

COMITÉ DE CHIMIE DE LA MER

Président : Prof. MALDURA (Italie)

ÉTUDE COMPARÉE DE QUELQUES FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX PORTUAIRES ET DES EAUX DU GOLFE DE MARSEILLE

par H.J. MINAS

Le port de Marseille est constitué par un ensemble de bassins s'alignant en direction sensiblement NS. Les eaux portuaires sont séparées de celles du golfe par une digue artificielle, construite parallèlement au rivage, la Grande Digue du large. Les masses d'eaux portuaires ne sont remplacées que lentement par des eaux du golfe. Constituant ainsi un « milieu fermé », elles possèdent des caractéristiques physico-chimiques propres, car d'importantes modifications sont provoquées par divers agents de pollution : tels les hydrocarbures et l'ensemble des substances, tant organiques que minérales, apportées par des eaux d'égoût de la ville et des déchets provenant des activités portuaires mêmes.

Sans étudier ni qualitativement, ni quantitativement ces agents de pollution, nous nous contentons ici d'exposer sommairement les résultats d'une étude des modifications subies dans le milieu portuaire par un certain nombre de facteurs physico-chimiques classiques. Ces facteurs sont : la température, la salinité, l'oxygène dissous, le pH et les constituants du système gaz carbonique. La période d'étude de l'évolution des facteurs s'étend du mois d'octobre 1959 au mois de mai 1960.

Les eaux analysées proviennent de trois profondeurs à trois stations de prélèvements : deux stations portuaires (stations II et III) et une station dans le golfe (station I).

I. — *Méthodes de travail.*

Les mesures de température sont opérées in situ à l'aide d'un électrothermomètre Metrix.

La salinité est déterminée par la méthode de précipitation des halogénures au moyen d'une solution de nitrate d'argent, méthode préconisée par HARVEY (1955). La chlorosité, c'est-à-dire la chlorinité volumétrique, est obtenue de la même façon par comparaison avec l'eau normale de Copenhague.

Le pH est mesuré au laboratoire à l'aide du couple d'électrodes verre-calomel du pH-mètre BECKMAN, modèle GS.

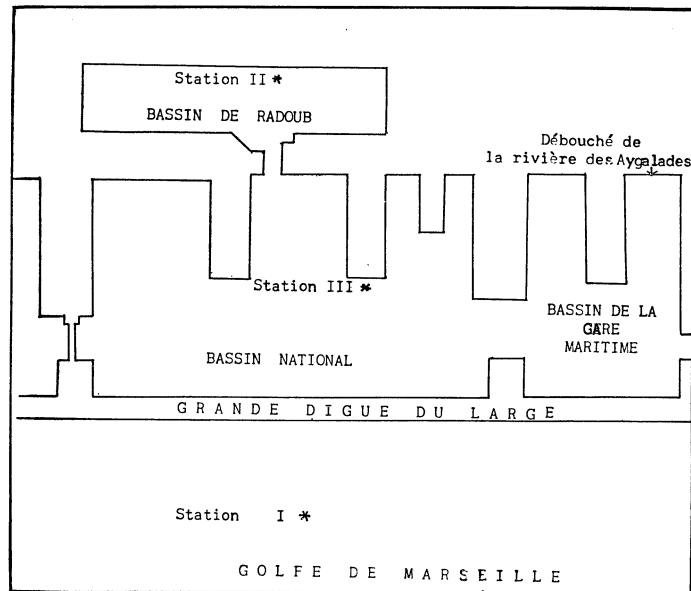
L'oxygène dissous est déterminé selon la méthode de WINKLER, le mode opératoire étant celui de JACOBSEN, ROBINSON et THOMPSEN (1950).

L'alcalinité est déterminée par deux méthodes : la méthode électrométrique d'ANDERSON et ROBINSON (1946) et la méthode par titrage de WATTENBERG (1930).

Le gaz carbonique total, ou ΣCO_2 , est déterminé de façon directe par méthode manométrique au moyen de l'appareil de VAN SLYKE.

Remarque : l'existence probable dans l'eau portuaire d'électrolytes faibles autres que les acides carbonique et borique toujours présents, exige une détermination directe du ΣCO_2 .

Les valeurs de ce ΣCO_2 et du ΣCO_2 calculé à partir de l'alcalinité sont publiées dans le « Bulletin du Recueil des Travaux de la station marine d'Endoume », MINAS (1961).



Emplacement des stations de prélèvements (échelle 0,0001).

II. — Résultats et interprétation.

1^o) *Température des eaux.* Les températures moyennes des eaux des trois stations sont résumées dans le tableau I.

Pour l'eau du golfe, la période hivernale est caractérisée par une stabilité des températures autour d'une valeur de 13°C. Le refroidissement affecte de façon plus marquée la masse d'eau isolée du bassin de radoub, avec un minimum de 11°C relevé à deux reprises.

Prof. (en m)	Station I (en °C)	Prof. (en m)	Station II (en °C)	Station III (en °C)
1	14,4	1	13,9	14,4
3	14,2	3	13,9	14,5
9	13,9	6	14,0	14,6

TABEAU I

Prof. (en m)	Station II	Station III
1	34,96 ‰	34,88 ‰
3	36,02 ‰	35,97 ‰
6	36,69 ‰	36,83 ‰

TABEAU II

2^o) *Salinité des eaux.* La salinité moyenne de l'eau du golfe à la station I est 37,54 ‰. Les variations, en fonction d'une profondeur aussi faible que 9 m, ou même 3 m, ne dépassent généralement pas 0,1 g pour mille. Les variations dans le temps sont plus notables. La salinité maximale relevée est 37,75 ‰ et la minimale, d'ailleurs tout à fait exceptionnelle et résultant d'une forte dilution locale, est 33,89 ‰. A cette station, très proche du littoral, la dilution se manifeste par des eaux douces d'origines pluviale et terrigène.

La salinité des eaux portuaires est toujours inférieure à celle des eaux du golfe. La moyenne de toutes les salinités portuaires relevées est 35,90 ‰, ce qui constitue un abaissement de 4,37 ‰ par rapport à la salinité des eaux du golfe. Les moyennes correspondant aux différentes profondeurs sont données dans le tableau II.

L'écart plus marqué entre les salinités des eaux de surface et du fond de la station III s'explique par la position plus rapprochée de cette station du débouché de la rivière des Aygaldes (bassin de la gare maritime). Les eaux superficielles y sont plus diluées et les eaux de fond sont temporairement remplacées par des eaux du golfe à forte salinité. La position isolée du bassin de radoub est mise en évidence par l'étude de la distribution de la salinité; elle l'est de façon plus nette par l'examen de la distribution de la teneur en oxygène dissous.

3°) *Teneur en oxygène dissous.* La teneur moyenne en oxygène dissous de l'eau du golfe est 5,64 cc/l, soit 8,06 mg/l; elle correspond à un pourcentage de saturation de 96,3 ‰. Les eaux sont en moyenne légèrement sous-saturées pendant la période considérée.

Les valeurs moyennes dans les eaux portuaires sont celles du tableau III.

Comparée à la quantité d'oxygène dissous des eaux du golfe, celle des eaux portuaires est moins élevée : 4,36 cc/l, soit 77,1 % de celle des eaux du golfe. Le caractère sous-saturé des eaux portuaires est évident et des facteurs abiotiques et biotiques peuvent en être rendus responsables. La plupart du temps, le calme quasi complet des eaux de surface, réduit la vitesse des échanges gazeux entre l'eau et l'atmosphère. De plus, les échanges sont réduits par l'existence d'une pellicule d'hydrocarbures étalée de façon permanente sur de grandes surfaces.

En outre, la prédominance de l'activité respiratoire sur l'activité photosynthétique contribue à la sous-saturation en O₂ dissous des eaux dans ce milieu fermé. La forte turbidité de l'eau réduit considérablement la pénétration de la lumière. D'après GILET (1959), les algues ne se développent que sur une épaisseur très faible près de la surface. Un très grand nombre d'individus de certains peuplements animaux sessiles envahit tout substrat disponible. La dégradation de l'abondant matériel organique oxydable par l'activité bactérienne contribue à la diminution du taux d'oxygène et à l'enrichissement en gaz carbonique.

Les eaux de fond du bassin de radoub, pauvres en oxygène, ne sont renouvelées que très lentement. Les eaux du bassin national sont remplacées plus fréquemment par des eaux du golfe, riches en oxygène.

Prof. (en m)	Station II		Station III	
	O ₁ en cc/l	% de saturation	O ₂ en cc/l	% de saturation
1	4,54	75,9	4,48	75,8
3	4,35	73,2	4,45	75,8
6	3,95	67,3	4,37	75,1

TABLEAU III

Prof. (en m)	Station II	Station III
1	7,89	7,89
3	7,99	8,01
6	7,99	8,02

TABLEAU IV

4°) *Le pH des eaux.* Le pH des eaux de la station I, toujours très stable, accuse des variations de faible amplitude autour d'une valeur moyenne de 8,11. Celui des eaux portuaires, beaucoup plus instable, est en moyenne inférieur à celui de la mer ouverte, soit 7,97.

Le calcul des moyennes donne des résultats résumés au tableau IV.

L'abaissement du pH est dû, en grande partie, à la forte teneur en CO₂ libre des eaux. Il ne faudrait pas le chercher dans un affaiblissement de l'effet tampon; ce dernier est au contraire rendu plus puissant par la forte alcalinité, c'est-à-dire par une teneur plus élevée en carbonates.

La tendance à des pH plus acides est également favorisée par la formation d'acides organiques résultant d'oxydation d'origine bactérienne.

5°) *Alcalinité des eaux.* La valeur moyenne de l'alcalinité des eaux du golfe est 2,60 milliéquivalents g/l. Le facteur alcalinité : chlorosité correspondant est : $A/Cl = 26,60/21,10 = 0,123$, valeur donc supérieure à celle donnée par la relation $A = 0,120 Cl$, valable pour les eaux de vastes régions océaniques (par ex : Atlantique nord d'après WATTENBERG).

Prof. (en m)	Station II		Station III	
	A	A/Cl	A	A/Cl
1	2,76	0,139	2,81	0,142
3	2,71	0,133	2,70	0,132
6	2,67	0,129	2,68	0,128

TABLEAU V

La valeur plutôt élevée de l'alcalinité traduit le caractère essentiellement littoral de ces eaux.

Les eaux portuaires possèdent de fortes alcalinités. La valeur moyenne est 2,70 milli-équivalents g/L, ce qui constitue une élévation de 4,5 % par rapport à la moyenne des eaux du golfe. Le rapport A/Cl est 0,132.

La distribution moyenne de A et de A/Cl dans les eaux portuaires est indiquée au tableau V.

L'alcalinité diminue avec la profondeur et la chlorosité suit cette variation en sens inverse. La dilution provient donc

d'arrivées superficielles d'eaux douces riches en carbonates.

La droite représentant les variations de l'alcalinité A en fonction de la chlorosité Cl a pour équation : $A = -0,128 Cl + 5,325$. Représentative seulement de manière approchée des valeurs moyennes, cette relation permet cependant de formuler de façon plus précise l'inversion complète que subit la relation générale $A = 0,120 Cl$ quand on passe de la mer ouverte dans une zone littorale à proximité de l'embouchure d'eaux de rivières riches en calcaires.

La relation indique par ailleurs que $A = 5,325$ mEq/l, quand $Cl = 0$. Ce serait donc, théoriquement, l'alcalinité de la rivière avant son entrée dans la mer. Une extrapolation de la droite jusqu'à un tel point ne se justifie pas, car la relation n'a été établie que pour de hautes chlorosités et seulement pour une gamme de chlorosités très réduite.

Par ailleurs, la relation a été établie par application de résultats provenant de sondages

Station I	Prof. (en m)	Station II	Station III
2,30	1	2,53	2,57
	3	2,46	2,44
	6	2,38	2,36

TABLEAU VI

verticaux dans une nappe d'eau présentant des gradients de A et de Cl, et ceci pour des stations fixes. La relation n'est plus valable en surface, lorsqu'on se déplace de l'emplacement des stations vers le lieu d'où émane la dilution par des eaux douces calcaires (débouché de la rivière des Aygalades). En effet, à côté de cette principale source de dilution, il en existe d'autres, d'importance secondaire, mais fournissant des eaux pratiquement dépourvues de calcaire (déversement de collecteurs d'eaux de pluie de la ville). Les stations se situent ainsi dans une zone d'interférence de

deux sortes de dilution : dilution par des eaux calcaires et non calcaires. La détermination de l'alcalinité dans ce cas-là fournit des indications précieuses.

6°) *Le gaz carbonique total:* ΣCO_2 . Pour l'eau du golfe, dont le pH est remarquablement constant, le ΣCO_2 , constituant une donnée aussi significative que l'alcalinité, suit les variations de l'alcalinité. Il n'en est plus de même dans les eaux portuaires, où les pH plus faibles sont

conditionnés par l'existence de fortes concentrations en CO_2 libre dissous. L'établissement d'une relation entre ΣCO_2 et Cl se trouve de ce fait moins justifiée. Les valeurs moyennes de ΣCO_2 exprimé en milliMol/l sont exprimées au tableau VI.

7°) *Les constituants du ΣCO_2 et pression partielle du CO_2 : PCO_2 .* Le ΣCO_2 est la somme des trois constituants : CO_3H^- , CO_3^{--} et CO_2 libre dissous. Dans les eaux portuaires, surtout en surface, les concentrations du CO_2 libre, et par conséquent, les pressions

Stations	Prof. (en m)	CO_2 mMol/l $\times 10^{-2}$	CO_3H^- m-ion-g/l $\times 10^{-2}$	CO_3^{--} m-ion-g/l $\times 10^{-2}$	P CO_2 $\times 10^{-4}$ atm.
I	1	1,78	205,6	24,0	4,44
	3	1,77	203,3	24,2	4,43
	9	1,76	201,4	24,4	4,25
II	1	2,70	228,2	19,8	6,41
	3	2,50	221,7	20,0	5,95
	6	2,50	221,0	20,0	5,90
III	1	2,80	232,6	19,4	6,86
	3	2,20	221,2	21,0	5,68
	6	2,20	218,5	21,1	5,50

TABLEAU VII

partielles du CO_2 , sont fortes. Ceci est en accord avec l'abaissement du pH et la sous-saturation en O_2 dissous. Les concentrations moyennes des trois constituants du ΣCO_2 et la PCO_2 sont résumées dans le tableau VII.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON (D.H.) et ROBINSON (R.J.), 1946. — Rapid electrometric determination of the alkalinity of sea water rising a glass electrode. — *Industr. Engin. Chem. (Anal)*, **18**, p. 767-773.
- GILET (R.), 1959. — Water pollution in Marseille and its relation with Flora and Fauna. — *Rec. Trav. Stat. mar. Endoume* (sous presse).
- HARVEY (H.W.), 1955. — The Chemistry and fertility of sea waters. — Cambridge, p. 127.
- JACOBSEN (J.P.), ROBINSON (R.J.) et THOMPSON (T.G.), 1950. — A review of the determination of dissolved oxygen ion sea water by the Winkler method. — *Ass. Océanogr. phys. Publ. sci.*, **11**, p. 5 - 22.
- MINAS (H.J.), 1961. — Étude comparée de quelques facteurs physico-chimiques des eaux portuaires et des eaux du golfe de Marseille. — *Rec. Trav. stat. mar. Endoume Fasc. 34. Bull.* **21**, p. 5 à 58.
- WATTENBERG (H.), 1930. — Ueber die Bestimmung der Alkalinität des Meerwassers. — *Ann. hydrogr. Berlin*, **58**, p. 277-282.

