

**Etude de la matière organique dans les sédiments superficiels d'un système aquatique confiné anoxique évoluant en milieu urbain : cas du Lac sud de Tunis.**

**Study of the organic matter buried in recent sediments of an increasing anoxic environment surrounded by an urban area : the « Lac sud de Tunis »**

N. OUERTANI, R. HAMOUDA et H. BELAYOUNI\*

**Abstract :** The "Lac sud de Tunis", is an anoxic confined environment evolving directly under the influence of an urban environment that affects him on various degrees.

The quantitative and qualitative study of the organic matter contained in surface sediments, by the determination of the total organic carbon (TOC), the free and potential hydrocarbon compounds (S1 and S2), the total hydrocarbons and specially the saturated fraction (analyzed by gas chromatography) permit to distinguish in the lake 3 principal zones characterized by various degrees of anoxia. The western zone is characterised by an advanced and irreversible anoxic state, with an exceptional rate of conservation of organic matter (TOC > 6 %) and an exceptional enrichment in hydrocarbon compounds of biogenic and anthropological origin (HT > 2033 ppm).

The zone situated in the east of the salt marsh is characterized by an anoxic state less accentuated with a lower rate of organic matter conservation (TOC < 3 %) and of total hydrocarbon content (HT < 820 ppm). Hydrocarbons present are of mixed origin: continental and marine.

Finally, in the central and north-eastern zone, where the anoxic state is in way of installation, the contents in organic matter and in total hydrocarbons are the weakest.

In addition, the analysis of the lipidic fraction allowed to show that the whole system is under direct influence of the urbanization. The development of the anoxia in preferential zones of the lake is controlled by the low reactivity of organic matter of anthropological origin.

Evolution of aquatic systems in urban environments must be considered with a lot of interest to avoid the risk of reaching an irreversible state.

Key words: Lac Sud de Tunis, recent sediments, Rock-Eval, COT, chromatography, n-alcenes

**Résumé :** Le lac Sud de Tunis est un environnement aquatique confiné et anoxique, évoluant sous la pression directe d'un milieu urbain qui l'affecte à différents degrés. L'étude quantitative et qualitative de la matière organique contenue dans les sédiments de surface par la détermination du contenu en carbone organique total (COT), des teneurs en composés hydrocarbonés libres et potentiels (S1 et S2), des teneurs en hydrocarbures totaux et principalement la fraction saturée (analysée par chromatographie en phase gazeuse) nous a permis de mettre en évidence au niveau du lac sud 3 zones principales caractérisées par différents degrés d'anoxie. La zone ouest se distingue par un état anoxique avancé et irréversible, matérialisé par un taux de préservation exceptionnel de matière organique (COT > 6%) et par un enrichissement important en composés hydrocarbonés d'origine biogénique et d'origine anthropique (HT > 2033 ppm).

La zone située à l'Est des salines est caractérisée par un état anoxique moins accentué avec un taux de préservation organique (COT <3%) et des teneurs en hydrocarbures totaux (HT < 820 ppm), moins importants. Les hydrocarbures présents sont d'origine mixte continentale et marine. Enfin, dans la zone centrale et nord-orientale où l'état anoxique est en voie d'installation, les teneurs en matière organique et en hydrocarbures totaux sont les plus faibles.

Par ailleurs, l'analyse de la fraction lipidique du contenu organique a permis de montrer que l'ensemble du système est sous l'influence directe de l'urbanisation qui l'entoure. Le développement de l'anoxie dans des zones préférentielles du lac est accentué par la réactivité très limitée de la matière organique d'origine anthropique.

---

\* Faculté des Sciences de Tunis, Département de Géologie, Laboratoire de Géochimie organique,

L'évolution des systèmes aquatiques dans les environnements urbains doit être considérée avec beaucoup d'intérêt pour ne pas risquer d'atteindre un état irréversible.

Mots clefs : Lac Sud de Tunis, sédiments récents, pyrolyse Rock-Eval, COT, chromatographie en phase gazeuse, n-alcanes.

## INTRODUCTION

### Généralités

La matière organique se déposant dans un environnement aquatique est souvent constituée d'un mélange complexe de *bio-polymères* naturels (tels que les lipides, les polysaccharides, les protéines, les particules de lignine et des spores), de *géo-polymères* (tels que les substances humiques et la matière organique résiduelle), et de *bio-monomères* comprenant les produits de décomposition microbiennes des bio-polymères (MEYERS *et al.*, 1993 ; AKSU, 1999). Ces composés peuvent avoir une origine autochtone, et à un degré plus variable, une origine allochtone. Une fraction importante de cette matière organique est dégradée chimiquement et biologiquement dans la colonne d'eau. Une quantité plus ou moins significative (10 à 60 %) arrive à la surface des sédiments (KAPPLER *et al.*, 2001) où elle sera soumise à d'autres transformations chimiques et biologiques. Une dernière fraction, la plus stable, sera enfouie (BELIN, 1992).

Dans ce stock organique, la fraction lipidique dite "libre" extractible par un solvant organique, généralement le chloroforme (TISSOT *et al.*, 1984), représente, le plus souvent, dans les sédiments récents, une fraction très subordonnée de la matière organique; elle ne constitue en effet qu'une portion réduite, soit environ 10% du carbone organique total (DENANT *et al.*, 1990). Toutefois, son étude quantitative et qualitative revêt un intérêt particulier puisqu'elle permet de recueillir des renseignements précieux sur l'origine et le degré d'évolution de la matière organique et de préciser les processus diagénétiques qu'elle subit après son dépôt (MEYERS *et al.*, 1993 ; AKSU, 1999).

Ainsi, certains des composés lipidiques peuvent constituer des marqueurs biologiques qui permettent de rattacher le matériel organique à son origine : anthropogénique ou biogénique (LAJAT *et al.*, 1990, ZANARDI *et al.*, 1999) et de détecter la présence ou non de sources de pollution par les hydrocarbures. Les composés lipidiques libres peuvent également fournir des indications sur les conditions bio-physico-chimiques régnant dans le milieu de dépôt et sur le degré de dégradation de la matière organique (SALIOT *et al.*, 1983).

Ces renseignements peuvent être recueillis à travers l'étude des hydrocarbures et notamment des paraffines (n + iso-alcanes), qui malgré leur faible représentativité dans la fraction lipidique libre, sont très significatifs de ce point de vue. En effet, malgré la complexité des hydrocarbures aliphatiques trouvés dans les sédiments des environnements aquatiques actuels, on est en mesure aujourd'hui d'utiliser ces composés pour distinguer entre les différentes sources d'apports, continental ou marin, anthropogénique ou biogénique (HOSTETTLER *et al.*, 1999, MALDONADO *et al.*, 1999, CAMERON *et al.*, 2000).

Cette distinction est rendue possible grâce aux différences fondamentales qui existent entre la composition et la distribution des paraffines issues d'une source anthropogénique correspondant généralement à des produits pétroliers et des paraffines issues d'une source naturelle généralement d'origine biogénique. Le pétrole se forme en effet, à travers des processus géochimiques qui permettent la formation de plusieurs séries de n-alcanes homologues présents à des concentrations souvent comparables. Par conséquent, les taux des n-alcanes impairs par rapport aux n-alcanes pairs sont habituellement voisins de l'unité. En revanche, les hydrocarbures biogéniques produits par des voies bio-synthétiques montrent habituellement des modèles de distribution moins uniformes et plus simples avec une dominance particulière de certains n-alcanes sur d'autres (COLOMBO *et al.*, 1989).

La dominance des n-alcanes à nombre d'atomes de carbone impairs à haut poids moléculaire (n-C<sub>25</sub> - n-C<sub>33</sub>) par rapport aux homologues pairs avec un maximum en n-C<sub>27</sub> ou n-C<sub>29</sub> indique

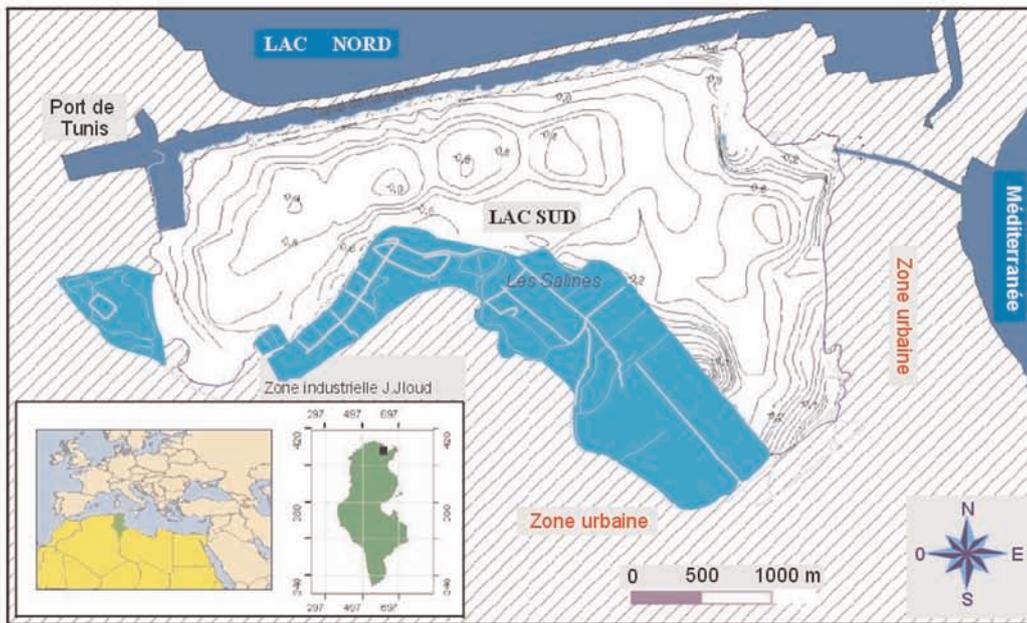


Fig. 1: localisation de la zone d'étude

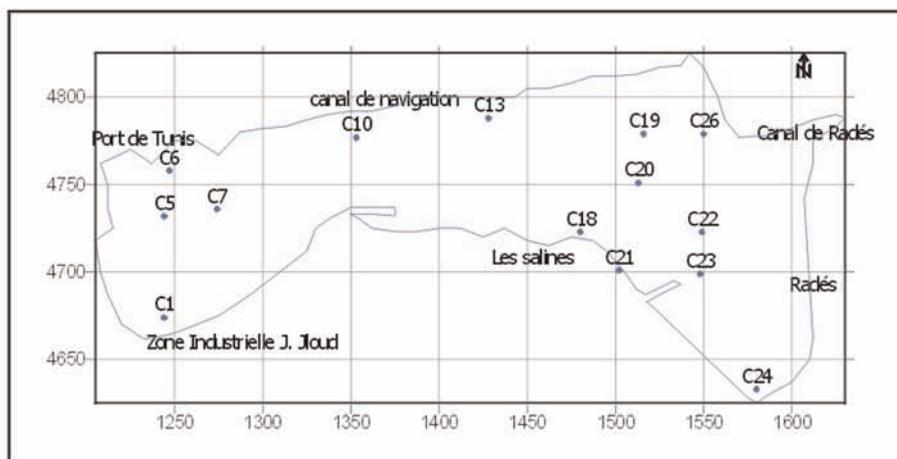


Fig. 2: positions des points d'échantillonnage

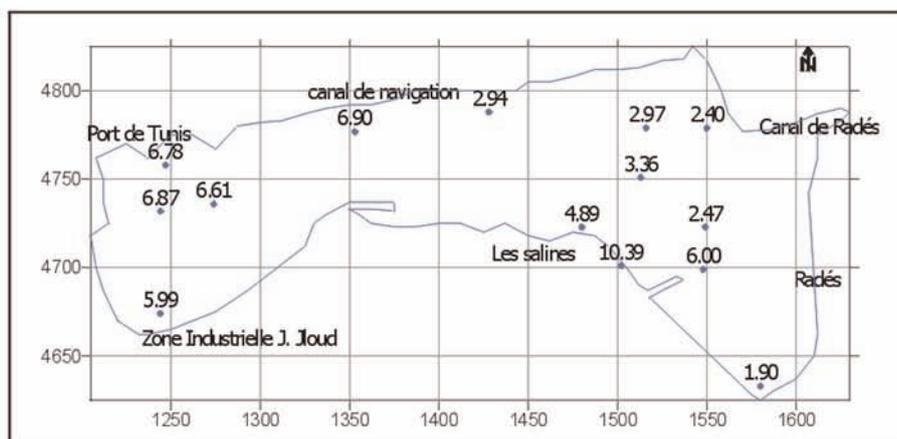


Fig. 3: répartition spatiale des teneurs en COT (Carbone Organique Total)

une origine terrestre du matériel organique (TISSOT *et al.* 1984, GOMEZ-BELINCHON *et al.*, 1988, COLOMBO *et al.*, 1989, LANGDON *et al.*, 1994, HOSTETTLER *et al.*, 1999, GOGOU *et al.*, 2000). Les n-alcanes impairs dominent dans cette gamme puisque la formation de ces composés est liée aux réactions de décarboxylation chimiques ou biologiques affectant les séries d'acides gras linéaires et ramifiés à nombre pair d'atomes de carbone (BOUSSUGE *et al.*, 1979; SUMMONS *et al.*, 1988) constituants majeurs des cires cuticulaires des végétaux supérieurs. Cette distribution peut toutefois être rattachée à certaines algues comme *Botryococcus braunii*, *Anacystis montana*, *Sargassum* et à certaines bactéries (SALIOT *et al.*, 1977).

Les n-alcanes à faible poids moléculaire, avec un maximum entre n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>17</sub> ou n-C<sub>19</sub>, représentent un héritage direct d'hydrocarbures présents dans les algues benthiques, le zooplankton et le phytoplancton marin (GOMEZ-BELINCHON, 1988 ; BURNS *et al.*, 1989 ; MEYERS *et al.*, 1993 ; LANGDON *et al.*, 1994, HAUSCHILDT, 1999 ; JAFFE *et al.*, 2001). La distribution des n-alcanes dans les bactéries est plus variable, avec en fond commun, une répartition régulière des composés lourds sans prédominance de composés à nombre impair d'atomes de carbone et un maximum entre n-C<sub>25</sub> et n-C<sub>33</sub> et parfois la présence d'un composé léger majeur, n-C<sub>17</sub>, n-C<sub>18</sub> ou n-C<sub>20</sub> (BOUSSUGE *et al.*, 1979; GRIMALT *et al.*, 1988).

## Lac sud de Tunis

Le lac sud de Tunis (fig. 1) est situé au nord-est de la Tunisie entre 36°46' et 36°48' de latitude Nord et 10°12' et 10°16' de longitude Est. Il est délimité au nord par le canal de navigation, à l'est par le port de Rades qui ouvre directement sur le Golfe de Tunis. La partie sud est délimitée par les villes de Megrine et Djebel Djelloud et l'ouest par le centre ville de Tunis. Il présente une superficie de 1500 hectares dont 1120 ha sont formés d'eau libre, 200 ha de salines, 180 ha d'une zone vaste et peu profonde dans la partie sud-est. L'ensemble du lac est caractérisé par une faible profondeur qui ne dépasse pas les 2 mètres.

La morphologie actuelle du lac est le résultat d'une évolution au cours de l'holocène décrite notamment par JOUIROU (1982). Cette évolution s'est faite selon un scénario faisant intervenir deux événements majeurs :

- La transgression holocène qui a débuté vers 7000 ans BP (FONTES et PERTHUISOT, 1973) permettant la transformation d'une dépression continentale en une baie largement ouverte sur la mer.
- La formation d'une flèche littorale par les apports des oueds Méliane et Medjerda déviés par les courants des dérives littorales conduisant à la fermeture de la lagune.

Ces deux événements ont permis la mise en place depuis l'holocène jusqu'à l'actuel de trois types de faciès. On distingue de la base au sommet : un faciès continental, un faciès marin puis un faciès lagunaire.

Le Lac Sud de Tunis constitue un exemple de choix d'un environnement aquatique actuel, confiné et anoxique, évoluant sous le contrôle direct d'un milieu urbain qui l'affecte à différents degrés, notamment par l'introduction d'une charge polluante anthropogénique organique et minérale, dont l'impact environnemental pourrait s'avérer des plus néfastes. La présente étude propose d'ausculter cet environnement à travers une étude quantitative et qualitative de la matière organique contenue dans les sédiments de surface déposés dans le milieu, l'objectif étant:

- d'évaluer l'aptitude de ce système anoxique à préserver la matière organique, par l'étude de la répartition spatiale du carbone organique ;
- de rechercher l'origine de la matière organique à travers une analyse quantitative et qualitative des composés hydrocarbonés libres et potentiels par la méthode de pyrolyse Rock-Eval et par les techniques chromatographiques ;
- d'évaluer l'impact de l'activité humaine et notamment portuaire sur le degré de contamination des sédiments par les hydrocarbures.

## METHODES

### Echantillonnage

Quatorze points d'échantillonnage, répartis le long de toute l'étendue du système ont été prédéfinis (fig. 2) et ont fait l'objet d'un prélèvement des sédiments de surface sur une profondeur de vingt à trente centimètres.

L'examen lithologique des échantillons prélevés montre que les sédiments sont de nature homogène constitués d'un mélange de sables et de vase, développant une couleur noire et dégageant une odeur nauséabonde correspondant principalement à du H<sub>2</sub>S. Ces sédiments sont dépourvus de débris d'algues et de macrofaune reconnaissable. Les différentes analyses effectuées dans le cadre de cette étude ont été conduites sur la fraction fine (< 63 µm), que nous avons séparée au laboratoire quelques heures seulement après le prélèvement des échantillons.

### Dosage du carbone organique total (COT)

Ce dosage a été réalisé par coulométrie à l'aide d'un Coulomat 702, après décarbonation des sédiments par HCl 2N à 60°C pendant une nuit.

### Pyrolyse Rock-Eval

Elle a été effectuée sur un appareil Rock-Eval III (Oil Show Analyser). Il s'agit d'une technique qui permet une analyse quantitative et qualitative des composés hydrocarbonés libérés par la pyrolyse de la matière organique contenue dans 100 mg de sédiment sous atmosphère inerte (Hélium) et en programmant la température de chauffe de 180°C à 600°C à raison de 25°C/mn (ESPITALIE *et al.*, 1986).

On peut ainsi déterminer :

- la quantité des composés hydrocarbonés libres (S1) présents dans le sédiment (ces hydrocarbures sont libérés à une température de 180°C pendant 3 minutes) ;
- la quantité des composés hydrocarbonés potentiels (S2) obtenus par craquage thermique de la matière organique insoluble (kérogène) et des composés polaires solubles dans les solvants organiques ; ces composés sont volatilisés dans l'intervalle de température compris entre 180°C et 600°C ;
- l'index d'hydrogène (IH) qui représente la quantité de composés hydrocarbonés potentiels S2 rapportés à celle du COT ;
- la température atteinte au sommet du pic de pyrolyse S2 (Tmax) qui renseigne sur la maturité thermique de la matière organique.

### Extraction des composés lipidiques

L'extraction des composés lipidiques contenus dans les sédiments est réalisée par le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>). Il s'agit d'extraire la fraction lipidique libre (bitumes), puis de fractionner ses différents composés à savoir les hydrocarbures saturés et insaturés non aromatiques, les hydrocarbures aromatiques et les composés polaires (NSO), par chromatographie en phase liquide sur mini colonne. L'extrait a été passé au préalable sur une colonne contenant un amalgame de cuivre et de zinc destiné à éliminer le soufre.

### Chromatographie en phase gazeuse

La fraction saturée a été analysée par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Carlo-Erba "5880 series gas chromatograph", équipé d'une colonne capillaire SP 2100 de 30 m x 0.25 mm, en programmant la température du four de 80° à 300° à raison de 5°C/min.

## RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### Le Carbone Organique Total (COT)

L'évaluation de la teneur en matière organique est faite par dosage de son élément constitutif majeur, à savoir le carbone.

Les teneurs en carbone organique total des sédiments de surface du lac Sud de Tunis, varient entre 1,9 et 10,39 %. Ces teneurs relativement élevées semblent être caractéristiques de ce milieu; elles sont la réponse de deux faits interdépendants, à savoir:

- le rejet des eaux usées traitées et des eaux industrielles qui apporte une charge organique importante et une masse considérable de nutriments qui occasionnent un développement important de la biomasse dans les eaux ;
- l'installation de conditions anoxiques voire même réductrices dans le sédiment dues à une augmentation excessive de la demande en oxygène.

L'examen de la répartition spatiale des teneurs en COT à travers le lac, nous permet de distinguer la zonalité suivante (fig. 3):

- dans la partie Ouest du lac, les teneurs en COT sont très élevées (> 6 %). Ceci reflète à la fois la diversité des sources d'apport dans cette zone (proximité du port de Tunis ; le canal de rejet des eaux usées) ainsi que les conditions relativement réductrices du milieu, favorisées par l'existence d'une légère dépression facilitant l'accumulation de la matière organique.
- dans la partie Sud-Est (à l'Est des Salines), les sédiments sont également riches en matière organique avec des teneurs supérieures à 2,50%. De telles valeurs s'expliquent également par la présence d'une source de rejet d'eaux usées urbaines.
- dans le reste du lac, les teneurs en COT, quoique relativement plus faibles (avec une moyenne de 2,67%), restent assez élevées; elles s'expliquent par l'influence du canal de Rades qui relie le système à la mer méditerranée et qui draine les rejets d'eaux usées traitées et d'eaux industrielles.

### Pyrolyse Rock-Eval

#### *Les composés hydrocarbonés libres (S1) et potentiels (S2)*

Les teneurs des composés hydrocarbonés totaux libres et potentiels (S1+S2), enregistrent globalement des valeurs élevées pouvant dépasser par endroits les 30 mg d'Hydrocarbures/g de sédiment). De telles valeurs confirment les conditions anoxiques installées dans le sédiment et le taux de préservation exceptionnellement élevé des composés hydrocarbonés. L'examen de la répartition spatiale des teneurs en composés hydrocarbonés à travers le lac montre que :

- La zone Ouest du lac, située à proximité du port de Tunis, enregistre les teneurs les plus élevées en S1+S2 centrées autour de 38 mg d'hydrocarbures/g de sédiment. Les teneurs en S1 (hydrocarbures libres) sont très importantes par rapport à celles normalement enregistrées dans les sédiments récents. Ces teneurs sont probablement le reflet d'une contamination des sédiments par les hydrocarbures.
- A l'Est des salines, les rejets d'eaux usées urbaines semblent influencer les teneurs en S1 et S2. La somme de S1+S2 présente une valeur moyenne de 23,3 mg d'hydrocarbures/g de sédiment.
- Dans le reste du lac, les teneurs en S1+S2 sont moins importantes (avec une valeur moyenne de 6,62 mg d'hydrocarbures/g de sédiment). Les teneurs en S1 sont aussi faibles (< 1,5 mg d'hydrocarbures/g de sédiment). Cette zone se trouve en face du canal reliant le lac à la mer.

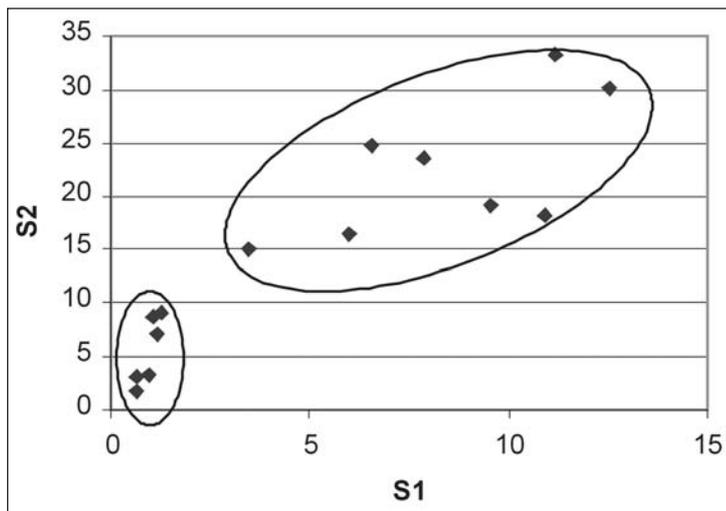


Fig. 4: courbe de variation de S1 en fonction de S2

L'examen de la courbe de variation de S1 en fonction de S2 (fig. 4), permet la distinction de deux lots d'échantillons :

Le premier lot présente les teneurs les plus faibles en S1 et S2 avec une bonne corrélation entre S1 et S2 (coefficient de corrélation : 0,9)

Le deuxième lot d'échantillons regroupe les sédiments de la zone Ouest du lac ainsi que les sédiments se trouvant du côté du point de rejet des eaux usées urbaines à l'Est de la saline. Le coefficient de corrélation entre S1 et S2 est de 0,66, cette corrélation moins importante

indique une hétérogénéité de la source des composés hydrocarbonés libres; elle pourrait s'expliquer par le fait qu'une part des composés hydrocarbonés libres n'est pas héritée de la biomasse originelle, mais provient d'une source de contamination anthropique.

### Index d'Hydrogène, Tmax

Deux autres paramètres fournis par la pyrolyse Rock-Eval, permettent d'évaluer l'origine et le degré d'évolution de la matière organique : l'index d'hydrogène (IH) et le Tmax. Grâce à ces deux paramètres on peut tracer le digramme IH/Tmax, défini et décrit par ESPITALIE *et al.* (1986). Les trois lignes de référence de la matière organique sont :

- **Type I:** matière organique d'origine bactérienne et algale (algues planctoniques), elle est enrichie en lipides (acides gras, huiles, etc.);
- **Type II:** matière organique d'origine marine issue du phytoplancton, zooplancton et d'autres organismes marins;
- **Type III:** matière organique d'origine terrestre, issue des plantes supérieures.

D'après le diagramme IH/Tmax (fig. 5), les différents échantillons occupent une position qui indique que leur matière organique est d'origine mixte : continentale et marine. Dans la mesure où l'origine de la matière organique dans l'ensemble du lac pourrait être

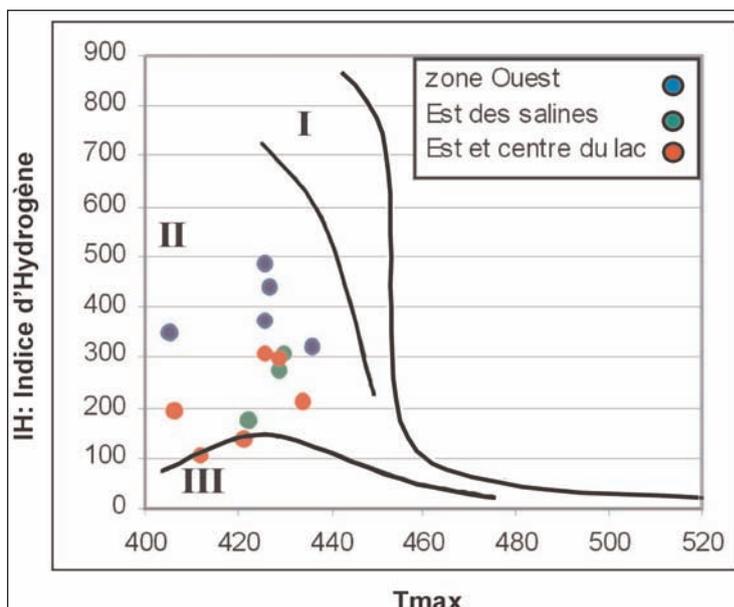


Fig. 5: diagramme IH / Tmax

considérée comme relativement homogène, la répartition des points représentatifs des échantillons entre la lignée II et la lignée III, permet de noter que la zone ouest située à proximité du port est celle qui se distingue par la matière organique la plus hydrogénée et donc la moins oxydée. C'est probablement la zone où les conditions anoxiques sont les plus intenses. Les autres parties du lac quoique restant sous influence globalement anoxique, se distinguent nettement par des conditions plus clémentes et notamment la zone centrale soumise à un régime hydrodynamique plus important.

Enfin notons que, d'une manière générale, les échantillons analysés enregistrent des valeurs de Tmax largement inférieures à 435°C, caractéristiques de matières organiques sédimentaires au stade de la diagenèse précoce et aucune matière résiduelle ne semble être présente dans le stock organique de ces sédiments.

## Les hydrocarbures

### Etude des hydrocarbures totaux

Les teneurs en bitumes libres varient de 530 ppm à 10480 ppm. La zonalité observée précédemment est également visible dans le cas de la répartition des hydrocarbures totaux à travers le lac.

En effet, dans la zone Ouest et à l'Est des salines, les teneurs en hydrocarbures totaux sont exceptionnellement élevées et varient de 2033 à 10480 ppm. La proximité du port de Tunis, ainsi que les rejets d'eaux usées urbaines semblent avoir une influence directe sur les teneurs en hydrocarbures libres. L'expression des teneurs en hydrocarbure en % du COT, montre des pourcentages variant de 4 à 15%. Ces valeurs sont élevées pour un sédiment récent où le contenu lipidique ne doit pas dépasser, en général, 3 % du COT, ce qui permettrait de confirmer qu'une partie des composés lipidiques n'est donc pas héritée de la biomasse originelle, mais provient d'une pollution (TISSOT *et al.*, 1984 ). Dans le reste du lac, les teneurs en hydrocarbures sont plus faibles (< 820 ppm.); elle correspondent à des taux de 2 à 3% du COT caractérisant une matière organique biogénique

### Etude quantitative de la composition des hydrocarbures totaux

L'étude de la composition de la fraction lipidique porte sur la séparation et l'estimation des quantités des trois fractions majeures constituant l'extrait chloroformique, à savoir les hydrocarbures saturés et insaturés non aromatiques (HS), les hydrocarbures aromatiques (HA) et les composés polaires :résines et asphaltènes (NSO).

La projection des quantités relatives à chaque fraction sur un diagramme ternaire (fig. 6) permet de distinguer des échantillons qui présentent des teneurs importantes en HS et en HA. Ces teneurs représentent plus de 20% de l'extrait total. Ces échantillons sont localisés principalement du côté du port de Tunis et face au point de rejet des eaux usées urbaines. Dans le reste du lac, l'essentiel des hydrocarbures est représenté par les composés polaires, ce qui confirme l'origine biologique dominante des hydrocarbures dans ces zones.

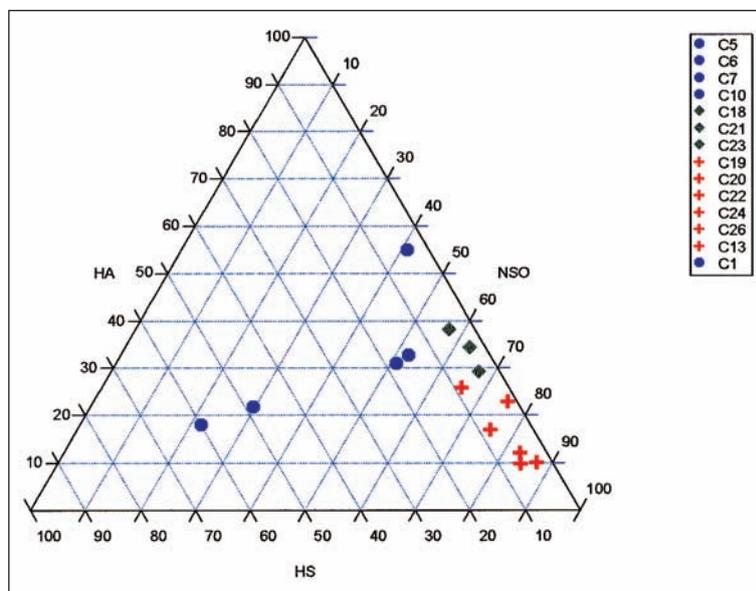


Fig. 6: Diagramme ternaire illustrant la composition de l'extrait lipidique (HS, HA, NSO) des différents échantillons

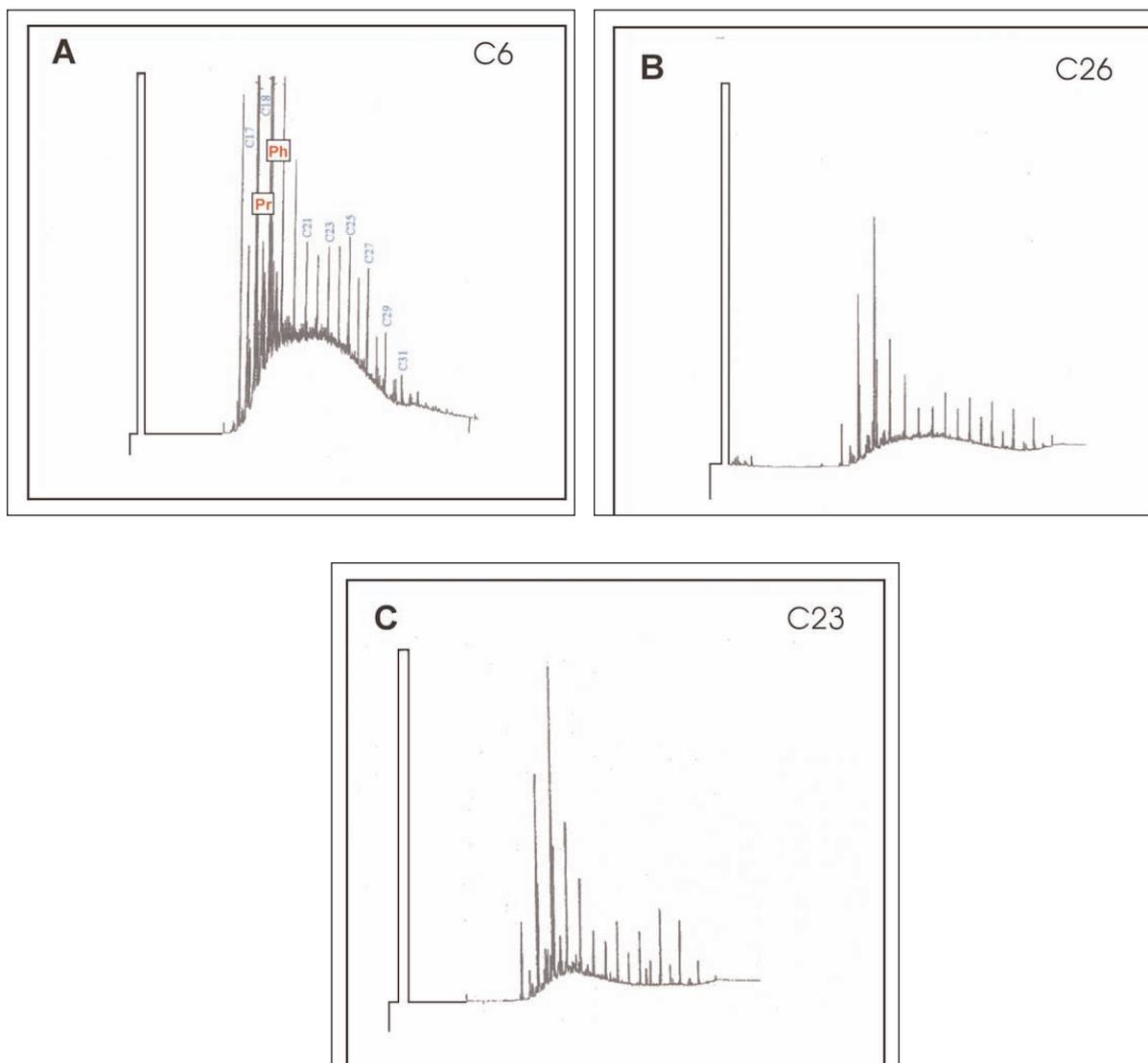


Fig. 7: chromatogrammes de la fraction aliphatique des groupes A. B. & C. Les nombres se réfèrent à la longueur des chaînes de n - alcanes, Pr = pristane & Ph: phytane

Tab. I: Résultats de l'analyse de la fraction saturée des hydrocarbures.

	CPI	OEP	Pr/Ph	C17/Pr	C18/Ph	Hydrocarbure principal
C5	2,32	2,64	0,4	2,07	1,4	C14
C6	1,66	1,9	1,1	1,04	1,05	C16
C7	1,25	1,28	1	1,1	1,04	C16
C10	1,08	1,43	1,2	1,13	1,12	C25
C13	2,67	3,3	0,33	2,86	3,14	C18
C18	2	2,38	0,5	2,52	2,35	C18
C19	3,85	3,71	0,3	2,83	2,6	C18
C20	4,5	4,67	0,6	2,77	2,67	C18
C21	2,38	3	0,15	3	3,23	C19
C22	1,07	1,48	0,6	2,7	2,29	C18
C23	4,07	4,09	0,8	2,09	2,43	C18
C24	2,1	2,67	0,6	2,06	2,37	C18
C26	2,42	2,84	0,8	2,24	2,6	C18

\*CPI =  $2(C27 - C29) / (C26 + 2 C28 + C30)$  (Snedaker *et al.*, 1995; Tran *et al.*, 1999)

\*OEP = Somme des n-alcanes impairs de n-C25 à n-C31 / Somme des n-alcanes pairs de n-C26 à n-C32 (Snedaker *et al.*, 1995, Ikehara *et al.*, 1999)

## Etude qualitative des hydrocarbures saturés et insaturés non aromatiques

Pour déterminer l'origine de ces hydrocarbures, on peut se baser sur la distribution des n-alcanes, obtenue par l'analyse de la fraction des hydrocarbures saturés par chromatographie en phase gazeuse, qui permet de distinguer entre les sources anthropogéniques ou biogéniques (ZANARDI *et al.*, 1999, CAMERON *et al.*, 2000).

Les chromatogrammes de la fraction saturée ainsi obtenus, sont caractérisés par deux principaux types de distribution :

1. dans la partie Ouest du lac, on note une distribution unimodale des n-alcanes (fig. 7A) avec une répartition entre n-C<sub>16</sub> et n-C<sub>30</sub> et un maximum en n-C<sub>25</sub>. Dans certains échantillons, l'importance des pics de n-alcanes est réduite à cause de l'importance des UCM (Unresolved Complex Mixture; GOUGH et ROWLAND, 1990) représentant une bosse s'étendant entre C<sub>16</sub> et C<sub>31</sub> avec un maximum entre C<sub>23</sub> - C<sub>27</sub> indiquant une contamination d'origine anthropique à partir de produits pétroliers (TISSOT *et al.*, 1984, SIMONEIT *et al.*, 1987, VOLKMAN *et al.*, 1992, GOGOU *et al.*, 2000, READMAN *et al.*, 2002, FRYSENGER *et al.*, 2003).

L'importance de la bosse indique que les hydrocarbures présents ont subi une biodégradation importante. Ce modèle de distribution est typique d'un pétrole dégradé.

2. dans le reste du lac, (fig. 7B, 7C) les chromatogrammes montrent une distribution bi-modale avec un premier mode centré sur les n-alcanes légers situés entre n-C<sub>15</sub> à n-C<sub>19</sub>, avec une prédominance de n-C<sub>17</sub>. Ce type de distribution correspond à un héritage direct d'hydrocarbures présents dans les algues benthiques, le zooplankton, et le phytoplancton marin (FARRINGTON *et al.*, 1977 ; BURNS *et al.*, 1989 ; LANGDON *et al.*, 1994).

Le deuxième mode est situé entre n-C<sub>23</sub> et n-C<sub>31</sub> avec une prédominance des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone. L'indice d'imparité CPI est compris entre 2,10 et 3,71 (Tab.I). Ce mode de distribution est caractéristique des n-alcanes rattachés aux végétaux supérieurs, confirmant l'origine continentale de la matière organique (BLUMER *et al.*, 1971; FARRINGTON *et al.*, 1977 ; TISSOT *et al.*, 1984).

Pour les isoprénoïdes, le pristane (Pr.: 2,6,10,14-tetraméthylpentadécane) et le phytane (Ph. : 2,6,10,14-tetraméthylhexadécane) représentent les composés les plus importants qui peuvent être détectés aussi bien dans les organismes marins, les sédiments et l'eau. Le rapport (Pr./Ph.) peut être utilisé comme indicateur du potentiel redox des sédiments (DIDYCK *et al.*, 1978 ; PENA-MENDEZ *et al.*, 2001, READMAN *et al.*, 2002) mais aussi comme indicateur de la présence d'une contamination pétrolière (MEDEIROS et BICEGO, 2004).

Pour l'ensemble des échantillons, nous notons une nette importance du Phytane par rapport au Pristane (Tab.1) confirmant ainsi l'état anoxique caractérisant les sédiments dans ce milieu aquatique.

Dans les échantillons contaminés par du pétrole, les concentrations du Pr. et du Ph. sont presque égales (GEARING *et al.*, 1976, KEIZER *et al.*, 1978, PENA-MENDEZ *et al.*, 2001). Ce résultat est surtout visible pour les échantillons de la zone Ouest. Pour le reste des échantillons, le rapport (Pr/Ph) est inférieur à l'unité, indiquant la présence de conditions réductrices dans l'environnement du dépôt (WAPLES, 1980, VOLKMAN et Maxwell, 1986, GOGOU *et al.*, 2000).

Le taux de biodégradation des n-alcanes est plus important que celui du Pristane et du Phytane (CHAIENAU *et al.*, 1995). Ainsi, les faibles rapports n-C<sub>17</sub>/Pr. et n-C<sub>18</sub>/Ph. suggèrent la présence d'hydrocarbures biodégradés, alors que des rapports plus importants indiquent la présence d'hydrocarbures non biodégradés. Dans notre cas, les rapports calculés

sont compris respectivement entre 1,02 et 3,54 et entre 1,00 et 3,52. Ces valeurs inférieures à 3 indiquent dans la plupart des cas l'existence au moins d'une contamination pétrogénique partielle dans le secteur d'étude (ROGERS *et al.*, 1999; ZHU *et al.*, 2005).

## DISCUSSION ET CONCLUSION

L'étude de la matière organique des sédiments de surface du lac Sud de Tunis montre que ce système aquatique restreint évoluant dans un environnement urbain, enregistre dans son stock sédimentaire de surface des caractéristiques spécifiques qui reflètent l'ensemble des contraintes auxquelles il est soumis. Ce système aquatique enregistre dans son contenu organique sédimentaire d'une part, la diversité des apports anthropiques qui déséquilibrent sa balance d'oxygène et altèrent son potentiel épurateur des charges contaminantes organiques et minérales et d'autre part, les effets de conditions exceptionnellement anoxiques qui se traduisent par un important taux de préservation de la matière organique en général et des composés hydrocarbonés en particulier.

L'examen détaillé des caractéristiques quantitatives et qualitatives de la matière organique sédimentaire et de sa répartition à travers ce système permet de dégager trois différentes zones qui correspondent en fait à différents stades d'évolution de l'intensité anoxique dans ce système aquatique :

1°) De ce point de vue, le stade le plus évolué est représenté par la zone ouest qui se distingue par un état anoxique hautement avancé et irréversible, matérialisé par un taux de préservation exceptionnel de matière organique et par un enrichissement exceptionnel en composés hydrocarbonés d'origine biogénique mais aussi et surtout d'origine anthropique. Ces conditions ont été atteintes à la faveur de certains facteurs spécifiques affectant cette zone à savoir, la proximité d'une zone portuaire, un apport d'une charge organique importante et un approfondissement relatif du milieu couplé à un régime hydrodynamique pratiquement nul.

2°) La zone à l'Est des salines occupe un stade d'évolution intermédiaire avec l'installation d'un état anoxique moins accentué que dans la zone ouest et avec un taux de préservation organique moins important mais restant néanmoins très significatif. Ici, les apports allochtones urbains se font moins sentir et donc leur action amplificatrice de l'anoxie se trouvera, de ce fait, plus limitée comparée à la zone ouest.

3°) Enfin la zone centrale et nord-orientale où les conditions sont plus clémentes et où l'état anoxique est en voie d'installation mais n'a en tous cas pas atteint un stade irréversible, du fait de son éloignement des sources d'apport. Ici les apports urbains quasi-nuls, ne vont susciter qu'un impact limité sur la qualité de l'environnement aquatique, d'où un état anoxique moins sévère et une charge contaminante allochtone plus limitée que dans les autres parties du bassin.

Au total, il apparaît donc que les environnements aquatiques restreints, soumis à l'influence urbaine, développent une situation particulière marquée par une évolution plus rapide vers un état insalubre irréversible. Ce sont en fait les sédiments de surface, moins que l'eau et les sédiments de fond, qui enregistrent le plus les effets de cet impact, par leur rôle concentrateur des charges contaminantes minérales et organiques. Ces derniers en assurant une fonction d'écran au niveau de l'interface eau/sédiment, en plus de leur fonction asphyxiante de la vie benthique, augmenteront le déficit en oxygène dans la tranche supérieure du sédiment en même temps qu'il susciteront une demande excessive en cet élément vital dans les eaux interstitielles et donc entraîneront l'installation de conditions anoxiques irréversibles.

A cela s'ajoute le caractère particulier de la matière organique issue des effluents urbains, qui

se distingue en effet par sa réactivité très limitée vis à vis des processus de biodégradation du fait de sa richesse, généralement, en complexes organo-minéraux.

Par contre dès que l'influence urbaine se fait moins sentir par des apports plus limités en charges polluantes, la situation dans le bassin reste moins dramatique du fait du maintien des principales fonctions bio-géochimiques à l'interface eau/sédiment (diffusion des agents oxydants, bioturbation, vie benthique) qui retardent l'installation des conditions anoxiques irréversibles dans le sédiment.

En définitive, l'ensemble de ces résultats et conclusions montre que, d'une manière générale, les bassins aquatiques restreints évoluant en milieu urbain, ne doivent en aucun cas être utilisés comme zones de rejet des effluents urbains, si on veut les maintenir à un état environnemental préservé. Des mesures d'application strictes de cette prérogative doivent être observées, auxquelles s'ajoute la mise en place et l'exécution en continu, d'un programme de suivi de l'état de l'environnement du bassin.

## BIBLIOGRAPHIE

- AKSU A.E., ABRAJANO T., MUDIE P.J., & YASAR D. 1999. Organic geochemical and palynological evidence for terrigenous origin of the organic matter in Aegean Sea sapropel S1. *Marine Geology*, 153: 303-318.
- BELIN S. 1992. Distribution microscopique de la matière organique disséminée dans les roches mères : technique d'étude, interprétation des conditions de dépôt et de diagenèse. Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay, 371 pp.
- BLUMER M, GUILLARD R.R.L. & CHASE T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 8 : 183-189.
- BOUSSUGE C., GOUTX M., SALIOT A. & TISSIER M.J. 1979. Acides gras et hydrocarbures aux interfaces eau de mer-sédiment et eau interstitielle -sédiment en Atlantique Tropical Est. Géochimie organique des sédiments marins profonds. ORGON III : Mauritanie, Sénégal, îles du Cap-Vert. Ed. C.N.R.S., Paris. pp. 303-308.
- BURNS K.A. & KNAP A.H. 1989. The Bahia las Minas oil spill. Hydrocarbon uptake by reef building corals. *Mar. Pollut. Bull.* 20: 391-398.
- CAMERON N.R., BROOKS J.M., BERNARD B.B., ZUMBERGE J.E. & BROWN S. 2000. Surface Geochemical Exploration continues to progress global deepwater frontiers. IBC "Worldwide Deepwater Technologies" forum, London, 11-12 April 2000.
- CHANEAU C.H., MOREL J.L. & OUDOT J. 1995. Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1615-1621.
- COLOMBO J.C., PELLETIER E., BROCHU C. & KHALIL M. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 23: 888-894.
- DENANT V. & SALIOT A. 1990. Organic biogeochemistry of suspended matter in the Changjiang estuary and adjacent coastal waters of the east China sea : study of fatty acid composition. In Biogeochemical study of the changjiang estuary. Proceedings of the international symposium on biogeochemical study of the Changjiang estuary and adjacent coastal waters of the east China sea : study of fatty acid composition, March 21-25, 1988. Ed. China Ocean Press. pp. 540-556.
- DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSELL S.C. & EGLINTON G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272 : 216-222.
- ESPITALIE J., DEROO G. & MARQUIS F. 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Institut français du pétrole. Rapport Ref. 34190. 69 pages + annexes.
- FARRINGTON J.W. & TRIPP B.W. 1977. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 1627-1641.
- FRYSINGER G.S., GAINES R.B., XU L. & REDDY C.M. 2003. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1653-1662.
- GEARING P., GEARING J.N., LYTLE T.F. & LYTLE J.S. 1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 40: 1005-1017.

- GOGOU A., BOULOUBASSI I. & STEPHANOU E.G. 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68: 265-282.
- GOMEZ-BELINCHON J.I., LLOP R., GRIMALT J.O. & ALBAIGES J. 1988. The decoupling of hydrocarbons and fatty acids in the dissolved and particulate water phases of a deltaic environment. *Marine chemistry*, 25: 325-348.
- GOUGH M.A. & ROWLAND S.J. 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 344: 648-650.
- GRIMALT J.O., TORRAS E. & ALBAIGES J. 1988. Bacterial reworking of sedimentary lipids during sample storage. *Advances in organic geochemistry. Org. Geochem.* 13, 4-6: 741-746
- HAUSCHILDT M., RINNA J. & RULLKÖTTER J. 1999. Molecular indicators of the supply of marine and terrigenous organic matter to a pleistocene organic-matter-rich layer in the Alboran basin (Western Mediterranean sea), Zahn, R., Comas, M.C., and Klaus, A. (Eds.), 1999 Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 161.
- HOSTETTLER F.D., PEREIRA W.E., KVENVOLDEN K.A., VAN GEEN A., LUOMA S.N., FULLER C.C. & ANIMA R. 1999. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, 64: 115-127.
- IKEHARA M., KIMITAKA K., NAHOHIKO O. & ASAHIKO T. 1999. Organic geochemistry of greenish clay and organic rich sediments since the early Miocene from Hole 985A, Norway basin. Raymo, M.E., Jansen, E., Blum, P., and Herbert, T.D. (Eds.). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 162.
- JAFFE R., MEAD R., HERNANDEZ M. E., PERALBA M. C. & DI GUIDA O.A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries : a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry*, 32: 507-526.
- JOUIROU 1982. Faciès sédimentaire et processus dynamiques dans la formation d'un milieu lagunaire, évolution halogène et actuelle du lac de Tunis et ses abords. Thèse, Univ. Bordeaux I. 218 pages.
- KAPPLER, A., JI R., SCHINK B. & BRUNE A. 2001. Dynamics in composition and size-class distribution of humic substances in profundal sediments of Lake Constance. *Organic Geochemistry*, 32: 3-10
- KEIZER, P.D., DALE J. & GORDON Jr. D.C. 1978. Hydrocarbons in surficial sediments from the Stocian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 165-172.
- LAJAT M., DENANT V. & SALIOT A. 1990. Selected organic matter source indicators in the Changjiang estuary and adjacent east China sea : stérol and fatty acid distributions in surface sediments. In Biogeochemical study of the changjiang estuary. Proceedings of the international symposium on biogeochemical study of the Changjiang estuary and adjacent coastal waters of the east China sea : study of fatty acid composition, March 21-25, 1988. Ed. China Ocean Press. pp. 688-704.
- LANGDON G.S. & ABRAJANO Jr.T. 1994. Geochemical correlation study of degraded oils and rocky brook source rocks, Deer lake basin. Centre for Earth Resources Research Department of Earth Sciences Memorial University of Newfoundland St. John's, NF A1B 3X5 May 1994.
- MALDONADO C., BAYONA J.M. & BODINEAU L. 1999. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern Black sea water. *Environ. Sci. Technol.* 33: 2693-2702.
- MEDEIROS P.M. & BICEGO M.C. 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP--Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 11-12 : 892-899.
- MEYERS, P. & ISHIWATARI, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* 20: 867-900.
- PENA-MENDEZ E.Ma., ASTORGA-ESPANA Ma.S. & GARCIA-MONTELONGO F.J. 2001. Chemical fingerprinting applied to the evaluation of marine oil pollution in the coasts of Canary Islands (Spain). *Environmental Pollution*: 111, 177-187.
- READMAN J.W., FILLMANN G., TOLOSA I., BARTOCCI J., VILLENEUVE J.P., CATINNI C. & MEE L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44 : 48-62.
- ROGERS KARYNE M., COLLEN John D., JOHNSTON Jim H. & ELGAR Nils E. 1999. A geochemical appraisal of oil seeps from the East Coast Basin, New Zealand. *Organic Geochemistry*, 30 : 593-605

- SALIOT A. & TISSIER M.J. 1977. Interface eau-sédiment : acides gras et hydrocarbures dissous et particulaires dans l'eau de mer. Géochimie organique des sédiments marins profonds. ORGON I Mer de Norvège (Août, 1974). Ed. C.N.R.S., Paris. pp : 197-208.
- SALIOT A. & BOUSSUGE C. 1983. L'eau interstitielle : un milieu d'échange privilégié pour l'observation des processus biogéochimiques à l'interface océan-sédiment. Géochimie organique des sédiments marins profonds. D'ORGON A MISEDOR (Rapport de synthèse). Ed. C.N.R.S., Paris. pp : 377-396.
- SIMONEIT B.R.T. 1978. The organic chemistry of marine sediments. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), Chemical Oceanography, 2nd, vol. 7. Academic Press, London, pp. 233-311.
- SNEDAKER S.C., GLYNN P.W., RUMBOLD D.G. & CORCORAN E.F. 1995. Distribution of n-alkanes in marine samples from southeast Florida. *Marine Pollution Bulletin*, 30, 1 : 83-89.
- SUMMONS R.E., POWELL T.G. & BOREHAM C.J. 1988. Petroleum geology and geochemistry of the middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia : III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geoch. Cosmo. Acta*, 52 : 1747-1763.
- TISSOT B. P. & WELTE D. H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2ème édition : Berlin, Springer-Verlag, 538 p.
- VOLKMAN J.K., HOLDWORTH, D.G., NEILL, G.P. & BAVOR Jr., H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment* 112: 203-219.
- WAPLES, D. W. 1980. Time and temperature in petroleum generation-Application of Lopatin's technique to petroleum exploration. *American Association of Petroleum Geologists*, 64: 916-926.
- ZANARDI E., BICEGO M.C., DE MIRANDA L.B. & WEBER R.R. 1999. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 4 : 261-267.
- ZHU Y., LIU H., CHENG H., XI Z., LIU X., & XU X. 2005. The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing. *Organic Geochemistry*, 36: 475-483.

