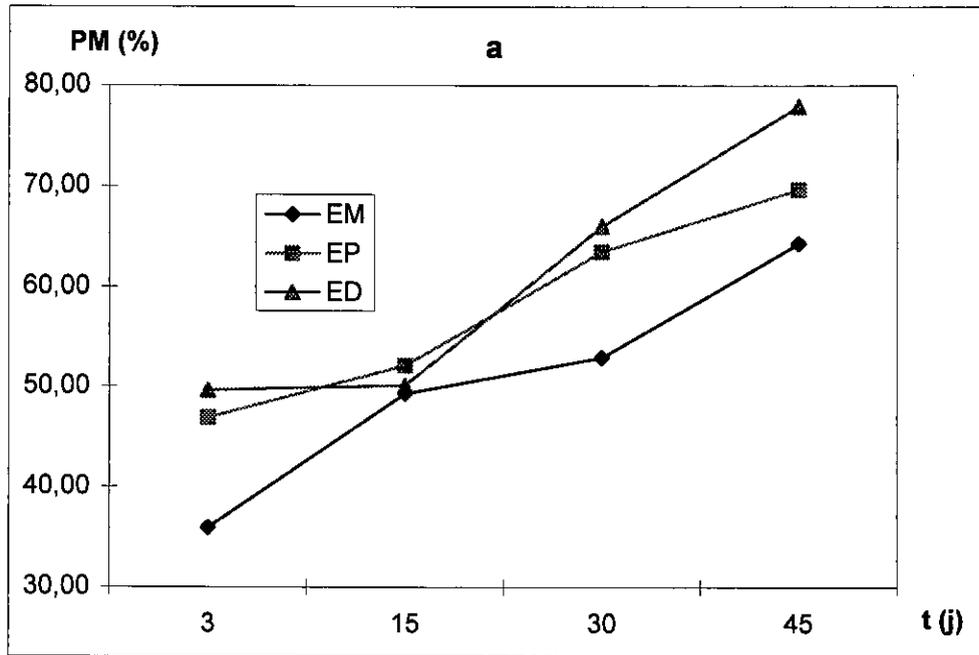


Figure IV-6 : Evolution des pertes de masse (PM) :
a - à l'air libre ; b- à l'abri,

IV. 4 .3 Taux en asphalte

Le taux en asphalte a été déterminé pour quelques échantillons. Les valeurs du tableau IV-8 illustrent des changements faibles du contenu en asphalte pour la plupart des échantillons étudiés, indiquant moins d'effet de vieillissement. La valeur du HMR est de 3,16 %.

Tableau IV-8 : Taux en asphalte (%) des échantillons du pétrole surnageant.

Nature de l'exposition		S	Durée (j)	O
Nature de l'eau	Durée (j)			
HMR	0	3,16		
EM	3	3,15	3	3,02
	15	8,6	15	3,1
	30	2,92	30	3,13
EP	3	2,9	3	3,1
	15	2,95	15	3,37
	30	3,17	30	3,12
ED	3	-	3	3,25
	15	3,27	15	10,6
	30	3,14	30	-

IV. 4 .4 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des échantillons de pétrole prélevés à la surface de l'eau a permis de déterminer les teneurs en carbone, hydrogène et azote. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-9.

L'augmentation du rapport C/H de 8,59 à plus de 8,70 après 45 jours d'exposition, peut être attribuée à l'enrichissement en molécules plus condensées du type polyaromatique et asphalte.

La teneur en soufre augmente de 0,70 % à 1,00 % jusqu'au 3^{ème} jour et diminue ensuite à 0,30 % ceci peut être dû à la présence des bactéries sulfatoréductrices qui provoquent le dégagement de H₂S. Le soufre pour le reste des échantillons n'a pas pu être détecté vu la présence d'éléments gênants, de même pour la détermination de la teneur d'azote excepté pour l'échantillon S35 qui est de 7 %.

Les études de Ducreux et Marchand (1981) et Albaiges (1980) [31] rapportent que l'oxydation du pétrole apparaît effective par l'augmentation de la teneur en oxygène et l'augmentation du rapport C/H qui peut être attribuée à l'enrichissement du type polyaromatique et asphalte. Nos résultats sont d'une manière générale en accord avec ceux trouvés par Ducreux et Albaiges[31].

Tableau IV-9 : Caractérisation physico-chimique des échantillons du pétrole surnageant.

Echantillon	Durée (j)	S / O	Teneur (%)				
			C	H	S	N	C/H
HMR	0		81.65	9.50	0.70		8.59
S37	3	S	80.71	9.40			8.59
S38			80.25	9.34			8.59
S39			80.58	9.38			8.59
S40	3	O	81.30	9.46	0.60		8.59
S41			80.87	9.41	1.00		8.59
S42			80.62	9.38			8.59
S31	5	S	80.46	9.35			8.61
S32			80.80	9.30			8.69
S33			80.51	9.32			8.64
S34	5	O	81.20	9.42			8.62
S35			80.82	9.40	0.60	7.00	8.60
S36			80.59	9.35			8.62
S19	15	S	80.31	9.27			8.66
S20			80.60	9.24			8.72
S21			80.51	9.20			8.75
S22	15	O	81.10	9.40			8.63
S23			80.79	9.38	0.30		8.61
S24			80.56	9.34			8.63
S13	30	S	78.15	9.01			8.67
S14			78.60	8.97			8.76
S15			78.42	8.95			8.76
S16	30	O	80.97	9.32			8.69
S17			79.98	9.28			8.62
S18			79.90	9.25			8.64
S7	45	S	77.50	8.88			8.73
S8			77.83	8.85			8.79
S9			76.93	8.76			8.78
S10	45	O	80.85	9.28			8.71
S11			79.92	9.19			8.70
S12			79.88	9.17			8.71

IV. 4 .5 Analyse chromatographique

IV. 4 .5 .1 Origine des hydrocarbures

L'origine des hydrocarbures peut être déterminée par l'étude de quelques paramètres chromatographiques tels que : rapport Pr/Ph, CPI, etc....

Rapport Pr/ Ph :

Dans le cas de nos expériences tous les échantillons prélevés se caractérisent par la présence du pristane et spécialement le phytane confirmant par là que ces extraits sont contaminés par les hydrocarbures pétroliers. Les résultats du rapport Pr/Ph sont donnés au tableau IV-10.

Dans le pétrole brut de référence HMR, le rapport Pr/Ph s'élève à 2,09. Dans le surnageant et à l'exception d'un cas tous les échantillons ont des rapports proches de l'unité et du brut, indiquant que tout ces extraits sont d'origine pétrolière.

C'est surtout durant les 3 premiers jours d'exposition que le rapport Pr/Ph évolue le plus. Dans le cas de l'eau de mer et l'eau potable non exposée à l'air libre, le rapport Pr/Ph reste durant toute la durée de l'expérience du même ordre de grandeur que celui du pétrole brut HMR. Ceci montre que dans pareille situation le pétrole épandu en surface évolue peu.

En comparant ces résultats avec ceux donnés en bibliographie [19], on constate que la plupart de nos échantillons peuvent être corrélés avec quelques pétroles reportés au tableau IV-6. Ainsi par exemple, les échantillons prélevés après 3 jours d'épandage à l'air libre sur l'eau de mer correspondent au pétrole July caractérisé par un rapport Pr/Ph = 1,22.

Les échantillons ayant des rapports Pr/Ph égaux à 0,93 et 0,98 sont comparables au pétrole Ramadan (Pr/Ph = 0,94).

CPI :

Trois différentes gammes de CPI (Carbone Preference Index) ont été étudiées pour mettre en évidence la présence des hydrocarbures pétroliers et biogéniques contaminant les échantillons étudiés. Les résultats obtenus sont résumés en tableau IV-11.

a- CPI (C14 - C24) :

Le pétrole brut de référence a une valeur de 0,67. Les échantillons analysés ont soit des valeurs proches de celle du brut soit des valeurs proches de l'unité qui

confirment que nos échantillons pollués sont principalement d'origine pétrolière. Certains échantillons montrent qu'après 15 jours de vieillissement, le surnageant a évolué jusqu'à atteindre un vieillissement caractérisé par un rapport qui est similaire à celui du pétrole brut Ras Gharb ayant un CPI = 0,89 [19].

b- CPI (C14 - C20)

Comme pour la gamme C14-C24, l'étude des valeurs du CPI dans la gamme C14 - C20 révèle que tous les échantillons ont des valeurs proches de l'unité.

Tableau IV-10 : Evolution des rapports pristane / phytane -(Pr/Ph) dans le pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Rapport Pr/Ph					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
3	1.24	1.38	0.93	1.01	-	1.52
15	1.07	2.24	1.68	1.78	1.64	1.12
30	1.07	-	-	1.78	0.58	1.06
45	1.07	1.66	-	1.96	0.94	1.01
60	1.11	1.91	-	1.89	1.19	1.07

Ce résultat indique de nouveau qu'on est en présence d'une pollution par des dérivés d'hydrocarbures pétroliers. La valeur la plus élevée, CPI = 1,84 , indique probablement que cet échantillon a subi une addition biogénique ou une contamination accidentelle.

c- CPI (C20 - C24) :

Comme dans les autres cas, l'étude de CPI dans cette gamme restreinte d'alcane, montre que les échantillons pollués accusent des CPI proches de l'unité ou de la valeur du HMR.

Tableau IV-11 : Paramètres chromatographiques distinguant entre origines pétrolière et biogénique à partir du CPI des extraits du pétrole surnageant.

Nature de l'exposition		S					O				
Durée d'exposition (j)		3	15	30	45	60	3	15	30	45	60
Nature de l'eau		EM					EM				
CPI	nC14-C24	1.41	1.02	1.15	1.09	1.08	0.70	1.16	1.34	1.32	1.31
	nC14-C20	1.39	1.15	1.08	0.98	1.00	0.68	1.10	1.19	1.14	1.14
	nC20-C24	1.33	0.68	1.09	1.16	1.05	0.63	1.16	-	-	-
Nature de l'eau		EP					EP				
CPI	nC14-C24	1.05	0.95	0.94	0.96	0.97	1.61	0.89	0.98	0.99	0.92
	nC14-C20	0.92	0.79	0.89	0.90	0.91	0.94	0.93	1.08	1.10	1.06
	nC20-C24	1.00	1.24	0.93	0.97	0.98	1.96	0.60	0.47	0.45	0.35
Nature de l'eau		ED					ED				
CPI	nC14-C24	1.11	1.02	1.58	1.51	1.39	1.57	1.23	1.15	1.25	1.32
	nC14-C20	1.03	0.99	1.54	1.51	1.48	1.84	1.21	1.21	1.29	1.52
	nC20-C24	1.17	0.99	1.31	1.20	0.99	1.03	0.94	1.02	1.26	0.99

IV. 4 .5 .2 Profils chromatographiques

L'identification des hydrocarbures du pétrole surnageant a pu être effectuée par GC-MS. Nous présentons à titre d'exemple en figure IV-7, pour l'échantillon D39 la fragmentation MS de l'hydrocarbure reconnu comme étant le C22 (temps de rétention = 41:52 mn sur le chromatogramme).

La figure IV-8 illustre le spectre MS théorique (bibliothèque NST) du composé considéré et le tableau IV-12 la liste des composés fournis par cette banque de données. Les fragmentations de l'échantillon et du composé théorique sont pratiquement superposables.

Pour les autres composés, la fragmentation MS, le spectre MS théorique et la liste des composés fournis par la banque de données NST sont présentées en annexe 1.

Pour l'étude des composés du pétrole surnageant et dissous, divers extraits ont été analysés par CPG-FID.

A titre d'exemple, on représente en figure IV-9 les chromatogrammes des extraits S38 exposé au soleil durant 3 jours et S23 à l'ombre après 15 jours d'exposition.

Les chromatogrammes de l'ensemble des extraits du surnageant étudiés sont présentés en annexe 2.

L'exploitation de l'ensemble des chromatogrammes correspondant aux échantillons prélevés après différentes durées d'exposition nous permet de déterminer la répartition des alcanes et l'évolution dans le temps des teneurs des différents composants du pétrole surnageant. Par comparaison avec le pétrole brut initial, on note sur les chromatogrammes la disparition progressive des n-alcanes légers de volatilité inférieure à celle du nC13 et la diminution relative des nC17 et nC18 par rapport aux iso-alcanes voisins.

On note également la persistance des n-alcanes légers inférieurs au nC10 dans les échantillons collectés dans les bacs d'épandage réalisées à l'abri du soleil et du vent.

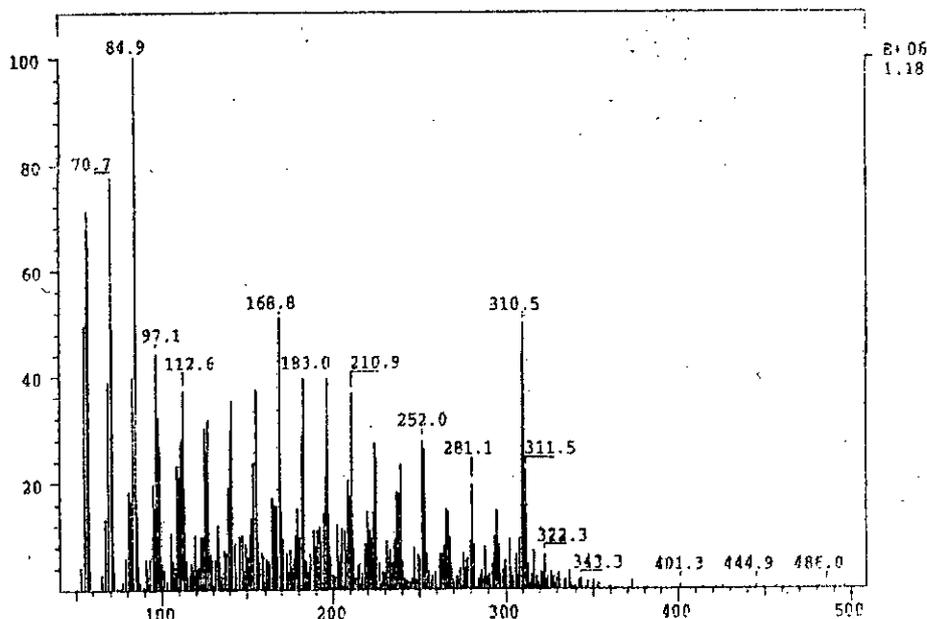
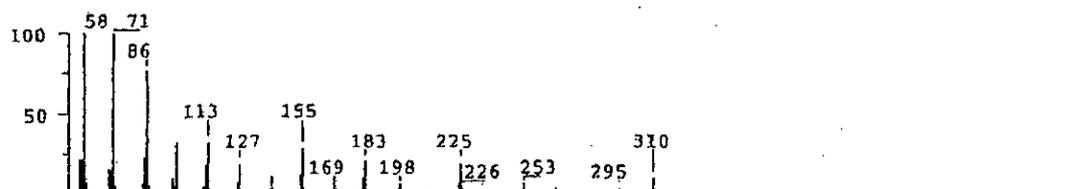


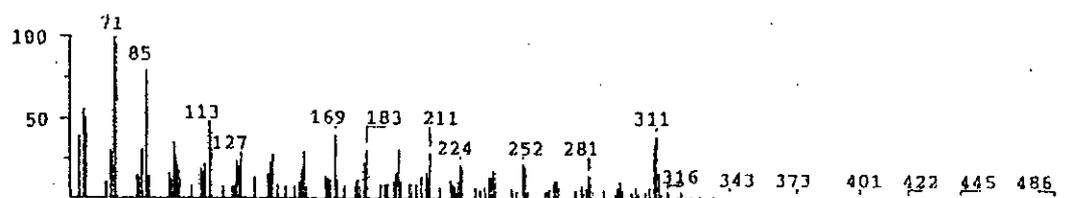
Figure IV-7 : Spectre MS du composé C22.

1	44281 Octadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	Purity 374 Fit 756 Rfit 421 mw 310 bp 56	CAS# 54964-82-8 C22.H46
2	49388 Eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-	Purity 362 Fit 780 Rfit 434 mw 352 bp 57	CAS# 51794-16-2 C25.H52
3	49389 Eicosane, 2,6,10,14,19-pentamethyl-	Purity 349 Fit 777 Rfit 405 mw 352 bp 71	CAS# 55268-60-5 C25.H52
4	46094 Nonadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	Purity 344 Fit 768 Rfit 400 mw 324 bp 71	CAS# 55124-80-6 C23.H48
5	54822 Squalane	Purity 335 Fit 768 Rfit 390 mw 422 bp 57	CAS# 111-01-3 C30.H62
6	46095 Docosane, 6-methyl-	Purity 330 Fit 746 Rfit 380 mw 324 bp 57	CAS# 55124-81-7 C23.H48
7	44338 Thebaine	Purity 319 Fit 794 Rfit 378 mw 311 bp 311	CAS# 115-37-7 C19.H21.N.O3
8	51919 Eicosane, 10-hexyl-10-methyl-	Purity 300 Fit 707 Rfit 376 mw 380 bp 57	CAS# 55282-32-1 C27.H56
9	42179 Nonadecane, 2,3-dimethyl-	Purity 291 Fit 712 Rfit 374 mw 296 bp 43	CAS# 75163-99-4 C21.H44
10	37205 3-Methyl-2-(2-pentylidene-cyclopropyl)-4-quinolinone	Purity 287 Fit 711 Rfit 312 mw 267 bp 210	CAS# 68978-12-1 C18.H21.N.O

Tableau IV-12 : liste des composés probables fournis par la librairie NST.



Entry 49388 Eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-
2nd pur: 362 Formula: C₂₅H₅₂



Entry 44281 Octadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
1st pur: 374 Formula: C₂₂H₄₆

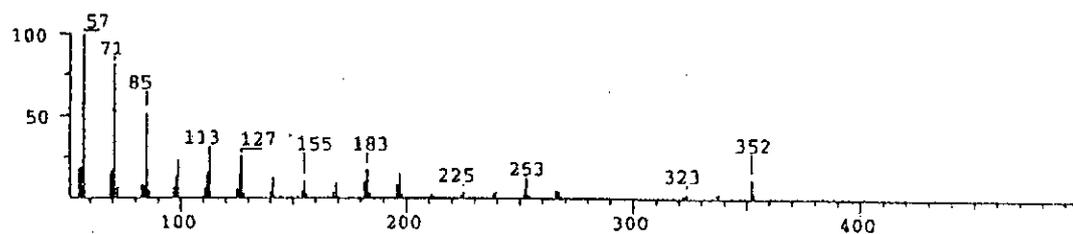


Figure IV-8 : Spectres MS des listes de trois premiers composés probables fournis par la librairie NST.

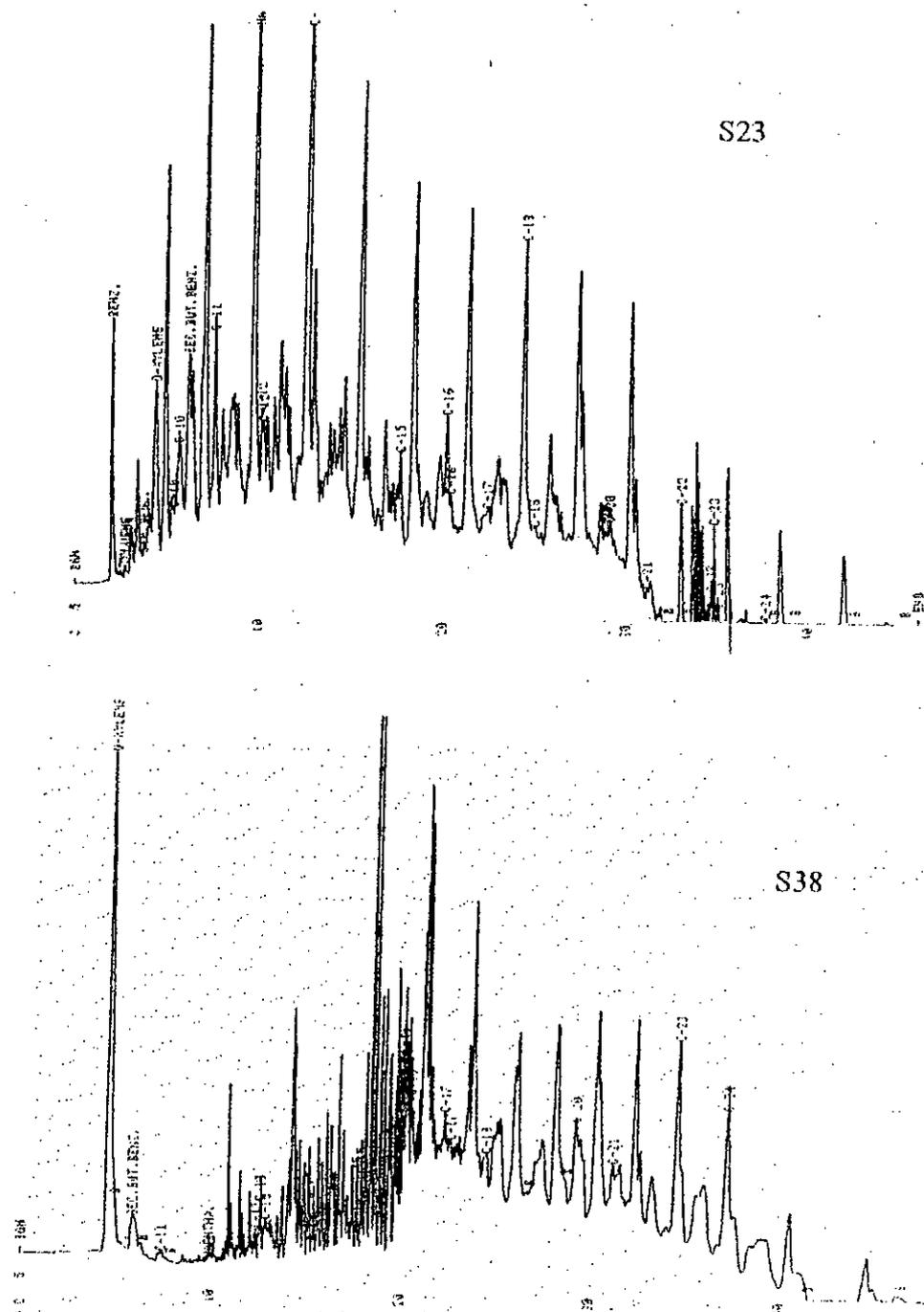


Figure IV-9 : Chromatogrammes des extraits du pétrole surnageant des échantillons S38 (S) et S23 (O).

Hydrocarbures aliphatiques :

On relève la présence des composés nC13 jusqu'au nC24 dans tous les échantillons exposés à l'ensoleillement et au vent. Dans un certain nombre

Par contre dans les échantillons à l'abri du soleil et du vent, on note l'apparition des composés du C7 à C24 dans tous les échantillons sauf dans les échantillons d'eau de mer à partir du 30 ième jour on note l'absence du C22, C23, C24. Dans certains échantillons (eau distillée) la série d'alcane débute avec le nC8 ou le nC9 (tableau IV-14).

Tableau IV-13 : Evolution des alcanes des échantillons du pétrole surnageant dans le cas d'une pollution des eaux exposée au soleil et au vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	Alcane initial	Alcane final	Alcane majoritaire
EM	3	S37	nC12	C24	C21
	15	S19	nC11	C24	C17
	30	S13	nC13	C24	C19
	45	S7	nC13	C24	C19
	60	S1	nC13	C24	C19
EP	3	S38	nC11	C24	C23
	15	S20	nC7, nC13	C24	C17
	30	S14	nC10, nC12	C24	C16
	45	S8	nC13	C24	C17
	60	S2	nC13	C24	C17
ED	3	S39	nC10, nC12	C24	C17
	15	S21	nC10, nC12	C24	C16
	30	S15	nC13	C24	C15
	45	S9	nC13	C24	C15
	60	S3	nC13	C24	C15

Tableau IV-14 : Evolution des alcanes des échantillons du pétrole surnageant dans le cas d'une pollution des eaux à l'abri du soleil et du vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	Alcane initial	Alcane final	Alcane majoritaire
EM	3	S40	nC7	nC24	C11
	15	S22	nC7	nC24	C14
	30	S16	nC7	nC21	C13
	45	S10	nC7	nC21	C13
	60	S4	nC7	nC21	C14
EP	3	S41	nC7	nC24	C23
	15	S23	nC7	nC24	C13
	30	S17	nC7	nC24	C15
	45	S11	nC7	nC24	C15
	60	S5	nC7	nC24	C15
ED	3	S42	nC7	nC24	C17
	15	S24	nC7	nC24	C14
	30	S18	nC8	nC24	C14
	45	S12	nC8	nC24	C14
	60	S6	nC9	nC24	C14

Hydrocarbures aromatiques :

Dans tous les échantillons étudiés exposés à l'ensoleillement et au vent, les hydrocarbures aromatiques disparaissent en grande partie.

On note l'absence du toluène dans tous les échantillons exposés à l'ensoleillement et au vent. Dans les échantillons d'eau de mer le composé o-xylène apparaît durant les 3 premiers jours seulement (S37). La même constatation est faite pour les composés o-xylène, sec.-butylbenzène et naphthalène dans les échantillons d'eau potable (S38) (Tableau IV-15).

Par contre dans les échantillons à l'abri du soleil et du vent, on note l'apparition des cinq composés aromatiques dans presque tous les échantillons (tableau IV-16).

Tableau IV-15 : Présence des aromatiques dans les échantillons du pétrole surnageant extrait des eaux exposées au soleil et au vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	T	EB	OX	SBB	N
EM	3	S37		×			×
	15	S19					×
	30	S13					
	45	S7					
	60	S1					
EP	3	S38			×	×	×
	15	S20					
	30	S14					×
	45	S8					
	60	S2					
ED	3	S39					×
	15	S21					
	30	S15		×			
	45	S9					
	60	S3					

T : Toluène **EB** : Ethylbenzène **OX** : O-oxylène
SBB : Sec.-butylbenzène **N** : Naphtalène

UCM

Le profil chromatographique est modifié par l'apparition d'une enveloppe importante de composés non-résolus (UCM) résultant de la dégradation du pétrole.

Généralement les chromatogrammes obtenus peuvent être dans deux différents profils représentant deux origines différentes d'hydrocarbures, principalement pétrogéniques, et un mélange de pétrogénique et biogénique.

Les chromatogrammes des échantillons étudiés (chromatogrammes donnés en annexe 2) peuvent être classés dans trois groupes:

Tableau IV-16 : Présence des aromatiques dans les échantillons du pétrole surnageant extrait des eaux placées à l'abri du soleil et du vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	T	EB	OX	SBB	N
EM	3	S40	×	×	×	×	×
	15	S22	×	×	×	×	×
	30	S16	×	×	×	×	×
	45	S10	×	×	×	×	×
	60	S4	×	×	×	×	×
EP	3	S41	×	×	×	×	×
	15	S23	×	×	×	×	×
	30	S17	×	×	×	×	×
	45	S11	×	×	×	×	×
	60	S5	×	×	×	×	×
ED	3	S42		×	×	×	×
	15	S24	×	×	×	×	×
	30	S18	×	×	×	×	×
	45	S12	×	×	×	×	×
	60	S6		×	×	×	×

a) Echantillons S37, S16, S22, S23, S17, S18, S24, S13, S15, S38

Ils exposent plus de composés de n-alcanes identifiables particulièrement dans la gamme de faible poids moléculaire, renfermant de faible massif d'hydrocarbures (UCM) et correspondant à un profil de pétrole brut vieilli.

Les profils CPG pour l'extrait pétrolier des échantillons S16, S22 montrent des basses massifs non résolu d'UCM représentant probablement les hydrocarbures cycliques et aromatiques qui indiquent qu'ils sont moins vieillis comparé aux autres échantillons.

b) Echantillons S19, S20, S39, S14, S21, S42

Ces échantillons manifestent un UCM prédominant, comme le montrent leurs chromatogrammes, indiquant probablement la présence des alcanes acycliques avec des quantités mineures des produits cycliques qui apparaissent le long de la dimension d'un massif non résolu d'UCM caractéristique de profils très hautement dégradés [56].

La caractéristique frappante observée sur le chromatogramme de S42 est la prédominance du n-paraffine nC17, qui peut indiquer probablement une éventuelle contamination par des hydrocarbures biogéniques.

c) Echantillons S40, S41

Le chromatogramme de ces échantillons présente deux massifs non résolu d'UCM c'est-à-dire que la pollution est d'origine multiple. Nos résultats n'excluent pas dans le cas de ces échantillons la contamination par des hydrocarbures d'origine biogénique mélangés aux hydrocarbures pétroliers.

IV. 4 .5 .3 Evolution de la composition chimique

Les résultats de l'étude relative à l'évolution temporelle des teneurs en différents hydrocarbures (nC7-nC24) observée sur des échantillons de pétrole surnageant prélevés 3, 15, 30, 45 et 60 jours après épandage sur l'eau sont illustrés en figures IV-10, IV-12 et IV-14 pour la pollution exposée au soleil et au vent et en figures IV-11, IV-13 et IV-15 pour les opérations d'épandage de pétrole réalisées à l'abri. Cette représentation graphique visualise la perte progressive des n-alcanes au cours du temps en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Les tableaux IV-17 à IV-22 résument l'évolution des fractions massiques de chaque composé en fonction de la durée d'exposition ainsi que le taux résiduel de l'ensemble des hydrocarbures nC7-nC24.

L'étude par famille d'hydrocarbures est représentée selon le même schéma en figures IV-16 et IV-17 et tableaux IV-23 et IV-24 pour les composés aromatiques.

Les figures IV-18 à IV-23 et les tableaux IV-25 et IV-26 illustrent les mêmes évolutions pour les composés isoprénoides et leurs voisins, les n-alcanes.

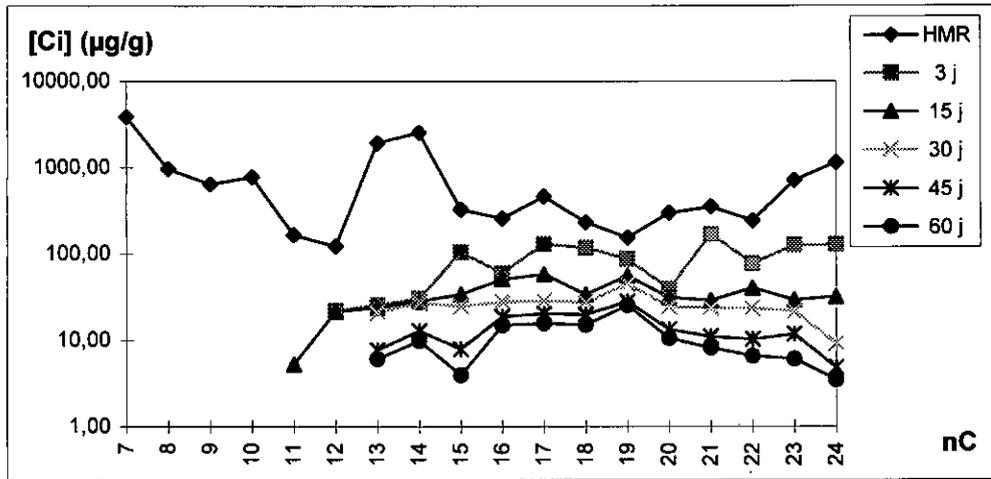


Figure IV-10 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole surnageant (EM et S).

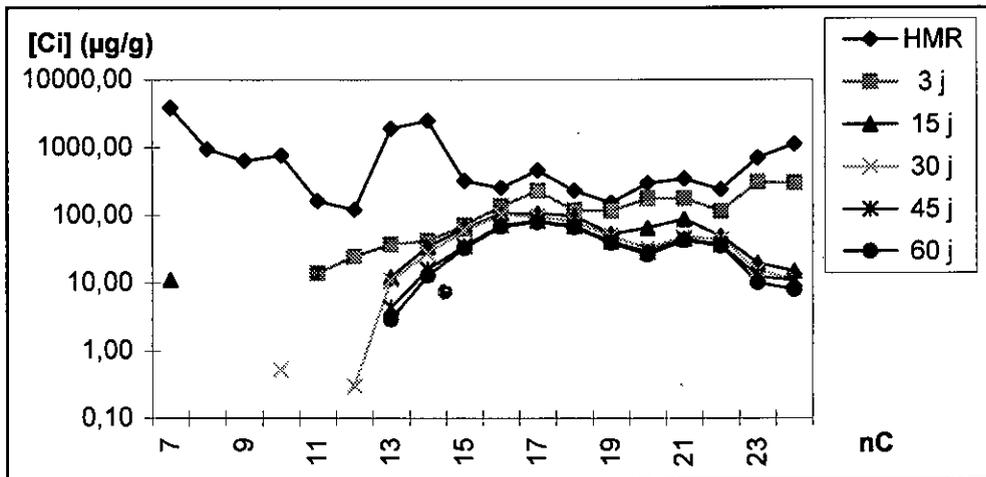


Figure IV-12 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole surnageant (EP et S).

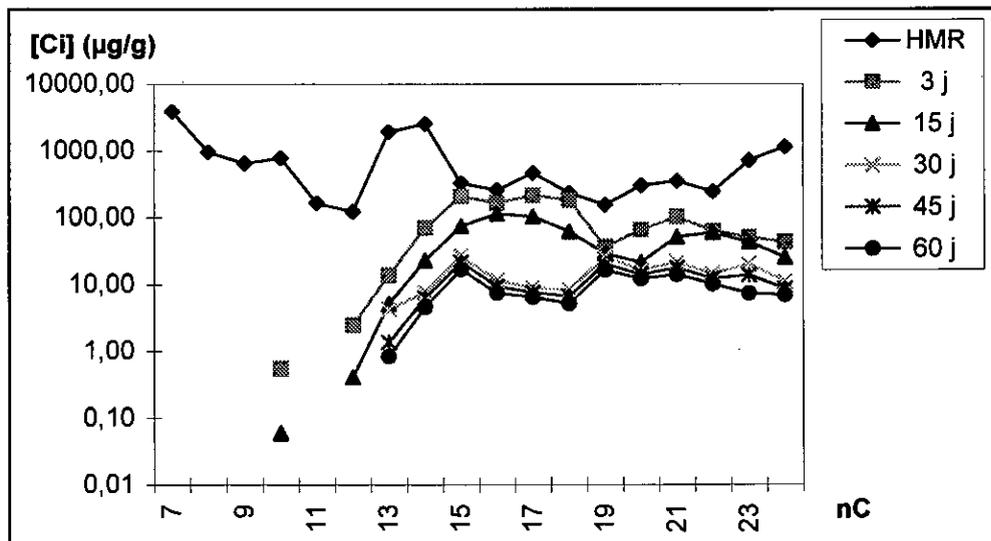


Figure IV-14 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole surnageant (ED et S).

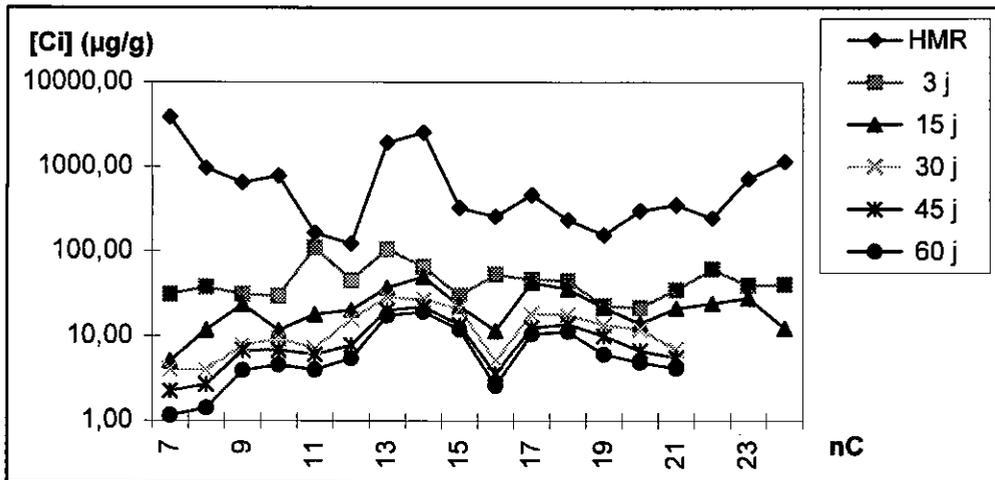


Figure IV-11 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole surnageant (EM et O).

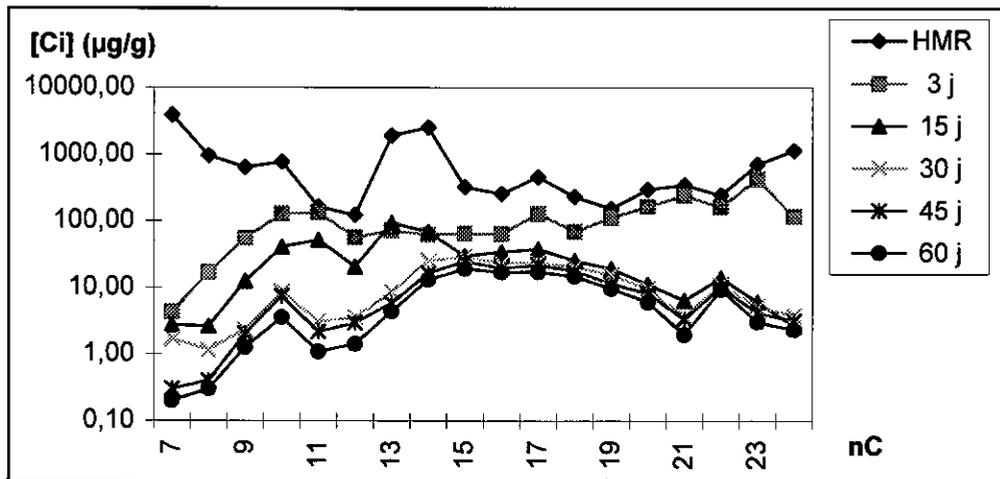


Figure IV-13 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole surnageant (EP et O).

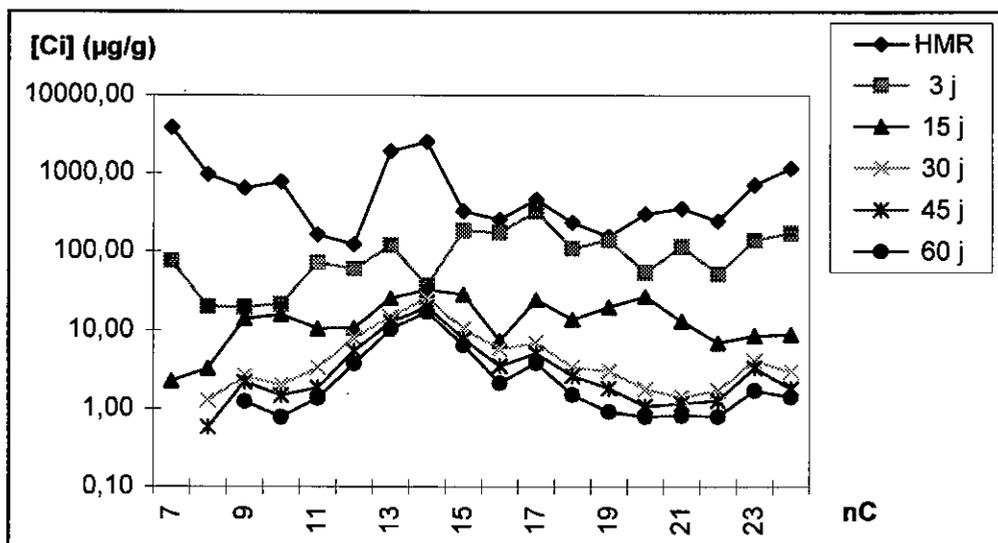


Figure IV-15 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole surnageant (ED et O).

Tableau IV-17 : Fraction massique des hydrocarbures du surnageant (EM, S),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C11	1,08	0,00	1,11	0,00	0,00	0,00
C12	0,81	1,98	4,56	0,00	0,00	0,00
C13	12,67	2,29	5,01	6,89	4,66	4,84
C14	16,72	2,73	5,97	8,92	7,74	7,85
C15	2,15	9,37	7,20	8,13	4,79	3,16
C16	1,69	5,39	10,71	9,13	11,26	11,84
C17	3,05	11,62	12,31	9,47	12,17	12,47
C18	1,53	10,52	7,18	9,05	11,84	11,93
C19	1,02	7,80	11,79	14,82	16,75	20,13
C20	1,97	3,55	6,63	8,04	8,01	8,42
C21	2,31	15,18	6,12	7,73	6,63	6,48
C22	1,61	6,91	8,51	7,70	6,18	5,26
C23	4,68	11,25	6,17	7,11	7,09	4,85
C24	7,54	11,39	6,73	3,01	2,89	2,77
Total des teneurs	15084,60	1110,20	470,75	303,25	166,27	125,59
% Résiduel	100,00	7,36	3,12	2,01	1,10	0,83

Tableau IV-18 : Fraction massique des hydrocarbures du surnageant (EM, O),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	3,66	1,24	2,05	1,61	1,06
C8	6,32	4,43	2,88	2,02	1,92	1,31
C9	4,24	3,66	5,76	3,93	4,83	3,63
C10	5,12	3,48	2,83	4,66	4,87	4,21
C11	1,08	13,11	4,40	3,66	4,35	3,71
C12	0,81	5,34	4,90	7,92	5,60	5,03
C13	12,67	12,49	9,02	14,43	14,37	15,94
C14	16,72	7,64	12,15	13,49	15,67	17,81
C15	2,15	3,53	5,53	10,66	9,63	10,97
C16	1,69	6,23	2,79	2,57	2,58	2,40
C17	3,05	5,44	10,40	9,23	8,90	9,74
C18	1,53	5,23	8,70	8,96	9,78	10,29
C19	1,02	2,65	5,25	6,84	7,16	5,58
C20	1,97	2,54	3,40	6,11	4,77	4,48
C21	2,31	4,10	5,13	3,47	3,97	3,84
C22	1,61	7,10	5,86	0,00	0,00	0,00
C23	4,68	4,65	6,78	0,00	0,00	0,00
C24	7,54	4,71	2,98	0,00	0,00	0,00
Total des teneurs	15084,60	843,45	408,48	196,69	139,48	108,12
% Résiduel	100,00	5,59	2,71	1,30	0,92	0,72

Tableau IV-19 : Fraction massique des hydrocarbures du surnageant (EP, S),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	0,00	1,53	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00
C11	1,08	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00
C12	0,81	1,31	0,00	0,05	0,00	0,00
C13	12,67	2,00	1,69	1,86	0,97	0,69
C14	16,72	2,26	4,76	4,72	3,51	3,06
C15	2,15	3,78	8,89	10,26	7,68	7,74
C16	1,69	7,33	14,53	17,85	15,71	16,06
C17	3,05	12,25	14,88	16,51	18,25	18,77
C18	1,53	6,32	13,57	14,01	15,33	15,72
C19	1,02	6,23	7,36	8,57	9,04	9,22
C20	1,97	9,41	9,04	5,55	6,34	6,18
C21	2,31	9,52	12,11	8,26	9,81	9,95
C22	1,61	6,13	6,87	7,67	8,20	8,33
C23	4,68	16,68	2,70	2,64	2,77	2,39
C24	7,54	16,06	2,06	1,95	2,39	1,89
Total des teneurs	15084,60	1871,37	722,97	580,05	451,74	422,06
% Résiduel	100,00	12,41	4,79	3,85	2,99	2,80

Tableau IV-20 : Fraction massique des hydrocarbures du surnageant (EP, O),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	0,21	0,57	0,84	0,19	0,16
C8	6,32	0,80	0,54	0,58	0,25	0,24
C9	4,24	2,65	2,60	1,19	1,25	0,99
C10	5,12	6,19	8,51	4,33	4,57	2,84
C11	1,08	6,35	10,87	1,54	1,34	0,86
C12	0,81	2,74	4,26	1,76	1,82	1,13
C13	12,67	3,47	19,59	4,30	3,61	3,50
C14	16,72	3,01	14,28	12,73	10,15	10,44
C15	2,15	3,14	6,21	14,44	15,36	15,20
C16	1,69	3,09	7,11	11,66	12,15	13,46
C17	3,05	6,24	7,85	11,96	13,39	13,71
C18	1,53	3,33	5,25	10,21	10,96	11,71
C19	1,02	5,39	3,99	7,79	7,06	7,70
C20	1,97	7,93	2,33	4,77	5,06	4,81
C21	2,31	11,58	1,34	1,83	2,05	1,56
C22	1,61	7,77	2,90	5,61	6,27	7,45
C23	4,68	20,56	1,26	2,58	2,56	2,38
C24	7,54	5,56	0,54	1,89	1,96	1,85
Total des teneurs	15084,60	2073,73	480,33	199,38	161,62	125,82
% Résiduel	100,00	13,75	3,18	1,32	1,07	0,83

Tableau IV-21: Fraction massique des hydrocarbures du surnageant (ED, S),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00
C11	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C12	0,81	0,20	0,07	0,00	0,00	0,00
C13	12,67	1,14	0,84	2,39	0,98	0,77
C14	16,72	5,82	3,76	4,29	4,55	4,24
C15	2,15	16,92	12,15	15,06	15,53	15,64
C16	1,69	13,50	18,72	6,55	6,72	6,91
C17	3,05	17,80	17,00	5,06	5,46	5,98
C18	1,53	14,99	10,08	4,68	4,76	4,77
C19	1,02	3,04	4,70	14,73	14,62	15,11
C20	1,97	5,37	3,49	9,39	10,07	11,27
C21	2,31	8,37	8,37	12,06	12,64	12,93
C22	1,61	5,16	9,74	8,15	8,70	9,33
C23	4,68	4,14	6,95	11,43	9,81	6,71
C24	7,54	3,51	4,14	6,20	6,17	6,35
Total des teneurs	15084,60	1210,64	610,04	175,52	138,55	107,76
% Résiduel	100,00	8,03	4,04	1,16	0,92	0,71

Tableau IV-22 : Fraction massique des hydrocarbures du surnageant (ED, O),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	4,00	0,83	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	1,04	1,21	1,28	0,80	0,00
C9	4,24	1,04	5,16	2,63	2,99	2,26
C10	5,12	1,12	5,83	2,01	2,02	1,41
C11	1,08	3,84	3,85	3,39	2,52	2,49
C12	0,81	3,17	3,93	8,08	7,44	6,83
C13	12,67	6,36	9,37	14,93	17,23	18,78
C14	16,72	1,97	11,99	25,77	27,00	31,27
C15	2,15	9,79	10,44	10,58	10,57	11,73
C16	1,69	9,20	2,71	5,84	4,76	3,87
C17	3,05	17,17	8,93	6,99	6,90	6,93
C18	1,53	5,78	5,04	3,39	3,57	2,74
C19	1,02	7,45	7,22	3,04	2,48	1,66
C20	1,97	2,84	9,77	1,81	1,46	1,44
C21	2,31	6,14	4,80	1,41	1,59	1,49
C22	1,61	2,73	2,54	1,73	1,72	1,45
C23	4,68	7,29	3,13	4,15	4,48	3,10
C24	7,54	9,07	3,25	2,97	2,46	2,55
Total des teneurs	15084,60	1884,64	270,41	98,32	73,16	54,80
% Résiduel	100,00	12,49	1,79	0,65	0,48	0,36

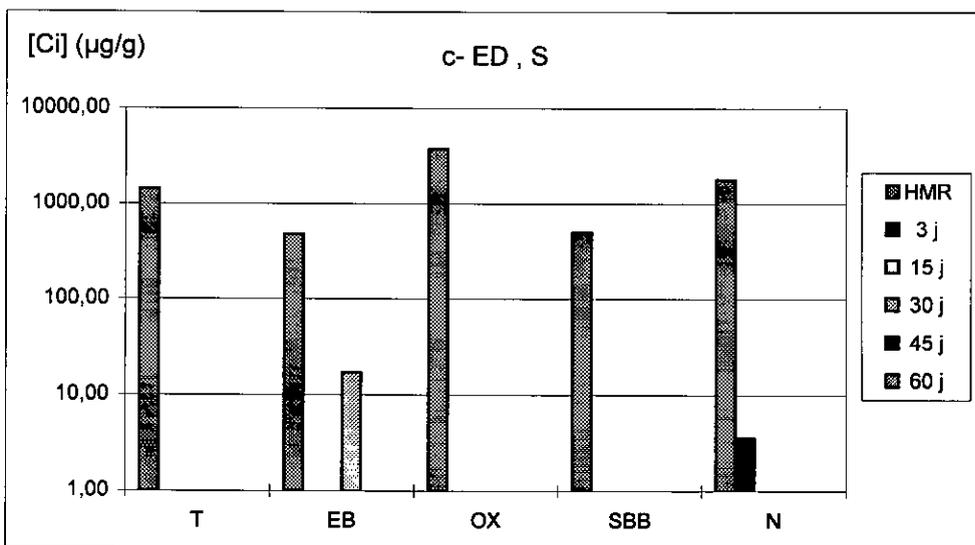
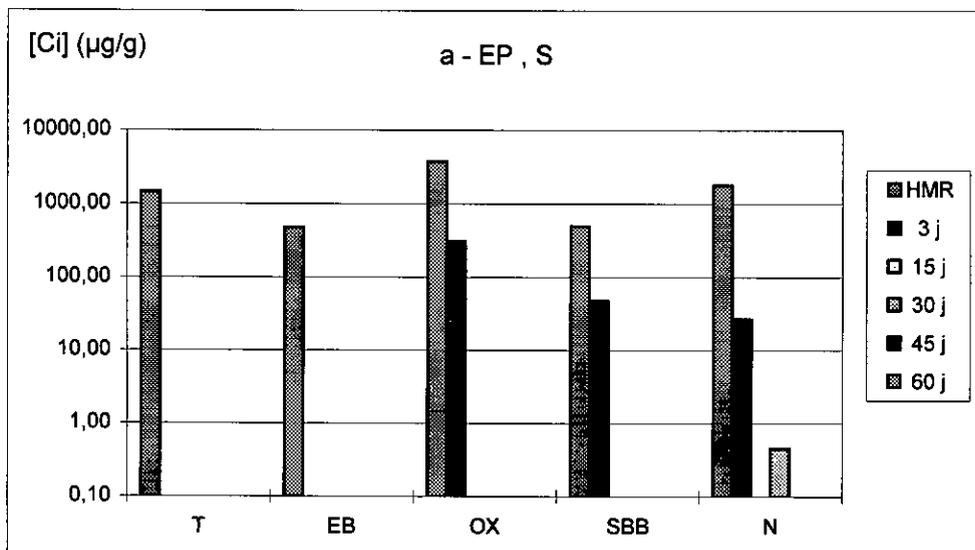
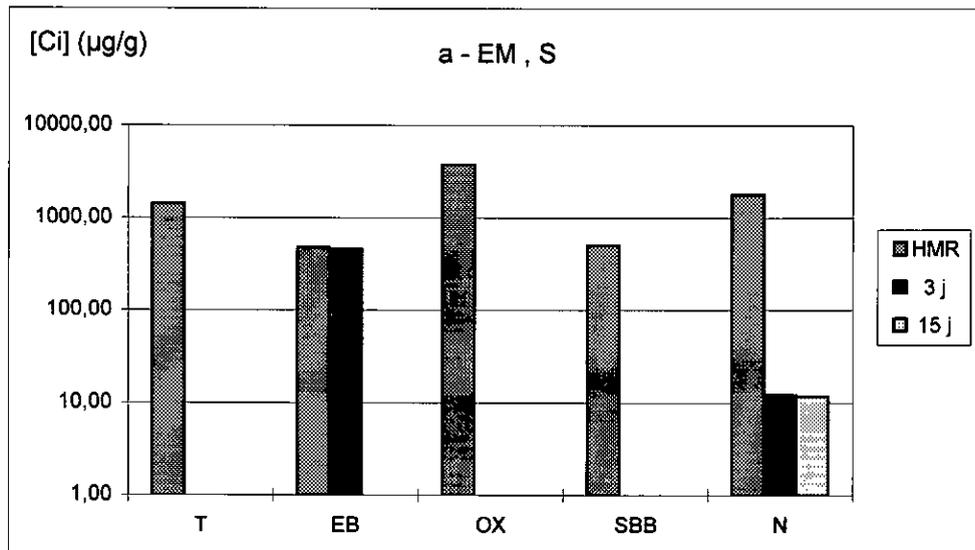


Figure IV-16 : Concentration des composés aromatiques du surnageant : a- EM , S b- EP , S c- ED , S

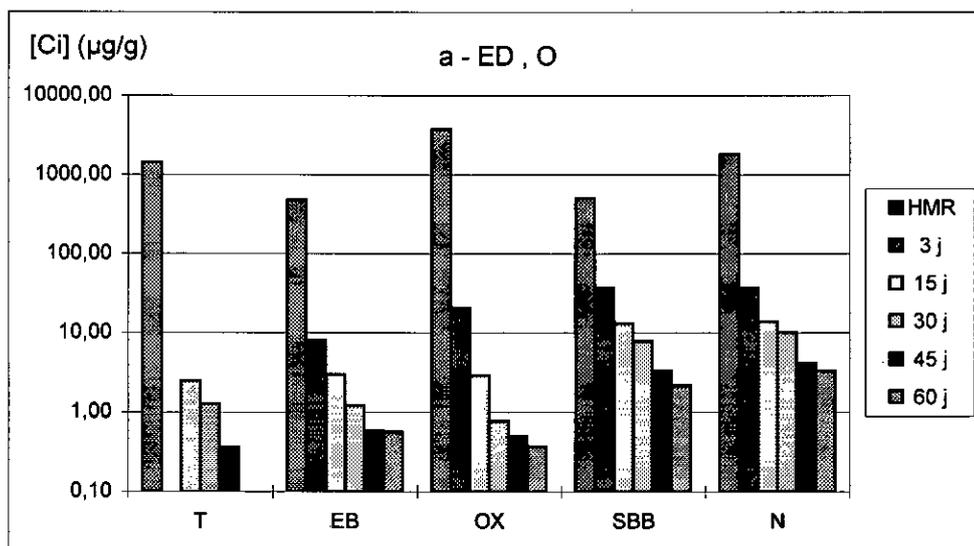
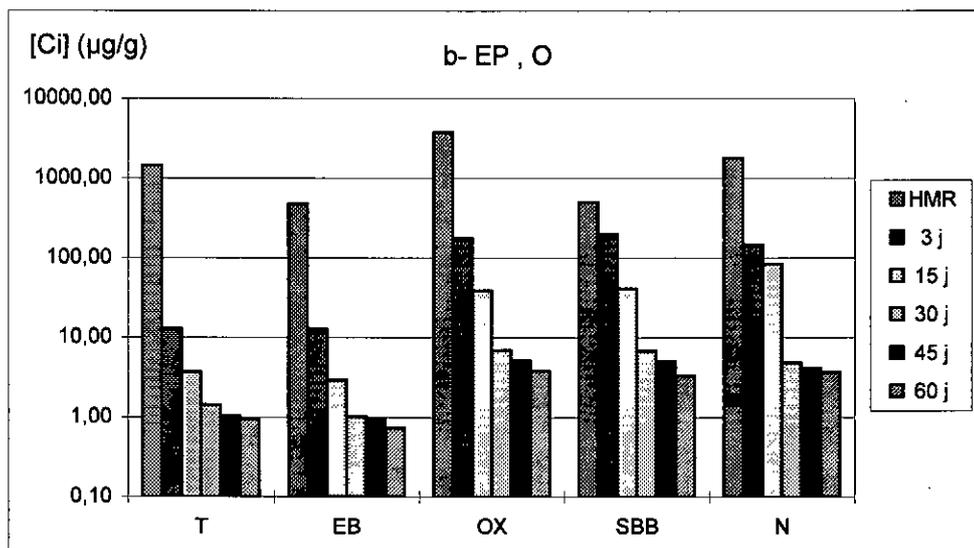
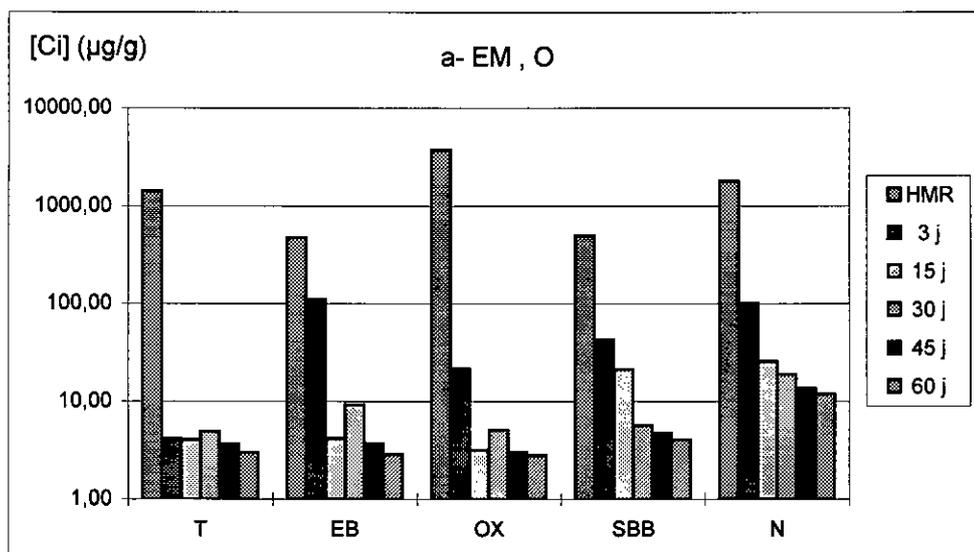


Figure IV-17 : Concentration des composés aromatiques du surnageant : a- EM , O b- EP , O c- ED , O

Tableau IV-23 : Concentrations en $\mu\text{g/g}$ des composés aromatiques du surnageant : a- EM , S b- EP , S c- ED , S

a- EM , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	455,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OX	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SBB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N	12,12	11,74	0,00	0,00	0,00
Total des teneurs	467,12	11,74	0,00	0,00	0,00
% Résiduel	5,91	0,15	0,00	0,00	0,00

b- EP , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OX	305,98	0,00	0,00	0,00	0,00
SBB	47,30	0,00	0,00	0,00	0,00
N	26,70	0,00	0,45	0,00	0,00
Total des teneurs	379,98	0,00	0,45	0,00	0,00
% Résiduel	4,81	0,00	0,01	0,00	0,00

c- ED , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	0,00	0,00	17,07	0,00	0,00
OX	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SBB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N	3,60	0,00	0,00	0,00	0,00
Total des teneurs	3,60	0,00	17,07	0,00	0,00
% Résiduel	0,05	0,00	0,22	0,00	0,00

Tableau IV-24 : Concentrations en $\mu\text{g/g}$ des composés aromatiques du surnageant : a- EM , O b- EP , O c- ED , O

a- EM , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	4,14	4,04	4,90	3,62	2,95
EB	110,44	4,17	9,20	3,72	2,84
OX	21,39	3,17	5,06	3,03	2,78
SBB	42,45	21,16	5,64	4,75	4,06
N	101,64	25,52	18,82	13,53	11,95
Total des teneurs	280,06	58,06	43,62	28,65	24,58
% Résiduel	3,54	0,73	0,55	0,36	0,31

b- EP , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	12,80	3,67	1,43	1,03	0,94
EB	12,69	2,91	1,03	0,98	0,74
OX	176,04	38,68	6,90	5,09	3,80
SBB	198,33	40,84	6,71	4,99	3,33
N	145,53	83,30	4,81	4,17	3,67
Total des teneurs	545,39	169,40	20,88	16,26	12,48
% Résiduel	6,90	2,14	0,26	0,21	0,16

c- ED , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,00	2,46	1,26	0,36	0,00
EB	7,98	2,98	1,21	0,59	0,56
OX	20,55	2,91	0,78	0,50	0,37
SBB	36,81	13,08	7,75	3,27	2,15
N	36,20	13,80	10,03	4,18	3,34
Total des teneurs	101,54	35,23	21,03	8,90	6,42
% Résiduel	1,28	0,45	0,27	0,11	0,08

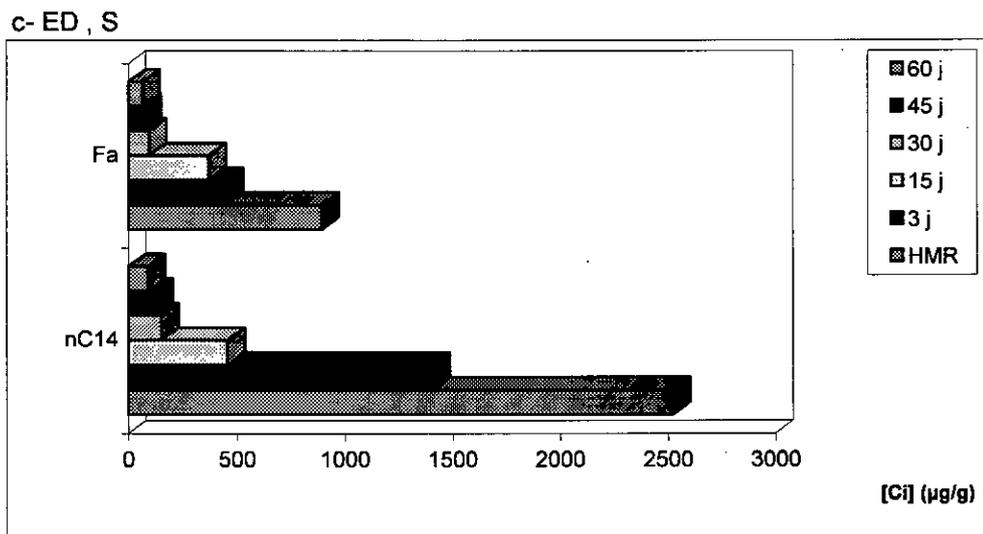
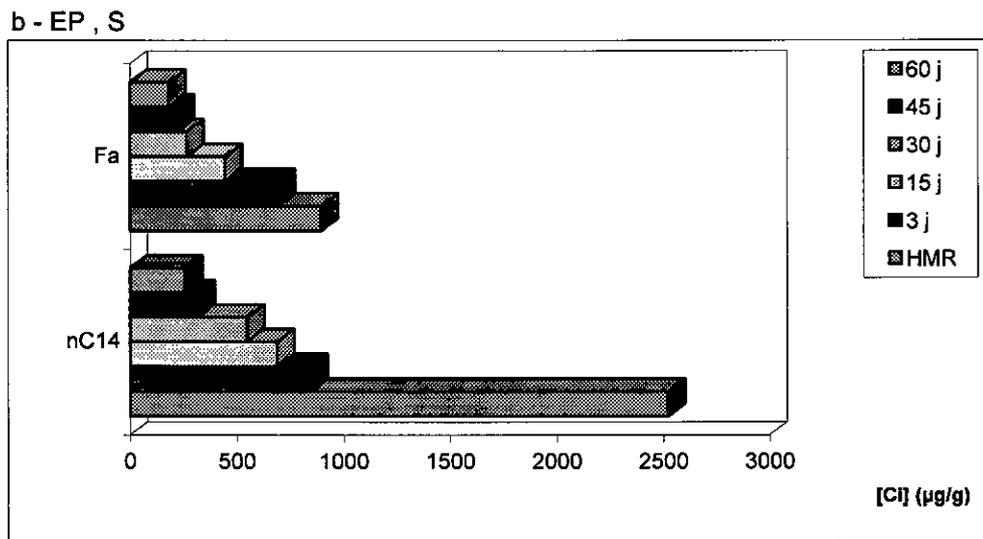
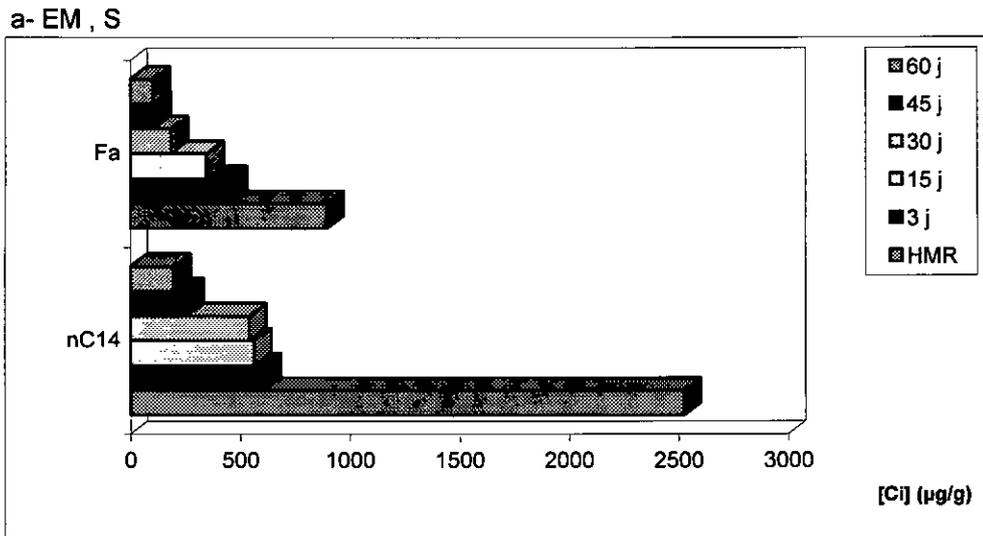
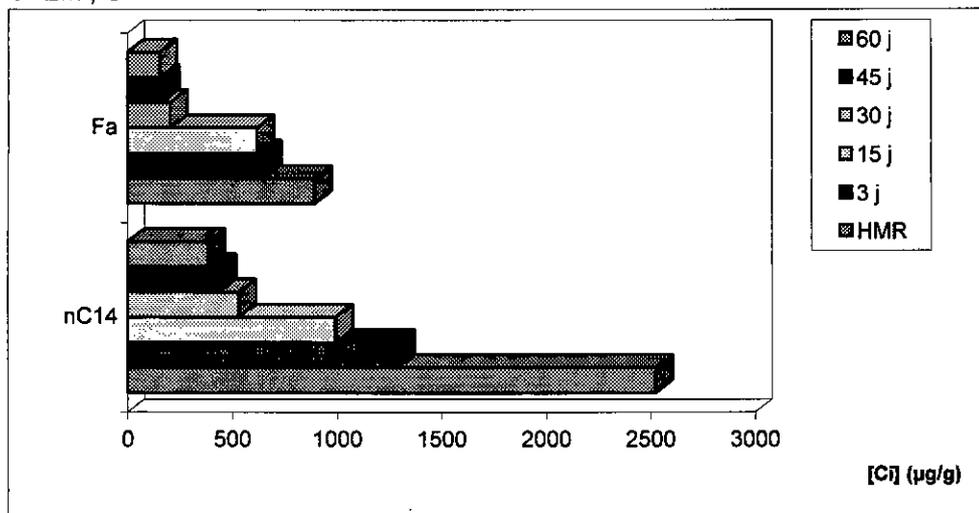
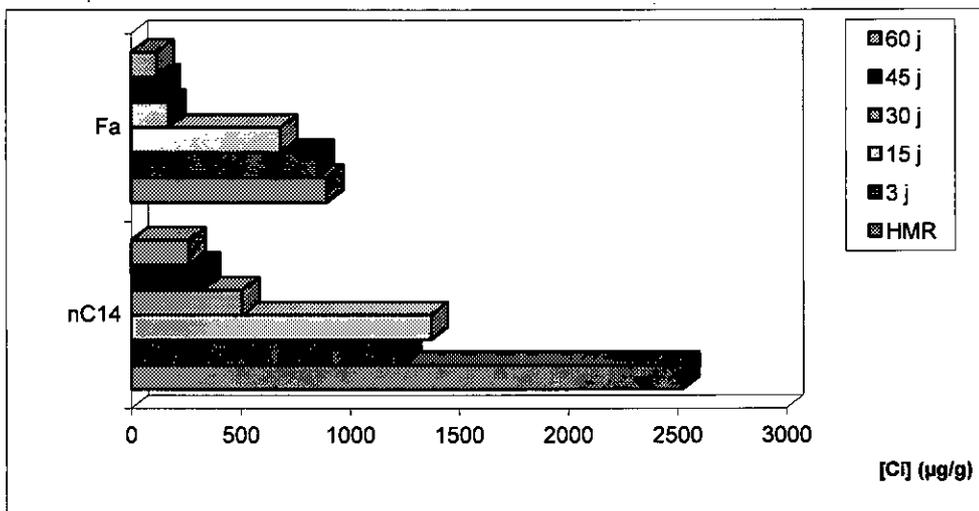


Figure IV-18 : Concentration de nC14 et du farnesane du surnageant :
a- EM , S ; b- EP , S ; c- ED , S.

a- EM , O



b- EP , O



c- ED , O

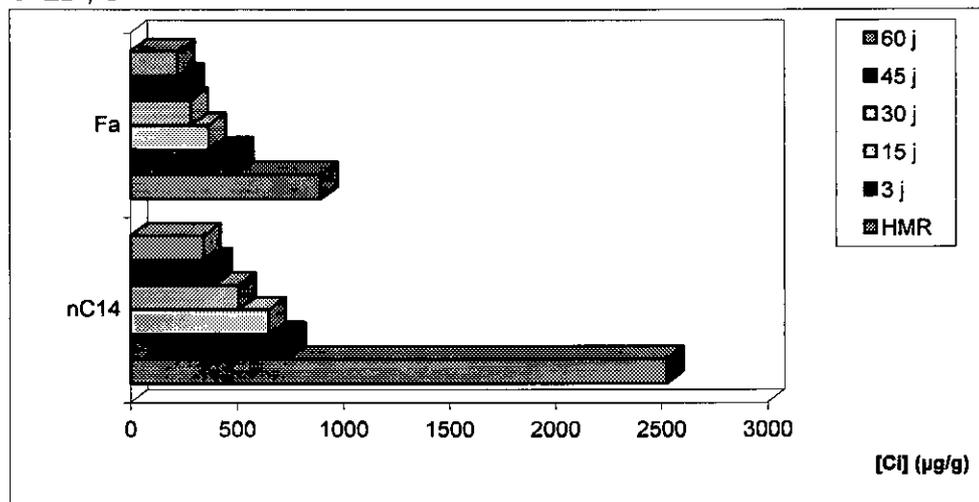


Figure IV-19 : Concentration de nC14 et du farnesane du surnageant :
a- EM , O ; b- EP , O ; c- ED , O.

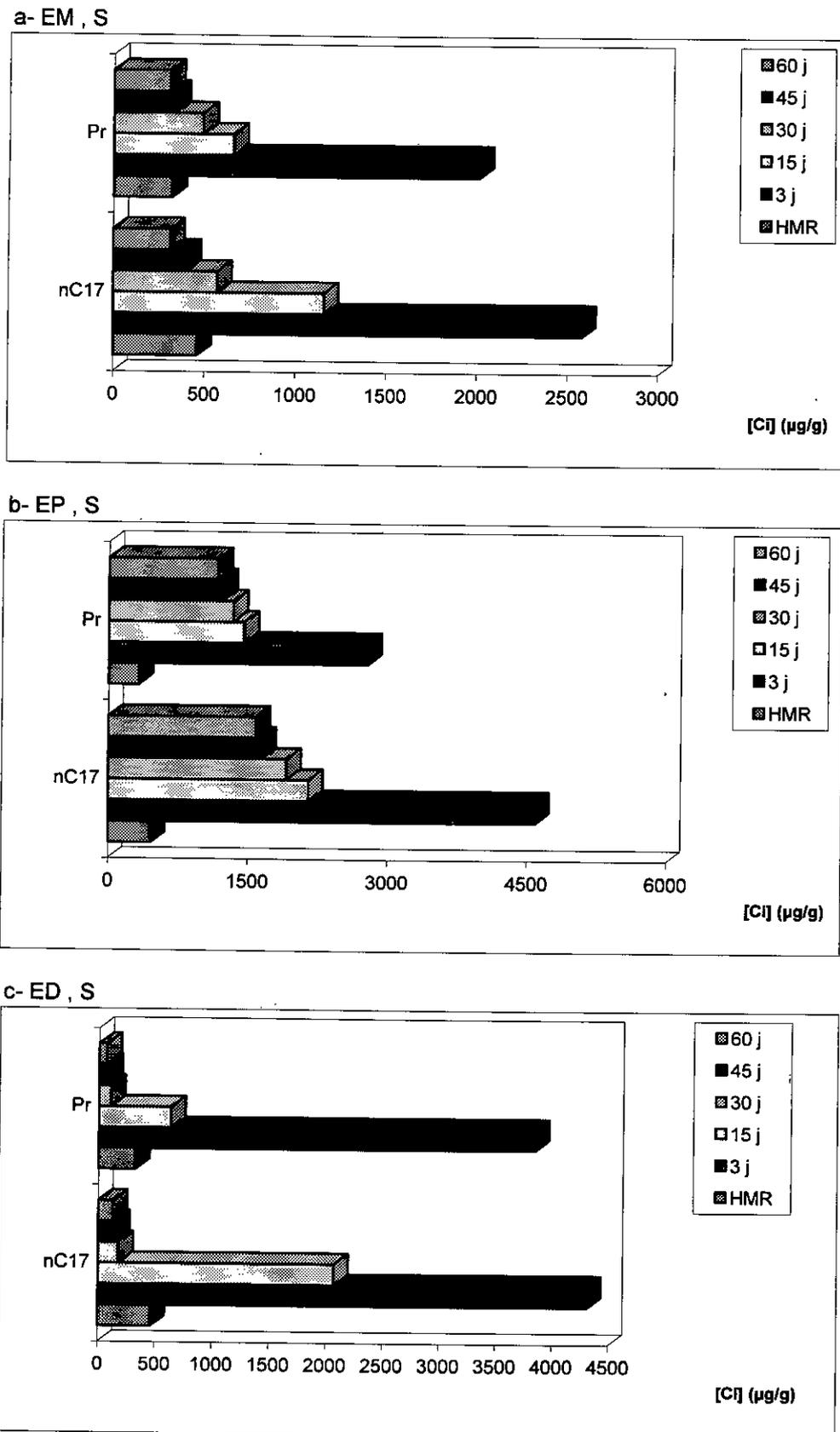


Figure IV-20 : Concentration de nC17 et du pristane du surnageant :
a- EM , S ; b- EP , S ; c- ED , S.

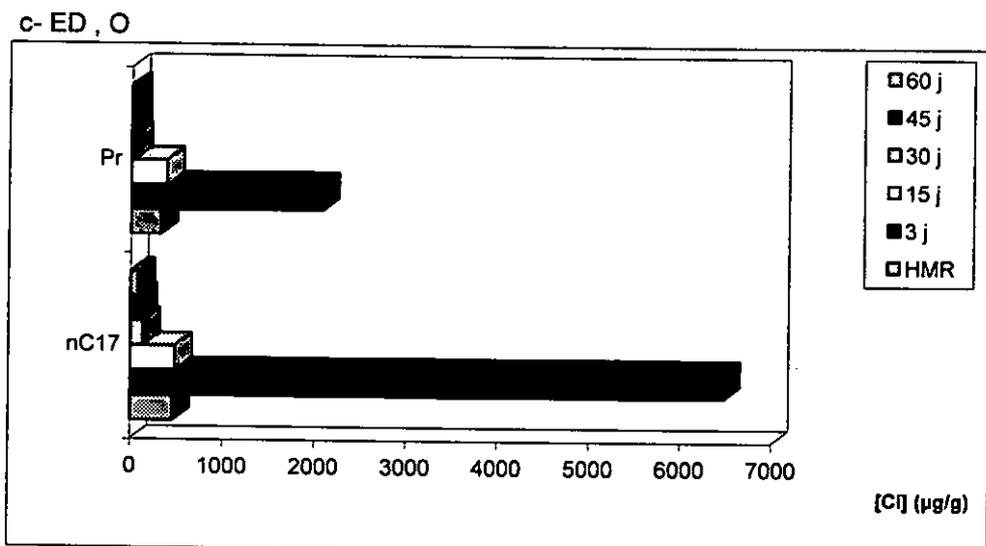
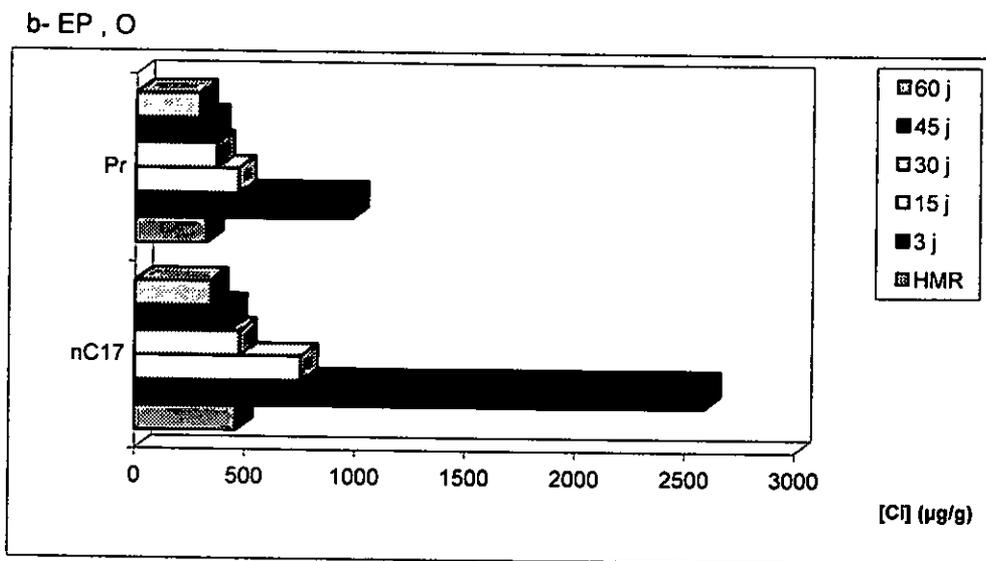
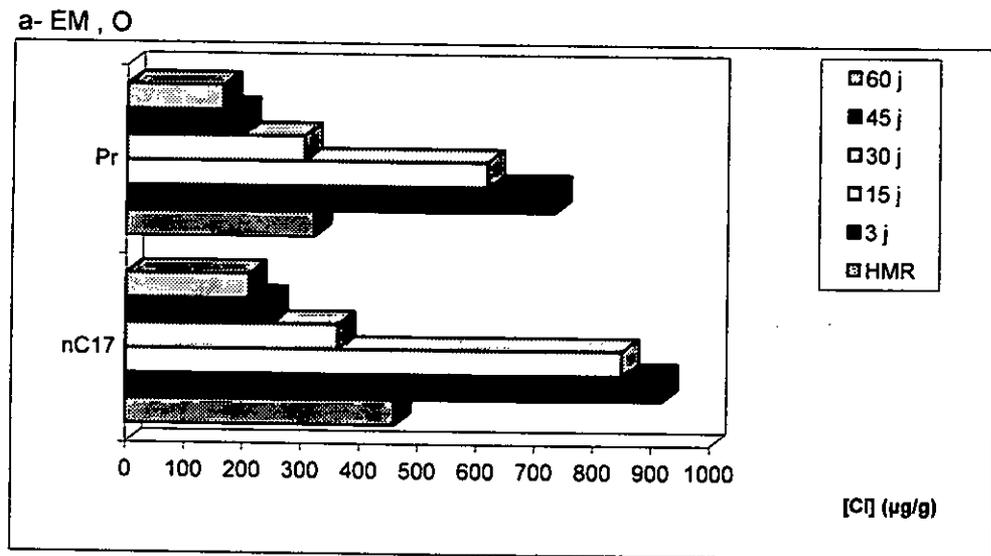


Figure IV-21 : Concentration de nC17 et du pristane du surnageant :
a- EM , O ; b- EP , O ; c- ED , O.

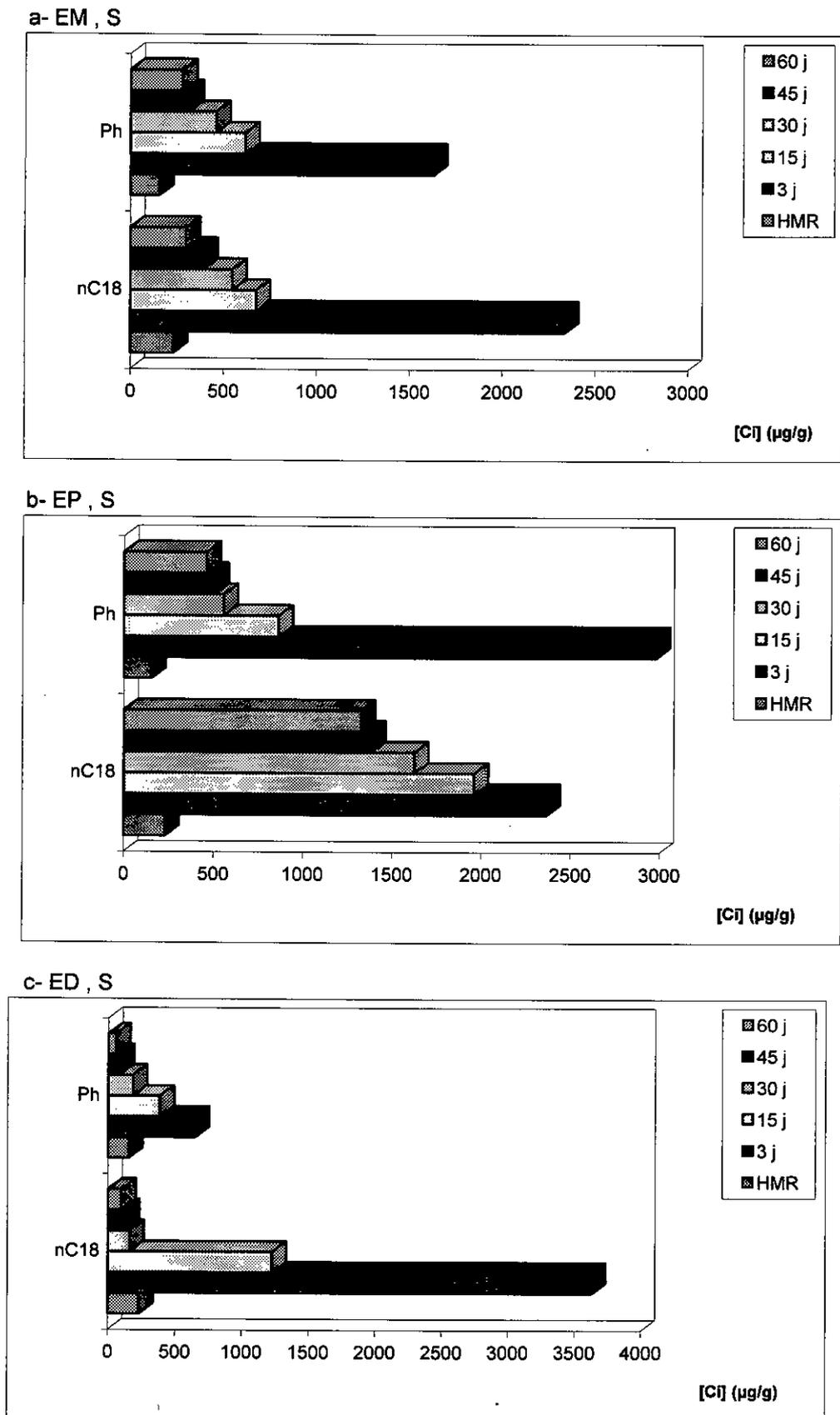


Figure IV-22 : Concentration de nC18 et du phytane du surnageant :
a- EM , S ; b- EP , S ; c- ED , S.

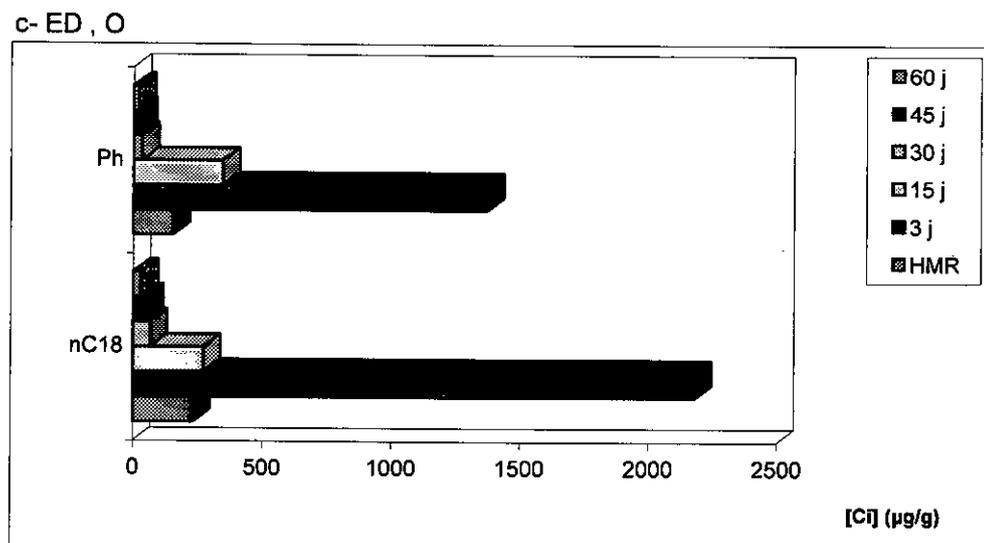
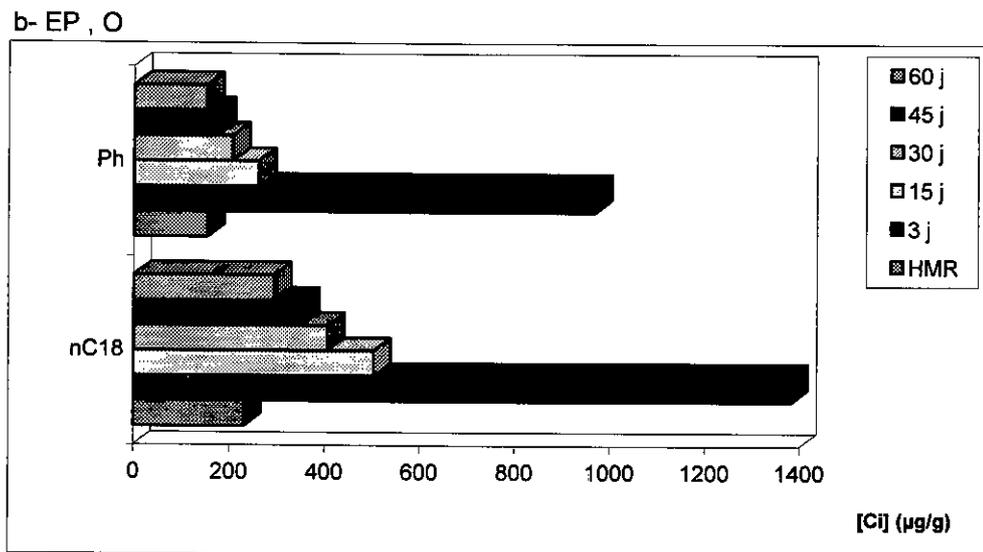
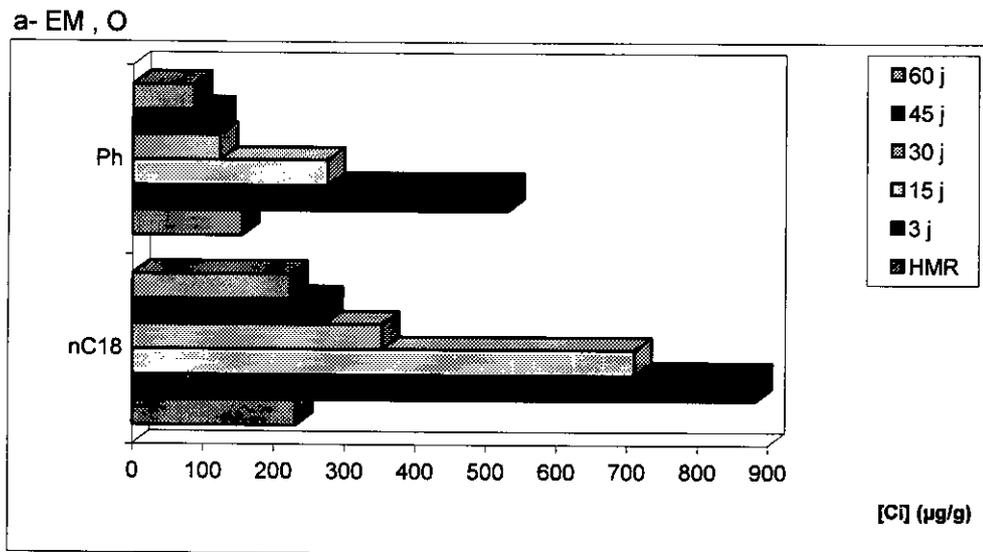


Figure IV-23 : Concentration de nC18 et du phytane du surnageant :
a- EM , O ; b- EP , O ; c- ED , O.

Tableau IV-25 : Concentrations en $\mu\text{g/g}$ des composés isoprénoïdes du surnageant : a- EM , S b- EP , S c- ED , S

a- EM , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	607,09	562,22	541,24	257,30	197,10
Fa	455,01	347,62	186,17	108,26	104,27
nC17	2579,44	1158,65	574,26	404,55	313,18
Pr	2011,09	659,96	492,85	338,70	309,83
nC18	2335,66	676,11	548,87	393,86	299,57
Ph	1626,82	616,19	458,98	315,79	279,95
Total des teneurs	9615,11	4020,75	2802,37	1818,45	1503,90
% Résiduel	10,49	4,39	3,06	1,98	1,64

b- EP , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	844,49	688,98	547,21	316,77	258,28
Fa	693,10	444,76	265,47	221,49	181,76
nC17	4583,62	2151,90	1915,69	1648,68	1584,35
Pr	2776,74	1453,24	1337,09	1220,70	1170,58
nC18	2366,23	1962,42	1625,82	1385,04	1327,06
Ph	2978,19	863,87	557,26	504,27	461,33
Total des teneurs	14242,37	7565,17	6248,54	5296,95	4983,36
% Résiduel	15,54	8,25	6,82	5,78	5,44

c- ED , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	1408,08	458,19	150,62	126,20	91,28
Fa	450,53	370,52	95,77	70,56	65,52
nC17	4308,92	2073,66	177,79	151,27	128,92
Pr	3843,88	634,61	106,72	79,02	69,39
nC18	3630,14	1229,49	164,44	131,80	102,85
Ph	650,17	387,42	183,78	84,34	58,11
Total des teneurs	14291,72	5153,89	879,12	643,19	516,07
% Résiduel	15,59	5,62	0,96	0,70	0,56

Tableau IV-26 : Concentrations en $\mu\text{g/g}$ des composés isoprénoïdes du surnageant : a- EM , O b- EP , O c- ED , O

a- EM , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	1289,04	992,60	530,82	437,01	385,17
Fa	654,41	620,47	206,09	167,16	153,60
nC17	917,45	849,94	362,90	248,16	210,50
Pr	731,90	616,52	304,08	197,53	165,18
nC18	882,14	710,85	352,54	272,90	222,51
Ph	529,51	275,17	122,61	119,14	86,41
Total des teneurs	5004,45	4065,55	1879,04	1441,90	1223,37
% Résiduel	5,46	4,44	2,05	1,57	1,33

b- EP , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	1246,52	1371,42	507,65	328,19	262,78
Fa	849,87	682,53	171,96	146,73	117,24
nC17	2588,34	754,50	476,72	432,86	344,96
Pr	979,25	466,23	367,10	346,01	287,74
nC18	1382,49	504,20	407,11	354,30	294,58
Ph	968,79	262,26	206,77	176,54	152,32
Total des teneurs	8015,26	4041,14	2137,31	1784,63	1459,62
% Résiduel	8,74	4,41	2,33	1,95	1,59

c- ED , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	742,31	648,64	506,67	394,97	342,64
Fa	498,01	367,48	284,34	263,51	221,74
nC17	6473,58	482,81	137,46	100,93	75,93
Pr	2079,57	388,67	35,01	23,71	19,76
nC18	2179,83	272,33	66,72	52,21	30,04
Ph	1371,05	346,28	33,01	23,36	18,50
Total des teneurs	13344,35	2506,21	1063,21	858,69	708,61
% Résiduel	14,56	2,73	1,16	0,94	0,77

A partir de l'ensemble de ces données on constate globalement :

- Une disparition totale des composés légers inférieurs au nC11 dans les épandages exposés à l'air libre.
- On relève une très forte diminution des teneurs de l'ensemble des composés après seulement trois jours d'exposition. La réduction des teneurs se poursuit ensuite plus lentement. C'est durant les premières journées que le phénomène d'évaporation est le plus prépondérant. Par la suite ce phénomène devient probablement négligeable par rapport aux réactions chimiques et biologiques d'altération des hydrocarbures. Au bout de 60 jours d'épandage certains alcanes sont réduits à moins de 1% de leur teneur initiale dans le pétrole brut.
- La forte diminution des teneurs en hydrocarbures affecte aussi bien les alcanes linéaires et les isoprénoides que les composés aromatiques. Dans une étude similaire, Carls et Rice [115] signalent qu'après 18 jours d'exposition statique, la concentration de toluène passe de 0,845 ppm à 0,00 ppm, celle de l'ortho-xylène de 0,077 ppm à 0,00 ppm et celle du naphthalène de 0,292 ppm à 0,153 ppm. Globalement on constate que la distribution des hydrocarbures aromatiques de la fraction surnageante de nos échantillons est en accord avec celle observée dans le pétrole brut Cook Inlet après 18 jours d'exposition [115].
- Il est intéressant de remarquer que pour un hydrocarbure de poids moléculaire moyen les conditions de l'expérience n'affectent que peu l'évolution dans le temps de la dégradation du composé considéré. Dans la figure IV-24 qui illustre l'évolution de la teneur résiduelle du nC15 et nC20 pris comme exemples, on observe des profils d'évolution similaires (vitesse de dégradation) pour les deux types d'exposition et les trois types d'eau.

IV. 4 .5 .4 Influence du mode d'exposition sur la composition chimique du pétrole surnageant

Il a été déjà montré que les alcanes légers et la majorité des composés aromatiques disparaissent par évaporation dans les expériences réalisées à l'air libre (tableaux IV-11 et IV-13). Parallèlement on observe une diminution des teneurs des hydrocarbures moins légers et ce quelque soit le mode d'exposition, à l'air libre ou à l'abri.

Une comparaison des teneurs en n-alcanes du pétrole surnageant selon le mode d'exposition et pour les trois types d'eau est donnée en figures IV-25 à IV-39.

Ces figures montrent qu'au delà des alcanes nC12 - C13, l'influence du mode d'exposition est minime. C'est seulement dans le cas de l'eau potable et l'eau distillée et au delà d'un mois d'exposition qu'une différence assez sensible est observée. On constate alors dans ce cas que les teneurs des composés du pétrole surnageant à l'abri diminuent plus que ceux du pétrole surnageant exposé au soleil.

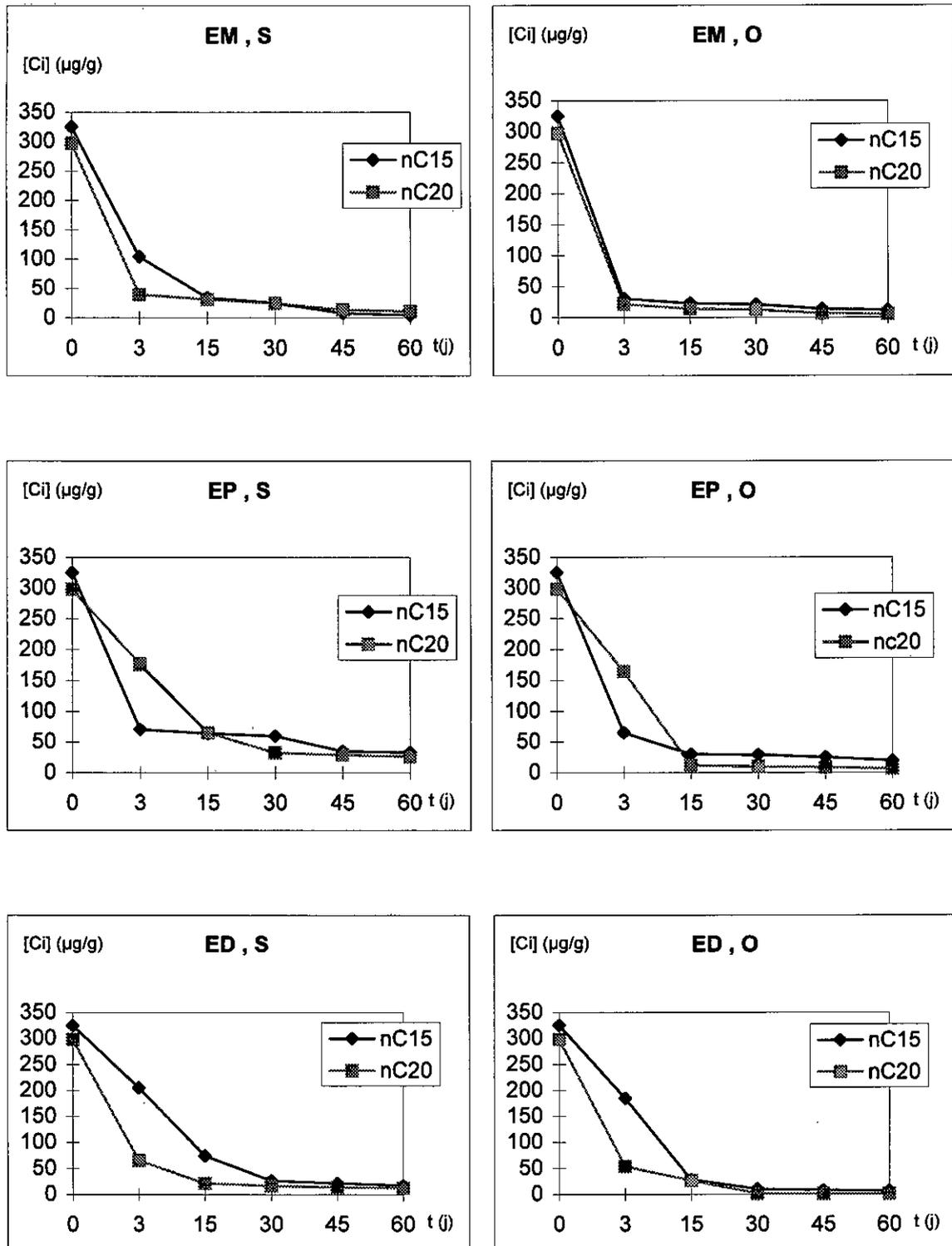


Figure IV-24 : Vitesse de dégradation des n-alcane (nC15 et nC20) sous diverses conditions d'exposition.

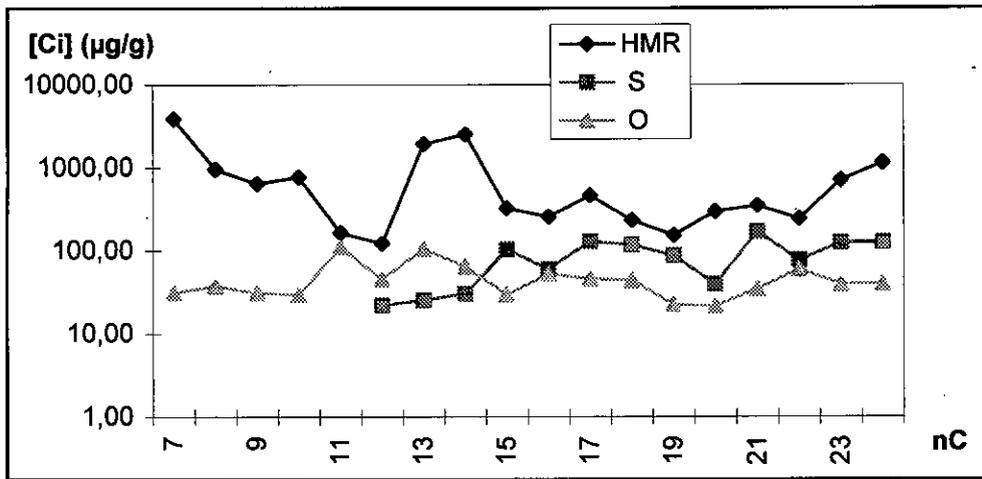


Figure IV-25 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surnageant pour EM à t = 3 j.

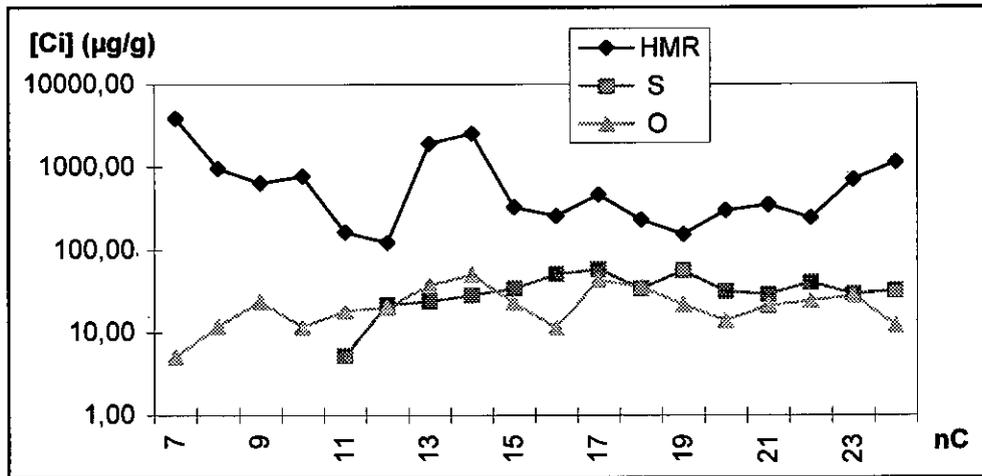


Figure IV-26 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surnageant pour EM à t = 15 j.

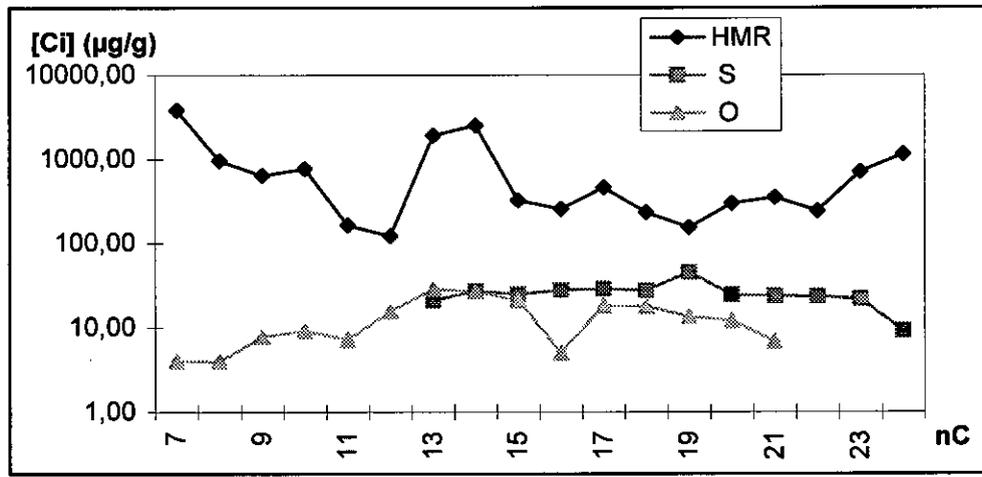


Figure IV-27 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surnageant pour EM à t = 30 j.

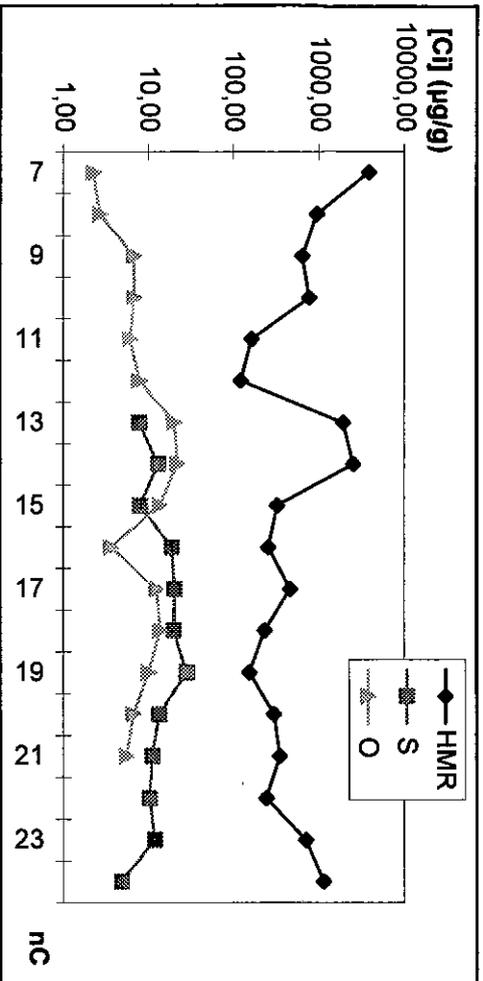


Figure IV-28 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surrageant pour EM à t = 45 j.

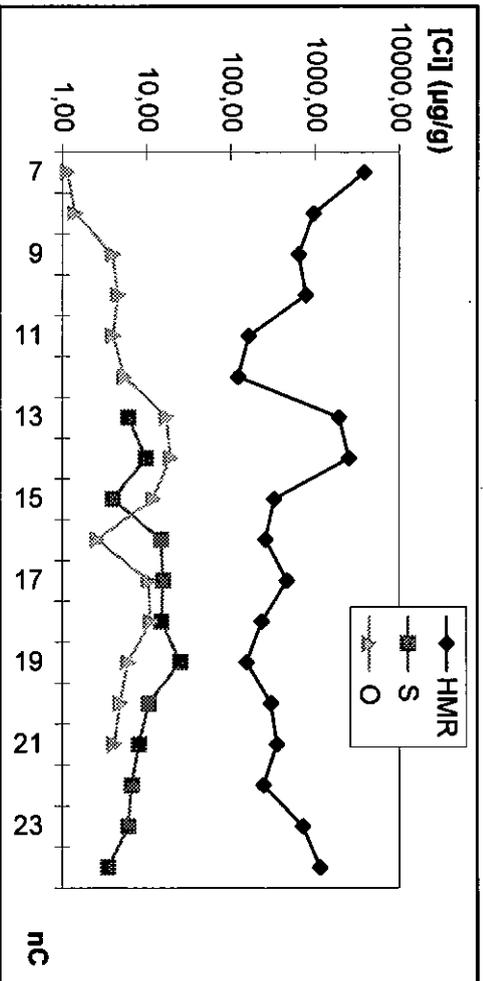


Figure IV-29 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surrageant pour EM à t = 60 j.

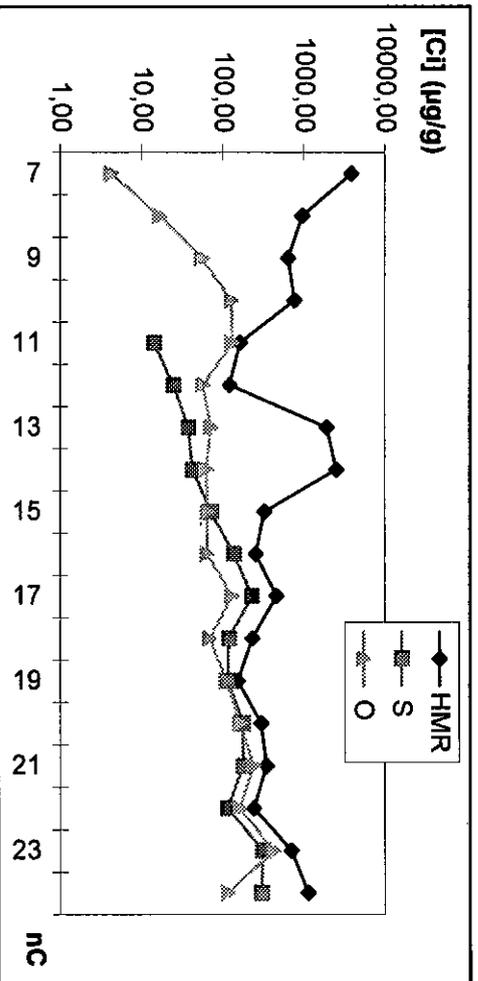


Figure IV-30 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surrageant pour EP à t = 3 j.

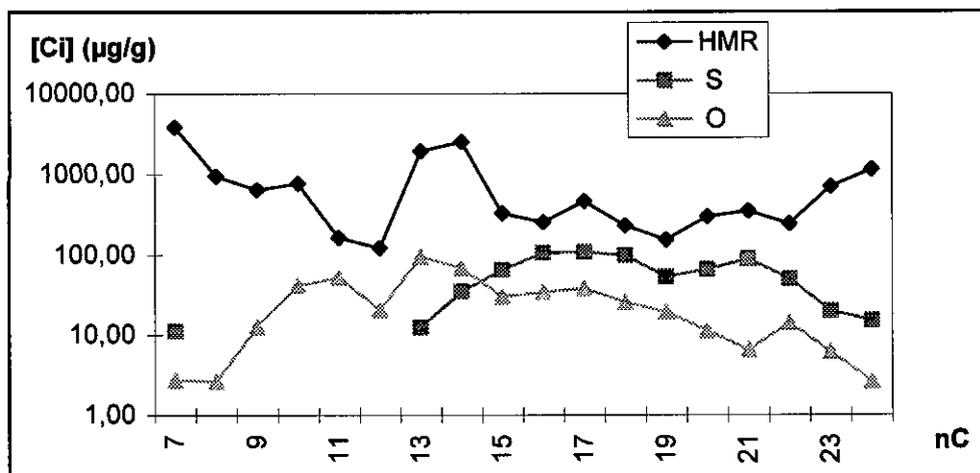


Figure IV-31 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surfactant pour EP à t = 15 j.

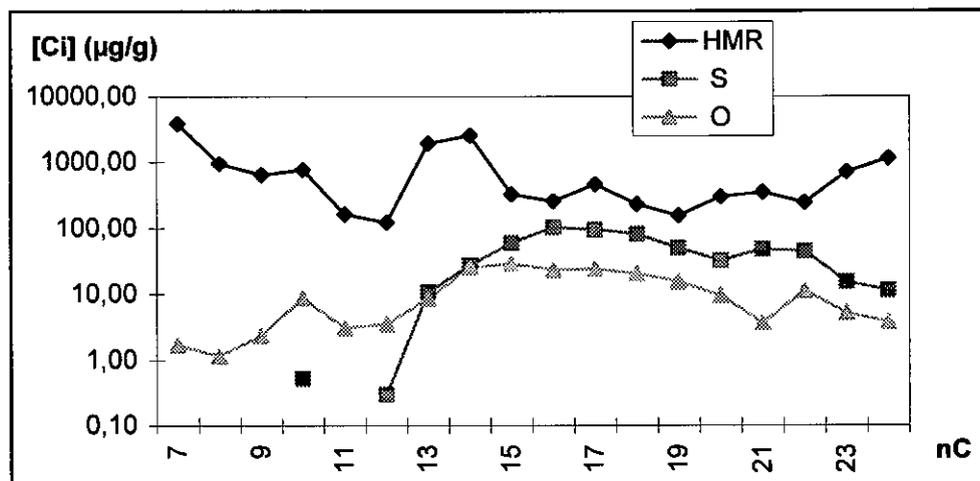


Figure IV-32 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surfactant pour EP à t = 30 j.

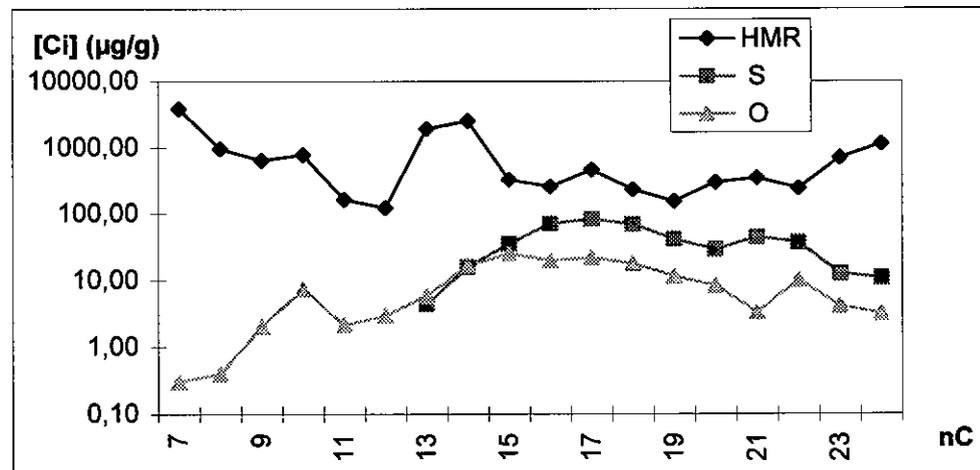


Figure IV-33 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surfactant pour EP à t = 45 j.

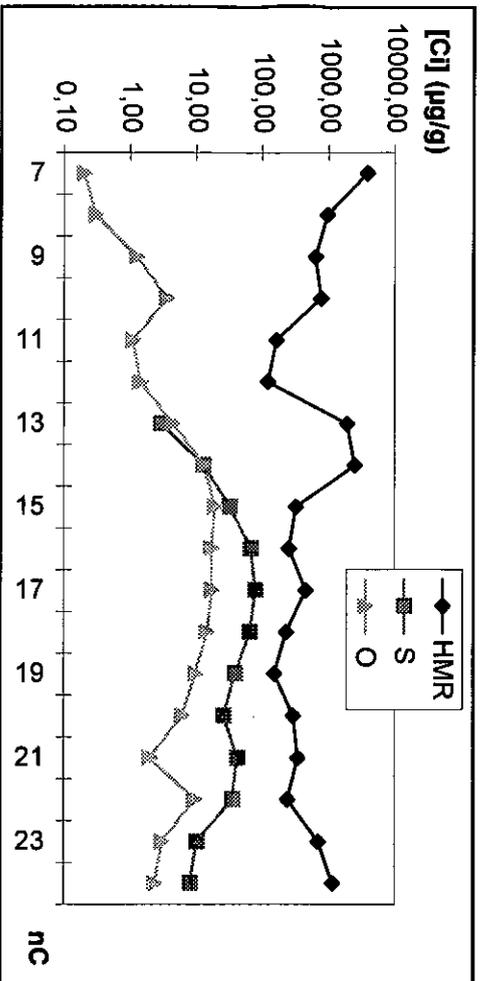


Figure IV-34 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surrageant pour EP à t = 60 j.

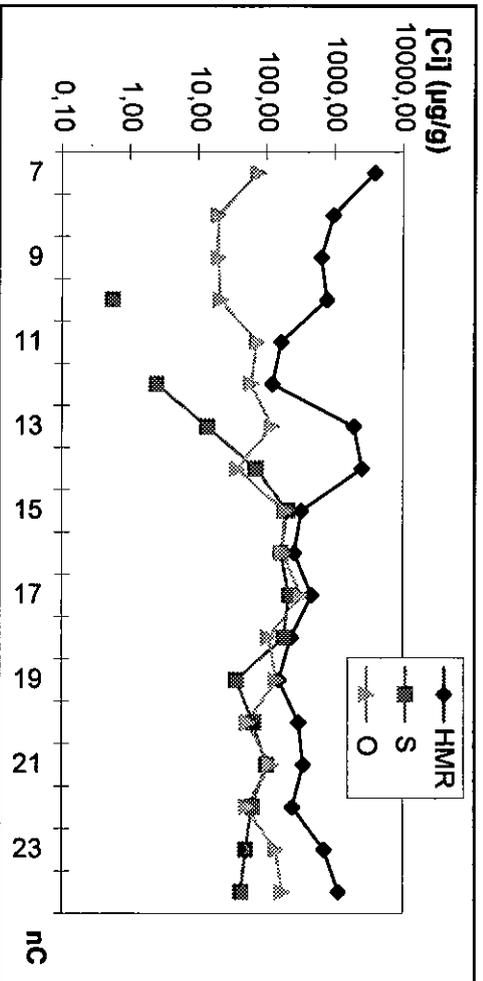


Figure IV-35 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surrageant pour ED à t = 3 j.

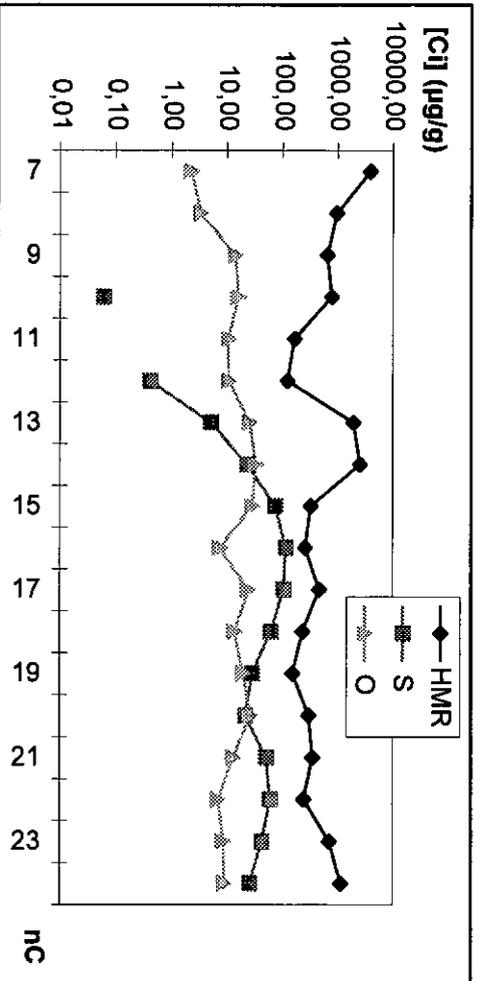


Figure IV-36 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surrageant pour ED à t = 15 j.

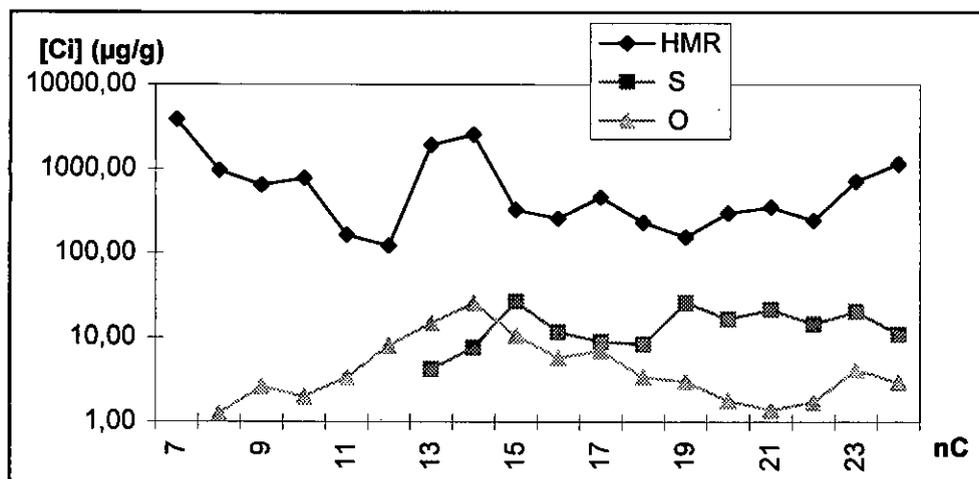


Figure IV-37 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surnageant pour ED à t = 30 j.

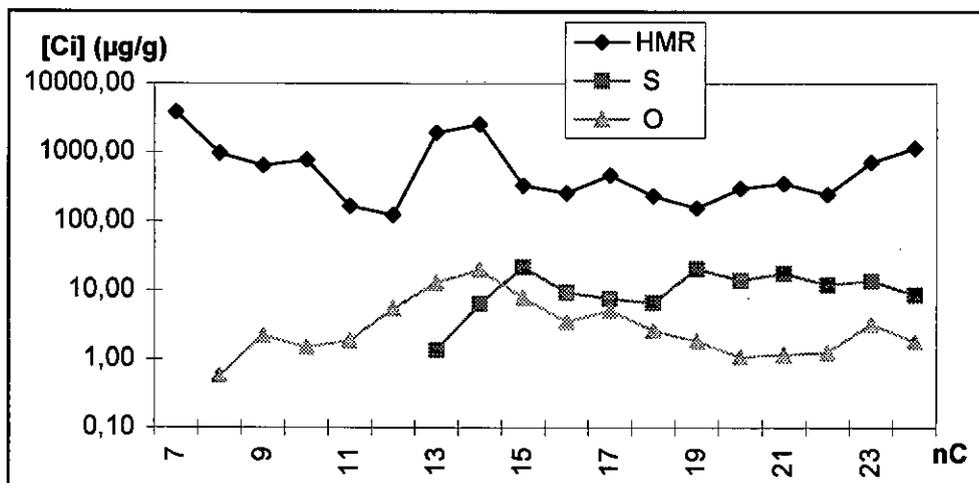


Figure IV-38 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surnageant pour ED à t = 45 j.

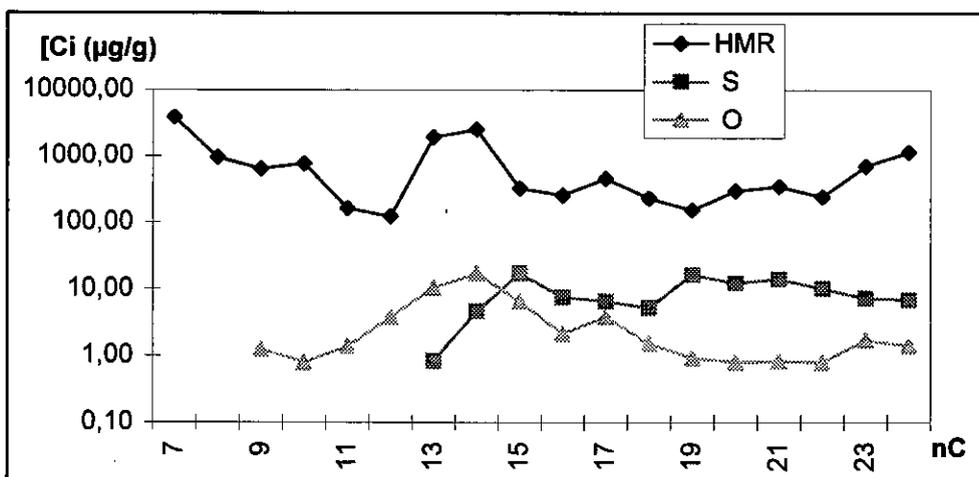


Figure IV-39 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole surnageant pour ED à t = 60 j.

De la même façon si on considère le taux global de réduction des hydrocarbures (en %) après deux mois d'exposition, on constate, qu'au delà du C13, le mode d'exposition ne joue pas un rôle très important (tableau IV-27).

Tableau IV-27 : Taux de diminution (%) des hydrocarbures du pétrole surnageant après 60 jours d'exposition selon le mode d'exposition

Nature de l'eau	EM		EP		ED	
Mode d'exposition	S	O	S	O	S	O
Hydrocarbure						
nC7	100.00	99.96	100.00	99.99	100.00	100.00
nC8	100.00	99.79	100.00	99.96	100.00	100.00
nC9	100.00	99.14	100.00	99.77	100.00	99.47
nC10	100.00	99.18	100.00	99.45	100.00	99.72
nC11	100.00	96.56	100.00	99.19	100.00	97.70
nC12	100.00	93.79	100.00	98.60	100.00	91.58
nC13	99.62	98.74	99.95	99.72	99.94	98.52
nC14	99.53	98.93	99.82	99.38	99.75	98.13
nC15	98.53	94.90	96.40	92.93	92.73	94.54
nC16	93.00	98.58	90.50	92.04	95.92	97.71
nC17	95.91	96.81	93.85	95.50	98.04	97.73
nC18	92.20	93.27	89.73	92.35	96.88	98.21
nC19	80.26	94.53	90.96	92.46	85.19	98.37
nC20	95.73	97.73	96.86	97.55	94.28	99.27
nC21	97.19	98.34	95.69	99.32	94.40	99.35
nC22	96.73	100.00	94.83	95.37	94.20	99.11
nC23	98.96	100.00	99.49	99.49	98.57	99.34
nC24	99.63	100.00	99.75	99.76	99.16	99.66

On remarque par ailleurs que dans les deux modes d'exposition, la répartition des n-alcanes non volatiles ne diffèrent que légèrement : c'est généralement entre le nC14 et nC19 qu'on rencontre les composés majoritaires du pétrole surnageant (tableau IV-13 et IV-14).

L'ensemble de ces résultats montrent ainsi que l'exposition au soleil et au vent n'affecte que les composés légers qui disparaissent rapidement par évaporation. Il y a lieu de signaler que les écarts de température mesurés à l'abri et à l'air libre n'étaient pas suffisamment importants pour qu'une plus nette influence des facteurs météorologiques sur l'évolution des composés les moins volatiles soit mise en évidence.

On rappelle par ailleurs qu'en plus des paramètres comme la vitesse du vent, la température de l'eau, il y a l'épaisseur du film qui influe sur la vitesse de l'évaporation (Blokker dans Leech [34]).

IV .4 .5 .5 Influence du type d'eau utilisée sur la composition chimique du pétrole surnageant

La comparaison entre l'évolution des teneurs en hydrocarbures du pétrole surnageant en fonction du temps et selon le type d'eau utilisée, eau marine, eau potable et eau distillée, est présenté en figures IV-40 à IV-49.

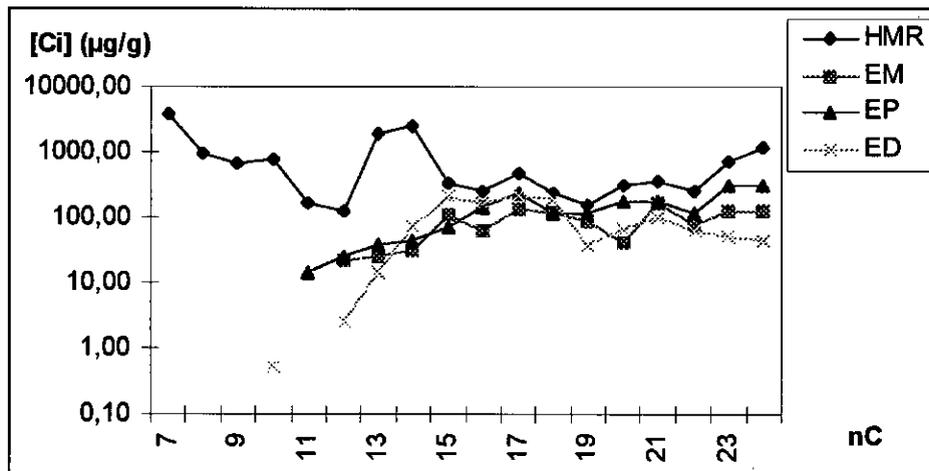


Figure IV-40 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 3 j et S.

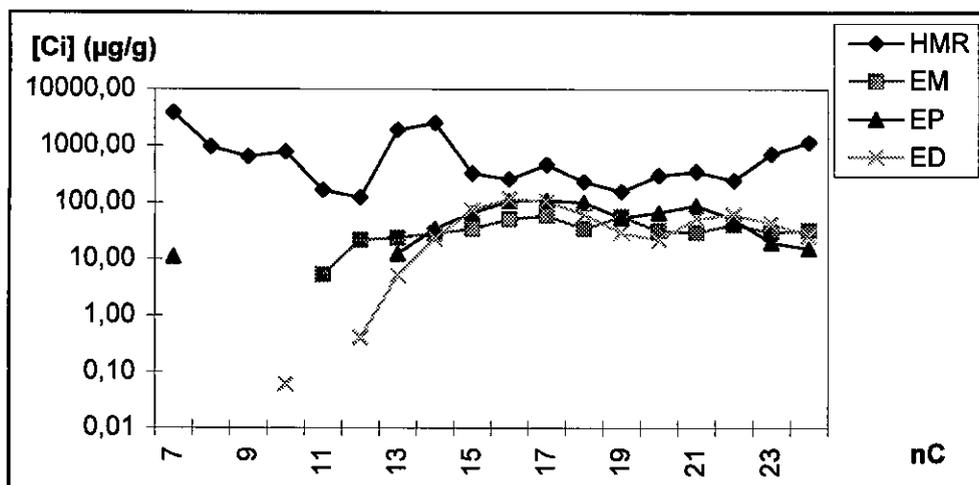


Figure IV-41 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 15 j et S.

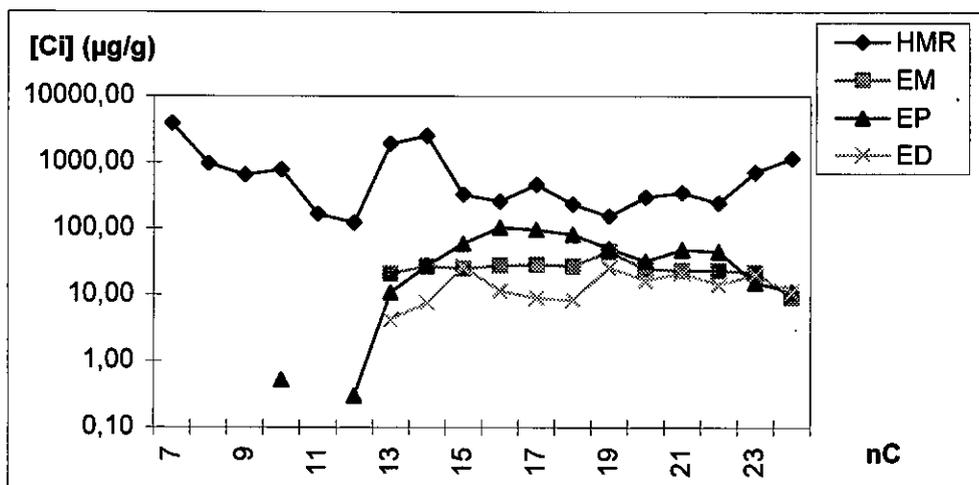


Figure IV-42 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 30 j et S.

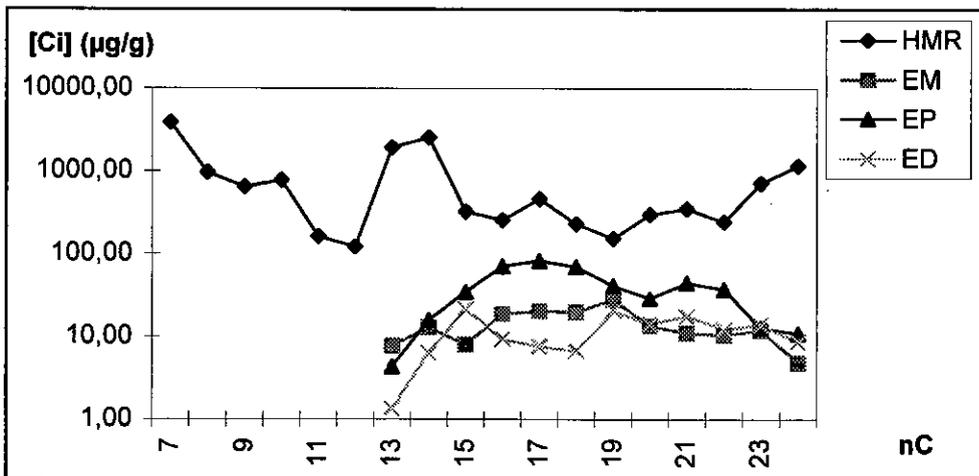


Figure IV-43 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 45 j et S.

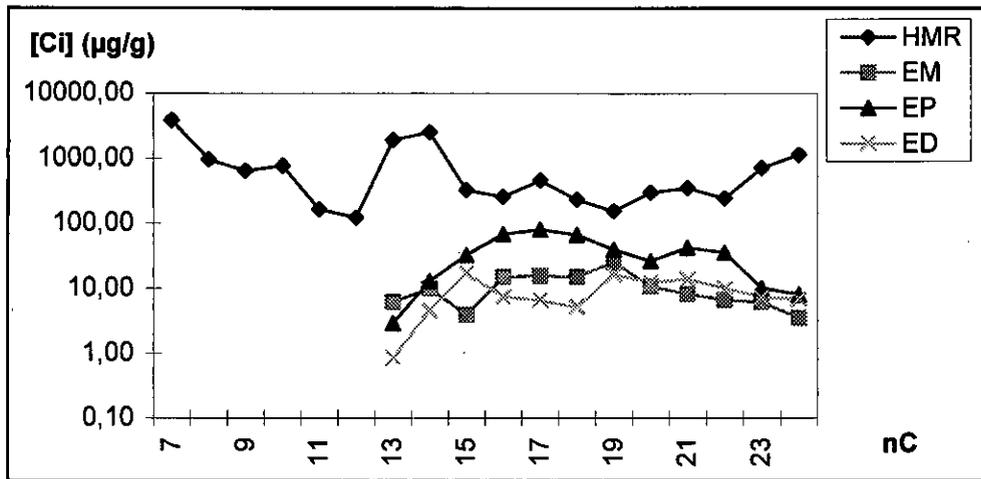


Figure IV-44 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 60 j et S.

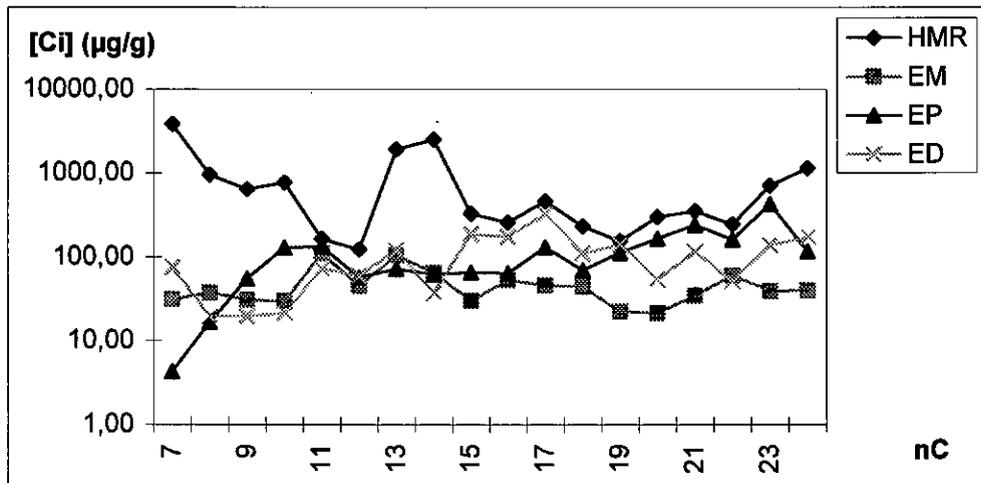


Figure IV-45 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 3 j et O.

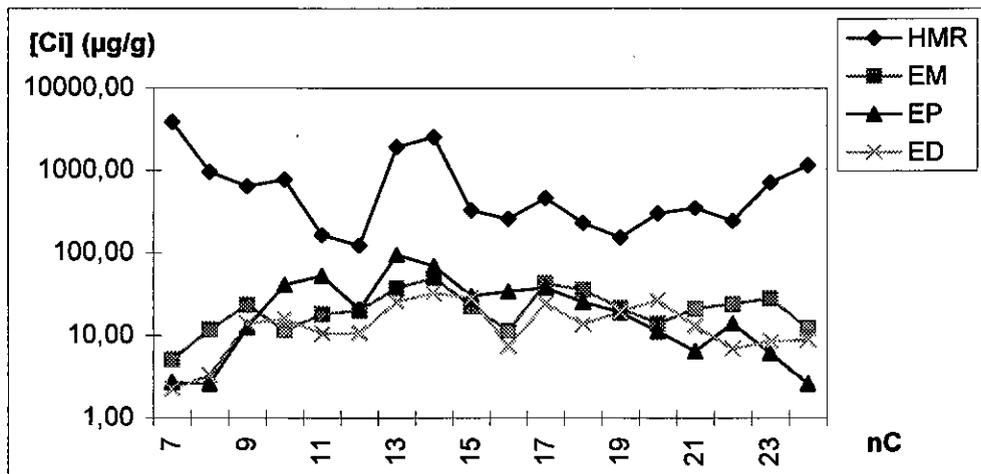


Figure IV-46 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 15 j et O.

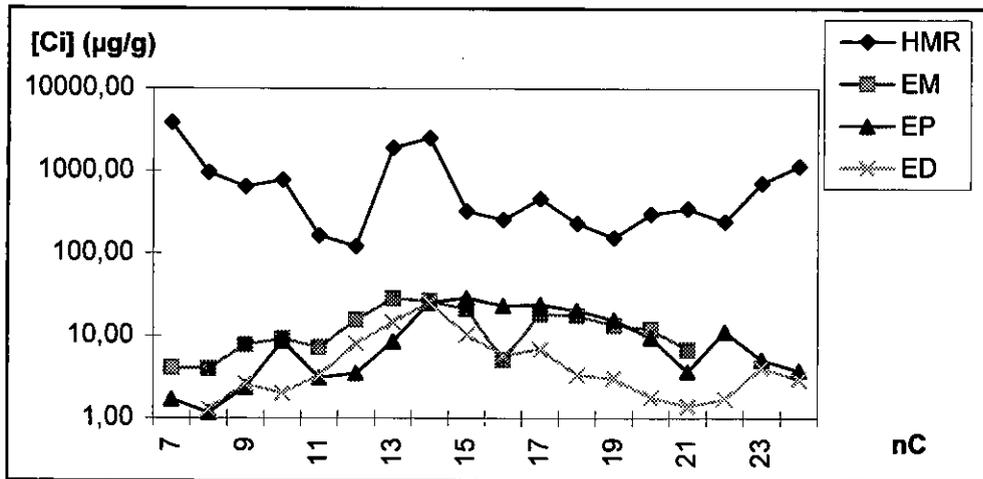


Figure IV-47 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 30 j et O.

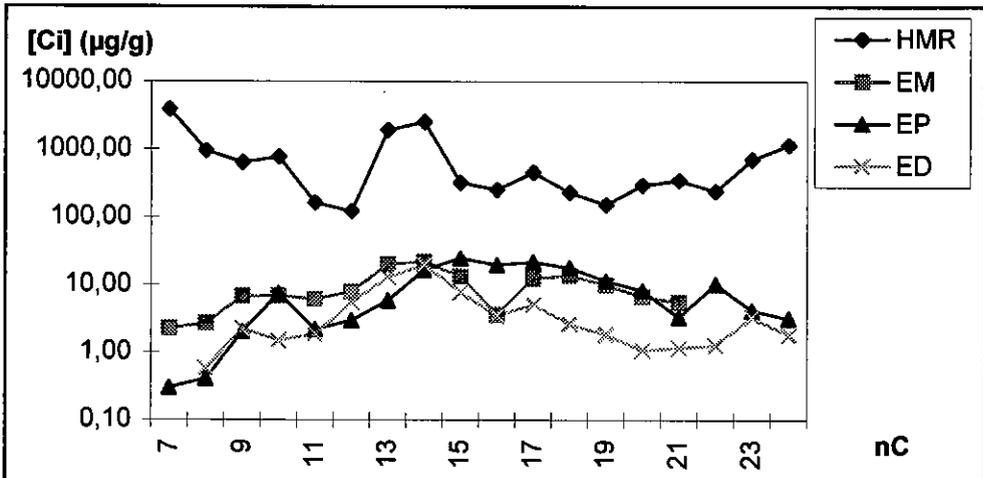


Figure IV-48 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 45 j et O.

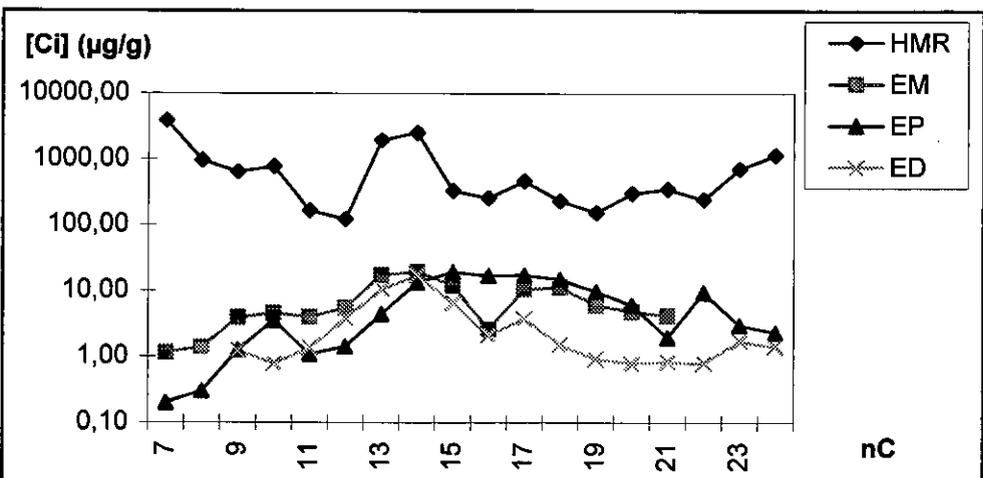


Figure IV-49 : Evolution de la concentration du pétrole surnageant à t = 60 j et O.

L'étude de ces courbes montre qu'à priori il ne se dégage aucune tendance nette quant à une éventuelle influence de la nature de l'eau sur la teneur des hydrocarbures du pétrole surnageant. C'est juste si on relève que dans l'eau potable les teneurs des hydrocarbures sont, au delà du premier mois d'exposition, légèrement plus élevées que celles des composés étalés sur l'eau distillée ou l'eau marine.

Ce résultat est conforme aux données du tableau IV-27 qui compare le comportement des trois types d'eau après une exposition de 60 jours.

Si l'évaporation n'est pas affectée par la nature de l'eau, il est très probable que celle-ci influera plus sur les phénomènes de dissolution, de transformation chimique et de dégradation biologique des hydrocarbures.

IV. 4.6 Paramètres chromatographiques caractérisant le vieillissement du pétrole surnageant

La pollution pétrolière des eaux évolue dans le temps par différentes transformations; ces dernières sont mises en valeur ou quantifiées par des paramètres chromatographiques cités auparavant dans des conditions climatiques connues.

IV. 4.6.1 Evaporation et dissolution

L'effet classique de disparition dans l'atmosphère des constituants légers a été au cours du premier mois le processus le plus important. Une indication des pertes par évaporation est soulignée dans les tableaux IV-13 et IV-14 par les deux colonnes représentant le premier n-alcane présent et le plus abondant 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 carbone plus élevé.

Le phénomène d'évaporation observé dans le cas des échantillons de pétrole surnageant exposés aux conditions naturelles est de même ampleur que dans le cas de l'Amoco Cadiz. Ce fuel constitué de 40 % d'hydrocarbures légers répandu sur le littoral a abouti à un phénomène d'évaporation qui a été aussi intense et rapide [4,30].

En plus des paramètres examinés ci-dessus, l'évaporation et la dissolution peuvent être aussi évaluées par les paramètres chromatographiques donnés par les rapports $\leq nC_{14}/T_n + T_{iso}$ et $\leq nC_{17}/T_n + T_{iso}$. Ces rapports donnent une image concernant l'évolution de la fraction légère (poids moléculaire faible).

Rapport $\leq nC_{14}/T_n + T_{iso}$:

A partir des valeurs des rapports $\leq nC_{14}/T_n + T_{iso}$ calculés pour les différentes expériences, on constate que par rapport au pétrole brut HMR qui possède un rapport de

0,66 , les échantillons exposés au soleil accusent un rapport très faible variant selon l'eau étudiée entre 0,004 et 0,14. Cette forte diminution du rapport illustre clairement la disparition de la fraction légère du pétrole. Dans le cas des expériences menées à l'abri la diminution du rapport $\leq nC_{14}/Tn + Tiso$ est moins accentuée, dénotant par là que l'évaporation et la dissolution sont moins importantes. Les valeurs de ce rapport sont illustrées en figure IV-50.

Rapport $\leq nC_{17}/Tn + Tiso$:

Les valeurs de ce rapport pour les différentes expériences sont illustrées en figure IV-51.

Il en résulte que par rapport au pétrole brut HMR ayant un rapport de 0,73 les échantillons exposés au soleil présentent, comme pour le rapport $nC_{14}/Tn + Tiso$, des valeurs faibles (valeurs oscillant entre 0,25 et 0,47).

Pour le surnageant mis à l'abri, la réduction du rapport est moins accentuée.

Ces résultats sur l'influence de l'évaporation sont conformes aux données tirées par Helman et Muller [66] à partir d'une étude portant sur la pollution des eaux par les composés pétroliers et selon laquelle les alcanes au-dessous du nC_{17} sont fortement affectés par le vieillissement dû aux opérations d'évaporation et de dissolution.

IV. 4 .6 .2 Biodégradation

Les principaux paramètres indiquant le degré de biodégradation sont :

Rapport $\leq nC_{17}/Tn$:

Le pétrole brut de référence a une valeur de 0,79. Les échantillons du pétrole surnageant présentent des valeurs moindres (tableau IV-28) allant de 0,30 à 0,76 et ce à l'exception de quelques échantillons placés à l'ombre. Ainsi en plus de l'évaporation, les alcanes normaux sous nC_{17} sont affectés par la dissolution naturelle et la biodégradation.

Rapport $Tn/Tiso$:

Comme les n-alcanes sont généralement plus biodégradables que les isoprénoïdes, ce rapport peut être utilisé dans l'estimation du degré de dégradation biologique du pétrole étalé.

Les données de ce rapport présentées au tableau IV-29 montrent qu'en général les échantillons ont des valeurs inférieures à celle du HMR qui est de 11,01.

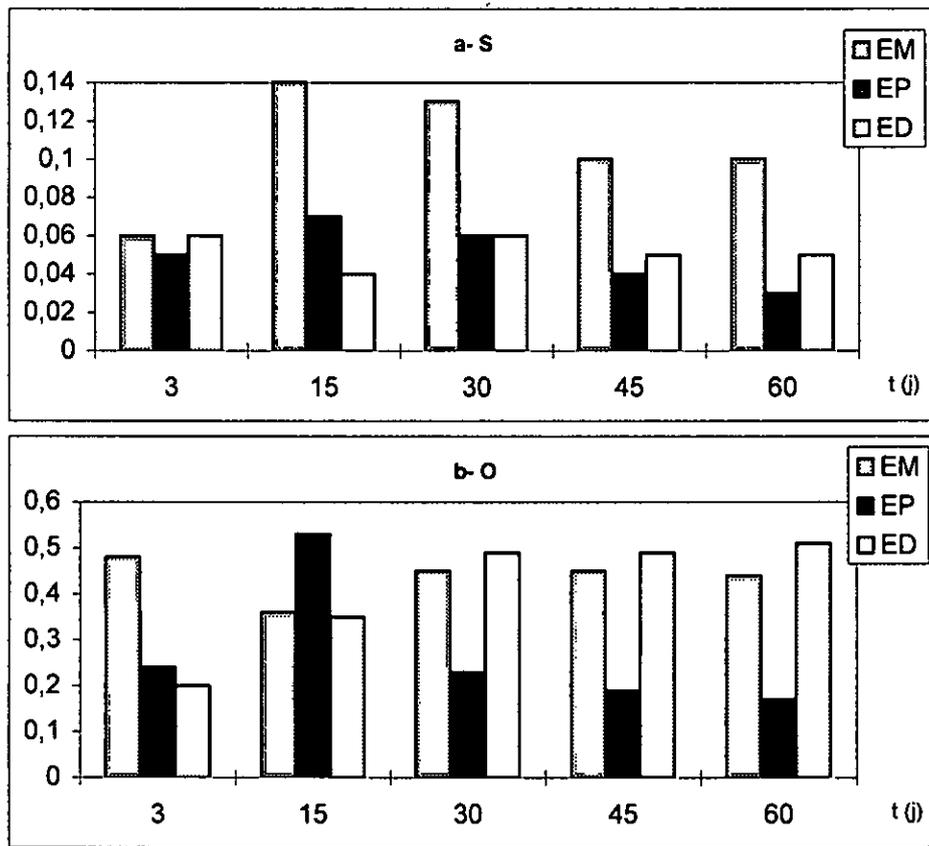


Figure IV-50 : Rapport $\leq C_{14}/T_n + T_{iso}$ du pétrole surnageant : a- S ; b- O ,

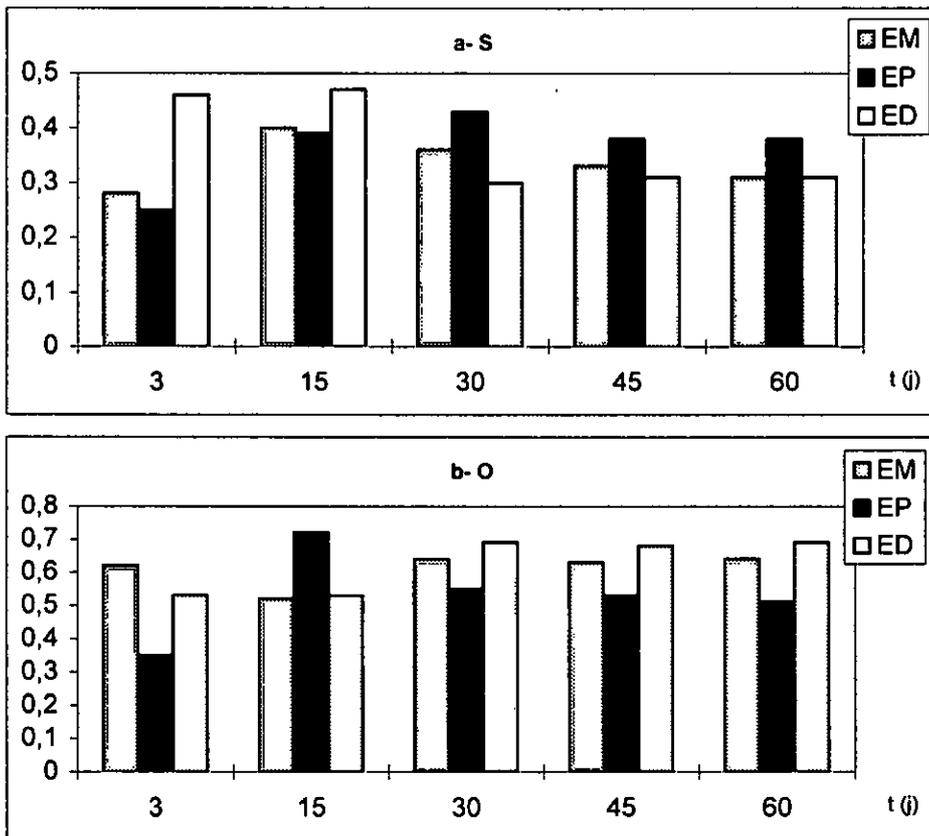


Figure IV-51: Rapport $\leq C_{17}/T_n + T_{iso}$ du pétrole surnageant : a- S ; b- O ,

Tableau IV-28 : Valeurs du rapport \leq C17/Tn du pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Rapport \leq C17/Tn					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
3	0.33	0.69	0.30	0.38	0.55	0.59
15	0.47	0.62	0.46	0.82	0.53	0.64
30	0.43	0.75	0.51	0.65	0.33	0.82
45	0.41	0.74	0.46	0.64	0.33	0.82
60	0.40	0.76	0.46	0.63	0.34	0.86

Les valeurs les plus basses caractérisent les échantillons exposés au soleil. Les valeurs les plus élevées (faible biodégradation) sont observées dans le cas de l'eau distillée et des échantillons placés à l'abri.

L'absence de vieillissement dans ces échantillons est aussi indiqué par leur faible taux en asphalte qui s'élève de 2,9 et 3,38 %.

Tableau IV-29 : Valeurs du rapport Tn/Tisoprénoïdes du pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Rapport Tn/Tiso					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
3	5.43	8.81	5.80	14.80	4.90	9.55
15	5.80	5.40	5.24	6.81	8.76	4.91
30	5.33	6.22	5.37	5.35	9.09	5.58
45	4.36	5.77	4.64	4.83	11.90	4.71
60	3.62	5.34	4.65	4.52	11.20	4.21

Rapports nC17/Pr et nC18/Ph :

Les valeurs de ces deux rapports calculés après 30, 45 et 60 jours sont résumés aux tableaux IV-30 et IV-31.

On constate à partir de ces tableaux que seuls les échantillons étalés sur l'eau de mer et l'eau potable ont, après plus de 30 jours d'exposition, un rapport de nC17/Pr qui

est inférieur à celui du brut HMR (rapport = 1,43). Pour ces milieux, il existe donc une biodégradabilité calculable.

Par contre dans le cas du pétrole étalé sur l'eau distillée le rapport nC17/Pr est à tout instant supérieur à celui du brut indiquant par là une absence de biodégradabilité par manque d'éléments nutritifs.

L'étude du rapport nC18/Ph n'est pas très concluante. Les valeurs de ce rapport sont très variables à celle du pétrole brut (rapport = 1,50). Leur exploitation ne permet pas de tirer une tendance nette quant au taux de dégradation du nC18. Il n'est pas à exclure que nos résultats soient entachés d'erreurs de manipulations et de contaminations accidentelles.

Tableau IV-30 : Rapports nC17/Pr du pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Rapport nC17/Pr					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
30	1.17	1.19	1.43	1.30	1.67	3.93
45	1.19	1.26	1.35	1.25	1.91	4.26
60	1.01	1.27	1.35	1.20	1.86	3.84

Tableau IV-31 : Rapports nC18/Ph du pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Rapport nC18/Ph					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
30	1.20	-	-	1.97	0.89	-
45	1.25	-	-	-	1.56	-
60	1.07	-	-	1.93	1.77	1.62

Bio(%) :

L'estimation de la biodégradation des alcanes à l'aide du paramètre nC17/Pr à partir de l'équation $Bio(\%) = [(nC17/Pr)_0 - (nC17/Pr)_t] * 100 / (nC17/Pr)_0$ donne les taux présentés en tableau IV-32.

Il en résulte que :

- Après la disparition des composés volatils, la fraction moins légère du pétrole surnageant subit une dégradation ultérieure. Pour les échantillons d'eau de mer exposés aux conditions naturelles, on note un taux de biodégradation d'environ 19 % après 30

jours et 30 % après 60 jours d'exposition indiquant par là que le processus de biodégradation est assez important.

- Pour les échantillons de l'eau de mer placés à l'abri, le processus d'altération des hydrocarbures par dégradation microbienne est moins important (11 % après 60 jours).

- Dans le cas de l'eau potable, la biodégradation n'est plus lente.

- Contrairement à ces tendances, les échantillons d'eau distillée ne montrent aucun signe de biodégradation. Cette situation peut être expliquée par le manque d'approvisionnement en sels nutritifs dans ce milieu aqueux. Par ailleurs et à l'inverse de ce qui a été observé pour l'eau marine, on constate que dans les échantillons d'eau potable mis à l'abri, l'oxydation du pétrole s'effectue à une vitesse plus élevée qu'à l'air libre.

Globalement les résultats observés dans cette étude sont comparables aux conclusions tirées de l'étude effectuée sur le pétrole Tanio.

Dans cette étude le processus de dégradation des n-alcanes dans un milieu naturel qui se caractérise par la disponibilité en sels nutritifs, en oxygène dissous et présence de plusieurs souches microbiennes accuse un retard d'un mois dû à l'acclimatation. Les taux de biodégradation observés sont de 10 % (6 jours), 25 % (12 jours), 37 % (19 jours) et 53 % (67 jours) [4,30].

Tableau IV-32 : Le degré de biodégradation du pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Bio (%)					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
30	18.70	16.70	0.04	9.40	-	-
45	16.70	12.40	5.77	12.80	-	-
60	29.50	11.10	5.57	16.40	-	-

IV. 4 .6 .3 Vieillessement

Après les processus d'altération immédiats, le pétrole surnageant subit un phénomène de vieillissement. On observe pendant cette période peu de modifications dans la répartition des extraits en familles d'hydrocarbures saturés, aromatiques.

Le vieillissement est visible à partir de l'observation de la modification des chromatogrammes par l'apparition de mélange complexe non résolu (UCM).

La fraction pétrolière avec des points d'ébullition ascendants au nC13 sera rapidement dissoute, évaporée, dispersée ou dégradée. Ainsi, le vieillissement affecte les

n-paraffines, spécialement dans la gamme basse \leq n-C15. Le vieillissement est dû aussi au phénomène de biodégradation [105] car les chromatogrammes sont modifiés et le mélange complexe non-résolu (UCM) montre une large bosse dans la plupart des chromatogrammes (annexe 2).

Le calcul du rapport nC14 - C17- C18/trois isoprénoïdes apporte aussi une indication sur le vieillissement.

Rapport nC14 - C17- C18/Trois isoprénoïdes :

Le tableau IV-33 qui résume les valeurs du rapport considéré montre que pratiquement tous les échantillons accusent des valeurs inférieures à celle du brut ayant une valeur de 2,35. Selon le cas les degrés de vieillissement sont variables, mais on note que c'est surtout au sein des échantillons placés à l'ombre et les échantillons étalés sur l'eau distillée que le vieillissement est moindre (rapport relativement proche de celui du brut).

Il est par ailleurs intéressant d'observer l'effet du vieillissement sur la distribution des n-alcanes dans le pétrole surnageant par rapport à celle du brut. A partir de la figure IV-52 où nous illustrons une comparaison de la distribution en fraction massique des n-alcanes dans le pétrole surnageant et dans le brut HMR, on constate des changements importants liés aux divers aspects du vieillissement. On relève aussi bien à l'air libre qu'à l'abri un fort enrichissement dans le surnageant des n-alcanes nC15 à nC23. Ainsi, si dans le pétrole brut les composés majoritaires sont le nC7, le nC8, le nC13 et le nC14, ce n'est plus le cas dans le surnageant où un certain décalage vers les aliphatiques de poids moléculaire plus élevé est observé.

Tableau IV-33 : Evolution des paramètres chromatographiques nC14-C17-C18/trois isoprénoïdes du pétrole surnageant.

Durée d'exposition (j)	Rapport nC14-C17-C18/Trois isoprénoïdes					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
3	1.35	1.61	1.21	1.86	1.89	2.38
15	1.48	1.69	1.74	1.86	2.70	1.27
30	1.46	1.97	1.89	1.87	1.28	2.02
45	1.38	1.98	1.72	1.67	1.75	1.76
60	1.17	2.02	1.75	1.62	1.67	1.73

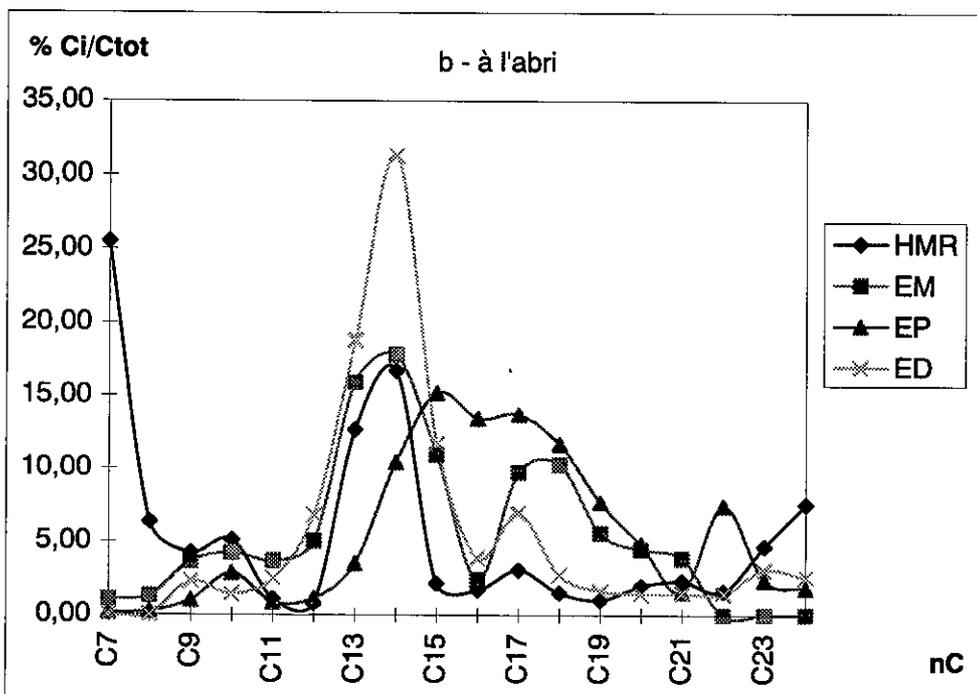
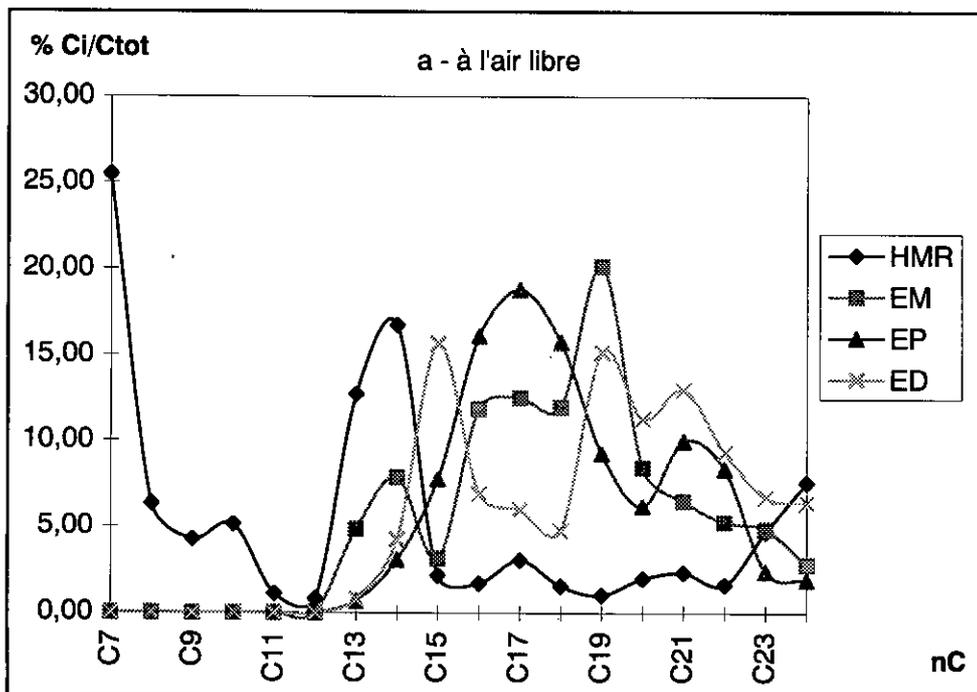


Figure IV-52 : Comparaison des fractions massiques des n-alcane dans le pétrole surnageant et dans le brut HMR.

IV. 5 Le pétrole dissous

Lors du déversement d'un pétrole brut en surface de l'eau, une partie non négligeable subit une dissolution. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude portant sur la caractérisation et l'évolution dans le temps de cette fraction dissoute.

IV. 5.1 Analyse par spectrométrie FT-IR

L'analyse par spectrométrie infra-rouge a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'identification des polluants pétroliers et la mise en évidence des acides carboxyliques formés par vieillissement.

C'est ainsi que dans cette étude le pétrole brut et plusieurs échantillons de pétrole dissous ont été analysés par FT-IR dans l'intervalle de fréquence 200- 4000 cm^{-1} .

A titre d'exemple nous présentons en figures IV-53 à IV-55 les spectres IR du brut et ceux des échantillons 39A (au soleil après 3 jours) et 17A (à l'ombre après 30 jours d'exposition).

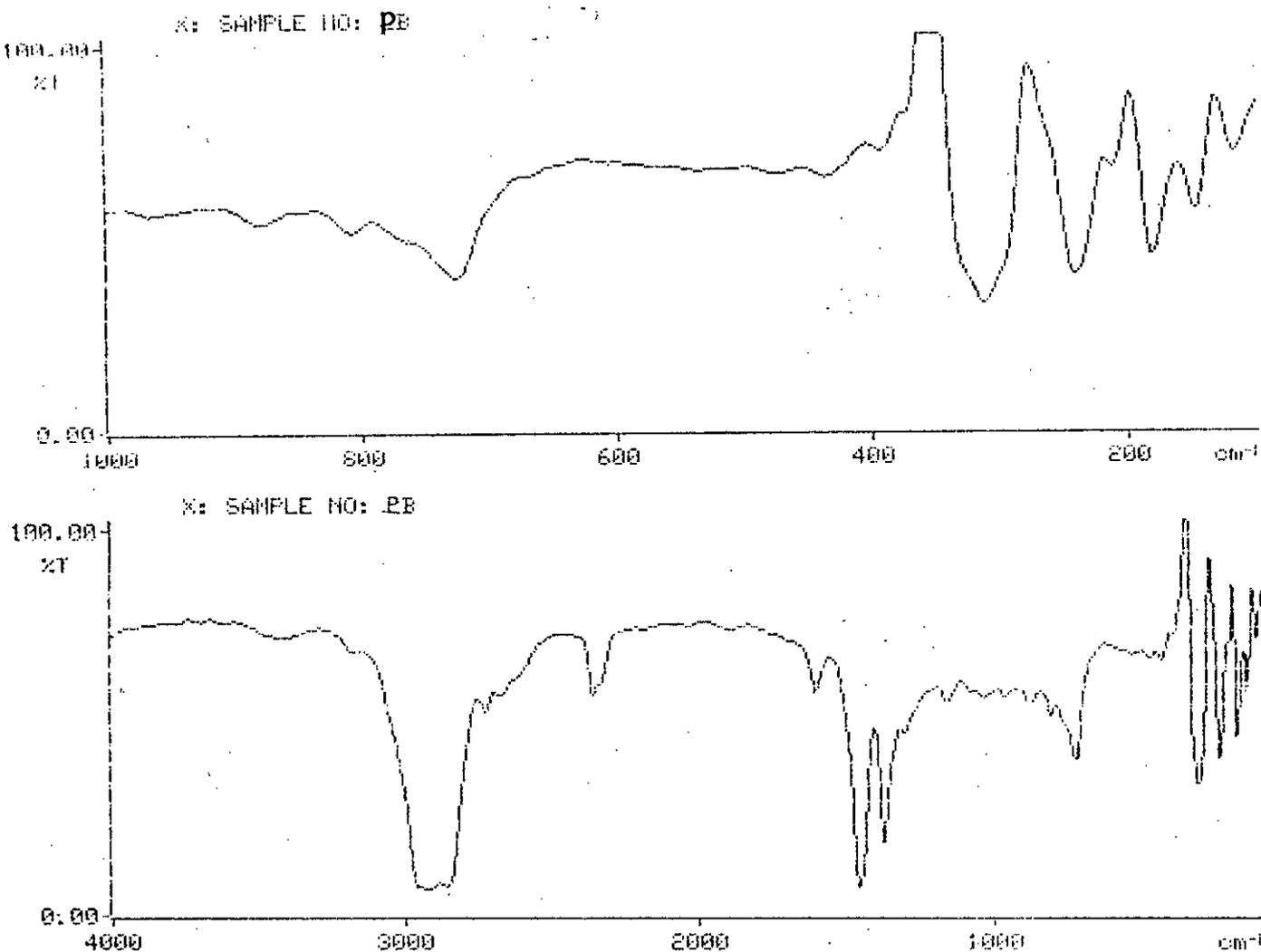


Figure IV-53 : Spectre IR du brut HMR.

Le spectre IR du brut est caractéristique d'un mélange d'hydrocarbures. On relève principalement les vibrations suivantes :

Vers 725 et 810 cm^{-1} : Vibration de déformation $\delta(\text{CH}_2)$.

Vers 1370 et 1460 cm^{-1} : Vibration de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CH}_3)$.

Vers 2950 cm^{-1} : Vibration de valence $\delta(\text{C-H})$.

La bande à 2356 cm^{-1} est attribuable au solvant CCl_4 .

Les spectres IR des extraits de pétrole dissous présentent pratiquement les mêmes absorbances que celles observées dans le pétrole brut. On n'observe pas la bande caractéristique des acides carboxyliques qui est la vibration de valence $\delta(\text{C=O})$ vers 1700 cm^{-1} .

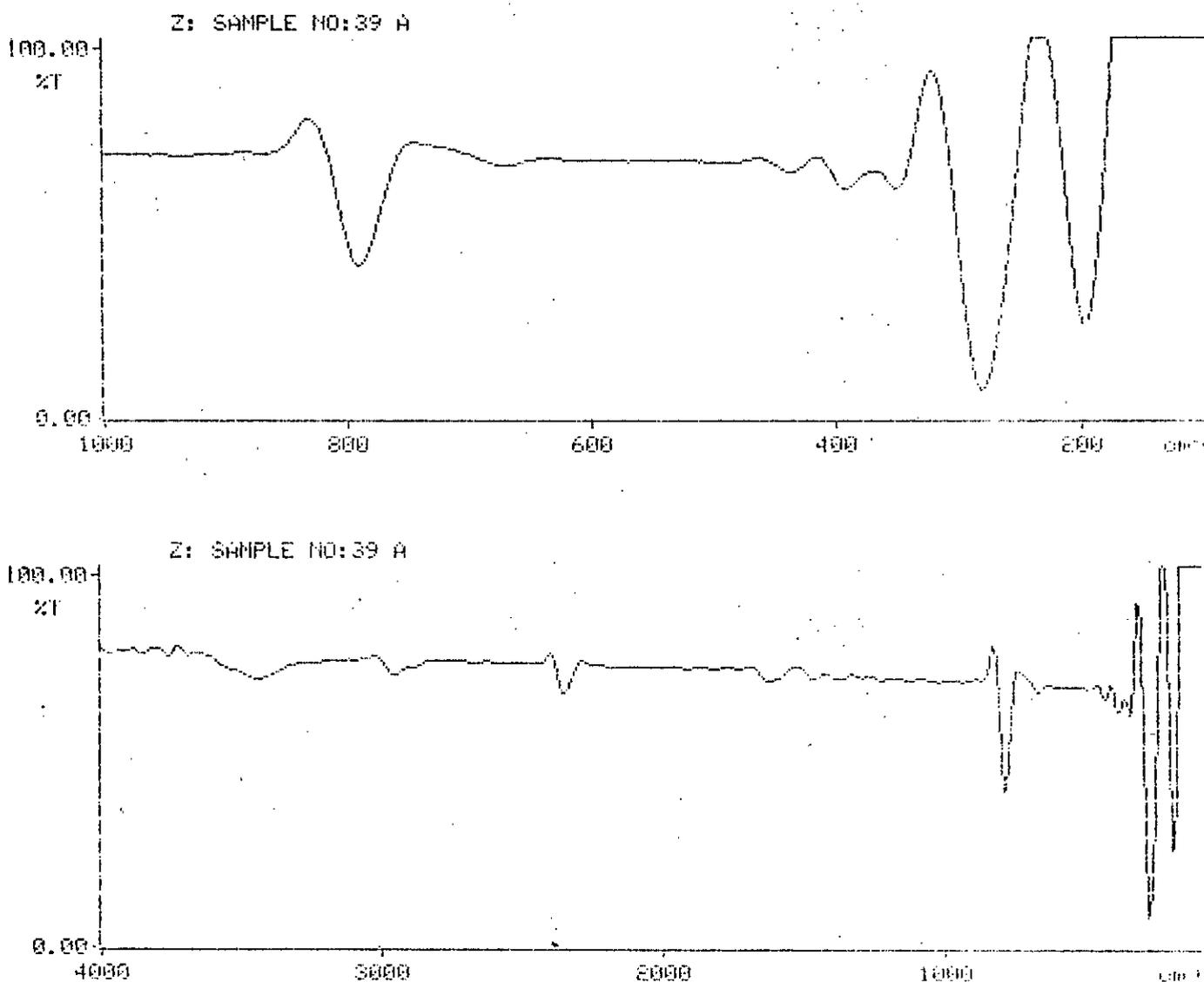


Figure IV-54 : Spectre IR de l'extrait du pétrole dissous 39A.

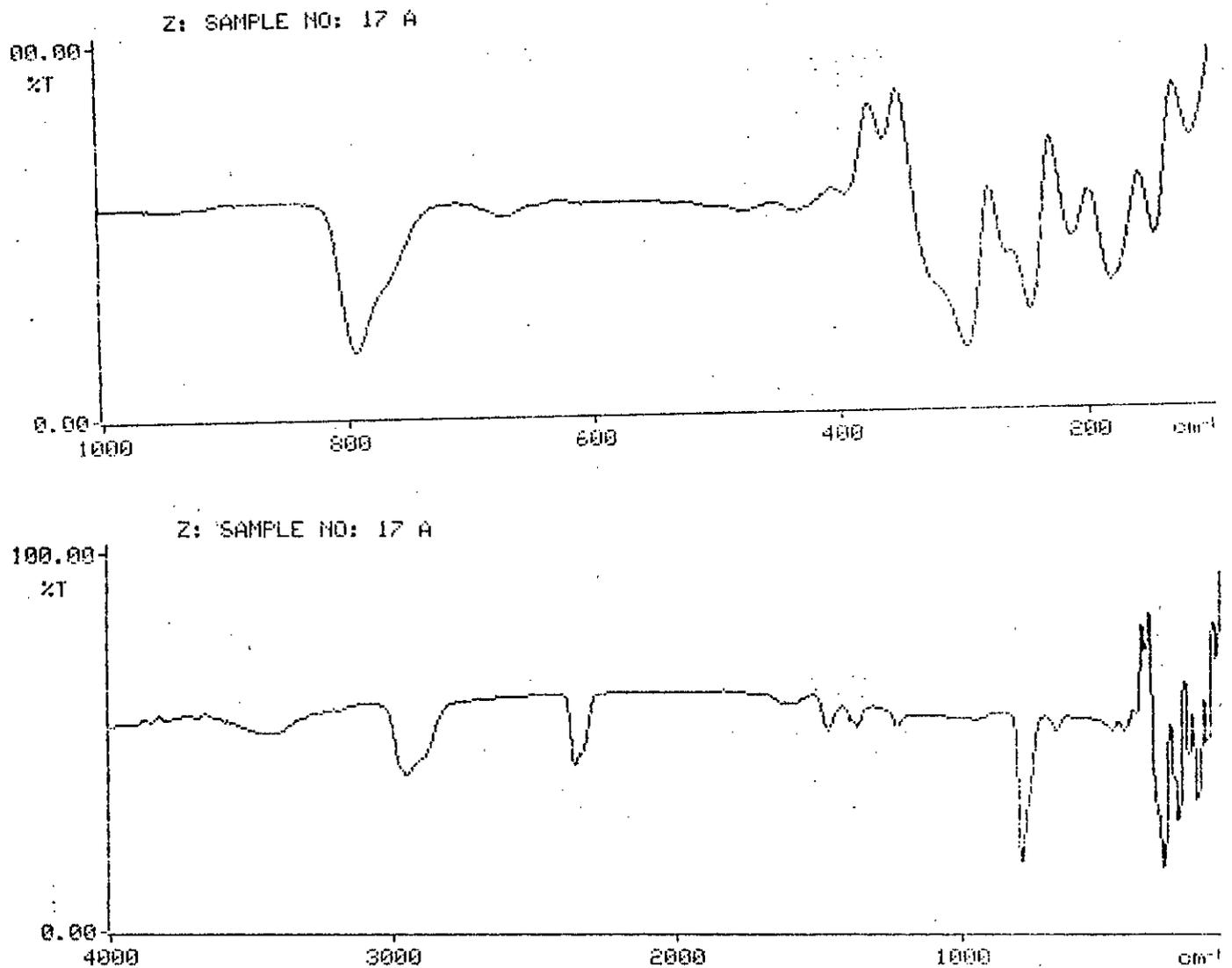


Figure IV-55 : Spectre IR de l'extrait du pétrole dissous 17A.

IV. 5 .2 Analyse chromatographique

IV. 5 .2 .1 Origine des hydrocarbures

L'origine des hydrocarbures peut être déterminée par l'étude des paramètres chromatographiques tels que : rapport Pr/Ph, CPI, etc....

Rapport Pr/Ph :

Comme pour le surnageant et à l'exception de quelques échantillons, les extraits de pétrole dissous se caractérisent par un rapport Pr/Ph proche de l'unité et inférieur à celui du brut qui accuse un rapport égal à 2,09 (Tableau IV-34).

Ce résultat confirme ainsi l'origine pétrogénique de la contamination soluble.

Tableau IV-34 : Rapport pristane/phytane (Pr/Ph) dans le pétrole dissous.

Durée d'exposition (j)	Rapport Pr/Ph					
	EM , S	EM , O	EP , S	EP , O	ED , S	ED , O
3	1.24	1.01	0.88	0.89	1.19	1.84
15	0.43	1.51	0.81	2.54	1.44	0.35
30	2.40	1.94	0.91	1.39	1.27	1.43
45	1.79	2.62	1.18	1.30	1.13	1.42
60	1.72	2.39	1.23	1.41	1.10	1.39

CPI:

Les résultats de l'étude du CPI dans les trois gammes (tableau IV-35) montrent que globalement on est en présence d'une contamination par des dérivés pétroliers qui se manifeste dans tous nos échantillons par un CPI inférieur à 2. Une telle valeur de CPI est en effet caractéristique d'un rejet pétrolier [14,111].

Dans le cas de trois échantillons le CPI (C20 - C24) n'a pas pu être calculé, car dans ces extraits les n-alcanes >C18 sont absents.

Tableau IV-35 : Paramètres chromatographiques distinguant entre origines pétrolières et biogéniques à partir du CPI des extraits du pétrole dissous.

Nature de l'exposition		S					O				
		3	15	30	45	60	3	15	30	45	60
Durée d'exposition (j)											
Nature de l'eau		EM					EM				
CPI	nC14-C24	0.36	1.31	1.08	1.13	1.12	0.96	0.65	0.68	0.71	0.72
	nC14-C20	0.88	1.87	1.39	1.34	1.27	0.96	1.07	0.97	1.00	0.98
	nC20-C24	0.15	0.86	0.76	0.83	0.84	0.90	0.53	0.56	0.56	0.57
Nature de l'eau		EP					EP				
CPI	nC14-C24	1.32	0.62	0.98	0.94	0.95	0.85	0.65	0.82	0.77	0.82
	nC14-C20	1.60	0.68	0.92	0.91	0.91	0.46	0.61	0.82	0.77	0.82
	nC20-C24	0.81	0.52	0.90	0.85	0.86	1.10	0.59	-	-	-
Nature de l'eau		ED					ED				
CPI	nC14-C24	1.25	0.57	0.58	0.60	0.63	0.50	0.55	0.70	0.71	0.72
	nC14-C20	0.70	0.77	0.74	0.76	0.77	0.55	0.70	0.78	0.82	0.82
	nC20-C24	1.49	0.37	0.41	0.44	0.48	0.43	0.42	0.64	0.64	0.65

IV. 5 .2 .2 Evolution temporelle de la fraction dissoute du pétrole brut

La figure IV-56 illustre l'évolution temporelle des teneurs en hydrocarbures totaux (n-alcanes, aromatiques et isoprénoïdes) détectés dans de pétrole dissous dans l'eau pour les diverses conditions expérimentales.

On constate qu'après 60 jours d'exposition la teneur de pétrole dissous varie selon le cas d'environ 300 à 900 $\mu\text{g/l}$.

La dissolution est assez rapide durant les premières semaines et se stabilise au delà d'un mois d'exposition. Elle est importante dans le cas de l'eau distillée exposée à l'air libre.

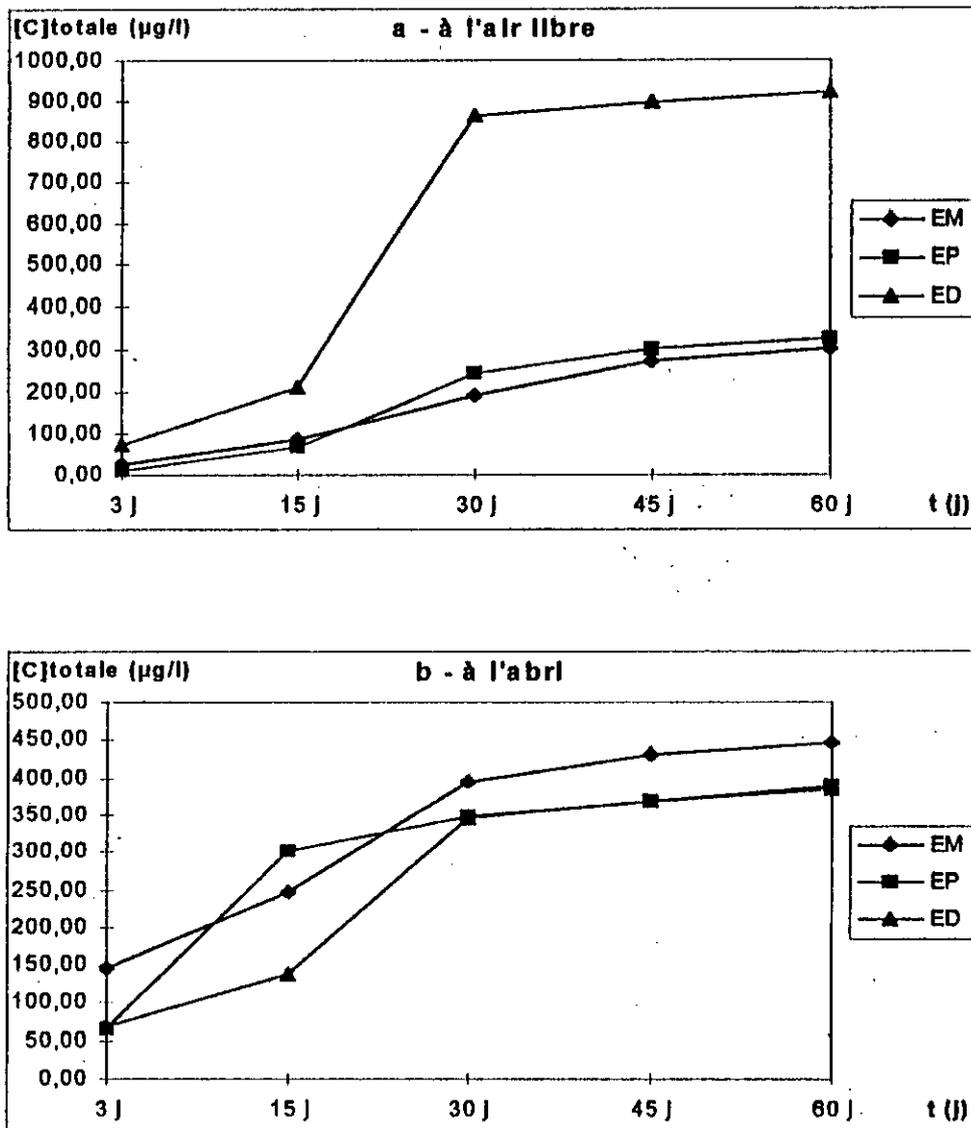


Figure IV-56 : Evolution des quantités de pétrole dissous dans l'eau ($\mu\text{g/l}$)
a - à l'air libre ; b - à l'abri,

IV. 5 .2 .3 Profils chromatographiques

Un ensemble de 30 extraits de pétrole dissous ont été analysés par CPG-Fid. Les chromatogrammes ainsi obtenus sont présentés en annexe 3.

Par comparaison avec le pétrole brut HMR, on remarque certains changements dans la distribution des différents composés du pétrole.

Hydrocarbures aliphatiques :

On note l'apparition des composés du nC13 jusqu'au nC24 dans tous les échantillons exposés à l'ensoleillement et au vent. Les composés inférieurs au nC13, n'apparaissent pas d'une manière régulière dans tous les échantillons (tableau IV-36) par ailleurs on note dans les expériences menées à l'abri, l'apparition des composés

Tableau IV-36 : Evolution des alcanes des échantillons du pétrole dissous dans le cas d'une pollution des eaux exposées au soleil et au vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	Alcane initial	Alcane final	Alcane majoritaire
EM	3	D37	nC7	C24	C7 , C24
	15	D19	nC12	C24	C19
	30	D13	nC11	C24	C22
	45	D7	nC11	C24	C22 , C19
	60	D1	nC11	C24	C22 , C19
EP	3	D38	nC7	C24	C7 , C19
	15	D20	nC10 , nC13	C24	C22
	30	D14	nC7 , nC11	C24	C21
	45	D8	nC11	C24	C15
	60	D2	nC11	C24	C21
ED	3	D39	nC10	C24	C21
	15	D21	nC10	C24	C22
	30	D15	nC8	C24	C24
	45	D9	nC8	C24	C24
	60	D3	nC8	C24	C24

du C13 au C24 dans tous les échantillons excepté trois échantillons d'eau potable où à partir du 30^{ème} jour, les composés supérieurs au nC18 sont absents. L'apparition des composés inférieurs au nC13 est variable d'un échantillon à un autre (tableau IV-37).

Tableau IV-37 : Evolution des alcanes des échantillons du pétrole dissous dans le cas d'une pollution des eaux placées à l'abri du soleil et du vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	Alcane initial	Alcane final	Alcane majoritaire
EM	3	D40	nC7 , nC13	C24	C7 , C23
	15	D22	nC11	C24	C24
	30	D16	nC7 , nC12	C24	C24
	45	D10	nC7 , nC12	C24	C24
	60	D4	nC7 , nC12	C24	C24
EP	3	D41	nC7	C24	C22
	15	D23	nC8	C24	C24
	30	D17	nC7	C18	C7 , C16
	45	D11	nC7	C18	C7 , C17
	60	D5	nC7	C18	C7 , C17
ED	3	D42	nC7	C24	C24
	15	D24	nC10	C24	C24
	30	D18	nC10	C24	C24
	45	D12	nC10	C24	C24
	60	D6	nC10	C24	C24

Hydrocarbures aromatiques :

Le naphthalène et l'ortho-xylène sont présents dans pratiquement tous les échantillons exposés à l'air libre.

Le toluène, l'éthylbenzène et l'ortho-xylène apparaissent le plus souvent durant les 3 premiers jours d'exposition (Tableau IV-38).

Globalement, on rencontre plus d'aromatiques dans le pétrole dissous que dans le surnageant.

Tableau IV-38 : Présence des aromatiques dans les échantillons du pétrole dissous extrait des eaux exposées au soleil et au vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	T	EB	OX	SBB	N
EM	3	D37	×	×	×	×	×
	15	D19					×
	30	D13			×		×
	45	D7			×		×
	60	D1			×		×
EP	3	D38	×	×	×	×	×
	15	D20					×
	30	D14	×	×	×		×
	45	D8	×	×	×		×
	60	D2	×	×	×		×
ED	3	D39			×	×	×
	15	D21					×
	30	D15			×	×	×
	45	D9			×	×	×
	60	D3			×	×	×

Dans les expériences menées à l'abri, les aromatiques présentent plus ou moins la même évolution que dans les extraits exposés à l'air libre (tableau IV-39).

Tableau IV-39 : Présence des aromatiques dans les échantillons du pétrole dissous extraits des eaux placées à l'abri du soleil et du vent.

	Durée d'exposition (j)	Echantillon	T	EB	OX	SBB	N
EM	3	D40					×
	15	D22					
	30	D16					×
	45	D10					×
	60	D4					×
EP	3	D41	×	×	×	×	×
	15	D23		×	×	×	×
	30	D17	×	×	×	×	×
	45	D11	×	×	×	×	×
	60	D5	×	×	×	×	×
ED	3	D42	×	×	×	×	×
	15	D24					×
	30	D18			×	×	×
	45	D12			×	×	×
	60	D6			×	×	×

UCM :

Après examen des chromatogrammes des extraits dissous (annexe 3) comparés au brut HMR (figure IV-2), il ressort que ces hydrocarbures ont quatre modèles différents :

a) Echantillon D37, D38, D24

Le premier modèle présente le profil du pétrole brut vieilli, il expose plus de composés de n-alcane identifiables particulièrement dans la gamme des n-alcane légers, renfermant de faible massif non résolu d'UCM.

b) Echantillon D19, D20, D39, D41

Le deuxième modèle a un profil très hautement dégradé car ces échantillons présentent un UCM prédominant. Ce modèle manifeste des séries homologues de pics d'alcane de C14 à C24 qui apparaissent le long de la dimension de ce massif non résolu d'UCM.

c) Echantillon D13, D22, D16, D23, D42, D15, D40, D18

Le troisième modèle montre des profils hautement vieillis. Les chromatogrammes de ces échantillons présentent un massif non résolu d'UCM vers la fin de la série d'alcane étudiée.

d) Echantillon D14, D21, D17

Le quatrième modèle est caractérisé par l'absence d'UCM. Celui-ci peut surtout indiquer la présence d'hydrocarbures dissous.

IV. 5 .2 .4 Evolution de la composition chimique

L'évolution temporelle des n-alcane composant la fraction dissoute du pétrole brut est illustrée pour les différents cas expérimentaux en figures IV-57 à IV-62.

Les tableaux IV-40 à IV-45 résumant l'évolution des fractions massiques de chaque composé et du taux résiduel en fonction de la durée d'exposition.

L'étude par famille d'hydrocarbures est représentée selon le même schéma en figures IV-63 et IV-64 et tableaux IV-46 et IV-47 pour les composés aromatiques.

Les figures IV-65 à IV-70 et les tableaux IV-48 et IV-49 illustrent les mêmes évolutions pour les composés isoprénoides et leurs voisins, les n-alcane.

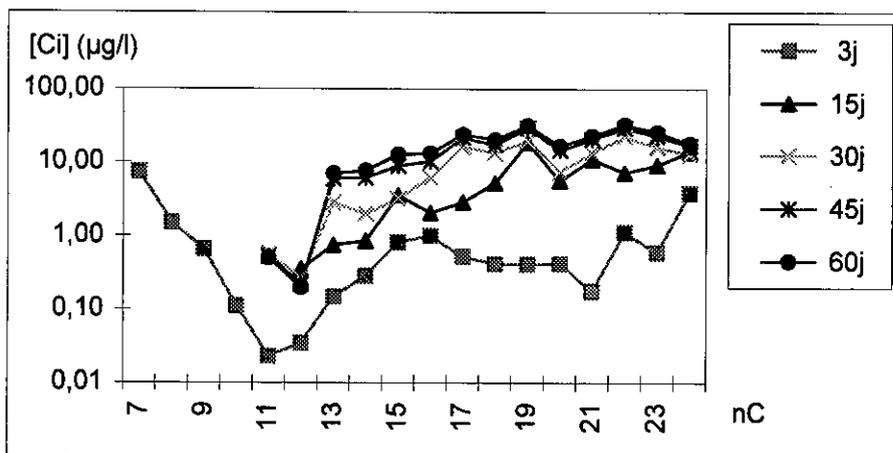


Figure IV-57 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole dissous (EM et S).

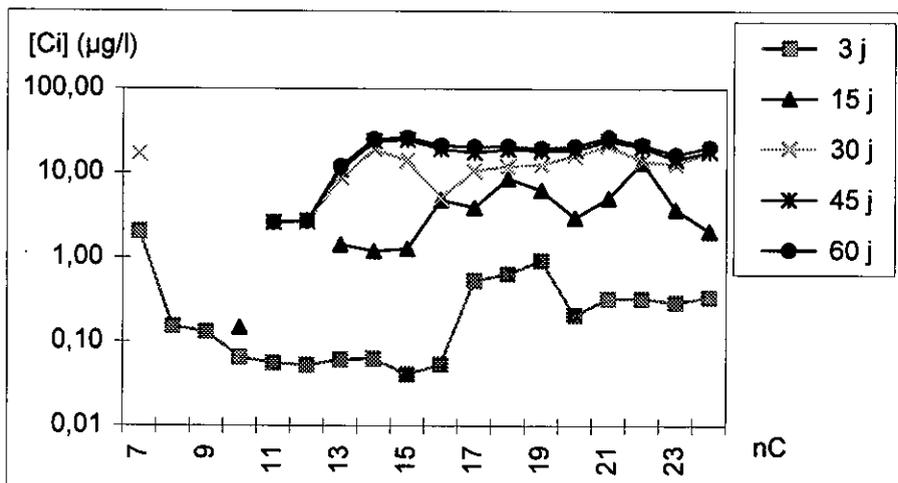


Figure IV-58 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole dissous (EP et S),

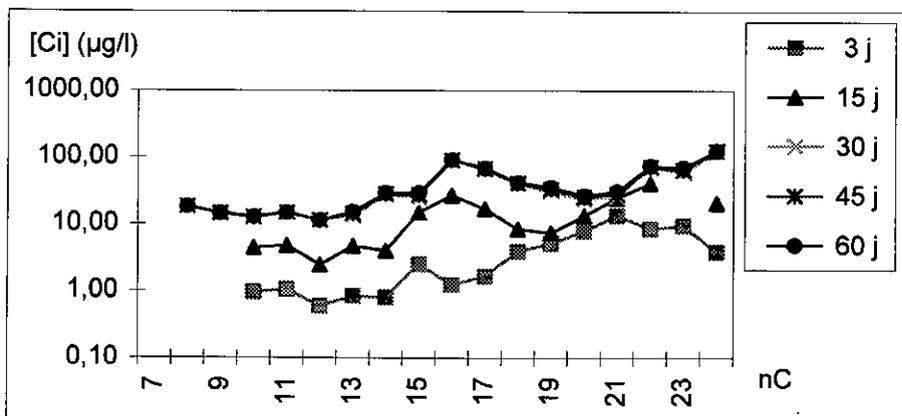


Figure IV-59 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole dissous (ED et S),

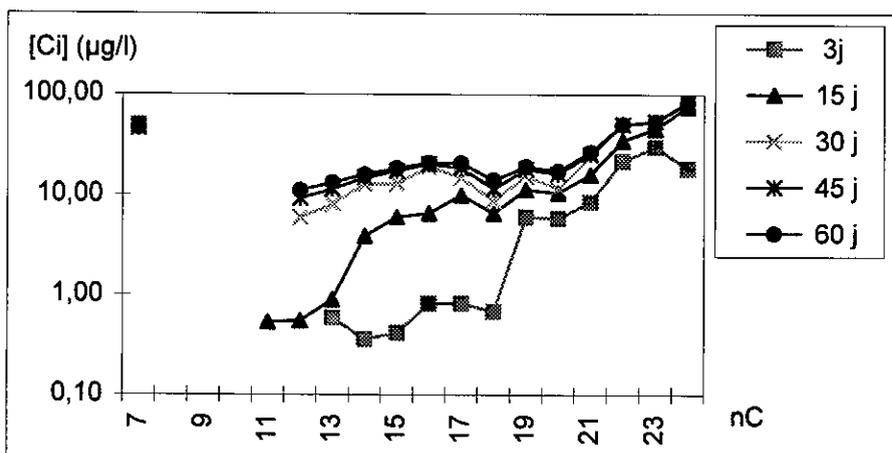


Figure IV-60 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole dissous (EM et O).

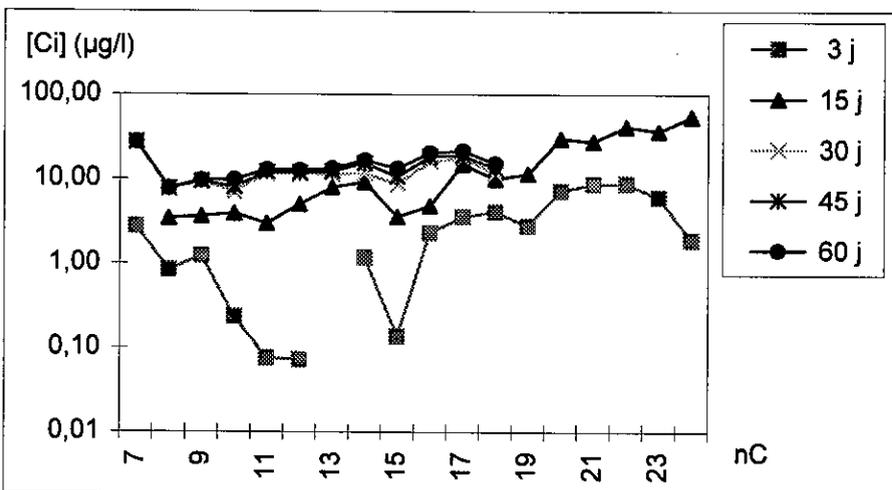


Figure IV-61 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole dissous (EP et O),

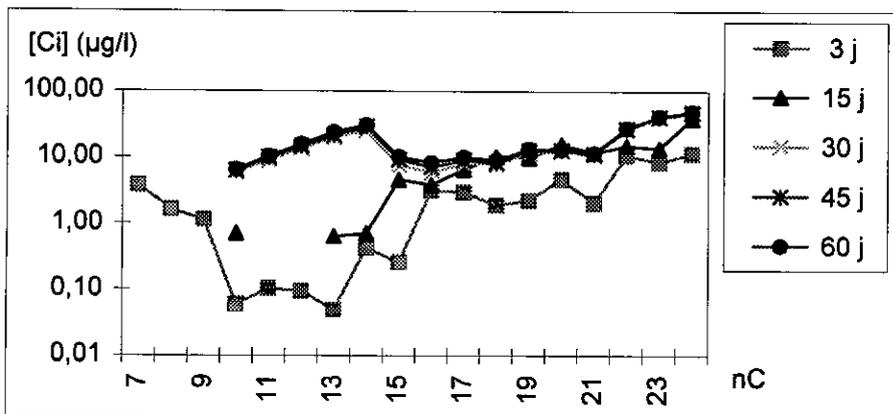


Figure IV-62 : Evolution des teneurs d'hydrocarbures du pétrole dissous (ED et O),

Tableau IV-40 : Fraction massique des hydrocarbures de l'extrait dissous (EM, S),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	38,13	0,00	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	7,75	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	3,40	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00
C11	1,08	0,12	0,00	0,41	0,25	0,22
C12	0,81	0,18	0,44	0,20	0,11	0,08
C13	12,67	0,77	0,93	2,06	2,90	3,02
C14	16,72	1,45	1,05	1,44	3,00	3,29
C15	2,15	4,19	4,40	2,36	4,35	5,45
C16	1,69	5,13	2,54	4,53	4,96	5,67
C17	3,05	2,65	3,57	11,93	10,54	10,32
C18	1,53	2,14	6,44	9,83	8,46	8,76
C19	1,02	2,10	22,81	14,33	14,44	13,60
C20	1,97	2,18	6,95	5,48	7,09	7,11
C21	2,31	0,91	13,55	9,71	10,08	9,79
C22	1,61	5,72	8,95	16,53	14,47	14,00
C23	4,68	3,07	11,33	11,85	11,17	11,04
C24	7,54	19,54	17,04	9,35	8,18	7,65
Total des teneurs	15084,81	19,49	80,82	136,53	205,26	233,00
% Résiduel	100,00	0,13	0,54	0,91	1,36	1,54

Tableau IV-41 : Fraction massique des hydrocarbures de l'extrait dissous (EM, O),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	34,29	0,00	12,33	11,62	11,35
C8	6,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C11	1,08	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00
C12	0,81	0,00	0,24	1,62	2,34	2,69
C13	12,67	0,41	0,39	2,19	2,89	3,24
C14	16,72	0,25	1,69	3,50	3,77	3,89
C15	2,15	0,29	2,62	3,50	4,37	4,47
C16	1,69	0,57	2,88	5,17	5,08	5,10
C17	3,05	0,58	4,34	4,05	4,71	5,03
C18	1,53	0,48	2,87	2,39	2,91	3,43
C19	1,02	4,20	4,95	4,23	4,57	4,66
C20	1,97	4,08	4,59	3,15	4,09	4,22
C21	2,31	5,92	6,93	6,63	6,42	6,49
C22	1,61	15,16	15,15	13,82	12,75	12,28
C23	4,68	20,95	19,96	14,76	13,62	13,08
C24	7,54	12,81	33,15	22,68	20,86	20,08
Total des teneurs	15084,81	142,49	227,95	365,19	394,36	407,56
% Résiduel	100,00	0,94	1,51	2,42	2,61	2,70

Tableau IV-42 : Fraction massique des hydrocarbures de l'extrait dissous (EP , S),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	32,45	0,00	9,03	0,00	0,00
C8	6,32	2,39	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	2,08	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	1,03	0,27	0,00	0,00	0,00
C11	1,08	0,89	0,00	1,41	1,11	1,02
C12	0,81	0,84	0,00	1,42	1,16	1,06
C13	12,67	0,97	2,58	4,65	4,65	4,69
C14	16,72	1,01	2,18	10,25	10,17	9,83
C15	2,15	0,65	2,31	7,54	10,56	10,24
C16	1,69	0,86	8,82	2,71	8,18	8,29
C17	3,05	8,45	7,16	5,71	7,46	8,01
C18	1,53	10,17	15,64	6,56	8,13	8,08
C19	1,02	14,55	11,40	6,82	7,89	7,68
C20	1,97	3,27	5,39	8,63	7,91	8,08
C21	2,31	5,16	9,24	11,48	10,33	10,34
C22	1,61	5,21	24,53	7,45	8,64	8,38
C23	4,68	4,63	6,75	6,86	6,16	6,43
C24	7,54	5,38	3,74	9,49	7,65	7,88
Total des teneurs	15084,81	6,25	54,72	184,62	234,28	255,31
% Résiduel	100,00	0,04	0,36	1,22	1,55	1,69

Tableau IV-43 : Fraction massique des hydrocarbures de l'extrait dissous (EP , O),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	5,30	0,00	17,89	16,55	15,20
C8	6,32	1,62	1,26	5,02	4,67	4,28
C9	4,24	2,36	1,33	6,10	5,65	5,34
C10	5,12	0,45	1,44	4,69	4,82	5,42
C11	1,08	0,15	1,09	7,65	7,31	7,15
C12	0,81	0,14	1,84	7,61	7,13	7,05
C13	12,67	0,00	2,92	7,56	7,46	7,37
C14	16,72	2,24	3,37	7,58	9,26	9,21
C15	2,15	0,27	1,30	5,79	6,41	7,39
C16	1,69	4,42	1,76	10,60	11,19	11,29
C17	3,05	6,84	5,52	11,82	11,40	11,87
C18	1,53	7,86	3,69	7,70	8,15	8,44
C19	1,02	5,36	4,24	0,00	0,00	0,00
C20	1,97	13,93	11,08	0,00	0,00	0,00
C21	2,31	16,74	10,23	0,00	0,00	0,00
C22	1,61	17,06	15,27	0,00	0,00	0,00
C23	4,68	11,64	13,48	0,00	0,00	0,00
C24	7,54	3,61	20,17	0,00	0,00	0,00
Total des teneurs	15084,81	51,72	270,96	151,11	165,71	180,26
% Résiduel	100,00	0,34	1,80	1,00	1,10	1,19

Tableau IV-44 : Fraction massique des hydrocarbures de l'extrait dissous (ED , S),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	0,00	0,00	2,76	2,66	2,59
C9	4,24	0,00	0,00	2,19	2,10	2,04
C10	5,12	1,54	2,27	1,92	1,85	1,80
C11	1,08	1,72	2,46	2,23	2,13	2,07
C12	0,81	0,97	1,25	1,71	1,64	1,59
C13	12,67	1,36	2,42	1,96	2,05	2,14
C14	16,72	1,29	2,05	4,16	4,11	4,12
C15	2,15	4,06	7,64	3,80	3,96	4,09
C16	1,69	1,99	13,84	13,43	13,17	12,93
C17	3,05	2,69	8,64	10,03	9,86	9,67
C18	1,53	6,33	4,29	5,98	5,91	5,88
C19	1,02	8,32	3,76	4,56	4,82	4,98
C20	1,97	12,63	6,81	3,51	3,69	3,73
C21	2,31	21,76	12,76	3,83	4,10	4,36
C22	1,61	13,84	21,12	10,64	10,52	10,45
C23	4,68	15,27	0,00	8,88	9,37	9,87
C24	7,54	6,22	10,69	18,40	18,04	17,70
Total des teneurs	15084,81	60,91	191,67	660,09	681,32	700,95
% Résiduel	100,00	0,40	1,27	4,38	4,52	4,65

Tableau IV-45 : Fraction massique des hydrocarbures de l'extrait dissous (ED , O),

Durée d'exposition(j)	0	3	15	30	45	60
nC						
C7	25,48	6,81	0,00	0,00	0,00	0,00
C8	6,32	2,93	0,00	0,00	0,00	0,00
C9	4,24	2,05	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	5,12	0,11	0,53	2,37	2,32	2,33
C11	1,08	0,19	0,00	3,54	3,71	3,69
C12	0,81	0,17	0,00	5,39	5,51	5,62
C13	12,67	0,09	0,48	8,03	7,97	8,56
C14	16,72	0,77	0,53	10,11	10,86	10,85
C15	2,15	0,47	3,49	2,98	3,45	3,62
C16	1,69	5,73	2,91	2,36	2,68	2,94
C17	3,05	5,41	4,94	3,13	3,36	3,56
C18	1,53	3,45	7,79	3,13	3,11	3,25
C19	1,02	4,11	7,53	4,67	4,78	4,76
C20	1,97	8,54	11,86	4,93	4,82	4,69
C21	2,31	3,66	8,88	4,37	4,19	4,12
C22	1,61	19,52	11,42	10,60	10,13	9,83
C23	4,68	15,34	10,38	15,79	15,14	14,88
C24	7,54	20,65	29,27	18,61	17,98	17,31
Total des teneurs	15084,81	54,93	131,34	251,75	266,11	278,05
% Résiduel	100,00	0,36	0,87	1,67	1,76	1,84

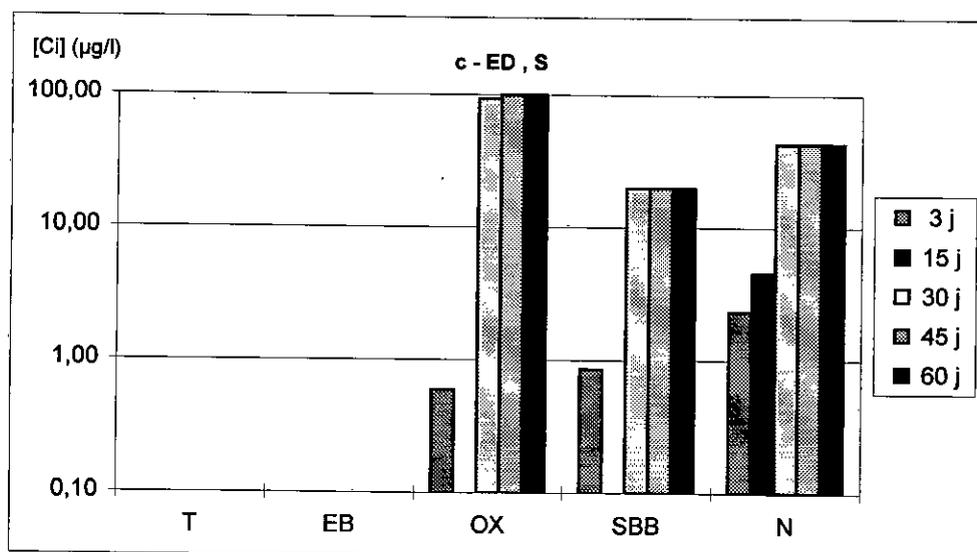
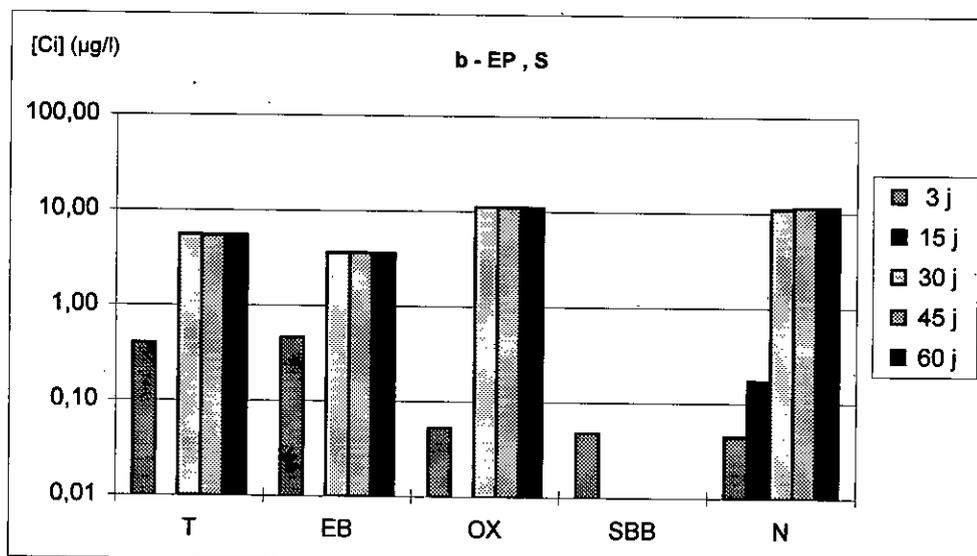
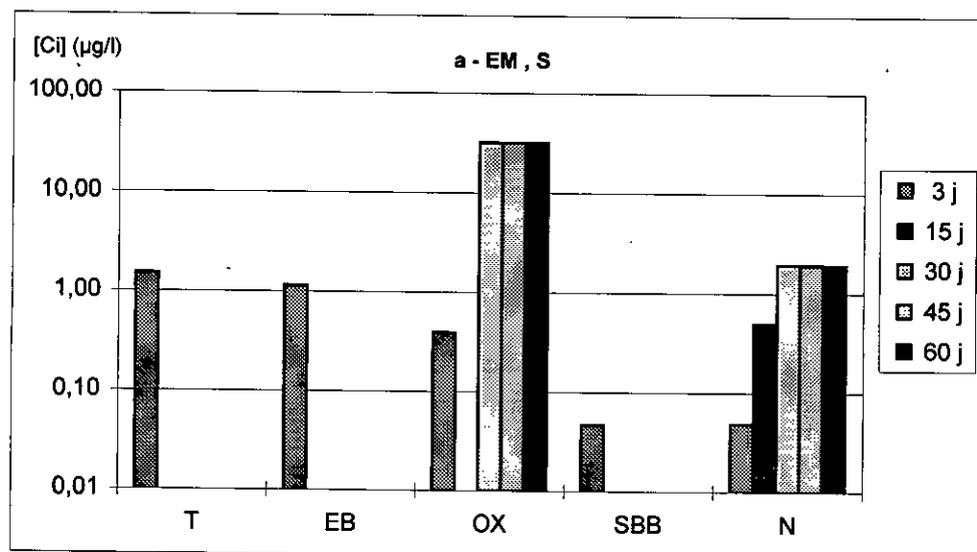


Figure IV-63 : Teneurs des composés aromatiques de l'extrait dissous :
 a- EM, S b- EP, S c- ED, S

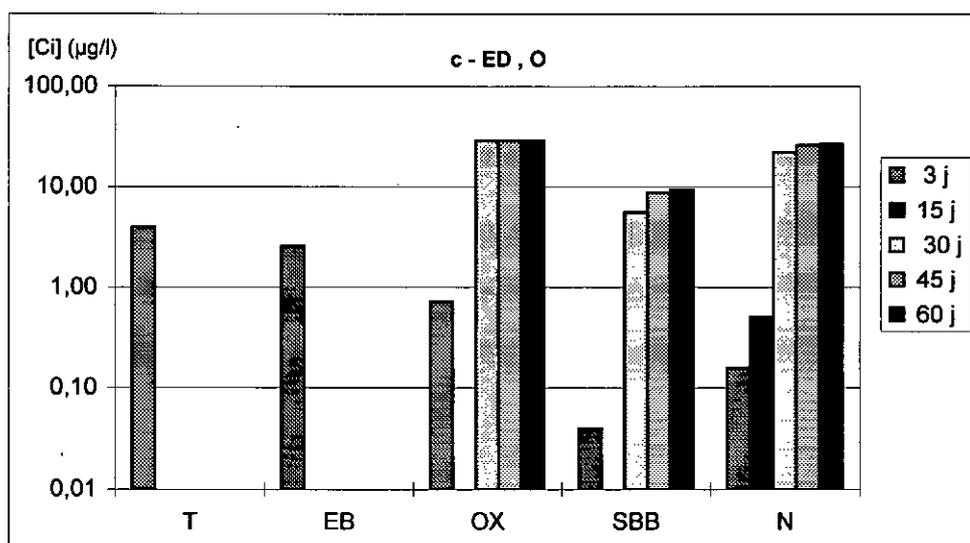
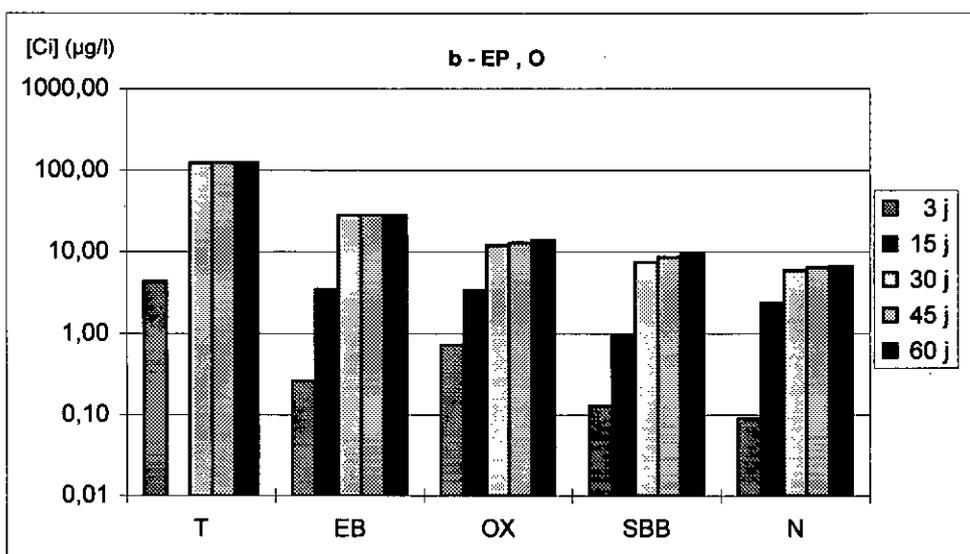
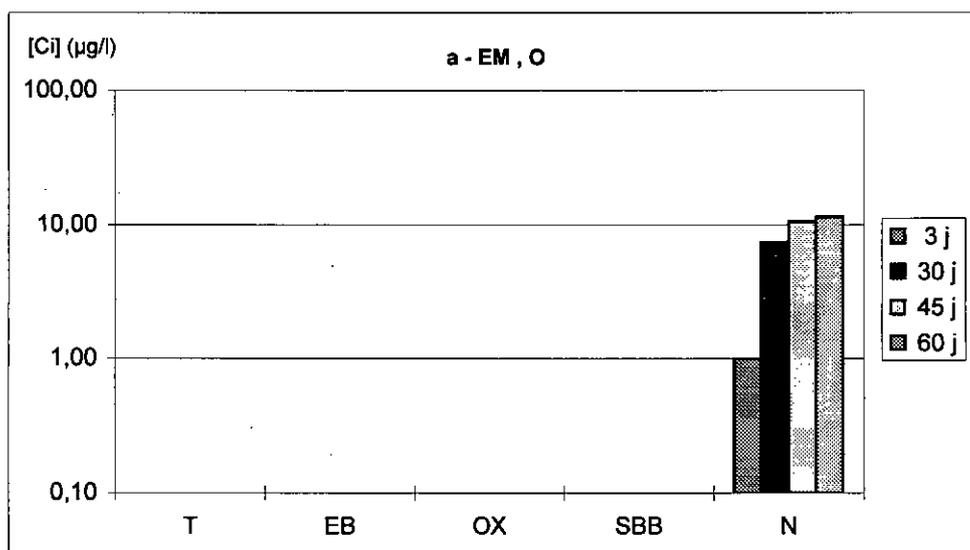


Figure IV-64 : Teneurs des composés aromatiques de l'extrait dissous :
 a- EM , O b- EP , O c- ED , O

Tableau IV-46 : Teneurs en $\mu\text{g/l}$ des composés aromatiques de l'extrait dissous : a- EM , S b- EP , S c- ED , S

a- EM , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	1,14	0,00	0,00	0,00	0,00
OX	0,39	0,00	31,96	31,91	31,90
SBB	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
N	0,05	0,49	1,93	1,92	1,90
Total des teneurs	3,14	0,49	33,89	33,83	33,80
% Résiduel	0,04	0,01	0,43	0,43	0,43

b- EP , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,40	0,00	5,47	5,45	5,42
EB	0,47	0,00	3,61	3,60	3,57
OX	0,05	0,00	11,10	11,08	11,06
SBB	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
N	0,04	0,17	10,96	11,37	11,36
Total des teneurs	1,01	0,17	31,13	31,49	31,41
% Résiduel	0,01	0,002	0,39	0,40	0,40

c- ED , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OX	0,59	0,00	93,08	99,43	99,41
SBB	0,85	0,00	19,84	19,83	19,81
N	2,33	4,53	42,81	42,80	42,79
Total des teneurs	3,77	4,53	155,73	162,06	162,01
% Résiduel	0,05	0,06	1,97	2,05	2,05

Tableau IV-47 : Teneurs en $\mu\text{g/l}$ des composés aromatiques de l'extrait dissous : a- EM , O b- EP , O c- ED , O

a- EM , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OX	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SBB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N	1,00	0,00	7,37	10,52	11,43
Total des teneurs	1,00	0,00	7,37	10,52	11,43
% Résiduel	0,013	0,000	0,09	0,13	0,14

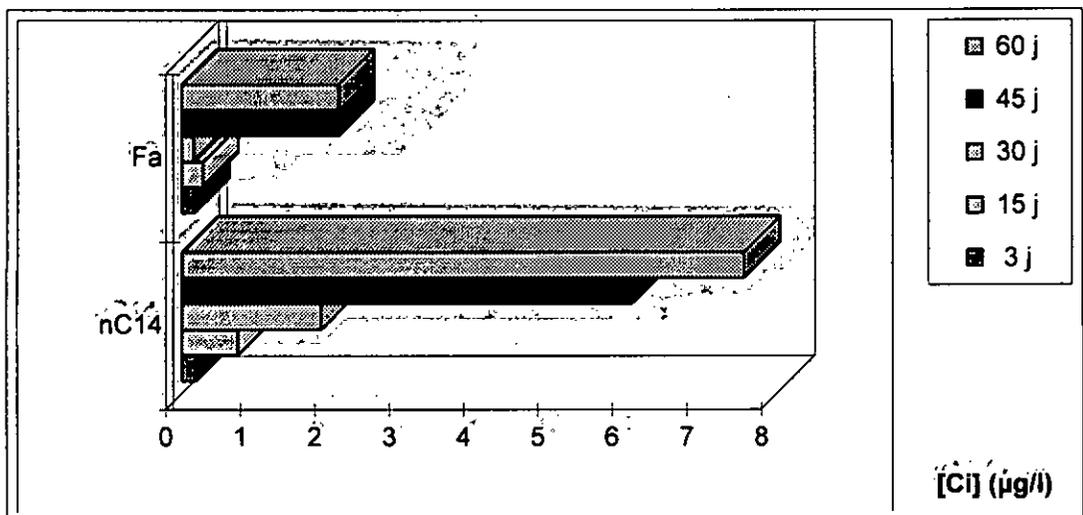
b- EP , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	4,36	0,00	122,18	122,37	123,32
EB	0,26	3,48	27,98	27,97	28,11
OX	0,73	3,37	11,96	12,87	13,95
SBB	0,13	0,94	7,43	8,62	9,59
N	0,09	2,37	5,91	6,36	6,67
Total des teneurs	5,56	10,16	175,47	178,18	181,65
% Résiduel	0,07	0,13	2,22	2,25	2,30

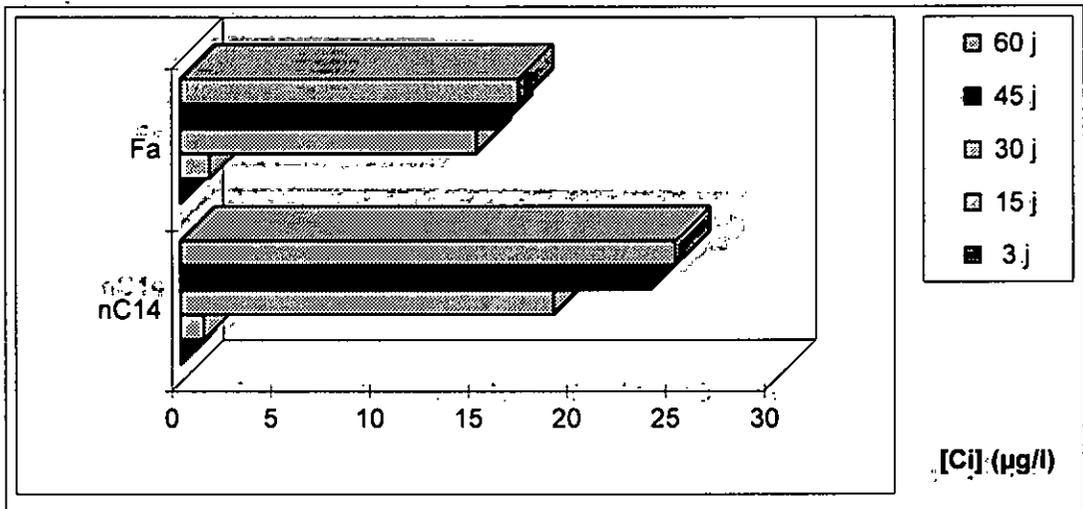
c- ED , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
T	3,95	0,00	0,00	0,00	0,00
EB	2,55	0,00	0,00	0,00	0,00
OX	0,72	0,00	28,48	28,63	28,73
SBB	0,04	0,00	5,53	8,68	9,37
N	0,16	0,50	21,96	25,83	26,31
Total des teneurs	7,41	0,50	55,97	63,14	64,41
% Résiduel	0,09	0,01	0,71	0,80	0,81

a- EM, S



b- EP, S



c- ED, S

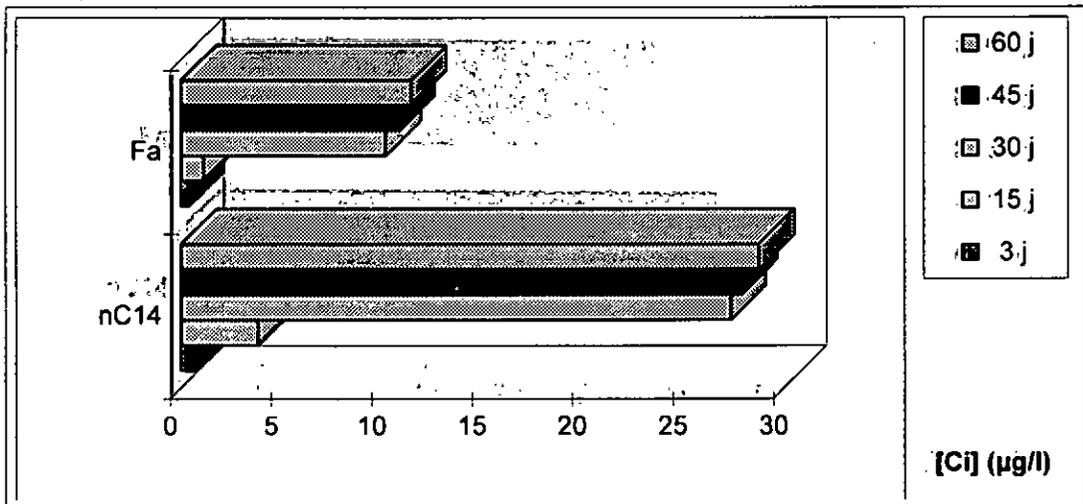
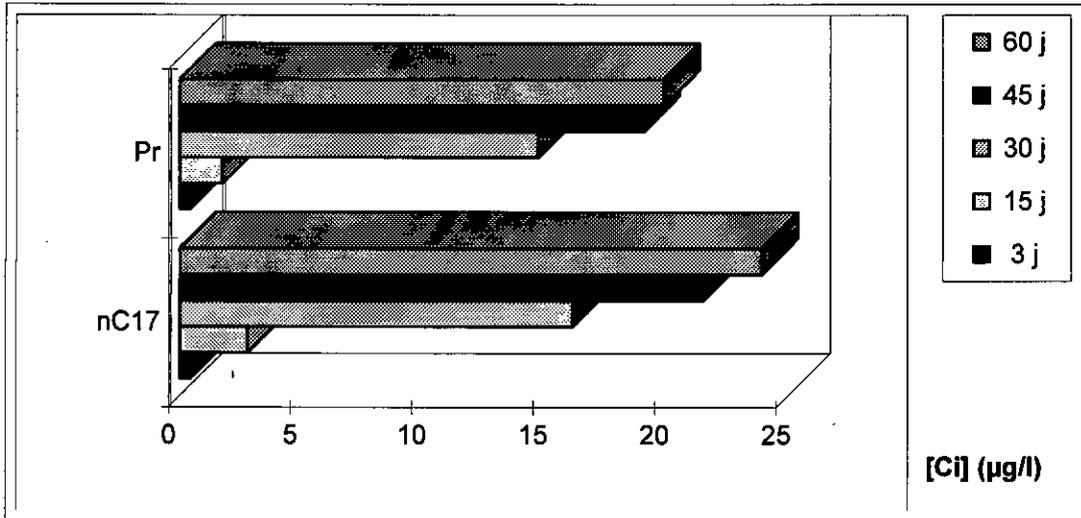
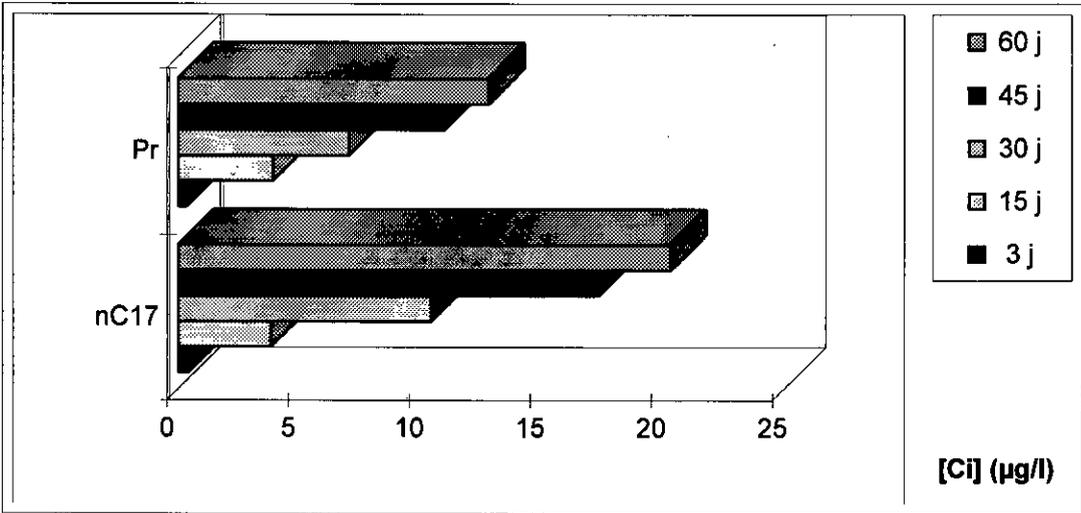


Figure IV-65 : Teneurs en nC14 et farnesane dans le pétrole dissous : a- EM, S; b- EP, S; c- ED, S.

a- EM , S



b- EP , S



c- ED , S

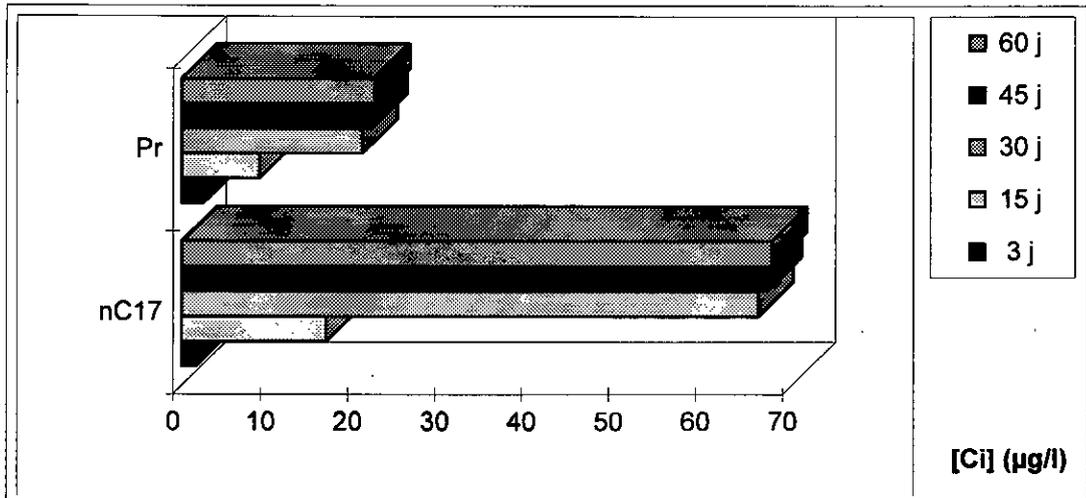
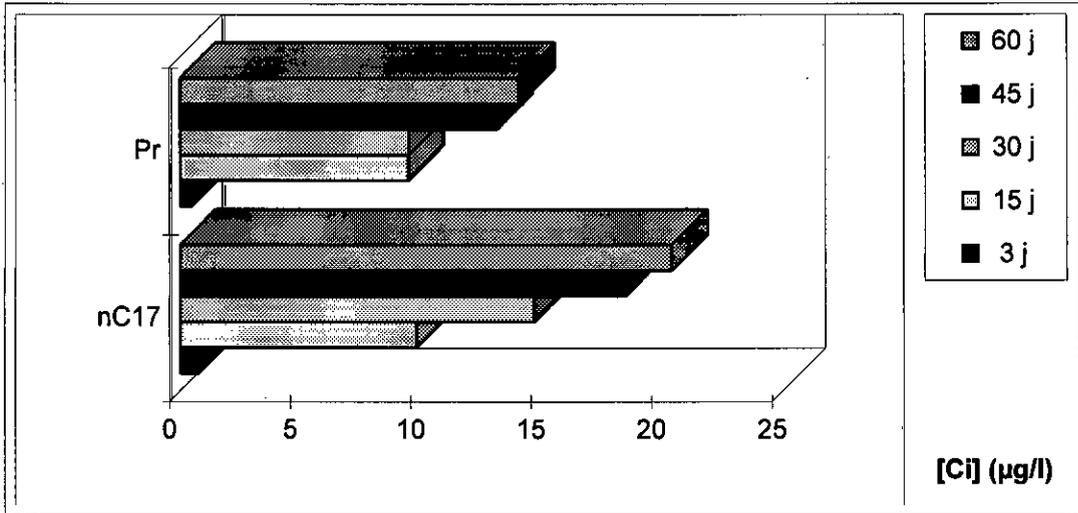
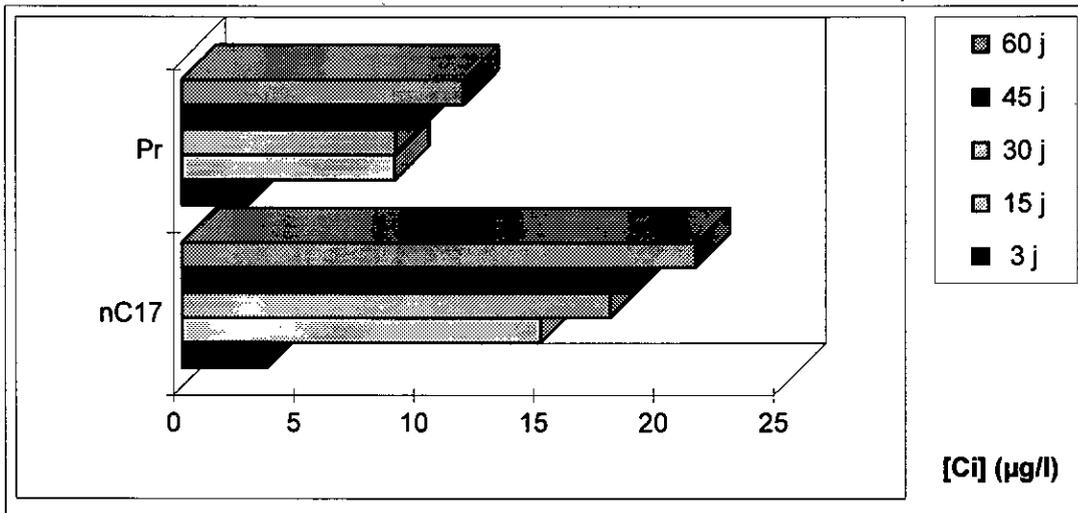


Figure IV-67 : Teneurs en nC17 et pristane dans le pétrole dissous : a- EM , S ; b- EP , S ; c- ED , S.

a- EM , O



b- EP , O



c- ED , O

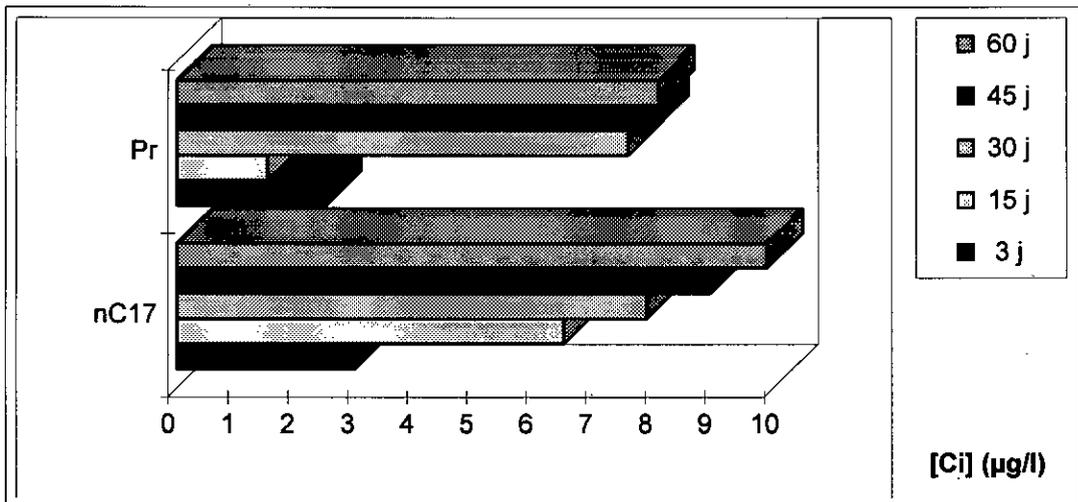
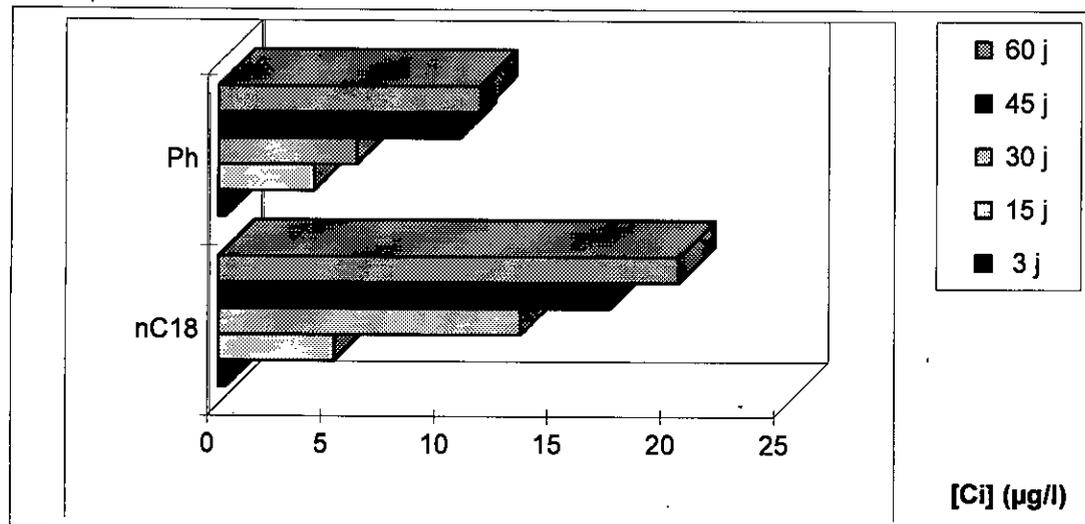
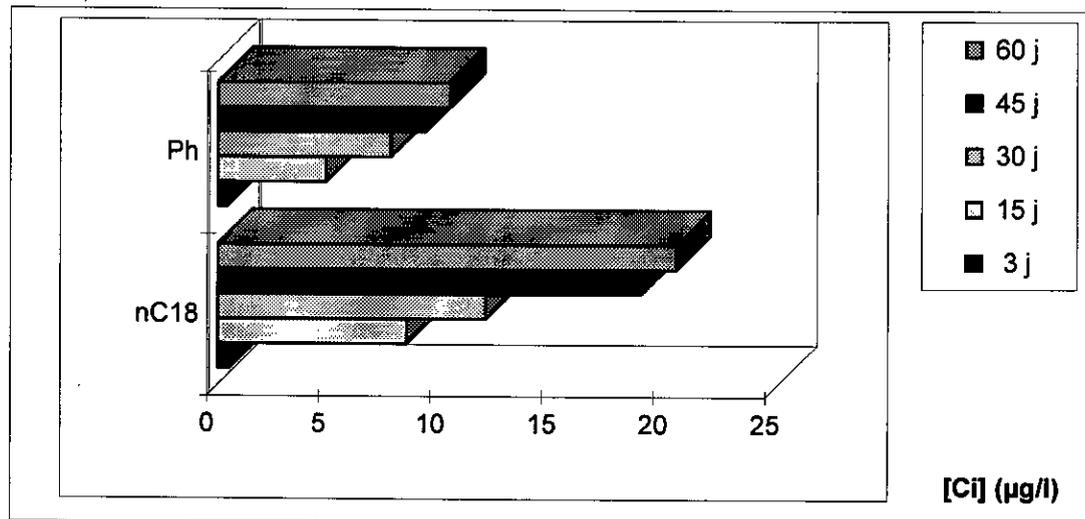


Figure IV-68 : Teneurs en nC17 et pristane dans le pétrole dissous : a- EM , O ; b- EP , O ; c- ED , O.

a- EM , S



b- EP , S



c- ED , S

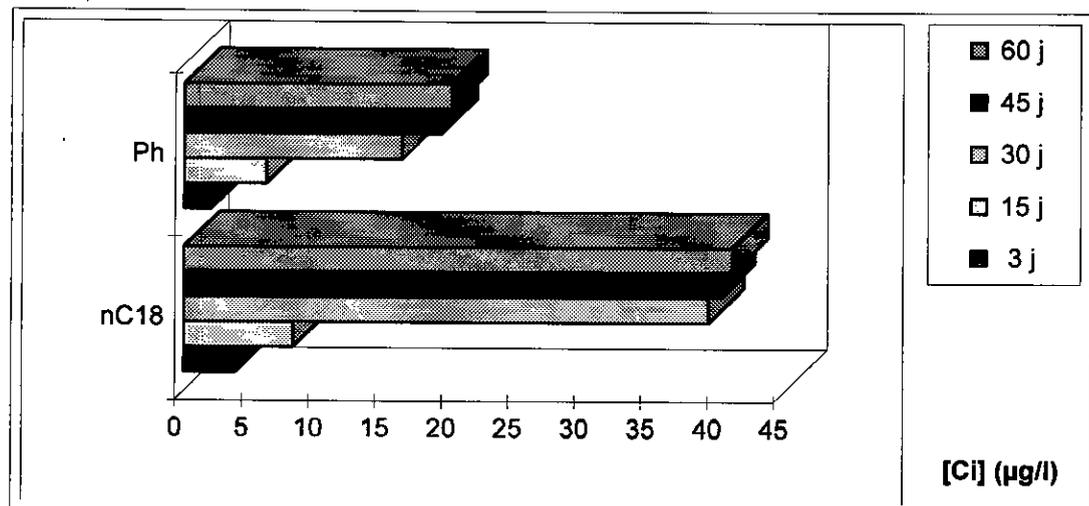
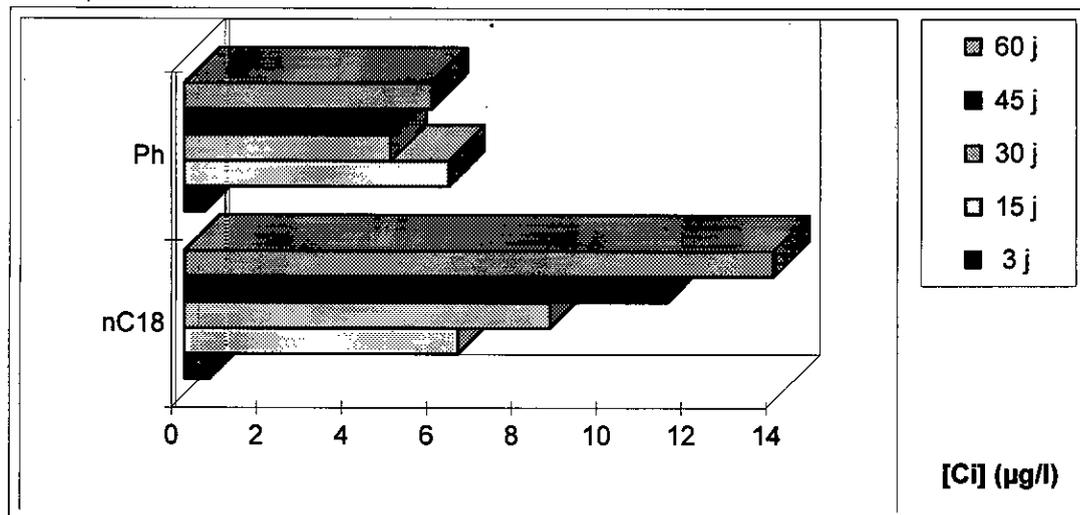
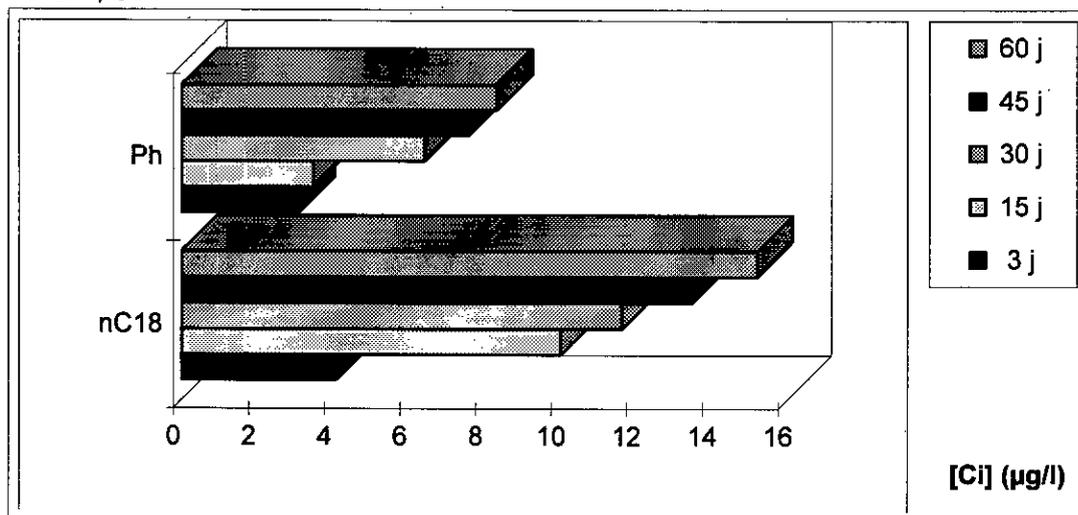


Figure IV-69 : Teneurs en nC18 et phytane dans le pétrole dissous :
a- EM , S ; b- EP , S ; c- ED , S.

a- EM , O



b- EP , O



c- ED , O

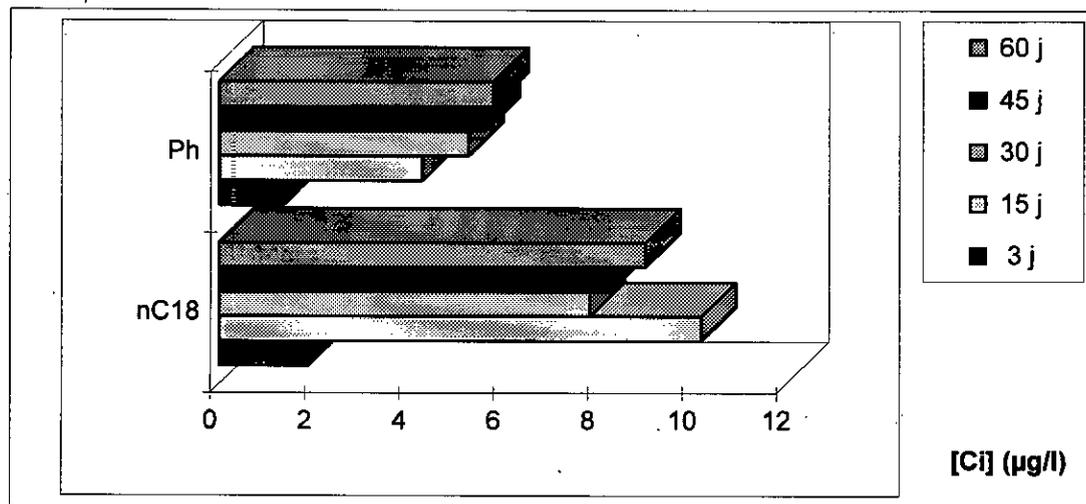


Figure IV-70 : Teneurs en nC18 et phytane dans le pétrole dissous :
a- EM , O ; b- EP , O ; c- ED , O.

Tableau IV-48 : Teneurs en µg/l des composés isoprénoïdes du pétrole dissous : a- EM , S b- EP , S c- ED , S

a- EM , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	0,28	0,85	1,96	6,15	7,66
Fa	0,26	0,38	0,26	2,20	2,20
nC17	0,52	2,88	16,28	21,64	24,04
Pr	0,50	1,84	14,86	19,20	20,02
nC18	0,42	5,21	13,42	17,37	20,41
Ph	0,40	4,30	6,18	10,74	11,65
Total des teneurs	2,37	15,46	52,97	77,30	85,98
% Résiduel	0,05	0,34	1,16	1,69	1,88

b- EP , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	0,06	1,19	18,92	23,83	25,08
Fa	0,04	1,51	15,00	16,11	17,14
nC17	0,53	3,92	10,54	17,47	20,45
Pr	0,45	4,00	7,14	11,10	12,92
nC18	0,64	8,56	12,10	19,05	20,63
Ph	0,51	4,93	7,82	9,37	10,50
Total des teneurs	2,22	24,11	71,53	96,91	106,73
% Résiduel	0,05	0,53	1,56	2,11	2,33

c- ED , S

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	0,79	3,93	27,45	27,97	28,85
Fa	0,49	1,22	10,26	10,94	11,53
nC17	1,64	16,55	66,24	67,18	67,77
Pr	2,44	8,89	20,72	21,84	22,12
nC18	3,86	8,22	39,45	40,27	41,22
Ph	2,05	6,16	16,35	19,32	20,07
Total des teneurs	11,26	44,97	180,46	187,51	191,55
% Résiduel	0,25	0,98	3,94	4,09	4,18

Tableau IV-49 : Teneurs en µg/l des composés isoprénoïdes du pétrole dissous : a- EM , O b- EP , O c- ED , O

a- EM , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	0,36	3,86	12,77	14,87	15,84
Fa	0,31	2,66	5,98	6,65	6,93
nC17	0,83	9,90	14,79	18,58	20,49
Pr	0,57	9,55	9,59	13,25	14,17
nC18	0,68	6,54	8,71	11,47	13,96
Ph	0,56	6,32	4,94	5,06	5,92
Total des teneurs	3,30	38,83	56,78	69,88	77,32
% Résiduel	0,07	0,85	1,24	1,52	1,69

b- EP , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	1,16	9,13	11,45	15,35	16,60
Fa	0,78	7,91	5,45	6,03	6,74
nC17	3,54	14,95	17,85	18,90	21,39
Pr	2,75	8,86	8,88	9,89	11,74
nC18	4,06	10,01	11,63	13,50	15,22
Ph	3,09	3,48	6,41	7,59	8,34
Total des teneurs	15,38	54,34	61,68	71,24	80,03
% Résiduel	0,34	1,19	1,35	1,55	1,75

c- ED , O

Durée d'exposition(j)	3	15	30	45	60
nC14	0,42	0,69	25,44	28,89	30,17
Fa	0,01	0,00	24,97	25,32	26,34
nC17	2,97	6,49	7,88	8,95	9,89
Pr	2,49	1,52	7,57	7,98	8,08
nC18	1,89	10,23	7,88	8,29	9,05
Ph	1,36	4,31	5,30	5,64	5,82
Total des teneurs	9,15	23,24	79,04	85,07	89,34
% Résiduel	0,20	0,51	1,72	1,86	1,95

A partir de l'ensemble de ces données on peut tirer les conclusions suivantes :

- Généralement les alcanes légers apparaissent dans la fraction dissoute, ce qui n'était pas le cas dans le pétrole surnageant. Cependant, dans le cas des échantillons exposés au soleil, les hydrocarbures les plus légers (C7 à C9) disparaissent par la suite par évaporation.
- Plus la durée d'exposition augmente, plus les teneurs des divers hydrocarbures dissous augmentent. La saturation ou la dissolution ultime est pratiquement atteinte au bout de 45 jours d'exposition et ce pour tous les épandages.
- En ce qui concerne les composés aromatiques, ils apparaissent plus fréquemment dans la partie dissoute que dans le surnageant. Le naphthalène et l'ortoxylène apparaissent dans la majorité des échantillons. La dissolution des aromatiques est plus prononcée dans le cas de l'eau potable. Comme dans le cas de n-alcanes, les teneurs des aromatiques, lorsqu'ils apparaissent, augmentent plus ou moins régulièrement avec la durée d'exposition.
- Il est par ailleurs intéressant de noter que c'est surtout au delà d'un mois d'exposition que les aromatiques apparaissent et atteignent des niveaux appréciables. Il ne s'agit pas d'un effet des conditions atmosphériques, car le même phénomène est observé dans les échantillons mis à l'abri. nous pensons que cette apparition tardive des aromatiques est peut être en liaison avec des transformations chimiques subies par des composés plus lourds.
- Enfin, on remarque que comme dans le pétrole brut, le rapport isoprénoïde/homologue n-alcane est dans tous les échantillons inférieur à un.

IV. 5.2.5 Influence du mode d'exposition sur la composition chimique du pétrole dissous

Une comparaison des teneurs des hydrocarbures du pétrole dissous selon le mode d'exposition et pour les trois types d'eau est donnée en figures IV-71 à IV-85.

Cette étude sur l'influence du mode d'exposition montre globalement, qu'à l'abri, les teneurs des divers constituants du pétrole dissous sont légèrement plus élevées que dans le cas des expériences menées à l'air libre. Cette tendance observée surtout dans le cas des alcanes linéaires est valable pour pratiquement l'ensemble des durées d'expositions. Comme dans le cas du surnageant, on constate là aussi que les composés majoritaires nC7, nC13 et nC14 du pétrole brut HMR ne sont plus les composés les plus abondants de la phase aqueuse (tableau IV-36 et IV-37).

En ce qui concerne la répartition des aromatiques du pétrole dissous, l'exploitation des données ne révèle aucune influence du mode d'exposition.

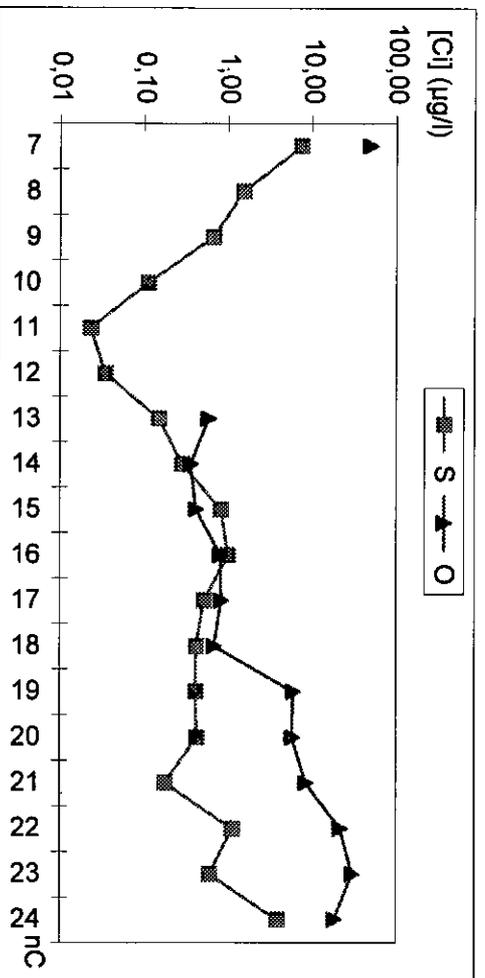


Figure IV-71 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EM à t = 3 j.

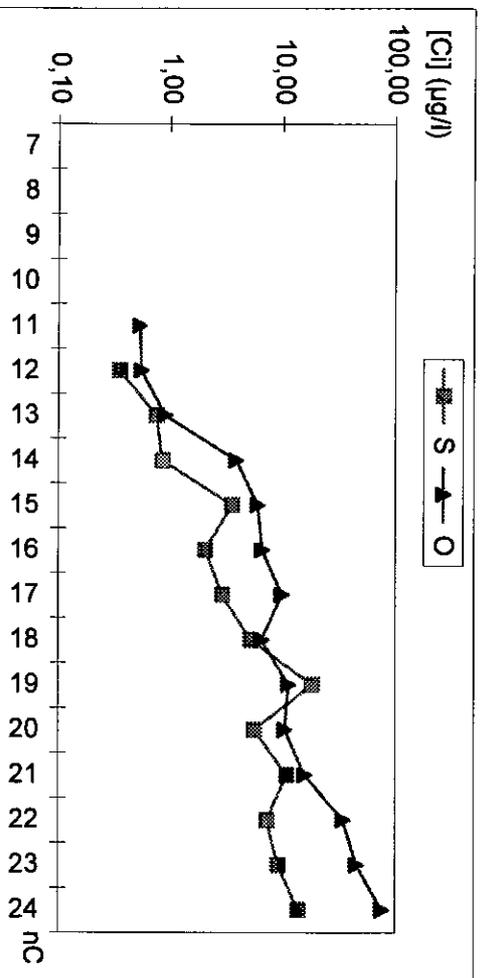


Figure IV-72 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EM à t = 15 j.

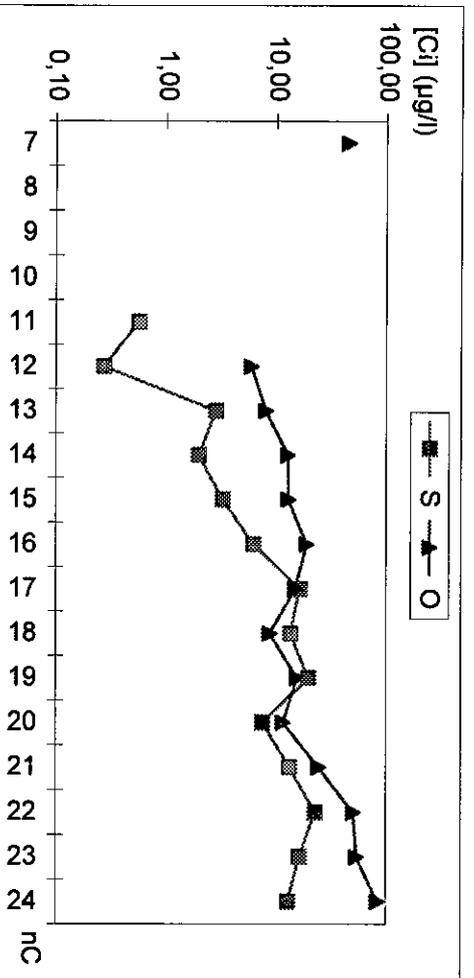


Figure IV-73 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EM à t = 30 j.

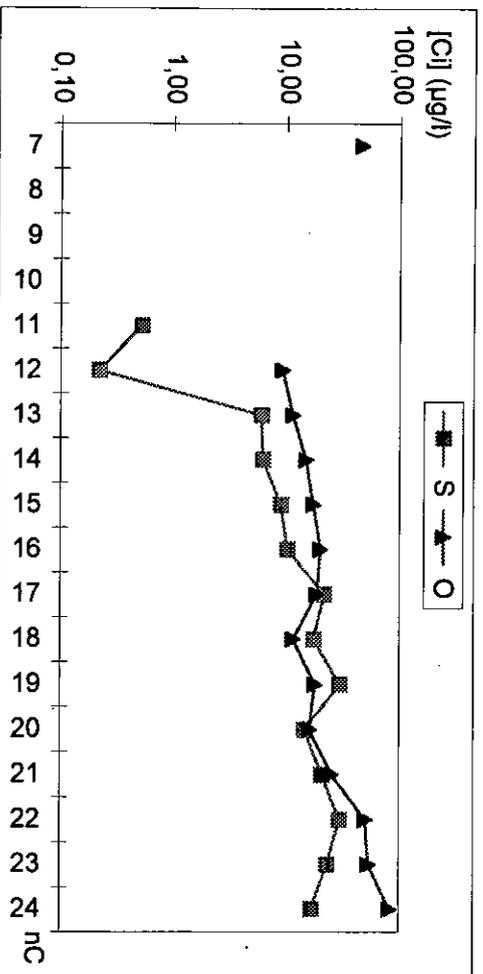


Figure IV-74 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EM à t = 45 j.

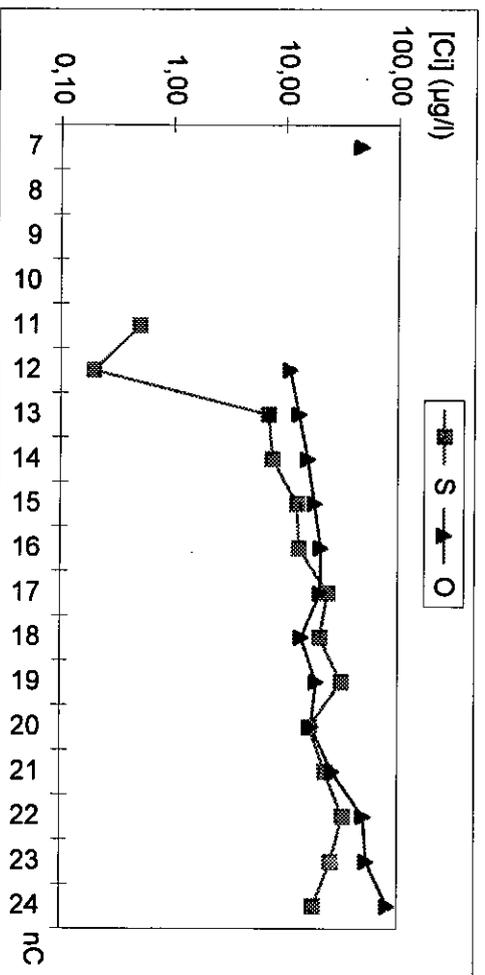


Figure IV-75 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EM à t = 60 j.

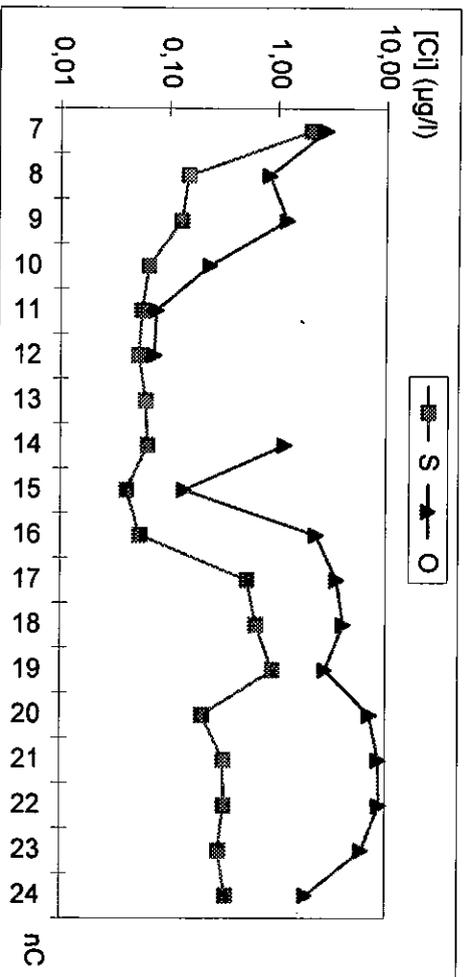


Figure IV-76 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EP à t = 3 j.

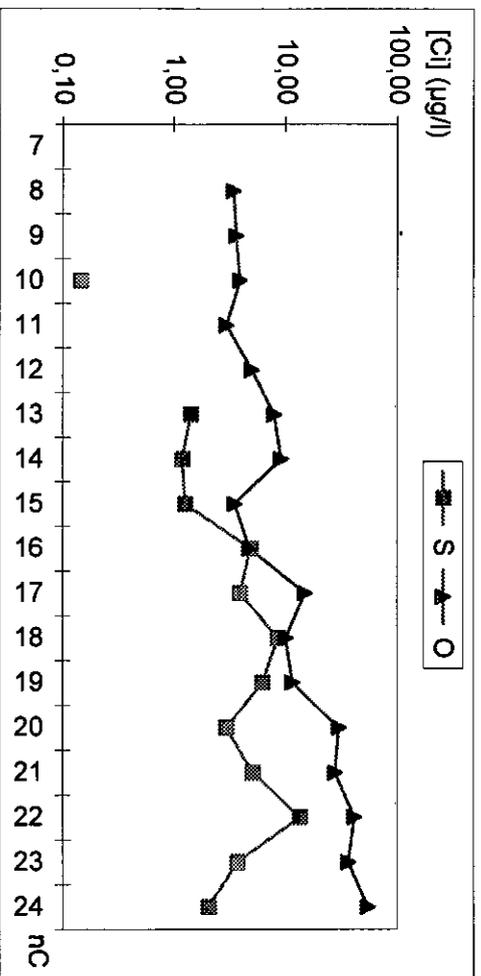


Figure IV-77 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EP à t = 15 j.

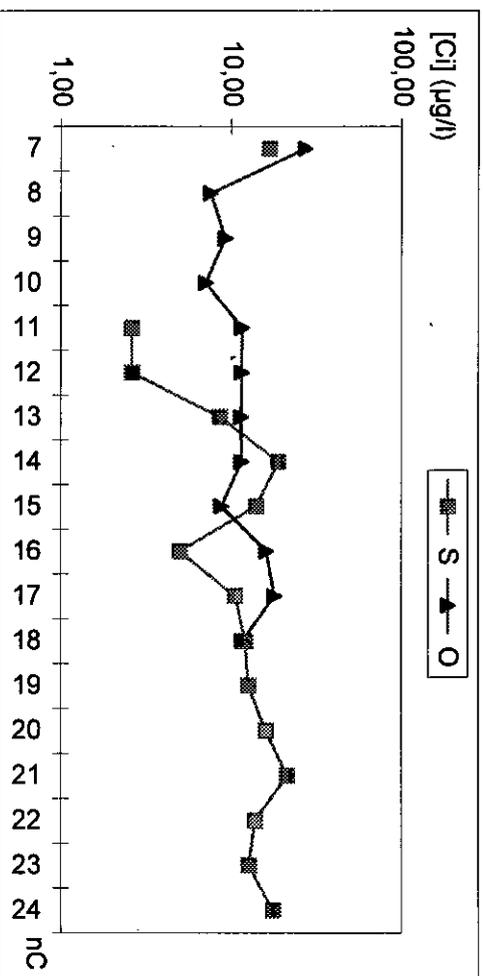


Figure IV-78 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EP à t = 30 j.

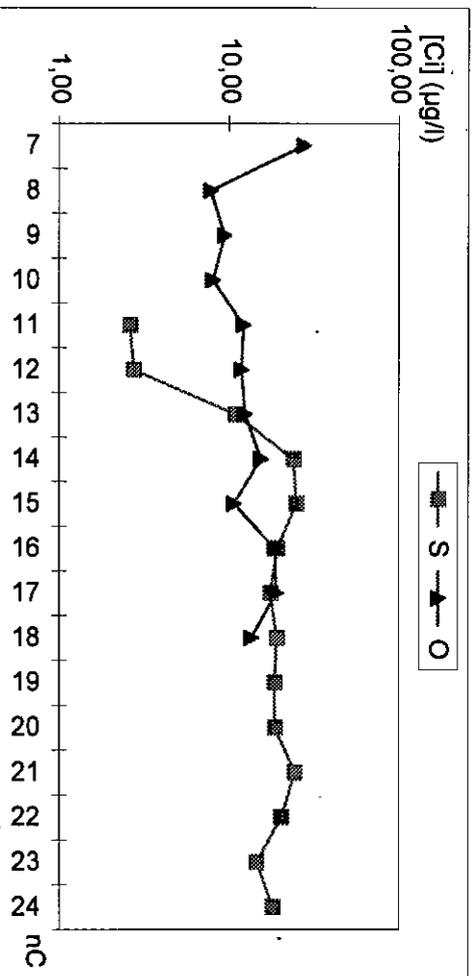


Figure IV-79 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EP à t = 45 j.

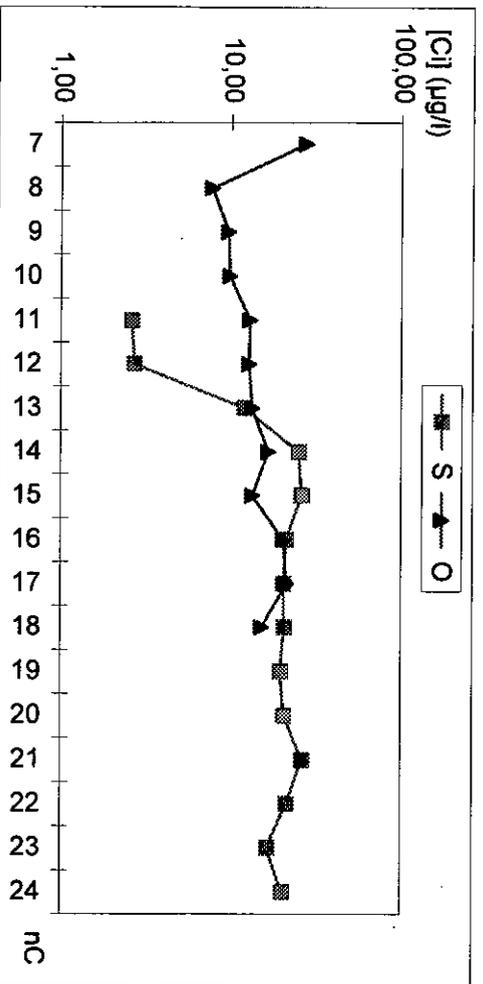


Figure IV-80 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour EP à t = 60 j.

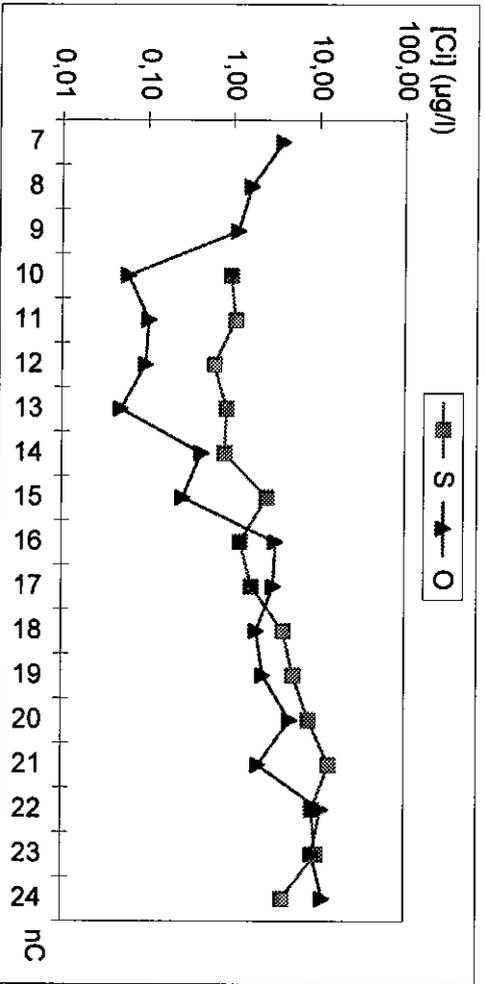


Figure IV-81 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour ED à t = 3 j.

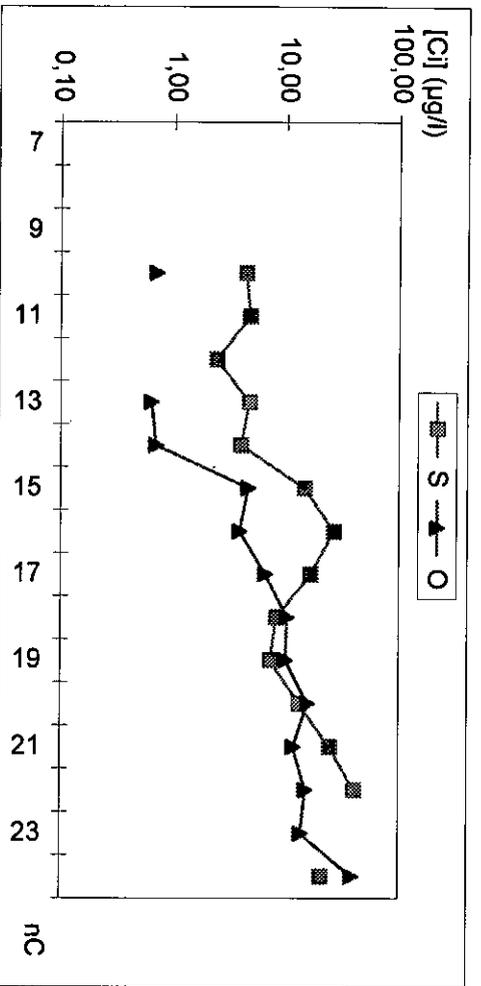


Figure IV-82 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour ED à t = 15 j.

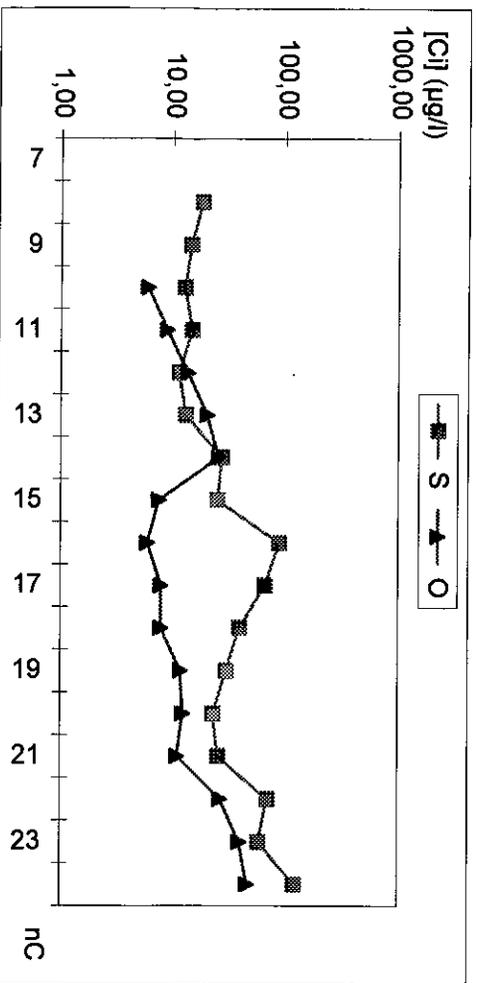


Figure IV-83 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour ED à t = 30 j.

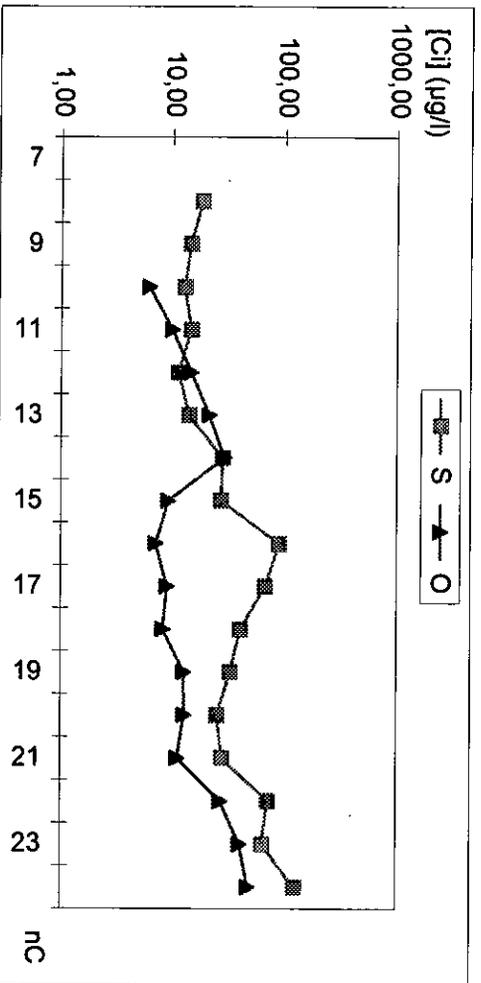


Figure IV-84 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour ED à t = 45 j.

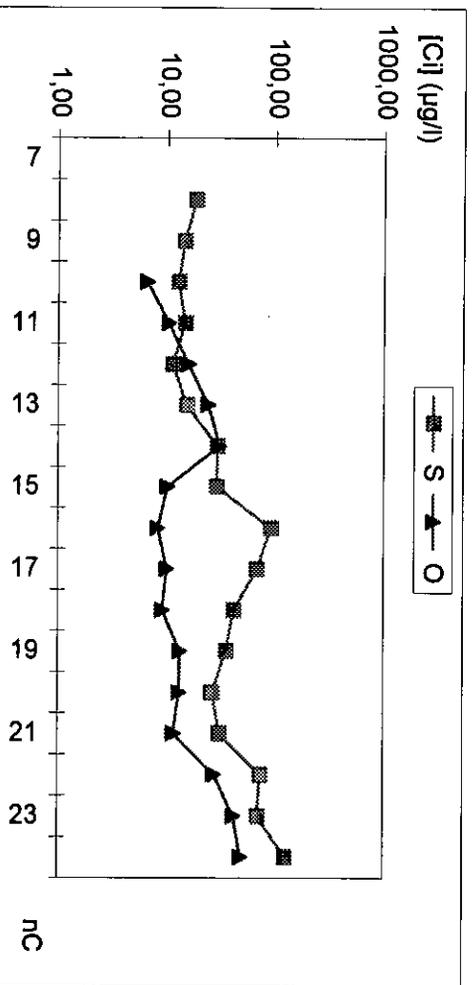


Figure IV-85 : Influence du mode d'exposition sur l'évolution du pétrole dissous pour ED à t = 60 j.

IV. 5 .2 .6 Influence du type d'eau utilisée sur la composition chimique du pétrole dissous

La comparaison entre l'évolution des teneurs en hydrocarbures du pétrole dissous en fonction du temps et selon le type d'eau utilisée, eau marine, eau potable et eau distillée, est présentée en figures IV-86 à IV-95.

Cette comparaison montre que c'est surtout dans l'eau distillée exposée à l'air libre que la dissolution est la plus importante et ce pour pratiquement l'ensemble des constituants de la fraction dissoute.

Il faut toutefois signaler qu'il est difficile de mettre en évidence une tendance nette quant à l'évolution et la répartition des constituants du pétrole brut selon le type d'expérience réalisée.

Ainsi par exemple, l'exposition à l'air libre favorise la dissolution par l'effet de brassage et de l'agitation exercés par le vent mais en même temps il y a diminution des teneurs par volatilisation. De même le pH et la salinité peuvent exercer des effets antagonistes sur la dissolution.

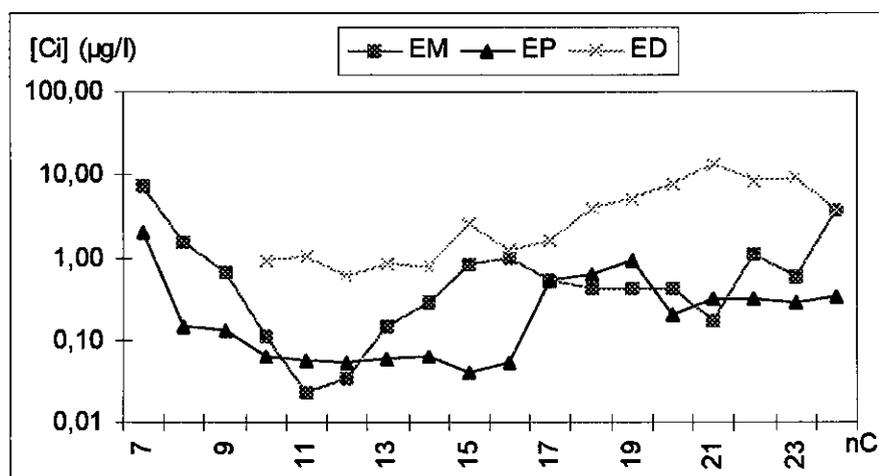


Figure IV-86 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à

t = 3 j et S.

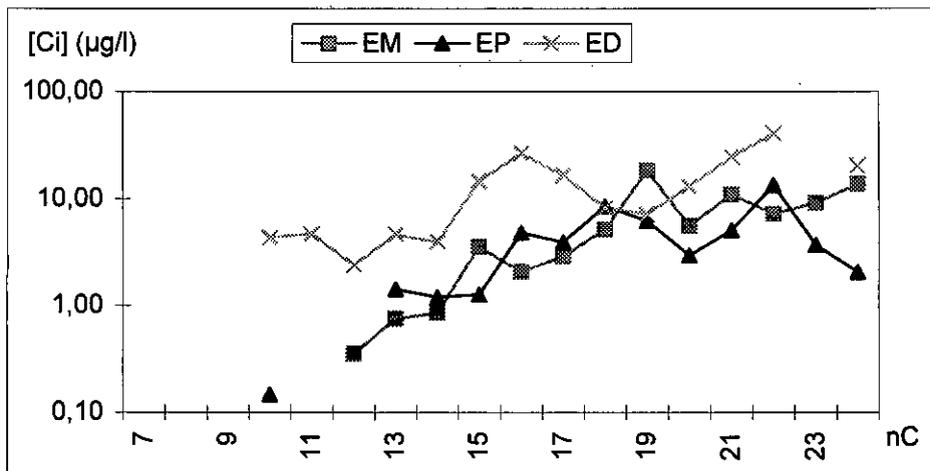


Figure IV-87 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 15 j et S.

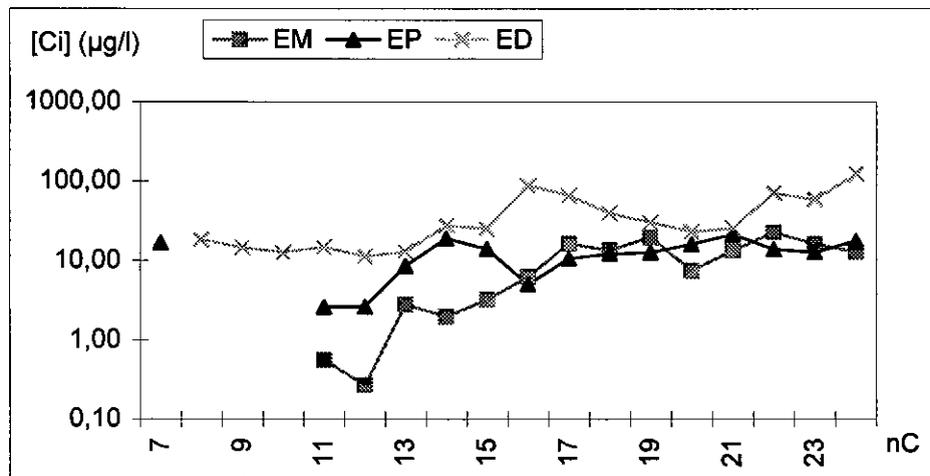


Figure IV-88 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 30 j et S.

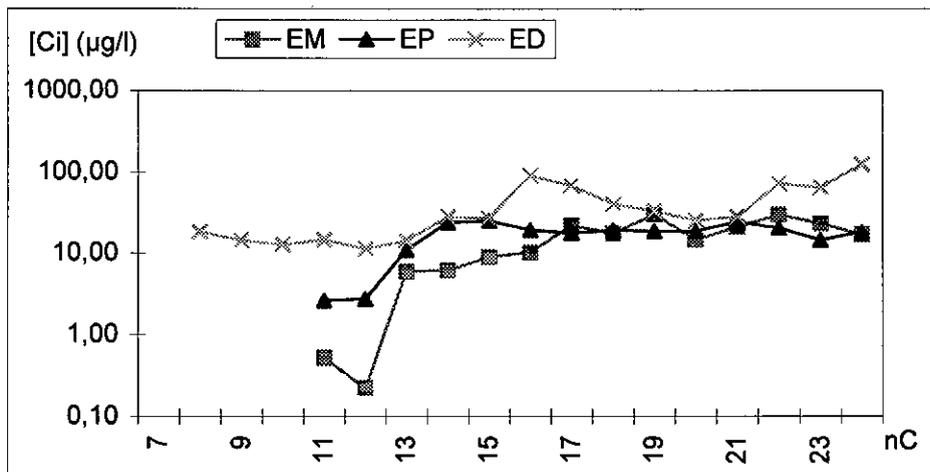


Figure IV-89 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 45 j et S.

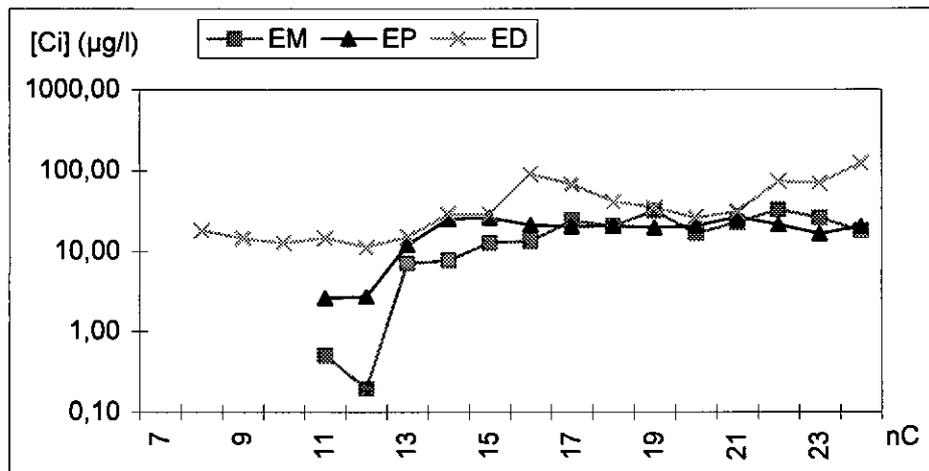


Figure IV-90 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 60 j et S.

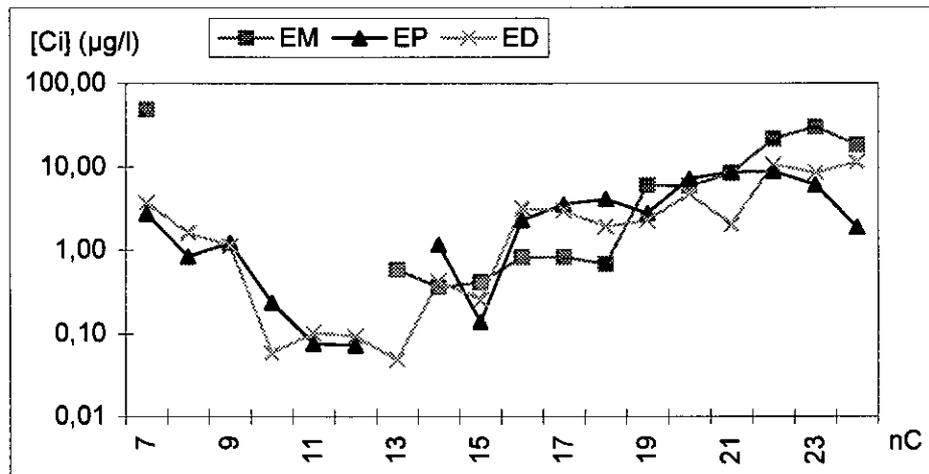


Figure IV-91 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 3 j et O.

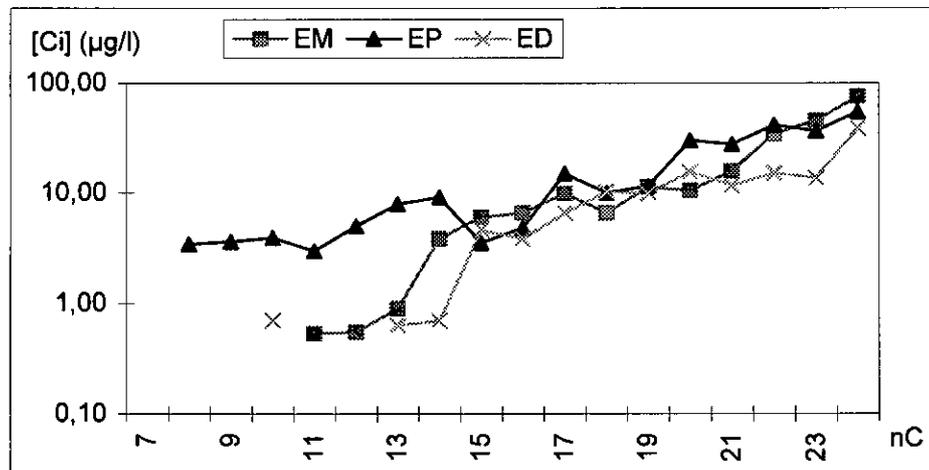


Figure IV-92 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 15 j et O.

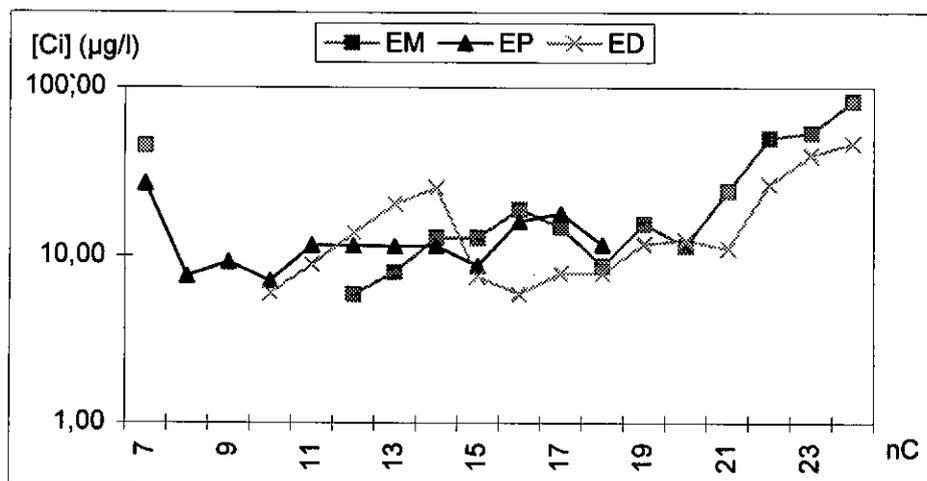


Figure IV-93 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 30 j et O.

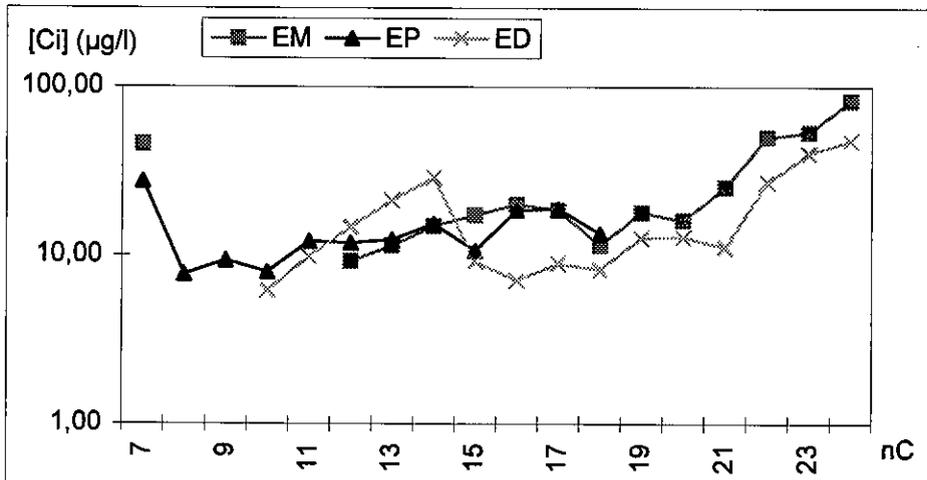


Figure IV-94 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 45 j et O.

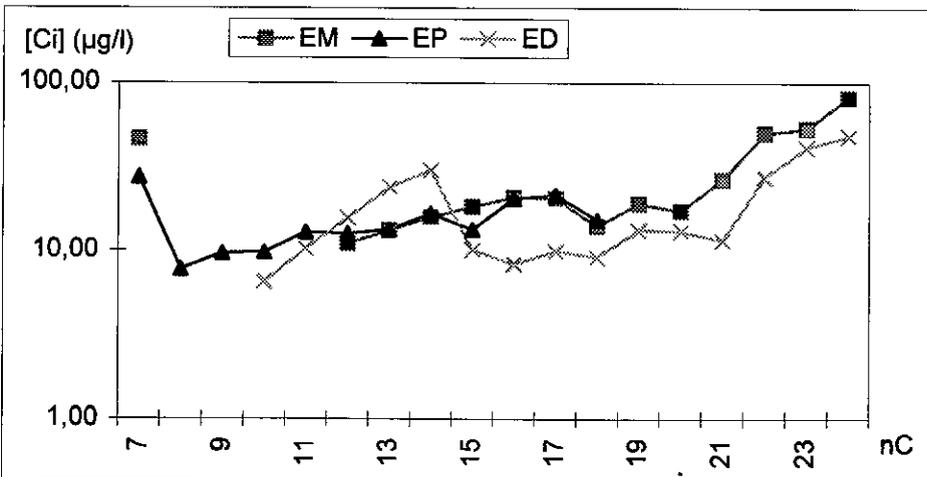


Figure IV-95 : Evolution de la concentration du pétrole dissous à t = 60 j et O.

IV. 5 .3 La photo-oxydation

l'analyse des extraits de pétrole dissous par FT-IR n'a pas mis en évidence la présence d'acides carboxyliques (absence de vibration C=O à la fréquence 1700 - 1750 cm^{-1}).

Il est très probable que la technique FT-IR n'est pas, dans le cas de faibles teneurs en produits oxydés, suffisamment performante. L'analyse par HPLC qui est plus appropriée n'a pas abouti à des résultats interprétables et ce par manque de colonne compatible avec la polarité des composés étudiés.

Il est toutefois clair que dans un site très ensoleillé comme celui de Laghouat , il y a après une plus ou moins longue exposition, une certaine photo-oxydation de la couche mince de pétrole étalé qui produit des composés solubles. Une éventuelle oxydation de la fraction dissoute du pétrole est fortement réduite par la présence durant toutes nos expériences du film de pétrole en surface de l'eau. Ce film s'oppose à la pénétration d'oxygène et ralentit donc les processus d'oxydation, d'où l'importance du brassage de l'eau qui est un facteur stimulant de l'oxydation.

IV. 5 .4 Comparaison de la distribution des n-alcane entre le pétrole dissous et le pétrole brut

Nous avons vu que par évaporation, dissolution et vieillissement le pétrole surnageant présentait une composition très différente de celle du pétrole brut.

Ce changement dans la distribution des n-alcane par rapport au produit original se retrouve aussi dans le cas du pétrole dissous.

Comme illustré en figure IV-96 où nous reportons en % la fraction massique des nC7 au nC24 dans les deux modes d'exposition, on constate une diminution notable des composés légers nC7 et nC8 mais surtout une forte tendance vers un important enrichissement en composés de poids moléculaires élevés nC22 à nC24. Cette abondance en composés lourds constitue un inconvénient pour le processus de biodégradation et de vieillissement de la fraction dissoute.

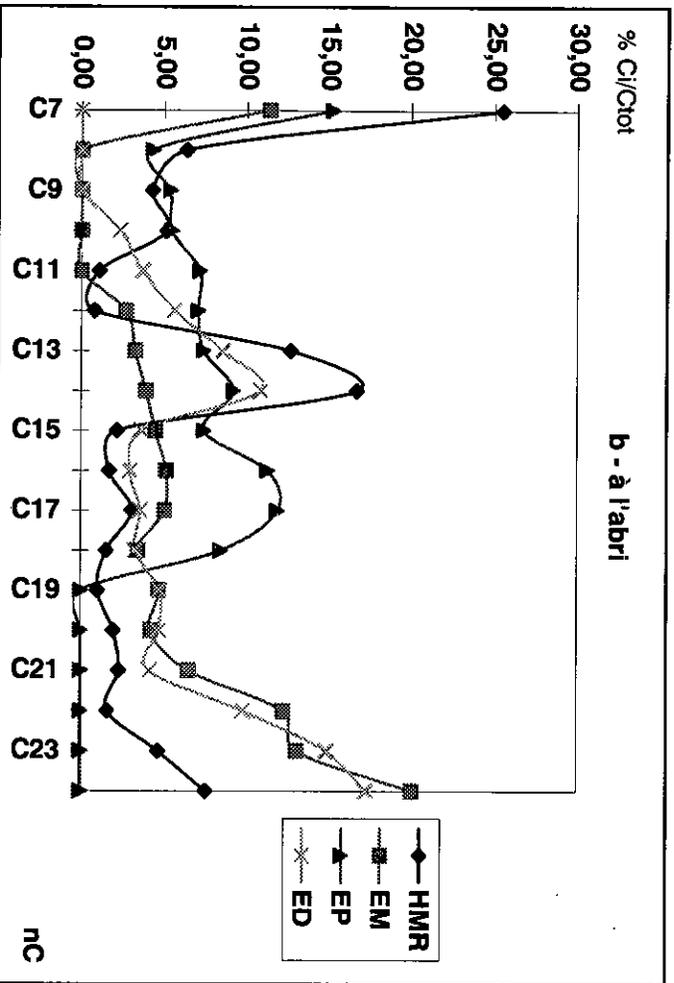
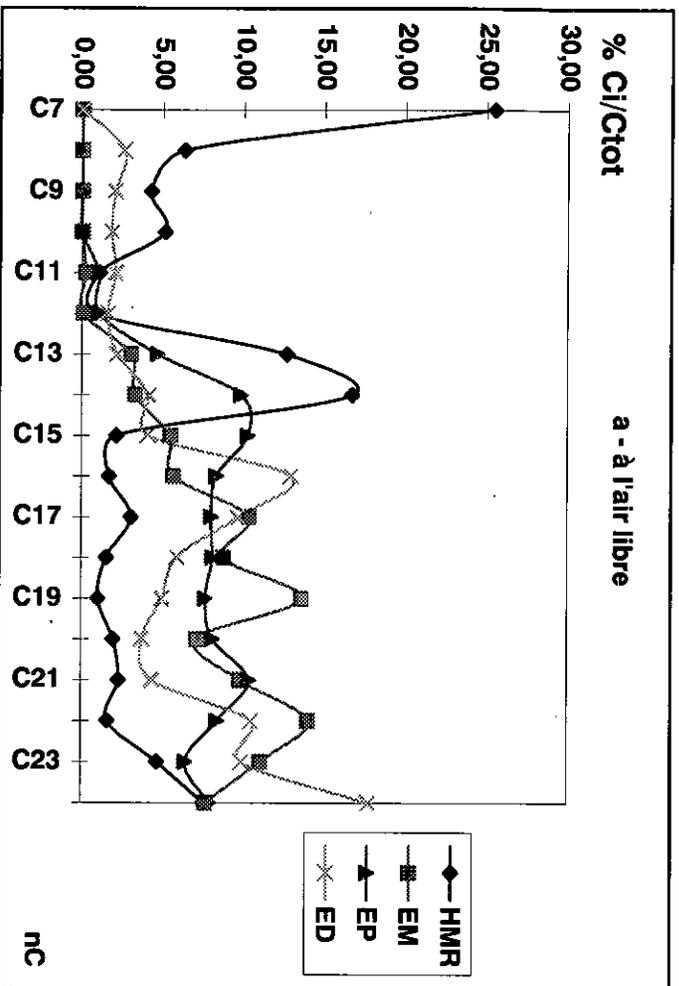


Figure IV-96 : Comparaison des fractions massiques des n-alcane dans le pétrole dissous et dans le brut HMR.

CONCLUSION

Conclusions :

Pour une simulation d'une contamination pétrolière à l'échelle de laboratoire, nous avons étudié le vieillissement du HMR, pétrole brut algérien étalé à la surface de trois types d'eau: eau marine, eau potable et eau distillée et ce selon deux modes d'exposition : à l'air libre et à l'abri du soleil et du vent.

Le travail a porté globalement sur la caractérisation par analyse chromatographique du pétrole surnageant et dissous et le suivi de leur évolution temporelle sous différentes conditions expérimentales.

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons que :

- ◆ Les pertes en masse de surnageant sont importantes dans les échantillons exposés aux conditions naturelles.
- ◆ C'est durant les premiers jours d'exposition qu'on relève la plus forte diminution des teneurs de l'ensemble des constituants du pétrole surnageant. Le phénomène d'évaporation est à un degré moindre de dissolution a lieu donc rapidement.
- ◆ Dans les échantillons exposés à l'air libre, les chromatogrammes montrent une disparition quasi-totale des n-alcanes légers inférieurs à nC13 et des aromatiques.
- ◆ Le calcul des rapports chromatographiques qui caractérisent la dégradation du pétrole et l'apparition dans les chromatogrammes-gaz de mélange de complexe non résolu (UCM) montrent que dans le surnageant les processus de vieillissement (évaporation, dissolution, oxydation et biodégradation) affectent d'une manière sensible le pétrole brut étalé.
- ◆ Après évaporation des alcanes légers et dissolution partielle, le surnageant subit, dans le cas de l'eau marine et l'eau potable, une dégradation assez importante probablement par voie microbienne (de l'ordre de 30 % après 60 jours d'exposition). Ce type de dégradation est pratiquement inexistant dans le cas de l'eau distillée dépourvu d'éléments nutritifs.

- ◆ On relève par ailleurs que les conditions expérimentales n'influent pas beaucoup sur l'évolution dans le temps des hydrocarbures lourds ou de poids moléculaires moyens.
- ◆ En ce qui concerne le pétrole dissous, les résultats montrent que la dissolution est graduelle et que la saturation est atteinte au bout de 45 jours. A l'inverse du surnageant, on note ici la présence de quelques hydrocarbures légers et de certains aromatiques. C'est en général à l'abri que les hydrocarbures accusent les teneurs les plus élevées.
- ◆ En comparant la distribution des n-alcane aussi bien dans le surnageant que dans le pétrole dissous par rapport au brut HMR, on constate que l'effet du vieillissement entraîne en général un fort enrichissement des composés plus lourd que le nC14.
- ◆ Enfin dans le cadre de ce travail il a été confirmé que l'étude de certains paramètres chromatographiques (Pr/Ph,) permet d'identifier le type de contamination pétrolière et remonter à la source polluante.

Il reste à mentionner que ce travail ne constitue qu'une étude partielle du vieillissement du pétrole brut étalé sur une eau.

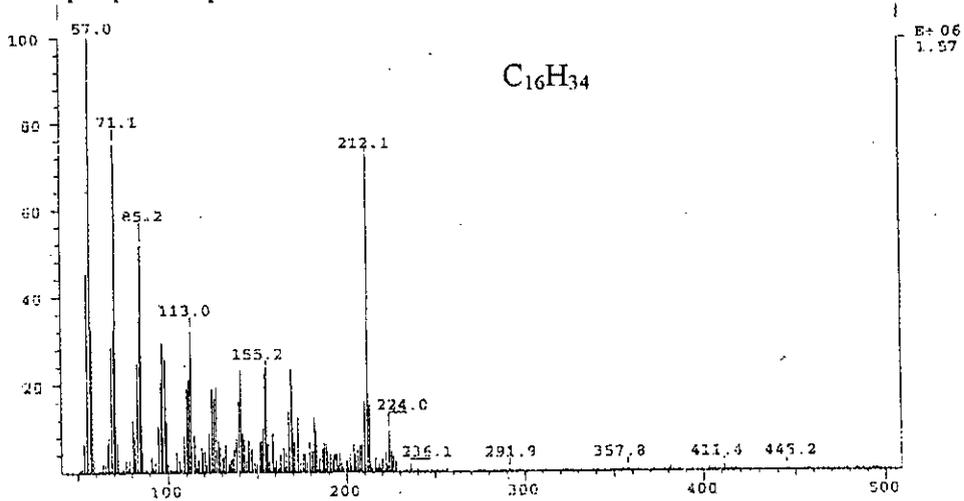
D'autres facteurs comme l'épaisseur du film, le mouvement de l'eau, la formation d'émulsion ainsi que le coulage et la sédimentation de la fraction lourde sont autant de points importants qui interviennent dans les processus d'altération du pétrole déversé sur l'eau. Dans ce même ordre d'idée la question relative à l'évolution et au devenir du pétrole dissous et par là les effets à long terme de la pollution chronique des eaux par les hydrocarbures n'a pas été abordée. Ceci constituerait un thème de recherche à part.

Il n'y a pas de doute que la pollution pétrolière constituera encore longtemps une menace pour les écosystèmes et toute recherche dans ce domaine ne pourra être que bénéfique pour la sauvegarde de l'environnement. L'épisode très récent de pollution survenu lors du naufrage du pétrolier italien Erika est là pour le rappeler. Cet accident survenu au large des côtes françaises (300.000 tonnes de pétrole déversé entraînant la mort de milliers d'oiseaux) a nécessité la solidarité internationale et l'intervention de spécialistes et de moyens sophistiqués pour arriver après plusieurs semaines à sauver l'irréparable.

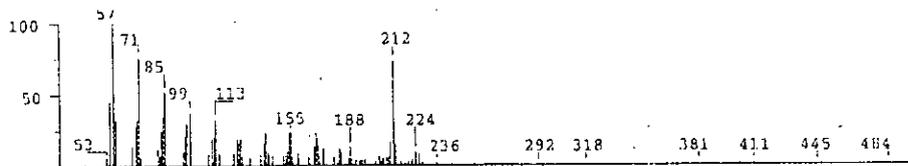
ANNEXE

Annexe 1

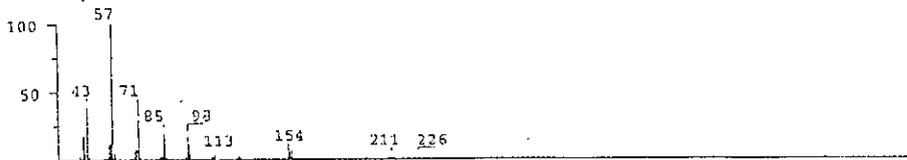
La fragmentation MS, le spectre MS théorique et la liste des composés fournis par la banque de données NST de quelques composés.



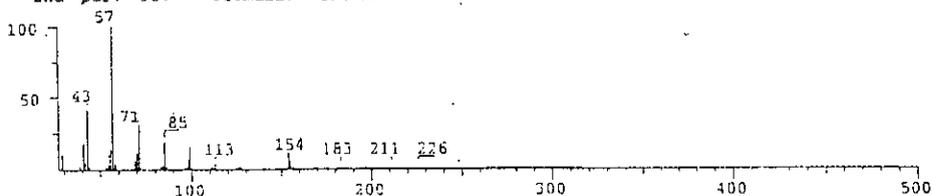
1	29254 Pentadecane, 6-methyl-	Purity 385 Fit 595 Rfit 494	mw	226 bp	57
	CAS# 10105-38-1	C16.H34			
2	29255 Tetradecane, 2,5-dimethyl-	Purity 384 Fit 594 Rfit 489	mw	226 bp	57
	CAS# 56292-69-4	C16.H34			
3	42182 Heneicosane	Purity 382 Fit 705 Rfit 497	mw	296 bp	57
	CAS# 629-94-7	C21.H44			
4	57573 Pentatriacontane	Purity 368 Fit 689 Rfit 498	mw	492 bp	57
	CAS# 630-07-9	C35.H72			
5	32064 Hexadecane, 7-methyl-	Purity 361 Fit 658 Rfit 459	mw	240 bp	57
	CAS# 26730-20-1	C17.H36			
6	59263 Tetratetracontane	Purity 360 Fit 712 Rfit 472	mw	618 bp	57
	CAS# 7098-22-8	C44.H90			
7	59167 Tritetracontane	Purity 357 Fit 724 Rfit 463	mw	604 bp	57
	CAS# 7098-21-7	C43.H88			
8	29266 Hexadecane	Purity 356 Fit 678 Rfit 487	mw	226 bp	57
	CAS# 544-76-3	C16.H34			
* 9	26000 Pentadecane	Purity 356 Fit 580 Rfit 513	mw	212 bp	57
	CAS# 629-62-9	C15.H32			
10	25995 Tridecane, 2,5-dimethyl-	Purity 356 Fit 589 Rfit 466	mw	212 bp	57
	CAS# 56292-66-1	C15.H32			

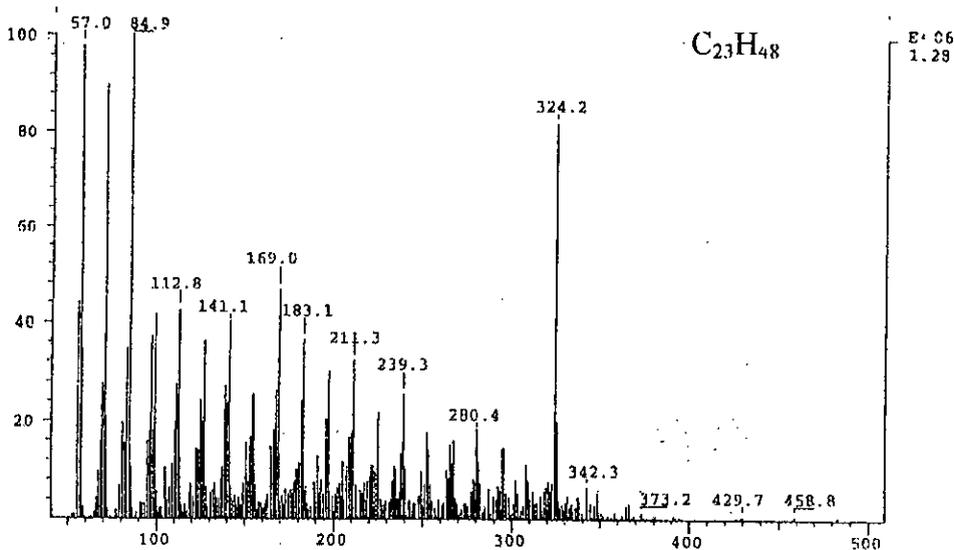


Entry 29254 Pentadecane, 6-methyl-
1st pur: 385 Formula: C16.H34

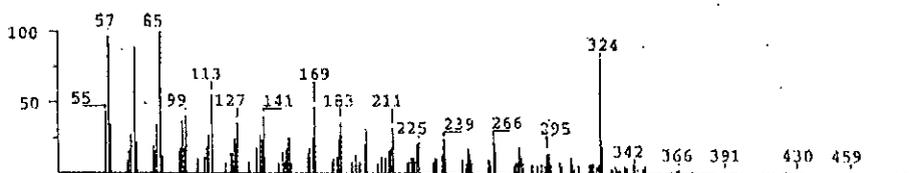


Entry 29255 Tetradecane, 2,5-dimethyl-
2nd pur: 384 Formula: C16.H34

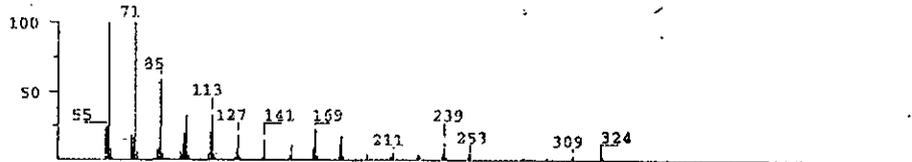




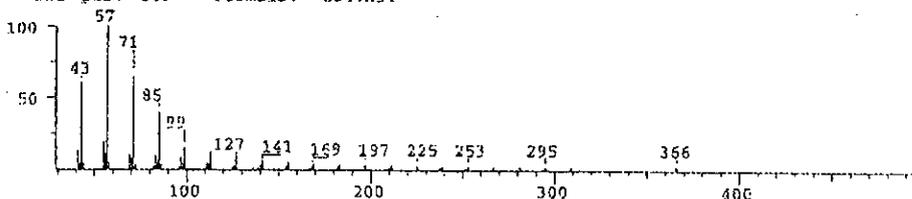
1	46094 Nonadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	Purity 396 Fit 760 Rfit 473 mw 324 bp 71
	CAS# 55124-80-6 C23.H48	
2	50763 Hexacosane	Purity 369 Fit 819 Rfit 433 mw 366 bp 57
	CAS# 630-01-3 C26.H54	
3	49389 Eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-	Purity 325 Fit 641 Rfit 414 mw 352 bp 71
	CAS# 55268-60-5 C25.H52	
4	54822 Squalane	Purity 322 Fit 747 Rfit 402 mw 422 bp 57
	CAS# 111-01-3 C30.H62	
5	47882 Docosane, 2,4-dimethyl-	Purity 320 Fit 735 Rfit 407 mw 338 bp 43
	CAS# 77536-30-2 C24.H50	
6	49388 Eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-	Purity 311 Fit 689 Rfit 425 mw 352 bp 57
	CAS# 51794-16-2 C25.H52	
7	44279 Heneicosane, 3-methyl-	Purity 310 Fit 769 Rfit 368 mw 310 bp 57
	CAS# 6418-47-9 C22.H46	
8	44283 Docosane	Purity 305 Fit 719 Rfit 407 mw 310 bp 57
	CAS# 629-97-0 C22.H46	
9	51920 Eicosane, 10-butyl-10-propyl-	Purity 289 Fit 593 Rfit 396 mw 380 bp 57
	CAS# 55282-33-2 C27.H56	
10	51919 Eicosane, 10-hexyl-10-methyl-	Purity 280 Fit 663 Rfit 382 mw 380 bp 57
	CAS# 55282-32-1 C27.H56	

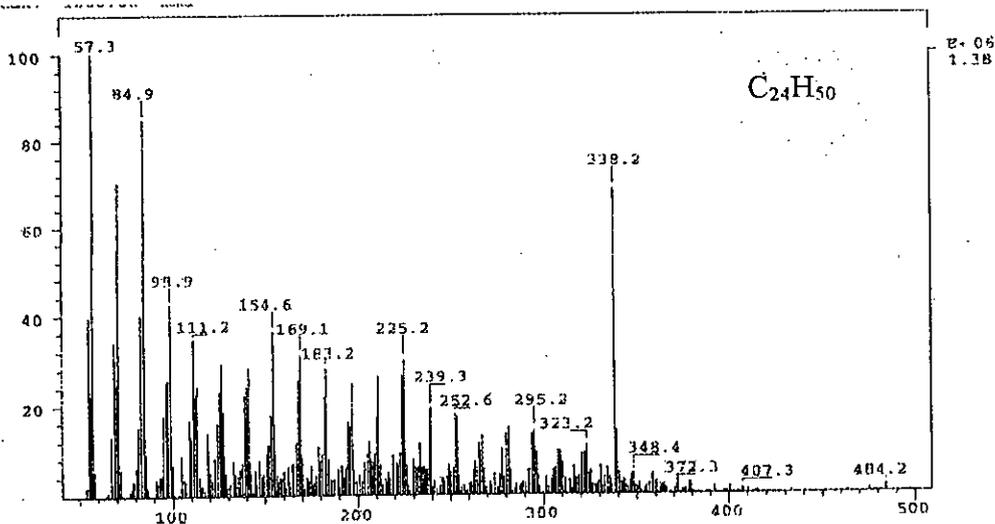


Entry 46094 Nonadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
1st pur: 396 Formula: C23.H48

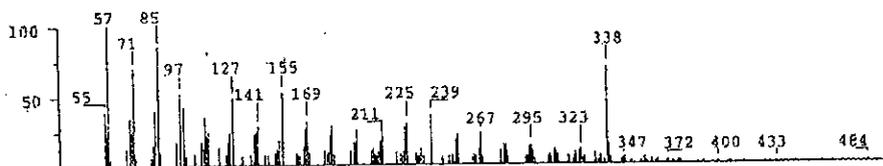


Entry 50763 Hexacosane
2nd pur: 369 Formula: C26.H54

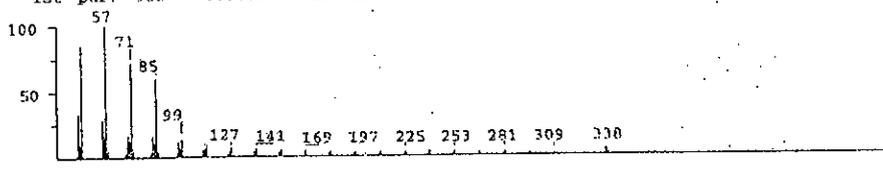




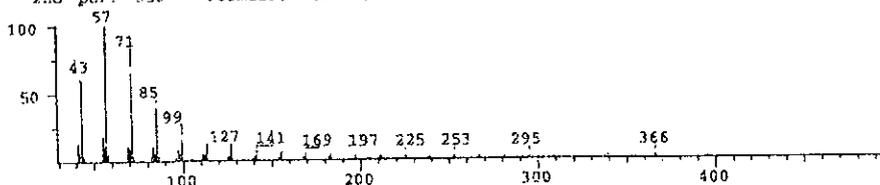
1	47886 Tetracosane	Purity 406 Fit 794 Rfit 500 mw 338 bp 57	CAS# 646-31-1 C24.H50
2	50763 Hexacosane	Purity 350 Fit 817 Rfit 414 mw 366 bp 57	CAS# 630-01-3 C26.H54
3	54822 Squalane	Purity 334 Fit 688 Rfit 404 mw 422 bp 97	CAS# 111-01-3 C30.H62
4	51859 Octadecane, 1-iodo-	Purity 326 Fit 781 Rfit 337 mw 380 bp 57	CAS# 629-93-6 C18.H37.I
5	51916 Hexadecane, 8-hexyl-8-pentyl-	Purity 311 Fit 704 Rfit 398 mw 380 bp 57	CAS# 55282-29-6 C27.H56
6	59167 Tritetracontane	Purity 309 Fit 751 Rfit 378 mw 604 bp 57	CAS# 7098-21-7 C43.H88
7	57573 Pentatriacontane	Purity 308 Fit 703 Rfit 398 mw 492 bp 57	CAS# 630-07-9 C35.H72
8	59263 Tetratetracontane	Purity 307 Fit 715 Rfit 383 mw 618 bp 57	CAS# 7098-22-8 C44.H90
9	46094 Nonadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	Purity 302 Fit 711 Rfit 380 mw 324 bp 71	CAS# 55124-80-6 C23.H48
10	49388 Eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-	Purity 292 Fit 852 Rfit 415 mw 352 bp 57	CAS# 51794-16-2 C25.H52



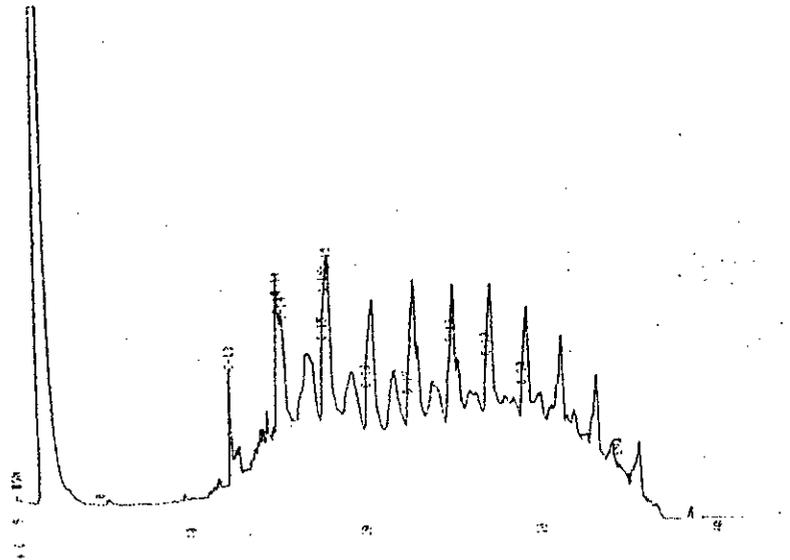
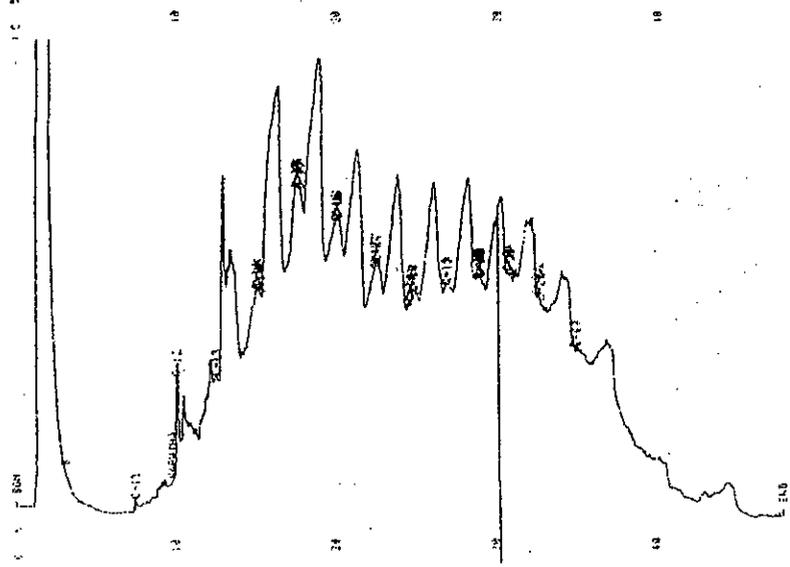
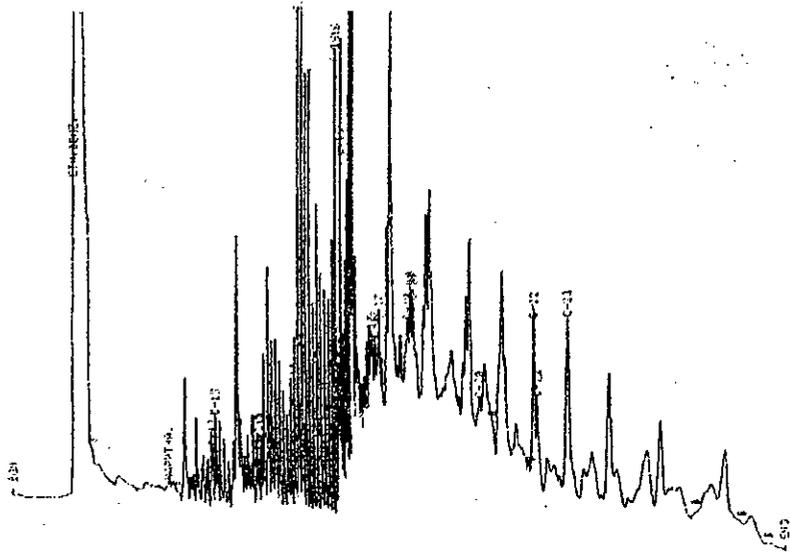
Entry 47886 Tetracosane
1st pur: 406 Formula: C24.H50

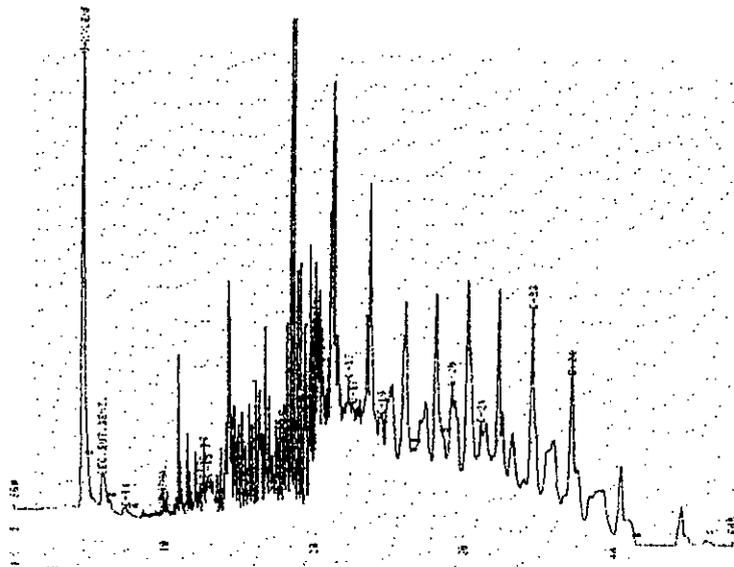


Entry 50763 Hexacosane
2nd pur: 350 Formula: C26.H54

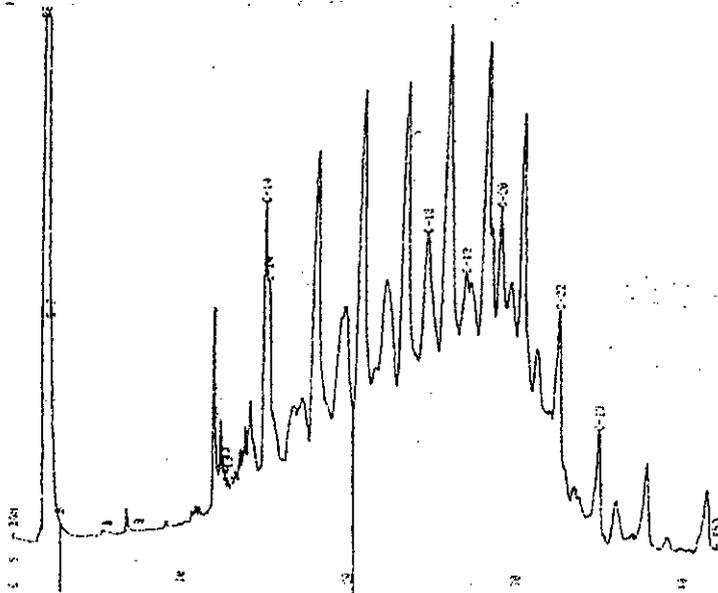


Annexe 2 : Chromatogrammes des échantillons d'extraits du surnageant étudiés.

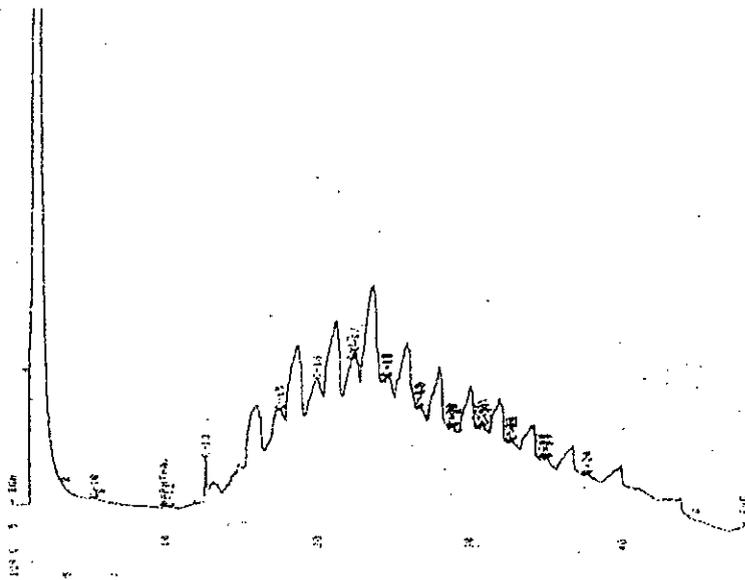




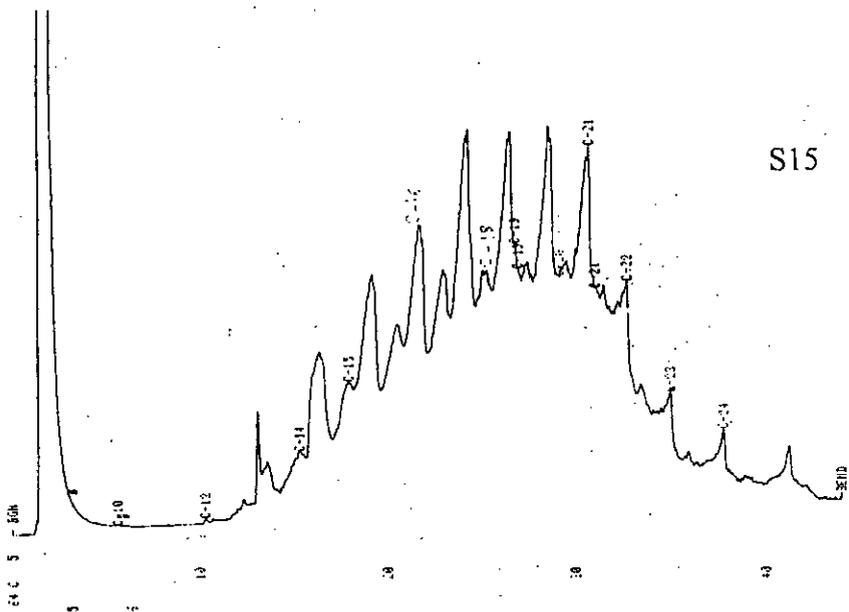
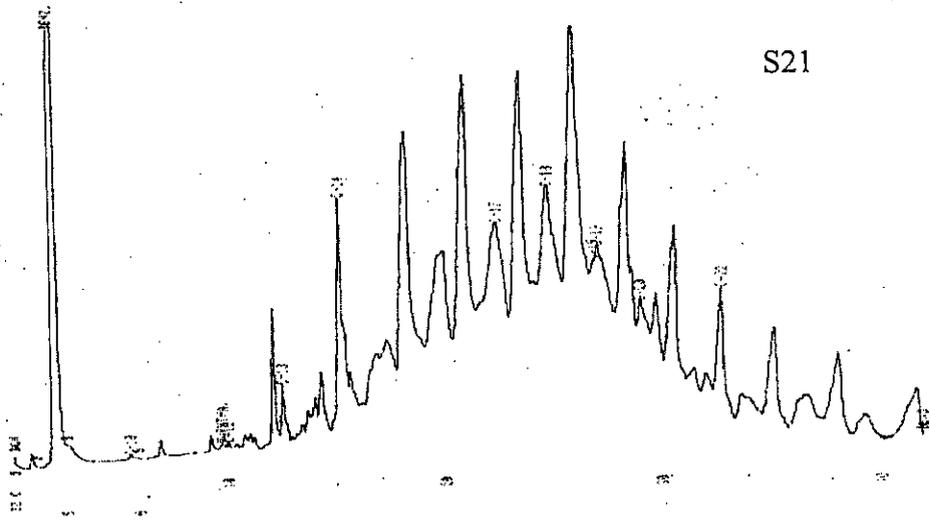
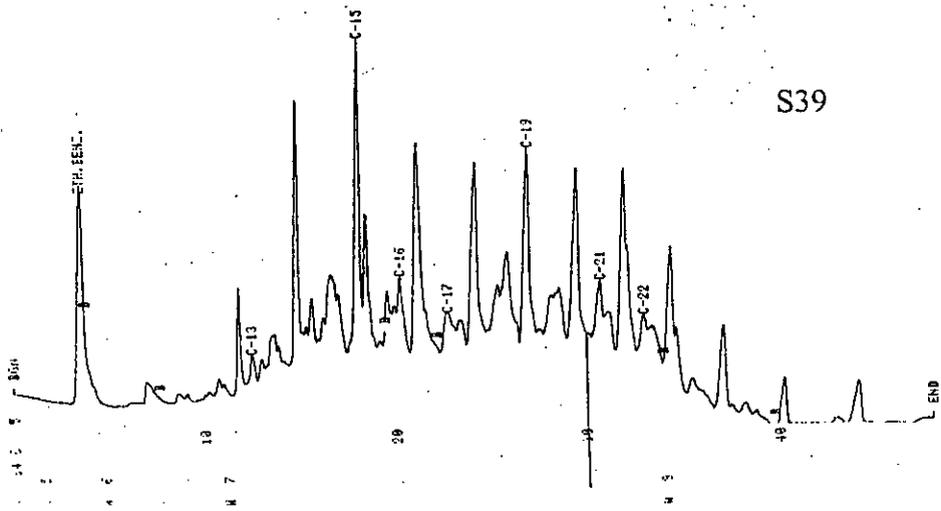
S 38

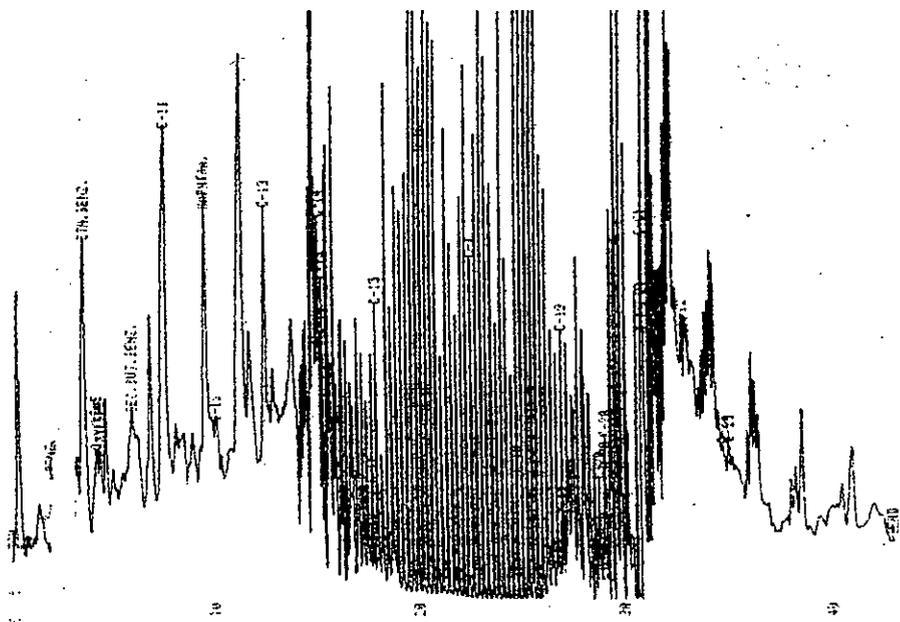


S 20

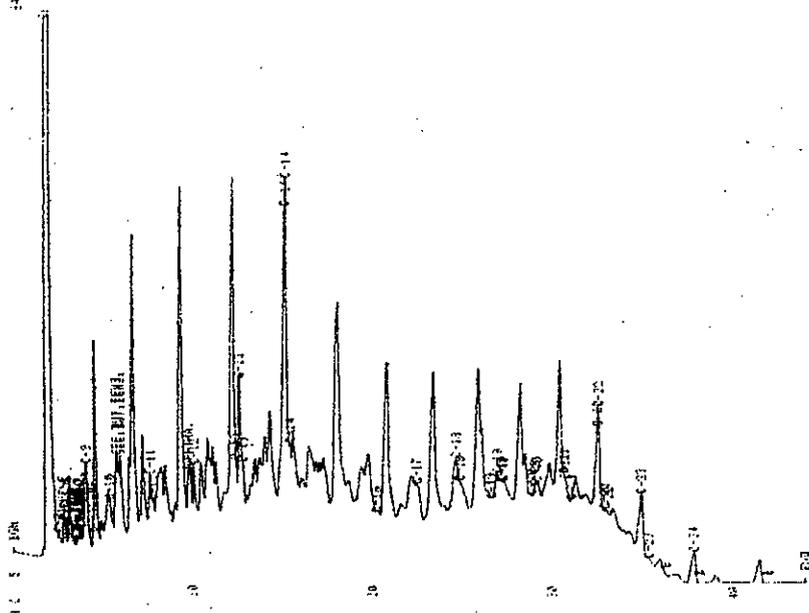


S 14

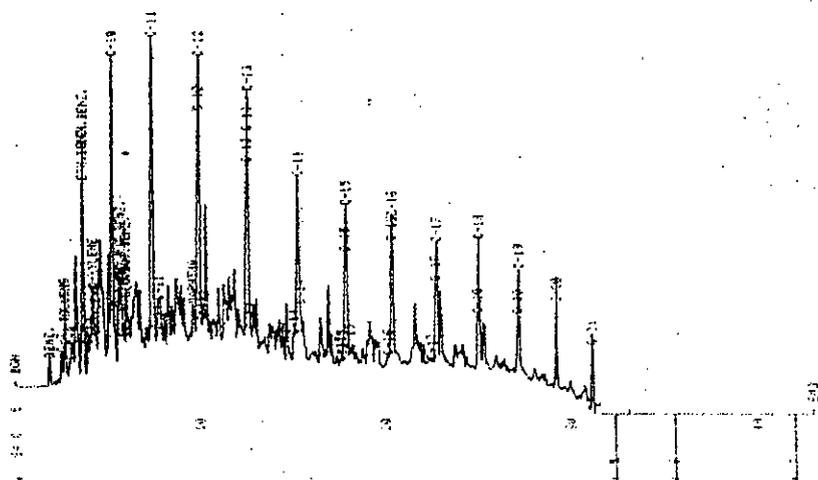




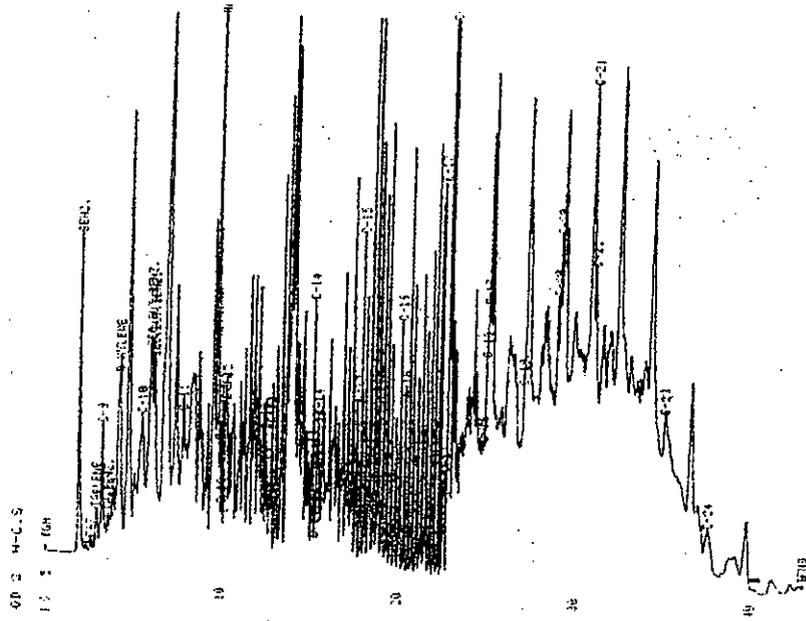
S 40



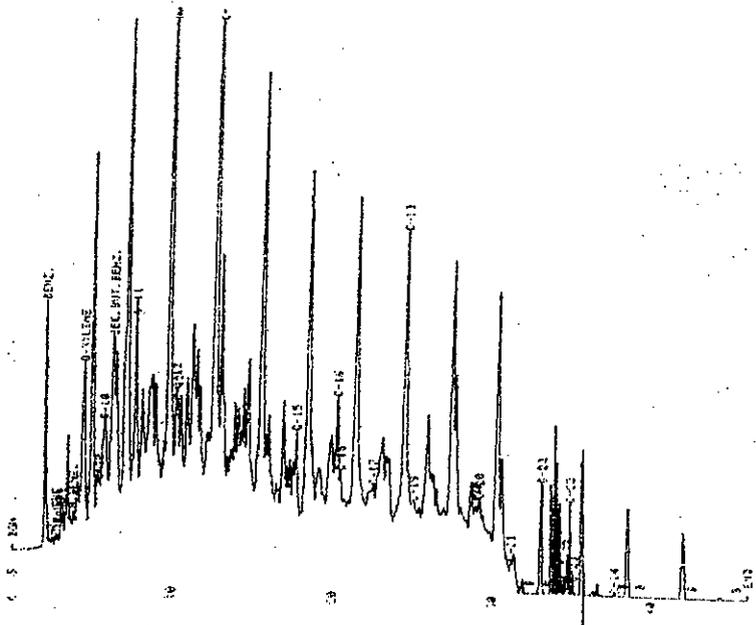
S 22



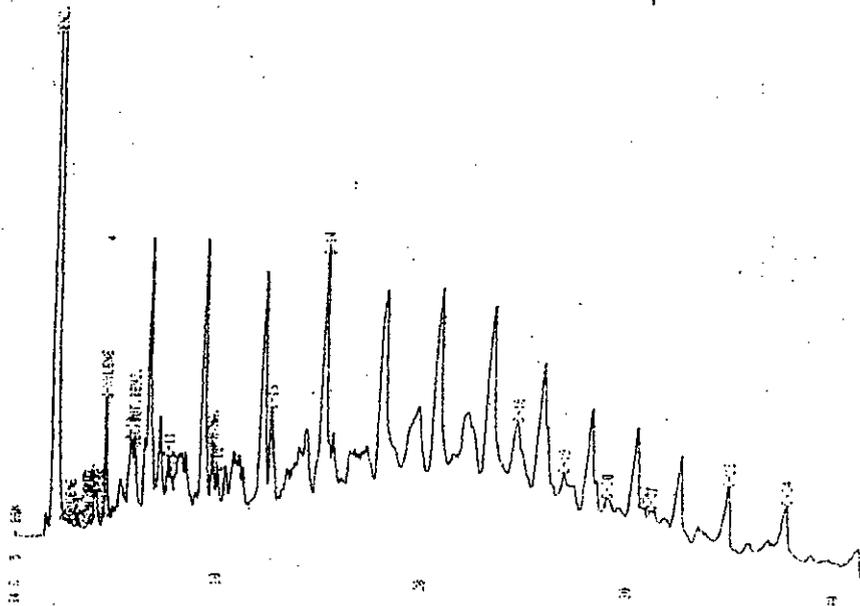
S 16



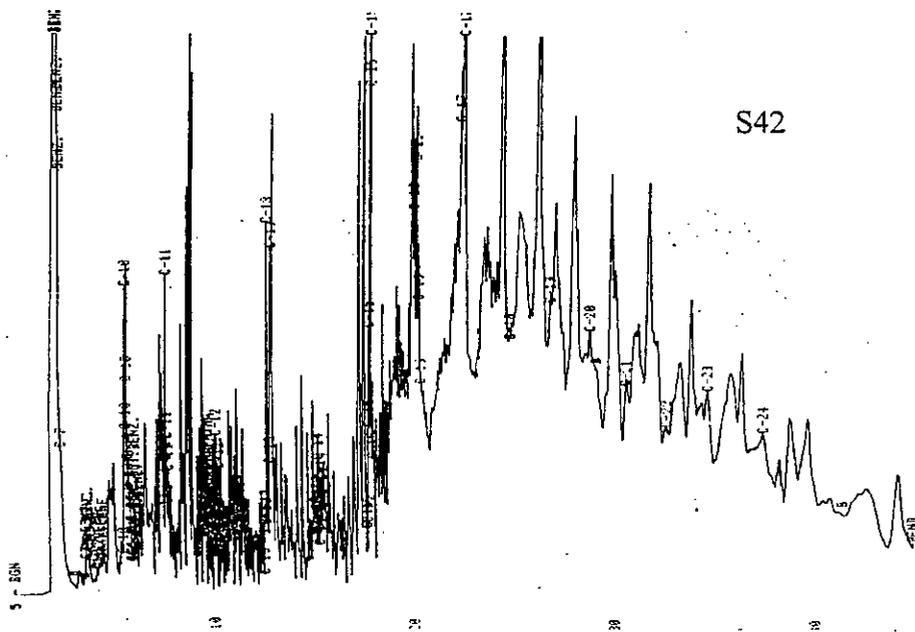
S 41



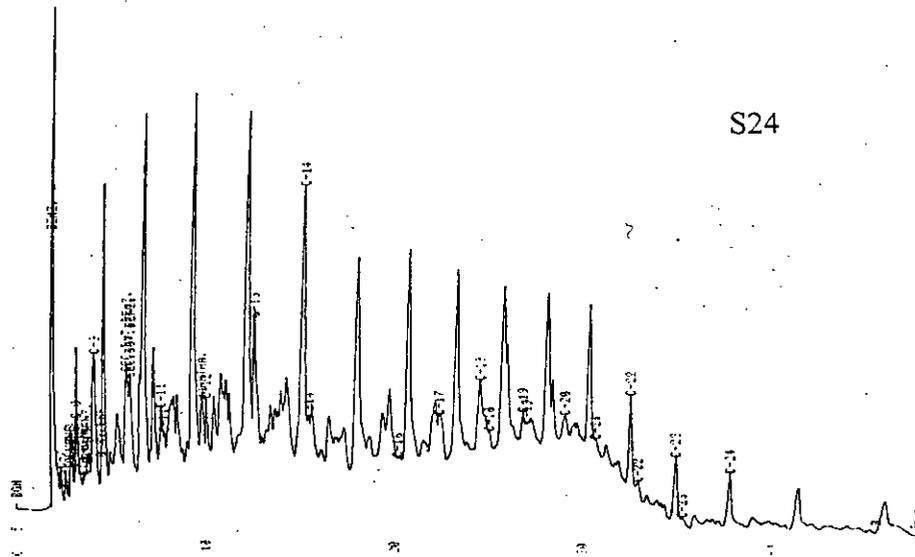
S 23



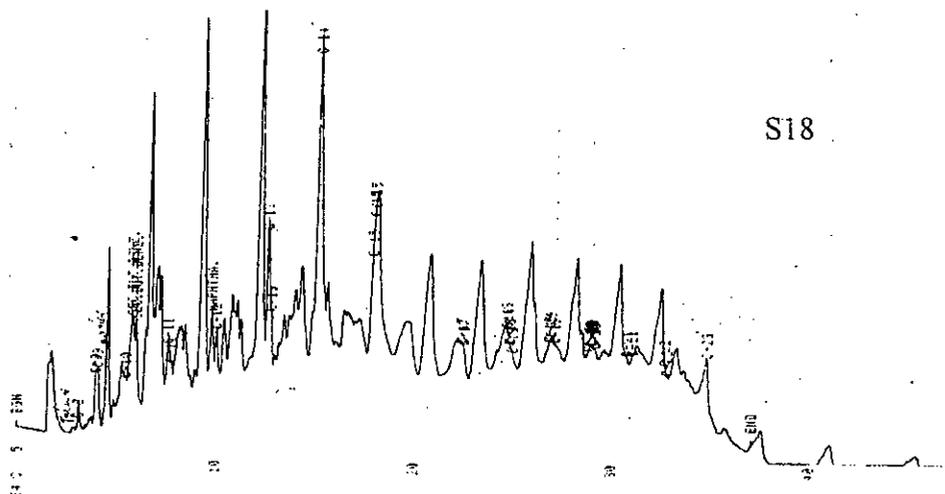
S 17



S42



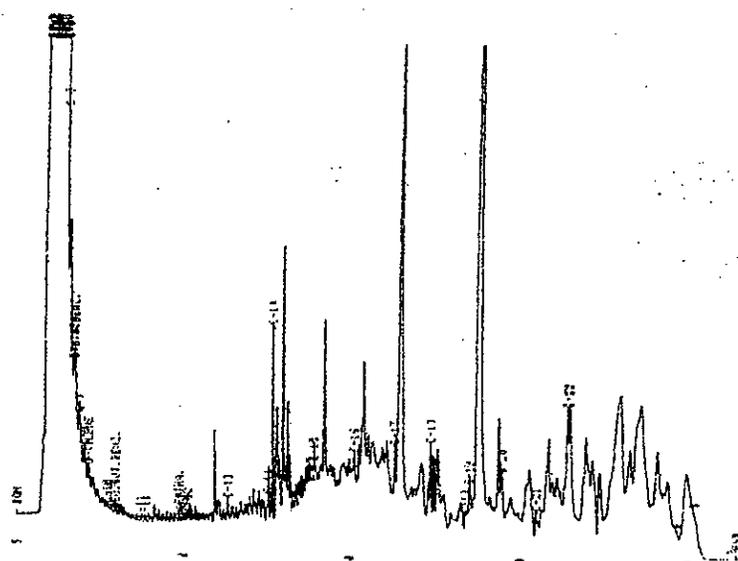
S24



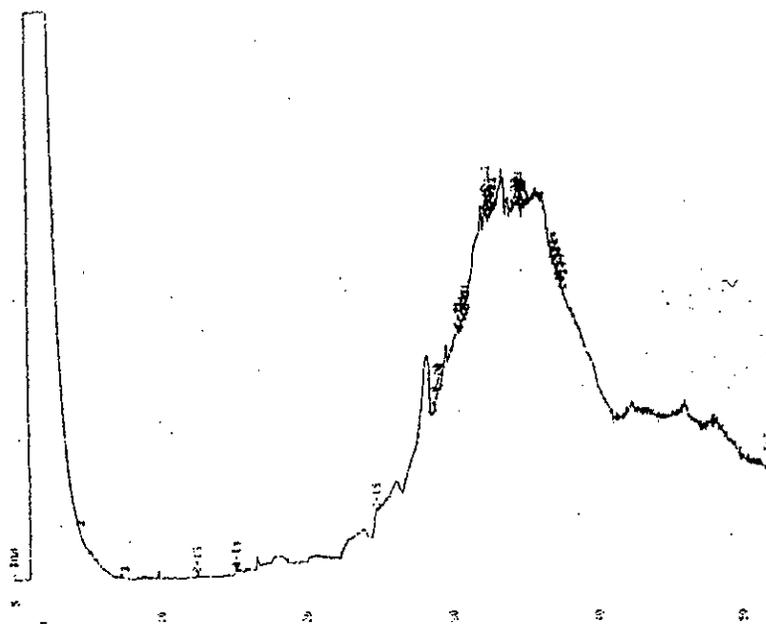
S18

Annexe 3

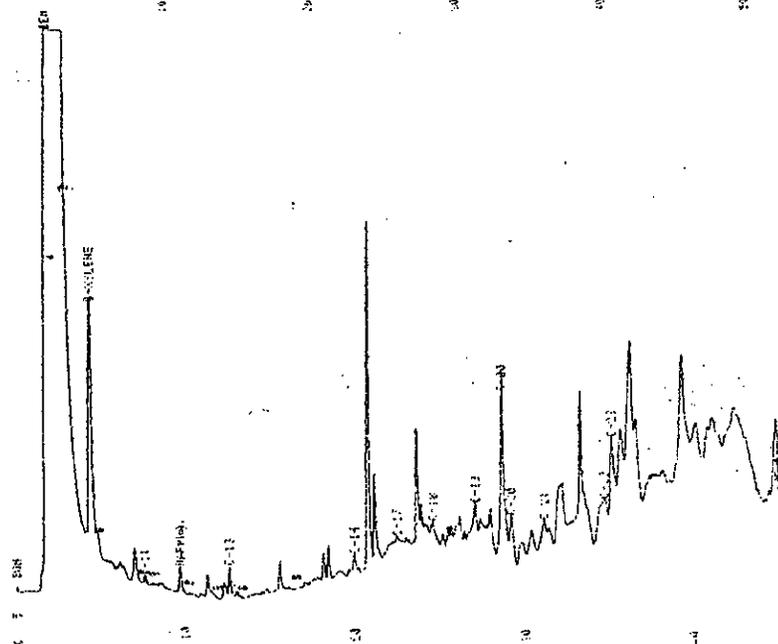
Chromatogrammes des extraits du pétrole dissous étudiés.



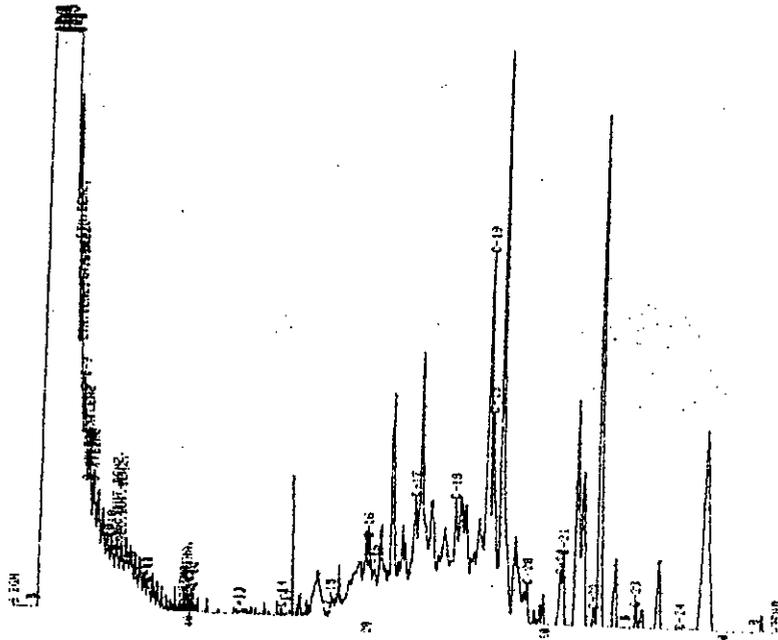
D 37



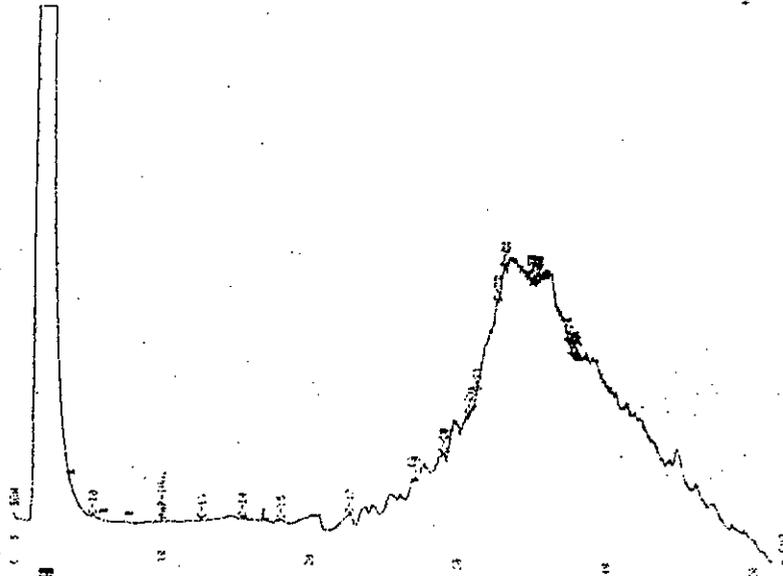
D 19



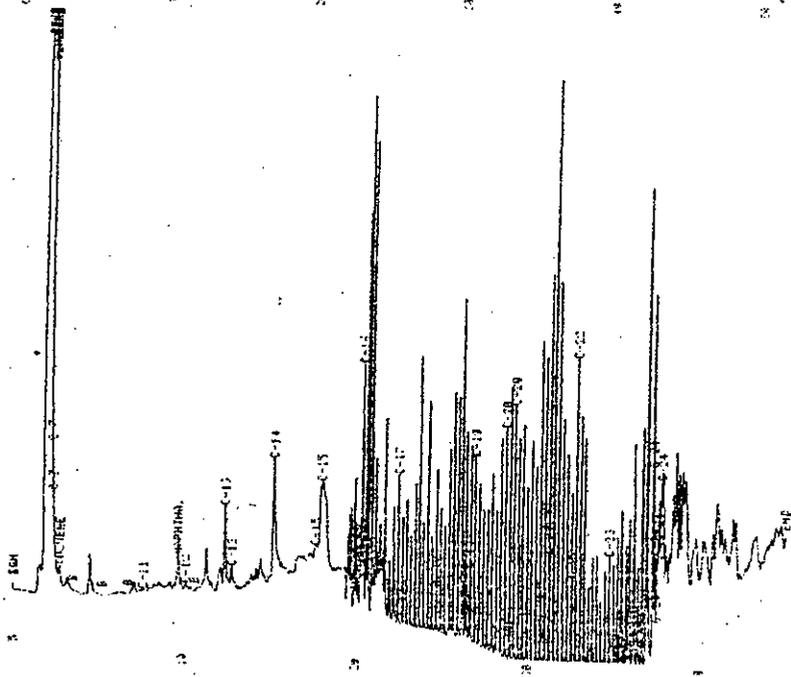
D 13



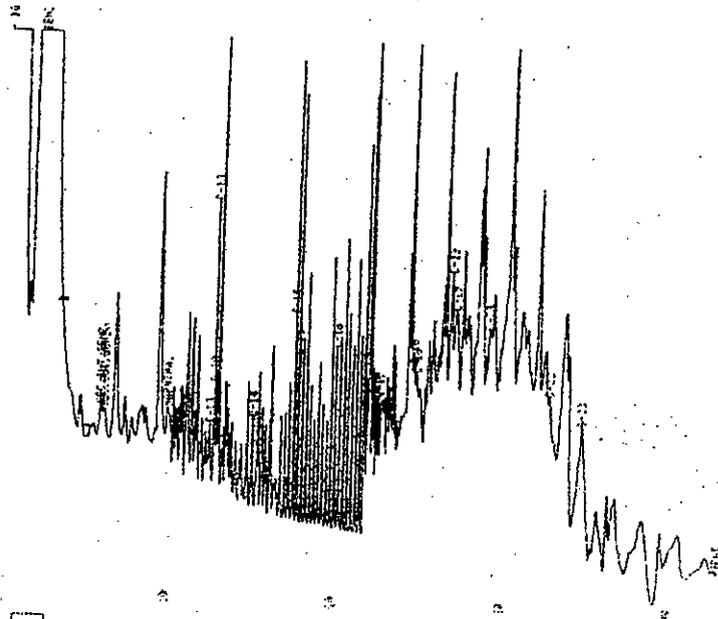
D 38



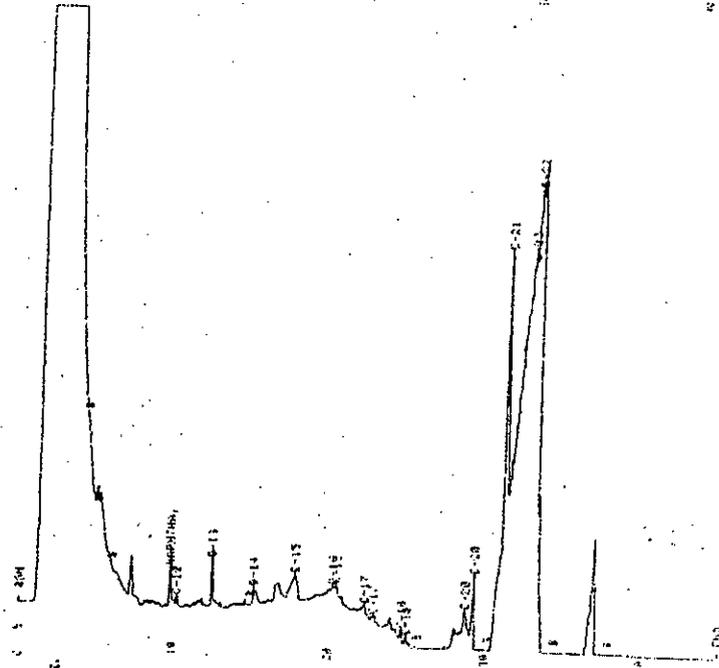
D 20



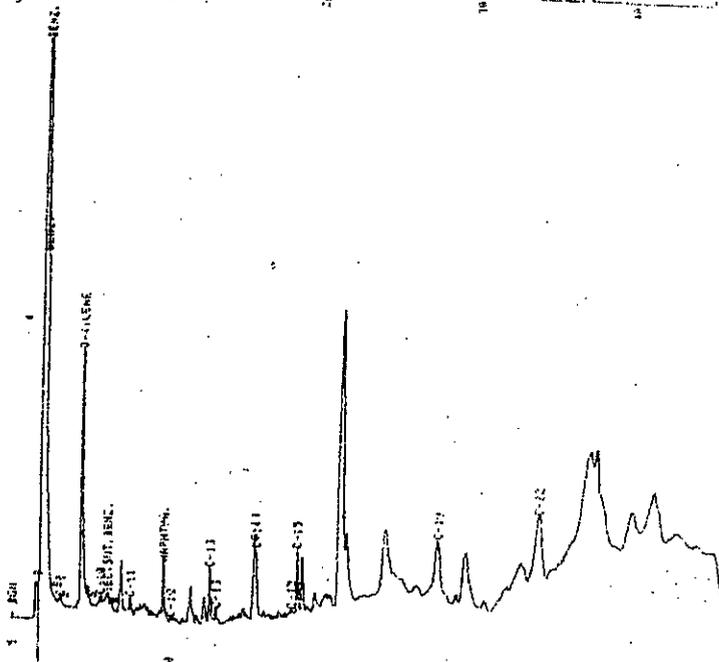
D 14



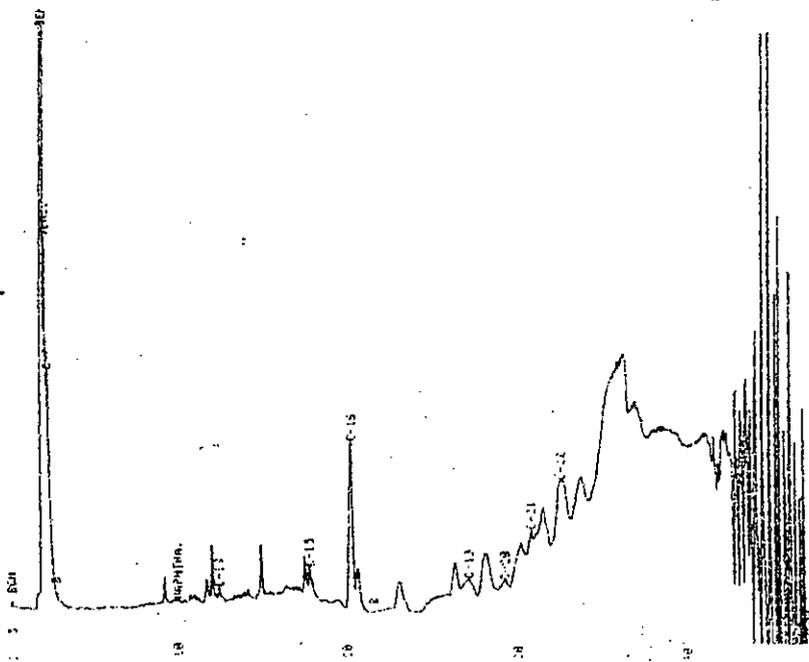
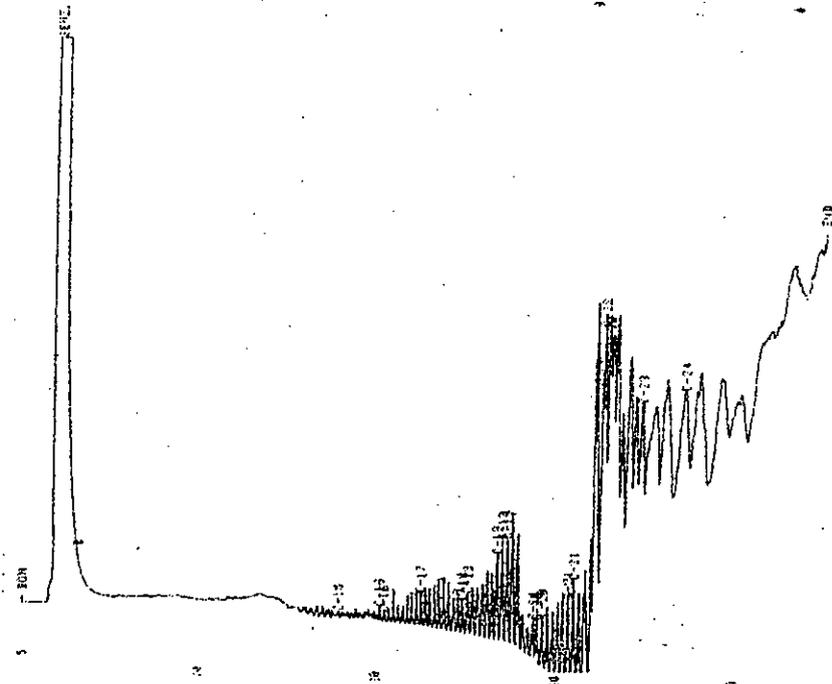
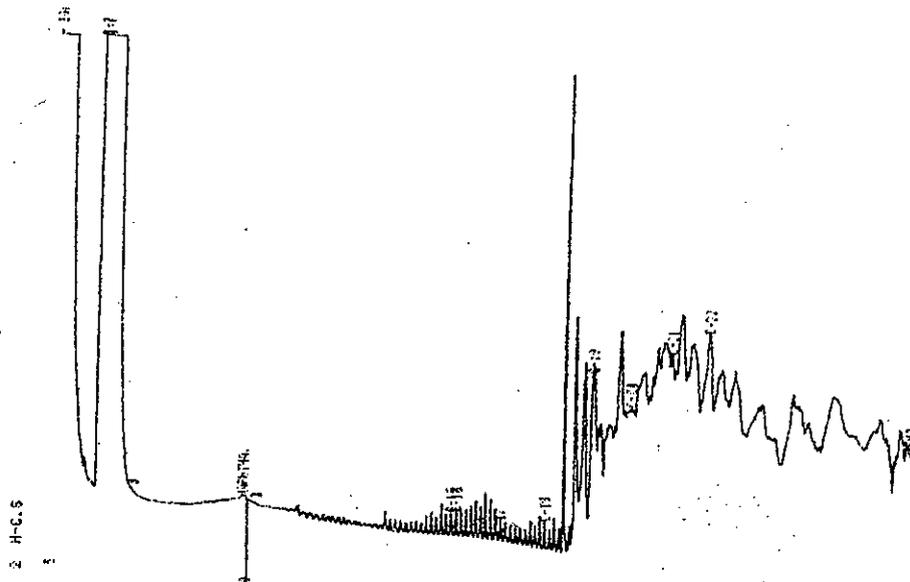
D 39

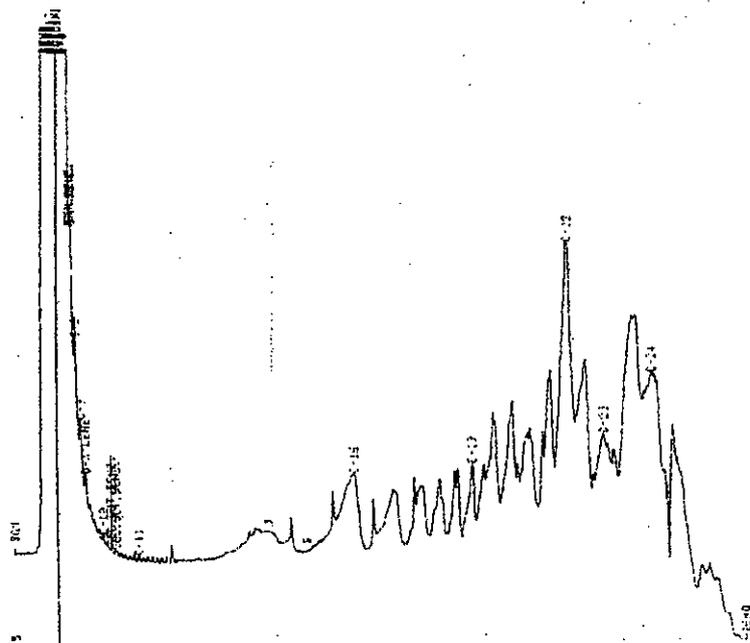


D 21

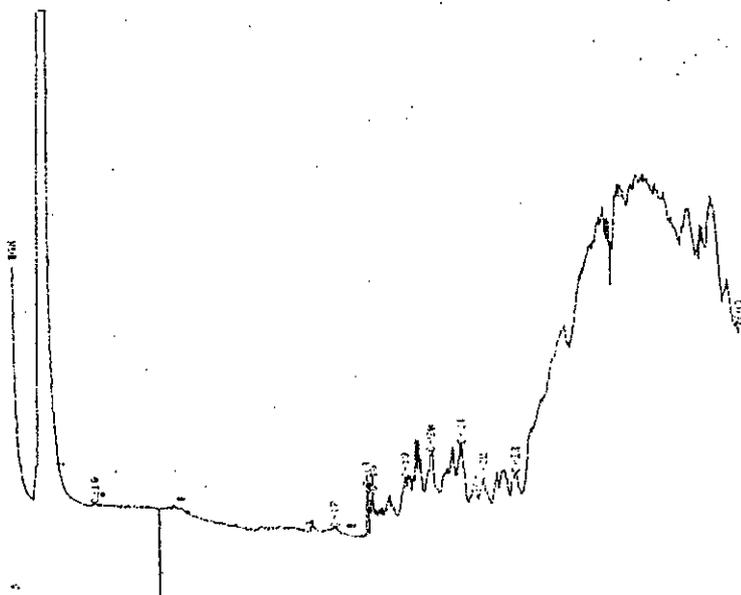


D 15

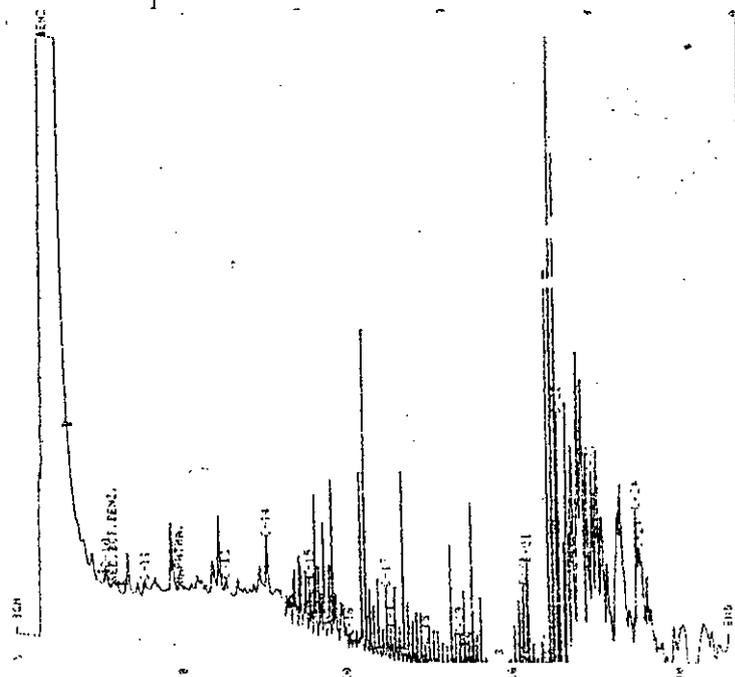




D 42



D 24



D 18

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- **Boehm P.D., Fiest D.L. and Elskus A.**, *Comparative weathering patterns of hydrocarbons from the AMOCO CADIZ oil spill observed at a variety of coastal environments*, Brest (France), 19-22, 1981.
- [2]- **Latif H.A.**; *la pollution industrielle*; Ed. Univ. Mosul; Bagdad, 1987.
- [3]- **N.A.S.**, *Petroleum in the environment*, National Academy of Science, Washington D.C., 17, 1975.
- [4]- **Clark R.B.**, *Marine pollution*, Science Publications, Oxford, 1986.
- [5]- *Encyclopédie Universalis*, France, 1997.
- [6]- **Page D.S., Foster J.C., Fickett P.M. and Gilfillan E.S.**, *Identification of petroleum sources in an area impacted by the Amoco Cadiz oil spill*, Marine pollution bulletin, 19, 3, 107-115, 1988.
- [7]- **Orieux M., Everaere M.**, *Leçons de choses*, Classique Hachette, Paris, 1963.
- [8]- **Abechtine**; *la chimie dans l'industrie*; Ed. Mir; Moscou, 1981.
- [9]- **Lefebvre G.**, *Notions de chimie de pétrole*, Institut Français du Pétrole, Ed. Technip, France, 1986.
- [10]- **Lefebvre G.**, *Chimie des hydrocarbures*, I.F.P., Ed. Technip, Paris, 1978.
- [11]- **Burns K.A., Villenuva J.P.; Andrelin V.C and Fowler S.W.**, *Marine Pollution Bulletin*, 13 (7), 240, 1986.
- [12]- **N.A.S.**, *Oil in sea*, National Academy of Science, Washington D.C., 89, 1985.
- [13]- **Douglas A.G., Hall P.B. and Williams P.F.V.**; *Analysis of hydrocarbons in sediments an indicator Pollution*, Proc. R. Soc Edlin 80, 103-106, 1981.
- [14]- **Broman D., Colmsjo A., Ganning B., Carina N., Yngve Z. and Conny O.**; *Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton and sediment trap collected seston*; Mar. Poll. Bull., 18, 380-388, 1987.
- [15]- **El Deeb K.Z. and Emara H.I.**, *Distribution of dissolved petroleum hydrocarbon in the southern arabian gulf*, Arab Gulf Journal Scient. Research Math. Phys. Sci., 191-203, 1988.
- [16]- **Comité des techniciens**, *Production et traitements des pétroles bruts salés*, chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Ed. technip, Paris, 1976.
- [17]- **Bordovskiy O.K.**, *The organic matter of and ocean basin sédiments*, Mar. Geol., 3, 3, 1965.
- [18]- **Mille G., Cristiani G. et Gupsti G.**, *Hydrocarbures présents dans les sédiments côtiers méditerranées*, Environ. Poll., 437-458, 1981.
- [19]- **Latif H.A. & Ghanem K.A.**; *La pollution par le pétrole et ses dérivés*; Ed. Ministère de l'Industrie et des Minerais; Bagdad, 1985.
- [20]- **Thominette F. and Verdu J.**, *Photo-oxydative behaviour of crude oils relative to sea pollution Part I : Comparative study of various crude oils and model systems*, Marine Chemistry, 15, 91-104, 1984.
- [21]- Table ronde « brut et sel » - 21 août 1971 reproduite dans la revue de l'AFTP n° 209, 1971.
- [22]- **Geffery P.G.**, *Interpreliamentary conference of control states on the controle of pollution*, Deputation, Rome, 1-5, 1974.
- [23]- **Andelman J.B. and Suess M.J.**, *Polynuclear aromatic hydrocarbons, in the*

- water environment*, Bull. W.H.O., 479-508, 1970.
- [24]- **Wegner D.T.**, *Oil pollution in Baltimor harbour*, Master thesis, John Hopkins, Univ. Baltimore, Maryland, 1973.
- [25]- **Eganhouse R.F., Simoneit B.R.T. and Kaplan J.R.**, *Extractable organic matter in urban stromwater run-off 2. Molecular characterisation*, *Envir. Sci. Tech* 15, 315-326, 1981.
- [26]- **Latif H.A. & Debounie I.A.**, *le pétrole: source, composition, technologie*, Ed. Univ. Mosul; Bagdad, 1986.
- [27]- **Zsolnay A.**, *Hydrocarbon in the mediterranean sea 1974-1975*, *Mar Biol*, 7, 343-352, 1979.
- [28]- **Farrington J.W. and Tripp B.W.**, *Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay survey of hydrocarbons in sediment and clam mercenaria*, *Est and coast marine science*, 1, 71-79, 1977.
- [29]- **Walker J.D., Colwell R.R. and Petrakis L.**, *Biodegradation of petroleum by chesapeake Bay sediment bacteria*, *Can. J. Microbiol.*, 22, 423-428, 1975.
- [30]- **Bodennec G. and Serge B.**, *Evolution of hydrocarbons after the Tanio oil spill - a comparison with the Amoco Cadiz accident*, *AMBIO*, 13, 2, 109-114, 1984.
- [31]- **Ducreux J., Berthou F., Bodennec G.**, *Etude du vieillissement d'un pétrole brut répandu à la surface de l'eau de mer dans des conditions naturelles*, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 24, 85-111, 1986.
- [32]- **Rachid M.A.**, *Degradation of Bunker C oil under different coastal environments of chedabucto Bay*, *Nova Scotia. Est. and Coast. Mar. Sci.*, 2, 137-144, 1974.
- [33]- **Buchanan I. and Hurford N.**, *Methods for predicting the physical changes in oil spilt at sea*, *Oil & Chemical Poll.*, 4, 311-328, 1988.
- [34]- **Leech M.V. and Walker M.I.**, *Predicting the fate of oil spilt at sea*, *Underwater Technology*, 18, n°3, 22-28, 1992.
- [35]- **Bodennec G. and Loubersac L.**, *Distribution and characterization of Tar ball pollution on beaches in brittany (France) and Indonesia*, *Intern. J. Environ. Anal. Chem*, 23, 37-59, 1985.
- [36]- Horizons, janvier 1991
- [37]- **Ravid R., Oren O.H., Ben-Yosef J., Hornung H.**, *Oil pollution in the Eastern Mediterranean*, *Mar. Poll. Bull.*, 16, 81-84, 1985.
- [38]- **Levy E.M.**, *The presence of petroleum residues off the East Coast of Nova Scotia in the gulf of St. Lawrence and the St. Lawrence river*, *Water Res.* 5, 723-733, 1971.
- [39]- **Michalile P.A., Gordan J.R., and Doland C.**, *Distribution of oil pollutants in halifs harbour*, *B.I.O.N.S.- Techn. Rep. N°284*, 1-26, 1971.
- [40]- **Levy E.M. and Walton A.**, *Dispersed and particulate petroleum residues in the Gulf of St. Lawrence*, *J. Fish. Res. Ed. Cand.* 30, 261-267, 1973.
- [41]- **Khan R.A.**, *L'influence de la pollution sur les parasites des animaux aquatiques*, *Am. Parasitol. Hum. Comp.*, 66, 49-51, 1991.
- [42]- **Burns K.A. and Smith J.L.**, *Hydrocarbons in victorian coastal waters*. *Aust. J. Mar Freshwater. Res.*, 31, 251-256, 1980.
- [43]- **Law R.J.**, *hydrocarbons concentration in water and sediment from U.K marine waters. Determination by fluorescence Spectroscopy*, *Mar. Poll. Bull.*, 12, 153-157, 1981
- [44]- **Saad M.H.**, *Observation on the problems of pollution in shatt el arab IRAQ*, *Rev. Int. Ocean. Med.*, XLIII, 3-11, 1984.

- [45]- **El Samra M.I. and El Deeb K.Z.**, *Horizontal and vertical distribution of oil pollution in the arabian gulf and the gulf of oman*, Mar. Poll. Bull., 19, 14-18, 1988.
- [46]- **Khan R.A.**, *Parasitism in Marine Fish after chronic exposure to Petroleum Hydrocarbons in the laboratory and to the Exxon Valdez oil spill*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 44, 759 - 763, 1990.
- [47]- **Sax N.I.**, *Dangerous Properties of industrial materials*, 14th (Ed) Reinhold Book corp. N.Y., 1343, 1963.
- [48]- **Fletcher G.L, Kiceniuk J., King M. & Payne J.**, *Reduction of blood plasma copper concentrations in a marine fish following a six month exposure to cruid oil*, Bull. Envir. Contam. Toxi. 22, 548-551, 1979.
- [49]- **Harrisson W., Winnik M.A., Kwong P.T.Y and Mackay D.**, *Crude oil spills disappearance of aromatic and aliphatic components from small sea-surface slicks*, Envir. Sci. Techn., 9, 231-234, 1975.
- [50]- **Johnson F.G.**, *Sublethal biological effects of petroleum hydrocarbon exposures, Bacteria, algae and invertebrates. In, effects of petroleum on Arctic and subartic marine environments and organism. II Biological effect*, Ed. D. Malins. Academic Press, Inc, New York, 272-318, 1977.
- [51]- **Wiebe A.H.**, *The effect of crude oil on fresh water fish*, Amer. Fish. Soc., 6, 324-331, 1952.
- [52]- **Struhsaker J.W., Eldridge M.B. & Goyer R.A.**, *Effect of benzen (a water-soluble component of cruid oil) on eggs and larvae of pacific herring and Northern anchory* in F.J. Verneberg Ed. pollution and physilogy of marine organism, Academic Press, N.Y, 253-284, 1974.
- [53]- **Conover R.J.**, *Some relations between Zooplankton and Bunker C oil in chedabucto Bay follwing the Wrek of the tanker Arrow*, J. Fish. Res. Bd. Cand., 28, 1327-30, 1971
- [54]- **Gerlach S.A.**, *Marine pollution diagnosis and therapy*, Springer, Berlin, 71-103, 1981.
- [55]- **Lacaze J.C. and Villedon O.**, *Oil and pollution*, Mar. Poll. Bull., 7, 73, 1976.
- [56]- **Gough M.A. and Rowland S.J.**, *Nature*, 344, 648-650, 1990
- [57]- **Steinhauer M., Crecelius E. and Steinhauer W.**, *Temporal and spatial changes in the concentrations of hydrocarbons and trace metals in the vicinity of an offshore oil-production platform*; Marine Environmental Research, 37, 129-163, 1994.
- [58]- **Keizer P.D. and Gordon D.C.**, *Detection of trace amounts of oil in sea water by fluorescence spectroscopy*, J. Fish. Res Board, Can, 30(8), 1039-1045, 1973.
- [59]- **Marchand M. et Roucache J.**, *Critères de pollution par les hydrocarbures dans les sédiments marins*, Océanologia Acta, 4, 171-183, 1981.
- [60]- **J.O.R.A.**, *Decrét exécutif N° 93-161 du 10 juillet 1993*, Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, Alger, 1993.
- [61]- **Nelson S.A.**, *Effect of the oil industry on shore life in estuaries*, Proc. R. Soc. Lond. B., 180, 487-496, 1972.
- [62]- **Traxler R.W.**, *Petrolum degradation in low temperature marine and estuary environments*, Technology Report Centre TT5-3041, 1975.
- [63]- **Olausson E. and Cato I.**, *Chemistry and Biochemistry of estuaries*, Ed. Jhon Wiley and Son Ltd., 1980.
- [64]- **Lacaze J.C.**, *la pollution pétrolière en milieu marin*, Ed. Masson, 1980.
- [65]- **Wolfe D.A.**, *Fate and effect of petroleum hydrocarbons in marine ecosystem*

- and organisms*, Ed. Pergamon, N.Y., 1977.
- [66]- **Bundt J., Herbel W. and Steinhart H.**, *Quantitative alteration of readily volatile petroleum components in water pollution by simulated weather factors and a rapid column chromatographic separation of the aromatic petroleum fraction*, Fresenius Z. Anal. Chem., 328, 480-483, 1987.
- [67]- **Harrison W.**, *The fate of crude oil spills and the siting of four supertank ports*, Can. Geogr., 18, 211-231, 1974.
- [68]- **Brunnok J.V., Duckworth D.F. and Stephens G.C.**, *Analysis of beach pollutants*, J. Inst. Petrol., 54, 310-325, 1968.
- [69]- **F.A.O.**, *Impact of oil on marine environment*, Food and Agricultural Organization of U.N, Reports and studies n° 6, 250, 1977.
- [70]- **Burwood R. and Speers G.C.**, *Photo-oxidation as a factor in the environmental dispersal of Crude oil*, Est and Coast. Mar. Sci, 2, 117-35, 1974.
- [71]- **Geyer R.A.**, *Marine Environmental pollution by Hydrocarbons*, Ed. Elsevier Oceanography series, New York, 337-351, 1980.
- [72]- **Freegrade M. and Hatchard G.**, *The ultimate fate of crude oil at sea*, Luterim Rep. 7, A.M.L. Rep. No. AML/5/7/1970.
- [73]- **Hansen H.P.**, *Photodegradation of hydrocarbon surface films*, Rapp-P-V. Reun., Cons. Int. Explor Mer 171, 101-106, 1977.
- [74]- **Larson R.A., blankeship D.W. and Hunt L.L.**, *Toxic hydroperoxides photochemical formation from petroleum constituents in : Sources, effect and sinks of Biological Sciences*, Washington D.C, 298-308, 1976.
- [75]- **Bodennec G., Desmarquest J.P., Jensen B., Kantim R.**, *Evolution des hydrocarbures et de l'activité bactérienne dans des sédiments marins contaminés par un déversement de pétrole brut et traité*, Intern. J.Environ.Anal. Chem., 29, 153-178, 1987.
- [76]- **Montiel A., Carre J., Devauroux J. et Bousquet G.**, Conférence présentée lors du congrès A.G.H.T.M. Strasbourg, 10-10, 1980.
- [77]- **Gearing P.J. and Gearing J.N.**, *Behaviour of No. 2 fuel oil in the water column of controlled ecosystems*, Marn. Environ. Res 6, 115-132, 1982.
- [78]- **Cheung M.T., Cheneg T.L., Leung S.W.L. and Mark L.M.**, *Oil pollution along coastal areas of Hong-Kong*, Mar. Poll. Bull. 10, 228-231, 1979.
- [79]- **Bonin H., Jean P., Philibert P.J., Guillerme M. et Fornieles JM.**, *Expérimentation de décontamination par biodégradation au port de strasbourg*, Hydrogéologie, 4, 303-310, 1991.
- [80]- **Soil G.**, *Marine Hydrocarbonoclastic Bacteria., Type and range of oil degredation*, The Microbial Degredation of oil pollutants, Louisiana State University, 141-146, 1973.
- [81]- **Weil J.H.**, *Traité de biochimie générale, les agents de synthèse et de dégradation biochimique et les enzymes*, Ed. Masson et Cie, 1964.
- [82]- **Sahai R. and Sinha A.B.**, *Investigation on bioecology of inland water of gorakhpur (V.a) India 1. Limnology of Ramgarh lake*, Hydrobiologia, 34 (3-4), 433-477, 1969.
- [83]- **Mulkins P.G.J. and Stewart J.F.**, *Effect of environmental parameters on bacterial-degredation of Binker C oil, crude oil and hydrocarbons*. Appl. Microbiol, 28, 915, 1974.
- [84]- **Zajic J.E., Suppisson B. and Volesky B.**, *Bacterial Degradation and emulsification of n°6 fuel oil*, Environ. Sci. And Technol., 8, 664-668, 1974.
- [85]- **Bailey N.J.L., Jobson A.M. and Rogers M.A.**, *Bacterial dégradation of*

- cruid oil comparison of field and experimental data*, Chem. Geol., 11, 203-221, 1973.
- [86]- **Kator H.**, *Utilization of crude oil hydrocarbons by Mixed cultures of marine Bacteria*, The Microbial degradation of oil pollutants. Louisiana State University 47-65, 1973.
- [87]- **Knap A.H. and Williams P.J.**, *Experimental studies of determination the fate of petroleum hydrocarbons from Refinery effluent on an estuarine system*, Envir. Sci. Tech., 16, 1, 1-4, 1982.
- [88]- **Kell V. and Saad M.A.H.**, *Untersuchungen Über das phytoplankton und einige umwelt parameter des Shatt al-arab (Irak)*, Internationale Revue der Gesamten hydrobiologie 60, 3, 409-421, 1975.
- [89]- **Donald M., Stiver W. and Tebeau P.A.**, *Testing of crude oils and petroleum products for environmental purposes*, Oil spill Conference, 331-337, 1983.
- [90]- **DeGraeve J., Berthou F. et Prost M.**, *Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse: Technologie et applications dans les domaines de l'environnement, la pharmacologie et la biochimie*, Ed Masson, 1986.
- [91]- **Gordan D.C.Jr., Keizer P.d. and Dale J.**, *Estimates using fluorescence spectroscopy of the present state of petroleum hydrocarbon contamination in the water column of the northwest Atlantic Ocean*. Mar. Chem., 2, 251-261, 1974.
- [92]- **Hadi R.A. and Al-Saadi**, *Preliminary studies on some major nutrients in the north-West Arab Gulf*, The Arab-Gulf, 8, 23-29, 1977.
- [93]- **Cabridenc R. et Sdika A.**, *Quelques aspects de l'extraction et de l'identification des micropolluants des eaux*, T.S.M - l'eau, 70 année, n°7, 285-288, 1975.
- [94]- **Sebih S.**, *Analyse des hydrocarbures dissous dans l'eau par chromatographie*, USTHB, Thèse d'état, Alger, 1990.
- [95]- **Siron R., Routani J.F. and Ginsti G.**, *Contamination pétrolière de la microcouche de surface du golfe de Fos-sur-mer (mer Méditerranée)*, Intern. J. Environ. Anal. Chemis., 28, 93-104, 1987.
- [96]- **Rouessac F. & Rouessac A.**, *Analyse chimique: méthodes techniques instrumentales modernes*, Masson, Paris, 1992.
- [97]- **Kawahara F.K., Santner J.F. and Julian E.C.**, *Infrared analyses of different crude oils*, Anal. Chem., 42, 234-240, 1974.
- [98]- **Ramantsoa B., Muntzer P. et Zilliox L.**, *Dissolution sélective d'un mélange d'hydrocarbures par l'eau en milieu poreux saturé. Application à la pollution des eaux souterraines par les produits pétroliers*, Sciences de l'eau, 5, 149-168, 1986.
- [99]- **Burns K.A.**, Marine Pollution Bulletin, 26, 77-85, 1993.
- [100]- **Fusey P., Oudot J.**, *Relative influence of physical removal and biodegradation in the depuration of petroleum-contaminated seashore sediments*, Mar. Pollut. bull., 15, 136-141, 1984.
- [101]- **Latif H.A., Hikmat S.A. and Rafil A.B.**, *Water and soil pollution by spent lubricating oils*, Environmental International, 2, 61-62, 1979.
- [102]- **Ranchet J. et Clement P.**, *Dosage des hydrocarbures dans les eaux*, T.S.M. l'eau, 72 année, n°1, 23-27, 1977.
- [103]- **Mangin E.**, *Notes sur l'histoire de Laghouat*, Revue Africaine, tome 37, 360, 1893.
- [104]- Deutsche Gesellschaft für mineralogische Wissenschaft und Kohlechemie (2), 1-11,

- 1973.
- [105]- **Roger C.P., Davib L.E., James R.L., Chang S.H., Copper E.H., James D.S., Gary J.D., Gregory S.D. and Eric L.B.**, *17 α (H) 21 β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil*, Environ. Sci. Technol., 28, 142-145, 1994.
- [106]- **McAuliffe C.D.**, *Measuring hydrocarbons in water to determine possible effects of spilled oil on organisms, it is necessary to measure the concentrations of both low and high molecular weight hydrocarbons in water*, Chemical Engineering Progress, 83 (11), 40-45, 1987.
- [107]- **Ettre L.S.**, *Practical gaz chromat. manuel du GLC*, Perkin- Elmer, 1993.
- [108]- **Irving J.S., Schlessinger M.**, *Infrared technology fundamentals*, Ed. Marcel Dekker, New-York, 1989.
- [109]- **Cooper J.E., Ray E.E.**, *A postulated role of fatty acids in petroleum formation*, Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1113-1127, 1963.
- [110]- **Saliot A. and Boulobassi I.**, *Investigation of athropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers*, Oceanologica acta, 183-92, 1994.
- [111]- **Venkatesan M.I. & Kaplan I.R.**, *Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf*, Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2135-2149, 1982.
- [112]- **Readman J.W., Preston M.R. & Mantoura R.F.C.**, *An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments*, Mar. Poll. Bull., 17, 298-308, 1986.
- [113]- **Readman J.W., Rhead M.M. & Mantoura R.F.C.**, *The physical-chemical of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems*, Fres. J. Anal. Chem., 319, 324-331, 1984.
- [114]- **Albaiges J., Borbon J. and Ros J.**, *Source identification of tar balls from the Western mediterranean*, IV ème Journée d'Etude Pollution, Antalya, C.I.E.M., 1978.
- [115]- **Carls M.G. & Rice S.D.**, *Sensitivity differences between eggs and larvae of walleye pollock (Theragra chalcogramma) to hydrocarbons*, Marine Environmental Research, 26, 285-297, 1988.