



Environnement
Canada

Environment
Canada

607

Service de la
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Le devenir du pétrole dispersé par voie chimique dans la mer. Rapport sur deux expériences menées sur le terrain

Canada

Développement technologique
Rapport SPE 4-EC-82-5F

TD
182 R46
4/EC/82
/5F
ex.1

Direction générale du contrôle des incidences environnementales
décembre 1982

13

LES RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports sur le développement des techniques décrivent l'équipement technique, les méthodes ainsi que les résultats des études de laboratoire, des usines-pilotes et des travaux de démonstration ou d'évaluation du matériel. Ils constituent la source principale d'information sur la recherche et les travaux de démonstration du Service de la protection de l'environnement.

Le Service publie nombre d'autres rapports dans les collections suivantes : Règlements, codes et méthodes d'analyse, Politique et planification, Analyse économique et technique, Développement des techniques, Surveillance, Exposés et mémoires soumis à des enquêtes publiques, Evaluation des incidences sur l'environnement et Guides de formation.

Pour tout renseignement, prière de s'adresser au Service de la protection de l'environnement, ministère de l'Environnement, Hull (Québec), Canada, K1A 1C8.

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Technology Development Reports describe technical apparatus and procedures, and results of laboratory, pilot plant, demonstration or equipment evaluation studies. They provide a central source of information on the development and demonstration activities of the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Regulations, Codes and Protocols; Policy and Planning; Economic and Technical Review; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Hull, Quebec, Canada, K1A 1C8.

10
182
R46
4/EC/82/5F
ex.1

102936

Le devenir du pétrole dispersé par voie chimique dans la mer

Rapport sur deux expériences menées sur le terrain

par

D.R. Green, J. Buckley, B. Humphrey,
Seakem Oceanography Ltd. (Sidney, C.-B.)

pour

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement
Direction générale du contrôle des incidences environnementales
Direction des interventions d'urgence

Rapport SPE 4-EC-82-5F

ENVIRONNEMENT CANADA

Publication distribuée
par le Service de la protection de l'environnement
Ministère de l'Environnement
Ottawa
K1A 1C8

Édition française de
Fate of Chemically Dispersed Oil in the Sea : A Report on two Field Experiments
préparée par le Module d'édition française
Ministère de l'Environnement

Rapport SPE 4-EC-82-5F

Imprimé par le ministère des Approvisionnements et Services
N° de catalogue : EN 46-3/82-5F
ISBN 0-662-91825-8

©
Ministre des Approvisionnements et Services
1982

NOTE PRÉLIMINAIRE

Le présent rapport a été revu par la Direction générale du contrôle des incidences environnementales (Service de la protection de l'environnement) et sa publication a été autorisée. Cette autorisation ne signifie pas que le contenu reflète les opinions et la politique du Service de la protection de l'environnement. Toute mention de marques de commerce ou de produits commerciaux ne doit pas être considérée comme une forme de recommandation.

PRÉFACE

L'emploi de dispersants pour éliminer le pétrole déversé en mer fait l'objet d'une controverse. Afin de clarifier les avantages et les inconvénients des dispersants, le Service de la protection de l'environnement a entrepris un programme de recherche.

Le présent document renferme les résultats de deux expériences effectuées en mer en vue d'étudier le devenir du pétrole dispersé par voie chimique dans l'environnement marin. Ces dernières avaient pour objet de mettre au point une méthode pouvant s'appliquer à des déversements en mer plus considérables, de vérifier la justesse d'un modèle prévisionnel du comportement du pétrole dispersé par voie chimique et d'obtenir le plus d'information possible sur le devenir du pétrole dispersé dans l'environnement naturel.

Le Service de la protection de l'environnement a fait faire les deux expériences à contrat. L'autorité scientifique était, dans le cas de la première expérience, M. C.S. Wong et dans le cas de la seconde, M. David Farmer, de l'Institute of Ocean Sciences de Sidney (C.-B.). M. Cal Ross, du Service de la protection de l'environnement, a supervisé les travaux. Ces derniers ont été effectués par Seakem Oceanography Ltd.

ABSTRACT

Part 1 A Contained Oil Spill

Three litres of oil were spilled in each of two moored plastic enclosures (CEPEX enclosures) in Saanich Inlet, British Columbia. In one enclosure, Corexit 9527 was used to disperse a portion of the surface slick. The slick in the other enclosure was not chemically dispersed, but left as a control. Sampling of the enclosures was conducted over a 15 day period.

The oil dispersion was stable during the two week period of the experiment. The average droplet size was one micrometre or less, which is within the range required for a stable emulsion.

The dispersion of the oil resulted in a greatly increased rate of biodegradation. Within 15 days, microbial oxidation of the alkane component of the oil was completed. This rate is at least an order of magnitude higher than that for undispersed oil. Only 0,1 pourcent of the dispersed oil reached the sediments during the 15 day time period, and this oil was in an advanced state of bacterial decomposition. Loss of volatile components from dispersed oil was slower than from the surface slick. Evaporation from the water column took 10 to 15 days. In comparison, equivalent evaporation from the surface slick took from one to two days. No detectable photochemical oxidation of the dispersed oil or the surface slick occurred during the experiment.

Part 2 A Boomed Oil Spill

Three experimental oil spills of 200, 400 and 200 L were conducted in October 1978 at Royal Roads, British Columbia, a semi-protected coastal area. The surface slicks were restrained with a Bennett inshore oil boom. The spilled oil was chemically dispersed using Corexit 9527, applied as a 10 pourcent solution in seawater and sprayed from a sea truck. The dispersed oil was monitored fluorometrically for some hours. Surface oil and dispersed oil were sampled for chemical analysis.

The highest recorded concentration of dispersed oil was 1 ppm. After a short time (30 minutes) concentrations of 0,05 ppm were normal, decreasing to background within 5 hours. The concentrations were low compared to those expected for complete dispersion, which, as visual observation confirmed, was not achieved.

In contrast to predicted behaviour the dispersed oil did not mix deeper into the water column with the passage of time, in spite of the lack of a significant vertical density gradient in the seawater. This behaviour was attributed to the buoyancy of the dispersed oil droplets and the limited vertical turbulence in the coastal locale of the experiment.

The integrated quality of oil in the water column decreased more rapidly than either the mean oil concentration of the cloud or the maximum concentration, indicating that some of the dispersed oil was rising back to the surface. The surfacing of dispersed oil was confirmed visually during the experiment. The mixing action of the spray boat and breaker boards apparently created large oil droplets which did not form a stable dispersion.

Horizontal diffusion of the dispersed oil was initially more rapid than expected, but the rate of spreading did not increase with time as predicted. The results imply that the scale of diffusion was larger than the scale of turbulence, which again can be attributed to the locale of the experiment.

Evaporation of the most volatile components of the crude oil from the surface slick was rapid, with a loss of about 20 pourcent weight in two hours. Chemical dispersion of the oil apparently inhibited evaporation; gas chromatograms of the dispersed oil indicated that evaporative losses corresponded to those at the time of dispersal. No biodegradation or photooxidation of the surface or dispersed oil was observed, but none would be expected, given the short time period over which the samples were obtained.

RÉSUMÉ

1^{re} partie Nappe de pétrole confinée dans un sac

On a déversé trois litres de pétrole respectivement dans deux sacs en plastique (marque CEPEX) amarrés dans Saanich Inlet, en Colombie-Britannique. On s'est servi de Corexit 9527 pour disperser une partie de la nappe dans l'un des sacs. L'autre nappe servait de témoin. L'échantillonnage a été effectué sur une période de quinze jours.

La dispersion est restée stable pendant les deux semaines de l'expérience. Le diamètre moyen des gouttelettes était égal ou inférieur à un micromètre, ce qui correspond à une émulsion stable.

La dispersion du pétrole a beaucoup accéléré la biodégradation. Au bout de quinze jours, l'oxydation microbienne des alcanes était terminée. Elle était au moins dix fois plus rapide qu'avec du pétrole non dispersé. Après les 15 jours, 0,1 p. cent seulement du pétrole dispersé avait atteint les sédiments, et cette fraction était dans un état avancé de décomposition bactérienne. Les substances volatiles disparaissaient plus lentement du pétrole dispersé que de la nappe superficielle. L'évaporation à partir de la colonne d'eau a nécessité de 10 à 15 jours. L'évaporation d'une quantité équivalente à partir de la nappe superficielle ne mettait que de un à deux jours. Aucune oxydation photochimique décelable n'a été observée au cours de l'expérience dans le pétrole dispersé ou dans la nappe superficielle.

2^e partie Nappe de pétrole confinée par un barrage flottant

On a effectué trois déversements expérimentaux de 200, 400 et 200 litres en octobre 1978 à Royal Roads (en Colombie-Britannique) qui est une zone côtière semi-protégée. Les nappes ont été confinées au moyen d'un barrage flottant Bennett. Le pétrole a été dispersé par voie chimique avec du Corexit 9527, en solution à 10 p. cent dans l'eau de mer et pulvérisé à partir d'un bateau. Pendant quelques heures, on a suivi avec des fluorimètres le déplacement du pétrole dispersé. On a prélevé des échantillons de pétrole de la nappe superficielle et de pétrole dispersé.

La concentration maximale enregistrée de pétrole dispersé a été de 1 ppm. Après quelques minutes (30 mn), la concentration était revenue à la valeur normale de 0,05 ppm, puis elle est tombée au niveau de la concentration de fond après cinq heures. Ces concentrations sont faibles en comparaison de ce qu'on prévoyait dans le cas d'une dispersion totale; selon les observations, il n'y a pas eu dispersion totale.

Contrairement au comportement prévu, le pétrole dispersé ne s'est pas mélangé par la suite à la colonne d'eau en profondeur, en dépit de l'absence d'un gradient vertical de densité notable dans l'eau de mer. On a attribué ce comportement à la poussée ascendante exercée sur les gouttelettes de pétrole et à la faible turbulence verticale sur les lieux de l'expérience, près de la côte.

La qualité intégrée du pétrole dans la colonne d'eau diminuait plus rapidement que la concentration moyenne du pétrole dans le "nuage" ou que la concentration maximale, indiquant qu'une partie du pétrole dispersé remontait à la surface. D'ailleurs, on voyait le pétrole qui émergeait pendant l'expérience. La turbulence créée par le bateau et ses brise-lames produisait apparemment de grosses gouttelettes qui ne formaient pas une dispersion stable.

La diffusion horizontale du pétrole dispersé était initialement plus rapide que prévue, mais la vitesse d'étalement n'augmentait pas en fonction du temps, comme on l'avait pensé. D'après les résultats, la diffusion était plus grande que la turbulence, ce qui peut encore être attribué au site où s'est déroulée l'expérience.

Les fractions les plus volatiles du pétrole brut s'évaporaient rapidement de la nappe, la perte étant de 20 p. cent en masse en deux heures environ. La dispersion par voie chimique

semblait inhiber l'évaporation; d'après les chromatogrammes du pétrole dispersé, les pertes par évaporation correspondaient à celles qui se produisaient au moment de la dispersion. On n'a observé aucune biodégradation ou photo-oxydation, dans le pétrole superficiel ni dans le pétrole dispersé, comme on s'y attendait d'ailleurs, en raison de la courte période pendant laquelle les prélèvements ont été effectués.

REMERCIEMENTS

Nappe confinée dans un sac

L'expérience a été réalisée sous contrat par M David Green de Seakem Oceanography Ltd. entre juillet 1977 et mars 1978. MM. Brian Whitehouse et Brian Fowler ont effectué la plus grande partie des travaux de laboratoire. M. C.S. Wong de l'Institute of Ocean Sciences de Sidney (C.-B.) a agi comme autorité scientifique pour l'expérience. M. Walter Cretney, également de l'institut, a fourni une aide importante tant au plan scientifique que pratique en ce qui a trait aux installations de soutien. M. Cal Ross, du Service de la protection de l'environnement a supervisé les travaux.

Nappe confinée par un barrage flottant

L'expérience a été réalisée sous contrat par Seakem Oceanography Ltd. entre octobre 1978 et mars 1979. M. David Green a organisé et dirigé les opérations en mer. MM. Joe Buckley et Blair Humphrey se sont occupés de la réduction des données et de la rédaction du rapport. Divers organismes gouvernementaux ont aussi fourni une aide importante. Le ministère des Transports a fourni le matériel de pulvérisation et les services d'hélicoptère. Le ministère de la Défense nationale a fourni un barrage de confinement, deux bateaux pilotés et un fluorimètre à écoulement continu. La Direction provinciale de la lutte contre la pollution a prêté un deuxième fluorimètre à écoulement continu. L'Institute of Ocean Sciences a fourni un système de repérage, deux vedettes pilotées et les services de M. Robie MacDonald pour les travaux en mer. M. George Turner, président de la compagnie fabriquant les fluorimètres, qui passait ses vacances à Victoria, a contribué aux travaux en mer pendant trois jours. M. David Farmer de l'Institute of Ocean Sciences, situé à Sidney (C.-B.), a servi d'autorité scientifique pour cette expérience. M. Cal Ross, du Service de la protection de l'environnement, a supervisé les travaux.

TABLE DES MATIÈRES

	Préface	
	Abstract	
	Résumé	
	Remerciements	
	Liste des tableaux	
	Liste des figures	
	Liste des photos	
1	Préambule aux deux expériences	
1.1	Introduction	1
1.2	Le dispersant	1
1.3	Nappe de pétrole confinée dans un sac	1
1.4	Nappe de pétrole confinée par un barrage flottant	2
1.5	Résumé	3
	PREMIÈRE PARTIE	
	NAPPE DE PÉTROLE CONFINÉE DANS UN SAC	
2	Introduction	
3	Plan d'expériences	
3.1	Montage des appareils	5
3.2	Travaux réalisés en mer	5
3.3	Détails du programme d'échantillonnage	6
4	Méthodes	
4.1	Méthodes employées sur le terrain	7
4.1.1	Surveillance fluorimétrique en continu	7
4.1.2	Photomicrographie sous-marine	7
4.2	Méthode employées en laboratoire	9
4.2.1	Analyses fluorimétriques en laboratoire	9
4.2.2	Chromatographie en phase gazeuse	9
4.2.3	Analyse des échantillons de sédiments	10
5	Observations sur les lieux	
6	Résultats	
6.1	Analyse des échantillons d'eau par spectrofluorimétrie	11
6.2	Comparaison des deux méthodes de dosage du pétrole	14
6.3	Analyse des échantillons d'eau par chromatographie en phase gazeuse	17
6.4	Analyse des sédiments	20
6.5	Biodégradation et floculation	26
6.6	Etat du pétrole dans la colonne d'eau	33
6.7	Influence des parois des sacs sur les résultats de l'expérience	33
6.8	Bilan du pétrole déversé	34

7	Analyse	
7.1	Devenir ultime du pétrole dispersé	35
7.1.1	Biodégradation	35
7.1.2	Sédimentation	36
7.1.3	Évaporation à partir de la solution	39
7.1.4	Oxydation photochimique	39
7.1.5	Stabilité de la dispersion	39
7.2	Comparaison des résultats des expériences à l'aide d'un modèle numérique préparé par Mackay et Leinonen	40
7.2.1	Propriétés du pétrole	40
7.2.2	Évaporation	40
7.2.3	Diffusion verticale dans la colonne d'eau	41
7.2.4	Dissolution	41
7.2.5	Émulsification ou dispersion	41
7.2.6	Évaporation à partir de la solution et autres processus	41
7.2.7	Étalement de la nappe	41
7.2.8	Diffusion horizontale	42
7.2.9	Vitesse de dissolution du pétrole dispersé	42
7.2.10	Modèle de recharge	42
7.2.11	Conclusions	42
8	Conclusions	
8.1	Accroissement de la vitesse de biodégradation	42
8.2	Vitesse de sédimentation	43
8.3	Évaporation à partir de la solution	43
8.4	Stabilité du pétrole dispersé	43
8.5	Oxydation photochimique	43
8.6	Déplacement du pétrole dispersé	44
8.7	Efficacité du dispersant	44
	Références	
	Annexe 1	
	Photomicrographie sous-marine : mesure directe de la taille des gouttelettes	46
	Annexe 2	
	Données océanographiques applicables à l'expérience	50
	DEUXIÈME PARTIE	
	NAPPE DE PÉTROLE CONFINÉE PAR UN BARRAGE FLOTTANT	
9	Introduction	
10	Modèles mathématiques d'étalement et de diffusion	
10.1	Étalement de la nappe	51
10.2	Dispersion par voie chimique	51
11	Plan d'expériences	
11.1	Information générale	52

11.2	Déversement	52
11.3	Dispersion	52
12	Méthodes	
12.1	Méthodes utilisées en mer : surveillance du “nuage” de pétrole dispersé	53
12.1.1	Fluorimètres à écoulement continu	53
12.1.2	Fluorimètre sous-marin remorquable	53
12.1.3	Repérage	53
12.1.4	Prélèvement des échantillons	54
12.1.5	Bouées de positionnement	54
12.1.6	Paramètres physiques	55
12.1.7	Photographie	55
12.2	Méthodes employées en laboratoire	55
12.2.1	Analyse fluorimétrique	55
12.2.2	Chromatographie en phase gazeuse	55
12.3	Méthodes de réduction des données	56
12.3.1	Concentration et position du pétrole	56
12.3.2	Bouées flottantes	56
12.3.3	Calculs et graphiques	57
13	Observations faites en mer	
13.1	Barrage flottant	58
13.2	Matériel de pulvérisation et dispersant	58
13.3	Déplacement et étalement de la nappe	58
14	Résultats	
14.1	Analyse fluorimétrique en laboratoire	59
14.2	Analyse par chromatographie en phase gazeuse	59
14.2.1	Évaluation de la méthode	59
14.2.2	Pétrole superficiel	61
14.2.3	Échantillons de pétrole dispersé	64
14.3	Fluorimétrie à écoulement continu	66
14.4	Bouées de positionnement	66
14.4.1	Premier déversement	66
14.4.2	Deuxième déversement	66
14.4.3	Troisième déversement	66
14.4.4	Déploiement des bouées	67
14.4.5	Relation entre les bouées et le “nuage” de pétrole dispersé	68
14.5	Fragmentation du “nuage” dispersé	68
14.6	Profils verticaux	73
15	Analyse	
15.1	Étalement du “nuage” de pétrole	77
15.2	Efficacité du dispersant	82
15.3	Comparaison des résultats avec le modèle de Mackay	83
15.3.1	Propriétés du pétrole	83
15.3.2	Évaporation	83
15.3.3	Diffusion verticale	83

15.3.4	Dissolution	84
15.3.5	Évaporation à partir de la solution	84
15.3.6	Étalement de la nappe	84
15.3.7	Diffusion horizontale	84
16	Conclusions	
16.1	Méthodes	85
16.2	Déplacement du pétrole : comparaison avec le comportement prévu	85
16.2.1	Nappe superficielle	85
16.2.2	Pétrole dispersé	86
16.3	Vieillissement du pétrole	86
	Références	
17	Résumé des résultats des deux expériences	

LISTE DES TABLEAUX

1	Résumé du programme d'échantillonnage	8
2	Concentration de pétrole (ppm) obtenues par analyses fluorimétriques effectuées en laboratoire	14
3	Concentrations de pétrole obtenues par analyses fluorimétriques effectuées sur les lieux	17
4	Comparaison des mesures fluorimétriques obtenues en laboratoire et obtenues sur les lieux	20
5	Comparaison de l'échantillonneur (NBS) et du système de prélèvement par pompage	21
6	Comparaison du dosage gravimétrique et du dosage fluorimétrique	21
7	Quantité totale de pétrole dans les sédiments	25
8	Comparaison des quantités de pétrole dans l'eau et dans les sédiments à la fin de l'expérience	26
9	Indices de biodégradation : rapports C-18/C-19 obtenus à partir des chromatogrammes du pétrole dispersé	29
10	Expériences de dispersion d'une nappe de pétrole confinée par un barrage flottant	52
11	Analyse fluorimétrique en laboratoire	61
12	Profils verticaux des concentrations de pétrole	62
13	C _n 50 p. cent du pétrole superficiel	65
14	C _n 50 p. cent du pétrole dispersé	66
15	Quantité de pétrole dans la colonne d'eau	75
16	Variance horizontale du "nuage" de pétrole dispersé	77

LISTE DES FIGURES

1	Mécanisme de dispersion sans brassage	2
2	Sac CEPEX	5
3	Echantillonneur du Conseil canadien des normes	6
4	Profil continu de fluorescence	13
5	Sac contenant le mélange pétrole/dispersant. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées en laboratoire	15
6	Sac contenant le pétrole seul. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées en laboratoire	16
7	Sac contenant le mélange pétrole/dispersant. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées sur les lieux	18
8	Sac contenant le pétrole seul. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées sur les lieux	19
9	Chromatogrammes de référence	22
10	Série de chromatogrammes du pétrole dispersé illustrant la dégradation du pétrole avec le temps	23
11	Chromatogrammes d'échantillons de sédiments prélevés avant et après l'addition du dispersant	27
12	Chromatogrammes de certains échantillons obtenus sur une colonne FFAP, donnant les vitesses relatives de dégradation des alcanes et des composés isoprénoïdes	28
13	Photomicrographies des flocons apparus dans les sacs	30
14	Extrait à l'hexane d'un morceau de paroi d'un sac CEPEX	35
15	Vitesses de dégradation du pétrole dispersé	37
16	Vitesses de dégradation du pétrole en milieu intertidal	38
17	Courbe de distillation de divers bruts naturels et du pétrole artificiel utilisé dans le modèle de Mackay	40
18	Site des expériences menées à Royal Roads	53
19	Bouée flottante	54
20	Graphique illustrant le déplacement du S.V. Jeager de 16 h 35 à 17 h 15 le 13/10/78	56
21	Analyse par fluorimètre à écoulement continu	62
22	Chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole brut non vieilli	63
23	Chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole vieilli	63
24	Chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole superficiel	64
25	Chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole dispersé	65
26	Données fournies par ordinateur donnant la concentration de pétrole en fonction de la position pendant le troisième déversement	67
27	Données fournies par ordinateur donnant la concentration de pétrole en fonction de la position entre 15 h 09 et 15 h 29 pendant le troisième déversement	68
28	Trajets des bouées de positionnement, premier déversement	69
29	Vitesse des bouées de positionnement, premier déversement	69
30	Trajets des bouées de positionnement, deuxième déversement	70
31	Vitesse des bouées de positionnement, deuxième déversement	70

32	Trajets des bouées de positionnement, troisième déversement	71
33	Vitesse des bouées de positionnement, troisième déversement	71
34	Ecart types de la surface délimitée par les bouées flottantes en fonction du temps	72
35	Résultats obtenus à l'aide du fluorimètre remorqué à divers moments après le troisième déversement	73
36	Tension de sortie du fluorimètre en fonction de la longueur d'onde pour les quatre tracés fluorimétriques donnés à la figure 35	74
37	Profils verticaux de la concentration de pétrole, troisième déversement	75
38	Profil de la température, de la salinité et de la vitesse du courant à Royal Roads, le 12/10/78	76
39	"Nuage" de pétrole dispersé, déversement n° 2	78
40	"Nuage" de pétrole dispersé, déversement n° 3	79
41	Variance de la taille du "nuage" en fonction du temps	80
42	Concentration moyenne de pétrole en fonction du temps	81

LISTE DES PHOTOS

1	Lieu où baignaient les sacs CEPEX	4
2	Appareil servant à la prise de photomicrographies	9
3	Mélange pétrole/dispersant après deux semaines	12
4	Une victime	12
5	Appareils de photomicrographies sous-marine	47
6	Photo 20-9	48
7	Bateau pulvérisant le dispersant	60
8	Situation peu de temps après le deuxième déversement	60

1 PRÉAMBULE AUX DEUX EXPÉRIENCES

1.1 Introduction

L'emploi de dispersants dans le nettoyage de pétrole déversé est devenu un sujet controversé depuis le premier gros déversement, celui qui fut causé par le naufrage du *Torrey Canyon* en 1967. Depuis lors, on a amélioré les préparations de dispersants pour éliminer certaines difficultés, en particulier en ce qui a trait à la toxicité et à la nécessité d'un brassage. Ces améliorations ont rendu plus intéressant l'usage de dispersants. Cependant, on connaît encore très mal ce qu'il advient du pétrole dispersé. On a soulevé les questions de la stabilité des émulsions de pétrole dans l'eau, des concentrations maximales prévues de pétrole dispersé, des vitesses de dilution, d'évaporation, de biodégradation, de sédimentation, etc. Or, il est impossible de répondre avec justesse à ces questions par des tests en laboratoire.

Le rapport qui suit décrit deux expériences sur le terrain ayant pour but d'étudier le devenir du pétrole dispersé par voie chimique. Ces deux expériences constituaient les premiers pas vers l'étude d'un déversement expérimental à plus grande échelle en pleine mer. On a intitulé la première et la plus petite expérience "nappe confinée dans un sac". De petites quantités (3 l) de pétrole brut déversées dans des sacs amarrés, de 66 m³, ont été dispersées au moyen d'un dispersant commercial. La deuxième expérience, intitulée "nappe confinée par un barrage flottant", comprenait le déversement et la dispersion de quantités plus grandes de pétrole (200 à 400 l) en pleine mer, dans une aire ceinturée par un barrage flottant qui limitait le déplacement de la nappe en surface sans restreindre le déplacement du pétrole dispersé sous la surface.

1.2 Le dispersant

On s'est servi du Corexit 9527, un dispersant utilisé en cas de déversement de pétrole et fabriqué par Exxon Chemicals. Il s'agit d'un dispersant de la "troisième génération"; sa toxicité est beaucoup plus faible que celle des préparations antérieures et sa composition chimique est conçue de manière à ne pas nécessiter de brassage. Cette dernière amélioration représente un progrès important par rapport aux mécanismes classiques de dispersion et mérite d'être examinée.

Les dispersants traditionnels contiennent des agents tensio-actifs qui abaissent la tension superficielle du pétrole en raison de leur nature à la fois oléophile et hydrophile, facilitant ainsi la dispersion des gouttelettes et aidant à prévenir leur coalescence une fois qu'elles sont formées. Pour obtenir ces résultats, un brassage est nécessaire, sinon rien ne se produit.

La conception du dispersant de type "sans brassage" est basée sur le principe de la "diffusion et de l'entraînement". Le dispersant qui est soluble dans le pétrole s'y mélange bien lorsqu'on l'applique sur une nappe. Cependant, à l'interface pétrole/eau, l'agent tensio-actif a fortement tendance à se diffuser dans la phase aqueuse, entraînant avec lui de fines gouttelettes de pétrole. L'énergie de diffusion sert donc à former une dispersion pétrole/eau. Ce phénomène est illustré à la figure 1.

Un avantage important de l'utilisation d'un tel dispersant par rapport aux dispersants classiques réside dans la taille plus petite et bien plus uniforme des gouttelettes. Le diamètre des gouttelettes est inférieure à 1 μm. Avec les dispersants classiques, la taille varie beaucoup (allant jusqu'à 1 mm) selon, du moins en partie, l'énergie de brassage (Canevari, 1975).

1.3 Nappe de pétrole confinée dans un sac

Le déversement expérimental dans un sac constitue la première étape des travaux qui aboutiront à une étude en pleine mer. On a déversé le pétrole dans un sac de 66 m³, amarré; ce

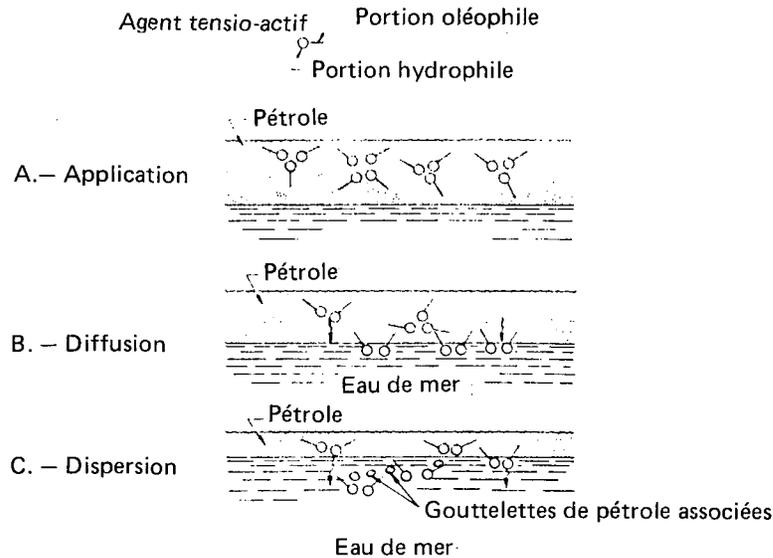


Figure 1 Mécanisme de dispersion sans brassage

volume est grand par rapport au matériel de laboratoire mais très petit en comparaison de ce qui résulte d'un déversement en pleine mer. Comme ni la nappe ni le pétrole dispersé ne peuvent s'étaler et se mélanger, les concentrations observées ne correspondent pas à celles qu'on observe au cours d'un déversement réel. C'est pourquoi il faut exercer une grande prudence lorsqu'on utilise les résultats dans des extrapolations. Néanmoins, les sacs permettent d'effectuer des mesures très utiles, en particulier sur les effets à long terme, telle la dégradation biologique, qui sont presque impossibles à évaluer autrement. Les résultats obtenus avec les nappes confinées dans des sacs sont traités dans la première partie du présent rapport. Ils renseignent dans une certaine mesure sur toutes les transformations que subit le pétrole dispersé, mais ce sont les résultats portant sur la dégradation microbienne qui semblent à la fois les plus intéressants, les plus pertinents et les plus valides et qui illustrent le mieux le devenir ultime du pétrole.

Le confinement du pétrole dans un sac présente certains inconvénients; il empêche, en particulier, toute évaluation de la diffusion par turbulence. Les parois et les flotteurs du sac atténuent beaucoup la turbulence. La diffusion par turbulence est le principal facteur qui détermine les concentrations de pétrole dispersé et les doses auxquelles sont exposés les êtres vivants; c'est pourquoi il faudra absolument effectuer des expériences en pleine mer, sans limites artificielles.

1.4 Nappe de pétrole confinée par un barrage flottant

La deuxième partie du présent rapport décrit un déversement expérimental de pétrole confiné en surface seulement, où l'on élimine la plupart des contraintes inhérentes à l'utilisation

d'un sac. Le barrage flottant sert à circonscrire le mouvement de la nappe jusqu'à la pulvérisation du dispersant; on protège ainsi les plages locales contre une marée noire. Le pétrole dispersé est soumis aux courants marins et peut se disperser naturellement.

L'expérience portait en particulier sur la diffusion par turbulence dans la colonne d'eau au cours des quelques heures pendant lesquelles on pouvait suivre le pétrole, et sur d'autres processus physiques à court terme, comme l'évaporation. Les processus à long terme, comme la dégradation microbienne et la photo-oxydation, n'ont pas pu être étudiés car il était difficile de repérer le pétrole plus de quelques heures après la dispersion.

1.5 Résumé

Les deux expériences permettent de brosser deux tableaux différents d'un seul problème complexe. Le déversement dans un sac renseigne surtout sur les processus à long terme, en particulier sur la biodégradation et le devenir du pétrole, alors que le déversement de pétrole confiné seulement en surface permet d'observer les processus à court terme, spécialement la diffusion par turbulence. Les résultats combinés de ces expériences complémentaires fournissent une information importante sur le devenir du pétrole dispersé en mer et, par conséquent, sur l'utilité de recourir aux dispersants.

PREMIÈRE PARTIE
NAPPE DE PÉTROLE CONFINÉE DANS UN SAC

2 INTRODUCTION

On a étudié le devenir du pétrole dispersé par voie chimique dans la mer au moyen d'un outil de recherche unique, le sac CEPEX (*Contained Ecosystem Pollution Experiment* : expérience sur la pollution au moyen d'un écosystème confiné dans un sac). Ce sac (photo 1) piège 66 m³ d'eau dans son état naturel et permet donc d'effectuer sur le terrain une expérience en milieu presque entièrement fermé. Ces sacs ont été utilisés pour étudier le comportement du pétrole brut de Prudhoe Bay sous l'effet du Corexit 9527, un dispersant commercial "sans brassage".

Les travaux en mer se sont étalés sur 17 jours, soit du 26 septembre au 13 octobre 1977, dans Saanich Inlet, en Colombie-Britannique. On a suivi du pétrole dispersé grâce à des analyses chimiques de l'eau, des sédiments et des parois du sac.



Photo 1 Lieu où baignaient les sacs CEPEX. — Ces derniers ont un diamètre de 2,5 m. Les sacs de plastique soutenus par des flotteurs en acrylique ont 13 m de profondeur et contiennent 66 m³ d'eau. On a utilisé deux sacs : l'un contenant le pétrole et le dispersant mélangé à l'avance; l'autre, le pétrole seulement. Après une semaine, on a pulvérisé le dispersant sur la nappe du second sac.

3 PLAN D'EXPÉRIENCES

3.1 Montage des appareils

La préparation des appareils a comporté les travaux suivants :

1) Construction d'un microscope sous-marin permettant d'"observer" et de photographier les gouttelettes de pétrole en émulsion. On cherchait ainsi à évaluer le nombre et la taille des gouttelettes émulsifiées en fonction du temps, de façon à déterminer leur devenir;

2) Construction d'un échantillonneur capable de prélever des échantillons d'eau non polluée sous la nappe de pétrole, en vue de leur analyse par les techniques traditionnelles de fluorimétrie et de chromatographie en phase gazeuse;

3) Assemblage d'une pompe et d'un système de détection fluorimétrique à écoulement continu. Il s'agissait de mettre à l'épreuve la sensibilité et la fiabilité du système en ce qui concerne les données transmises sur l'emplacement et la concentration du pétrole dispersé.

3.2 Travaux réalisés en mer

Pour l'expérience, on a utilisé deux sacs. On a versé trois litres de pétrole brut de Prudhoe Bay sur la surface de l'eau d'un des sacs. Dans l'autre, on a versé 3 litres du même pétrole brut mais pré-mélangé avec 150 ml de Corexit 9527, un dispersant commercial (figure 2).

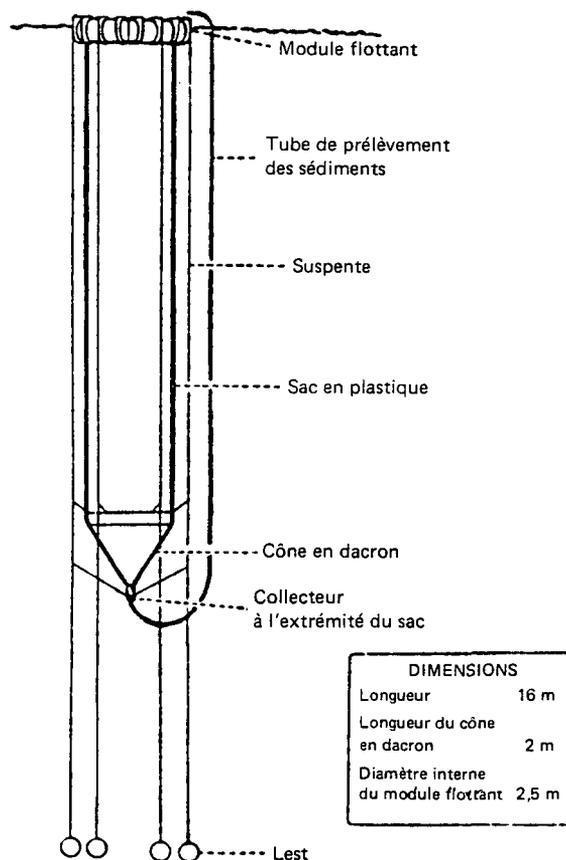


Figure 2 Sac CEPEX

Après avoir ajouté le pétrole, on a procédé à l'échantillonnage qui a duré une semaine. À la fin de la semaine, on a pulvérisé 150 ml de Corexit sur la nappe de pétrole seul. On a poursuivi le prélèvement des échantillons dans les deux sacs pendant 10 jours, au bout desquels on a observé peu de changement. Par la suite, le début des tempêtes d'automne a obligé à retirer les sacs de la mer.

3.3 Détails du programme d'échantillonnage

Une fois le pétrole ajouté dans les sacs, on a procédé aux prélèvements de la façon suivante :

1) Photomicrographie. — On a fait descendre le microscope sous-marin retenu par une corde dans un "trou" de la nappe formée par un tube flottant. On a pris des séries de 3 photographies à 0, 1, 2, 4, 8, et 12 m de profondeur. Les détails de l'appareillage sont donnés à la sous-section 4.1.2.

2) Prélèvement d'échantillons individuels en vue de leur analyse par fluorimétrie. — On a prélevé des échantillons individuels à l'aide d'un échantillonneur manuel conçu par le Conseil canadien des normes (NBS). L'échantillonneur, retenu par une corde, comprenait une bouteille fixée à un support en acier inoxydable, pourvue d'un couvercle pouvant être ouvert sous la surface de l'eau (figure 3). On a utilisé des bouteilles en verre (500 ml) qu'on a fermées au moyen d'un bouchon en verre. On les conservait ensuite dans une glacière jusqu'au moment de l'analyse. Toutes les analyses ont été effectuées au plus tard 4 jours après le prélèvement. On a prélevé des échantillons à 0, 1, 2, 4, 8 et 12 m de profondeur à chaque période d'échantillonnage.

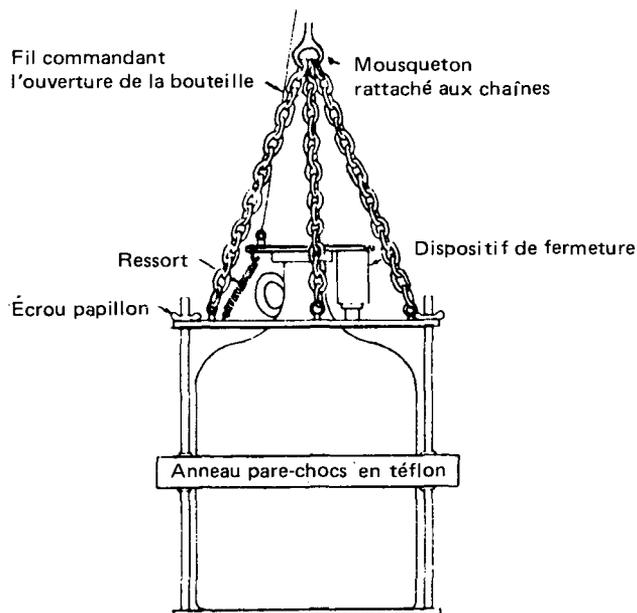


Figure 3 Échantillonneur du Conseil canadien des normes

3) Prélèvement d'échantillons individuels en vue de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. — La technique est identique à celle qui est décrite dans le cas de l'analyse fluorimétrique, sauf que des volumes de 4 l ont été prélevés. On a empoisonné les échantillons avec 50 mg de chlorure mercurique.

4) Surveillance directe avec le système fluorimétrique à écoulement continu. — On s'est servi d'un générateur et d'une pompe péristaltique pour aspirer l'eau de mer dans la cellule à écoulement continu. On a noté les mesures données par le fluorimètre à des intervalles de 1 mètre; on a conservé un enregistrement continu des résultats sur papier.

5) Sédiments. — On a prélevé des échantillons de sédiments dans les sacs au début de l'expérience, après une semaine et à la fin de l'expérience. On a empoisonné les échantillons avec du HgCl_2 , puis on les a entreposés à la température ambiante, dans l'obscurité.

6) Parois des sacs. — À la fin de l'expérience, des plongeurs ont découpé des échantillons de la paroi en plastique, à intervalles réguliers jusqu'à une profondeur de 8 m.

Au troisième jour de prélèvement, l'utilisation de l'échantillonneur devenait très fastidieuse. Il fallait après chaque prélèvement démonter l'échantillonneur pour changer la bouteille, puis nettoyer à fond le couvercle et les surfaces voisines; de plus, cette opération devait être répétée 18 fois pour chaque période d'échantillonnage. On a décidé de prélever des échantillons en double sur le système de pompage alimentant le fluorimètre; comme la comparaison était satisfaisante, on a prélevé de cette façon tous les autres échantillons.

Le tableau 1 résume le programme d'échantillonnage au cours des deux semaines qu'a duré l'expérience.

4 MÉTHODES

4.1 Méthodes employées sur le terrain

4.1.1 **Surveillance fluorimétrique en continu.** — Les résultats les plus immédiats ont été obtenus grâce à un système comprenant un fluorimètre à écoulement continu. On s'est servi d'un fluorimètre Turner 130 muni d'une lampe UV n° 110-855, d'un filtre primaire n° 110-811* (7-60) à filtre de densité neutre à 10 p. cent et d'un filtre d'émission n° 110-816* (2A). On a utilisé une cellule à écoulement continu Turner (n° 110-880; 19 mm d.i. ; 13 ml de volume) avec un système de pompage comprenant un tuyau d'arrosage de 1,6 cm (5/8 po) de diamètre et une pompe péristaltique (modèle Little Giant LG301). Le débit de pompage était de 5 l/mn. Un générateur portatif servait de source d'électricité.

4.1.2 **Photomicrographie sous-marine.** — À l'aide des appareils dont on disposait, soit un microscope de dissection Zeiss-Jena et un appareil photographique Pentax 35 mm à remontage automatique, on a assemblé un système sous-marin pour faire des observations microscopiques. On a placé tous ces éléments dans une boîte étanche spécialement conçue à cette fin, comportant une fenêtre en plexiglas; un flash a été monté de façon à éclairer directement vers l'objectif de l'appareil (photo 2).

Le grossissement du microscope était de 26 fois et l'agrandissement au moment du tirage donnait un grossissement supplémentaire de 3,56 fois, le grossissement total était donc de 92 fois environ. Ce grossissement devrait permettre de voir des particules de 1 μm de diamètre, soit la taille moyenne prévue des gouttelettes de l'émulsion.

* Le filtre n° 110-811 transmet dans la bande 300-400 nm avec un maximum à 365 nm. Le filtre n° 110-816 transmet à 415 nm, (bande étroite).

Tableau 1 Résumé du programme d'échantillonnage

Période d'échantillonnage	Heure	Date	Sac	Heures	Échantillons	Commentaires
	14 h 00	Lundi	Pétrole	0		On a ajouté 3 l de brut de Prudhoe Bay dans le sac.
1	14 h 30- 16 h 15		Pétrole	1	Sédiments, pm, f, cg, fc	
	16 h 30		Émulsion			On a ajouté 3 l de pétrole, 150 ml de Corexit.
1	17 h 00- 19 h 00		Émulsion	1	Sédiments, pm, f, cg, fc	
2	20 h 00		Pétrole	6	pm, f, cg	
2	22 h 00		Émulsion	6	pm, f, cg	
3	10 h 00 12 h 00	Mardi 27 sept.	Pétrole	21	pm, f, cg	Le pétrole couvrait le tube traversant la nappe (opération très difficile).
3	10 h 00		Pétrole/ émulsion		fc	
3	14 h 15- 18 h 00		Émulsion	24	pm, f, cg	
4	17 h 10	Mardi 27 sept.	Pétrole/ émulsion	27 26	fc fc	Prélèvement d'échantillons d'eau sur le système de pompage, à des fins de comparaison.
5	12 h 30- 13 h 40	Jeudi 29 sept.	Pétrole	71	pm, f, cg	Installation de nouveaux tubes pour l'introduction du microscope.
5	16 h 00- 16 h 40		Émulsion	72	pm, f, cg	Oiseau mort dans le sac.
6	14 h 00- 16 h 00		Pétrole/ émulsion	72	fc, pompé	Comparaison satisfaisante des échantillons et de prélevés sur le système de pompage avec l'échantillonneur.
7	16 h 00	Vendredi 30 sept.	Pétrole/ émulsion	96	fc, pm, pompé	
8	14 h 00	Lundi 3 oct.	Pétrole	168	Sédiments, fc, pm, pompé	On a ajouté 150 ml de Corexit au sac contenant le pétrole.
9	14 h 00	Mardi 4 oct.	Pétrole/ émulsion	192	fc, pm, pompé	Sac à émulsion détaché des amarres; prélèvement possible jusqu'à 4 m seulement.
10	14 h 00	Jeudi 6 oct.	Pétrole/ émulsion	240	fc, pm, pompé	
11	14 h 00	Mardi 11 oct.	Pétrole/ émulsion	360	fc, pompé	Matières floconneuses facilement visibles dans le sac.
	14 h 00	Mercredi 12 oct.	Pétrole/ émulsion		Sédiments	Nettoyage des sacs avec serviettes de papier; Corexit.
	15 h 00	Jeudi 13 oct.	Pétrole/ émulsion		Prélèvement d'échantillons de la paroi du sac.	

pm. — Photomicrographie.

f. — Échantillons analysés par fluorimétrie (bouteilles de 500 ml).

cg. — Échantillons analysés par chromatographie en phase gazeuse.

fc. — Surveillance continue par fluorimétrie.

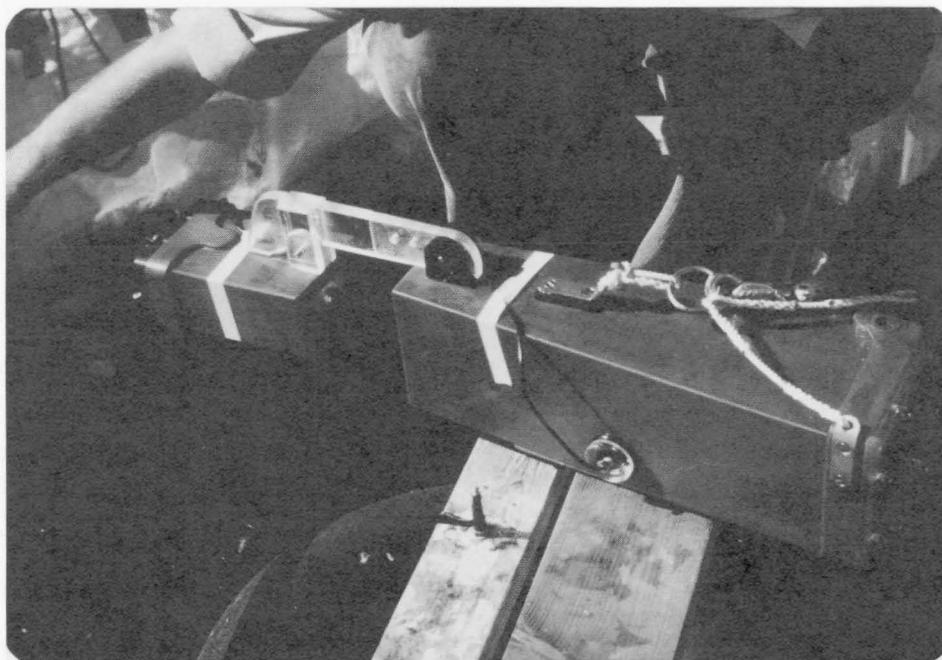


Photo 2 Appareil servant à la prise de photomicrographies. — La boîte spécialement conçue contient un microscope de dissection Zeiss-Zena et un appareil photographique Pentax à remontage automatique. La qualité des photomicrographies n'était pas suffisante pour évaluer avec précision la taille et la concentration des gouttelettes dispersées.

Pour des détails concernant les méthodes employées et les difficultés que présentait l'utilisation d'un microscope sous-marin, se reporter à l'annexe I.

4.2 Méthodes employées en laboratoire

4.2.1 Analyses fluorimétriques en laboratoire. — On a procédé à l'extraction directement dans les bouteilles à échantillons pour éviter les problèmes causés par le transvasement. On a ajouté de l'hexane de qualité UV (40 ml) et une barre d'agitateur magnétique dans 400 ml environ d'eau de mer prélevée avec l'échantillonneur ou avec le système de pompage. On a agité des échantillons pendant 5 minutes à la vitesse la plus élevée (l'efficacité de l'extraction a été évaluée à 90 p. cent, mais elle tombe rapidement si l'agitation ne produit pas un bon tourbillon). On a ensuite pipeté une portion de l'extrait d'hexane dans une cuve, puis on a mesuré sa fluorescence et on l'a comparée à celle des étalons.

On a utilisé un fluorimètre Perkin-Elmer, modèle 204, avec excitation à 308 nm et émission à 383 nm (optimisée pour le chrysène).

4.2.2 Chromatographie en phase gazeuse. — On a extrait les échantillons d'eau de mer (4 l) avec 400 ml de pentane dans une ampoule à décanter de 6 l. Après l'addition de n-C₃₆ comme étalon interne, on a séché l'échantillon sur du Na₂SO₄ anhydre, puis on l'a concentré jusqu'à 1 ml sur un évaporateur rotatif; on a transféré quantitativement l'extrait dans un flacon

gradué, puis on l'a étendu jusqu'à un volume donné. On a prélevé une portion de la solution, évaporé le solvant et pesé le résidu pour obtenir une mesure gravimétrique de la concentration de pétrole. On a ensuite  lu  le résidu avec un volume de pentane équivalent à celui de la colonne de gel de silice/alumine (environ 10 ml). La colonne contenait 6 ml d'alumine (désactivée à 5 p. cent avec de l'eau) sur 6 ml de gel de silice (aussi désactivée à 5 p. cent avec de l'eau) dans une colonne en verre de 1 cm de diamètre. On a éliminé le pentane sur un évaporateur rotatif et obtenu une deuxième mesure gravimétrique. On a repris le résidu dans du CS₂, puis on l'a analysé par chromatographie en phase gazeuse.

On a utilisé un chromatographe en phase gazeuse de marque Varian 1200 avec détecteur par ionisation de flamme. Voici les paramètres instrumentaux utilisés :

Chromatogrammes complets (haute température)

Volume d'échantillon	5 à 10 μ l
Gaz porteur	N ₂
Colonne	30,5 m de longueur; 0,32 cm de diamètre; 3 p. cent de Dexsil 300 sur Chromosorb W (granulométrie 100/120 mailles (lavé à l'acide)
Débit (ml/mn)	Gaz porteur = 25; H ₂ = 30; air = 250
T� plateur d'injection	240 �C
T� détecteur	400 �C
Conditions dans la colonne	Programm�es
Température initiale	70 �C, pendant deux minutes
Température finale	400 �C, maintenue
Augmentation de la température	80�/mn
Vitesse de déroulement du papier	Variable
Détecteur	Ionisation de flamme

Chromatogrammes donnant les rapports isopr no ide/paraffine (on a utilisé les mêmes paramètres, sauf pour ce qui est de la programmation de la colonne et de la température) :

Colonne	30,5 m de longueur; 0,32 cm de diamètre; 12,5 p. cent FFAP sur chromosorb G (lavé à l'acide, traité au DMCS)
Conditions de la colonne	Programm�es � 8 �C/mn
Température initiale	100 �C pendant deux minutes
Température finale	250 �C

4.2.3 Analyse des échantillons de sédiments. – Les sédiments dans les sacs ont été prélevés par pompage au début, au milieu et à la fin de l'expérience. Ces six échantillons ont été analysés par fluorimétrie et par chromatographie en phase gazeuse.

Le volume total de sédiments et d'eau de chaque échantillon s'élevait à 4 l environ. On a homog nis  les sédiments en les agitant et on en a prélevé une portion de 400 ml pour l'analyser. On a extrait l'échantillon de sédiments en l'agitant dans une ampoule à décanter avec de l'hexane. On a analysé par chromatographie l'extrait d'hexane sur une colonne de gel de silice/alumine, pour éliminer les substances fluorescentes autres que des hydrocarbures (cette étape s'est révélée essentielle). On a ensuite analysé l'éluat de pentane par spectroscopie de

fluorescence et par chromatographie en phase gazeuse. Dans les deux cas, les conditions instrumentales étaient identiques à celles qui avaient prévalu pour l'analyse d'eau de mer.

La concentration d'hydrocarbures dans les sédiments était inférieure aux prévisions. On a donc ajouté une étape préliminaire de digestion pour assurer l'extraction totale du pétrole. On a chauffé l'échantillon de sédiments dans de l'acide chlorhydrique 5 N pendant une heure, on l'a neutralisé avec de l'hydroxyde de potassium, puis on l'a extrait au pentane. L'étape supplémentaire de digestion ne modifiait pas sensiblement la quantité de pétrole extraite.

5 OBSERVATIONS SUR LES LIEUX

Lorsque le mélange Corexit 9527/pétrole brut était déversé dans un sac CEPEX, le dispersant réagissait avec le pétrole en formant un motif présentant l'aspect de tourbillons et en produisant une émulsion laiteuse dans l'eau. Cependant, au plus 10 p. cent du pétrole étaient dispersés et le reste se maintenait sous forme d'une nappe recouvrant 50 p. cent environ de la surface à l'intérieur du sac. Le dispersant semblait prédominer sur le reste de la surface et agissait sur tous les fragments de la nappe qui entraient dans cette zone. En revanche, lorsqu'on déversa le pétrole seul dans le second sac, l'eau resta claire et intacte pendant que la nappe s'étalait lentement pour recouvrir en fin de compte 95 p. cent environ de la surface.

En pulvérisant un émulsifiant sur le pétrole après une semaine, on produisait de nouveau une émulsion laiteuse dans la colonne d'eau, ce qui réduisait la visibilité à 30 cm environ sous la surface. Toutefois, seuls quelques centièmes de la concentration de pétrole de surface s'émulsifiaient, le reste demeurant intact sous forme d'une nappe superficielle.

L'apparence de l'émulsion changeait au cours des deux semaines de l'expérience (photos 3 et 4). L'émulsion laiteuse initiale disparaissait graduellement et elle était remplacée par des flocons de plusieurs millimètres de diamètre, dont la quantité suffisait pour réduire la visibilité à 10 cm environ sous la surface.

6 RÉSULTATS

6.1 Analyse des échantillons d'eau par spectrofluorimétrie

On a utilisé deux techniques pour appliquer la spectrofluorimétrie à l'analyse des échantillons d'eau de mer. Dans un cas, l'eau de mer était pompée directement dans le fluorimètre, ce qui donnait immédiatement la concentration de pétrole dans l'eau. Ce système, qu'on appelle système de fluorimétrie en continu, donne un profil des composés fluorescents dans l'eau (figure 4). Comme l'eau pompée n'était pas épurée, tout composé qui fluoresçait à la bonne longueur d'onde contribuait à la réponse mesurée.

La deuxième méthode fluorimétrique comportait une extraction par solvant des échantillons d'eau de mer, puis leur analyse en laboratoire. L'extraction rendait la mesure de fluorescence plus sélective vis-à-vis des hydrocarbures; le fluorimètre du laboratoire, pourvu d'un monochromateur à réseau à bande étroite, était plus précis que le fluorimètre à filtre utilisé à bord du bateau. Pour quantifier les résultats, on a comparé les mesures obtenues en laboratoire à celles qui avaient été obtenues avec des étalons préparés à partir de brut de Prudhoe Bay. Il était plus

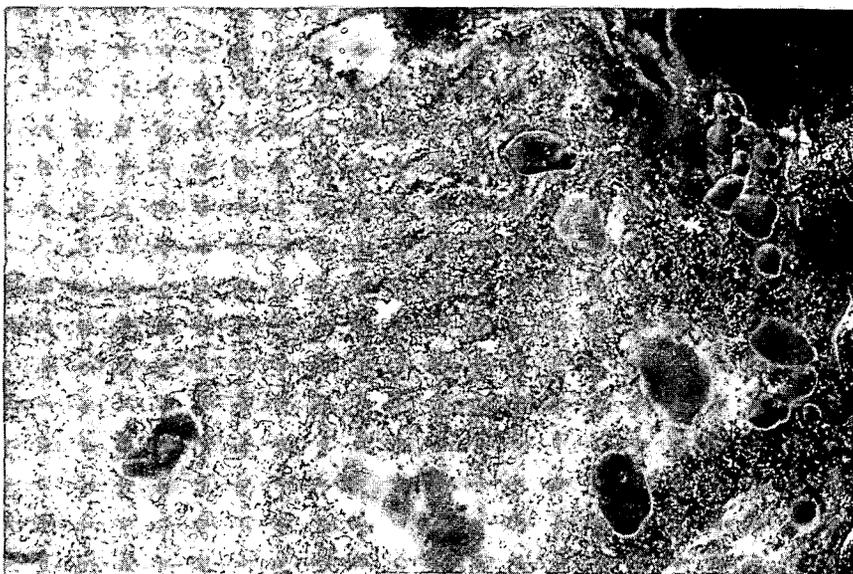


Photo 3 Mélange pétrole/dispersant après deux semaines. — À la fin de l'expérience, une grande partie du pétrole dispersé s'était aggloméré en particules fragiles de diamètre variable (jusqu'à 1 cm), perceptibles à perte de vue dans la colonne d'eau. Le pétrole non dispersé à la surface avait la consistance d'une mousse au chocolat, formant un tout assez cohérent et visqueux.



Photo 4 Une victime. — Un goéland qui s'était posé sur le mélange pétrole/dispersant pendant l'expérience s'est apparemment débattu pendant un certain temps, avant de succomber. Les plumes du goéland avaient absorbé une bonne partie du pétrole.

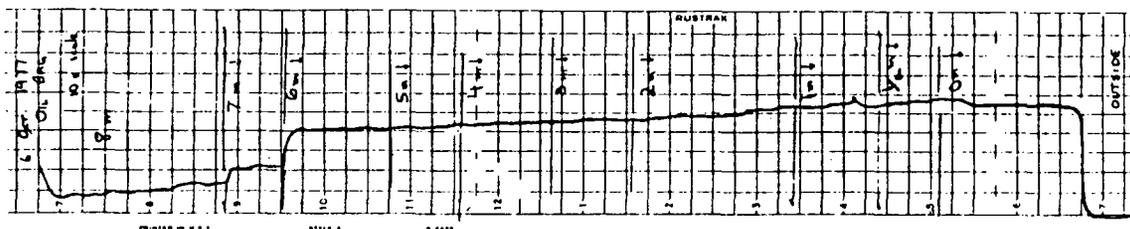


Figure 4 Profil continu de fluorescence (réduit 10 fois). — On a obtenu ce profil dans le sac contenant le pétrole seul, 240 heures après l'addition, en pompant l'eau de mer dans un fluorimètre muni d'une cellule à écoulement continu. L'excitation se faisait à 300-400 nm. On mesurait ensuite l'émission totale à une longueur d'onde supérieure à 415 nm.

difficile de préparer des étalons pour vérifier le système à écoulement continu; c'est pourquoi les résultats fluorimétriques obtenus sur les lieux ont été étalonnés à l'aide des résultats obtenus en laboratoire.

Les résultats des mesures obtenues en laboratoire pour les échantillons d'eau prélevés dans les sacs sont présentés au tableau 2 et aux figures 5 et 6 (noter la différence d'un facteur de 100 entre le sac contenant l'émulsion et le sac contenant le pétrole seul). Le dispersant favorisait énormément le passage du pétrole dans la colonne d'eau, où la concentration maximale s'élevait à 70 ppm, contre un maximum de 0,2 ppm environ directement sous la nappe de pétrole non dispersé.

Après une semaine de vieillissement, l'addition de dispersant sur le pétrole non traité donnait une concentration maximale de 0,9 ppm, soit beaucoup moins qu'avec le pétrole non vieilli mais quand même 1,5 fois plus que la concentration (0,05 ppm) sous la nappe à ce moment-là. Dans les deux sacs, la concentration maximale du pétrole dispersé diminuait graduellement au fur et à mesure qu'il pénétrait verticalement dans la colonne d'eau.

Les résultats des mesures obtenues sur les lieux avec le système fluorimétrique à écoulement continu sont donnés au tableau 3 et aux figures 7 et 8. Une fois étalonné, le système fluorimétrique utilisé en mer donnait des mesures qui concordaient bien avec les analyses faites en laboratoire (tableau 4). La constante d'étalonnage n'était pas la même pour les deux sacs car, présume-t-on, la présence de divers composés polaires qui fluorescent ou qui provoquent une extinction faussait les mesures fluorimétriques relevées en mer mais non les mesures obtenues en laboratoire. De toute façon, le système utilisé sur les lieux était fiable pour un plan d'eau donné; il était sensible jusqu'à 0,1 ppm de pétrole et fournissait de nombreuses données très rapidement. L'utilisation d'un tel système pour le pétrole déversé en pleine mer est fortement recommandée.

Enfin, on a comparé deux systèmes de prélèvement au cours de l'expérience en tenant compte de leur efficacité et de l'absence de polluant : l'échantillonneur (NBS) et le système de pompage utilisé pour mesurer la fluorescence sur les lieux. Le système de pompage semblait fournir des échantillons non pollués (tableau 5), en plus d'être beaucoup plus rapide et facile à manipuler que l'échantillonneur (NBS). Aussi, recommandons-nous de procéder par pompage pour obtenir rapidement de bons échantillons d'eau pour le dosage des hydrocarbures en laboratoire.

Tableau 2 Concentrations de pétrole (ppm) obtenues par analyses fluorimétriques effectuées en laboratoire

A. – Pétrole seul

Profondeur (m)	Temps écoulé après l'addition (méthode de prélèvement)											
	1 h NBS (ppm)	6 h NBS (ppm)	1 j NBS (ppm)	1 j pompe (ppm)	3 j NBS (ppm)	3 j pompe (ppm)	4 j pompe (ppm)	7 j pompe (ppm)	7 j pompe (ppm)	8 j pompe (ppm)	10 j pompe (ppm)	15 j pompe (ppm)
0	0,01	0,24	0,08	0,09	0,05	0,11	0,04	0,05	0,66	0,90	0,63	0,33
1	0,004	0,04	0,04		0,02	0,02	0,02	0,05	0,15	0,64	0,65	0,34
2	0,1		0,02		0,02	0,02	0,02	0,04	0,08	0,48	0,66	0,34
4	0,001	0,01	0,01	† 0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,37	0,50	0,46
8	0,01	0,04	0,02		0,01	0,03	0,01	* 0,004	* 0,01	* 0,06	0,18	0,43
12	0,001	0,08	0,04		0,01							

Comparaison entre échantillonneur (NBS)
et prélèvement par pompage
addition
de dispersant

† – 6 mètres

* – 7 mètres

B. – Pétrole/dispersant

Profondeur (m)	Temps écoulé après l'addition (méthode de prélèvement)									
	1 h NBS (ppm)	6 h NBS (ppm)	1 j NBS (ppm)	1 j pompe (ppm)	3 j NBS (ppm)	3 j pompe (ppm)	4 j pompe (ppm)	8 j pompe (ppm)	10 j pompe (ppm)	15 j pompe (ppm)
0	68	37	25	21	33	27	17	14	4,9	6,0
1	18	37	22	21	15		10	5,4	1,6	2,3
2	5,4	19	18	20	15	12	9,3	4,6	3,2	1,8
4	1,2	8,7	10	6,5	2,8	5,3	4,4	2,1	2,3	1,4
8	* 12 * 6,4	* 8,4	* 6,8	0,10	* 4,6	0,14	1,1		1,0	1,5
12	* 3,1	0,84	* 6,7		0,83					

Comparaison entre échantillonneur (NBS)
et prélèvement par pompage

* – Pollution de l'échantillonneur (NBS) soupçonnée.

6.2 Comparaison des deux méthodes de dosage du pétrole

La fluorimétrie est le moyen le plus facile, le plus sensible et le plus fréquent de doser le pétrole. Cependant, seule une très petite partie du pétrole dispersé émet une fluorescence. Il est faux de supposer que la composition du pétrole reste la même et que le rapport des composés fluorescents aux composés non fluorescents demeure constant. En fait, les composés fluorescents sont des polyaromatiques beaucoup plus persistants que la fraction saturée.

Le dosage gravimétrique permet de mesurer directement la concentration totale des hydrocarbures. Sa sensibilité est cependant limitée par celle des balances d'analyses. Le tableau 6 permet de comparer les résultats obtenus.

Ces résultats concordent bien jusqu'au troisième jour, puis les mesures fluorimétriques sont systématiquement trop élevées. Cette hausse provient probablement de la dégradation biologique

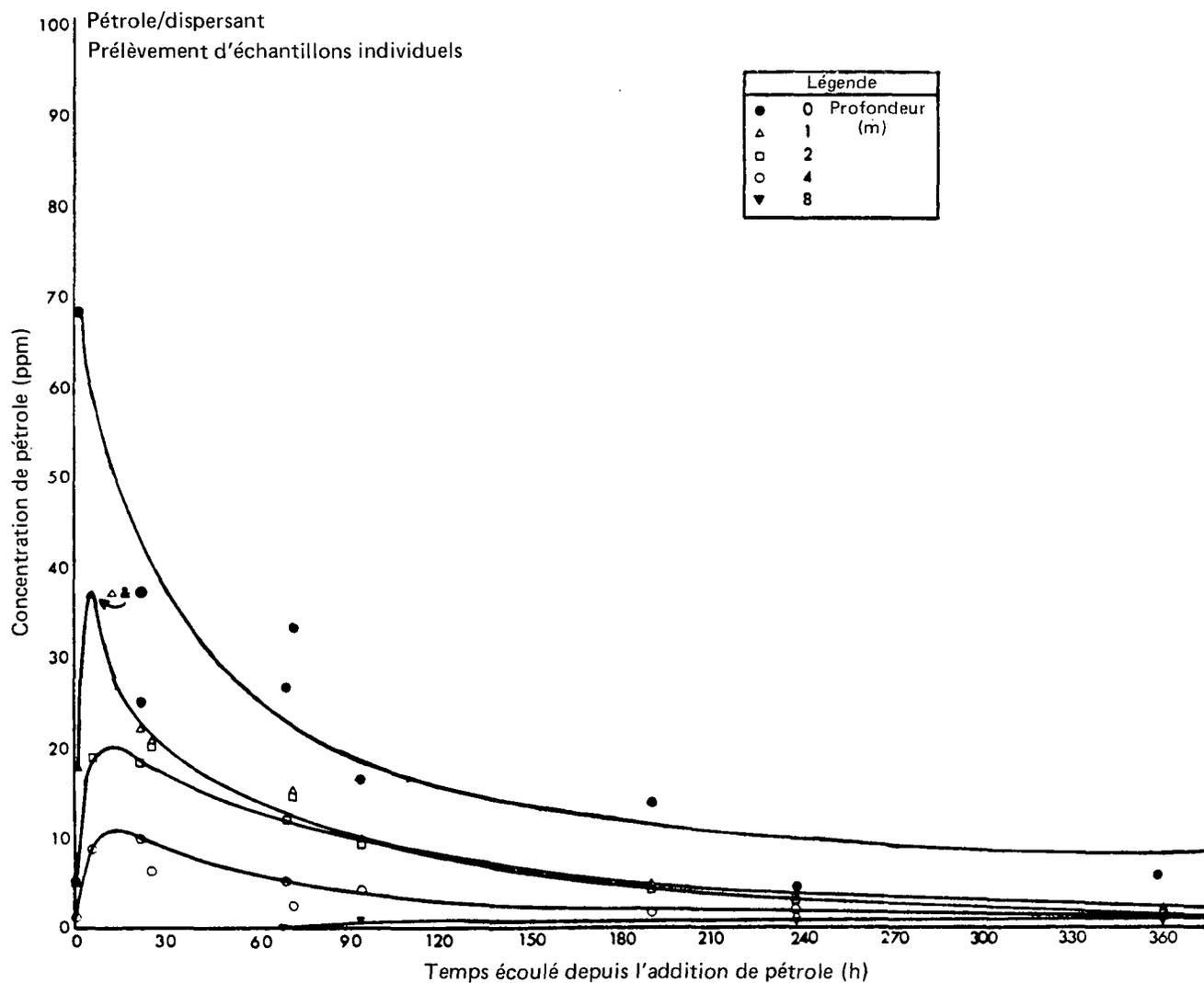


Figure 5 Sac contenant le mélange pétrole/dispersant. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées en laboratoire (Remarques. — 1) Les échantillons ont été prélevés par pompage ou au moyen de l'échantillonneur (NBS). 2) Les données pour la surface sont très dispersées en raison d'une grande variation de la concentration juste au-dessous de l'interface pétrole/eau et en raison de la difficulté de prélever plusieurs échantillons représentatifs à ce niveau.)

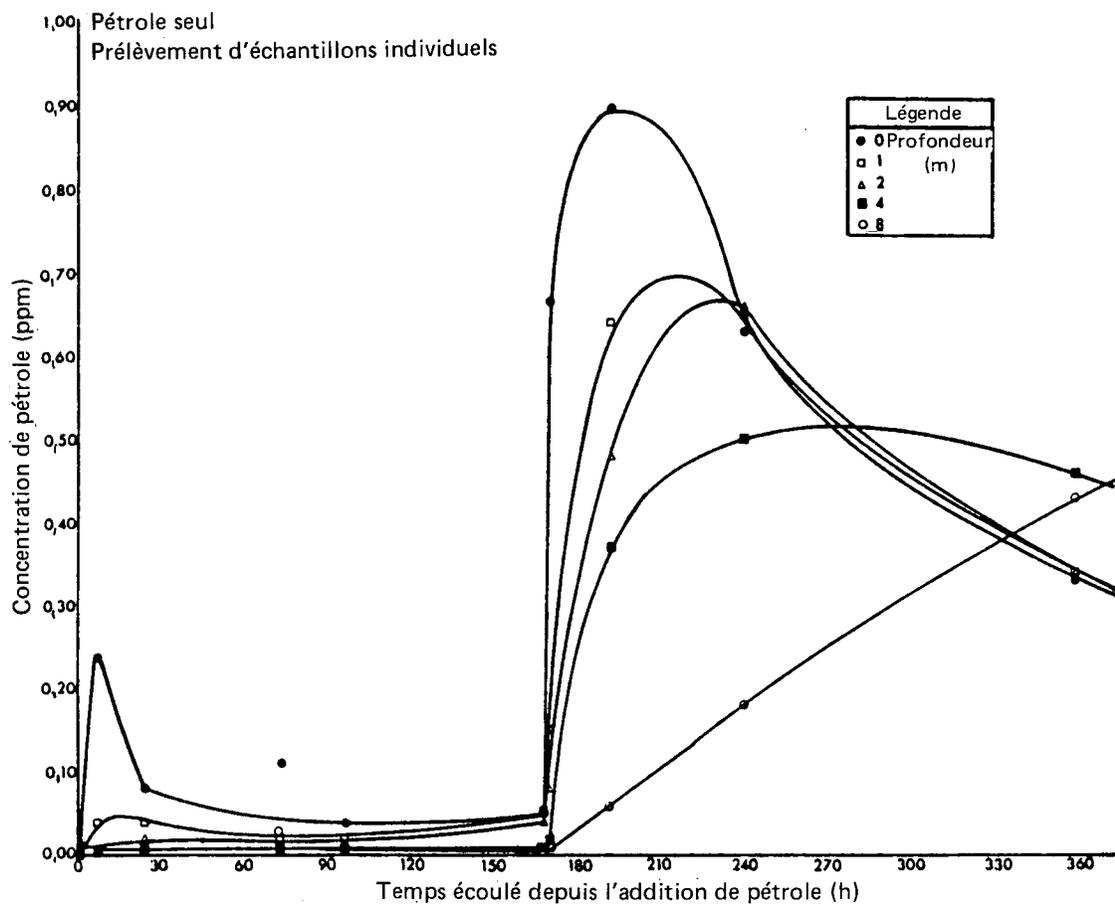


Figure 6 Sac contenant le pétrole seul. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées en laboratoire. (Les échantillons ont été prélevés par pompage ou au moyen de l'échantillonneur (NBS). On a extrait l'eau à l'hexane. On a pulvérisé le dispersant sur le pétrole après 168 heures.)

Tableau 3 Concentrations de pétrole obtenues par analyses fluorimétriques effectuées sur les lieux

A. – Pétrole seul

Profondeur	Temps écoulé après l'addition									
	2 h	20 h	27 h	3 j	4 j	7 j	7 j	8 j	10 j	15 j
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
0	0,08	0,16	0,08	0,03	0,04	0,08	0,90	0,56	0,32	0,22
1	0,08	0,12	0,03	0,03	0,03	0,08	0,15	0,42	0,31	0,22
2	0,10	0,12	0,03	0,03	0,03	0,08	0,06	0,38	0,28	0,22
3	0,04	0,12	0,04	0,03	0,04	0,09	0,07	0,34	0,26	0,22
4	0,02	0,12	0,02	0,03	0,03	0,08	0,04	0,12	0,24	0,22
5	0,02	0,12	0,04	0,03	0,04	0,07	0,04	0,12	0,24	0,22
6	0,01	0,14	0,06	0,04	0,04	0,07	0,03	0,04	0,22	0,22

Addition de dispersant

Remarque. – 1 unité d'échelle $\times 3 = 0,02$ ppm de pétrole brut.

B. – Pétrole/dispersant

Profondeur	Temps écoulé après l'addition							
	1 h	18 h	1 j	3 j	4 j	8 j	10 j	15 j
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
0	∞	∞	∞	13	11	5,3	2,7	1,5
1	0,8	∞	∞	13	11	4,5	2,5	1,2
2	0,5	∞	∞	13	11	4,5	2,5	1,1
3	0,8	9,5	∞	12	9	4,0	2,4	1,1
4	0,8	5,0	∞	8	6,3	3,5	2,4	1,1
5	1,0	3,5	3,7	3,5	3,8	Sac	2,4	1,1
6	1,2	3,3	1,7	1,7	2,5	détaché	2,3	1,1
7	0,9	1,5	1,0	1,3	2,3	des amarres	1,0	1,1

Remarques. – $\infty =$ hors échelle. 1 unité d'échelle $\times 1 = 0,25$ ppm de pétrole brut.

et de l'évaporation qui commencent à modifier la composition du pétrole après 3 jours environ, comme on peut le voir sur les chromatogrammes. Les composés polyaromatiques fluorescents restent intacts mais les hydrocarbures saturés sont éliminés. Les mesures fluorimétriques commencent donc à indiquer une concentration totale réelle qui est trop élevée.

6.3 Analyse des échantillons d'eau par chromatographie en phase gazeuse

La figure 9 représente le chromatogramme du pétrole brut de Prudhoe Bay, utilisé dans l'expérience. Au-dessous se trouve le chromatogramme du pétrole de la nappe superficielle à la fin de l'expérience. Le vieillissement (15 jours) a provoqué des pertes par évaporation de tous les composés allant jusqu'à C-13 inclusivement et une diminution des composés C-13 jusqu'à C-16. Ces chromatogrammes servent de référence dans la série de chromatogrammes à différents moments donnés à la figure 10. Ces chromatogrammes illustrent les variations de composition du pétrole dispersé au cours de l'expérience.

D'après la figure 10, l'échantillon d'eau propre ne donne presque aucune réponse sur le chromatogramme. Après l'addition du mélange pétrole/dispersant, le pétrole de Prudhoe

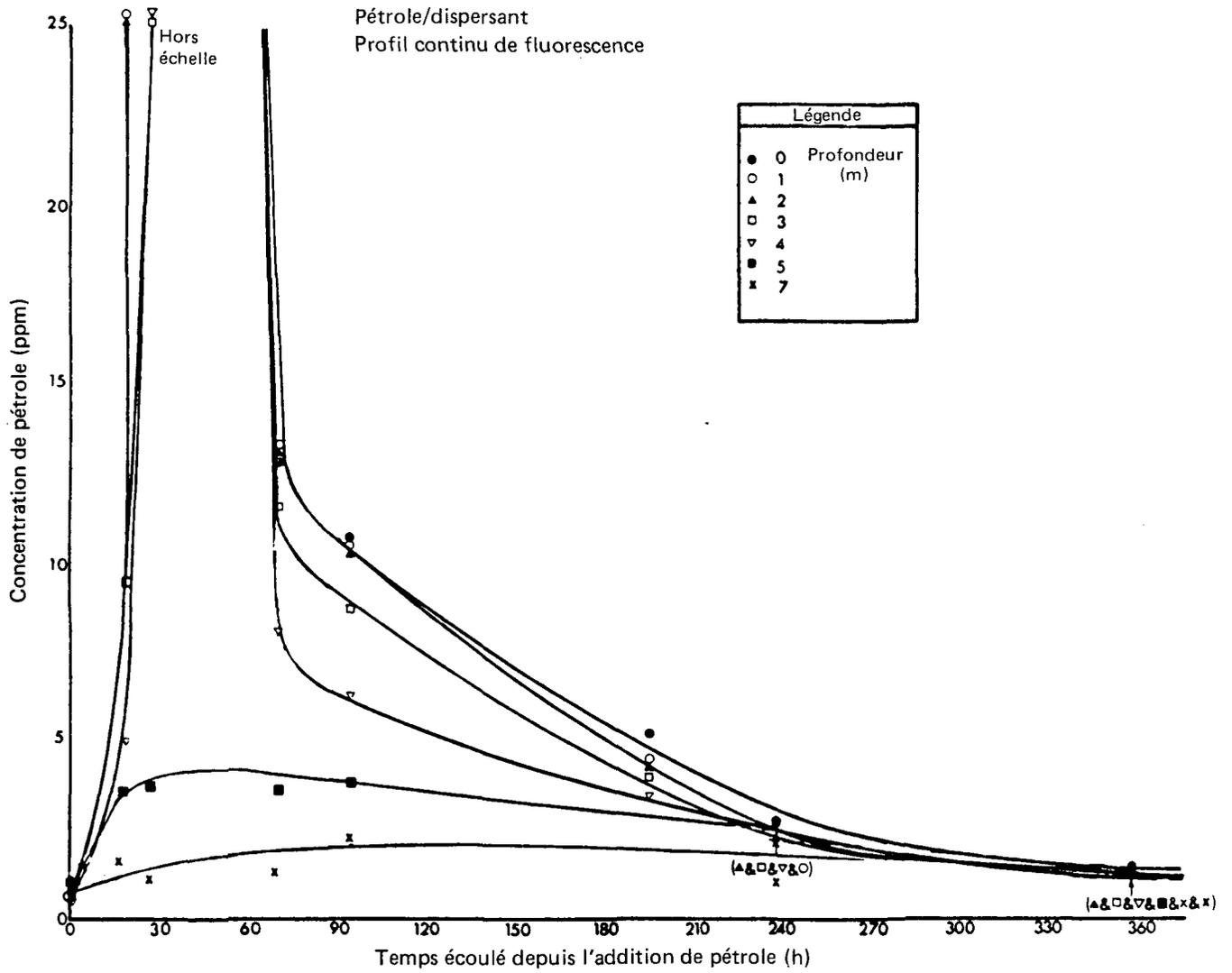


Figure 7 Sac contenant le mélange pétrole/dispersant. — Résultats des analyses fluorimétriques effectuées sur les lieux.

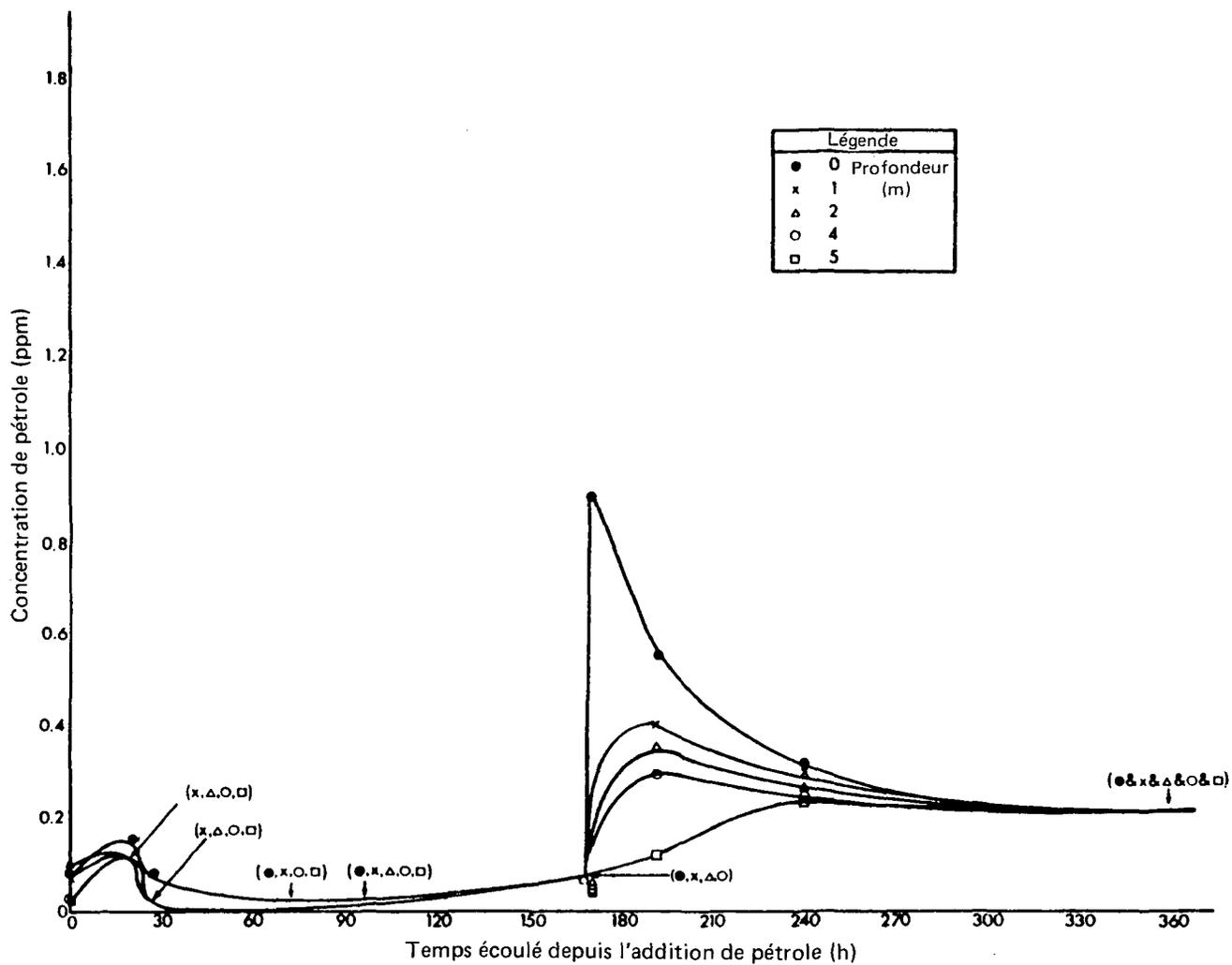


Figure 8 Sac contenant le pétrole seul. — Résultats des analyses fluorimétriques faites sur les lieux. (On a pulvérisé le dispersant sur le pétrole après 168 heures.)

Tableau 4 Comparaison des mesures fluorimétriques obtenues en laboratoire et obtenues sur les lieux

A. – Pétrole seul

Profondeur	7 jours		8 jours		10 jours		15 jours	
	Lab. (ppm)	Lieux (ppm)						
0	0,66	0,90	0,90	0,56	0,63	0,32	0,33	0,22
1	0,15	0,15	0,64	0,42	0,65	0,31	0,34	0,22
2	0,08	0,06	0,48	0,38	0,66	0,28	0,34	0,22
4	0,02	0,04	0,37	0,30	0,50	0,26	0,46	0,22
8	0,01	0,03	0,06	0,0	0,18	0,04	0,43	0,20

Remarque. – Dans le cas des mesures relevées sur les lieux, 1 unité d'échelle $\times 3 = 0,02$ ppm de pétrole brut.

B. – Pétrole/dispersant

Profondeur	3 jours		4 jours		8 jours		10 jours		15 jours	
	Lab. (ppm)	Lieux (ppm)								
0	26,5	13	16,6	11	14,0	5,3	4,9	2,7	6,0	1,5
1		13	10,0	11	5,4	4,5	1,6	2,5	2,3	1,2
2	12,0	13	9,3	10	4,6	4,3	3,2	2,5	1,8	1,1
4	5,3	8	4,4	6,3	2,1	3,5	2,3	2,4	1,4	1,1
8	0,1	0	1,1	1,2			1,0	0,8	1,5	1,0

Remarque. – Dans le cas des mesures faites sur les lieux, 1 unité d'échelle $\times 1 = 0,25$ ppm de pétrole brut.

Bay apparaît dans la colonne d'eau. Sa composition est identique à celle du pétrole de la nappe superficielle. Il ne se produit aucun fractionnement. Il est difficile de savoir si la perte de la fraction la plus légère est due au traitement de l'échantillon ou si elle est réelle. Il ne se produit aucun changement notable de composition pendant au moins 3 jours. Pendant 8 jours, il y a perte d'une certaine quantité de la fraction la plus légère, probablement par évaporation à partir de la colonne d'eau. La biodégradation est manifeste. On la reconnaît à la diminution des n-alcanes à C-17 et C-18 (section 6.5). À la fin de l'expérience, les effets de la dégradation biologique se font gravement sentir : presque tous les n-alcanes ont été oxydés.

6.4 Analyse des sédiments

Les échantillons de sédiments prélevés avant, pendant (7 jours) et à la fin de l'expérience (15 jours) ont été extraits à l'hexane et analysés par chromatographie. On a déterminé leurs teneurs en pétrole par gravimétrie. Au dernier prélèvement, la masse sèche des sédiments était de 19 g dans le sac contenant le pétrole seul et de 10 g dans le sac contenant le mélange pétrole/dispersant. Les résultats d'analyse sont donnés au tableau 7.

Tableau 5 Comparaison de l'échantillonneur (NBS) et du système de prélèvement par pompage

(L'échantillonneur (NBS) qui est illustré à la figure 3, comprend une bouteille retenue par un cadre en acier inoxydable, munie d'un couvercle pouvant être ouvert et fermé sous l'eau (Gump et coll., 1975). Le deuxième système de prélèvement comprend une pompe péristaltique qui aspire l'eau de mer vers la surface où elle est recueillie dans des flacons.)

A. – Pétrole seul

Profondeur	1 ^{re} comparaison		2 ^e comparaison	
	Échantillonneur (ppm)	Pompe (ppm)	Échantillonneur (ppm)	Pompe (ppm)
0	0,08	0,09	0,05	0,11
1			0,02	0,02
2			0,02	0,02
4			0,01	0,01
8			0,01	0,03
12			0,01	–

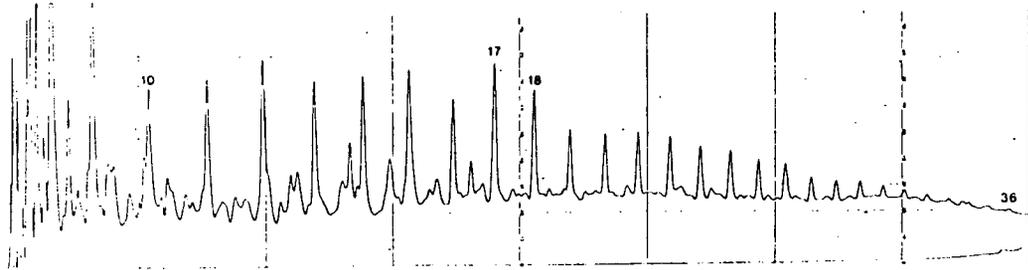
B. – Pétrole/dispersant

Profondeur	1 ^{re} comparaison		2 ^e comparaison	
	Échantillonneur (ppm)	Pompe (ppm)	Échantillonneur (ppm)	Pompe (ppm)
0	25,1	21,0	33,2	26,5
1	21,8	20,7	15,2	–
2	18,4	20,0	14,5	12,0
4	10,0	6,5	2,8	5,3
8	*6,8	0,1	*4,6	0,14
12	*6,7	–	0,83	–

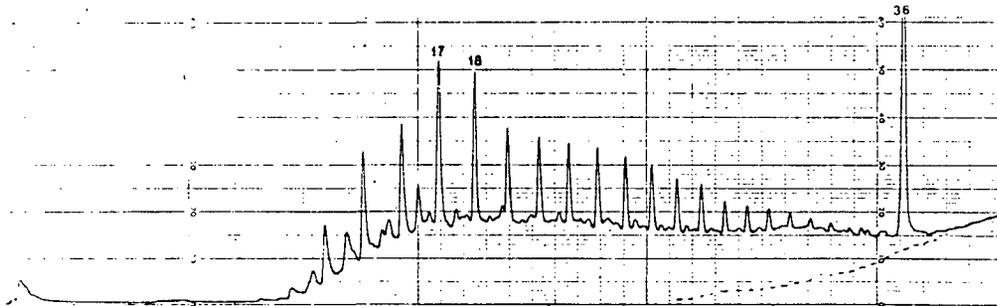
* Pollution possible de l'échantillonneur (NBS).

Tableau 6 Comparaison du dosage gravimétrique et du dosage fluorimétrique du pétrole

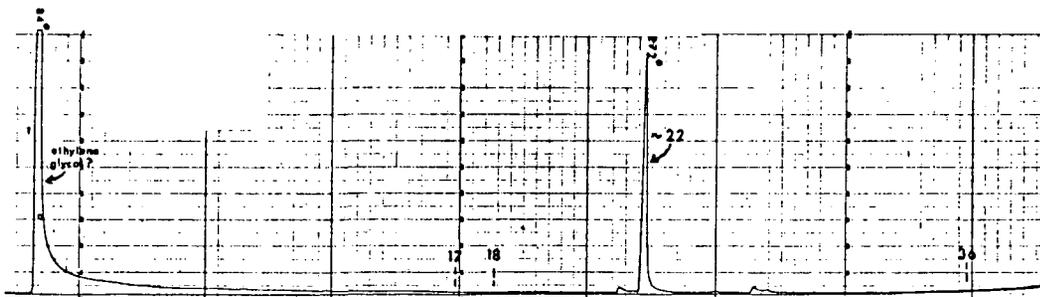
Sac/Profondeur/Temps	Fluorescence en laboratoire	Gravimétrie
Pétrole/dispersant/2 m/1 h	5,4	5,8
Pétrole/dispersant/2 m/6 h	18,8	20,1
Pétrole/dispersant/2 m/24 h	18,4	18,6
Pétrole/dispersant/2 m/3 jours	12,0	11,9
Pétrole/dispersant/2 m/4 jours	9,3	6,0
Pétrole/dispersant/2 m/8 jours	4,6	2,6
Pétrole/dispersant/2 m/10 jours	3,2	1,5



a) Pétrole brut de Prudhoe Bay non vieilli



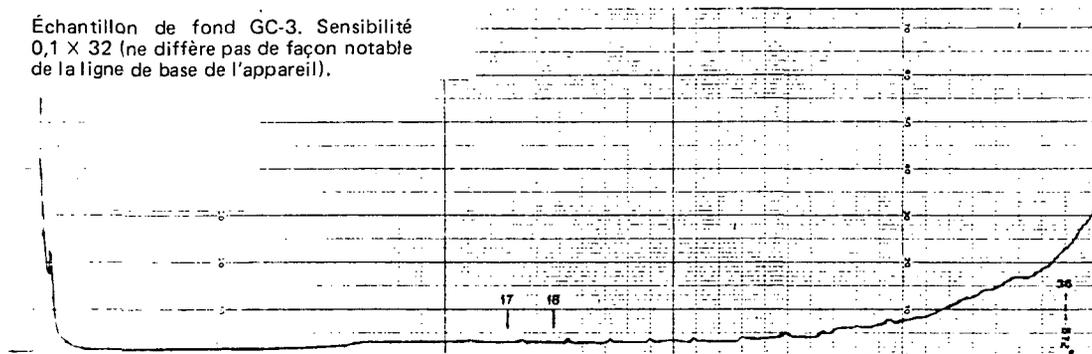
b) Pétrole brut de Prudhoe Bay, après vieillissement pendant 15 jours en surface



c) Dispersant Corexit 9527

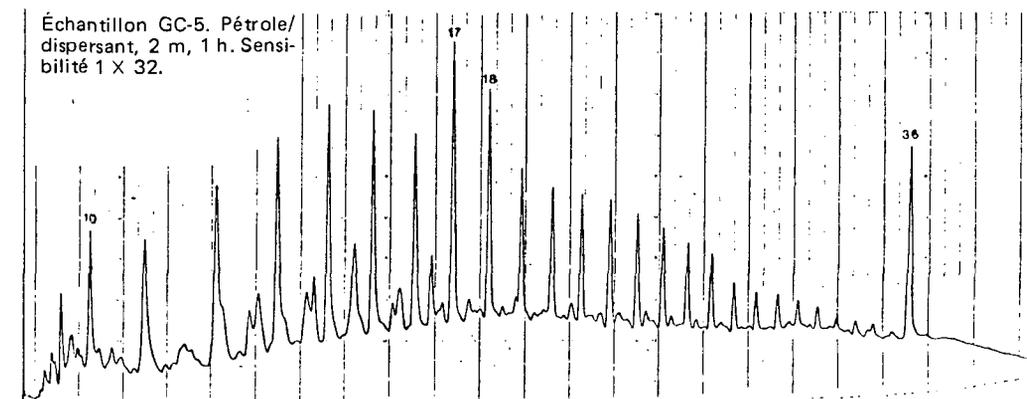
Figure 9 Chromatogrammes de référence

Échantillon de fond GC-3. Sensibilité
 $0,1 \times 32$ (ne diffère pas de façon notable
 de la ligne de base de l'appareil).



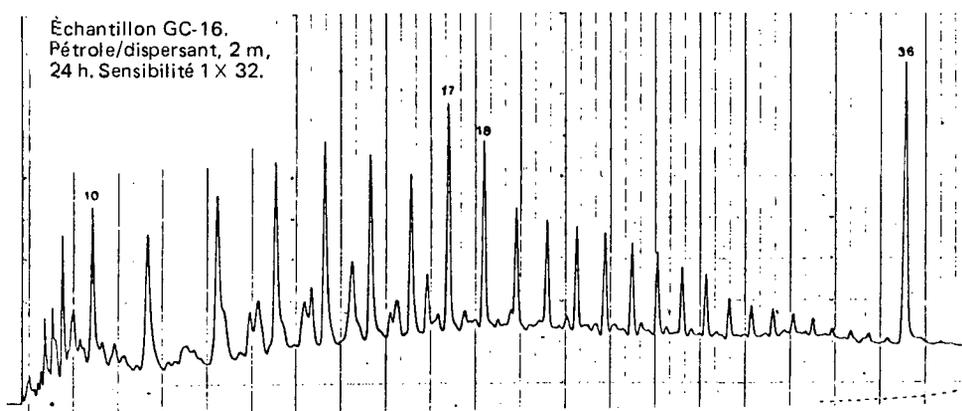
a) Échantillon d'eau propre prélevé avant l'addition de pétrole

Échantillon GC-5. Pétrole/
 dispersant, 2 m, 1 h. Sensi-
 bilité 1×32 .



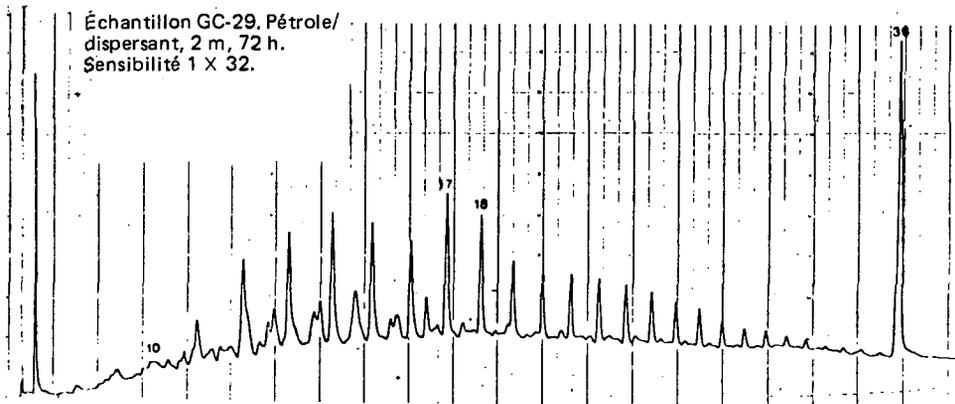
b) 1 h, 2 m, pétrole/dispersant

Échantillon GC-16.
 Pétrole/dispersant, 2 m,
 24 h. Sensibilité 1×32 .

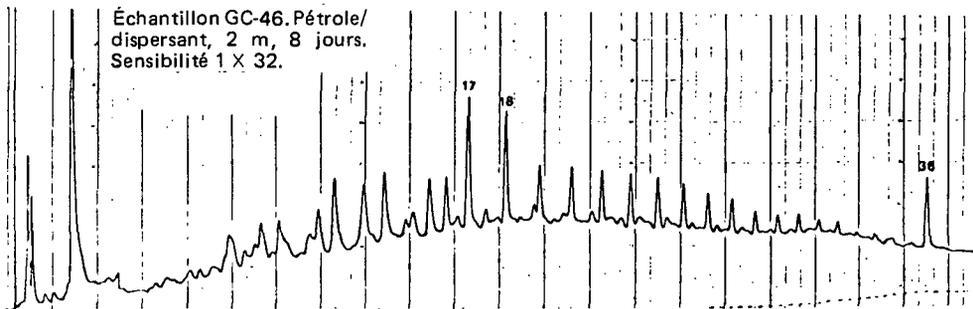


c) 24 h, 2 m, pétrole/dispersant

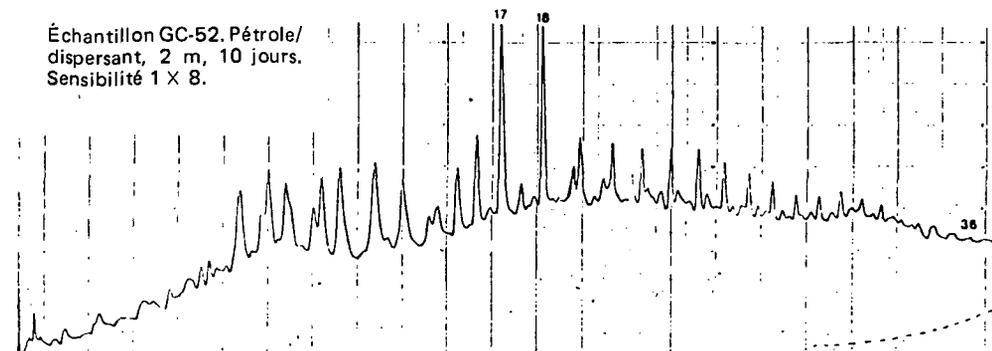
Figure 10 Série de chromatogrammes du pétrole dispersé illustrant la dégradation du pétrole avec le temps (Remarque. — On a ajouté C-36 comme étalon interne.)



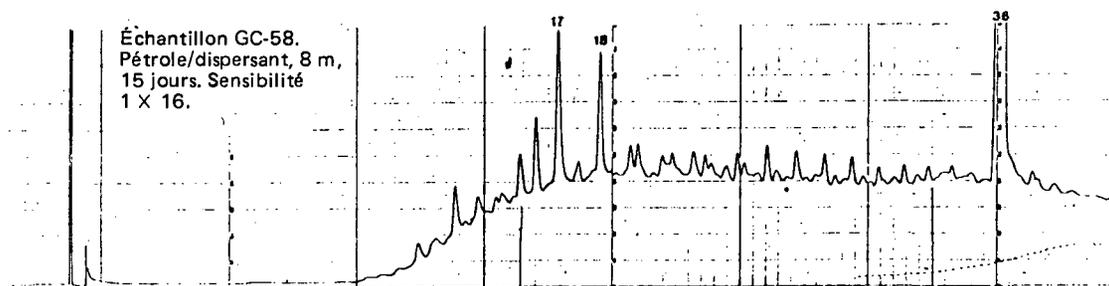
d) 72 h, 2 m, pétrole/dispersant



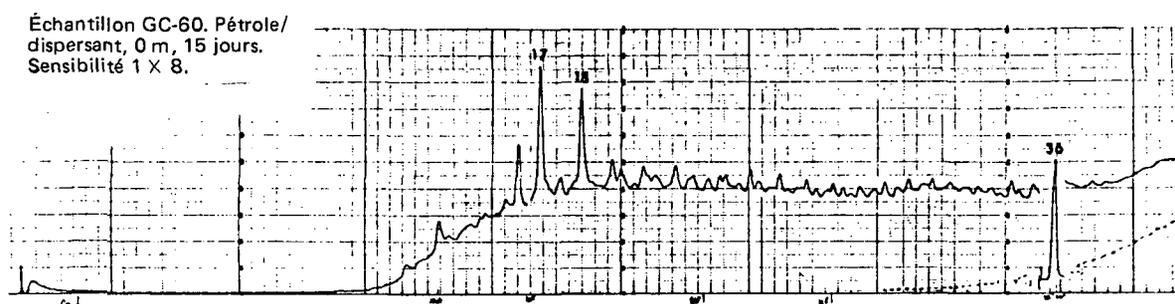
e) 8 jours, 2 m, pétrole/dispersant



f) 10 jours, 2 m, pétrole/dispersant



g) 15 jours, 8 m, pétrole/dispersant



h) 15 jours, 0 m, pétrole/dispersant

Tableau 7 Quantité totale de pétrole dans les sédiments

	Initiale (mg)	Après 1 semaine (mg)	Finale (mg)
Pétrole seul	n.d.	13	12
Pétrole/dispersant	n.d.	90	120

(n.d. : non décelable)

Il est évident que l'emploi d'un dispersant accroît la quantité de pétrole atteignant les sédiments (par un facteur de 10 environ). Néanmoins, dans chacun des sacs, la quantité totale de pétrole s'accumulant dans les sédiments pendant les deux semaines de l'expérience était presque mille fois inférieure à la quantité restant dans l'eau. Le tableau 8 donne les quantités de pétrole trouvées.

D'après les données, il est évident que la sédimentation du pétrole dispersé est très lente. Si l'on suppose que la sédimentation varie de façon linéaire avec le temps, il faudrait près de 30 ans pour que tout le pétrole dispersé dans la colonne d'eau se retrouve dans les sédiments (dans le cas d'une eau peu profonde (16 m) où la turbulence est faible). En pleine mer, la sédimentation serait probablement plus lente encore. C'est pourquoi on détermine le devenir de la plus grande partie du pétrole dispersé dans la colonne d'eau plutôt que dans les sédiments.

Tableau 8 Comparaison des quantités de pétrole dans l'eau et dans les sédiments à la fin de l'expérience

	*Quantité totale de pétrole dans la colonne d'eau (g)	Quantité totale de pétrole accumulée dans les sédiments (g)
Pétrole seul	18	0,025
Pétrole/dispersant	140	0,21

*Calculé à partir des résultats fluorimétriques.

L'accumulation dans les sédiments de quantités même très faibles d'hydrocarbures peut cependant avoir des conséquences considérables sur l'environnement. Les deux chromatogrammes de la figure 11 illustrent les changements de composition des hydrocarbures dans les sédiments au cours de l'expérience. Au départ, les sédiments contenaient une très faible quantité d'un mélange complexe d'hydrocarbures naturels. Mais à la fin de l'expérience, la présence d'hydrocarbures naturels était complètement masquée par des concentrations beaucoup plus élevées (dix fois plus) de pétrole brut. Le pétrole dans les sédiments avait presque la même composition que dans la colonne d'eau à la fin de l'expérience. Dans les deux cas, la dégradation bactérienne était assez avancée.

6.5 Biodégradation et floculation

Les chromatogrammes de la figure 10 montrent clairement la dégradation qui progresse. Cette dégradation peut provenir de l'évaporation, de l'oxydation photochimique ou de l'activité microbienne. On peut distinguer ces phénomènes les uns des autres en examinant le rapport isoprénoïdes/alcanes sur les chromatogrammes.

Les points d'ébullition des composés isoprénoïdes pristane et phytane sont respectivement presque identiques à ceux des n-alcanes C-17 et C-18. On peut donc s'attendre à ce que les composés isoprénoïdes s'évaporent tout aussi rapidement que les n-alcanes. D'autre part, l'oxydation photochimique agira de préférence sur les isoprénoïdes; cela a été vérifié expérimentalement par Hansen (1975). Par contre, la dégradation microbienne élimine les n-alcanes plutôt que les composés isoprénoïdes dont les groupes méthyl bloquent la décomposition. Ce phénomène a été observé par de nombreux chercheurs (par exemple, Bailey et coll., 1973; Blumer et coll., 1973). Ainsi, l'accroissement du rapport n-alcanes/isoprénoïdes indique que l'oxydation photochimique est le principal processus de vieillissement, tandis que sa diminution indique que c'est la dégradation microbienne qui prédomine.

La figure 12 présente les chromatogrammes de trois échantillons. Ces chromatogrammes ont été obtenus sur une colonne de FFAP qui permet de séparer les n-alcanes des isoprénoïdes. On a ainsi pu obtenir les rapports suivants qui révèlent l'élimination préférentielle des n-alcanes :

	Pr/C-17	Ph/C-18
Pétrole non vieilli	0,6	0,4
10 jours	5,0	1,8
15 jours	∞	∞

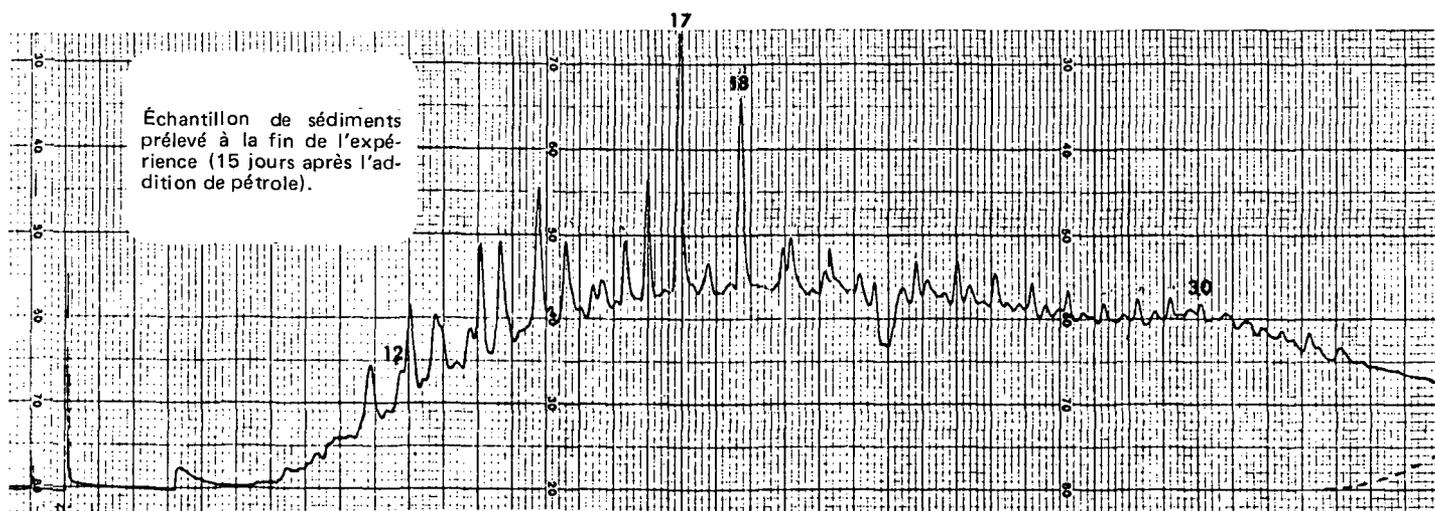
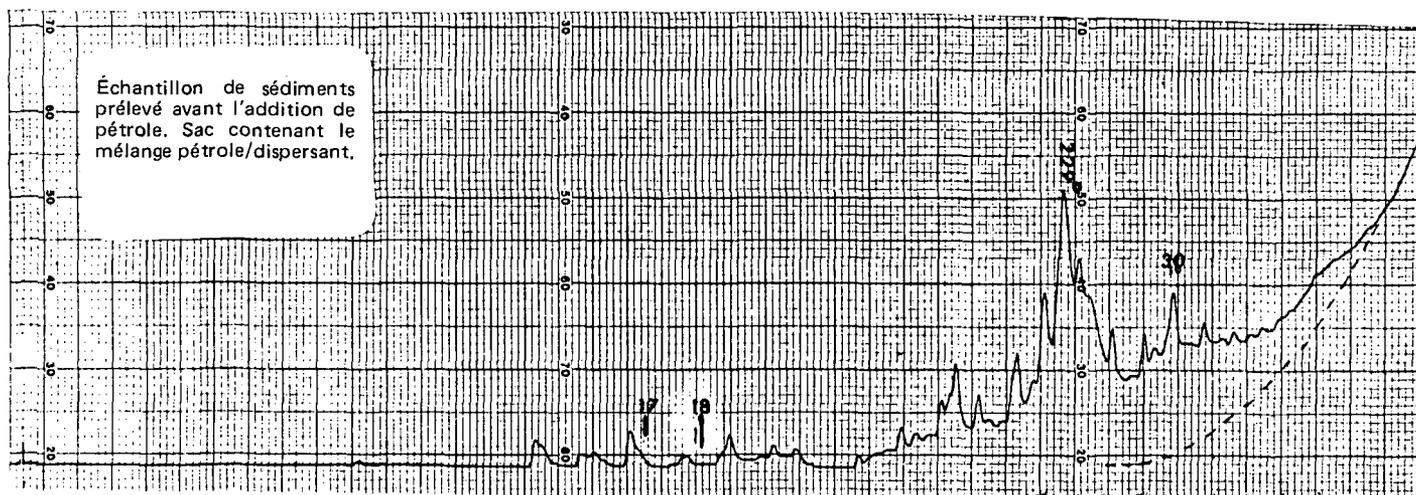
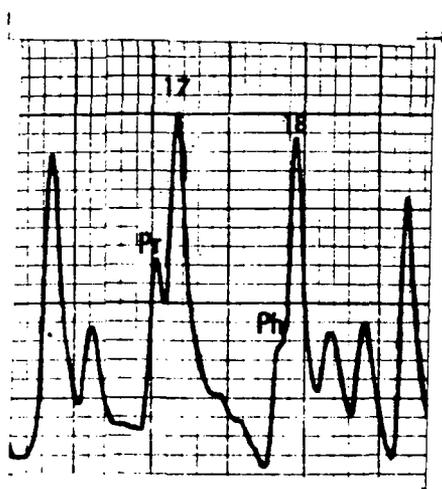
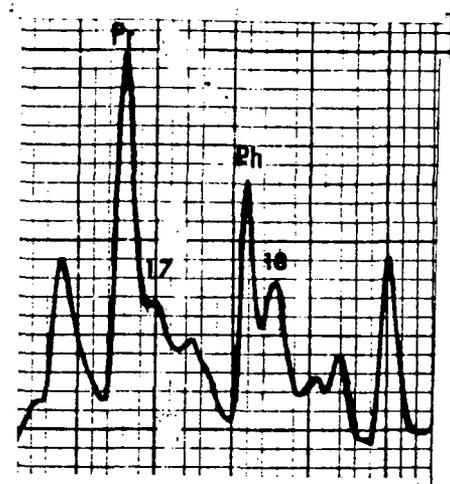


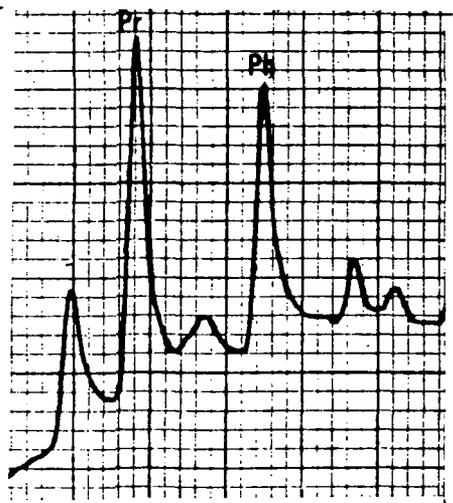
Figure 11 Chromatogrammes d'échantillons de sédiments prélevés avant et après l'addition du dispersant



Pétrole brut initial de Prudhoe Bay



Échantillon prélevé dans le sac contenant le mélange pétrole/dispersant, à une profondeur de 2 m, après 10 jours.



Échantillon prélevé dans le sac contenant le mélange pétrole/dispersant, à une profondeur de 0 m, après 15 jours (fin de l'expérience).

Figure 12 Chromatogrammes de certains échantillons obtenus sur une colonne FFAP, donnant les vitesses relatives de dégradation des alcanes (C-17 et C-18) et de composés isoprénoïdes (pristane et phytane)

Sur les chromatogrammes présentés à la figure 10, la colonne de Dexsil ne permettait pas de séparer les isoprénoïdes des n-alcanes C-17 et C-18. Néanmoins, par rapport aux pics des autres alcanes, les temps de rétention des pics C-17 et C-18 sont des indices de l'activité microbienne. Dans ces chromatogrammes, le rapport C-18/C-19 peut servir à évaluer la dégradation préférentielle des n-alcanes (tableau 9).

D'après les rapports susmentionnés calculés à partir des deux séries de chromatogrammes, l'élimination des n-alcanes est incontestablement favorisée si on la compare à celle des isoprénoïdes. La dégradation du pétrole dans les sacs est donc principalement attribuable à l'activité microbienne.

On a aussi étudié les flocons qui apparaissaient dans les deux sacs au cours de l'expérience. Ces flocons étaient blanchâtres et leur diamètre atteignait fréquemment 0,5 à 1 cm (dans le cas des plus gros).

On a examiné les flocons au microscope ordinaire et au microscope électronique afin de déterminer leur nature et leur relation avec le pétrole dispersé dans les sacs. Les photomicrographies électroniques ont révélé qu'ils étaient composés de bactéries et d'une grande quantité de substance extracellulaire (figure 13).

On présume que les populations de bactéries qui se sont étendues pour combattre le pétrole présent dans leur environnement ont subi une grave carence en nitrate et en phosphate et n'ont pu se reproduire. Cependant, ayant à leur disposition une forte source de carbone, c.-à-d. le pétrole, elles ont continué à métaboliser ce pétrole et à emmagasiner le carbone sous forme de polysaccharides extracellulaires. Le déséquilibre nutritif s'est alors traduit par un abandon de la reproduction au profit de la synthèse de substance extracellulaire. On compte de nombreux précédents de ce type de comportement chez les bactéries (Duguid et Wilkinson, 1961).

Cette découverte nous amène à conclure que la biodégradation serait probablement plus rapide dans un environnement naturel où les éléments nutritifs sont continuellement disponibles. On n'a pas mesuré la teneur en éléments nutritifs dans le contenu des sacs CEPEX, mais selon des expériences antérieures, ces éléments (phosphates et nitrates) auraient chuté à près de zéro une semaine après le début de l'expérience. Ainsi, pendant une grande partie de l'expérience, les bactéries devaient survivre sans les éléments nutritifs essentiels à leur reproduction. Cette inhibition de la croissance a certainement ralenti la vitesse de biodégradation. Par contre dans un milieu naturel, la diffusion due à la turbulence des eaux superficielles aurait continuellement apporté des éléments nutritifs et la dégradation aurait été d'autant plus rapide.

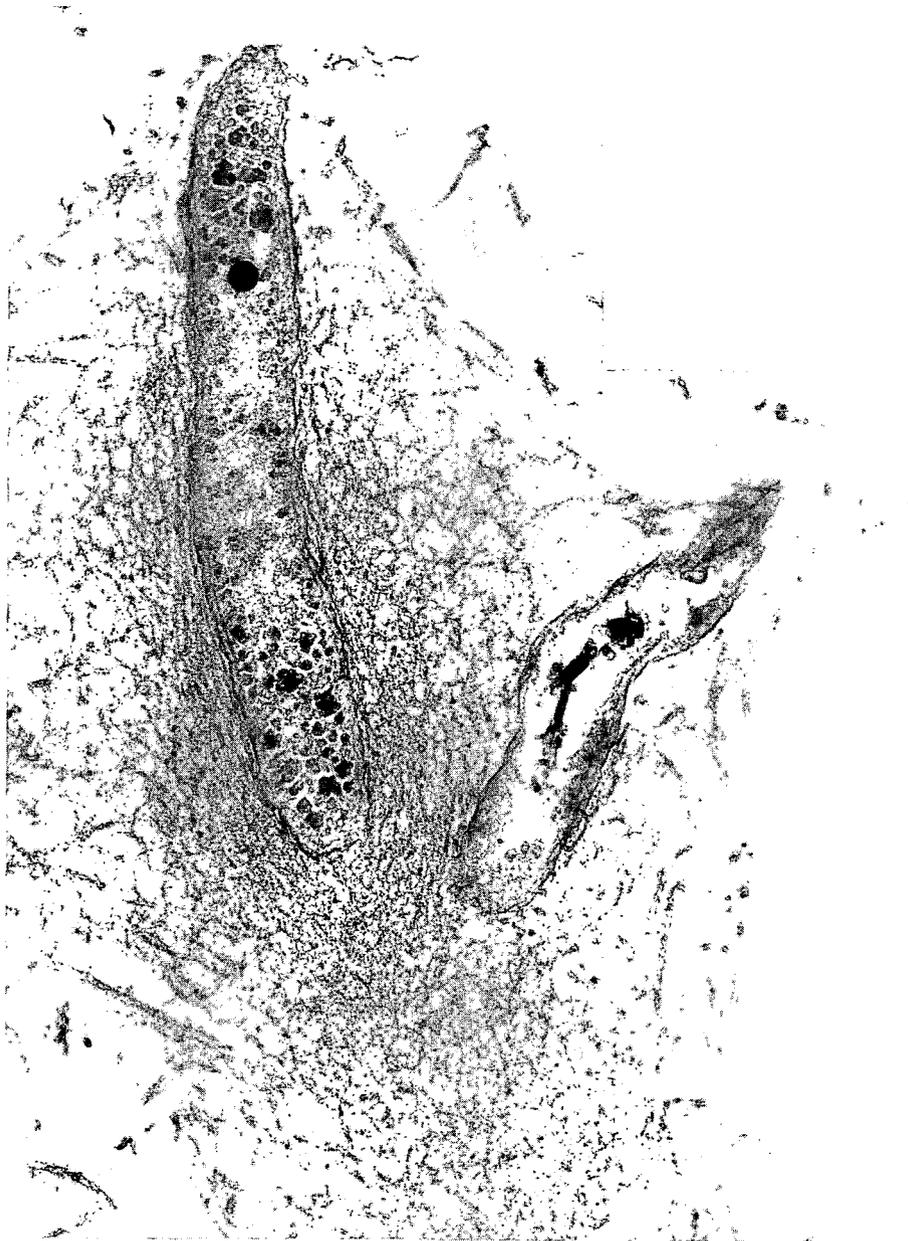
Tableau 9 Indices de biodégradation : rapports C-18/C-19 obtenus à partir des chromatogrammes du pétrole dispersé

Identification	Temps écoulé après l'addition	C-18/C-19
Brut de Prudhoe Bay	0	1,65
N° 5	1 heure	1,68
N° 11	6 heures	1,80
N° 16	24 -	1,72
N° 26	3 jours	1,78
N° 29	3 -	1,74
N° 34	4 -	1,72
N° 46	8 -	2,30
N° 52	10 -	3,11
N° 59	15 -	4,74

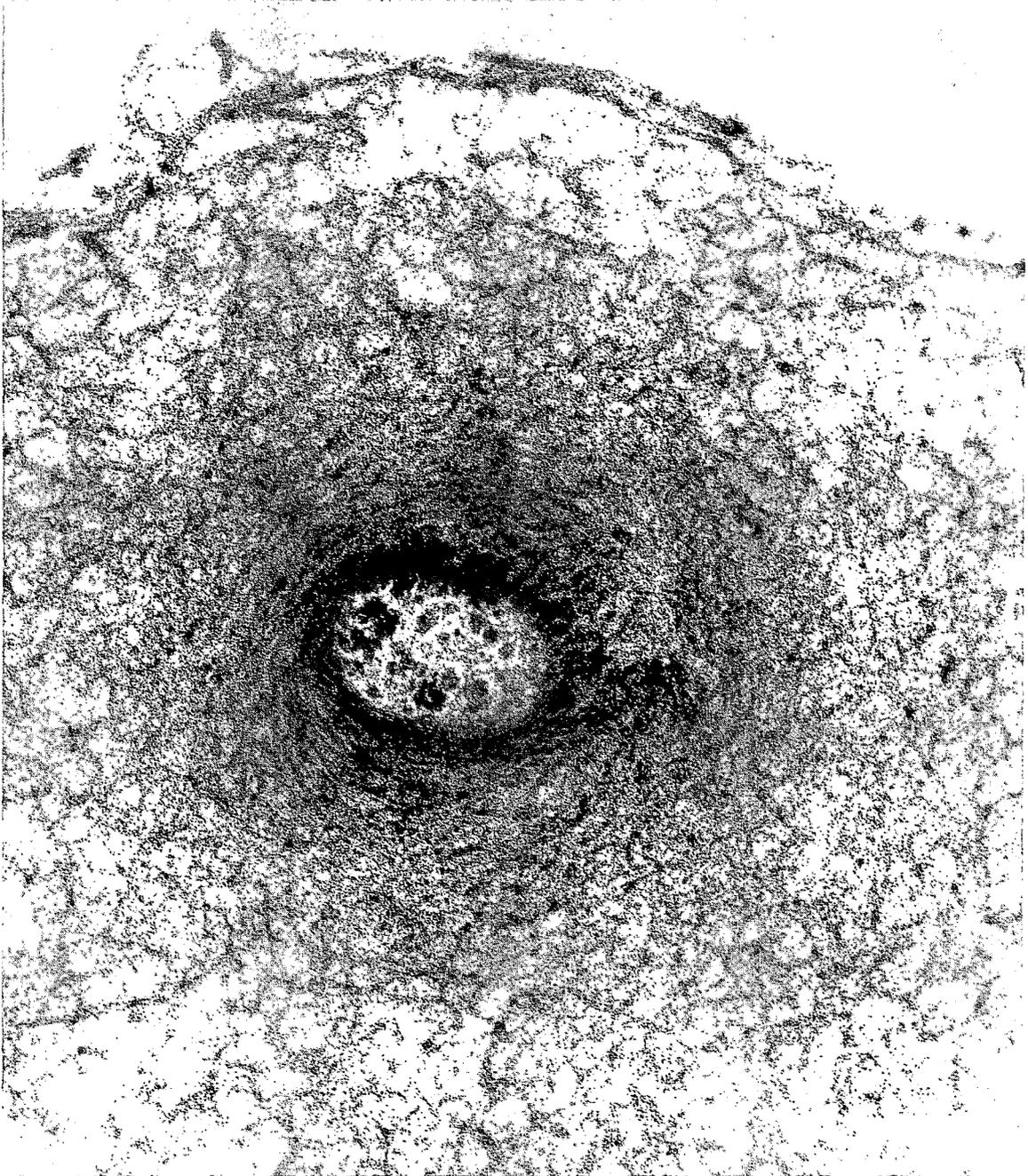
Figure 13 Photomicrographies des flocons apparus dans les sacs vers la fin des deux semaines. Les photomicrographies électroniques (a et b) montrent que les flocons contiennent des cellules bactériennes et une grande quantité de matière extracellulaire. On croit que les bactéries souffraient d'un déséquilibre nutritif, que leur alimentation manquait de substances essentielles comme les nitrates et les phosphates; cependant, elles disposaient d'un excès de carbone provenant du pétrole dispersé. Incapables de se reproduire, elles utilisaient le pétrole pour produire des polysaccharides extracellulaires.



a) Flocons prélevés dans le sac contenant le mélange pétrole/dispersant (grossissement de 20 fois)



b) Cellules bactériennes et matière extracellulaire dans un flocon (grossissement de 36 974 fois)



c) Cellule bactérienne et matière extracellulaire d'un flocon (grossissement de 73 948 fois)

6.6 État du pétrole dans la colonne d'eau

On a filtré un échantillon d'eau prélevé à la fin de l'expérience, puis on a dosé le pétrole dans le résidu sur le filtre et dans le filtrat afin de déterminer s'il était adsorbé sur des particules ou s'il se trouve sous forme d'une dispersion libre.

On a utilisé un filtre en fibres de verre de $1,6 \mu\text{m}$ (Whatman GF/A) et on a analysé l'eau de la même manière que les échantillons d'eau de mer. On a lavé le filtre avec du pentane, puis on a pesé les solutions de rinçage qu'on a analysées par chromatographie en phase gazeuse. Le résidu restant sur le filtre après le lavage a été digéré, pesé, puis analysé par chromatographie en phase gazeuse dans le but de savoir si une partie du pétrole était "liée" aux particules et aux flocons retenus sur le filtre.

Selon les résultats des analyses, des quantités approximativement égales de pétrole étaient présentes dans le filtrat (1,7 ppm) et sur le filtre (1,9 ppm de l'eau filtrée). Presque tout le pétrole sur le filtre était extrait par le pentane et on n'en a pas obtenu plus après la digestion. D'après les chromatogrammes, les deux fractions de pétrole, celle de l'eau et celle du filtre, avaient la même composition. Cette similitude et la présence de nombreux composés à masse moléculaire élevée donnent à penser que le pétrole de l'eau filtrée se trouvait sous forme de gouttelettes dispersées plutôt que sous forme dissoute.

En résumé, à la fin de l'expérience, une grande partie (50 p. cent au moins) du pétrole formait encore une fine dispersion (gouttelettes inférieures à $1,6 \mu\text{m}$). Le reste était soit adsorbé sur les flocons et d'autres particules, soit présent sous forme de plus grosses gouttelettes dispersées. La présence dans le sac, après 15 jours, de gouttelettes de pétrole très finement dispersées montre à quel point la dispersion était stable.

6.7 Influence des parois des sacs sur les résultats de l'expérience

L'expérience a été réalisée dans des sacs présentant une valeur assez élevée du rapport surface des parois en plastique/volume d'eau; il était donc prudent de vérifier dans quelle proportion le pétrole adhérait aux parois de plastique. On craignait qu'une forte adsorption du pétrole sur ces parois ne complique l'interprétation des résultats.

À la fin de l'expérience, des plongeurs ont prélevé des échantillons de la paroi de chaque sac, à 2 et 8 m de profondeur. On a lavé les échantillons avec de l'hexane, puis on les a analysés par spectrofluorimétrie. Voici les résultats obtenus :

Sac	Profondeur	Quantité
Pétrole/dispersant	2 m	190 mg/m ²
	8 m	75 mg/m ²
Pétrole seul	2 m	54 mg/m ²
	8 m	non décelable

Voici une comparaison du pétrole dans la colonne d'eau et sur les parois à la fin de l'expérience :

Sac	Profondeur	Quantité totale de pétrole sur une section de paroi (1 m de hauteur × 7,8 m de périmètre) (g)	*Quantité totale de pétrole dans la colonne d'eau (colonne d'eau de 1 m) (g)
Pétrole/dispersant	2 m	1,5	9,0
	8 m	0,6	7,5
Pétrole seul	2 m	0,4	1,7
	8 m	0,0	2,1
	Total :	2,5	20,3

*Calculée à partir des résultats fluorimétriques.

À peu près 12 p. cent du pétrole de l'eau se trouvaient sur les parois à la fin de l'expérience. Ainsi, l'influence des parois sur les concentrations de pétrole mesurées dans les sacs n'aurait pas été trop grande.

On craignait aussi que les hydrocarbures provenant du plastique des sacs ne polluent l'eau. Le solvant utilisé pour laver le plastique propre a donné une réponse fluorimétrique non négligeable et un chromatogramme intéressant (figure 14). Cependant, les résultats des expériences indiquent que ces hydrocarbures n'étaient pas extraits en quantités considérables du plastique. Le plastique n'est pas inerte vis-à-vis du solvant, mais il semble l'être en présence d'eau.

En résumé, les parois paraissent ne pas avoir beaucoup modifié la composition ou la concentration des hydrocarbures dans l'eau.

6.8 Bilan du pétrole déversé

Immédiatement après l'addition du mélange pétrole/dispersant, la répartition approximative du pétrole était la suivante : 2 350 g environ à la surface et 150 g (environ 6 p. cent) dispersés dans la colonne d'eau, pour un total de 2 500 g de pétrole déversés dans l'enceinte après avoir été mélangés à 5 p. cent de dispersant.

À la fin de l'expérience, le pétrole dispersé se répartissait à peu près de la façon suivante :

Colonne d'eau	~ 70 g	(~ 47 %)
Parois des sacs	~ 7 g	(~ 5 %)
Sédiments	~ 0,2 g	(~ 0,1 %)
Portion biodégradable et éliminée de la solution par évaporation	~ 70 g	(~ 47 %)

Dans le cas du second sac, on a versé le pétrole à la surface de l'eau et on l'a laissé intact pendant une semaine avant d'y pulvériser 5 p. cent de dispersant. Selon ce qui a déjà été publié sur la question (Sivadier et Mikolaj, 1973), 20 p. cent du pétrole se seraient évaporés au moment de la dispersion par voie chimique. Voici la répartition approximative du pétrole après une semaine (sur les 2 500 g déversés) :

Restent à la surface	~ 2000 g	(~ 80 %)
Se sont évaporés	~ 500 g	(~ 20 %)
Ont été dispersés par voie chimique	~ 20 g	(~ 0,8 %)

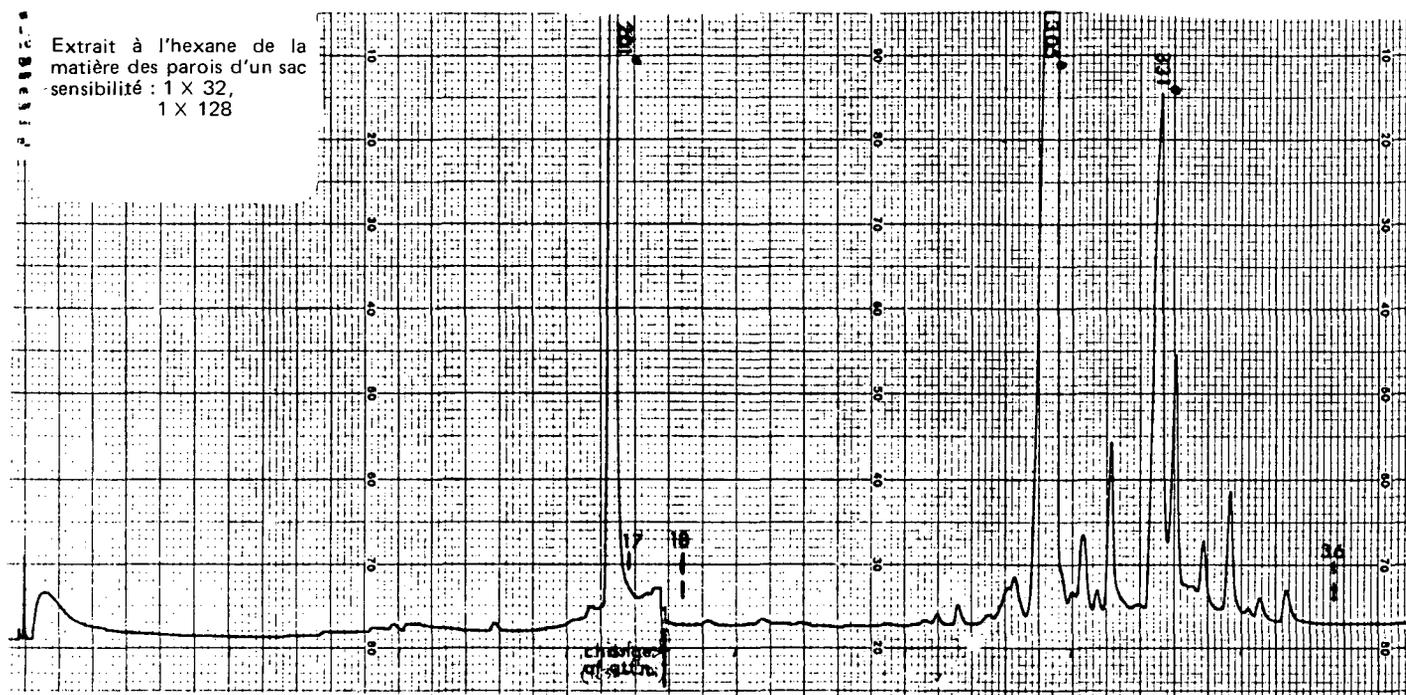


Figure 14 Extrait à l'hexane d'un morceau de paroi d'un sac CEPEX. (Remarque. — Les parois du sac sont faites de polyéthylène tissé. Les éléments extractibles de cette substance (voir ci-dessus) n'apparaissent pas dans les chromatogrammes des échantillons d'eau. On conclut donc que les parois n'ont pas libéré de polluant dans l'eau des sacs.)

7 ANALYSE

7.1 Devenir ultime du pétrole dispersé

L'objet principal des expériences était de déterminer le devenir du pétrole dispersé.

D'après les résultats obtenus, le principal processus touchant le pétrole a été la dégradation par l'action des bactéries. L'évaporation à partir de la solution est venue au deuxième rang; les autres mécanismes tels l'oxydation photochimique, la sédimentation ou le "crémage" jouaient un rôle peu important. Une description plus détaillée de ces processus est donnée ci-dessous.

7.1.1 Biodégradation. — Malgré la carence en éléments nutritifs, la vitesse de dégradation microbienne du pétrole dispersé dans les sacs CEPEX était beaucoup plus grande que dans le cas d'une nappe superficielle ou d'une zone intertidale mazoutée. Les chromatogrammes de la

figure 15 permettent de comparer la vitesse de dégradation dans une zone intertidale mazoutée à la suite d'un petit déversement sur la côte de Colombie-Britannique avec celle du pétrole dispersé dans les sacs CEPEX. La dégradation survenue en deux semaines dans les sacs exigeait un an dans la zone intertidale. La vitesse de dégradation accrue dans le cas du pétrole dispersé est due sans aucun doute à la très grande superficie dont disposent les bactéries.

Dans l'Arctique, la vitesse relative plus élevée de la dégradation biologique résultant de la dispersion serait encore plus marquée. Dans cette région, la dégradation bactérienne se fait à peu près à la même vitesse que dans les eaux tempérées (Morita et coll., 1977), mais le pétrole en surface est "gelé" pendant la plus grande partie de l'année. L'activité microbienne n'intervient que lorsque la température est supérieure au point de congélation; ainsi, la vitesse de dégradation du pétrole est réduite à une fraction de celle qu'on observait dans les mêmes conditions sous un climat plus tempéré.

En résumé, selon les résultats obtenus dans le cadre de la présente expérience, le pétrole déversé sera dégradé au moins 10 fois plus vite s'il est dispersé que s'il est laissé à lui-même sous forme de nappe superficielle ou encore dans une zone intertidale.

Les figures 15 et 16 permettent de comparer les dégradations du pétrole survenues l'une en deux semaines dans le sac contenant le mélange pétrole/dispersant et l'autre en un an sur une plage. Des quantités à peu près égales de pétrole déversé en milieu intertidal et de pétrole dispersé étaient dégradées respectivement en un an et en deux semaines. En milieu intertidal, le pétrole provenait d'un très petit déversement de mazout qui couvrait la plage d'une mince pellicule (quelques millimètres) non continue.

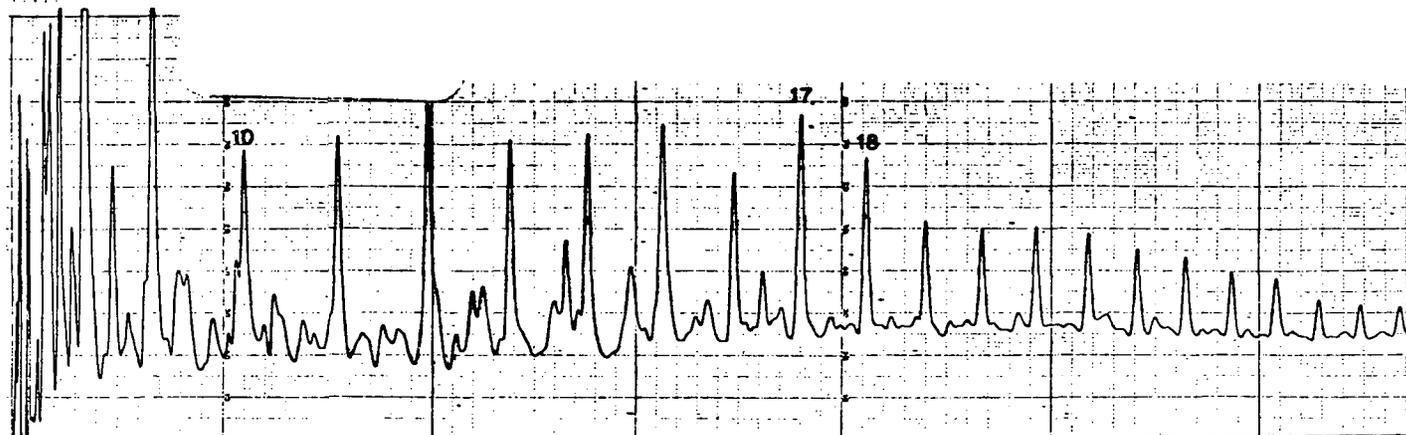
On a comparé ces deux situations dans le but de montrer que le pétrole dispersé se dégrade beaucoup plus rapidement que le pétrole simplement vieilli par des agents climatiques dans une zone intertidale. L'écart entre les vitesses de dégradation est probablement dû à la plus grande surface dont disposent les bactéries après que le pétrole a été dispersé.

7.1.2 Sédimentation. — L'expérience a montré que la sédimentation était extrêmement lente. La proportion totale de pétrole qui s'était déposé dans les sédiments équivalait approximativement à 0,2 p. cent du pétrole présent dans la colonne d'eau, pour une période de deux semaines. Cette proportion serait beaucoup faible en eau profonde, dans des milieux plus turbulents en pleine mer, ou en présence d'un thermocline au-dessus des sédiments. Par contre, en présence de fortes charges en particules organiques, la vitesse de sédimentation aurait tendance à être plus grande.

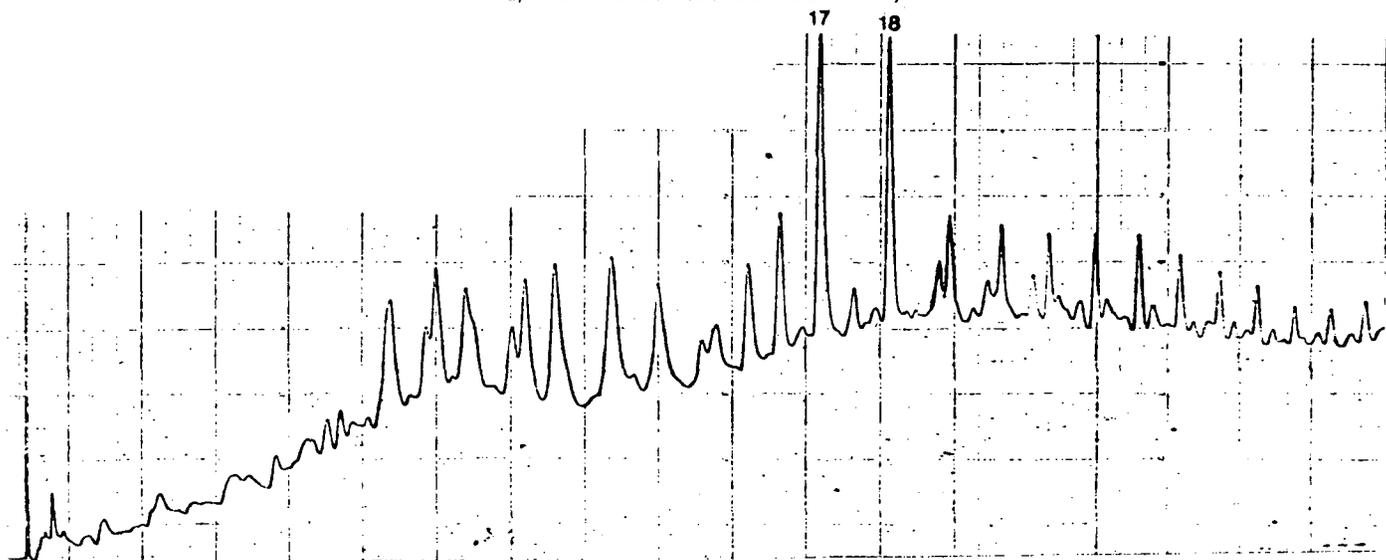
Il est possible de calculer la quantité qui se déposerait dans les sédiments si on utilisait un dispersant sur une nappe.

Supposons que 100 tonnes de pétrole aient été déversées. Selon les résultats obtenus avec les sacs CEPEX, de 0,01 à 0,02 p. cent de pétrole dispersé atteignent les sédiments au bout de deux semaines; on suppose alors que 0,05 p. cent atteignent les sédiments en quatre jours (pourcentage qui, dans le cas d'un déversement en pleine mer, est probablement dix fois trop élevé). D'après le modèle élaboré par Mackay et Leinonen (1977), après quatre jours, le pétrole dispersé s'étalerait sur une surface circulaire de 5 000 m de rayon. La charge de pétrole qui en résulterait dans les sédiments serait en moyenne la suivante :

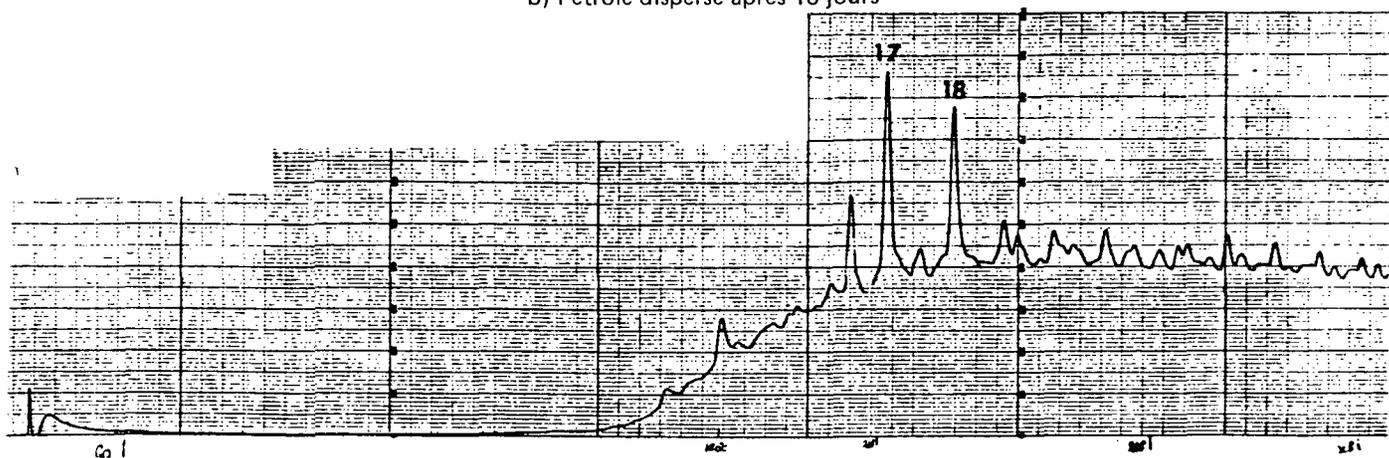
Superficie	$79 \times 10^6 \text{ m}^2$
Quantité de pétrole déposée dans les sédiments	0,05 tonne (50 kg) de pétrole
Charge :	0,6 mg/m ²



a) Pétrole brut initial de Prudhoe Bay

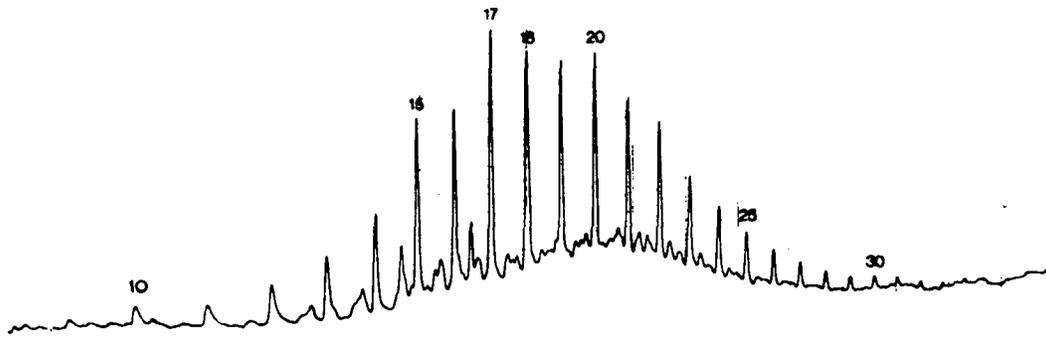


b) Pétrole dispersé après 10 jours

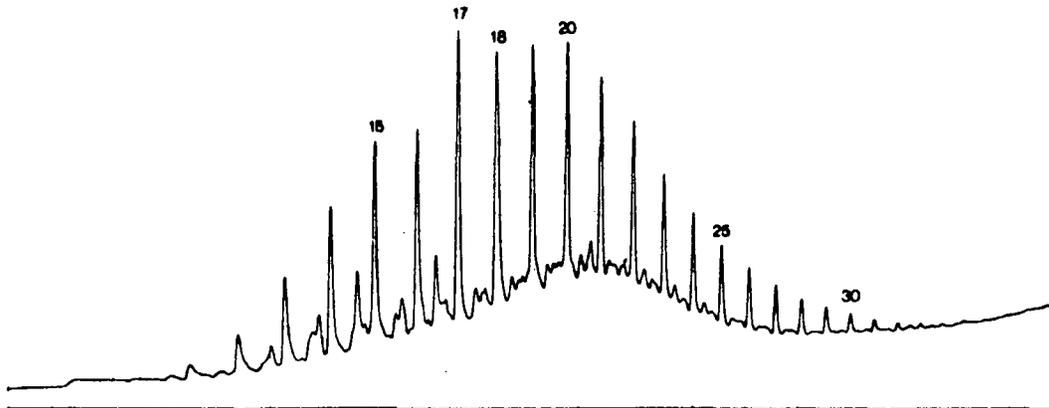


c) Pétrole dispersé après 15 jours

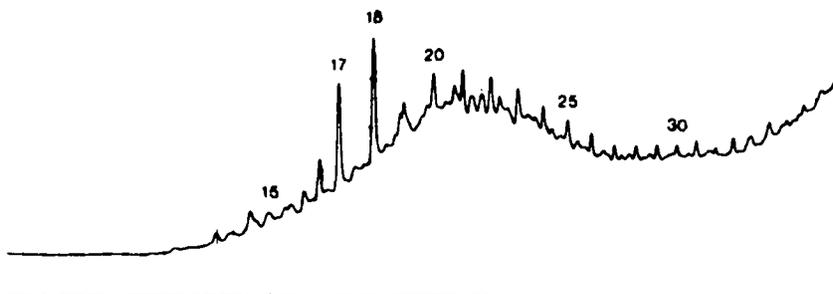
Figure 15 Vitesses de dégradation du pétrole dispersé



a) Pétrole initial (provenant directement des réservoirs à combustible du Irish Stardust)



b) Après 6 semaines (pétrole épais se trouvant entre les rochers)



c) Après un an (gravier à la surface mazoutée)

Figure 16 Vitesse de dégradation du pétrole en milieu intertidal

Le modèle d'étalement ne tient compte que de la diffusion horizontale; en réalité, tout courant déplacerait la nappe de pétrole dispersé sur une plus grande surface de sédiments, ce qui réduirait la charge. À une plus grande profondeur, en présence de turbulences accrues ou d'une pycnocline élevée (augmentation du gradient de densité), la charge diminuerait encore beaucoup. La valeur de $0,6 \text{ mg/m}^2$ représente donc très mal la réalité.

De toute façon, le mazoutage des sédiments est très faible en valeur absolue, bien qu'il puisse tout de même comporter des dangers pour l'environnement.

7.1.3 Évaporation à partir de la solution. — On a prélevé des échantillons de la nappe superficielle après 7 et 15 jours. Comme toute la fraction volatile avait déjà disparu au moment du premier prélèvement, on n'a pas pu mesurer directement la vitesse d'évaporation à partir de la nappe. Selon des expériences antérieures (Green, 1976), une nappe de pétrole épaisse (3 mm) perd ses composés volatils en 2 jours.

Le pétrole dispersé perdait toutefois ses composés volatils très lentement. Il fallait en effet entre 10 et 15 jours pour que la perte soit équivalente. La faible vitesse d'évaporation à partir de la solution a d'importants effets sur l'environnement, car ce sont les composés aromatiques volatils (benzène, toluène, naphthalène) qui sont les constituants les plus toxiques du pétrole brut. Le mode d'élimination des composés volatils — perte préférentielle des alcanes — donne à penser qu'ils ont été en majeure partie dégradés par les bactéries au lieu de s'être évaporés de la solution.

Par conséquent, la dispersion chimique entraîne la fraction volatile du pétrole dans la colonne d'eau d'où elle ne disparaît que très lentement. Comme cette fraction est aussi la plus toxique, ce long temps de séjour est un inconvénient de la dispersion chimique.

7.1.4 Oxydation photochimique. — Les expériences dont les résultats ont été publiés n'ont porté que sur l'oxydation photochimique du pétrole se présentant sous forme d'une nappe mince. Selon certaines expériences, il faut 40 à 100 heures pour photo-oxyder une nappe de $1 \mu\text{m}$ (Freearde et Hatchett, 1970; Hansen, 1975). C'est donc un processus lent, même dans les conditions les plus favorables.

La vitesse de photo-oxydation dépend aussi beaucoup de la longueur d'onde. Hansen n'a obtenu aucune dégradation à des longueurs d'onde supérieures à l'ultraviolet ($> 340 \text{ nm}$). Comme le coefficient d'extinction de la lumière ultraviolette est très élevé dans l'océan, le pétrole dispersé n'en subira pas l'action au-delà d'une profondeur de 2 m.

Il est peu probable que l'oxydation photochimique agisse de quelque façon que se soit sur le pétrole dispersé, étant donné la faible surface exposée et l'absence de lumière UV. Les rapports isoprénoïdes/alcanes (section 6.5) confirment expérimentalement cette supposition. Toute oxydation photochimique dans les sacs CEPEX serait extrêmement lente et son effet sur le pétrole serait complètement masqué par l'oxydation microbienne.

7.1.5 Stabilité de la dispersion. — On peut évaluer la stabilité de la dispersion à partir des concentrations de pétrole dans la colonne d'eau.

La quantité totale de pétrole présent dans les sacs, calculée à partir des résultats fluorimétriques à divers moments, était assez constante au cours de l'expérience. (À noter que la portion fluorescente du pétrole n'est pas beaucoup touchée par les phénomènes de biodégradation ou d'évaporation.) La quantité initiale de pétrole introduite dans la colonne d'eau par dispersion par voie chimique restait dans l'eau, semble-t-il, et se mélangeait à des profondeurs de plus en plus grandes. La dispersion formée était donc stable pendant toute l'expérience.

Les résultats de l'étude sur l'état du pétrole ont encore confirmé la stabilité de la dispersion dans la colonne d'eau. On a constaté que même après deux semaines 50 p. cent du pétrole dans l'eau étaient assez finement dispersés pour être acceptés sur un filtre de $1,6 \mu\text{m}$.

Les résultats de cette expérience de filtration ainsi que ceux de la microphotographie sous-marine (ou l'absence de résultat) indiquent que les gouttelettes étaient en moyenne très petites, probablement égales ou inférieures à $1 \mu\text{m}$, (voir aussi Canevari, 1975). Cela concorde bien avec les résultats des travaux de Chen (1974) qui a découvert que les émulsions stables contenaient des gouttelettes de taille inférieure à $4 \mu\text{m}$.

Ainsi, la dispersion formée par un dispersant "sans brassage" est stable et les gouttelettes n'ont guère tendance à se séparer par crémage et à revenir à la surface.

7.2 Comparaison des résultats des expériences à l'aide d'un modèle numérique préparé par Mackay et Leinonen

L'un des buts premiers de l'étude était de déterminer la validité du modèle numérique simulant le comportement des nappes de pétrole mis au point par Mackay et Leinonen (1977). (On désignera désormais ce rapport sous le nom de rapport Mackay.) Comme les conditions expérimentales de cette étude diffèrent des conditions supposées lors de la modélisation, on a étudié en détail toutes les suppositions qui ont été faites dans le modèle. On a conservé les titres des sous-sections qu'utilisent Mackay et Leinonen dans leur rapport, pour faciliter la comparaison.

7.2.1 Propriétés du pétrole. — Le pétrole de Prudhoe Bay utilisé dans la présente expérience est semblable au pétrole artificiel utilisé par Mackay. Un graphique comparant leurs courbes de distillation est présenté à la figure 17.

7.2.2 Évaporation. — On suppose que l'évaporation à partir du pétrole est bien décrite par le modèle. Le sac dans lequel l'expérience a été réalisée ne devrait pas modifier les paramètres de l'équation, à l'exception peut-être du coefficient de transfert de masse : en effet, le vent ne pouvait balayer directement la nappe (le franc-bord du module flottant avait 30 cm de hauteur environ).

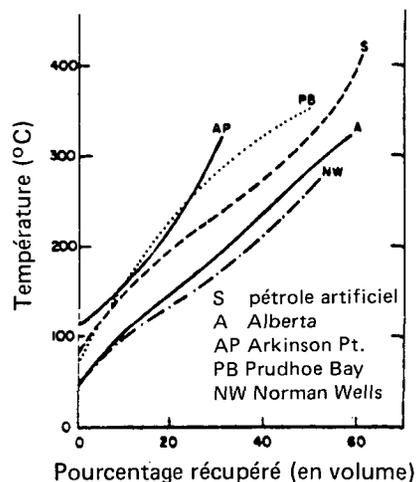


Figure 17 Courbes de distillation de divers bruts naturels et du pétrole artificiel utilisé dans le modèle de Mackay

La température de l'eau de surface était comprise entre 9 et 11 °C au cours de l'expérience, ce qui est dans la gamme de 0 à 15 °C considérée par Mackay.

7.2.3 Diffusion verticale dans la colonne d'eau. — Mackay a supposé que le coefficient de diffusion verticale par mouvement tourbillonnaire était de $13,8/\text{cm}^2\text{s}$. Cette valeur élevée signifie que le pétrole qui quitte la nappe sous forme dispersée est rapidement entraîné vers la partie inférieure de la couche mélangée. Il n'y a donc aucun gradient de concentration avec la profondeur : le pétrole se mélange assez vite pour empêcher la formation d'un gradient.

Dans les sacs CEPEX, le coefficient de diffusion verticale est de l'ordre de $0,1/\text{cm}^2\text{s}$ (Steele et coll., 1977), vu l'absence presque totale de vagues qui créeraient une turbulence. Il se forme donc un gradient de concentrations qui devient très manifeste dans les résultats fluorimétriques (photos 2 à 4 et figure 5). Il faut 10 ou 15 jours avant que le contenu des sacs ne soit mélangé uniformément.

7.2.4 Dissolution. — L'équation de dissolution devrait s'appliquer directement dans le cas des sacs. Les parois limitent le volume d'eau dans lequel les constituants se dissolvent; par conséquent, la concentration totale dans l'eau s'élèvera plus rapidement qu'en pleine mer et la vitesse de dissolution des composés solubles dans les sacs sera plus faible.

7.2.5 Émulsification ou dispersion. — Mackay considère deux types de dispersion : la dispersion naturelle et la dispersion par voie chimique. La dispersion naturelle ne se produit à peu près pas dans les sacs CEPEX à cause de l'absence de vague. On n'a presque pas décelé de pétrole sous la nappe avant l'addition du dispersant.

Dans le cas de la dispersion par voie chimique, Mackay suppose que tout le pétrole se disperse immédiatement. Au cours de notre expérience, le rapport pétrole/dispersant de 5 p. cent n'a suffi qu'à émulsifier une petite portion du pétrole ajouté.

7.2.6 Évaporation à partir de la solution et autres processus. — Le modèle de Mackay ne tient pas compte des processus d'évaporation à partir de la solution, de biodégradation, de sédimentation et d'oxydation chimique et photochimique. Ces processus naturels sont jugés trop lents pour éliminer une partie appréciable du pétrole au cours de la période considérée (3 jours environ).

Les données relevées au cours de l'expérience confirment d'ailleurs les suppositions de Mackay. On a constaté, en particulier, qu'il fallait approximativement 10 jours pour que l'évaporation à partir de la solution commence à être substantielle, que la sédimentation était négligeable sur 15 jours, que la biodégradation mettait une semaine avant de devenir efficace et que l'oxydation chimique et photochimique ne jouait qu'un rôle mineur au cours des deux semaines de l'expérience.

Il y a lieu de noter que dans les zones présentant des teneurs élevées en éléments nutritifs, la biodégradation pouvait diminuer la concentration de pétrole dispersé beaucoup plus rapidement et en quantité beaucoup plus grande.

7.2.7 Étalement de la nappe. — Mackay suppose que la nappe de pétrole s'étale suivant le modèle de Blokker et qu'elle est composée d'une couche épaisse contenant 90 p. cent du pétrole et recouvrant 1/8 de la surface, et d'une couche mince contenant le reste du pétrole.

Le pétrole confiné dans les sacs CEPEX était retenu entre les parois du module flottant; son étalement ne pouvait donc correspondre à aucun modèle. Notons cependant que le pétrole se présentait bien sous forme d'une nappe épaisse recouvrant une partie de la surface et d'une couche mince recouvrant le reste de la surface. Le fait que la couche épaisse se déplaçait beaucoup, mais sans jamais s'étaler sur l'entière surface à l'intérieur du sac, soulève des doutes quant à la justesse du modèle de Blokker. La couche mince aurait pu s'étaler suivant ce modèle si elle

en avait eu la place, mais la partie épaisse de la nappe n'avait aucunement tendance à s'étaler au-delà d'une surface un peu inférieure à la surface totale délimitée par le sac (15 m²).

7.2.8 Diffusion horizontale. — La diffusion horizontale du pétrole dispersé est l'un des éléments fondamentaux du modèle de Mackay. Évidemment, le sac CEPEX empêche toute diffusion horizontale, de sorte que le pétrole dispersé reste toujours dans le même volume d'eau. D'après les hypothèses du modèle de Mackay, les concentrations de pétrole dans le sac ne devraient changer ni pendant ni après l'addition du dispersant.

L'absence de diffusion horizontale rend impossible toute évaluation quantitative du modèle de Mackay.

7.2.9 Vitesse de dissolution du pétrole dispersé. — Selon Mackay, les constituants solubles présents dans les gouttelettes de pétrole dispersés se dissoudraient immédiatement dans l'eau; il n'est donc pas nécessaire de différencier les substances dissoutes qui sont entrées dans l'eau par dispersion et celles qui se sont dissoutes directement à partir de la nappe. Au cours de notre expérience, nous n'avons pas distingué les concentrations de pétrole dissous et de pétrole dispersé et il nous est donc impossible de confirmer ou de réfuter ces calculs.

7.2.10 Modèle de recharge. — Comme il est impossible d'appliquer le modèle de Mackay aux sacs CEPEX, on a élaboré un modèle simple applicable à la situation. Le seul phénomène considéré est la diffusion. Le mouvement descendant du pétrole dans la colonne d'eau peut être simulé de façon assez précise à l'aide de l'équation de diffusion d'une petite nappe superficielle et d'un coefficient de diffusion verticale de 0,1/cm²s. Ce modèle aide simplement à confirmer le fait que la diffusion verticale est le principal processus qui agit sur la portion fluorescente du pétrole. Les résultats fluorimétriques ne sont pas diminués par l'évaporation ou la biodégradation, vu que les constituants fluorescents du pétrole résistent à ces deux processus.

7.2.11 Conclusions. — L'absence d'étalement horizontal de la nappe, l'absence de diffusion horizontale de l'eau sous la nappe et la vitesse très faible de la diffusion verticale dans les sacs CEPEX empêchent toute vérification quantitative du modèle de Mackay. Malgré tout, la recherche fournit assez de données expérimentales pour étayer les suppositions que comportent ce modèle en ce qui concerne les vitesses relatives des processus de vieillissement. Mackay insiste surtout sur l'évaporation et la dispersion. Il suppose que les autres processus comme la sédimentation, l'évaporation à partir de la colonne d'eau, la biodégradation et l'oxydation photochimique sont négligeables pendant la période considérée (4 jours). Cela s'est avéré juste, sauf peut-être en ce qui a trait à la biodégradation qui pourrait être non négligeable au bout de 4 jours en présence de teneurs élevées en éléments nutritifs. Comme le suppose Mackay, c'est principalement la diffusion turbulente qui répartit le pétrole dispersé dans la colonne d'eau.

8 CONCLUSIONS

8.1 Accroissement de la vitesse de biodégradation

L'une des principales réalisations de notre étude a été de montrer que la dispersion par voie chimique du pétrole accélère beaucoup sa biodégradation. Les n-alcanes du pétrole dispersé avaient été complètement oxydés par les bactéries à la fin des 15 jours d'échantillonnage. Par contre, il y avait toujours absence d'oxydation microbienne de la nappe de pétrole seul, à la fin de l'expérience. D'après d'autres travaux, même dans des circonstances favorables l'oxydation microbienne met un an environ à éliminer les n-alcanes d'une nappe non dispersée de quelques

millimètres d'épaisseur. L'accroissement de la vitesse de biodégradation du pétrole dispersé est dû sans aucun doute à la superficie accrue dont disposent les bactéries.

Au cours de l'expérience, la vitesse de l'oxydation microbienne a probablement été ralentie par l'absence d'éléments nutritifs, tels les nitrates et les phosphates; les bactéries ont manifestement souffert de cette carence qui les a empêchées de se reproduire. Dans un environnement naturel, cette carence serait moins grave et la biodégradation serait plus rapide. Nous concluons que l'utilisation de dispersant sur le pétrole déversé accélère par un facteur d'au moins dix la dégradation microbienne.

Des quantités étonnantes de flocons sont apparues dans la colonne d'eau vers le septième jour de l'expérience. Ces particules ressemblaient à la fois à la "neige marine" qui a été observée dans divers environnements marins naturels et aux flocons qui apparaissent dans les cultures bactériennes liquides en présence de certains types d'insuffisance alimentaire. D'après des analyses, ces particules étaient constituées de polysaccharides, probablement d'origine bactérienne. Nous avons émis l'hypothèse suivante : les polysaccharides seraient produits par les bactéries dans des conditions de déséquilibre nutritif, en l'occurrence un excès de carbone coïncidant avec une carence en nitrate et/ou en phosphate, qui limiteraient la reproduction microbienne.

8.2 Vitesse de sédimentation

Une proportion d'environ 0,1 p. cent du pétrole dispersé a atteint les sédiments au cours des deux semaines de l'expérience. Le pétrole présent dans les sédiments à la fin de l'expérience avait subi une dégradation aussi poussée que le pétrole dans la colonne d'eau; les n-alcanes avaient été complètement oxydés. Le pétrole se dégradait surtout dans la colonne d'eau, avant d'atteindre les sédiments. La faible vitesse de sédimentation signifie que dans un environnement naturel la charge des sédiments serait très faible, le pétrole ayant déjà été considérablement dégradé lorsqu'il atteindrait les sédiments.

8.3 Évaporation à partir de la solution

La dispersion immédiate de pétrole brut non vieilli entraîne les constituants légers (et plus toxiques) dans la colonne d'eau. Une fois dans l'eau, leur vitesse d'échange avec l'atmosphère est faible.

L'élimination de la fraction volatile à partir de la colonne d'eau a pris entre 10 et 15 jours au cours de notre expérience, contre 1 à 2 jours dans le cas d'une nappe superficielle, et moins par mauvais temps ou temps venteux.

8.4 Stabilité du pétrole dispersé

La dispersion formée par un dispersant "sans brassage" a semblé stable au cours des deux semaines de l'expérience. La taille moyenne des gouttelettes était de l'ordre de 1 μm ou moins, ce qui la situe dans l'éventail correspondant à une émulsion stable (Chen, 1974).

8.5 Oxydation photochimique

On n'a décelé aucune oxydation photochimique du pétrole dispersé ni du pétrole de la nappe superficielle pendant l'expérience. Il est peu probable que ce processus s'applique au pétrole dispersé, surtout en raison de l'absence de lumière ultraviolette dans l'eau.

8.6 Déplacement du pétrole dispersé

L'expérience ayant été effectuée dans un sac, il était impossible de vérifier le modèle mathématique de Mackay et Leinonen (1977) décrivant le comportement du pétrole dispersé. (Le sac empêchait tout étalement de la nappe de pétrole seul et toute diffusion horizontale du pétrole dispersé; de plus, la diffusion verticale était dix fois moins grande qu'en pleine mer.) Néanmoins, la plupart des hypothèses ont été confirmées. Le modèle suppose que la biodégradation, l'évaporation à partir de la solution, la sédimentation et la photo-oxydation sont des processus négligeables pour la période considérée (4 jours). Les résultats des expériences viennent étayer ces suppositions, sous réserve qu'en présence de teneurs élevées en éléments nutritifs la biodégradation peut prendre une certaine ampleur au cours de la période mentionnée.

8.7 Efficacité du dispersant

Le but premier de l'expérience n'était pas d'évaluer l'efficacité du dispersant. Néanmoins, il y a lieu de noter que l'addition de 5 p. cent de dispersant "sans brassage" à du brut non vieilli ne dispersait que 12 p. cent environ du pétrole et qu'une addition semblable à du brut vieilli pendant une semaine ne dispersait que 0,8 p. cent du pétrole. Toutefois, les conditions étaient défavorables à la dispersion : absence de vagues, très faible diffusion verticale par turbulence et absence presque totale de diffusion horizontale par turbulence.

RÉFÉRENCES

- Bailey, N.J.L., A.A. Jobson et M.A. Rogers, "Bacterial Degradation of Crude Oil : Comparison of Field and Experimental Data", *Chem. Geology* 11 : 203-221, (1973).
- Blumer, M., M. Ehrhardt et J.H. Jones, "The Environmental Fate of Stranded Crude Oil, "Deep-Sea Research 20: 239-259, (1973).
- Canevari, G.P., "Development of the "Next Generation" Chemical Dispersant", 1973 Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills : Proceedings, (1973).
- Canevari, G.P., "A Review of the Utility of Self-Mixing Dispersants in Recent Years", 1975 Conference Prevention and Control of Oil Pollution : Proceedings, (1975).
- Chen, E.C., "Stability of Crude Oil-in-Water Emulsions." *J. Can. Petrol. Technol.* 13: 38, (1974).
- Duguid, J.P. et J.F. Wilkinson, "Environmentally Induced Changes in Bacterial Morphology," in *Microbial Reaction to Environment*, Meynell, G.G. et H. Gooder (éd.), Eleventh Symposium of the Society for General Microbiology, Cambridge University Press, pp. 69-99, (1961).
- Green, D.R., "Aspects of the Long Term Fate of Petroleum Hydrocarbons in the Marine Environment", Ph.D. Thesis, University of British Columbia, (1976).
- Gump, B.H., H.S. Hartz, W.E. May, S.N. Chesler, S.M. Dyszel et D.P. Enagio, "Drop Sampler for Obtaining Fresh and Seawater Samples for Organic Compounds Analyses", *Anal. Chem.* 47: 1223-1224, (1975).
- Hansen, H.P., "Photochemical Degradation of Petroleum Hydrocarbon Surface Films on Seawater", *Marine Chemistry* 3: 183-195, (1975).
- Morita, R.Y., R.P. Griffiths et S.S. Hayasaka, "Heterotrophic Activity of Micro-organisms in Antarctic waters", *Adaptions within Antarctic Ecosystems*, Smithsonian Institution, Gulf Publishing Co., Book Division, Houston, Texas, (1977).
- Neushul, M., "Underwater Microscopy with an Encased Incident-Light Dipping-Cone Microscope", *J. Microscopy* 95: 421-424, (1972).

- Sivadier, H.O. et P.G. Mikolaj, "Measurement of Evaporation Rates from Oil Slicks in the Open Ocean", Conf. Prev. Control Oil Spills 1973, pp. 475-484, (1973).
- Steele, J.H., D.M. Farmer et E.W. Henderson, "Circulation and Temperature Structure in Large Marine Enclosure", J.F.R.B. 34 (8): 1095-1104, (1977).
- Topman, D.R., "Hydrodynamics of an Oilwell Blowout," Beaufort Sea Technical Report No. 33, Department of Environment, Victoria, B.C., (1975).

(PREMIÈRE PARTIE)

ANNEXE 1

PHOTOMICROGRAPHIE SOUS-MARINE : MESURE DIRECTE
DE LA TAILLE DES GOUTTELETTES

Introduction. — Une partie des recherches visait à obtenir des microphotographies des gouttelettes de pétrole dispersé en vue de déterminer leur taille. Les instruments utilisés ne permettaient pas d'observer les très fines gouttelettes créées par le dispersant "sans brassage". C'est pourquoi on a reporté la description de cette partie des recherches dans les annexes.

Les premières exigences des travaux en photomicrographie consistaient à mettre au point un appareil sous-marin possédant les qualités suivantes : — capable de photographier des gouttelettes de pétrole dispersé d'un diamètre supérieur à $1 \mu\text{n}$ (taille moyenne de $10 \mu\text{m}$); — facile à porter; — manoeuvrable à partir de la surface sans l'aide d'un plongeur; capable de supporter la pression à 15 m de profondeur.

Une enquête bibliographique n'a permis de trouver qu'un ou deux articles éclairants. Neushul (1972) a fait état de l'utilisation d'un microscope Leitz à lumière incidente muni d'un cône de plongée pour utilisation sous-marine. Cependant, cet appareil avait servi dans une piscine et nécessitait une source d'électricité encombrante et l'intervention d'un plongeur pour faire des observations. Des essais de photomicrographie ont été effectués mais des problèmes sont apparus.

Vu le peu de temps et d'information dont nous disposions, nous avons décidé de modifier un appareil qui avait déjà été utilisé avec succès en photomicrographie sur terre ferme (Topham, 1975). M. Topham avait utilisé un stéréomicroscope Zeiss-Jena avec grossissement de 50 fois pour observer des gouttelettes produites par l'éruption simulée d'un puits. L'expérience avait été réalisée dans un laboratoire et les photographies avaient été prises d'un réservoir d'essai en verre. L'appareil photographique n'était pas immergé dans l'eau. Selon Topham, le seuil de détection était de 15 micromètres.

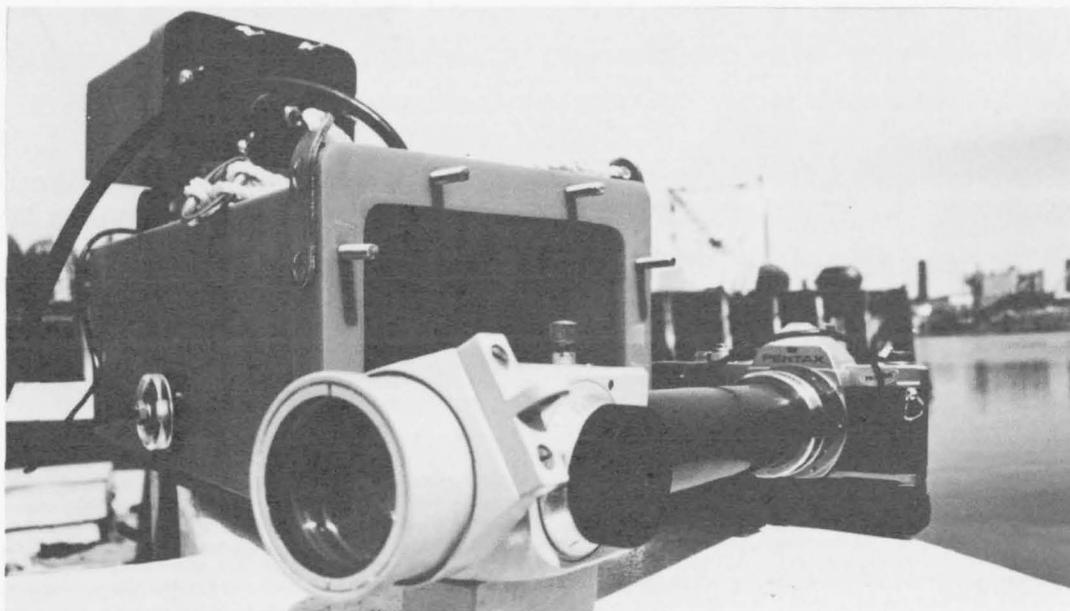
Construction de l'appareil. — Nous avons construit un bloc photomicrographique sous-marin télécommandé (photo 5). Il comportait un appareil photographique Pentax MX 35 mm à remontage électrique relié au moyen d'une rallonge à un stéréomicroscope Zeiss-Jena à grossissement variable de 8 à 100 fois. Le tout a été placé dans une boîte étanche qui avait été testée jusqu'à 175 pieds de profondeur. L'appareil photographique était aussi relié à une cellule photo-électrique qui réglait la quantité de lumière émise par un flash Vivitar 283 contenu dans une boîte séparée. Le flash pouvait être détaché de la partie principale de l'appareil, permettant ainsi de travailler en éclairage réfléchi ou en éclairage direct. L'appareil photographique et le flash pouvaient être déclenchés électroniquement à partir de la surface par pression d'un seul bouton. Après le déclenchement, l'appareil photographique faisait automatiquement avancer le film.

L'utilisation d'un flash électronique comme source de lumière a permis de résoudre plusieurs problèmes antérieurs. Premièrement, on a ainsi éliminé le besoin d'une source d'alimentation portative et d'un câble, ce qui a rendu l'appareil beaucoup plus facile à porter. Deuxièmement, avec une source de lumière continue, il aurait fallu régler la durée d'exposition à 1/500 ou 1/1000 de seconde pour "figer" les gouttelettes. Pour cela, il aurait fallu une source de lumière très puissante et un film très sensible à gros grains. Par contre, le flash immobilise le mouvement car la durée de l'éclair varie de 1/10 000 à 1/30 000 de seconde. On peut ainsi régler la durée d'exposition à 1/60 de seconde et utiliser une petite ouverture de diaphragme.

Les premiers essais ont révélé qu'on pouvait obtenir de bonnes photomicrographies lorsque le flash était orienté directement vers le microscope à une distance approximative de 4 cm de la fenêtre de l'appareil. La cellule photo-électrique Vivitar était réglée en position "jaune", pour un éclairage d'intensité minimale.



a) Appareil de photomicrographie sous-marine avec flash en position d'éclairage réfléchi



b) Appareil photographique et microscope de dissection, utilisés comme bloc photomicrographique sous-marin

Avec ces réglages, le bloc permettait de prendre à distance des photomicrographies sous-marines de qualité et de résolution semblables à celles qu'avait obtenues Topham sur la terre ferme. Le seuil de détection était de $7 \mu\text{m}$ environ; la profondeur de champ, de 1 mm environ; et le volume du champ, de 1×10^{-6} l. (En supposant que la concentration de pétrole s'élève à 10 ppm, les gouttelettes de l'ordre du μm seraient donc visibles.)

Résultats. — Nous avons utilisé le bloc dans l'expérience de dispersion pour la première fois le lundi 26 septembre 1977. Les premières photomicrographies ont été décevantes à cause du très faible nombre sinon de l'absence de gouttelettes visibles et de la mauvaise résolution. Nous avons par la suite amélioré la résolution en ajoutant un diaphragme dans la cellule photo-électrique et en utilisant la plus petite ouverture. De plus, l'utilisation d'une source de lumière monochromatique placée à environ 1 cm de la fenêtre permettait d'améliorer la résolution; pour ce faire, nous avons fixé un filtre rouge n° 25A sur la fenêtre de la boîte contenant le flash. Cela a éliminé l'effet "fantôme" qui diminuait la netteté des photomicrographies. Néanmoins, les gouttelettes dispersées dans les sacs n'ont jamais été distinguées à l'aide de cet appareil. Ce ne fut qu'en laboratoire où la dispersion fut réalisée par brassage, qu'elles furent assez grosses pour être visibles sur les photomicrographies (photo 6).

Analyse. — D'après les résultats, le seuil de détection de l'instrument était suffisant pour photographier la plus grande partie des gouttelettes dispersées, à cause des limites de résolution du microscope. Le microscope Zeiss-Jena utilisé au cours de cette expérience est un stéréomicroscope, c.-à-d. qu'il a l'avantage de projeter les images en stéréo, mais avec une certaine perte



Photo 6 Photo 20-9. — Prise au laboratoire le 24 octobre 1977 avec un mélange constitué de brut de Prudhoe Bay et de Corexit 9527 dans de l'eau douce (grossissement de 41 fois). Le mélange a été brassé vigoureusement pour former de grosses gouttelettes. Nous avons amélioré la résolution en plaçant un filtre rouge n° 25A sur la fenêtre du flash. Tous les points visibles sont des gouttelettes de pétrole dont le diamètre varie de 7 à $22 \mu\text{m}$.

de résolution. Cet effet stéréo est inutile en photomicrographie mais il réduit tout de même la résolution. Un microscope ordinaire serait donc plus approprié à ce type de travail.

Nous avons obtenu l'amélioration la plus considérable au moyen d'un objectif à immersion dans l'eau. Le microscope Zeiss-Jena n'est pas corrigé pour tenir compte de l'indice de réfraction de l'eau et donne donc des images présentant une forte aberration de sphéricité. Par contre, une lentille à immersion dans l'eau est conçue spécialement pour être utilisée dans l'eau. Nous avons essayé au début de l'expérience de nous en procurer une, mais les fournisseurs de microscopes de Vancouver n'en avaient jamais entendu parler ou ne pouvaient en fournir à temps pour l'expérience.

Le fait d'utiliser un objectif à immersion dans l'eau crée d'autres problèmes. Ce type d'objectif possède une ouverture beaucoup plus petite et nécessite donc une plus grande quantité de lumière qu'un stéréomicroscope. Sa profondeur de champ est de l'ordre du micromètre et il peut être utilisé à une distance de 0,1 à 0,4 mm du sujet. Il pourrait donc y avoir des difficultés avec des gouttelettes de grand diamètre et/ou en présence de faibles concentrations et d'un grossissement élevé. Enfin, il faudrait concevoir une boîte permettant à la lentille de faire saillie mais protégeant le microscope et l'appareil photographique.

Des renseignements incorrects fournis par des distributeurs de microscope de la région ont entraîné certains problèmes et retards dans la mise au point du bloc. Il serait donc bon que les recherches qui seront effectuées plus tard comprennent des discussions avec le personnel chargé de la conception et de la production en usine.

Conclusion. — L'appareil qui a été construit aurait été un succès si la taille moyenne des gouttelettes avait été supérieure ou égale à $10\ \mu\text{m}$ (d'ailleurs, cela aurait représenté une réalisation remarquable en microscopie. Toutefois, les gouttelettes formées par le dispersant "sans agitation" utilisé dans le cas présent semblent être inférieures au micromètre. Il faudrait donc augmenter le grossissement et la résolution par un facteur de 10 et probablement multiplier d'autant les sommes d'argent affectées au perfectionnement du système. La seule conclusion qu'on puisse tirer de cette expérience est que la taille des gouttelettes était de beaucoup inférieure au seuil de détection de l'appareil.

ANNEXE 2

DONNÉES OCÉANOGRAPHIQUES APPLICABLES À L'EXPÉRIENCE

- 1) Salinité de l'eau de Saanich Inlet (emplacement du gros sac) au moment de l'installation du sac
(soit le mercredi 21 septembre 1977)

Profondeur (m)	Salinité (‰)	
	le 19 sept.	le 26 sept.
0	28,12	29,31
1	28,40	29,30
3	28,79	29,32
5	29,03	29,57
7	29,11	29,62
10	29,16	29,68
15	29,38	29,80

- 2) Variation avec la profondeur de la température de l'eau de Saanich Inlet au cours de l'expérience
(emplacement du gros sac)

Profondeur (m)	Température (°C)		
	le 26 sept.	le 3 oct.	le 11 oct.
0	12,8	12,7	11,2
1	12,7	12,6	11,2
3	12,7	12,5	11,2
5	12,2	11,7	11,2
7	12,0	11,7	11,5
10	12,0	11,7	11,5
15	11,6	11,7	11,6
20	11,2	11,5	11,7

DEUXIÈME PARTIE
NAPPE DE PÉTROLE CONFINÉE PAR UN BARRAGE FLOTTANT

9 INTRODUCTION

Les recherches sur le devenir du pétrole dispersé par voie chimique se sont poursuivies avec une deuxième expérience en mer, en octobre 1978. Les quantités de pétrole étaient alors plus considérables, et le mouvement du pétrole n'était limité que par un barrage flottant qui empêchait la nappe superficielle de s'échapper et de polluer le rivage.

Pour les trois déversements de 200, 400 et 200 l échelonnés respectivement sur trois jours consécutifs, on a utilisé du pétrole de North Slope fourni par la raffinerie Cherry Point située dans l'État de Washington aux États-Unis. Dans chaque cas, on a pulvérisé sur le pétrole du Corexit 9527 à partir d'un bateau, quelques minutes après le déversement. On a ensuite suivi le déplacement du pétrole dispersé à l'aide de bouées de positionnement (bouées de surface à réflecteur radar) et de fluorimètres à écoulement continu. On a aussi fait quelques vols de reconnaissance en hélicoptère.

On a suivi le pétrole dispersé pendant quelques heures, jusqu'à ce que sa fluorescence ne puisse plus être distinguée des interférences de fond. Le déplacement du pétrole dispersé et la taille du "nuage" de pétrole ont été évalués à partir de ces mesures. On a noté continuellement la position du pétrole par radar et grâce à un système de repérage Mini-Ranger. On a fréquemment prélevé des échantillons de pétrole dispersé et de pétrole de la nappe superficielle pour les analyser.

10 MODÈLES MATHÉMATIQUES D'ÉTALEMENT ET DE DIFFUSION

10.1 Étalement de la nappe

Pour décrire l'étalement de la nappe, on a élaboré un certain nombre de modèles dont chacun donne différentes vitesses d'étalement. La plupart des modèles s'appliquent à des déversements où le pétrole reste sous forme d'une seule nappe (en eau calme). Hout (1972), qui a étudié le sujet à fond, prévoit la fin de l'étalement après une heure pour des volumes de 0,2 à 0,4 m³. Si la nappe se fragmente rapidement, l'étalement cesse plus tôt. Dans des conditions favorables à la fragmentation de la nappe, l'effet conjugué du vent, des vagues et des courants disperse le pétrole d'une manière mieux décrite par les théories de la turbulence que par les modèles analytiques d'étalement.

10.2 Dispersion par voie chimique

Une fois que le pétrole a été dispersé par voie chimique dans la colonne d'eau, on peut le traiter comme un colorant. Le modèle de Mackay et Leinonen (1977) peut donc servir de base pour étudier le devenir du pétrole dispersé. Voici les hypothèses qu'il pose et qui nous intéressent ici : d'une part, la diffusion verticale du pétrole dispersé dans la colonne d'eau est rapide jusqu'à une profondeur spécifique, puis elle cesse; d'autre part, la diffusion horizontale obéit à la relation établie par Okubo (1971) à partir des résultats de plusieurs expériences effectuées sur le terrain :

$$L = 0,155t^{1,17} \tag{1}$$

où : L représente le rayon de l'aire de diffusion (défini comme la distance à l'intérieur de laquelle se trouve 95 p. cent de la substance dispersée);
 t représente le temps en secondes après la libération instantanée d'un colorant à partir d'une source ponctuelle.

11 PLAN D'EXPÉRIENCES

11.1 Information générale

Pour vérifier les modèles d'étalement et de dispersion par voie chimique, il faut produire une nappe, l'observer puis la disperser dans des conditions contrôlées, enfin suivre son déplacement horizontal et vertical pendant un certain temps. On a utilisé un barrage flottant pour confiner le pétrole et éviter de polluer les plages. Après avoir laissé la nappe s'étaler un peu, on l'a dispersée au moyen des appareils habituels et d'un dispersant commercial dans les conditions décrites par les fournisseurs pour obtenir le maximum d'efficacité. Le "nuage" de pétrole dispersé a été surveillé par fluorimétrie à écoulement continu et par prélèvement d'échantillons ponctuels. On s'est servi de bouées de surface pour suivre le déplacement de la masse d'eau contenant le pétrole dispersé. On a mesuré les courants, la salinité et la température pour déterminer les caractéristiques de l'eau.

11.2 Déversement

On a effectué trois déversements à Royal Roads (figure 18) dans les conditions indiquées au tableau 10. Le pétrole utilisé était du brut de North Slope. On l'a répandu à l'intérieur d'un barrage flottant Bennett, de 600 m de longueur, amarré en forme de U ou entraîné librement par le courant dont la vitesse était, d'après les observations, inférieure à 0,5 noeud. On a laissé la nappe s'étendre jusqu'à ce qu'elle se fragmente. Au moment du déversement, des bouées de positionnement ont été disposées autour du barrage flottant.

11.3 Dispersion

On a dispersé le pétrole avec un dispersant "sans brassage", le Corexit 9527 sous forme d'un mélange 10:1 eau de mer dispersant, au moyen d'un pulvérisateur Warren Springs à bord d'un bateau Rotork. Le jet était pulvérisé à partir de la proue; les moteurs hors-bord du bateau et le dispositif de brassage qui était remorqué procuraient la turbulence nécessaire au mélange.

Tableau 10 Expériences de dispersion d'une nappe confinée par un barrage flottant

	1 ^{er} déversement	2 ^e déversement	3 ^e déversement
Date	11/10/1978	12/10/1978	13/10/1978
État de la mer	vagues	rides	rides
Vent	S.-O. 20 noeuds	N.-E. 5 noeuds	N.-E. 7 noeuds
Volume de pétrole dispersé	200 l	400 l	200 l
Heure du déversement	13 h 31	13 h 13	13 h 30
Quantité de dispersant	200 l	400 l	200 l
% de pétrole dispersé	10 à 20 p. 100	75 p. 100	75 p. 100

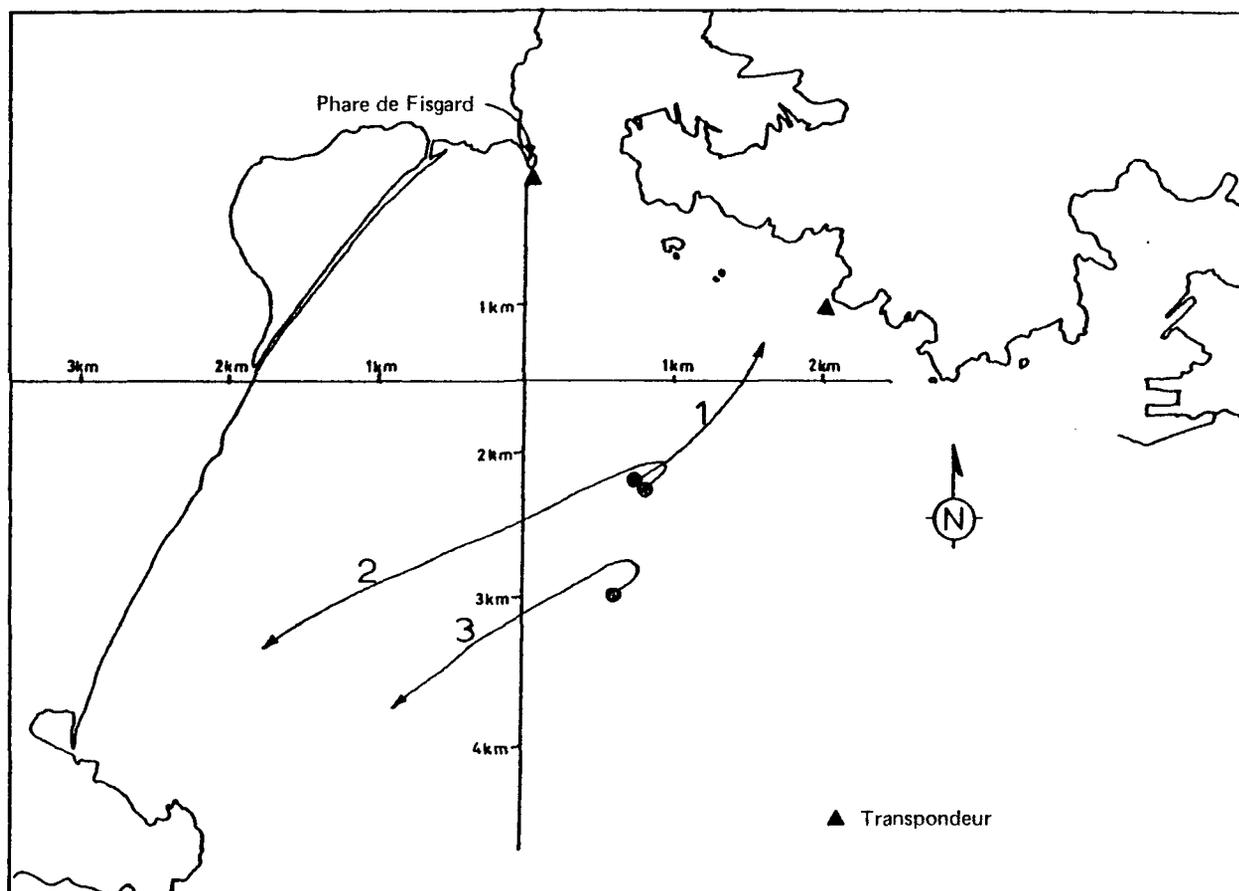


Figure 18 Site des expériences menées à Royal Roads

12 MÉTHODES

12.1 Méthodes utilisées en mer : surveillance du “nuage” de pétrole dispersé

12.1.1 Fluorimètres à écoulement continu. – L’un des bateaux était équipé de deux fluorimètres à écoulement continu analysant des échantillons prélevés par pompage à deux profondeurs différentes (1 m; 3,5 m) à l’aide d’un tuyau, ce qui limitait la vitesse du bateau à 0,5 noeud environ. Les instruments étaient munis d’un filtre primaire 7-60 et d’un filtre secondaire combiné 2A, 4-96, sensibles aux grosses molécules polyaromatiques caractéristiques du pétrole brut.

12.1.2 Fluorimètre sous-marin remorqué. – L’un des bateaux était pourvu d’un fluorimètre sous-marin pouvant détecter les petites molécules aromatiques excitées par les UV. Le fluorimètre était remorqué à l’arrière du bateau et maintenu à une certaine profondeur au moyen d’un plateau plongeur. On l’utilisait surtout à une profondeur de 1 m et sa vitesse s’élevait approximativement à 2 noeuds.

12.1.3 Repérage. – Tous les bateaux et bouées de surface étaient constamment surveillés par radar au cours de l’expérience. On prenait une photo de l’écran radar toutes les cinq minutes.

L'un des bateaux observateurs était équipé d'un système Motorola de repérage en continu du type Mini-Ranger, précis à 1 mètre près.

12.1.4 Prélèvement des échantillons. — Le bateau observateur remorquant un fluorimètre traversait la nappe de pétrole dispersé à peu près dans les directions N.-S. ou E.-O., en utilisant les bouées comme points de repère. L'autre bateau traversait la nappe de pétrole sur de plus courtes distances, s'arrêtant régulièrement à un endroit donné par rapport à une ancre flottante pour prélever des échantillons à des profondeurs différentes en vue de leur analyse en laboratoire.

12.1.5 Bouées de positionnement. — On a utilisé les bouées de surface (à réflecteur radar) décrites par Buckley (1977). Chacune comprenait une tige de 4 m en aluminium, au milieu de laquelle se trouvait un flotteur sphérique en plastique et, à son extrémité supérieure, une balise radar, le tout attaché à un morceau de polyéthylène tissé de 3 m de largeur sur 2 m de profondeur. La toile était tendue entre un espar de 5×5 cm à son extrémité supérieure et une tige d'acier de 3,2 cm de diamètre à son extrémité inférieure. Elle était attachée au flotteur à la fois au milieu et à l'extrémité inférieure de la tige; l'ancre flottante retenait donc l'eau jusqu'à une profondeur de 2 m. La figure 19 représente un schéma de l'ancre flottante.

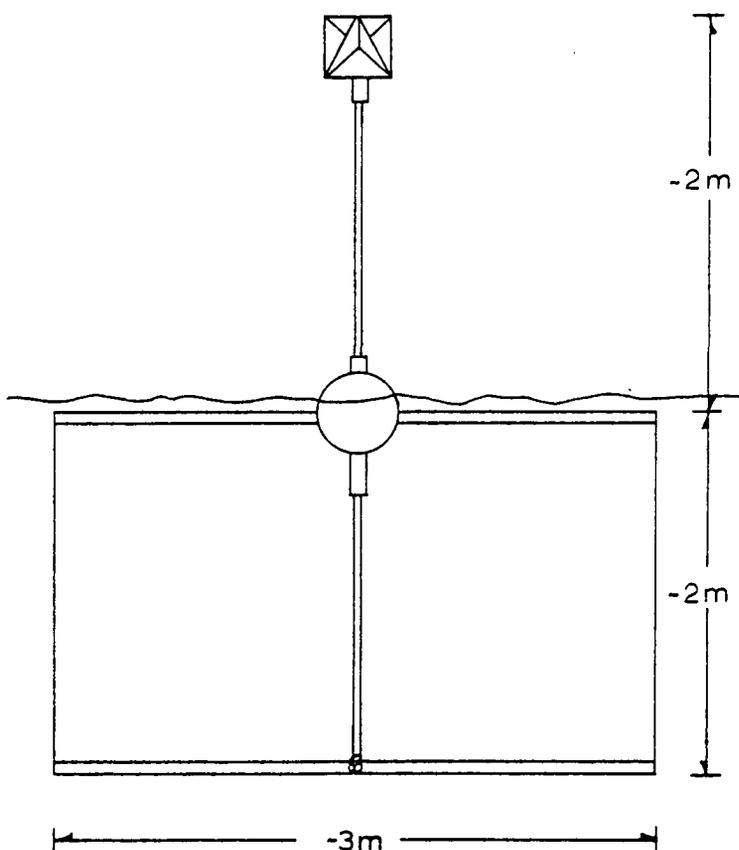


Figure 19 Bouée flottante. — Tige en aluminium, surmontée d'une balise radar; au milieu de la tige se trouve un flotteur d'où est rattachée une toile en polymère tissé. La toile est tendue entre un espar de 5×5 cm à son extrémité supérieure et une tige de fer de 3,2 cm à son extrémité inférieure.

12.1.6 Paramètres physiques. – On a mesuré la vitesse du vent et sa direction à l'aide d'un anémomètre monté à 10 m au-dessus de la surface de la mer, sur le mât du bateau transportant le radar. La température de l'eau et sa salinité ont été relevés avant les déversements au moyen d'un système CTD-1 d'Applied Micro-systems. On a mesuré les courants d'eau à diverses profondeurs à l'aide d'un moulinet Savonius d'Hydro Products, avec affichage des résultats sur le pont.

12.1.7 Photographie. – Au cours de l'expérience, on a pris des photographies aériennes et en surface. On a aussi filmé les déversements.

12.2 Méthodes employées en laboratoire

12.2.1 Analyse fluorimétrique. – On a ajouté 25 ml d'hexane dans le flacon contenant l'échantillon, qu'on a agité pendant 5 minutes en le plaçant sur un agitateur magnétique; on a ensuite analysé l'échantillon au moyen d'un spectrofluorimètre Turner, modèle 403, réglé à une longueur d'onde d'excitation de 308 nm et une longueur d'onde d'émission de 383 nm. On a comparé les résultats à une courbe d'étalonnage correspondant à la dilution d'un échantillon du pétrole d'origine. Certains échantillons ont été analysés sans avoir été extraits à l'hexane, pour déterminer l'intensité de la fluorescence ne provenant pas du pétrole.

12.2.2 Chromatographie en phase gazeuse. – On a préparé les échantillons devant être analysés par chromatographie en phase gazeuse selon l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

a) Échantillons superficiels

On a dissous une petite quantité de l'échantillon dans 50 μ l de CS₂; on a agité le mélange, puis on l'a laissé reposer. On a ensuite prélevé des portions de 1 ou 2 μ l qu'on a injectées dans le chromatographe.

b) Échantillons d'eau de mer

On a agité l'échantillon dans son contenant de 4 l, deux fois pendant 10 minutes, avec chaque fois 200 ml d'hexane. On a ensuite combiné les couches d'hexane. On a concentré l'extrait jusqu'à 50 ml par évaporation, on l'a séché sur du Na₂SO₄, puis on l'a introduit dans un plus petit flacon. Après avoir réduit son volume à 1 ml, on l'a mis sur une colonne contenant de l'alumine (5 p. cent désactivée) et du gel de silice (5 p. cent désactivé), puis on a élué avec environ 10 ml d'hexane, ce qui correspond au volume de la colonne. On a évaporé l'éluat jusqu'à siccité, d'abord sur un évaporateur rotatif puis sous de l'azote sec. On a ensuite repris l'échantillon dans la plus petite quantité possible de CS₂ en vue de l'injection. Les échantillons de pétrole brut et de pétrole provenant de la nappe ont été traités de la même façon, pour déterminer l'effet du traitement sur le chromatogramme.

On a injecté les échantillons dans un chromatographe en phase gazeuse Varian 1200, avec détecteur à ionisation de flamme, muni d'une colonne de 3,2 m contenant 3 p. cent de Dexsil sur du Chromosorb W lavé à l'acide.

Température d'injection	240 °C
Température du détecteur	400 °C
Débit	25 ml/mn, N ₂
Température initiale du four	70 °C
Augmentation programmée	8 °C/mn
Température finale du four	400 °C

12.3 Méthodes de réduction des données

12.3.1 Concentration et position du pétrole. – Chacun des bateaux observateurs a relevé des données au cours de l'expérience. On a déterminé leur trajet en combinant plusieurs méthodes. On les repérait par radar, ce qui donnait leur position par rapport au rivage avec une précision absolue de 20 m environ dans toutes les directions. L'un des bateaux a été repéré avec plus de précision par le système Mini-Ranger dont les données combinées ont été converties en coordonnées est et sud à partir du phare Fisgard. Les journaux de bord ont fourni la position de chaque bateau par rapport aux autres et par rapport aux bouées. En combinant toutes ces données sur un papier graphique, on a pu suivre le trajet de chacun des bateaux pour chacun des déversements. La figure 20 représente un trajet caractéristique.

On a interpolé ces trajets pour associer une position à chaque concentration de pétrole observée. Les concentrations observées ont été déterminées à partir des tensions de sortie des appareils, converties au moyen d'un facteur d'étalonnage obtenu en laboratoire. L'analyse spectrale a été effectuée sur quatre séries de données relevées à des moments différents pour évaluer la fragmentation de la nappe et le rapport signal/bruit des appareils dans les conditions expérimentales.

12.3.2 Bouées flottantes. – Le repérage au radar du pétrole des déversements n^{os} 2 et 3 a donné respectivement 56 et 53 photographies. On a projeté chaque photographie sur une grille de 30 cm de côté, à l'aide d'un agrandisseur ordinaire, puis on a indiqué la position de chaque

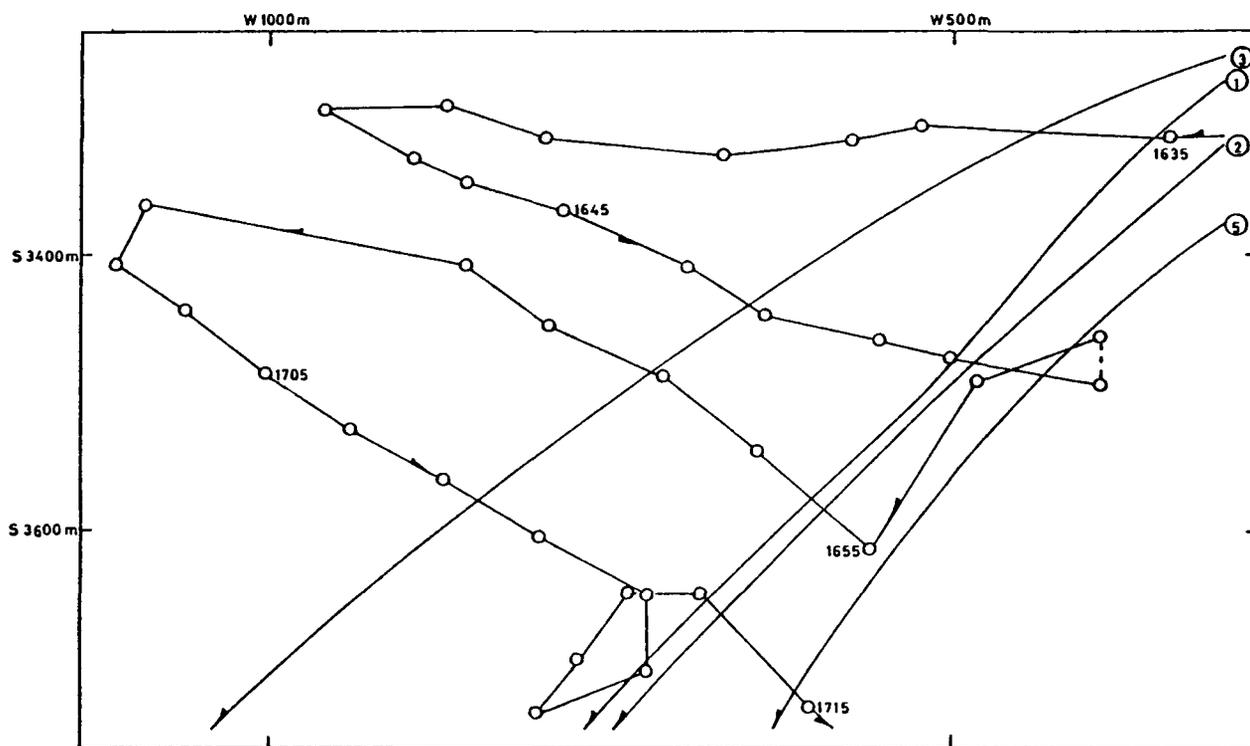


Figure 20 Graphique illustrant le déplacement du S.V. *Jaeger* de 16 h 35 à 17 h 15, le 13/10/78. Les courbes lisses représentent le déplacement des ancres flottantes.

bouée. On a annulé le mouvement du bateau radar en alignant la grille sur plusieurs repères situés sur la côte. On a introduit les photographies numériques ainsi obtenues dans l'ordinateur UNIVAC 1106 de l'Institute of Ocean Sciences situé à Patricia Bay.

On a traité les données en les mettant à l'échelle d'abord, puis en faisant subir à chaque photo une rotation pour changer les coordonnées numériques de la grille en mètres, à l'est et au sud du point de référence principal (phare Fisgard). Puis on a lissé le déplacement au moyen d'une fonction spline cubique; cette interpolation comporte une erreur maximale de ± 20 m en chaque point. On estime que cette marge d'erreur correspond bien à celle de l'ensemble du système de repérage. On a tracé le trajet par interpolation à une valeur toutes les minutes. On s'est aussi servi de la fonction spline cubique pour déterminer la vitesse et l'accélération en chaque point obtenu par interpolation.

12.3.3 Calculs et graphiques. – Toutes les analyses mathématiques des données ont été effectuées sur l'UNIVAC 1106. On a mis en mémoire les données sur la concentration du pétrole, l'heure et la position correspondantes, compilées par chacun des bateaux chaque jour. On a établi d'autres fichiers contenant la position des bouées à des moments déterminés. Pour traiter ces données, on a préparé des programmes. Après avoir expérimenté plusieurs présentations des déplacements, on a mis au point des programmes déterminant la concentration observée en fonction de la position des bouées.

RELPLT, RELPLT/CENT

Le programme RELPLT servait à déterminer la concentration de pétrole pour une position précise de la bouée, et à la porter sur graphique. Il permettait d'obtenir la concentration maximale observée à un endroit particulier au cours d'une période donnée. Ce temps devait être assez long pour fournir une bonne répartition spatiale des données, mais assez court pour éviter le chevauchement des concentrations. Après quelques tâtonnements, on a choisi des périodes de 20 minutes pour déterminer la concentration maximale et la concentration moyenne, et des périodes de 55 ou 60 minutes pour obtenir les paramètres dimensionnels des "nuages" de pétrole.

On pouvait modifier le programme pour obtenir une information semblable sur le centre géométrique de l'aire où étaient réparties les bouées de positionnement. On a profité de cette modification aussitôt qu'on a pu se procurer des données sur un nombre suffisant de bouées.

DEV, DEV/CENT

Les programmes DEV, s'appliquant à une seule bouée, et DEV/CENT, s'appliquant au centre géométrique de l'aire occupée par les bouées, ont été utilisés pour calculer les paramètres statistiques des concentrations de pétrole dans l'espace, en vue de définir mathématiquement la taille du "nuage" de pétrole dispersé. En se basant sur les formules données par Okubo (1971), on a calculé le tenseur de dispersion $\sigma_i^2 j$ correspondant aux transformations successives de la nappe :

$$\sigma_i^2 j = \frac{\int x_i x_j C(x_i, x_j) dx_i dx_j}{\int C(x_i, x_j) dx_i dx_j}$$

dans laquelle x_1 est orienté suivant la direction est-ouest et x_2 suivant la direction nord-sud. Pour simuler l'étalement d'un "nuage" symétrique par rapport au rayon, on a calculé la dispersion radiale σ_r^2 grâce à l'équation suivante, donnée, encore une fois, par Okubo (1971) :

$$\sigma_r^2 = 2\sigma_{11}\sigma_{22}$$

L'équation suivante permettait de calculer la concentration moyenne dans le "nuage", quel que soit le moment :

$$\bar{C} = \frac{\int C(x_1, x_2) dx_1 dx_2}{\int dx_1 dx_2}$$

Le coefficient de turbulence horizontale K se calcule de la façon suivante, en supposant que la diffusion est isotrope dans le plan horizontal :

$$K = \frac{1/2 d\sigma^2}{dt}$$

K pour être fonction de l'espace ou, du temps. Dans la plupart des expériences géophysiques, ce coefficient dépend beaucoup de la diffusion.

13 OBSERVATIONS FAITES EN MER

13.1 Barrage flottant

Le barrage utilisé avait un tirant d'eau de 2 pieds et un franc-bord de 1 pied; son efficacité avait déjà été évaluée (Vanderkooy, 1976). Bien que les courants aient été moins forts que ceux qui auraient théoriquement pu amener le pétrole à franchir le barrage dans des conditions calmes et qu'on n'ait vu ni eau ni pétrole passer par-dessus le franc-bord, le vent et les vagues étaient tels que le pétrole n'était pas retenu. Plus les conditions s'aggravaient, plus le pétrole s'échappait. Une certaine quantité de pétrole s'est échappé même dans les conditions les plus favorables. Le barrage était facile à utiliser, mais il se déformait lorsque le courant était fort. En deux occasions, en raison du vent et du courant, on a disposé le barrage en forme de U et dans une troisième occasion en forme de cercle flottant librement. Bref, le barrage n'était pas nécessaire pour la petite quantité de pétrole répandue, les conditions étant telles, de toute façon, que le pétrole ou bien s'échappait ou bien restait confiné dans une aire réduite.

13.2 Matériel de pulvérisation et dispersant

Le matériel de pulvérisation comprenait une pompe pour l'eau de mer, une pompe doseuse pour le dispersant, une rampe d'épandage et un dispositif de brassage. Ce matériel, qui avait été fourni par le ministère des Transports, était facile à utiliser et efficace. Le dispersant était manifestement efficace après une seule application sur une nappe épaisse. Les seuls problèmes venaient de la difficulté à repérer les petites nappes de pétrole. À cet égard, l'aide aérienne était inestimable : elle permettait de diriger le bateau vers les flaques qu'on ne pouvait voir d'un point situé au niveau de la mer (photo 7).

13.3 Déplacement et étalement de la nappe

Les nappes superficielles se sont étalées rapidement et se sont fragmentées en un certain nombre de flaques épaisses entourées d'une grande nappe mince. Au cours du premier déversement, la nappe, par endroits épaisse et par endroits mince, s'est déplacée dans la direction du vent, se fragmentant rapidement puis s'étalant finalement en une seule couche mince. Des "andains" (*windrows*) apparurent rapidement. Au deuxième et au troisième déversement, la

nappe s'étalait moins mais se fragmentait presque immédiatement, rendant ainsi impossible toute mesure de l'étalement. Tous les déversements ont produit des nappes étendues et minces, couvrant une grande superficie et présentant ici et là de petites couches épaisses ressemblant à une émulsion superficielle, surtout aux points de convergence avec les surfaces.

Une certaine partie du pétrole dispersé revenait à la surface sous forme d'une nappe mince. Au cours du deuxième déversement, le courant de marée se déplaçait dans la direction opposée au vent. On pouvait observer une nappe se déplaçant (ou se formant) face au vent au fur et à mesure que le pétrole dispersé emporté par le courant revenait à la surface (photo 8).

14 RÉSULTATS

14.1 Analyse fluorimétrique en laboratoire

En tout, 107 échantillons ont été analysés au laboratoire, parmi lesquels 60 ont servi à étalonner les fluorimètres à écoulement continu utilisés en mer et 47, à établir les profils de profondeur (tableaux 11 et 12). Dix-huit des échantillons d'étalonnage ont été analysés de deux façons : d'abord par fluorimétrie directe puis par fluorimétrie précédée d'une extraction à l'hexane. Le coefficient de corrélation par régression linéaire qui permet de comparer l'analyse directe et l'analyse précédée d'une extraction est très faible, ce qui indique la présence d'une fluorescence de fond variable non reliée à la concentration de pétrole, mais en général de l'ordre de 20 ppb (parties par milliard) ou moins pour des échantillons prélevés à 1 m de profondeur. Cette concentration est voisine du seuil de sensibilité des fluorimètres à écoulement continu et n'est pas considérée comme élevée.

La corrélation entre les valeurs fournies par le fluorimètre à écoulement continu et les valeurs obtenues en laboratoire n'est pas très forte, mais révèle malgré tout que la méthode en continu est valide, compte tenu des conditions dans lesquelles s'est déroulée l'expérience. Vu le caractère fragmenté du nuage de pétrole dispersé (figure 21), il est évident qu'en prélevant un échantillon de 300 ml par la canalisation, on pouvait facilement manquer la portion concentrée qu'on venait juste d'observer, surtout en présence de contraintes physiques qui causaient un décalage de 10 secondes environ entre l'observation et la mesure. L'obtention de valeurs de laboratoire plus élevées que les valeurs obtenues en mer reflète la difficulté de garder le brut répandu à l'écart du matériel et du personnel responsable de l'échantillonnage.

14.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

14.2.1 Évaluation de la méthode. — Les inconvénients de l'analyse des résidus et des solutions de pétrole par chromatographie en phase gazeuse résident dans les pertes pendant l'entreposage et l'extraction. On a contourné les problèmes d'entreposage en stockant un échantillon de brut non vieilli de la même façon que les échantillons prélevés en surface. Les pertes pendant l'extraction des échantillons d'eau de mer ont été évaluées en préparant un échantillon d'eau de mer synthétique, en y dispersant une petite quantité de pétrole et en procédant de la façon habituelle. La figure 22 permet de comparer le pétrole brut non vieilli, avant et après extraction. Aux faibles concentrations observées, certains des constituants plus volatils sont perdus tandis que d'autres diminuent en quantité, en particulier les composés comportant 13 atomes de carbone ou moins.

On a observé les autres effets de l'analyse par chromatographie sur colonne en traitant un échantillon "vieilli" de la même façon que les échantillons d'eau de mer (figure 23). Les pertes



Photo 7 Bateau pulvérisant le dispersant



Photo 8 Situation peu de temps après le deuxième déversement

Tableau 11 Analyse fluorimétrique en laboratoire (concentration de pétrole en parties par milliard)

Numéro de l'échantillon	Pétrole écoulement continu	Pétrole extrait	Pétrole méthode directe	Numéro de l'échantillon	Pétrole-écoulement continu	Pétrole Extrait
ROE	0	0,65	15,5	R33	80	18
RR	0	5,76	19	R34	20	28
R1	0	0,5	133	R35	10	0,3
R2	0	0,4	19	R36	0	0,1
R3	700	971		R37	10	1,3
R4	0	22	21	R38	0	0,4
R5	200	59	72	R39	10	0,05
R6	54	30	22	R40	54	1,2
R7	135	91	39	R41	0	0,4
R8	135	465	41	R50	300	122
R9		8,5	23	R51	135	0,3
R10	0	113	42	R52	300	43
R11	20	25	27	R53	135	0,6
R12			193	R54	300	174
R13	0	1,4	14	R55	135	0,4
R14	0	23	17	R56	510	80
R15	0	2,6	15	R57	160	8
R16	0	41	24	R58	200	40
R17	10	27	23	R59	0	0,3
R18	10	44	26	R60	320	90
R19	0	14		R61	0	0,3
R20	350	0,5		R63	80	59
R25	810	9		R64	80	23
R26	135	48		R65	0	5
R27	80	49		R66	0	4
R28	590	25		R67	0	1,1
R29	100	96		R68	40	6,9
R30	80	108		R70	0	0,8
R31	190	135		R71	0	0,1
R32	135	194		R72	0	1,3.

Remarques. — La valeur de la concentration de pétrole obtenue par écoulement continu correspond à la mesure maximale obtenue au cours de la période d'échantillonnage. Les coefficients de corrélation par régression linéaire sont les suivants : écoulement continu par rapport à l'extraction : 0,50 (58 valeurs); extraction par rapport à la méthode directe : 0,19 (18 valeurs).

se produisaient dans la portion correspondant aux composés moins volatils présents dans le mélange complexe non déterminé, mais non dans la partie du chromatogramme intéressant la présente expérience.

14.2.2 Pétrole superficiel. — D'après les chromatogrammes du pétrole superficiel, il se produit très rapidement une perte des constituants légers, soit les alcanes et les composés non déterminés. Comme l'indique la figure 24, dans les premières minutes après le déversement le pétrole superficiel perd les composés allant jusqu'à C_{13} . En connaissant l'épaisseur de la nappe, l'état de la mer et la vitesse du vent, on pourrait déterminer la vitesse absolue de l'élimination. L'une des méthodes permettant d'évaluer le degré de vieillissement consiste à calculer la valeur C_n 50 p. cent. Il s'agit du nombre de carbone de la chaîne linéaire alcane qui sur le

Tableau 12 Profils verticaux des concentrations de pétrole (en parties par milliard)

Profondeur	2 ^e déversement			3 ^e déversement				
	(m)	+ 75 min	+ 120 min	+ 330 min	+ 55 min	+ 75 min	+ 80 min	+ 135 min
0,5				15	37	20	10	0,2
1	3,8	45	1,8	58	28	12	6	0,4
2	5,8	13	2,5	18	8	1	1	0,1
3	1,7	5	2,5	3	9	0,5	0	0
4	0,7	0,4	0,6	1	4	1	0,5	0
5	1,4	0,1	1,4	0,4	2		0	0
6	0,5		1,0					
7	1,5		0,5					

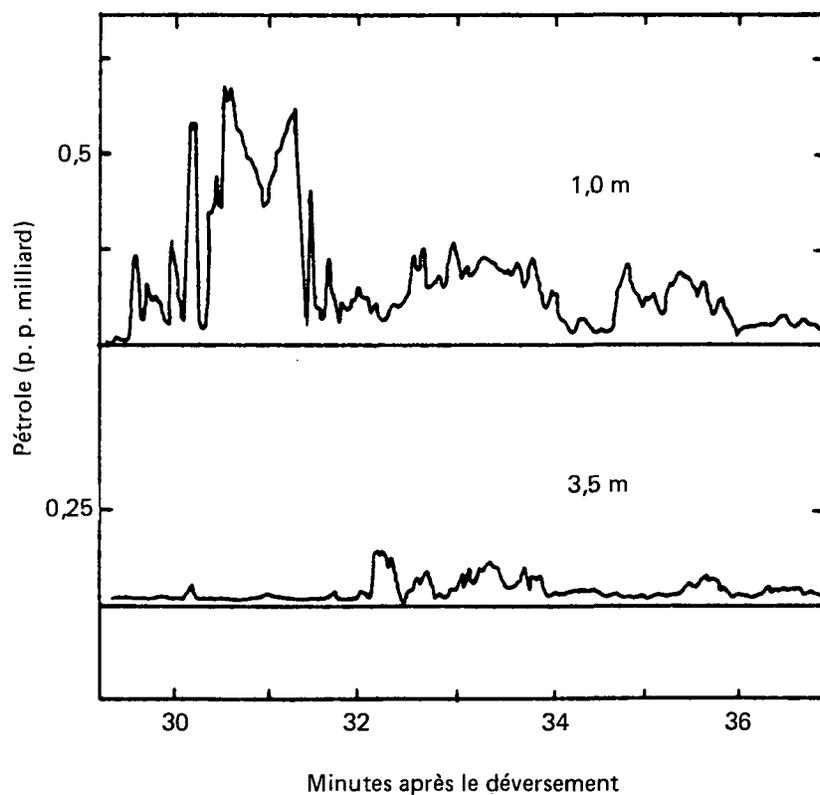


Figure 21 Analyse par fluorimétrie à écoulement continu

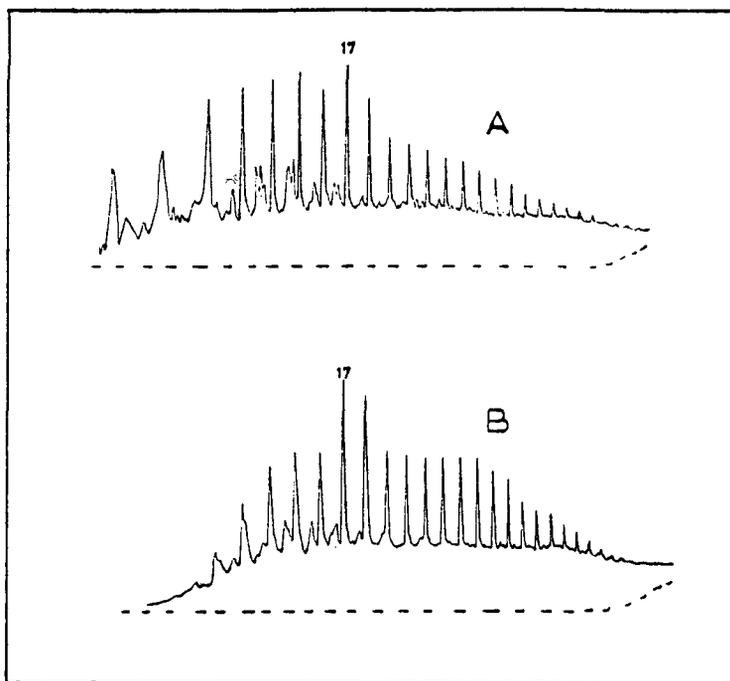


Figure 22 Chromatogrammes en phase gazeuse de pétrole brut non veilli (A. — injecté en solution dans CS_2 ; B. — extrait d'une solution d'eau de mer synthétique)

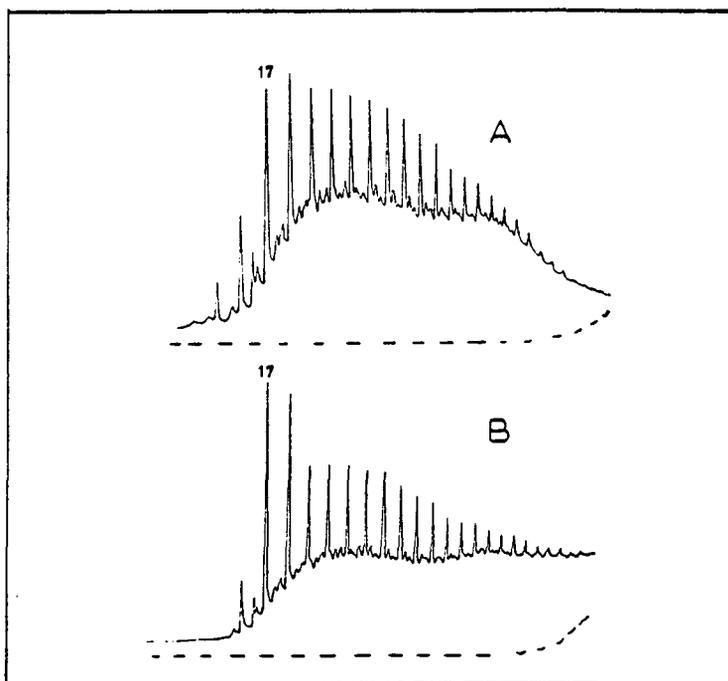


Figure 23 Chromatogrammes en phase gazeuse de pétrole vieilli (A. — purifié sur colonne de Al_2O_3/SiO_2 ; B. — injecté en solution dans CS_2)

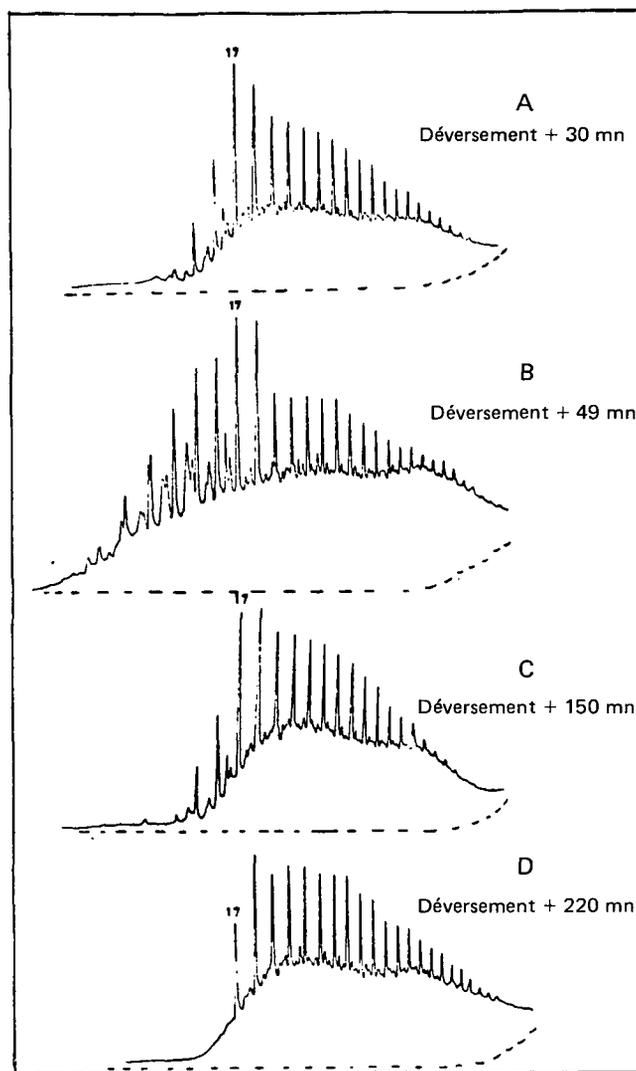


Figure 24 Chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole superficiel

chromatogramme apparaît sur l'enveloppe du mélange non déterminé (MND) en un point correspondant à 50 p. cent de la hauteur maximale de cette enveloppe. D'après le tableau 13, le vieillissement initial est très rapide, intervenant pour certains échantillons en moins d'une heure et pour tous les échantillons en moins de trois heures. La proportion des alcanes par rapport au MND était plus élevée deux heures après le déversement.

14.2.3 Échantillons de pétrole dispersé. — Les très faibles concentrations ne permettaient pas de suivre le pétrole dispersé pendant très longtemps. Malgré tout, il semble, d'après la figure 25, que le pétrole ne se transformait pas de façon notable une fois qu'il était dispersé. Si l'on ne tient pas compte de la zone jusqu'à C_{13} , les chromatogrammes ressemblent aux premiers échantillons prélevés en surface en ce que la proportion des alcanes par rapport au MND reste élevée, alors que les effets de la dispersion sont déjà apparents chez certains des échantillons de pétrole superficiel (figure 24). Toutefois, on n'a pas observé de changement à long terme, car il était impossible d'obtenir de bons chromatogrammes à partir d'échantillons contenant moins

Tableau 13 C_n 50 p. cent du pétrole superficiel

Temps après le déversement (mn)	C _n 50 p. cent	Déversement n ^o
30	17	2
35	15	1
49	13	3
150	16	3
220	16	2
225	16	2
230	17	2

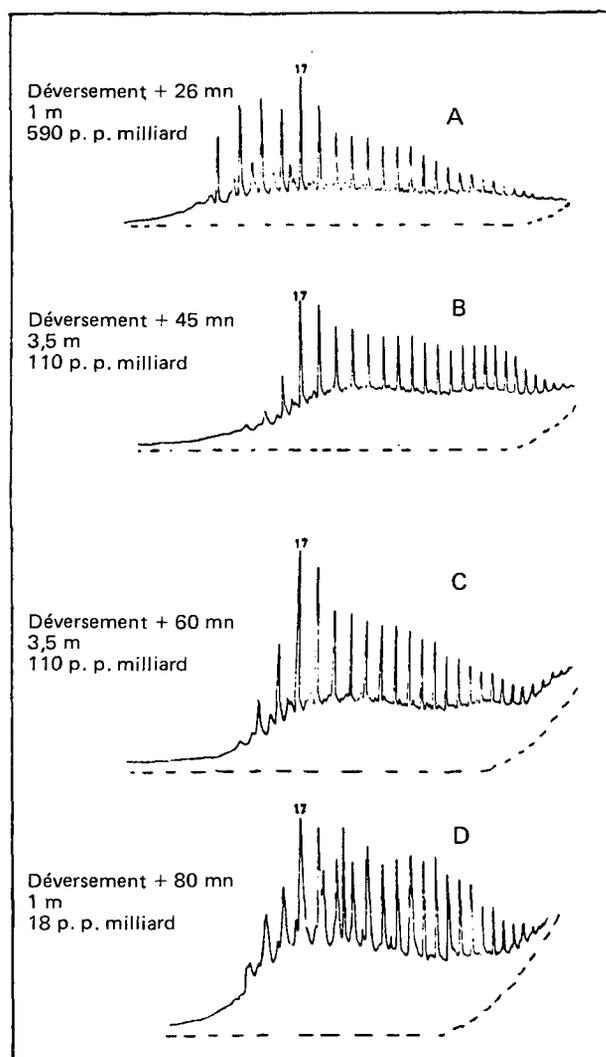


Figure 25 Chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole dispersé

de 10 p. p. milliard de pétrole. Le tableau 14, donnant les valeurs C_n 50 p. cent indique que le vieillissement a progressé jusqu'à un point correspondant à peu près aux premiers échantillons superficiels et décrit probablement bien l'état du pétrole au moment de sa dispersion.

14.3 Fluorimétrie à écoulement continu

La surveillance continue du pétrole dispersé a donné pour chaque déversement des séries de données reliant la concentration à une position dans l'espace. Ces séries de données peuvent être présentées pour toute une expérience (figure 26) ou pour seulement de courtes périodes (figure 27).

Tableau 14 C_n 50 p. cent du pétrole dispersé

Temps après le déversement (mn)	C_n 50 p. cent	Déversement n°
15	16	2
26	13	1
46	14	1
60	14	1
75	13	2

14.4 Bouées de positionnement

14.4.1 Premier déversement. — Dans le cas du premier déversement, on a suivi trois bouées de 13 h 48 jusqu'à 15 h 39, moment où on les a retirées de l'eau près de la rive à Saxe Point. Elles se déplaçaient à une vitesse moyenne de 18,7 cm/s en direction nord-est. La figure 28 présente le trajet des trois bouées. La figure 29 donne la vitesse en fonction du temps du centre géométrique de la surface sur laquelle elles étaient réparties. D'après cette figure, les bouées se déplaçaient à une vitesse assez constante pendant une heure, puis ralentissaient au fur et à mesure qu'elles se rapprochaient du rivage. Elles se déplaçaient directement dans la direction du vent. Pendant la première heure, leur vitesse moyenne était d'environ 3 p. cent de la vitesse du vent.

14.4.2 Deuxième déversement. — On a suivi cinq bouées pendant 5 heures et 25 minutes. Leur vitesse moyenne s'élevait à 20 cm/s vers le sud-ouest. Les trajets de ces bouées, à la figure 30, présentent au début un petit virage dans le sens anti-horaire, puis une progression constante vers Albert Head, où elles ont été récupérées. La courbe de la vitesse en fonction du temps semble être sinusoïdale, pour ces deux composantes, bien que la composante E.-O. ne parte pas de zéro (figure 31). La vitesse maximale du courant a été observée 200 minutes après le début, soit à 16 h 40 HAP. Le tableau des marées de Victoria prévoyait la marée haute à 13 h 30 et la marée basse à 19 h 05 HAP le 12 octobre. Le courant devait donc être maximal à mi-chemin, soit à 16 h 20. Cette heure correspond bien au moment où on a observé un maximum. L'écart par rapport au courant est dû au déplacement des bouées. Ce déplacement semblait dépendre presque entièrement de la marée, le vent n'ayant qu'une légère influence.

14.4.3 Troisième déversement. — Dans le cas du troisième déversement, on a suivi un groupe de huit bouées de surface. Elles se sont déplacées à une vitesse moyenne de 17 cm/s

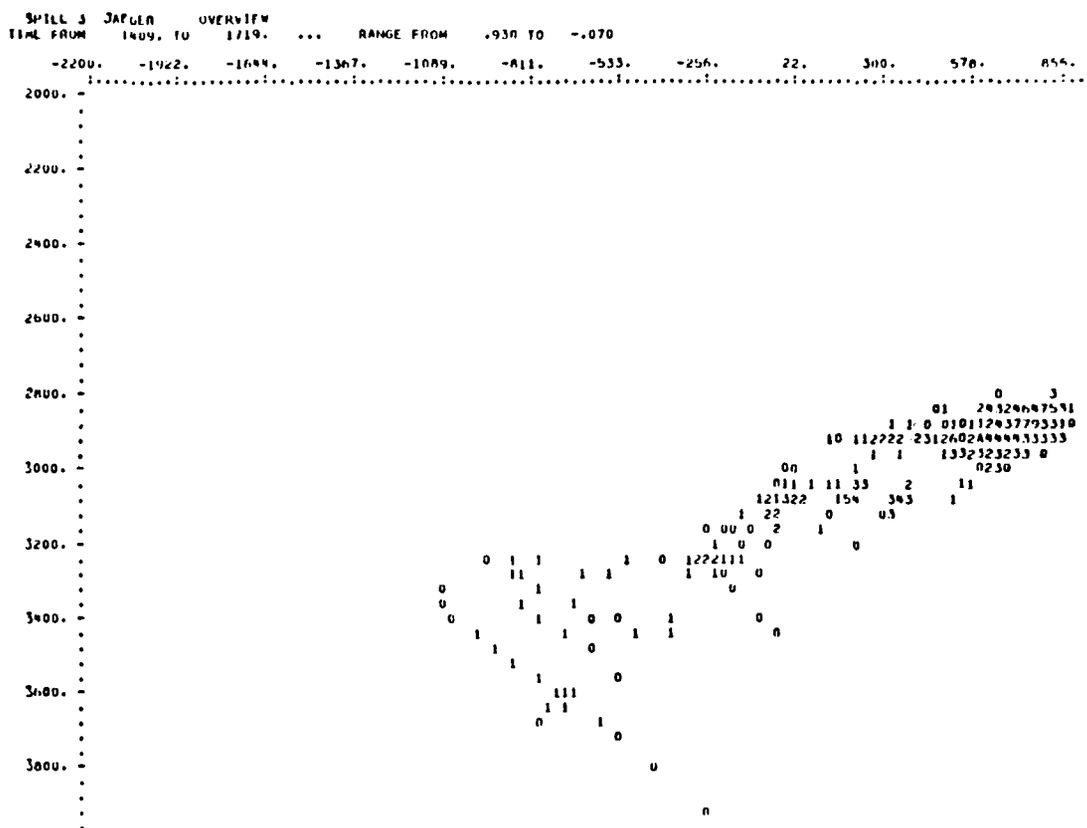


Figure 26 Données fournies par ordinateur donnant la concentration de pétrole en fonction de la position pendant le troisième déversement. — La concentration est donnée en fractions de 0,04 ppm, de 0 à 9 puis de A à M. Pour un point donné, seule la concentration la plus élevée est représentée.

vers le sud-ouest pendant les 4,5 heures qu'a duré la surveillance. Un graphique illustrant le déplacement des bouées est donné à la figure 32. Après une heure d'observation, une circulation maritime intense nous a empêchés de les suivre pendant une courte période. C'est pourquoi on possède très peu de données sur cette période et que les tracés sont interrompus (ronds blancs). La courbe de la vitesse du centre géométrique, donnée à la figure 33, est analogue à celle qui a été obtenue dans le cas du deuxième déversement, probablement pour les mêmes raisons.

14.4.4 Déploiement des bouées. — On a calculé le déploiement du groupe de bouées pour chacun des trois déversements. Ce calcul a été effectué en obtenant d'abord le centre géométrique de l'espace occupé par le groupe de bouées à chaque minute le long des trajets, puis en calculant les écarts types de la position de chaque bouée par rapport à ce centre, à la fois le long de son trajet et perpendiculairement à celui-ci. On a ensuite fait la somme des carrés de ces deux écarts types pour évaluer l'espace occupé par le groupe. Puis on a tracé les courbes de l'espace occupé par le groupe en fonction du temps pour les trois déversements (figure 34). Les sections en pointillé signalent les régions où la fiabilité des données est faible. Les courbes du premier et du troisième déversement présentent une tendance générale à la hausse. Les changements

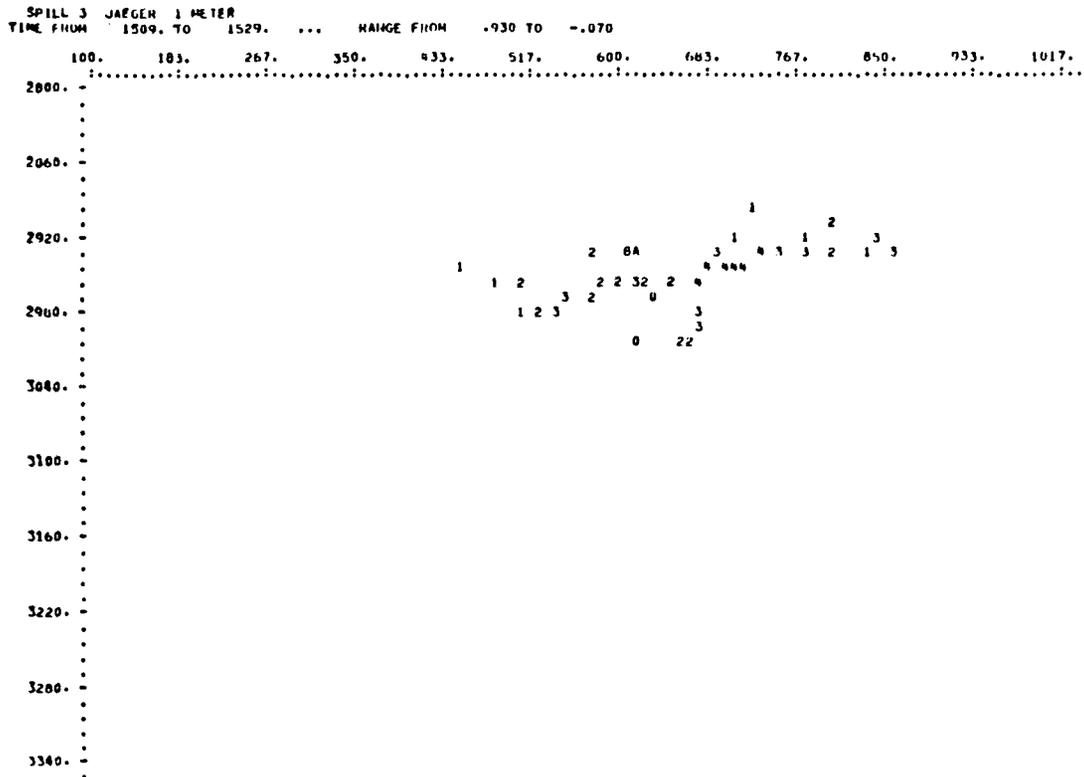


Figure 27 Données fournies par ordinateur donnant la concentration de pétrole en fonction de la position entre 15 h 09 et 15 h 29 pendant le troisième déversement. — La concentration est donnée en fractions de 0,04 ppm, de 0 à 9 puis de A à M. Pour un point donné, seule la contraction la plus élevée est représentée.

soudains et considérables dans la valeur de l'espace occupé par le groupe, comme celui qui se produit après 60 minutes dans le cas du troisième déversement, ne signifient pas que le groupe se disperse différemment. Par conséquent, seuls les changements lents et constants qu'on peut observer dans les courbes sont significatifs. La courbe pour le deuxième déversement présente une allure un peu différente, car elle demeure relativement constante pendant presque trois heures après le déploiement initial.

14.4.5 Relation entre les bouées et le "nuage" de pétrole dispersé. — Au cours de chaque déversement expérimental, on a remarqué que le "nuage" de pétrole dispersé occupait à différents moments la même position par rapport à une bouée donnée. C'est pour cette raison qu'on a utilisé les programmes RELPLT et RELPLT/CENT. Les résultats des calculs ont confirmé l'hypothèse selon laquelle le mouvement du "nuage" dispersé était bien défini par le mouvement de bouées construites correctement soit, dans le cas présent, des bouées qui répondent aux mouvements d'une couche d'eau superficielle d'une épaisseur de 2 mètres.

14.5 Fragmentation du "nuage" dispersé

La dissemblance entre les résultats d'analyse fluorimétrique d'échantillons ponctuels et d'échantillons prélevés en continu a été attribuée au caractère fragmenté du "nuage". Pour

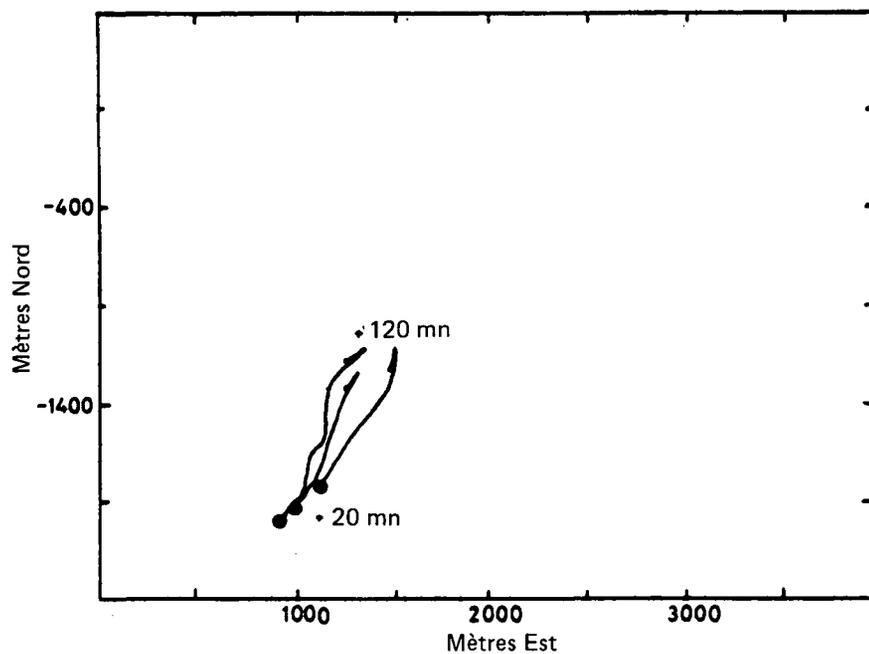


Figure 28 Trajets des bouées de positionnement, premier déversement

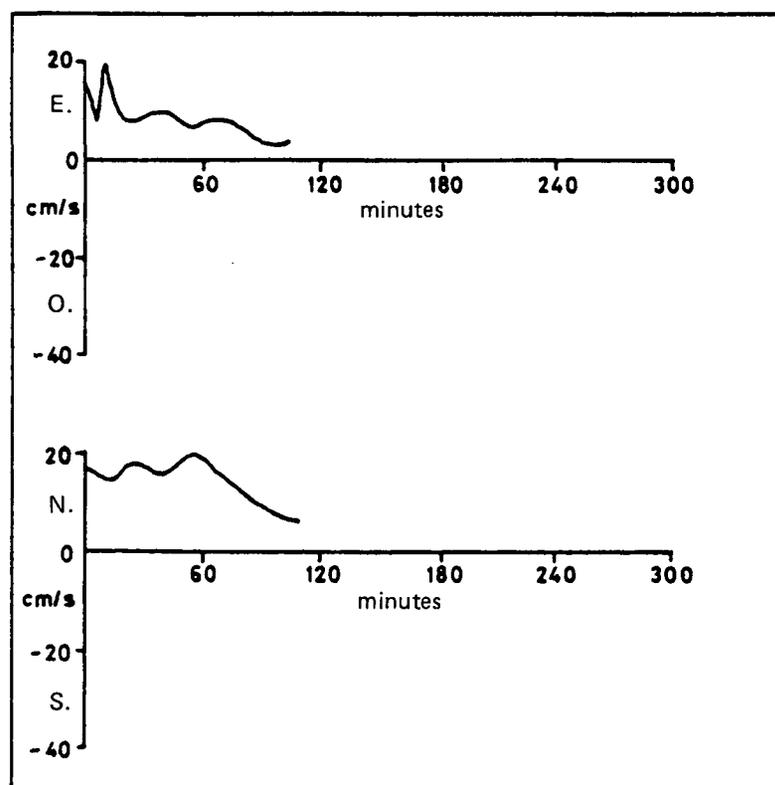


Figure 29 Vitesse des bouées de positionnement, premier déversement

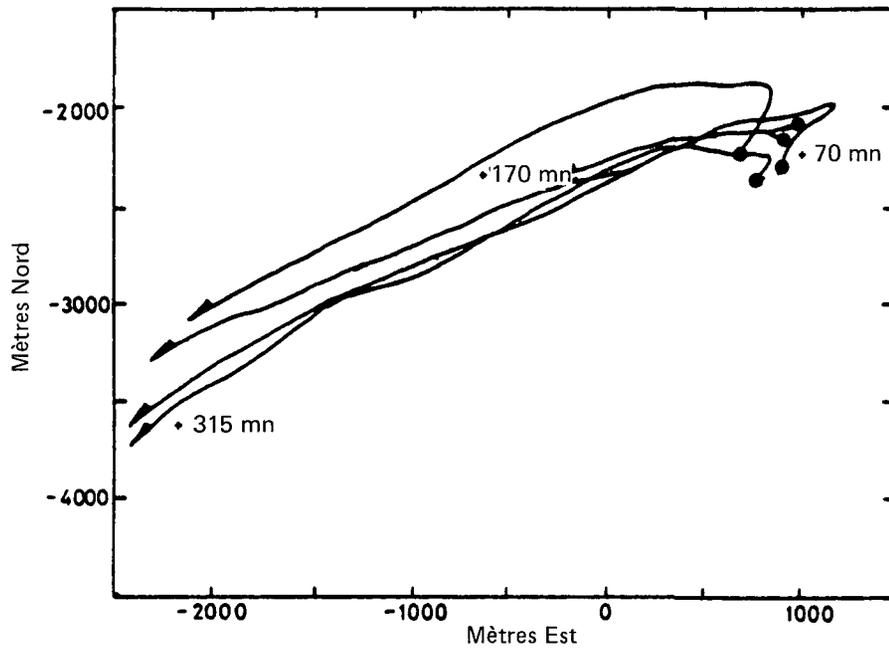


Figure 30 Trajets des bouées de positionnement, deuxième déversement

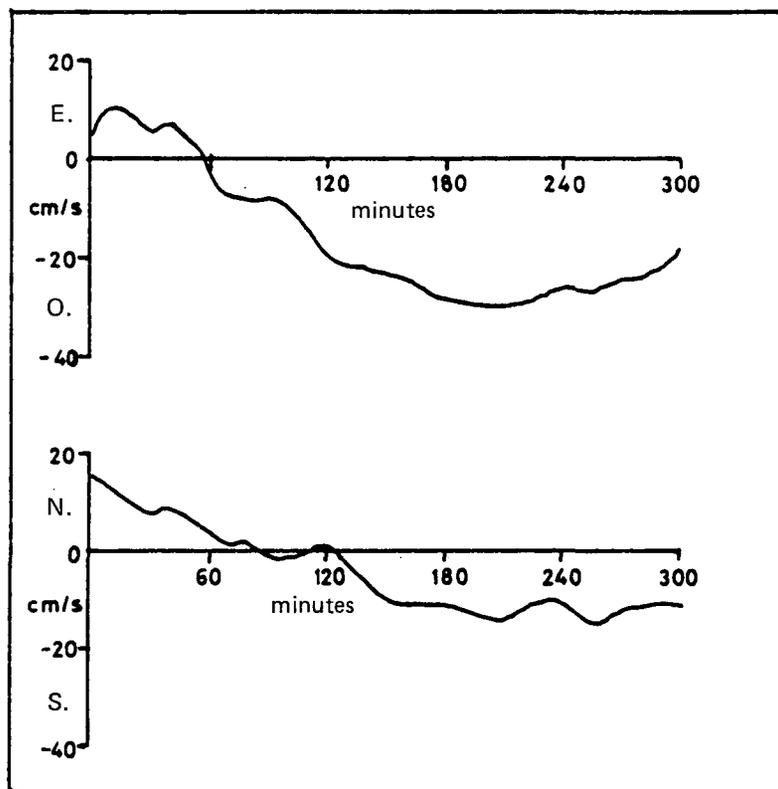


Figure 31 Vitesse des bouées de positionnement, deuxième déversement

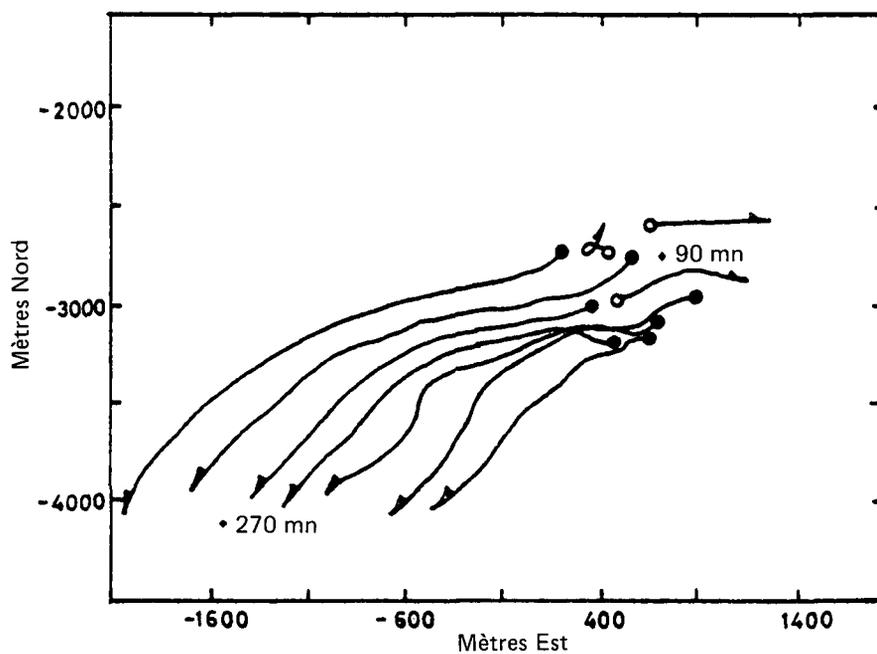


Figure 32 Trajets des bouées de positionnement, troisième déversement

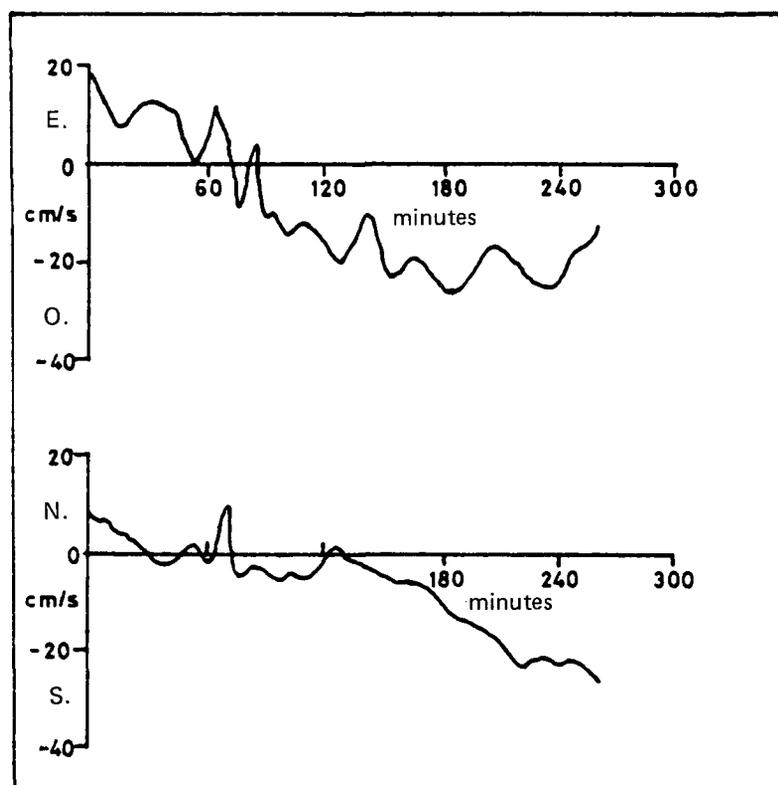


Figure 33 Vitesse des bouées de positionnement, troisième déversement

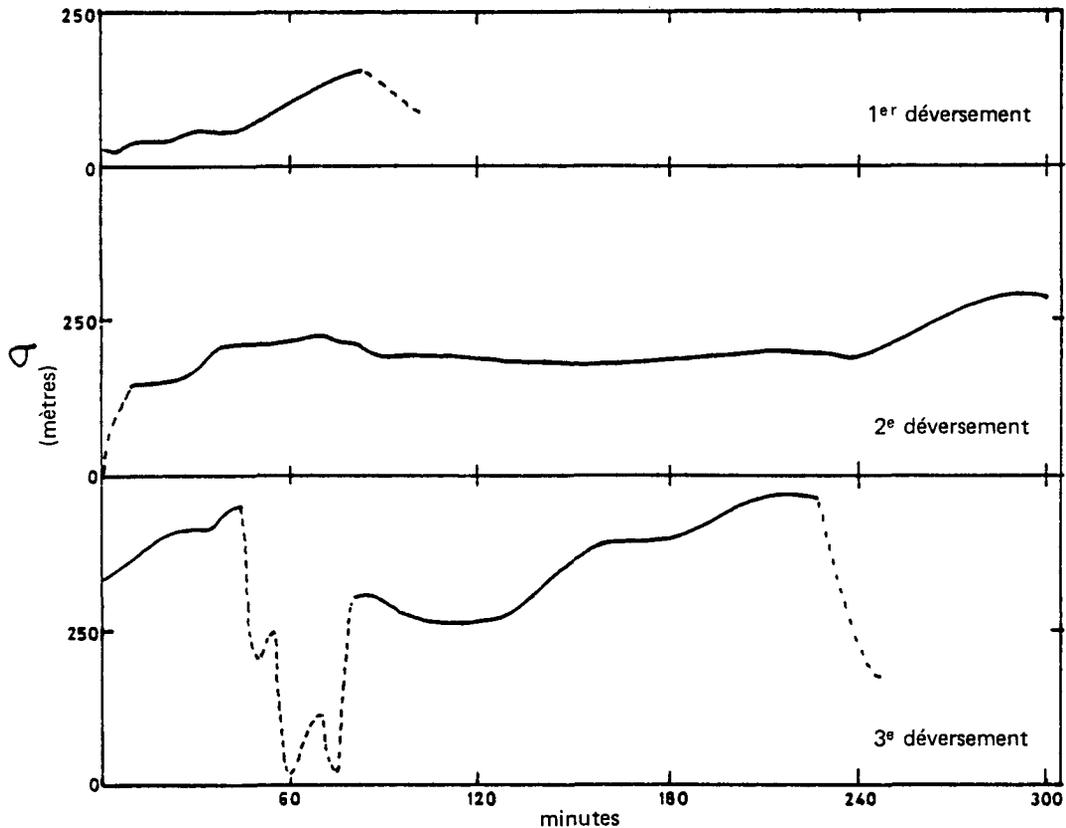


Figure 34 Écart types de la surface délimitée par les bouées en fonction du temps. Les lignes en pointillé signalent des données non fiables.

illustrer cette fragmentation, le *Petrotrack* a coupé quatre fois dans le “nuage” de pétrole laissé par le troisième déversement; ces résultats sont présentés à la figure 35. Le deuxième passage a été effectué 16 minutes après le premier; le troisième, 1 heure 20 minutes plus tard; et le quatrième, 1 heure après le troisième. Les quatre passages n’ont pas nécessairement été faits exactement dans la même partie du “nuage”, de sorte que les différences en ce qui concerne l’étendue linéaire totale des sections ne sont pas significatives; en revanche, les changements de structure à plus petite échelle sont révélateurs. En effet, la structure “hérissée” au début semble devenir plus “lisse” au fur et à mesure que le temps passe. Cette tendance peut être évaluée par analyse spectrale. On a traité ces quatre courbes par transformations rapides de Fourier. On a transformé des séries de 32 points, puis on a fait la moyenne des mesures spectrales obtenues pour accroître la fiabilité statistique.

Dans le premier et le troisième cas, on a fait la moyenne de deux séries, et dans le deuxième et le quatrième cas, on a fait la moyenne de quatre séries. La figure 36 représente les spectres ainsi obtenus.

Les quatre spectres présentent la variance maximale (niveau le plus élevé) aux plus grandes longueurs d’onde. La situation est toutefois différente aux plus petites longueurs. Dans les spectres n^{os} 1 et 2, la variance décroît au fur et à mesure que la longueur d’onde diminue, puis elle se stabilise plus ou moins. Dans le spectre n^o 3, la variance décroît presque constamment au fur et à mesure que la longueur d’onde diminue. Dans le spectre n^o 4, la variance augmente avec la fréquence à partir d’une valeur minimale située au milieu du spectre.

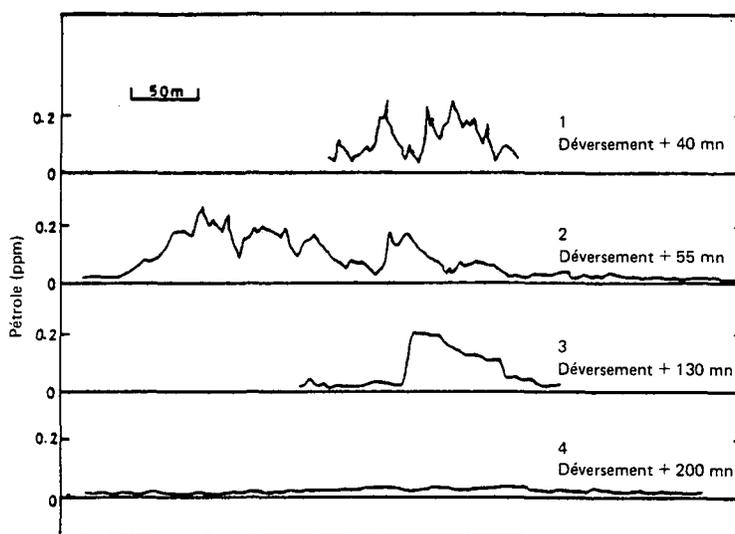


Figure 35 Résultats obtenus à l'aide du fluorimètre remorqué à divers moments après le troisième déversement

À peu près au milieu des trois premiers spectres, on observe un pic qui se déplace avec le temps vers les longueurs d'onde plus élevées. Le déplacement de ce pic, de $\log f = -1,16$ ou $\lambda = 14,4$ m dans le premier spectre, à $\log f = -1,40$, $\lambda = 25,0$ m dans le deuxième spectre, puis à $\log f = -1,51$, $\lambda = 32,4$ m dans le troisième spectre, vient étayer statistiquement l'observation selon laquelle la variation de la concentration de pétrole dans le "nuage" est de plus en plus uniforme au fur et à mesure que le temps passe.

Le bateau se déplaçait en direction ouest au moment des passages n^{os} 1, 2 et 4. Les changements de longueurs d'onde apparentes des principales variations de concentrations ne peuvent donc être attribués à une variation de l'angle avec lequel le bateau abordait les vagues; par conséquent, il est peu probable que le mouvement vertical du capteur dans un important gradient vertical de concentration, ait produit ce pic. Ce pic correspond donc à une discontinuité horizontale réelle de la concentration de pétrole, dont l'étendue augmente avec le temps.

La présence du pic indique que la nature fragmentée de la nappe superficielle se retrouve dans la colonne d'eau. Toutes les petites poches de concentration plus élevée s'étalent et, au fur et à mesure que le "nuage" de concentration plus faible dans lequel elles se trouvent s'étend, elles s'éloignent les unes des autres, déplaçant ainsi le pic du spectre vers des longueurs d'onde plus élevées.

14.6 Profils verticaux

On a établi plusieurs profils verticaux de la concentration de pétrole dans la colonne d'eau pendant le deuxième et le troisième déversement. Ceux qui ont été relevés pendant le deuxième déversement présentent des valeurs moyennes très variables et ne révèlent que le caractère fragmenté du "nuage"; toutefois, ceux qui ont été relevés pendant le troisième déversement au même endroit par rapport au centre géométrique de la surface occupée par les bouées représentent aussi fidèlement que possible l'évolution en fonction du temps d'un point du "nuage" en dis-

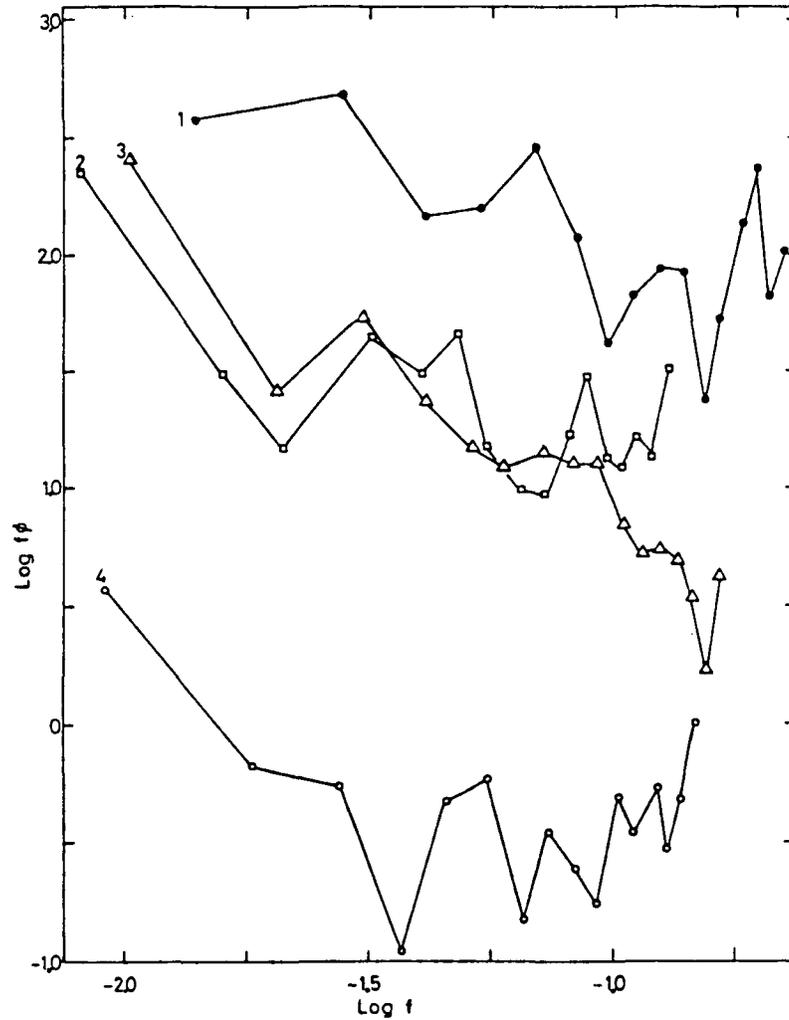


Figure 36 Tension de sortie du fluorimètre en fonction de la longueur d'onde pour les quatre tracés fluorimétriques donnés à la figure 35. f est en m^{-1} et $f\phi$ en $(\text{millivolts})^2$. La tension de sortie varie essentiellement de façon linéaire avec la concentration de pétrole.

persion. Ces profils sont présentés à la figure 37. Ils se ressemblent tous de façon remarquable au point de vue de la forme et présentent une diminution continue de la concentration avec le temps.

On a intégré chaque profil en suivant la règle de Simpson pour obtenir la quantité totale de pétrole dans la colonne d'eau. L'épaisseur d'une couche de pétrole résultant de l'étalement sur un mètre carré de cette quantité a aussi été calculée en supposant que la densité du pétrole était de 0,86. Le tableau 15 représente les résultats de ces calculs.

Par la méthode des moindres carrés on a obtenu pour l'ensemble des données de la masse cumulative en fonction du temps la relation exponentielle $m = m_0 t^{-4}$, avec un coefficient de régression $r^2 = 0,81$.

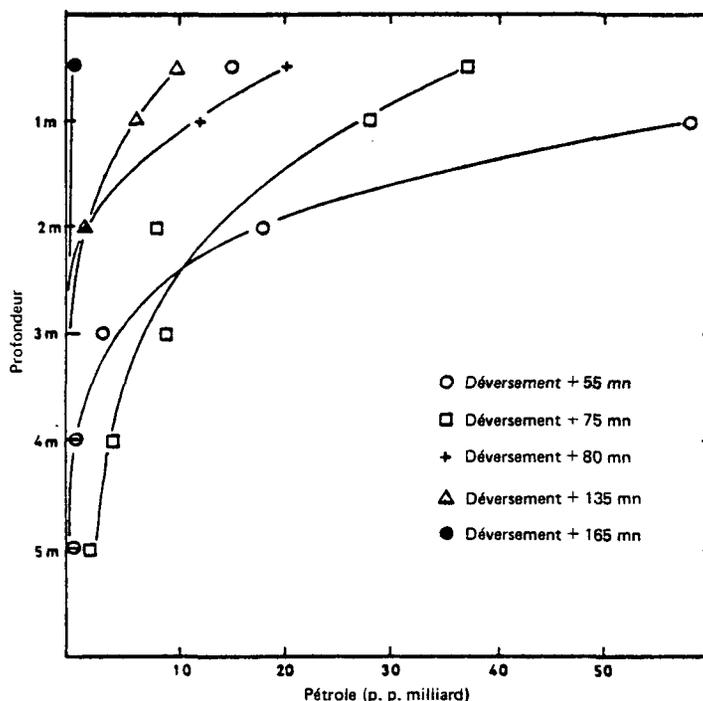


Figure 37 Profils verticaux de la concentration de pétrole, troisième déversement

Tableau 15 Quantité de pétrole dans la colonne d'eau

Profil n°	Quantité intégrée (g)	Concentration à 1 m (g/m^3)	Épaisseur calculée à la surface (cm)	Temps après la dispersion (s)
1	118,5	58,0	$1,4 \times 10^{-2}$	3300
2	75,3	28,0	$8,0 \times 10^{-3}$	4500
3	25,0	12,0	$3,0 \times 10^{-3}$	4800
4	15,9	6,0	$2,0 \times 10^{-3}$	8100
5	0,7	0,4	$5,0 \times 10^{-5}$	9900

La mesure de la concentration à un mètre de profondeur semble être un bon indice de la quantité totale de pétrole dans la colonne d'eau. Une régression linéaire donne : $C(1 \text{ m}) = -1,22 + 0,47 m$, et un coefficient de régression $r^2 = 0,97$. Ce résultat est normal si l'on considère que très peu de pétrole a été observé au-delà d'une profondeur de 1 mètre. Les données relevées avec le fluorimètre à écoulement continu à une profondeur de 3,5 m (presque rien au-dessus de la concentration de fond) confirment ce résultat.

D'après les valeurs mesurées de la masse volumique et de la vitesse relative du courant données à la figure 38, la colonne d'eau était relativement homogène et ne présentait pas de zones soumises à un fort cisaillement. Aucun gradient n'empêchait donc l'entraînement tur-

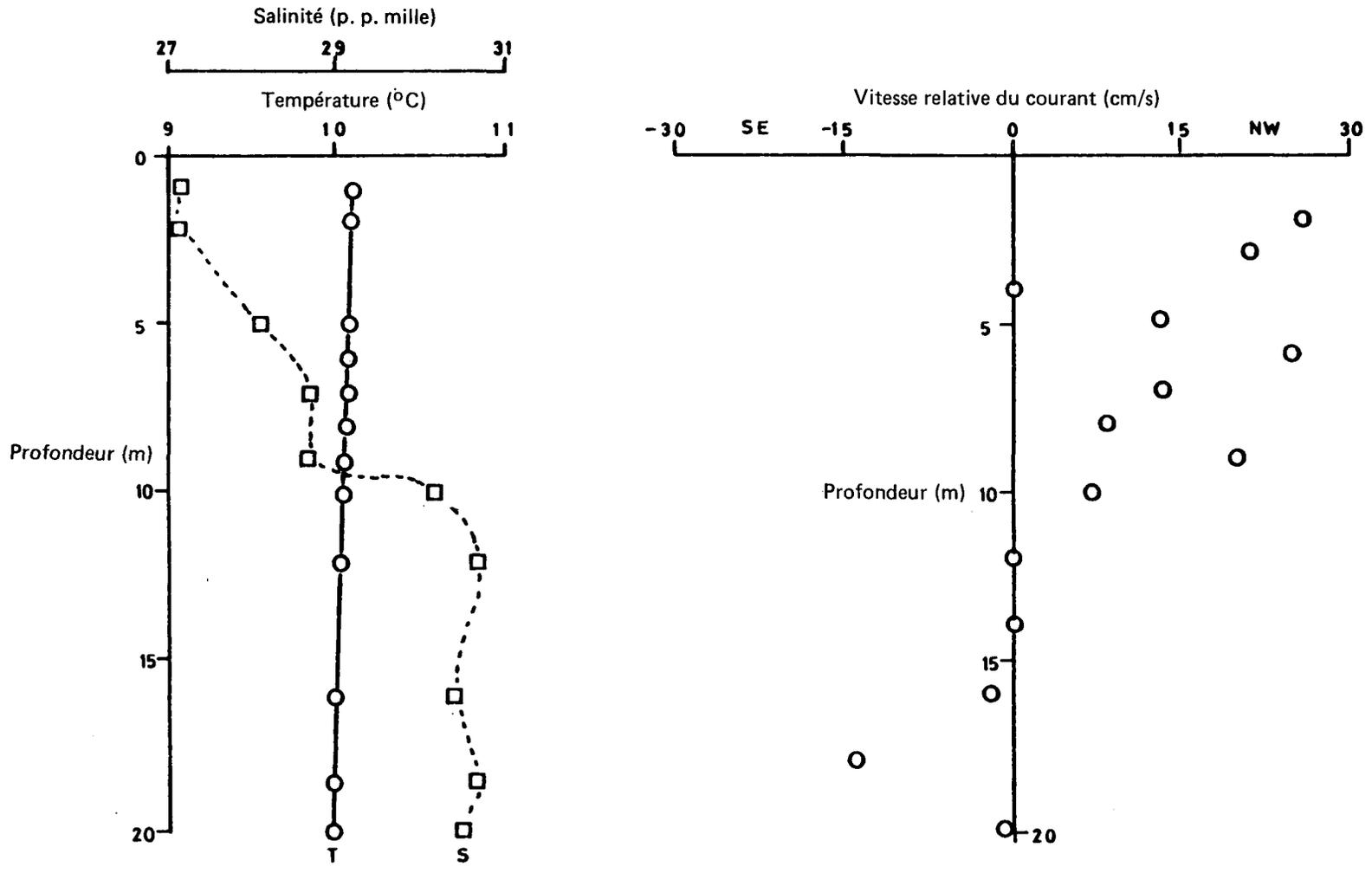


Figure 38 Profil de la température, de la salinité et de la vitesse de courant à Royal Roads, le 12/10/78.

bulent du pétrole vers des zones plus profondes, mais la proportion constante de la quantité de pétrole à une profondeur de 1 m, par rapport à la quantité totale dans la colonne d'eau, révélait l'absence d'un tel entraînement.

15 ANALYSE

15.1 Étalement du "nuage" de pétrole

Le "nuage" de pétrole dispersé a été suivi pendant cinq heures après la dispersion chimique consécutive au deuxième déversement, et pendant trois heures après la dispersion consécutive au troisième déversement. Les figures 39 et 40 illustrent la forme et la concentration des "nuages" de pétrole qui se sont dispersés à la suite du deuxième et du troisième déversement. Même s'il est manifeste que les "nuages" s'agrandissaient avec le temps, leur forme irrégulière a rendu très difficile toute évaluation de la vitesse d'étalement. C'est pourquoi on a utilisé la méthode d'intégration décrite à la sous-section 12.3.3 pour obtenir des données utiles sur la diffusion des "nuages".

Le tableau 16 résume les résultats des calculs sur la variance horizontale. Les temps indiqués dans ce tableau correspondent au milieu des périodes d'une heure au cours desquelles on a accumulé les données sur la forme des "nuages".

Tableau 16 Variance horizontale du "nuage" de pétrole dispersé

	Temps après la dispersion (s)	Variance $\sigma_r^2 \times 10^9$ (cm ²)
Déversement n°2	1 650	2,17
	2 850	4,35
	6 330	7,47
	9 630	5,51
	12 930	7,35
	16 230	6,53
Déversement n° 3	2 910	4,58
	7 200	9,17
	10 800	6,83

En appliquant la loi des moindres carrés au "nuage" généré par le deuxième déversement, on obtient :

$$\sigma_r^2 = 10^{7,76} t^{0,51}$$

et $r^2 = 0,80$. Ce résultat est assez différent de celui qu'avait obtenu Okubo en 1971. Celui-ci avait prévu une très petite "tache" initiale (0,01 cm), alors que nos résultats indiquent plutôt une nappe de ~ 75 m, soit le diamètre vraisemblable de la nappe avant la dispersion chimique. Okubo avait aussi prévu une vitesse d'étalement beaucoup plus grande que nous. Nos données obéissent aussi à une équation de la forme suivante :

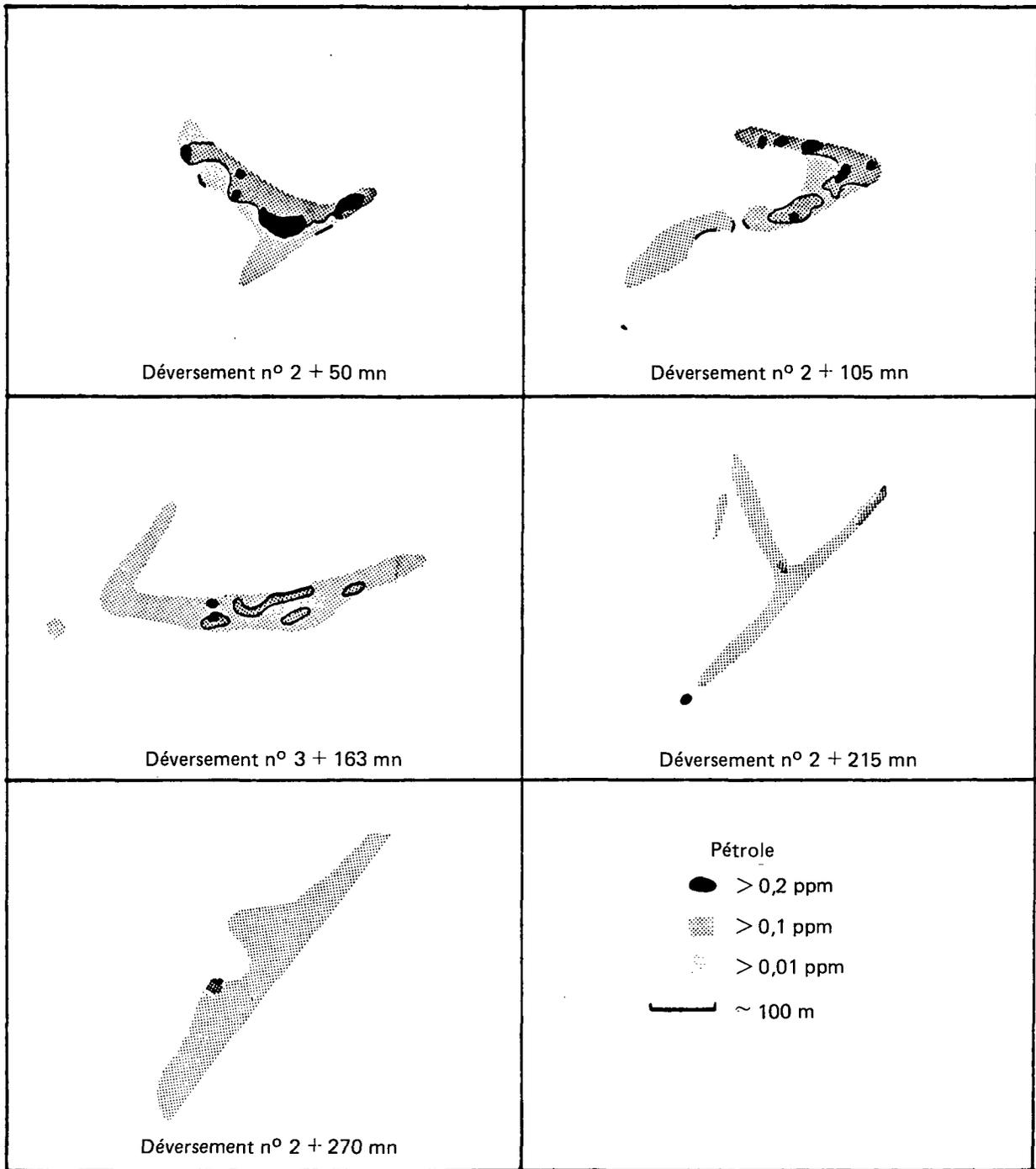


Figure 39 "Nuage" de pétrole dispersé, déversement n° 2

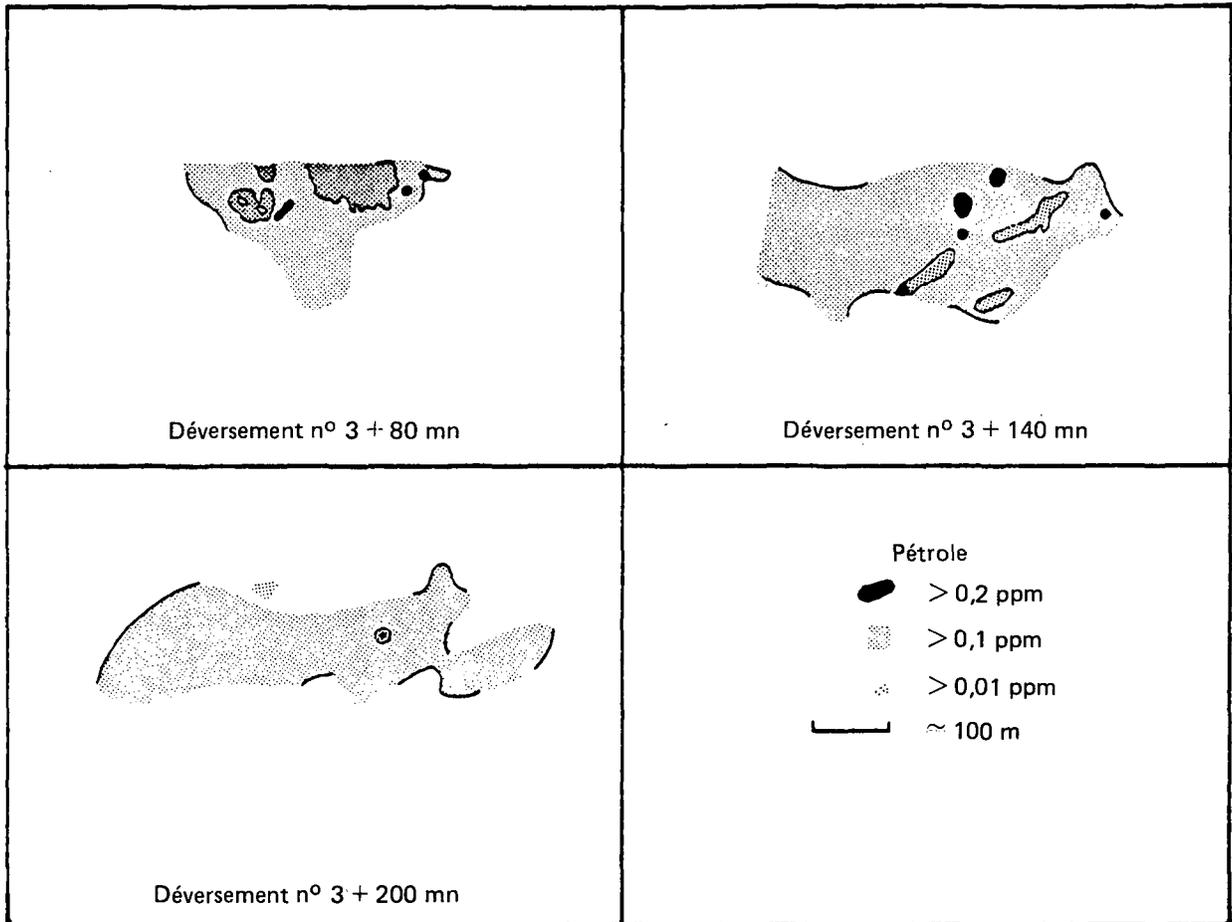


Figure 40 "Nuage" de pétrole dispersé, déversement n° 3

$$\sigma_r^2 = a(t + t_0)^{2,34}$$

où la puissance de "t" est celle qu'avait choisie Okubo.

L'origine "t₀" correspond à peu près au temps qu'il faudrait au "nuage" pour croître à la vitesse prévue par Okubo jusqu'à la taille que nous avons observée initialement. Les valeurs qui correspondent le mieux à "a" et "t₀" sont respectivement 0,132 et 24 280 s (6 h 53) avec r² = 0,63.

Ces deux courbes expérimentales et les résultats obtenus par Okubo sont présentés à la figure 41. Même lorsque nous avons déplacé l'origine du temps pour obtenir une vitesse de croissance "correcte", nos données sont à l'extérieur de l'enveloppe de points de Okubo. Cela vient du fait que, dans notre expérience, la taille initiale du "nuage" a une valeur finie.

La variation de concentration moyenne en fonction du temps peut aussi être utilisée pour estimer la relation entre la taille du "nuage" et le temps. La figure 42 donne les valeurs de la concentration moyenne en fonction du temps pour les déversements n^{os} 2 et 3. Dans les deux cas, la concentration diminue en fonction du temps, comme prévu. Il semble facile d'appliquer une courbe obtenue par la méthode des moindres carrés à ces données, mais on a tout de même établi une courbe de lissage exponentielle de manière que les résultats soient compatibles avec ceux de l'étalement du "nuage". En voici les résultats :

Déversement n^o 2 : $\sigma = 1,21 t^{-0,31}$

Déversement n^o 3 : $\sigma = 144 t^{-0,89}$

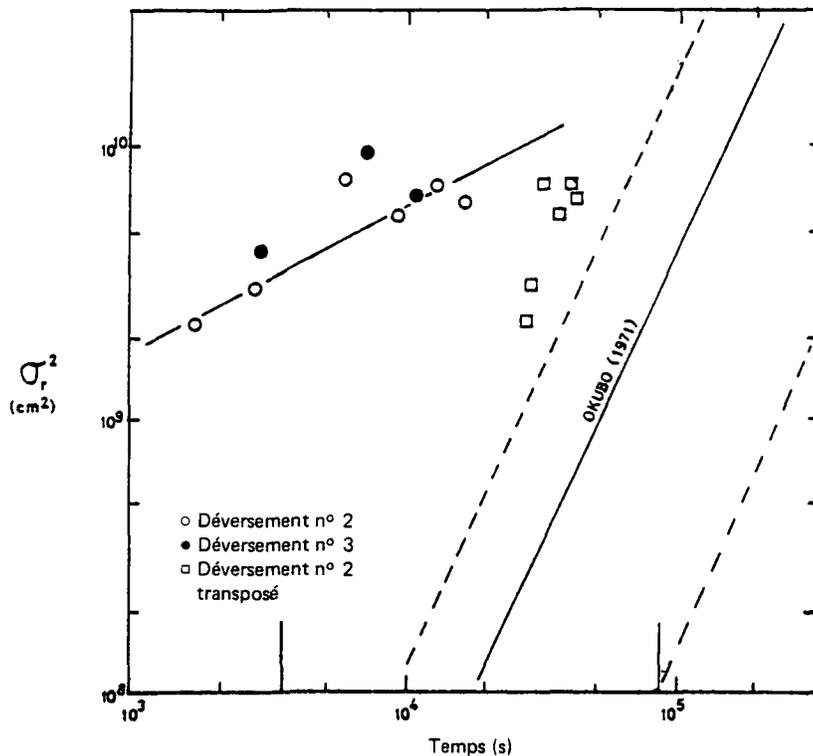


Figure 41 Variance de la taille du "nuage" en fonction du temps

Si l'on considère que le "nuage" contient un volume constant de pétrole et qu'en tout point la concentration est égale à la concentration moyenne, alors la concentration variera de façon inversement proportionnelle à la superficie du "nuage" (en réalité avec son volume, mais on a déjà montré que le rapport de la teneur totale en pétrole dans la colonne d'eau à la concentration à une profondeur de 1 m était presque constant; par conséquent, le "nuage" a une épaisseur constante). Ainsi,

$$Q \propto \sigma^{-2}$$

et $\sigma_r^2 \propto t^{0,31}$ (déversement n° 2)

$$\sigma_r^2 \propto t^{0,89}$$
 (déversement n° 3)

ce qui concorde bien avec la relation directe entre la taille du "nuage" et le temps.

Il existe une troisième méthode permettant de calculer la variation de la taille du "nuage" en fonction du temps : il s'agit d'utiliser l'écart type des positions des bouées par rapport au centre géométrique de la surface occupée par le groupe. La figure 34 présente la dispersion dans le cas de chacun des trois déversements. En faisant la moyenne à des intervalles d'une demi-heure et en calculant la variance en fonction du temps par la méthode des moindres carrés, on obtient :

$$\sigma^2 = 2,56 \times 10^7 t^{0,32} \quad (\text{déversement n° 2})$$

et $r^2 = 0,73$. Le calcul dans le cas du troisième déversement n'est pas aussi représentatif, car on y a éliminé les mauvaises données (le nombre de bouées variaient, entraînant ainsi des change-

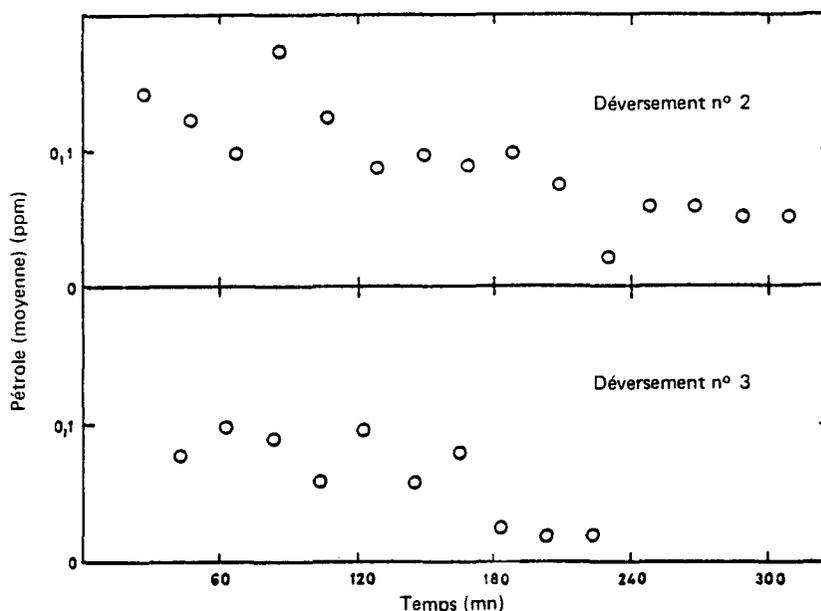


Figure 42 Concentration moyenne de pétrole en fonction du temps

ments de variance sans modification sur la façon dont le groupe se dispersait). En n'utilisant que les données obtenues pendant les deux dernières heures, on a obtenu:

$$\sigma^2 = 9,01 \text{ t}^{2,0} \text{ et } r^2 = 0,91$$

Dans le cas du deuxième déversement, les trois méthodes permettant de calculer la relation entre le temps et la vitesse d'étalement du "nuage" de pétrole dispersé donnent des résultats qui concordent assez bien. Les deux valeurs obtenues lors du troisième déversement ne concordent pas aussi bien, mais elles indiquent que la dispersion est plus rapide que dans le cas du deuxième déversement.

On a calculé le coefficient de diffusion horizontale par tourbillons à partir de l'équation suivante :

$$K = \frac{1/2 \Delta \sigma_r^2}{\Delta t}$$

en utilisant les données sur la taille du "nuage", ce qui a donné des résultats très variables qui ne semblaient manifestement pas dépendre du temps. Les valeurs moyennes étaient les suivantes :

$$\begin{aligned} K &= 8,5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} && \text{(deuxième déversement)} \\ &= 5,1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} && \text{(troisième déversement)} \end{aligned}$$

avec des valeurs maximales de l'ordre de 3×10^5 . Lorsqu'on utilisait la taille de la nappe telle que déterminée à partir de la position des bouées, on obtenait des résultats un peu plus faibles :

$$\begin{aligned} K &= 2,8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} && \text{(deuxième déversement)} \\ &= 3,1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} && \text{(troisième déversement)} \end{aligned}$$

Encore une fois, les résultats **présentaient** d'importantes variations. Comme le groupe de bouées occupe une aire plus petite que le "nuage", les valeurs de σ^2 étaient aussi plus faibles, ce qui explique la valeur plus petite **obtenue pour** le coefficient de diffusion par tourbillons.

15.2 Efficacité du dispersant

On a utilisé le Corexit 9527 qui est un dispersant de type "sans brassage", en mélange 9:1 (eau de mer/dispersant); le mélange a aussi été bien brassé grâce à l'action des hélices du bateau et du dispositif de brassage. L'efficacité du Corexit 9527 avait été évaluée antérieurement dans des conditions semblables (Gill, 1977) : on avait trouvé qu'il éliminait le pétrole de la surface dans une proportion de 8,5 parties de pétrole pour 1 partie de Corexit 9527 et qu'il formait des dispersions stables pendant 30 minutes dans la proportion de 1,8 partie de pétrole pour 1 partie de Corexit 9527. Ni l'évaluation de Gill ni la présente expérience n'ont étudié l'action du dispersant en l'absence d'agitation artificielle. Selon les rapports préliminaires (Smith, 1979), l'application de concentré à partir d'un avion est efficace, mais les détails des résultats n'ont pas encore été divulgués.

La présente expérience nous amène à faire deux remarques au sujet de l'efficacité du Corexit 9527 employé sous forme d'un mélange à 10 p. cent dans l'eau de mer. Le pétrole était facilement et manifestement dispersé dans la colonne d'eau après avoir été pulvérisé avec le mélange de dispersant. Il était cependant difficile de trouver des nappes de pétrole assez épaisses pour que la pulvérisation en vaille la peine. En effet, la pulvérisation d'une nappe très mince

de très grande surface réduit de beaucoup le rapport pétrole/dispersant. L'aide aérienne était extrêmement utile au cours de la pulvérisation, car le pilote pouvait diriger le bateau vers les nombreux fragments épais de la nappe. Dans le cas du déversement d'une grande quantité de pétrole, ce problème se ferait moins sentir, car la nappe aurait alors une plus grande superficie. Toutefois, si l'on dispose d'avions, il est sans doute préférable de les utiliser pour pulvériser le concentré.

L'autre remarque concerne la stabilité à long terme du pétrole dispersé dans la colonne d'eau. D'après nos résultats, il semblait y avoir séparation par crémage du pétrole antérieurement dispersé. Ce phénomène s'explique mal, mais peut être lié au fait que le dispersant n'avait pas été utilisé sous forme concentrée et que les gouttelettes n'étaient pas aussi petites que celles qui auraient été formées avec le concentré. Ces plus grosses gouttelettes seraient donc remontées à la surface au bout d'un certain temps.

15.3 Comparaison des résultats avec le modèle de Mackay

En prenant comme référence le modèle de Mackay et Leinonen (1977), on peut étudier certains aspects des expériences.

15.3.1 Propriétés du pétrole. — Le pétrole de Prudhoe Bay ressemble au pétrole artificiel de Mackay (figure 1, Mackay et Leinonen, 1977). Sa courbe de distillation est très semblable à celle du pétrole artificiel à l'extrémité correspondant aux composés à faible point d'ébullition. Il devrait donc présenter au début de l'expérience des caractéristiques semblables en ce qui concerne l'évaporation et la solubilité.

15.3.2 Évaporation. — D'après nos résultats, dans le cas de très petits déversements, l'évaporation est très rapide et le pétrole perd ses constituants les plus volatils au cours des deux premières heures. Comme le pétrole formerait des nappes d'abord peu épaisses, le transfert des constituants volatils de l'intérieur de la nappe vers la surface et, par conséquent, vers l'air environnant, serait rapide. Suivant le modèle, on prévoit, pour un déversement majeur (120 tonnes), que dans une eau calme la perte par évaporation serait presque complète après quelques 40 heures. Cormack et Nichols (1977) ont trouvé des vitesses d'évaporation semblables à celles qui sont prévues par le modèle, en utilisant du pétrole brut d'Ekofisk dont la courbe de distillation présente une perte en masse de 53 p. cent à 350 °, tout comme le pétrole brut de Prudhoe et le pétrole artificiel. Selon ces chercheurs, au bout de 7,5 heures, les pertes par évaporation étaient de 21 p. cent dans des échantillons prélevés dans la nappe épaisse ou dans l'émulsion, contre 20 p. cent prévues par le modèle après 5 heures dans des eaux légèrement plus froides. La perte en masse correspondait à une perte ou à une diminution des hydrocarbures de faible masse moléculaire; en appliquant des arguments semblables à notre expérience, les pertes s'élèveraient à 20 p. cent en 2 heures (perte des composés jusqu'à C_{11} , diminution des composés C_{12} et C_{13}).

15.3.3 Diffusion verticale. — On n'a pas décelé de pétrole dispersé à plus de 5 m de profondeur dans la colonne d'eau, et jusqu'à cette profondeur la concentration diminuait de façon exponentielle. Le profil de la masse volumique de la colonne d'eau ne comportait aucun gradient important qui aurait pu expliquer l'absence de diffusion verticale du pétrole; pourtant, on n'a observé aucune diffusion verticale après la dispersion par voie chimique et le mélange.

Suivant le modèle de Mackay et Leinonen, le pétrole dispersé par voie chimique se répartit uniformément dans la colonne d'eau jusqu'à une certaine profondeur où la diffusion par tourbillons dans l'axe vertical devient faible (probablement à cause d'une augmentation locale du gradient de masse volumique, soit la pycnocline). Ce modèle ne correspond aux résultats des

expériences que si la diffusion par tourbillons dans l'axe vertical est très faible près de la surface. Vu les faibles gradients de masse volumique et les forts courants de marée, auxquels sont généralement associées de grandes variations dans la vitesse des tourbillons, il n'y a pas de raison de prévoir de très petits coefficients de diffusion verticale, de sorte que l'écart entre le modèle et les observations vient probablement d'ailleurs.

Il semble probable que les particules de pétrole dispersé n'aient pas été assez petites pour flotter entre deux eaux. Une faible force ascendante exercée sur la plupart des gouttelettes de pétrole inhiberait la diffusion verticale, ce qui pourrait expliquer l'allure des profils de concentration observés. Par ailleurs, la teneur en pétrole de la colonne d'eau variait en fonction de t^{-4} alors que la concentration moyenne à 1 m de profondeur variait en fonction de $t^{-0,3}$, ce qui peut aussi indiquer que le pétrole remontait à la surface au fur et à mesure que les expériences progressaient. Des observations non confirmées selon lesquelles des zones de nappe "épaisses" sont apparues plus tard au cours de l'expérience près des bouées et non pas sous le vent par rapport à ces dernières, c'est-à-dire à l'endroit prévu par rapport au point de déversement, corroborent aussi l'hypothèse du "crémage" du pétrole dispersé. Même si chacune de ces observations est en soit trop peu sûre pour tirer des conclusions, leur concordance révèle que les gouttelettes subissaient une légère poussée ascendante.

15.3.4 Dissolution. — Selon les mesures relevées en continu sous la nappe non dispersée, les concentrations de pétrole n'étaient pas beaucoup plus élevées que les concentrations de fond. Cormack et Nichols (1977) ont observé des concentrations considérables sous la nappe après une demi-heure seulement; ces concentrations étaient produites soit par dissolution soit par dispersion naturelle. Par la suite, Cormack et Nichols (1978b) ont obtenu des teneurs beaucoup plus faibles, probablement dues au changement du mode d'échantillonnage (remplacement des bouteilles par le pompage). D'après des résultats plus récents, le pétrole dissous (dispersé?) contenait surtout les alcanes C_{12} à C_{18} , ceux dont la solubilité est plus forte, exclusion faite des constituants volatils.

Il est probable que dans le cas d'une très petite nappe la dissolution ou la dispersion naturelle ne soient pas très importantes au cours de la période de temps durant laquelle s'est déroulée l'expérience, même si d'après les premiers chiffres de Cormack et Nichols 42 p. cent d'une petite nappe se dispersent naturellement en 8 heures.

15.3.5 Évaporation à partir de la solution. — D'après les chromatogrammes en phase gazeuse du pétrole dispersé, il ne se produit que peu sinon aucun changement pendant la courte période durant laquelle on a surveillé le pétrole dispersé de cette façon. On ne peut donc faire aucune remarque en ce qui concerne l'évaporation dans le cas d'un plus gros déversement ou d'une période de temps plus longue.

15.3.6 Étalement de la nappe. — Bien que Cormack et Nichols (1978a) aient constaté l'étalement d'une nappe de 0,5 tonne dans des conditions semblables à celles de la présente expérience, nos nappes se sont fragmentées après quelque temps seulement. En revanche, leur nappe s'est étalée conformément au troisième stade du modèle de Fay (1969) plutôt que conformément au modèle de Blokker utilisé par Mackay et Leinonen (1977). Au cours de la présente expérience, il a été impossible de mesurer l'étalement, car le dispersant avait été appliqué au tout début de l'expérience, alors qu'il restait encore une certaine portion de la nappe épaisse, ce qui a rendu la dispersion plus efficace.

15.3.7 Diffusion horizontale. — Les trois méthodes indépendantes pour calculer l'étalement du "nuage" de pétrole dispersé ont donné à toutes fins utiles les mêmes résultats : la vitesse de l'étalement dépendait beaucoup moins du temps (et par conséquent de l'échelle) que ne le prévoyait Okubo en se basant sur des expériences de diffusion de colorant. Même en dé-

calant l'origine de temps pour obtenir une vitesse "correcte" de transformation, l'effet de la taille initiale finie suffisait pour que les données se trouvent à l'extérieur du domaine de points défini par Okubo. La valeur calculée des coefficients de diffusion tourbillonnaire horizontale était élevée et variable mais ne présentait pas de tendances particulières; c'est pourquoi on a supposé qu'elle était constante.

Selon le modèle de Mackay et Leinonen, l'équation d'Okubo peut s'appliquer à la diffusion du "nuage" de pétrole dispersé. En fait, cette équation s'appuie sur un grand nombre de résultats expérimentaux différents et traduit probablement le comportement général d'un système océanique turbulent. La région dans laquelle notre expérience a été réalisée diffère donc beaucoup du cas "général".

Les mouvements tourbillonnaires dans la colonne d'eau près de Royal Roads sont probablement produits par les courants de marée relativement forts dans cette région. Il n'existe aucun gradient de masse volumique pouvant déformer les tourbillons et comme l'eau y est peu profonde (30 m environ), ceux-ci sont limités à cette profondeur. D'après Csanady (1971), la diffusion tourbillonnaire est constante lorsque l'échelle de diffusion est beaucoup plus grande que l'échelle des tourbillons les plus forts. Ce concept peut s'appliquer aux résultats décrits ici. Par conséquent, le problème soulevé par l'application à notre expérience de cet aspect du modèle de Mackay et Leinonen réside dans le fait que la diffusion intervenant en général dans l'océan ne semble pas s'appliquer dans les circonstances présentes. Le modèle comportera un autre inconvénient si la nappe est plus grande que l'échelle de diffusion au moment de la dispersion par voie chimique, car la taille initiale finie du "nuage" constitue un paramètre important qui conditionne la vitesse de diffusion.

Le caractère fragmenté de la nappe superficielle provenant de la division de la nappe "épaisse" entraînait une répartition initiale irrégulière de la concentration de pétrole dans la colonne d'eau. Au fur et à mesure que le temps passait, les fragments s'éloignaient les uns des autres et les gradients localisés et importants de concentration étaient diminués par l'action de la diffusion turbulente. Mackay et Leinonen ont reconnu que la nappe épaisse se fragmentait; cependant, pour garder au modèle sa simplicité mathématique, ils ont supposé qu'elle restait une. Comme la vitesse de dégradation de la concentration maximale dépend de cette même valeur maximale, la coalescence d'une nappe épaisse ne produira pas des résultats corrects peu de temps après le déversement, lorsque la taille initiale finie du "nuage" dispersé est considérable.

16 CONCLUSIONS

16.1 Méthodes

Les méthodes utilisées pour suivre et mesurer le pétrole dispersé au cours de cette expérience étaient efficaces. Les bouées de 2 m ont suivi le nuage de pétrole dispersé et les divers fluorimètres à écoulement continu ont fourni des mesures satisfaisantes de la concentration de pétrole. La réduction des données a été laborieuse mais a permis de bien décrire l'étalement et le comportement du pétrole dispersé. L'analyse chimique des échantillons a permis d'obtenir l'information voulue sur le vieillissement du pétrole superficiel et du pétrole dispersé.

16.2 Déplacement du pétrole : comparaison avec le comportement prévu

16.2.1 Nappe superficielle. — La nappe s'est fragmentée en flaques épaisses et flaques minces, comme prévu. La vitesse d'étalement de la nappe superficielle n'a pas pu être déterminée en raison des complications provenant de l'effet du barrage flottant et de la dispersion rapide du pétrole.

16.2.2 Pétrole dispersé. — La concentration maximale enregistrée a été de 1 ppm. Après quelque temps (30 mn), cette concentration tombait à environ 0,05 ppm, soit la valeur normale, puis diminuait jusqu'à la concentration de fond dans les 5 heures qui suivaient. Ces concentrations étaient plus faibles que celles qui avaient été prévues en supposant qu'il y aurait dispersion complète des nappes. En fait, la dispersion n'était pas complète. Chaque nappe se divisait en nombreuses petites flaques qui n'étaient pas toutes touchées par le jet de dispersant.

Contrairement à ce qui était prévu (Mackay et Leinonen, 1977), le pétrole dispersé n'a pas été entraîné à de plus grandes profondeurs au fur et à mesure que le temps passait, et ce malgré l'absence d'un important gradient vertical de la masse volumique dans l'eau de mer. La remontée des grosses gouttelettes a peut-être inhibé le brassage en profondeur; de plus, le peu de profondeur (30 m) ainsi que la faible action des vagues limitaient la turbulence verticale.

La quantité intégrée de pétrole dans la colonne d'eau décroissait plus rapidement que la concentration moyenne de pétrole dans le "nuage" et que sa concentration maximale, indiquant ainsi qu'une partie du pétrole dispersé remontait à la surface. Ce phénomène a d'ailleurs été observé au cours de l'expérience.

La diffusion horizontale du pétrole dispersé était d'abord plus rapide que prévu, mais la vitesse d'étalement n'augmentait pas avec le temps comme on l'avait pensé (Okubo, 1971). Ces résultats laissent supposer que l'échelle de diffusion était plus grande que l'échelle de turbulence, ce qu'on peut attribuer au site de l'expérience, une zone côtière peu profonde.

16.3 Vieillessement du pétrole

L'évaporation des constituants les plus volatils de la nappe superficielle était rapide, entraînant une perte de 20 p. cent environ en masse (constituants jusqu'à C-15) en moins de deux heures. La dispersion par voie chimique du pétrole inhibait ou bloquait l'évaporation. Les chromatogrammes en phase gazeuse indiquaient que les pertes par évaporation correspondaient à celles qui se produisaient au moment de la dispersion.

On n'a observé ni biodégradation ni photo-oxydation du pétrole dispersé, comme on le prévoyait d'ailleurs vu la courte période d'échantillonnage.

RÉFÉRENCES

- Cormack, D. et J.A. Nichols, "The Concentration of Oil in Seawater Resulting from Natural and Chemically Induced Dispersion of Oil Slicks", 1977 Conference on Prevention and Control of Oil Pollution, p. 381 (1977).
- Cormack, D., J.A. Nichols et B. Lynch, Investigation of Factors Affecting the Fate of North Sea Oils Discharged at Sea. Part I : Ekofisk Crude Oil, July 1975 — February 1978, Warren Springs Laboratory LR273 (OP), Stevenage (1978a).
- Cormack, D. et J.A. Nichols, Investigation of Factors Affecting the Fate of North Sea Oils Discharged at Sea. Part II : the Ekofisk Blow-Out April/May 1977, Warren Springs Laboratory LR272 (OP), Stevenage (1978b).
- Csanady, G.T., "Turbulent Diffusion in the Great Lakes : Some Fundamental Aspects", International Symposium on Stochastic Hydraulics; Pittsburg, 169-191 (1971).
- Fay, J.A., "The Spread of Oil Slicks on a Calm Sea", Oil on the Sea. D. Hoult, ed., Plenum, New York, 53-63 (1969).
- Gill, S.D., "Dispersant Field Trials in Canadian Waters", Conference on Prevention and Control of Oil Pollution, p. 391 (1977).

- Hoult, D.P., "Oil Spreading on the Sea", *Ann. Rev. Fluid Mech.* 4, 341-368, (1972).
- Mackay, D. et P.J. Leinonen, *Mathematical Model of the Behaviour of Oil Spills on Water with Natural and Chemical Dispersion*, Service de la protection de l'environnement, Ottawa, EPS-3-EC-77-19 (1977).
- Okubo, A., "Oceanic Diffusion Diagrams", *Deep-Sea Res.* 18, 789-802 (1971).
- Smith, D. et A.H. Holliday, *API/SC-PCO Southern California 1978 Oil Spill Test Program, Proceedings, 1979 Joint EPA/API/USCG Oil Spill Conference, Los Angeles (1979).*

17 RÉSUMÉ DES RÉSULTATS DES DEUX EXPÉRIENCES

L'importance des résultats de ces expériences doit être évaluée en fonction de leur apport dans la recherche d'une réponse à la question suivante : les dispersants devraient-ils être utilisés pour traiter le pétrole déversé en mer? Deux conclusions, résultant chacune d'une expérience, font pencher en faveur de la dispersion. La première et la plus convaincante est tirée de l'expérience faite avec du pétrole confiné dans un sac, qui révèle que la dispersion accélère énormément la dégradation microbienne. En effet, la dégradation des alcanes était complète en deux semaines, contre un an pour une quantité équivalente de fuel en couche mince sur une plage. D'après ces résultats, la dispersion du pétrole augmente par un facteur de 10 la vitesse de dégradation microbienne, probablement à cause de l'augmentation de la surface dont disposent les bactéries.

La deuxième conclusion en faveur de la dispersion, tirée de l'expérience faite avec du pétrole confiné par un barrage flottant, vient des concentrations totales très faibles observées sous les nappes. D'innombrables études sur la toxicité du pétrole ont été effectuées et les résultats varient beaucoup, mais on peut affirmer sans se tromper qu'une concentration totale de pétrole inférieure à 1 ppm dans la colonne d'eau n'est pas toxique à court terme pour la plupart des organismes. La concentration maximale de pétrole observée immédiatement après la dispersion était de 1 ppm et tombait à 0,05 ppm en moyenne après quelques minutes. Bien qu'on puisse prévoir des concentrations plus élevées dans le cas de nappes plus grandes, en plein océan la forte diffusion turbulente agissant dans la colonne d'eau diluera rapidement le pétrole.

Deux résultats sont moins favorables à l'utilisation de dispersants. D'abord, le pétrole une fois dispersé s'évapore beaucoup plus lentement qu'à la surface. Ensuite, la fraction aromatique de faible masse moléculaire qui autrement s'évaporerait est alors entraînée dans la colonne d'eau, contribuant ainsi à la toxicité qui serait moindre en l'absence de dispersion.

D'autres résultats, cependant, viennent tempérer ce qui précède. Les conclusions de nos expériences s'appuient sur des observations du comportement des n-alcanes de plus de 12 carbones, puisque les aromatiques de faible masse moléculaire ne peuvent être dosés par les méthodes utilisées. D'après les résultats très récents de McAuliffe et coll. (1980) qui ont traité directement aux aromatiques de faible masse moléculaire, la perte de ces composés n'est pas diminuée par la dispersion et elle pourrait même être plus rapide; le mécanisme expliquant ce comportement n'a toujours pas été élucidé, mais l'expérience de McAuliffe et coll. élimine la possibilité d'une vitesse d'évaporation moindre après la dispersion. De toute façon, dans des conditions réelles de déversement, les aromatiques de faible masse moléculaire auraient probablement le temps de s'évaporer avant qu'on procède à la dispersion.

Ce qui a un rapport direct avec l'évaluation des dispersants, c'est la remontée du pétrole dispersé, qui remet en question l'efficacité même des dispersants. Il faudrait en savoir davantage sur l'efficacité des dispersants dans diverses conditions et sur les différentes méthodes de dispersion. D'après les expériences décrites ici, les dispersants ne sont pas particulièrement efficaces

si l'on considère la quantité nécessaire pour disperser un volume de pétrole donné ou la stabilité de la dispersion obtenue. Cependant, la technique d'application utilisée n'était pas la meilleure et, d'après d'autres résultats, elle pourrait être à l'origine des problèmes qui se sont présentés (McAuliffe, communication personnelle¹).

Nos expériences ont aussi fourni des résultats d'un intérêt scientifique et technique plus général. L'observation purement scientifique la plus intéressante a été faite au cours de l'expérience réalisée dans des sacs. Des quantités étonnantes de flocons sont apparues dans les sacs vers le septième jour. Ces flocons, dont la taille allait jusqu'à 1 cm, étaient éparpillés dans la colonne d'eau et réduisaient la visibilité à 10 cm environ. Ils étaient apparemment constitués de polysaccharides d'origine microbienne. Le mécanisme biochimique de formation n'est pas encore connu, mais nous pensons que les bactéries produisent ces particules dans des conditions environnementales comportant un excès de carbone et une quantité insuffisante d'éléments nutritifs (nitrate et phosphate) pour se reproduire. Ces flocons pourraient bien être la "neige marine" des eaux naturelles observée par de nombreux chercheurs. Une publication traitant de façon plus détaillée de ces flocons, de leur origine et de leur importance est en cours de préparation.

L'expérience avec du pétrole confiné par un barrage flottant a donné un résultat d'ordre plus technique, soit l'élaboration d'une méthode pour suivre le "nuage" de pétrole dispersé dans l'eau. Cette méthode comporte l'emploi d'ancre flottantes repérées par radar, de plusieurs fluorimètres et d'un mini-système de repérage; elle constitue un système perfectionné et efficace permettant de surveiller le pétrole dispersé. Ce système sera sûrement des plus utiles au cours d'expériences à grande échelle et d'études sur les déversements.

¹McAuliffe, C.D., G.P. Canevari, T.D. Searl, J.C. Johnson et S.H. Greene, "The Dispersion and Weathering of Chemically Treated Crude Oil on the Sea Surface", sous presse, à publier dans *Petroleum and the Marine Environment*, Monaco, 27-30 (mai 1980).