

A.- DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE ET PROCESSUS D'OXYDO-REDUCTION  
DANS L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT

par

G. BILLEN, J. SMITZ, M. SOMVILLE, R. WOLLAST

1.- Introduction

L'apport de matière organique exogène dans les milieux aquatiques, par l'activité microbiologique qu'elle stimule directement ou indirectement, est un des facteurs les plus importants de modification des conditions physico-chimiques de ces milieux.

La plupart des modèles mis au point pour décrire la pollution des rivières par les rejets de matière organique ne diffèrent pas fondamentalement du modèle initialement proposé par Streeter et Phelps (1925), dont les hypothèses de base peuvent être résumées de la façon suivante :

a) La vitesse de dégradation de la matière organique (activité hétérotrophe) est supposée du premier ordre par rapport à la concentration en matière organique.

b) L'effet de la pollution est décrit seulement en terme de concentration en oxygène dissous, laquelle est déterminée par un bilan entre la consommation d'oxygène par l'activité hétérotrophe (supposée exclusivement aérobie) d'une part, et la réaération par l'atmosphère d'autre part.

Avec certains amendements introduits par d'autres auteurs (des temps de latence ont été introduits pour tenir compte de la cinétique de la prolifération bactérienne, après un rejet de matière organique, la nitrification a été prise en considération dans le bilan d'oxygène, etc.), ce type de modèle a fourni des résultats satisfaisants dans certains cas favorables [Downing (1962)]. Cependant, beaucoup de nos rivières et de nos estuaires sont dans un état si avancé de pollution

que les hypothèses de base de Streeter et Phelps ne peuvent plus leur être appliquées :

a) La charge organique est souvent si importante qu'elle ne constitue plus le facteur limitant de l'activité hétérotrophe. L'hypothèse d'une cinétique du premier ordre pour la dégradation de la matière organique est donc dans ces cas irréaliste.

b) L'oxygène est fréquemment entièrement épuisé et un rôle important est joué dans l'activité hétérotrophe par les respirations anaérobies (utilisation d'autres oxydants que l'oxygène pour l'oxydation de la matière organique). Dès lors, un bilan complet d'oxydo-réduction est nécessaire, plutôt qu'un simple bilan d'oxygène pour décrire l'effet de la pollution et la cinétique de l'autoépuration.

A certains égards, les processus bactériens qui se déroulent dans les rivières ou les estuaires hautement pollués ressemblent plus à ceux qui se déroulent dans les bassins stratifiés [Richards (1965)] ou dans les sédiments [Thorstenson (1970)] qu'à ceux décrits par le modèle classique de Streeter et Phelps.

L'Escaut, par l'importance de la charge organique qu'il reçoit par son cours amont, par le Rupel et par la ville d'Anvers, et par les temps de séjour très longs des masses d'eau dans sa zone estuarienne, est certainement très éloigné de la rivière idéale décrite par Streeter et Phelps. L'oxygène fait défaut presque en permanence dans la zone amont de l'estuaire, et des potentiels rédox très bas (jusqu'à - 100 mV) peuvent y être atteints.

Nous présenterons tout d'abord quelques observations réalisées dans l'estuaire de l'Escaut concernant les processus microbiologiques et les changements d'oxydo-réduction qu'ils engendrent. Nous discuterons ces observations en terme de thermodynamique et de cinétique des processus impliqués. De cette discussion sortiront les principes d'un modèle permettant de simuler de façon simple l'ensemble des processus d'oxydo-réduction dans l'estuaire : nous en présenterons les résultats et en discuterons les limitations.

## 2.- Observations dans l'estuaire de l'Escaut

### 2.1.- Activité hétérotrophe

#### 2.1.1.- Méthode de mesure de l'activité hétérotrophe

L'activité bactérienne hétérotrophe dans les eaux naturelles est généralement estimée par mesure de la vitesse initiale de consommation de l'oxygène dans un échantillon non dilué. Cette méthode n'est forcément pas applicable dans les milieux anaérobies.

Romanenko (1964) a été le premier à mesurer l'activité hétérotrophe tant en aérobiose qu'en anaérobiose, par incorporation de bicarbonate-<sup>14</sup>C à l'obscurité. La méthode repose sur le fait qu'une partie du carbone métabolisé par les bactéries hétérotrophes provient de la fixation anaplérotique de CO<sub>2</sub>. Cette fraction était supposée être de 4 % par Romanenko; Sorokin (1965) a montré sur cultures pures de bactéries hétérotrophes que ce rapport peut varier entre 1,5 et 8 % selon l'espèce et le substrat organique utilisé; des valeurs jusqu'à 30 % sont mêmes mentionnées pour certaines bactéries sulfato-réductrices. Overbeck (1974) a montré d'autre part que ce rapport est aussi fonction de l'état de croissance des bactéries en culture. En dépit de cette variabilité, nous avons décidé d'utiliser l'incorporation de bicarbonate marqué à l'obscurité comme une mesure semi-quantitative de l'activité bactérienne hétérotrophe.

Les incubations ont été réalisées soit en tubes ouverts, soit en bouteille Winkler étanches à l'air. Les deux méthodes fournissent des résultats très semblables, sauf dans le cas d'eaux très réductrices (Eh < 100 mV), où l'incorporation mesurée en tube ouvert est environ 2 à 3 fois plus importante qu'en bouteille fermée. Cette différence est probablement due à une stimulation artificielle des métabolismes aérobies par réaération de l'eau dans les tubes ouverts. Dans ces cas, seule la mesure réalisée en bouteille fermée a été considérée.

Il a été montré, par l'usage d'inhibiteurs spécifiques de la nitrification, que l'incorporation de bicarbonate par les bactéries nitrifiantes autotrophes constituait moins de 15 % de l'incorporation biologique totale dans l'eau de l'Escaut. Ceci est probablement aussi

le cas pour les autres métabolismes autotrophes se déroulant dans l'estuaire, de telle sorte que l'incorporation de bicarbonate peut être considérée en bonne approximation comme due essentiellement à l'activité hétérotrophe.

Dans un petit nombre de cas, l'activité hétérotrophe globale a également été estimée en suivant pendant 4 jours l'augmentation de la concentration en bicarbonate dans des échantillons d'eau incubés en bouteille Winkler à température *in situ* et à l'obscurité. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Comparaison de deux méthodes pour évaluer l'activité hétérotrophe totale  
Estuaire de l'Escaut, mai 1974

Station	Activité hétérotrophe totale mesurée par la production de $\text{HCO}_3^-$	Incorporation anaplérotique de $\text{HCO}_3^-$	Fraction du métabolisme carboné total provenant du $\text{HCO}_3^-$
km 80	1,8 $\mu\text{moles/l.h}$	0,17 $\mu\text{moles/l.h}$	9,4 %
km 100	3,6 $\mu\text{moles/l.h}$	0,24 $\mu\text{moles/l.h}$	6,6 %

### 2.1.2.- Résultats

Une série de profils longitudinaux de l'activité hétérotrophe dans l'estuaire de l'Escaut, mesurés à diverses saisons sont représentés dans la figure 1. De façon générale, des activités très importantes se présentent en amont, puis chutent brutalement entre le km 60 et le km 70, c'est-à-dire lorsque la salinité atteint des valeurs de 2 à 4  $\text{gCl}^-/\text{l}$ . Ceci permet de distinguer dans l'estuaire de l'Escaut deux zones bien délimitées : l'une en amont, avec de hautes activités hétérotrophiques, l'autre en aval, avec des activités hétérotrophiques beaucoup plus faibles.

Dans les deux zones, la valeur absolue de l'incorporation de bicarbonate présente d'importantes variations saisonnières. Pour chaque croisière, la valeur moyenne de l'incorporation de bicarbonate dans la zone amont a été portée en graphique en fonction de la température moyenne dans la figure 2. La dépendance observée peut être décrite approximativement

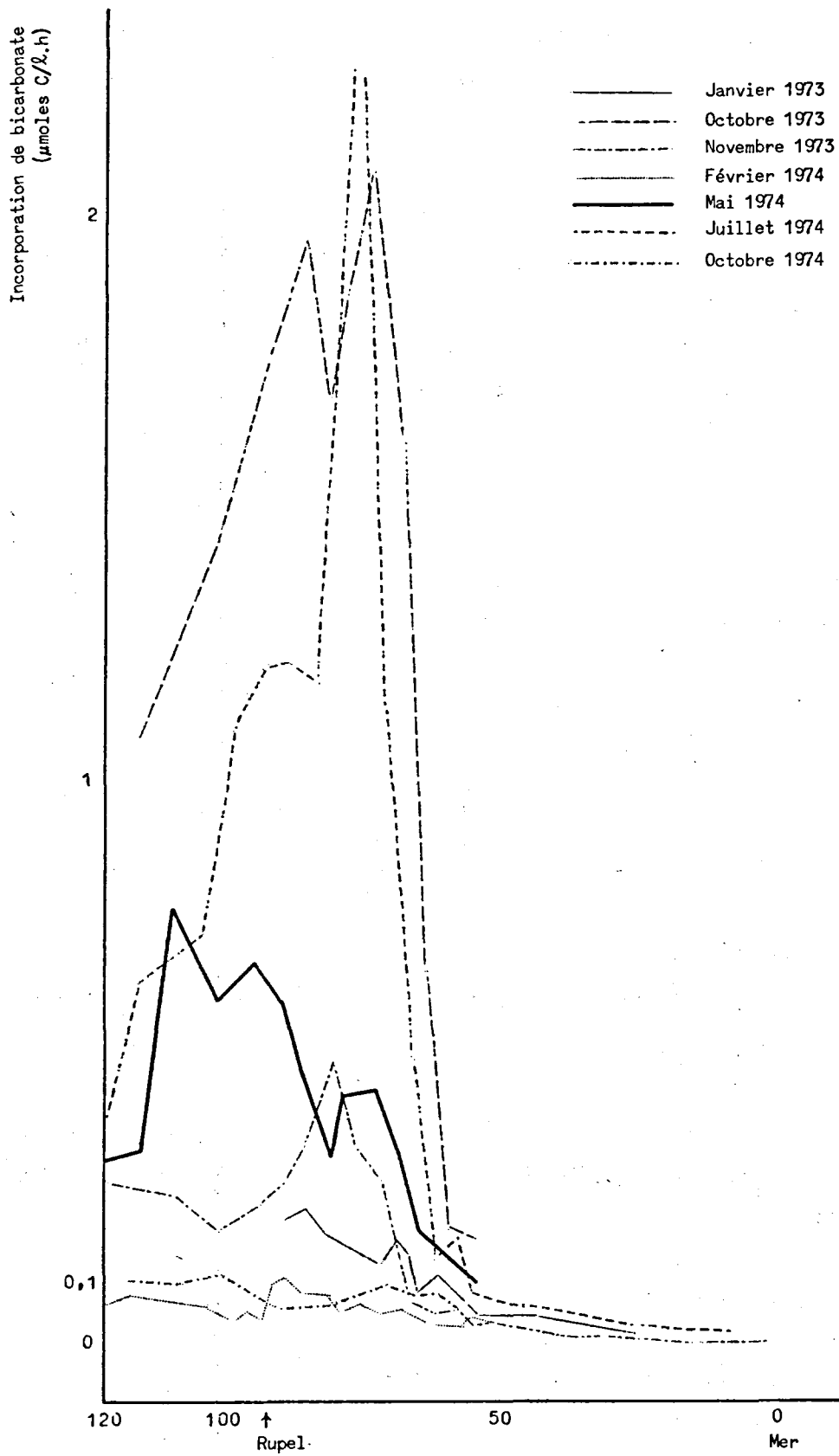


fig. 1.

Profils longitudinaux de l'incorporation de bicarbonate à l'obscurité

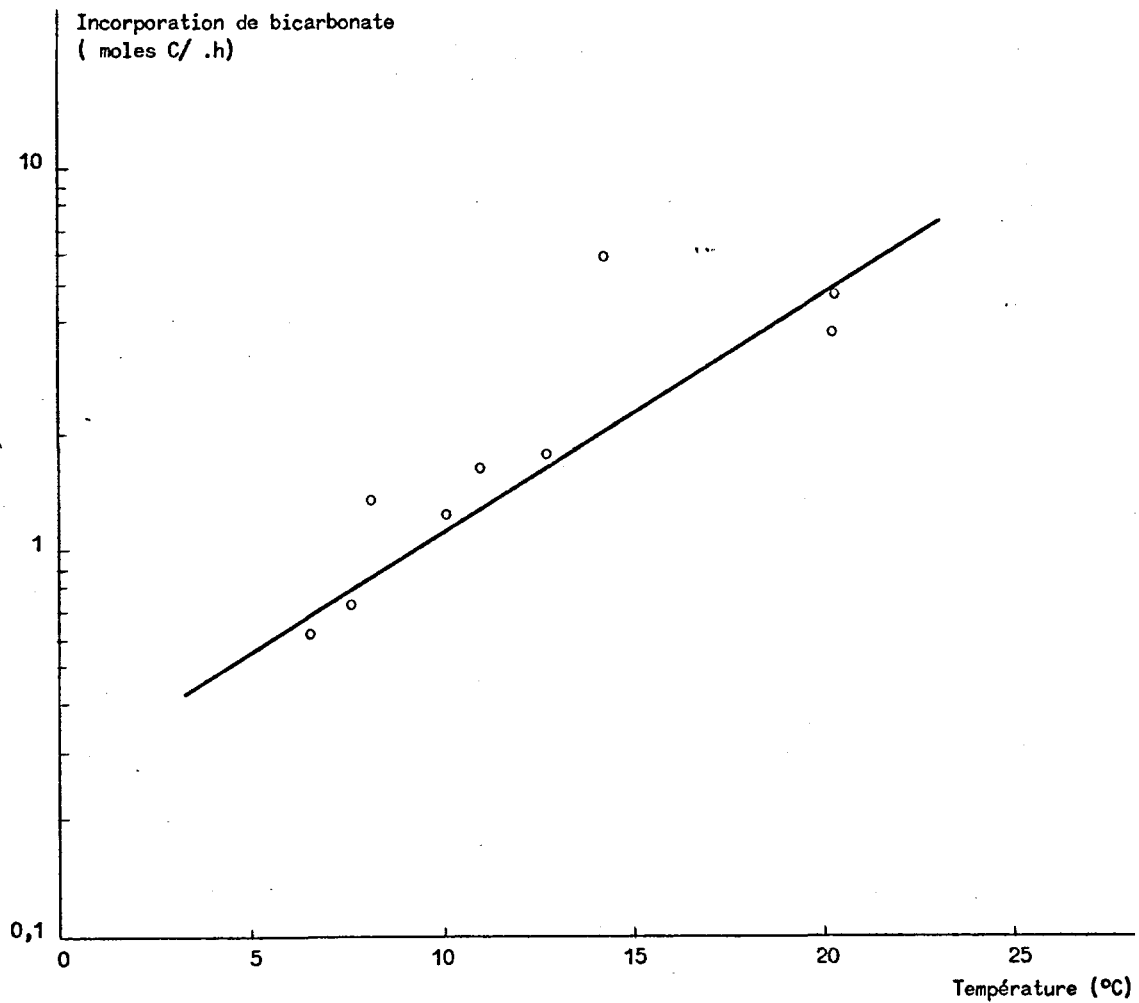


fig. 2.

Relation entre l'activité moyenne d'incorporation de bicarbonate à l'obscurité dans la zone Rupel-Anvers et la température de l'eau.

par la relation :

$$\frac{I(t)}{I(t')} = 10^{\frac{t-t'}{16}}$$

Cette dépendance reflète à la fois l'effet direct de la température sur le métabolisme individuel des bactéries (effet physiologique), les modifications quantitatives et qualitatives des populations bactériennes de

saison à saison (effet sociologique) et les variations consécutives éventuelles de la fraction du métabolisme carboné provenant de l'incorporation de bicarbonate.

## 2.2.- Distribution longitudinale des propriétés oxydo-réductrices

### 2.2.1.- Mesure du potentiel rédox à l'électrode de platine

Le potentiel développé à la surface d'une électrode de platine plongée dans une eau naturelle donne une idée de la disponibilité globale

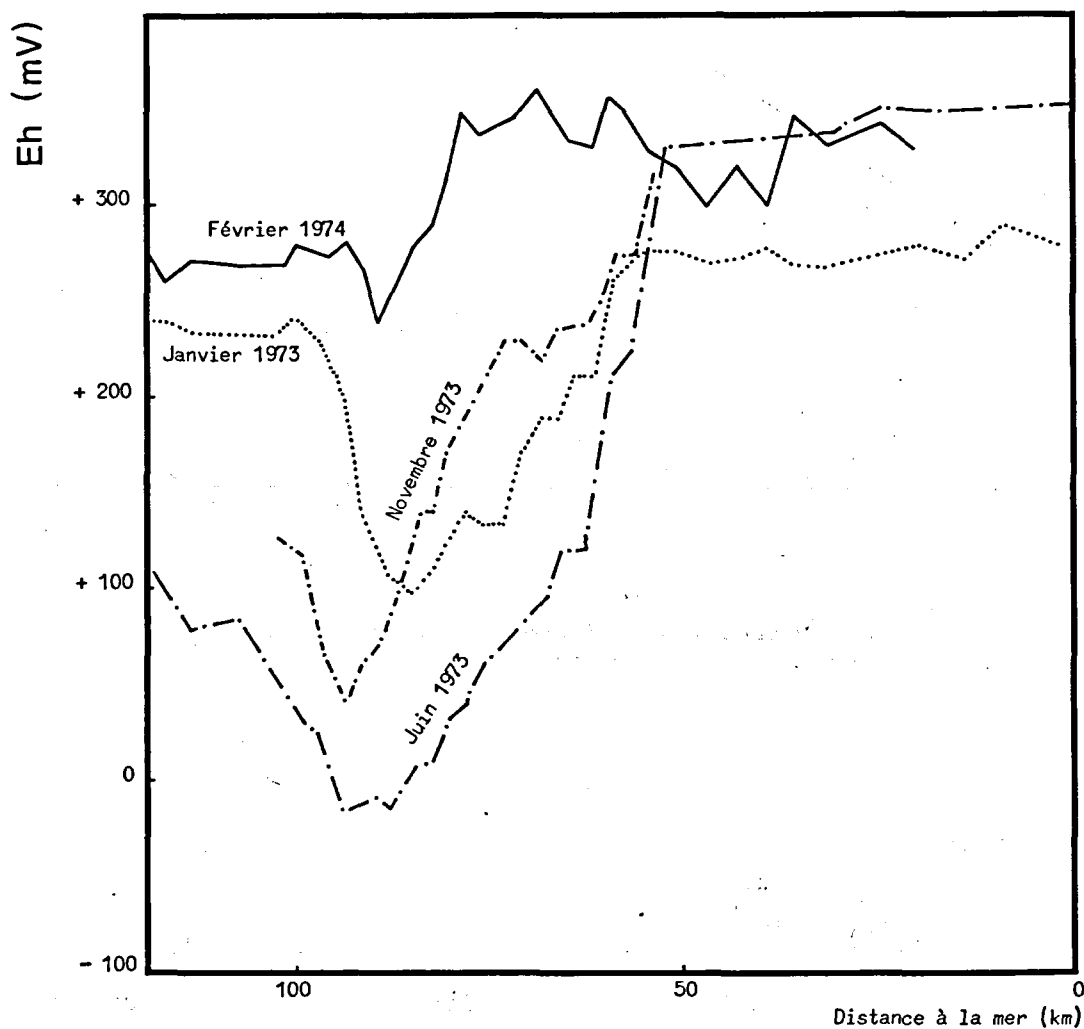


fig. 3.

Profils longitudinaux du potentiel rédox mesuré à l'électrode de platine dans l'estuaire de l'Escaut.

en oxydant de ce milieu. Toutefois, il ne constitue pas en général la valeur thermodynamique du potentiel rédox, pour des raisons liées essentiellement à la cinétique des échanges électroniques à la surface de l'électrode [voir par exemple Stumm (1966), Breck (1972), ...]. C'est pourquoi les résultats de cette mesure ne peuvent être interprétés de

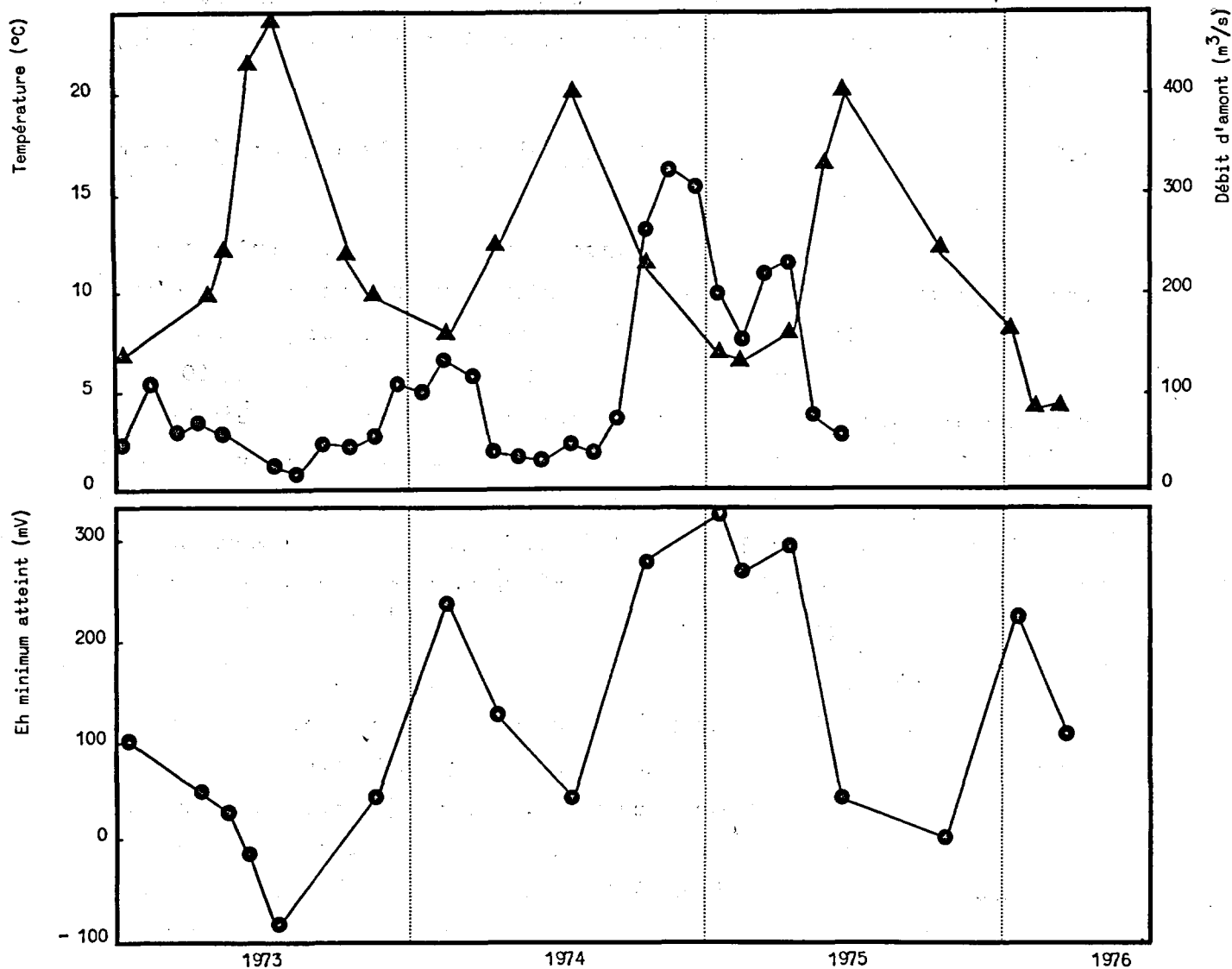


fig. 4.

Variations saisonnières de la température (moyenne Rupel-Doel), du débit d'amont à Schelle (moyennes mensuelles fournies par les Antwerpse Zeediensten) et du potentiel minimum atteint entre le Rupel et Doel.



façon quantitative. Ils fournissent cependant un bon index semi-quantitatif des propriétés rédox de l'eau, utile aux fins de comparaisons.

Quelques profils typiques du potentiel rédox en fonction de la distance à la mer sont représentés dans la figure 3. Le Eh diminue dans la zone Dendermonde-Anvers, puis remonte progressivement jusqu'à des valeurs de 300-400 mV, caractéristiques des eaux aérées. La valeur minimale atteinte dans la partie amont de l'estuaire est d'autant plus basse que le débit d'amont est faible et que la température est élevée, comme le montre la figure 4.

#### 2.2.2.- Comportement individuel des principales espèces oxydo-réductrices

##### 2.2.2.1.- Oxygène

La concentration en oxygène dissous est généralement très faible dans la partie amont de l'estuaire; ce n'est que lorsque le débit d'amont est important et la température faible, que l'oxygène est présent à des concentrations supérieures à 50  $\mu\text{moles}/\ell$ . Vers les km 50 à 60 commence la remontée progressive de l'oxygène. Celle-ci est rejetée d'autant plus en aval par rapport au profil de salinité que le potentiel rédox atteint en amont est bas (fig. 5). Dans la zone aval de l'estuaire, la saturation est généralement atteinte. Parfois même, une sursaturation s'installe à cause de l'intense activité photosynthétique dans cette région, particulièrement au printemps et en été.

##### 2.2.2.2.- Manganèse

La concentration en manganèse dissous présente un comportement relativement simple : une concentration à peu près constante d'environ 4 à 9  $\mu\text{moles}/\ell$  est maintenue en amont. Une chute abrupte se produit entre le km 55 et 40. La concentration reste alors à des valeurs inférieures à 1  $\mu\text{mole}/\ell$  jusqu'à la mer. Dans quelques cas, la concentration en manganèse de la matière en suspension a été déterminée : elle varie entre 400 et 700 ppm dans la partie amont de l'estuaire, et entre 1400 et 2400 ppm dans la partie aval. Comme le montre la figure 6, la disparition du manganèse de la phase soluble est simultanée à l'augmentation de concentration dans la phase solide et l'explique

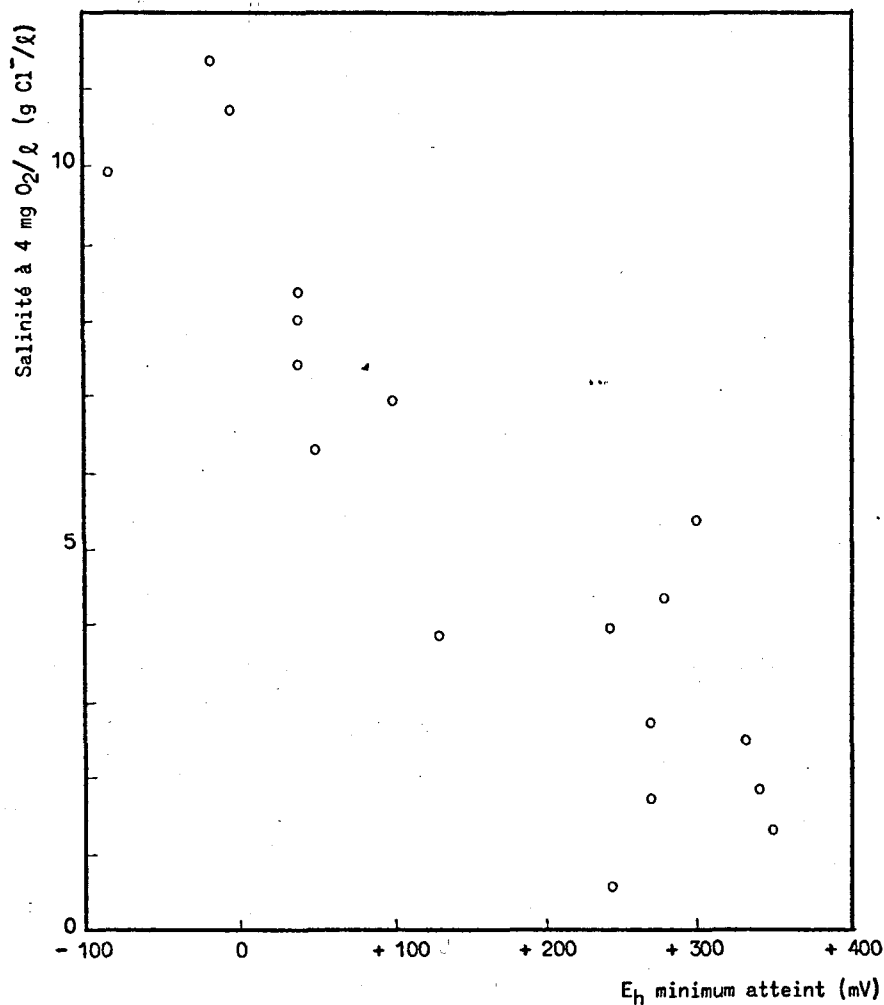


fig. 5.

Position de la zone de réoxygénation par rapport au profil de salinité de l'estuaire de l'Escaut. Le niveau 4 mg O<sub>2</sub>/l est atteint à des salinités d'autant plus élevées que le potentiel redox minimum atteint entre le Rupel et Doel est plus bas.

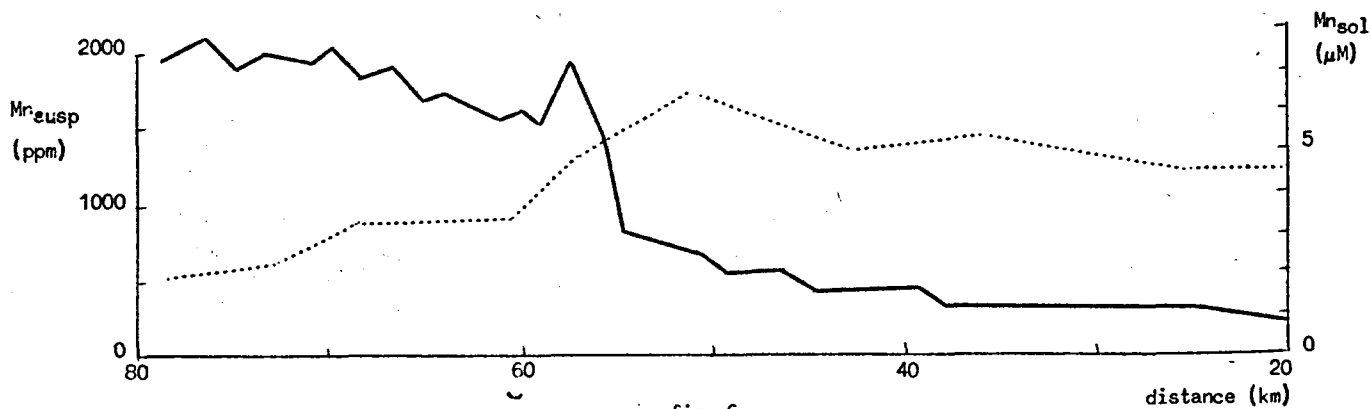


fig. 6.

Profil longitudinal de la concentration en manganèse dissous dans l'eau de l'Escaut et de la teneur en manganèse de la matière en suspension. Les deux échelles ont été choisies de telle sorte que pour des turbidités égales à celle réalisée aux alentours du km 60, elles expriment toutes deux la même quantité par litre d'eau.

quantitativement, ce qui suggère que les deux phénomènes résultent de l'oxydation du manganèse dissous ( $Mn^{++}$ ) en oxyde de manganèse iv, insoluble.

### 2.2.2.3.- Azote minéral

Dans la partie amont de l'estuaire, les nitrates et les nitrites (ces derniers en concentrations dépassant rarement  $20 \mu\text{moles}/\ell$ ) ne sont présents qu'en automne et en hiver. Leur concentration décroît rapidement vers l'aval. Au printemps et en automne, ils sont totalement absents de cette partie de l'estuaire. Aux environs du km 60 ou 70, la concentration en nitrates augmente brusquement, atteint des valeurs de 100 à  $200 \mu\text{moles}/\ell$  vers les km 20 ou 30, puis diminue à nouveau jusqu'à l'embouchure. Le point où débute la remontée des nitrates peut être défini avec précision sur les profils longitudinaux de concentration : il est rejeté d'autant plus en aval par rapport au profil de salinité que les processus réductifs dans la zone amont sont plus intenses, comme l'indique la figure 7.

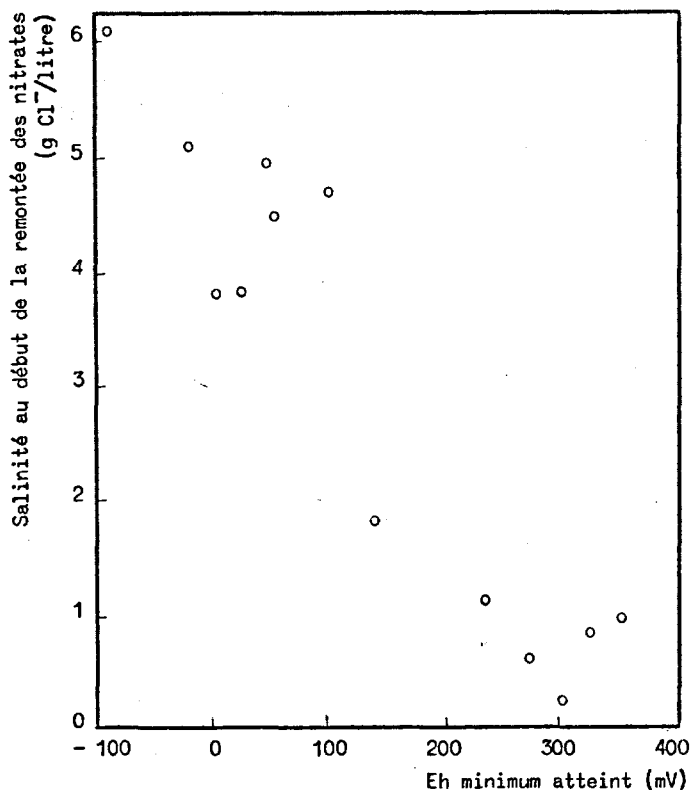


fig. 7.

Position du début de la remontée des nitrates dans la zone de récupération de l'estuaire de l'Escaut par rapport au profil de salinité en fonction du potentiel rédox minimum atteint entre le Rupel et Doel.

L'ammonium est toujours présent en concentrations appréciables, même dans la partie aval de l'estuaire : il varie entre 500 à 800  $\mu\text{moles/l}$  en amont et 100 à 10  $\mu\text{moles/l}$  en aval. En hiver, lorsque le prélèvement d'azote par le phytoplancton est négligeable, la somme nitrate plus ammonium est conservative (fig. 8), ce qui indique que la production de nitrate est due à l'oxydation de l'ammonium au sein des masses d'eau.

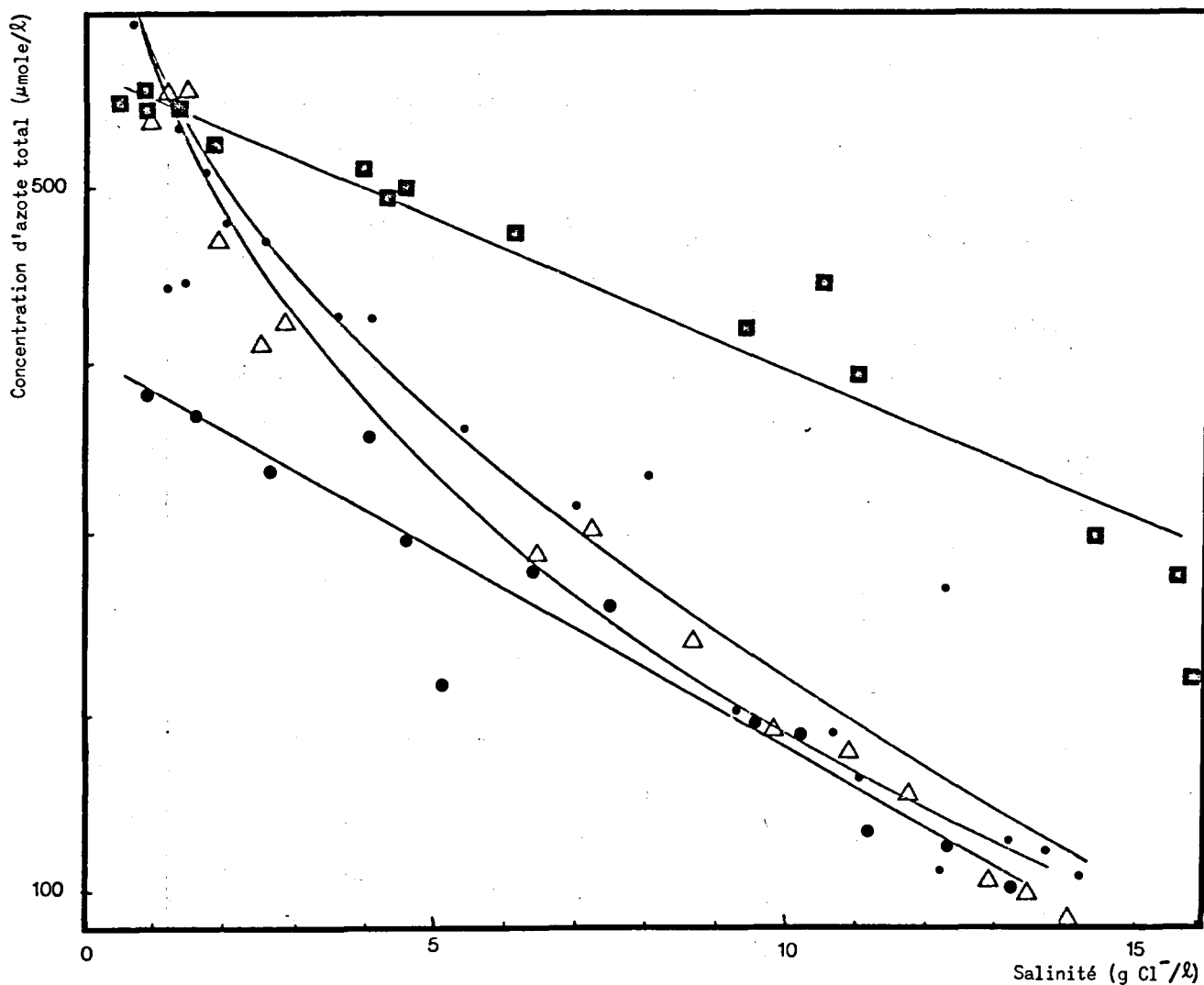


fig. 8.

Concentration d'azote minéral total en fonction de la salinité pour les mois de janvier ( $\blacksquare$ ), février ( $\bullet$ ), mai ( $\triangle$ ) et juin ( $\bullet$ ) 1975. Les points obtenus pour janvier et février se répartissent sur une droite, c'est-à-dire que la somme  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$  est conservative. Les courbes obtenues pour mai et juin montrent qu'il y a une consommation.

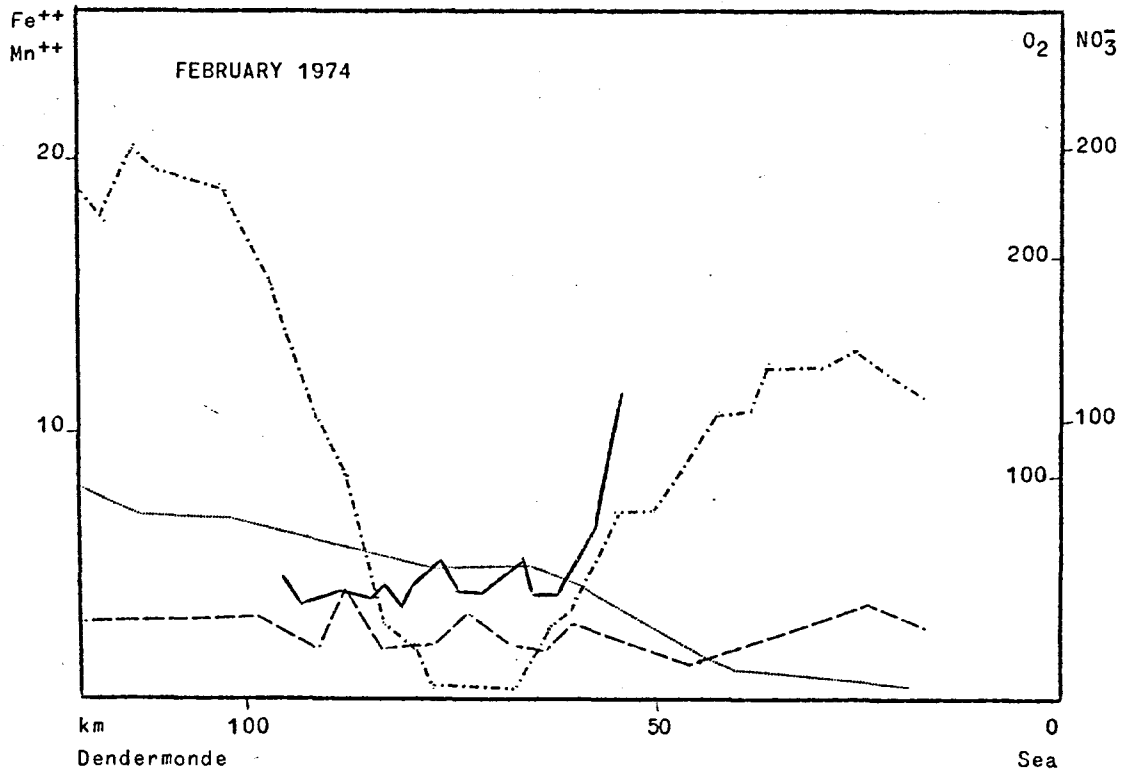
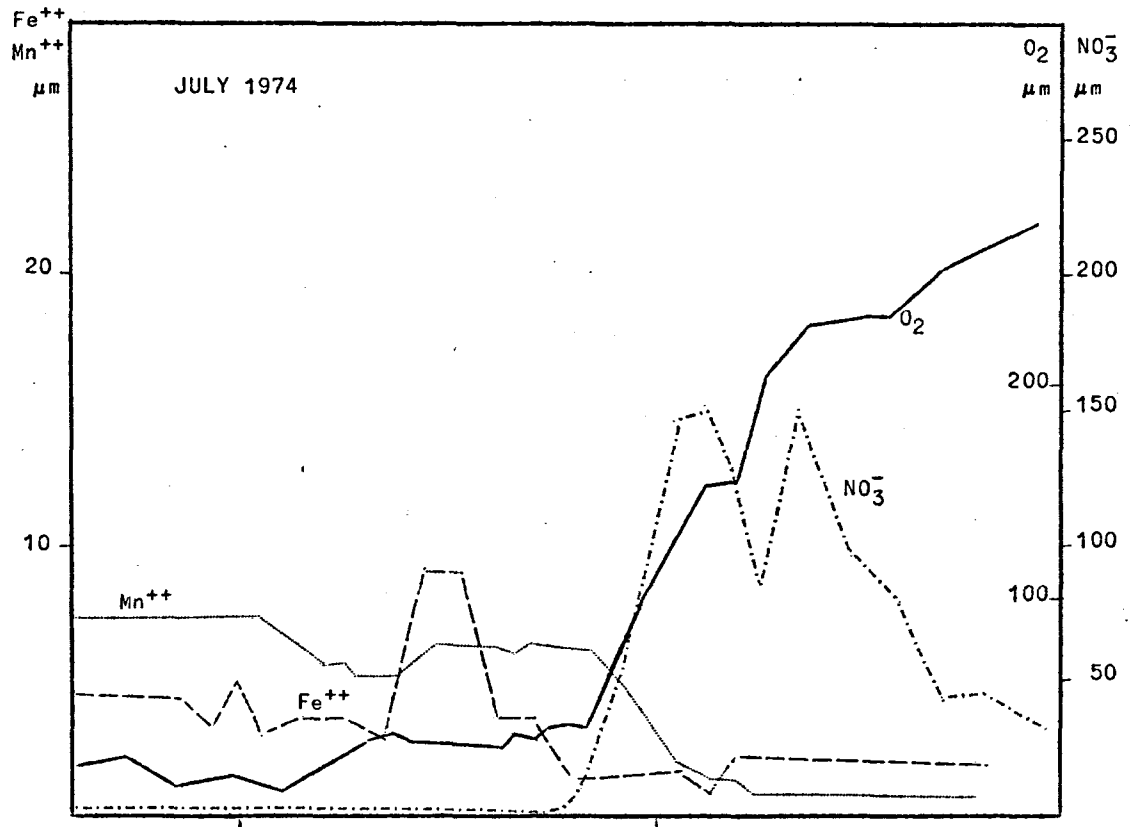


fig. 9.

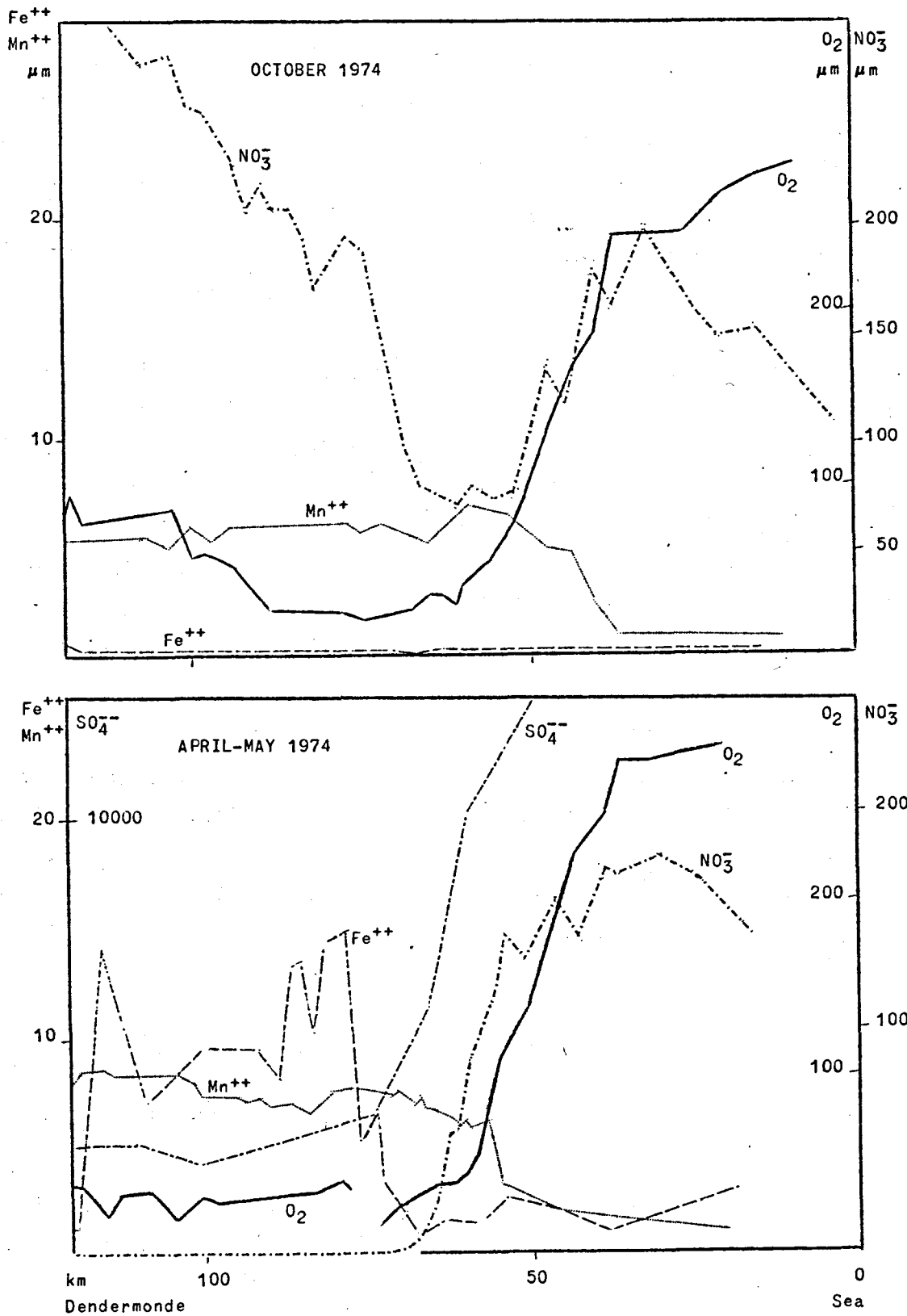


fig. 9.

#### 2.2.2.4.- Fer

En automne et en hiver, les concentrations en fer dissous sont extrêmement faibles tout au long de l'estuaire. Au printemps et en été, des concentrations de l'ordre de 10  $\mu\text{moles}/\ell$  sont atteintes en amont, puis s'annulent vers le km 70. Le contenu en fer de la matière en suspension est assez élevé (entre 2 et 4 %), de sorte que la quantité de fer en solution est faible devant celle en suspension et qu'aucune variation de teneur dans la matière en suspension ne peut s'observer comme dans le cas du manganèse. Les transitions rédox entre  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$  sont facilement observables par les changements de coloration de la matière en suspension de gris-noir à brun. Les points où se produisent ces transitions correspondent étroitement aux points où le fer dissous apparaît ou disparaît. Dans la partie amont de l'estuaire, la disparition du fer dissous, sans changement de couleur simultané de la matière en suspension correspond probablement à la formation de sulfures de fer insolubles.

#### 2.2.2.5.- Composés du soufre

Le comportement des sulfates est dominé par le mélange des eaux douces pauvres en sulfates (environ 2  $\text{mmoles}/\ell$ ) dans l'eau de mer riche en sulfate (28  $\text{mmoles}/\ell$ ) ; l'évolution de la concentration des sulfates est donc essentiellement parallèle à celle de la chlorinité. Cependant, pendant les mois de printemps et d'été, une légère diminution de la concentration en sulfates s'observe dans la partie amont de l'estuaire. A la même époque, des sulfures peu cristallisés sont présents dans la matière en suspension de la même zone, comme l'indique le fait que l'acidification de cette matière en suspension produit un dégagement distinct d' $\text{H}_2\text{S}$ , phénomène qui ne se produit pas durant les mois d'hiver.

#### 2.2.3.- Comportement d'ensemble des substances oxydo-réductrices

Pour quatre situations d'un cycle annuel, les profils longitudinaux de concentration des cinq couples rédox considérés ci-dessus sont représentés dans la figure 9. Dans un but de clarté, une seule forme (soit l'oxydant, soit le réducteur) a été représentée, bien que des données, au moins partielles, existent concernant l'autre forme. On voit que,

d'amont en aval, les oxydants sont successivement réduits dans l'ordre  $O_2$ ,  $Mn^{+++}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $SO_4^{--}$ , puis régénérés dans l'ordre inverse, le stade ultime de cette régénération étant la réapparition de l'oxygène dissous. Ces résultats permettent également de définir deux zones dans l'estuaire : une zone de réduction en amont, où la salinité est inférieure à  $2 \text{ g Cl}^-/\text{l}$ , et une zone d'oxydation en aval. Ces deux zones correspondent étroitement à celles distinguées sur base de l'activité hétérotrophe : la zone de réduction est caractérisée par une haute activité hétérotrophe, la zone d'oxydation est sujette à une activité hétérotrophe plus faible et à une réaération plus importante, à la fois par diffusion de l'oxygène atmosphérique et par mélange avec l'eau de mer non polluée.

Les processus de réduction dans la zone amont sont poussés beaucoup plus loin en été qu'en hiver : en février 1974, seuls l'oxygène et les nitrates sont utilisés, ni du fer réduit, ni des sulfures ne sont produits. En mai et en juillet 1974, tous les nitrates sont déjà utilisés avant le km 120 et du fer réduit et des sulfures sont produits massivement. La situation en octobre 1974 est fort semblable à celle de février, mais la réduction des nitrates n'y est pas complète. Ces variations saisonnières sont à mettre en relation avec celles, décrites plus haut, de l'activité hétérotrophe. } α

### 3.- Discussion et interprétation

#### 3.1.- Le concept de titration rédox de l'eau de l'Escaut par l'activité microbiologique

Les résultats mentionnés ci-dessus sont facilement interprétés par le modèle général suivant. L'eau de l'Escaut est fortement polluée dans son cours amont par d'importants apports de matière organique. Ces apports provoquent une intense prolifération des bactéries hétérotrophes, dont l'activité, au moins au printemps et en hiver, est de loin supérieure à la capacité de réaération de la rivière. En conséquence, l'oxygène est rapidement épuisé et d'autres oxydants sont utilisés pour la respiration anaérobie de la matière organique. Ce processus peut être décrit par la réaction globale :





couplée à la réduction de l'un des oxydants présents dans le milieu :  $\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}^{+++}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ . Aucune accumulation de composés organiques incomplètement oxydés n'ayant été observée dans l'estuaire de l'Escaut, les processus de fermentations ne doivent pas être pris en considération dans un bilan global.

Vers le km 60, une chute brutale de l'activité hétérotrophe s'observe. Cette chute peut s'expliquer par l'effet de l'augmentation de salinité qui provoque

i) la floculation de la matière en suspension et de la matière organique et sa sédimentation [Wollast (1973)] et

ii) l'inhibition de l'activité des bactéries d'eau douce.

D'autre part, à partir du même endroit approximativement, l'input d'oxygène est augmenté, tant par réaération atmosphérique (élargissement de l'estuaire) que par mélange avec l'eau de mer. Une phase de récupération débute alors, qui régénère les oxydants utilisés précédemment. Ce processus peut être représenté par la réaction suivante :



couplée à l'oxydation d'un réducteur présent dans le milieu : sulfures,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{++}$ . Comme il sera discuté plus loin, plusieurs de ces réactions d'oxydation ne sont pas spontanées mais doivent être catalysées par des microorganismes autotrophes.

D'un point de vue chimique, ce modèle général est équivalent à deux titrations rédox successives de l'eau de l'Escaut :

i) en amont, une titration des oxydants par la matière organique menée par l'activité hétérotrophe, avec comme conséquence une diminution du potentiel rédox;

ii) en aval, une titration des réducteurs par l'oxygène, menée par la réaération et les métabolismes autotrophes, avec pour conséquence l'augmentation du potentiel rédox.

Ce concept de titration rédox dans les milieux naturels a déjà été utilisé par Sillèn (1965) pour déduire l'évolution de l'atmosphère et de la croûte terrestre depuis l'état réducteur primitif jusqu'à l'état oxydé

actuel, et par Thorstenson (1970) pour interpréter l'évolution de la composition chimique de l'eau interstitielle des sédiments récents à différents stades d'enfouissement.

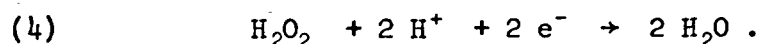
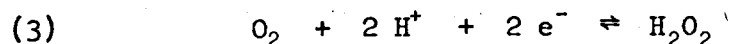
### 3.2.- Thermodynamique et cinétique des processus rédox dans l'estuaire de l'Escaut

Avant de développer un traitement détaillé de l'ensemble des processus qui se déroulent dans l'estuaire, un bref aperçu de la cinétique de la thermodynamique des réactions de chaque couple rédox impliqué doit être donné.

#### 3.2.1.- Le système oxygène-eau

L'activité microbologique est bien sûr le facteur le plus important qui affecte le comportement de l'oxygène dans les eaux naturelles. L'oxygène est utilisé comme oxydant pour l'oxydation hétérotrophe de la matière organique; c'est ce processus qui cause la déplétion de l'oxygène dans la zone amont de l'estuaire. L'eau est oxydée en oxygène pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en matière organique par les organismes photosynthétiques; c'est ce processus qui cause la sursaturation en oxygène dissous dans la partie aval de l'estuaire au printemps et en été.

L'interconversion purement chimique de l'oxygène en eau est également importante car elle contrôle la valeur effective du potentiel rédox dans les eaux oxygénées. Ce contrôle a été discuté en détail par Sato (1960) et Breck (1972). Les deux auteurs ont souligné le fait que la réduction de l'oxygène est un processus en plusieurs étapes dans lesquelles le peroxyde d'oxygène est un intermédiaire :



Le premier de ces processus est rapide; le second, qui implique la rupture d'une liaison O-O est très lent. Une certaine concentration d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , non négligeable peut donc s'accumuler dans les eaux naturelles oxygénées. Un grand nombre d'espèces chimiques (dont les formes oxydées du fer et du manganèse) réagissent facilement avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  en le

redécomposant en  $O_2$  et en empêchant une oxydation plus poussée de la solution par la réaction (4). L'état stationnaire ainsi établi entre  $O_2$  et  $H_2O_2$  est le mode effectif de contrôle du potentiel rédox dans les milieux aérés, au moins en ce qui concerne les réactions purement chimiques. La relation de Nernst pour l'équilibre entre  $O_2$  et  $H_2O$ ,

$$Eh = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + 0,015 \log pO_2 ,$$

doit dès lors être remplacée par celle de la réaction (3),

$$Eh = 0,682 - 0,059 \text{ pH} + 0,030 \log \frac{pO_2}{H_2O_2} .$$

La concentration de régime de  $H_2O_2$  qui apparaît dans cette relation a été estimée par Sato et Breck à  $10^{-6}$  et  $10^{-11}$  moles/l respectivement, ce qui donne

(Sato)  $Eh = 0,862 - 0,059 \text{ pH} + 0,030 \log pO_2 ,$

(Breck)  $Eh = 1,012 - 0,059 \text{ pH} + 0,030 \log pO_2 .$

### 3.2.2.- Le système manganèse

La figure 10 montre, en termes de Eh et de pH, les zones de stabilité thermodynamique des formes du manganèse, dans un milieu de la composition générale de l'eau de l'Escaut à Anvers (km 80). On voit que  $MnO_2$  est la phase solide stable, insoluble, aux potentiels rédox supérieurs à 500 mV, tandis que  $MnCO_3$  est stable aux potentiels inférieurs à 500 mV, avec une concentration d'équilibre de plus de 10  $\mu\text{moles/l}$  en  $Mn^{++}$  dissous aux pH inférieurs à 7,8. A des potentiels notablement plus bas,  $MnS$  devient la phase solide stable; sa solubilité reste relativement élevée.

La cinétique de l'oxydation et de la réduction purement chimiques du manganèse a été discutée en détail par Stumm et Morgan (1970). La réduction de  $MnO_2$  par les sulfures ou par divers composés organiques procède relativement vite en milieu synthétique. L'intervention directe de microorganismes hétérotrophes dans ce même processus a été démontrée également dans les milieux naturels [Troshanov (1964), cité par Kuznetsov (1975)]. La vitesse de l'oxydation chimique de  $Mn^{++}$  dans les eaux oxygénées est fortement dépendante du pH. Elle n'est mesurable (sur une période

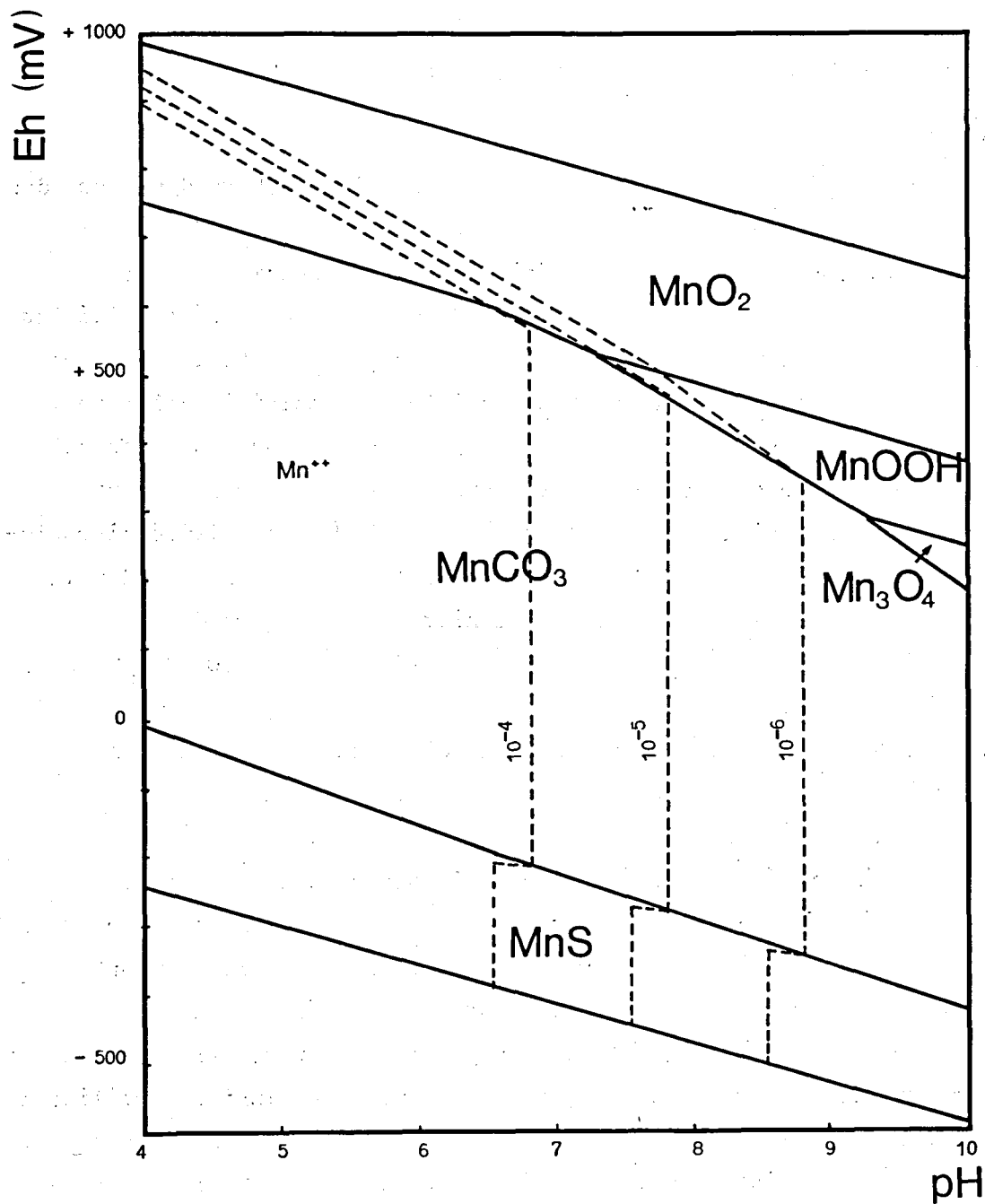


fig. 10.

Diagramme de stabilité thermodynamique des diverses formes du manganèse dans un milieu de la composition moyenne de l'eau de l'Escaut à Anvers (Carbonates totaux : 5 mmoles/l ; soufre total : 2 mmoles/l).

de quelques jours) qu'aux pH supérieurs à 8,5 . L'oxydation rapide du  $Mn^{++}$  observée dans l'estuaire de l'Escaut y est donc probablement réalisée par le métabolisme de microorganismes autotrophes.

### 3.2.3.- Le système azote

La figure 11 montre les domaines de stabilité thermodynamique des formes de l'azote en fonction du Eh et du pH du milieu. Dans la figure 11a, toutes les espèces possibles ont été considérées dans les calculs; dans la figure 11b,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  et  $NH_4^+$  ont été considérées comme métastables par rapport à  $N_2$ , pour rendre compte du fait que cette forme n'est pas facilement accessible à l'activité biologique.

En fait, les interconversions purement chimiques des différentes formes de l'azote sont extrêmement lentes et tout le comportement de l'azote dans les milieux naturels est contrôlé par l'activité microbologique. Il est cependant frappant de voir l'accord entre les domaines de présence effective des nitrates et nitrites avec leur domaine de stabilité thermodynamique (fig. 12), la différence de 70 mV observée entre la frontière des deux domaines pouvant s'expliquer par les difficultés de mesure du Eh au moyen d'une électrode de platine dans les milieux naturels. Cet accord résulte de certaines contraintes d'ordre thermodynamique imposées à l'activité bactérienne.

La dénitrification (réduction hétérotrophe des nitrates en  $N_2$ ) qui caractérise la zone réductrice de l'estuaire de l'Escaut, se produit en présence de matière organique mais est inhibée par les oxydants meilleurs que les nitrates : l'oxygène en concentration supérieure à 1 ppm [Wheatland *et al.* (1959), Billen (non publié)] et peut-être aussi le manganèse oxydé. D'autre part, la présence de nitrates inhibe l'utilisation par les métabolismes hétérotrophes d'autres oxydants moins puissants : c'est ainsi que l'utilisation du  $Fe^{+++}$  comme oxydant par les bactéries hétérotrophes est empêchée par les nitrates [(Ottow (1968)], ainsi que la sulfato-réduction [Salek *et al.* (1964), Vamos (1958), Billen (non publié)]. De la sorte, la dénitrification doit être complète avant que d'autres types de métabolismes hétérotrophes n'entrent en jeu et ne diminuent le potentiel rédox du milieu.

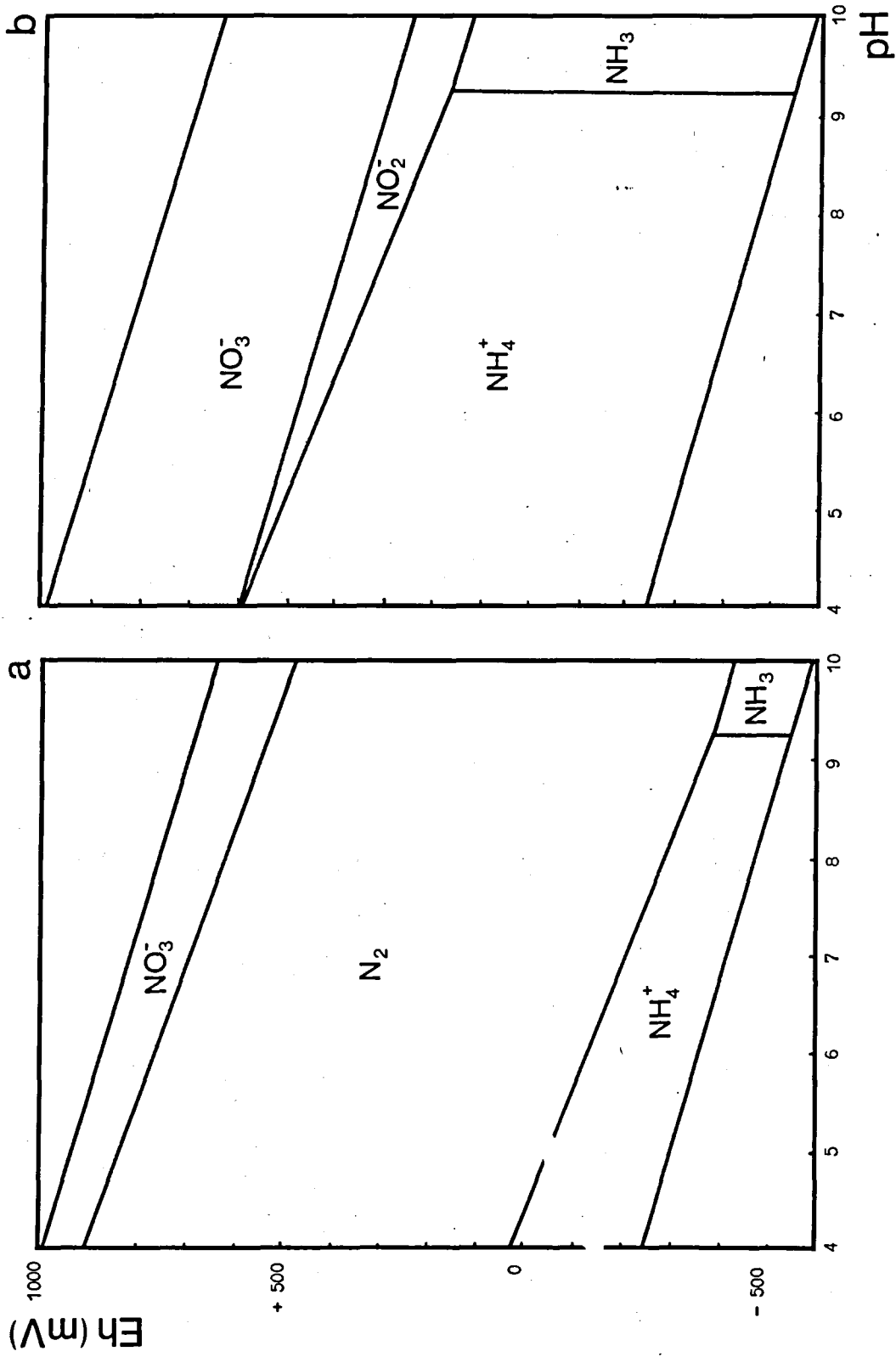


fig. 11.

Diagramme de stabilité thermodynamique des formes de l'azote

a) incluant  $\text{N}_2$ ,

b) n'incluant pas  $\text{N}_2$ .

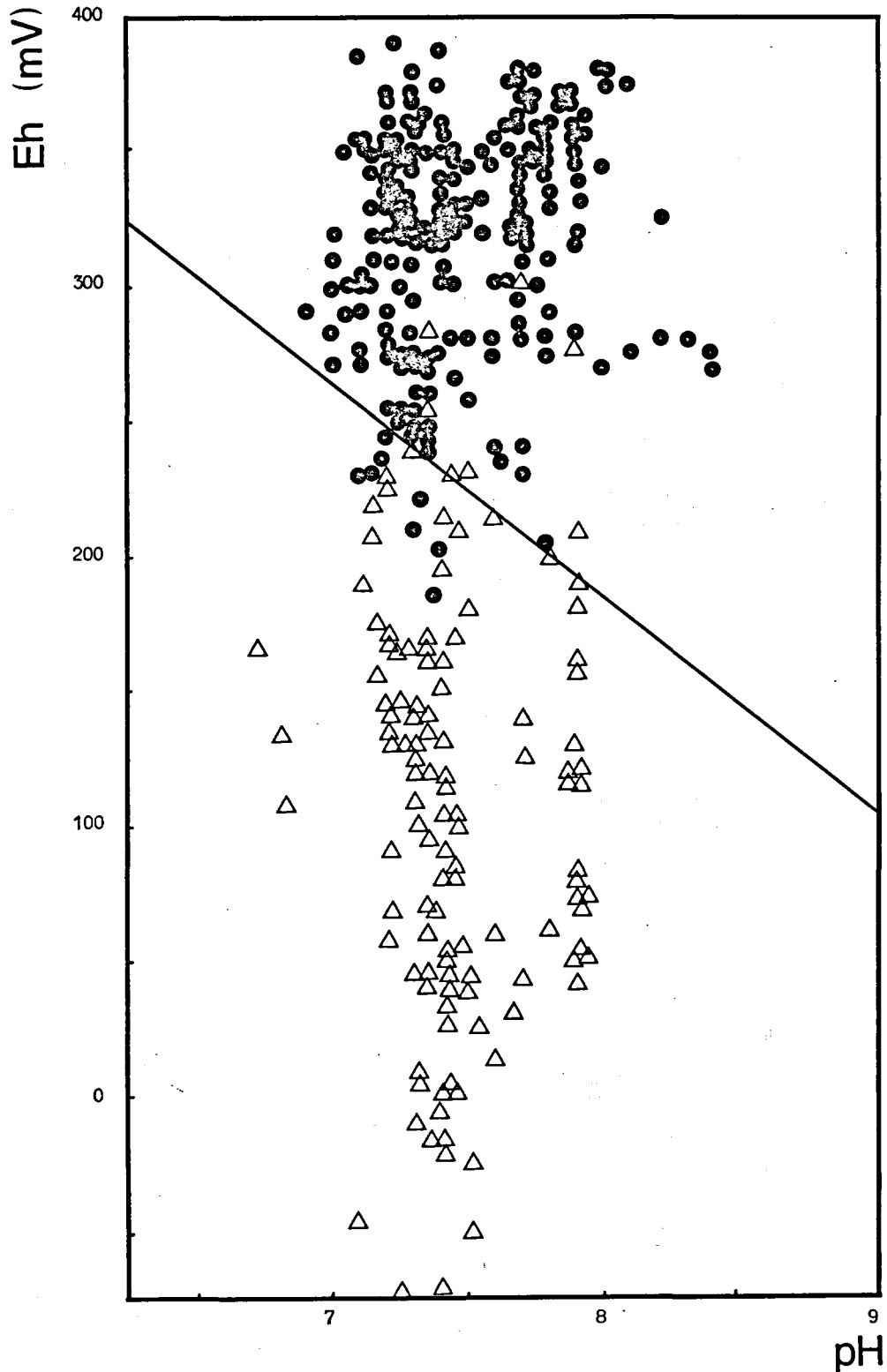


fig. 12.

Domaines de présence et d'absence des nitrates dans l'eau de l'Escaut

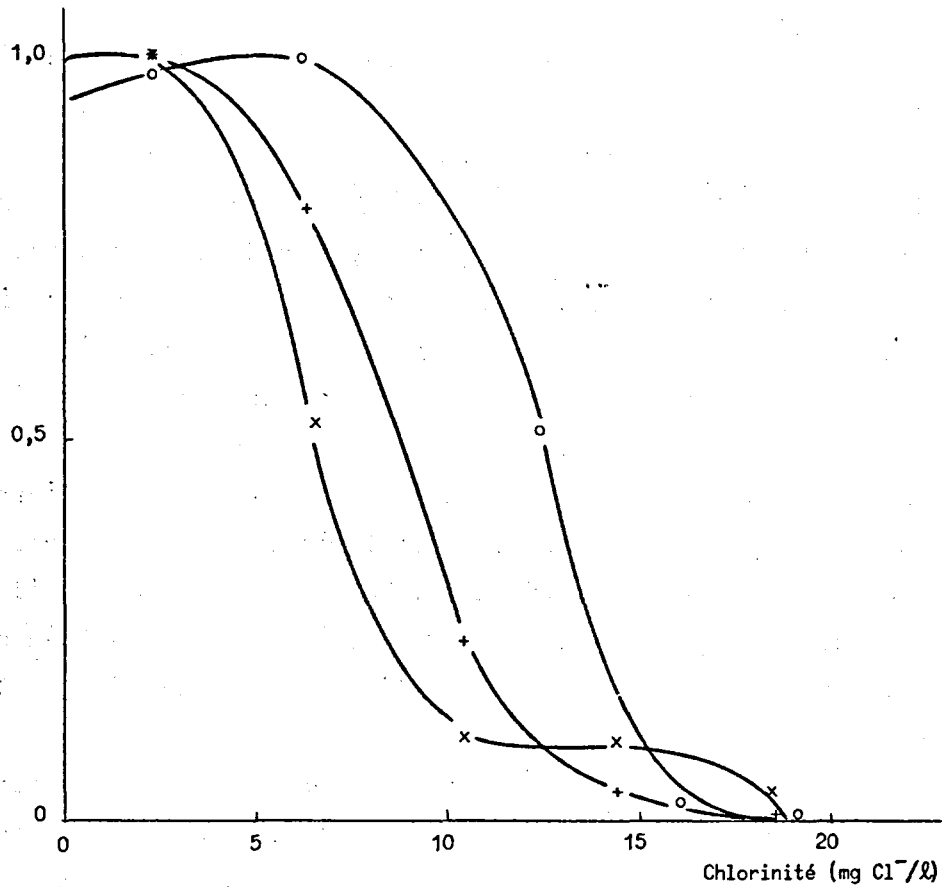


fig. 13.

Activité relative de cultures de bactéries nitrifiantes en fonction de la chlorinité. Les cultures ont été obtenues par enrichissement en milieu d'eau douce (2 mg Cl<sup>-</sup>/l) [a et b] ou d'eau salée (19 mg Cl<sup>-</sup>/l) [c], à partir d'eau prélevée respectivement au km 2 (a), km 92 (b) et km 2 (c).

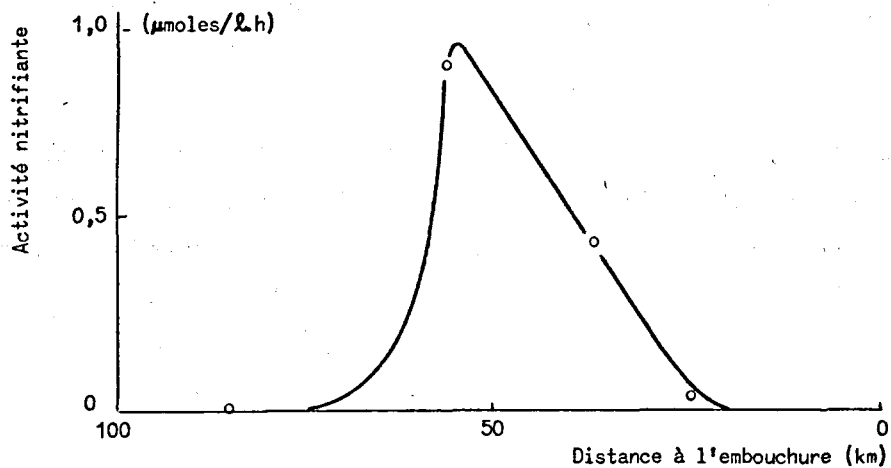


fig. 14.

Quelques valeurs d'activité nitrifiante mesurée in situ en octobre 1975 dans l'estuaire de l'Escaut.



La nitrification (oxydation autotrophe de l'ammonium en nitrite et en nitrate) qui caractérise la zone oxydative de l'estuaire est limitée à la zone de stabilité des nitrites et des nitrates par rapport à l'ammonium, c'est-à-dire à la zone où l'oxydation de l'ammonium est exoénergétique. Ce fait est facile à interpréter si l'on se souvient que les bactéries nitrifiantes utilisent l'oxydation de l'ammonium en nitrites et en nitrates comme seule source d'énergie pour leur métabolisme.

Même dans la zone oxydative, à l'exception de quelques situations hivernales exceptionnelles, l'ammonium reste cependant toujours présent en concentrations appréciables, ce qui indique que la nitrification n'est jamais complète. Ceci est dû à la limitation de la vitesse de croissance des organismes nitrifiants. Les comptages comparatifs en milieu salé et en milieu d'eau douce [Billen (1975), Somville (1975)] montrent que les populations de bactéries nitrifiantes de l'estuaire de l'Escaut sont des populations d'eau douce, et qu'aucune population halophile ne se développe, ni dans l'estuaire, ni dans les eaux côtières. La rivière charrie, d'amont en aval, des organismes nitrifiants d'eau douce, probablement d'origine terrigène. Ces organismes ne manifestent ni croissance, ni activité dans la zone amont, à cause des conditions rédox défavorables. Lorsque le Eh critique est atteint, la nitrification débute immédiatement, d'où le caractère très brusque de la remontée des nitrates. Toutefois, la croissance de ces organismes d'eau douce est rapidement limitée par l'augmentation de la salinité. Une courbe typique d'activité nitrifiante d'une population isolée à partir de l'eau de l'Escaut, en fonction de la salinité est donnée dans la figure 13. Les populations de bactéries nitrifiantes sont donc diluées dans l'eau de mer plus vite qu'elles ne peuvent croître par division. La réalité de cette interprétation est confirmée par des mesures directes *in situ* de l'activité nitrifiante dans l'estuaire de l'Escaut (fig. 14)

### 3.2.4.- Le système fer

Un diagramme de stabilité thermodynamique pour les composés du fer, calculé pour la composition générale de l'eau de l'Escaut à Anvers, est représenté dans la figure 15. Pour établir ce diagramme, certaines espèces métastables ont été considérées à la place des espèces stables thermodynamiquement pour des raisons cinétiques. Ainsi, l'hydroxyde ferrique amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a été considéré à la place de l'hématite, parce que la première forme apparaît spontanément la première et n'est que très lentement convertie dans la seconde [Garrels et Christ (1965)]. Pour les mêmes raisons, la mackinawite ( $\text{FeS}$ ) et la greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) ont été considérées plutôt que la pyrite ou la pyrrhotite [Berner (1967, 1971)], les premiers minéraux ayant été identifiés comme les plus importants constituants des sulfures de fer fraîchement précipités dans les sédiments récents [Berner (1967), Doyle (1968)].

On voit sur le diagramme de la figure 15 que le fer particulaire existe sous forme d'hydroxyde ferrique aux potentiels supérieurs à 120 mV à pH 7, sous forme de sidérite entre 120 et -190 mV, sous forme de mackinawite en dessous de -190 mV. Le fer dissous n'apparaît à des concentrations supérieures à 10  $\mu\text{moles}/\ell$  qu'entre 230 et -190 mV, sous forme d'ion ferreux.

La réduction des composés ferriques en composés ferreux peut se produire spontanément. Le rôle direct des bactéries hétérotrophes dans ce processus et l'ubiquité de ces organismes ferro-réducteurs est cependant bien établie. L'oxydation spontanée des ions ferreux par l'oxygène est très rapide aux pH supérieurs à 6 [Stumm et Lee (1961)]. Il est dès lors difficile d'établir l'existence de l'oxydation biologique du  $\text{Fe}^{++}$  en milieu neutre, bien que des bactéries ferro-oxydantes existent et que leur rôle dans les milieux naturels très acides, où l'auto-oxydation du fer est très lente, ait été parfaitement démontrée [Mulder (1964), Brock (1966)].

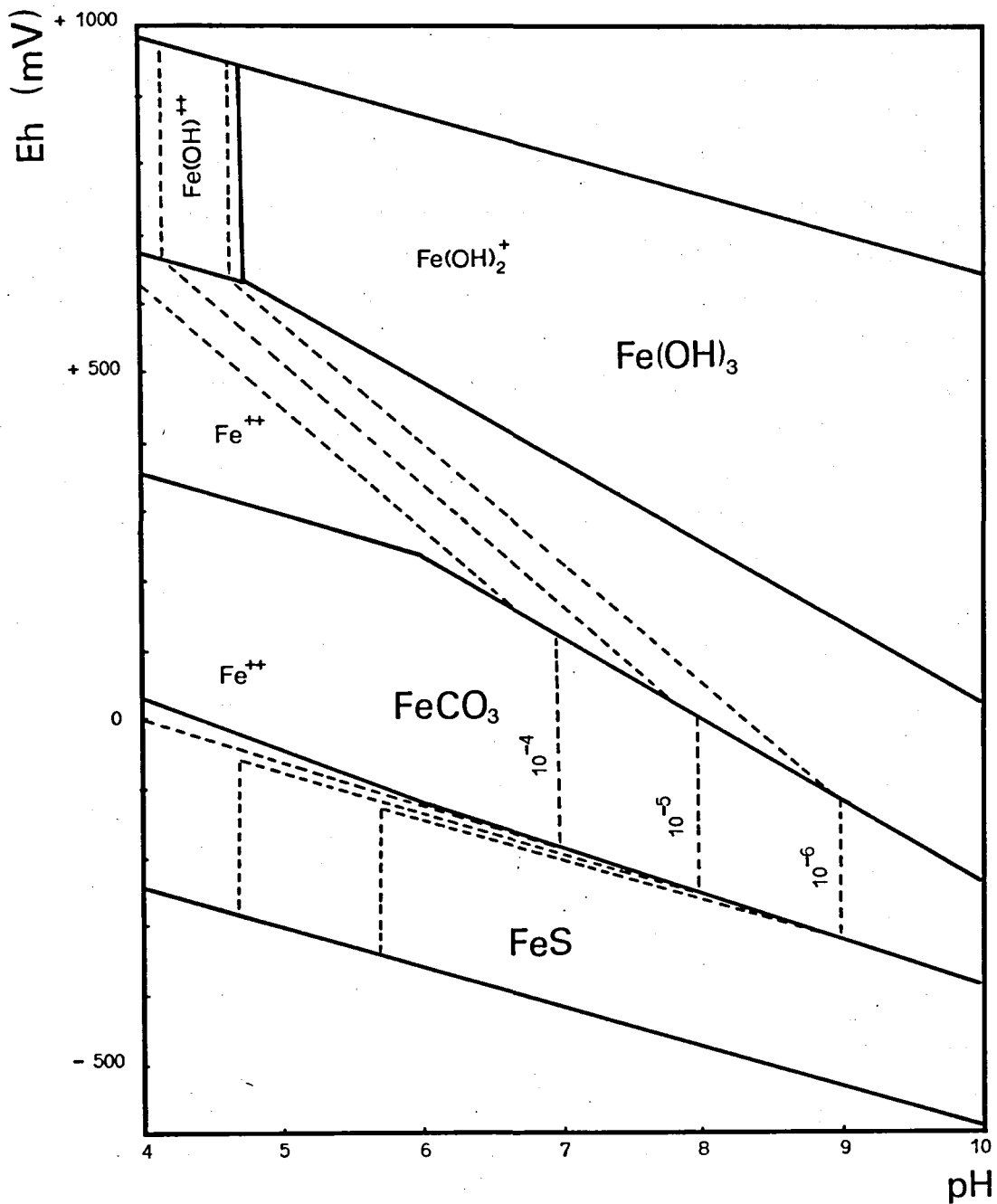


fig. 15.

Diagramme de stabilité thermodynamique du fer dans un milieu de la composition moyenne de l'eau de l'Escaut à Anvers.

### 3.2.5.- Le système sulfate-sulfure

Le processus de réduction des sulfates est exclusivement le résultat de l'activité de bactéries hétérotrophes utilisant les sulfates comme accepteur final d'électron dans la respiration de la matière organique. Le processus est inhibé en présence d'oxygène et de nitrates [Salek *et al.* (1964)]. Dans l'Escaut, les sulfures produits sont en grande partie précipités sous forme de sulfures métalliques insolubles, de sorte que des concentrations importantes de sulfures dissous ne se rencontrent jamais.

L'oxydation des sulfures dissous ou amorphes dans les eaux aérées est un processus spontané rapide. Il peut aussi être catalysé par des microorganismes autotrophes.

### 3.3.- Modèle d'équilibre interne pour l'évolution de l'eau de l'Escaut

Les considérations thermodynamiques et cinétiques qui précèdent ont été résumées dans un diagramme Eh-concentration calculé pour une valeur déterminée du pH (la valeur choisie a été 7,5, étant donné que l'eau de l'Escaut voit son pH varier d'environ 7 en amont jusqu'à 8 en aval) [figure 16].

Si un équilibre interne était réalisé dans l'eau de l'Escaut entre tous les processus rédox décrits ci-dessus, l'évolution de l'eau de l'Escaut depuis l'amont jusqu'à la mer, pourrait être décrite par la figure 16, en considérant que le Eh décroît dans la zone amont sous l'influence des métabolismes hétérotrophes (et donc jusqu'à des valeurs plus basses en été qu'en hiver) et remonte dans la zone aval sous l'influence de la réaération. La comparaison directe avec les profils expérimentaux de la figure 9 montre que cette hypothèse d'équilibre interne des couples rédox minéraux considérés plus haut permet en effet d'expliquer au moins les traits généraux de l'évolution de la composition de l'eau de l'Escaut. Le désaccord le plus important réside dans le fait que la nitrification n'est pas complète avant la remontée de l'oxygène, ceci à cause de la dynamique particulière des populations de bactéries nitrifiantes dans l'estuaire. A ceci près, il est remarquable de voir comme l'eau de l'Escaut reste proche de l'équilibre thermodynamique sous l'influence des processus

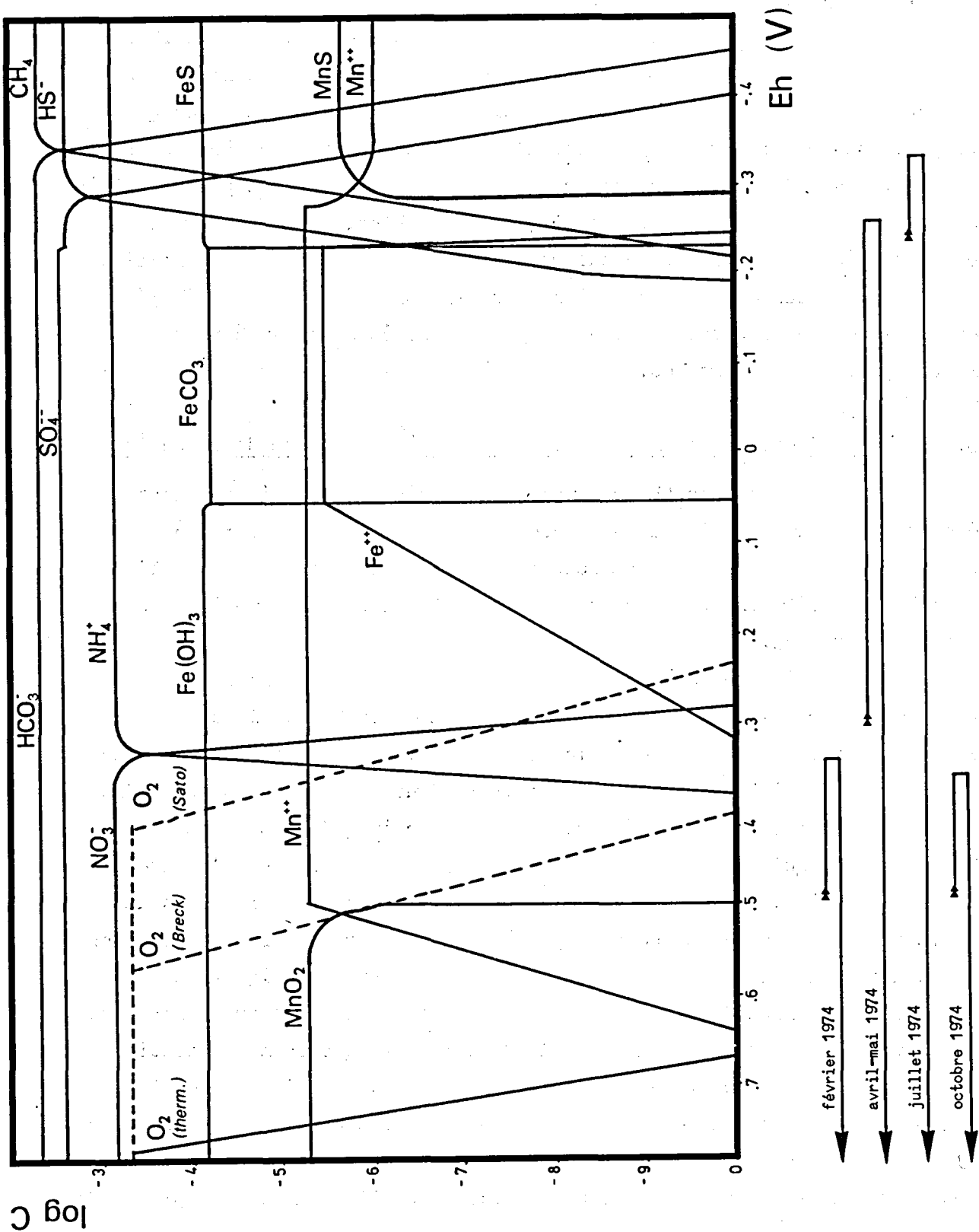


fig. 16.

Diagramme concentration-Eh pour l'eau de l'Escaut à Dendermonde à pH 7,5

biologiques et chimiques. C'est cette observation qui servira de base pour la simulation mathématique de l'évolution de la composition de l'eau de l'estuaire que nous présentons dans le paragraphe suivant.

#### 4.- Modèle mathématique des processus d'oxydo-réduction

##### 4.1.- Principe

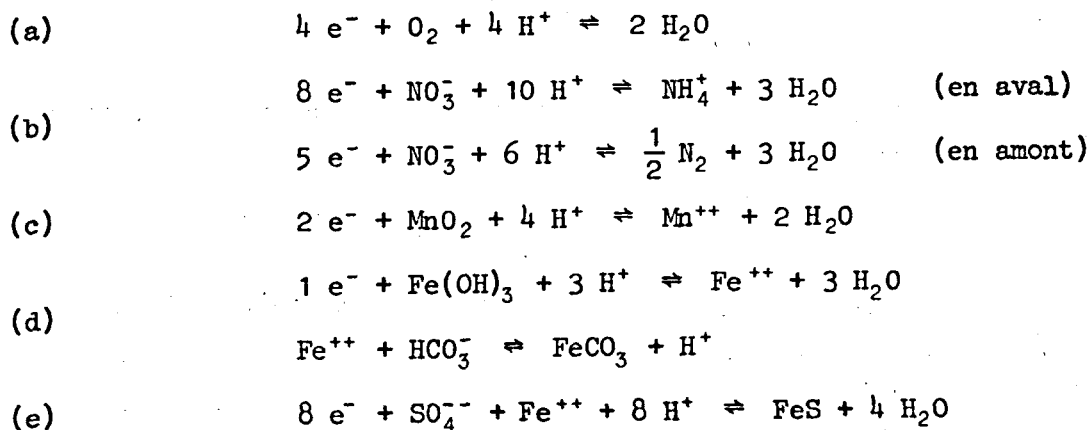
Etant donnée une série de conditions aux limites (composition de l'eau à Dendermonde et à l'embouchure), nous nous proposons de calculer l'évolution des concentrations des formes oxydées  $X_i(s,t)$  et réduites  $Y_i(s,t)$  des cinq couples rédox présents dans l'eau de l'Escaut (oxygène, manganèse, nitrates et ammonium, fer, sulfates et sulfures), à partir :

(i) de l'activité hétérotrophe bactérienne totale. Celle-ci est estimée à partir de la mesure de l'incorporation de bicarbonate marqué à l'obscurité par la relation

$$H(s,t) = \alpha \times (\text{incorporation de bicarbonate})$$

où  $H(s,t)$  est le flux d'électron correspondant à l'activité bactérienne et  $\alpha$  est traité comme un paramètre ajustable, étant donnée l'incertitude existant *a priori* sur sa valeur qui peut différer de saison à saison.

(ii) d'une hypothèse d'équilibre thermodynamique interne, selon laquelle les transitions rédox provoquées par le flux d'électron  $H(s,t)$  sont en équilibre l'une par rapport à l'autre, selon les équations discutées plus haut :



c'est-à-dire que les cinq relations de Nernst correspondantes sont vérifiées simultanément :

- (a)  $E_h = 0,862 - 0,059 \text{ pH} + 0,030 \log pO_2$
- (b)  $E_h = 0,882 - 0,074 \text{ pH} + 0,007 \log \frac{NO_3^-}{NH_4^+}$
- (c)  $E_h = 1,229 - 0,118 \text{ pH} - 0,029 \log Mn^{++}$
- (d)  $E_h = 1,057 - 0,118 \text{ pH} - 0,059 \log Fe^{++}$   
 $\log Fe^{++} - \log HCO_3^- + \text{pH} = - 0,286$  pour  $- 0,215 < E_h < 0,053$
- (e)  $E_h = 0,298 - 0,059 \text{ pH} + 0,007 \log (Fe^{++} \cdot SO_4^{--})$ .

Cette hypothèse revient à considérer que les bactéries n'utilisent jamais dans leur métabolisme producteur d'énergie que la demi-réaction rédox la plus favorable énergétiquement et qu'aucune limitation d'ordre cinétique ne s'oppose à la réalisation instantanée de l'équilibre thermodynamique du système constitué par les cinq couples rédox considérés. Certaines limitations cinétiques peuvent cependant être introduites dans le modèle. Certaines le sont d'emblée par le choix d'une équation de Nernst correspondant à l'équilibre d'espèces métastables plutôt que les espèces thermodynamiquement stables mais peu réactives (cas de l'oxygène, des hydroxydes de fer III, etc.). D'autres limitations cinétiques, liées à l'activité bactérienne, peuvent être introduites dans une seconde étape de calcul, comme il sera discuté en détail pour le cas de la nitrification.

#### 4.2.- Cas d'un équilibre thermodynamique interne

##### 4.2.1.- Procédure de calcul

Si  $X(s,t)$  représente une concentration moyenne sur la section, l'équation de conservation peut s'écrire

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial t} X + u \frac{\partial}{\partial s} X = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial s} (A K \frac{\partial}{\partial s} X) + P - C$$

où  $t$  est le temps,  $s$  la coordonnée longitudinale suivant l'axe du fleuve,  $u$  la vitesse,  $A$  la section de l'estuaire,  $K$  le coefficient de diffusion,  $P$  et  $C$  des termes de production et consommation.

Pour l'estuaire de l'Escaut, les expressions de  $u(s,t)$ ,  $A(s,t)$  et  $K(s,t)$  sont données par les modèles hydrodynamiques de Wollast (1973) ou de Ronday (1975).

Si  $\nabla$  représente l'opérateur "hydrodynamique"

$$(2) \quad \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial s} - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial s} (AK \frac{\partial}{\partial s}) ,$$

on peut écrire pour chaque oxydant  $X_i$  une équation du type

$$(3) \quad \nabla X_i(s,t) = P_i(s,t) - C_i(s,t) \quad (i = 1,5)$$

où  $P_i$  et  $C_i$  sont des fonctions production et consommation (inconnues).

Pour chaque forme réduite  $Y_i$ , on a

$$(4) \quad \nabla Y_i(s,t) = -P_i(s,t) + C_i(s,t) . \quad (i = 1,5)$$

La résolution du problème passe alors par la définition d'une variable associée

$$(5) \quad F(s,t) = \sum_{i=1}^5 v_i X_i(s,t)$$

où les  $v_i$  sont les coefficients stoechiométriques des électrons dans les réactions (a) à (e) .

L'opérateur  $\nabla$  étant linéaire, on a

$$(6) \quad \nabla F(s,t) = \sum v_i P_i - \sum v_i C_i$$

avec pour condition aux limites

$$(7) \quad [F]_{\text{amont}} = \sum v_i [X_i]_{\text{amont}}$$

$$(7') \quad [F]_{\text{mer}} = \sum v_i [X_i]_{\text{mer}}$$

Dans l'équation (6) qui constitue un bilan global d'oxydo-réduction, la somme des termes de consommation  $\sum v_i C_i$  est en fait le flux total d'électrons  $H(s,t)$  dû à l'activité bactérienne, tandis que la somme des termes de production  $\sum v_i P_i$  se réduit à la réaération (à exprimer en flux d'électrons). On peut estimer la réaération par une relation du type

$$(9) \quad K (X_{1_{\text{sat}}} - X_1)$$

ce qui permet d'écrire finalement



$$(10) \quad \nabla F(s,t) = v_1 K (X_{1_{\text{sat}}} - X_1) - H(s,t)$$

La discrétisation spatio-temporelle des équations permet d'obtenir des équations matricielles tridiagonales, qui sont calculées par des algorithmes de récurrence très performants [Adam et Runfola (1971), Adam (1975)]. Comme l'équation (10) contient explicitement la concentration en oxygène, l'expression

$$(X_{1_{\text{sat}}} - X_1)$$

est calculée soit en utilisant la valeur de  $X_1$  au pas de temps précédent (si  $X_1$  varie lentement), soit par un schéma de calcul itératif.

Le flux total d'électron  $H$  imposé au système doit ensuite être partagé entre les différentes voies chimiques et biologiques représentées par les réactions (a) à (e). Dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique interne, ce partage est régi par les cinq équations simultanées entre le potentiel rédox  $E_h$  et les couples  $(x_i, y_i)$

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{v_i F} \log \frac{x_i}{y_i}$$

qui peuvent se représenter par des fonctions linéaires par morceaux sur un diagramme semi-logarithmique (fig. 16).

Connaissant  $F(s,t)$ , solution de (10), la détermination des différentes concentrations  $x_i$  peut se faire grâce à ces relations de la façon suivante.

La construction complète du diagramme d'équilibre exige la connaissance des valeurs maximum que les différents constituants peuvent atteindre.

Ceci peut être résolu par l'introduction de quatre variables  $Z_i$  définies par

$$(12) \quad Z_i \equiv X_i + Y_i \quad (i = 2,5)$$

qui, vu (3) et (4), sont des variables "conservatives" (hydrodynamiquement), c'est-à-dire que

$$(13) \quad \nabla Z_i = 0 \quad (i = 2,5)$$

avec des conditions aux limites déduites de (7).

Les quatre équations (13) permettent de déterminer les  $Z_i(s,t)$ , qui constituent l'enveloppe des *valeurs maximum* pour  $X_i(s,t)$  [et donc pour  $Y_i(s,t)$ ].

La valeur minimum de concentration de chaque oxydant est prise égale à  $10^{-6}$  moles/l, ce qui, dans la représentation logarithmique, peut être considéré comme une approximation de la concentration zéro.

A partir des valeurs minimum et maximum, on peut alors, pour chaque oxydant  $X_i$ , diviser l'intervalle de variation du potentiel rédox en trois domaines, séparés par des limites  $E_{A_i}(s,t)$  et  $E_{B_i}(s,t)$  pour

$$\begin{array}{ll} E_h \geq E_{A_i} & X_i = Z_i \\ E_{B_i} < E_h < E_{A_i} & E_h = a_i + b_i \log \frac{X_i}{Z_i - X_i} \\ E_h \leq E_{B_i} & X_i = 10^{-6} (\sim 0) . \end{array}$$

Localement, ceci permet donc de fixer une configuration pour le diagramme d'équilibre thermodynamique et, en chaque point, de calculer la distribution des  $X_i$  de manière univoque.

En résumé, la procédure séquentielle suivante est suivie à chaque pas de temps :

- 1) solution des 4 équations (13) pour les  $Z_i(s,t)$  ( $i = 2,5$ ) ;
- 2) à partir des équations d'équilibre interne et des  $Z_i$  ( $i = 2,5$ ), calcul des limites  $E_{A_i}(s,t)$  et  $E_{B_i}(s,t)$  ;
- 3) calcul de la variable

$$F(s,t) = \sum v_i X_i(s,t)$$

à partir de (10) et des conditions aux limites (7) [ $X_1$  étant supposé connu] ;

- 4) inversion de la relation implicite

$$F(s,t) = \sum v_i X_i = f_{L_A, L_B}(E)$$

qui permet de calculer  $E_h(s,t)$  et les concentrations  $X_i$  via les relations

$$E_h = \varrho_i(X_i, Z_i) ;$$

- 5) retour éventuel au point (3) pour un schéma de calcul itératif (calcul de  $X_1$ ).

#### 4.2.2.- Résultats

La figure 17 représente le résultat de la simulation des profils longitudinaux de février, avril, juillet et octobre 1974 à l'étale de marée basse, calculé en utilisant le modèle hydrodynamique stationnaire de Wollast (1973) et la procédure exposée ci-dessus. La comparaison avec les profils expérimentaux (figure 9) montre que la tendance générale de l'évolution de la composition de l'eau est bien reproduite par la simulation.

Les valeurs utilisées pour cette simulation sont respectivement de 100 pour février, 50 pour mai, 25 pour juillet et 70 pour octobre 1974, ce qui correspond à une fraction du métabolisme carboné total incorporée sous forme de bicarbonate de 4, 8, 15 et 6 % respectivement. Ces valeurs sont compatibles avec les quelques déterminations expérimentales de cette fraction (9,4 et 6,6 % en mai 1974, voir tableau 1) et leur évolution saisonnière cadre bien avec l'observation selon laquelle les bactéries anaérobies, les sulfato-réductrices en particulier, dont le rôle relatif dans l'activité hétérotrophe est plus grand en été, incorporent plus activement le bicarbonate que les bactéries aérobies.

Si la tendance générale de l'évolution de la composition de l'eau est bien reproduite par la simulation, la zone d'augmentation du  $\text{NO}_3^-$  est cependant déplacée vers l'amont, et la zone de restauration de l'oxygène est reportée en aval. Ceci est évidemment la conséquence de l'hypothèse d'équilibre interne, qui impose notamment que l'oxygène ne peut réapparaître que si le  $\text{NH}_4^+$  et le  $\text{Mn}^{++}$  sont complètement oxydés. Pour expliquer l'allure des profils observés, des limitations de la cinétique des réactions doivent être considérées : la vitesse des réactions chimiques et biologiques impliquées ne permet pas d'atteindre l'équilibre chimique entre les différents couples d'oxydo-réduction.

Ceci est particulièrement vrai pour l'oxydation de l'ammonium en nitrates, qui, comme nous l'avons signalé plus haut, n'est jamais complète dans l'estuaire. En fait, dans la simulation présentée dans la figure 17, il est déjà tenu compte implicitement de ce fait, de façon d'ailleurs assez peu élégante, en prenant comme concentration en ammonium à la

limite amont une valeur correspondant seulement à la fraction appelée à être nitrifiée de la concentration réelle mesurée à Dendermonde. Dans le paragraphe suivant, nous introduisons de façon plus rigoureuse une limitation cinétique sur la nitrification.

#### 4.3.- Limitation cinétique de la nitrification

Comme expliqué plus haut, le caractère incomplet de la nitrification s'explique par la dynamique particulière des populations de bactéries nitrifiantes. Un profil typique de l'activité nitrifiante relevé expérimentalement a été représenté dans la figure 14 : l'activité, nulle dans la partie amont de l'estuaire, augmente brusquement à l'endroit où est atteint le potentiel rédox critique, puis diminue lorsque la salinité augmente, pour s'annuler vers 10 mg Cl/l.

Une première étape pour rendre compte de cette limitation cinétique consiste à introduire dans le modèle d'équilibre, de façon semi-empirique, une valeur limite de l'activité nitrifiante, basée sur l'allure des profils observés d'activité nitrifiante. Une seconde étape consiste à bâtir un modèle déterministe complet de la dynamique des populations de bactéries nitrifiantes et de leur activité, modèle qui peut être couplé au modèle précédent.

##### 4.3.1.- Introduction semi-empirique d'une nitrification maximale

L'hypothèse d'équilibre thermodynamique a permis de calculer une première estimation des différentes concentrations, en particulier la concentration en nitrates  $X_3(s,t)$ . En remplaçant  $X_3(s,t)$  dans l'équation (3), on peut alors déterminer numériquement la *fonction de commande*  $f(s,t)$  qui détermine l'évolution de  $X_3$ , c'est-à-dire telle que

$$(14) \quad \nabla X_3 = f(s,t)$$

et on a évidemment

$$f(s,t) = P_3(s,t) - C_3(s,t) .$$

On constate que cette fonction  $f$  est négative dans la première partie de l'estuaire, positive dans la seconde partie. Comme on peut le

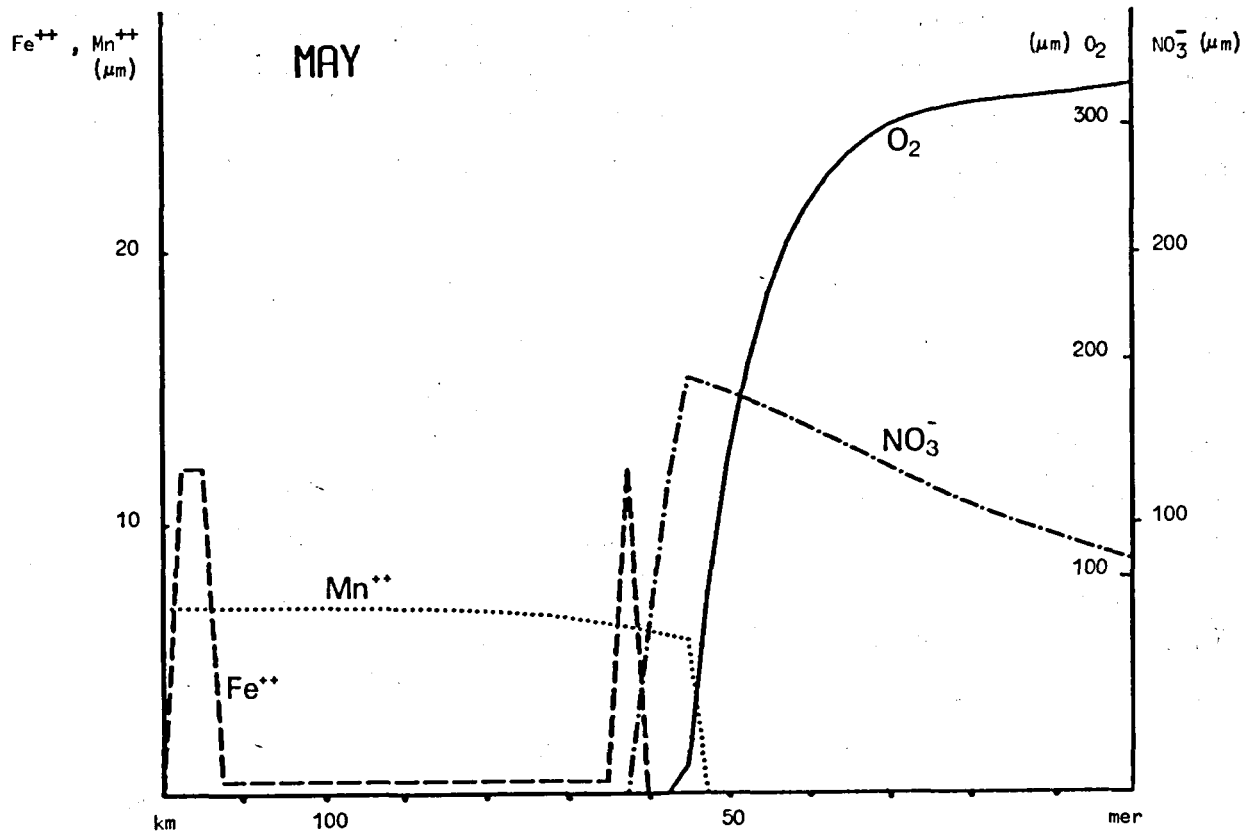
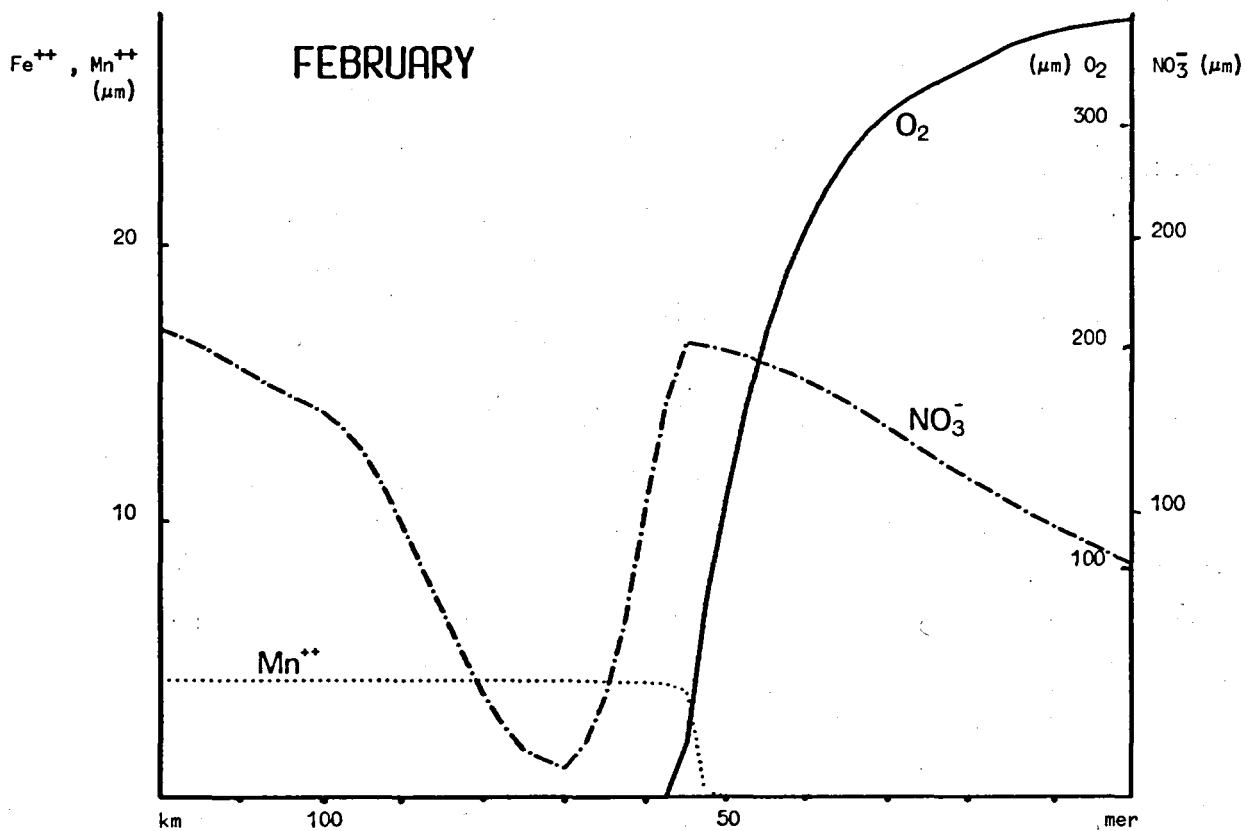


fig. 17.

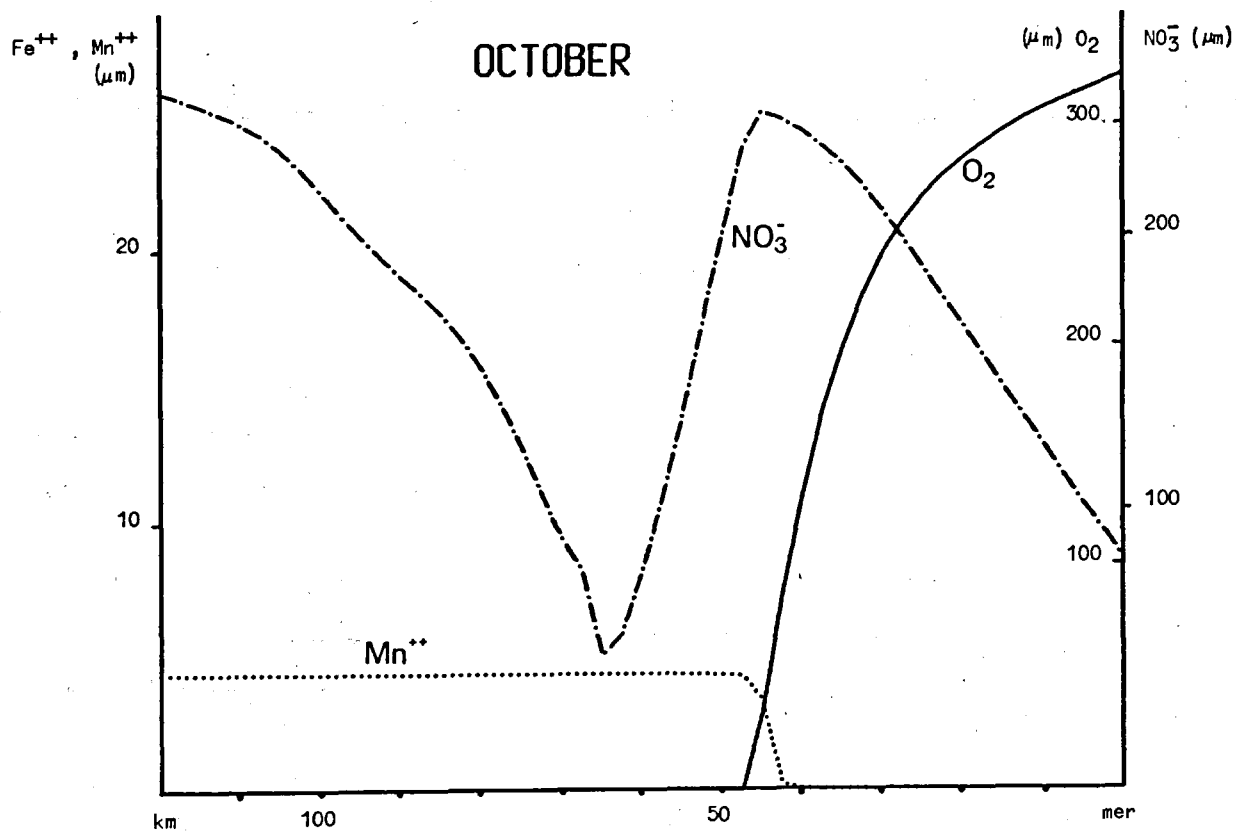
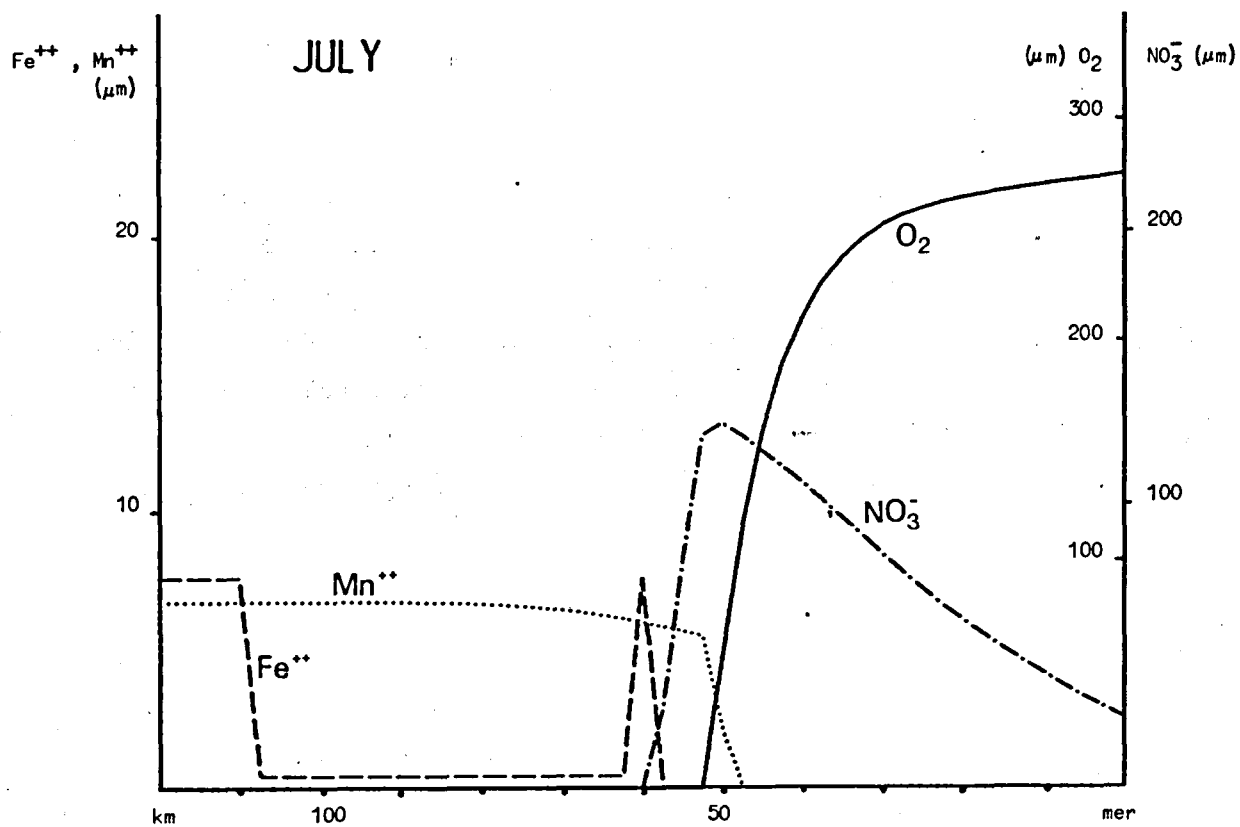


fig. 17.

Simulation de profils longitudinaux de février, mai, juillet et octobre 1974 selon l'hypothèse d'équilibre thermodynamique interne.

vérifier expérimentalement, ces deux zones correspondent à la zone de dénitrification d'une part, et de nitrification d'autre part ; ce qui permet d'associer la partie négative de  $f$  au terme de consommation  $C_3$ , et la partie positive au terme de production  $P_3$ . Cette fonction  $P_3$  représente l'activité des bactéries nitrifiantes calculée suivant l'hypothèse de l'équilibre interne, et donc surestimée.

On peut alors définir une nouvelle fonction-production  $P_3^*(s,t)$  qui vaut

$$P_3^*(s,t) = \begin{cases} P_3(s,t) & \text{si } P_3 \leq L_3 \\ L_3(s,t) & \text{si } P_3 > L_3 \end{cases}$$

où  $L_3(s,t)$  est une fonction seuil semi-empirique à laquelle, sur base du profil expérimental d'activité nitrifiante de la figure 14, on donne la forme suivante :

$$L_3(s,t) = \begin{cases} \gamma(t) (s_0 - s) & \text{si } s \leq s_0 \\ 0 & \text{si } s > s_0 \end{cases}$$

$s_0$  étant le point où la salinité atteint 10 mgCl/l, que l'on peut déterminer à partir du profil de salinité calculé.

On a donc une nouvelle fonction de commande

$$f^*(s,t) = P_3^*(s,t) - C_3(s,t)$$

En intégrant l'équation (3) avec cette nouvelle fonction de commande  $f^*$ , on obtient une solution  $X_3$  qui tient compte du comportement physiologique des bactéries en fonction de la salinité. La valeur de  $\gamma$  est ajustée pour que le profil calculé corresponde aux concentrations en nitrates mesurées dans l'estuaire.

Les fonctions de commande modifiées  $f^*$  sont représentées à la figure 18 et les valeurs de l'activité nitrifiante ainsi déterminées sont compatibles avec les quelques mesures expérimentales directes de la nitrification.

Les concentrations des autres oxydants sont alors recalculées à partir de l'hypothèse d'équilibre interne, la concentration en nitrate étant cette fois imposée (donc hors-équilibre).

La procédure séquentielle suivante est maintenant suivie à chaque pas de temps :

- 1) à 4) comme dans le modèle d'équilibre thermodynamique;
- 5) construction de la fonction limitante  $L_3$  ; calcul de la fonction de commande  $f$  et de la fonction modifiée  $f^*$  ;
- 6) intégration de (3), ce qui détermine  $X_3^*$  ;
- 7) inversion de la relation

$$F(s,t) = \sum v_i X_i = f_{L_A, L_B}(Eh)$$

$X_3^*$  étant imposé.

Les résultats obtenus avec cette procédure sont beaucoup plus proches de la réalité comme le montrent les profils de la figure 19 et leur comparaison avec les profils expérimentaux de la figure 9.

#### 4.3.2.- Modèle déterministe de la nitrification

Un modèle bactériologique de la nitrification doit passer par la détermination de l'évolution de la biomasse  $B$  des organismes nitrifiants. Celle-ci est régie par l'équation :

$$\forall B = K B - M B$$

où  $K$  et  $M$  sont respectivement les coefficients de croissance et de mortalité.

Le coefficient de croissance est une fonction de la température, de la salinité, de la concentration en ammonium  $Y_3$  et du  $Eh$  :

$$K = k \times f_1(T) \times f_2([Cl]) \times f_3(Y_3) \times (Eh)$$

où  $k$  est la constante optimale de croissance;  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  ayant une valeur unitaire pour les valeurs optimales de  $T$ , de  $Cl^-$  et de  $Y_3$  respectivement.

Selon la revue de Painter (1970),  $k$  varie entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Carlucci et Strickland (1968) ont déterminé que la température optimale pour les bactéries nitreuses en culture pure est de  $28^\circ\text{C}$ , le  $Q_{10}$  valant 3, de sorte que

$$f_1 = 10^{\frac{T - 28}{15}} \quad (0 < T < 28^\circ\text{C}) .$$





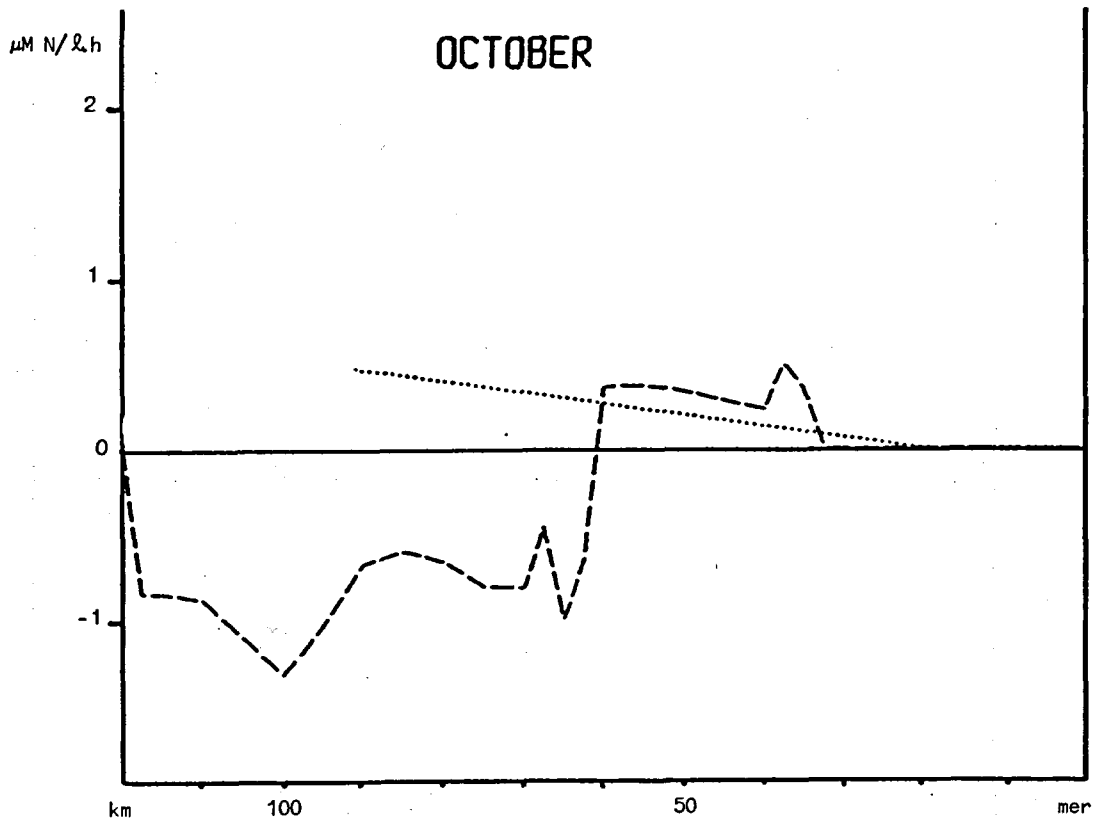
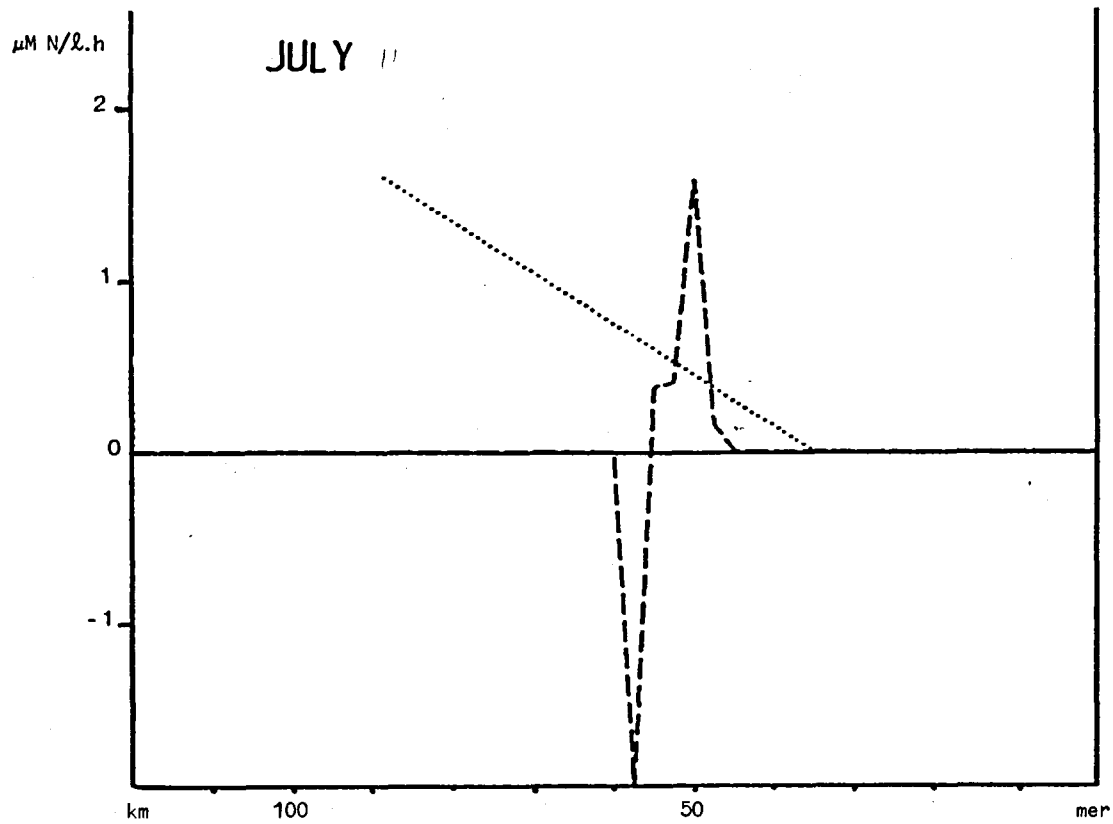


fig. 18a.

Fonctions de commande de la nitrification

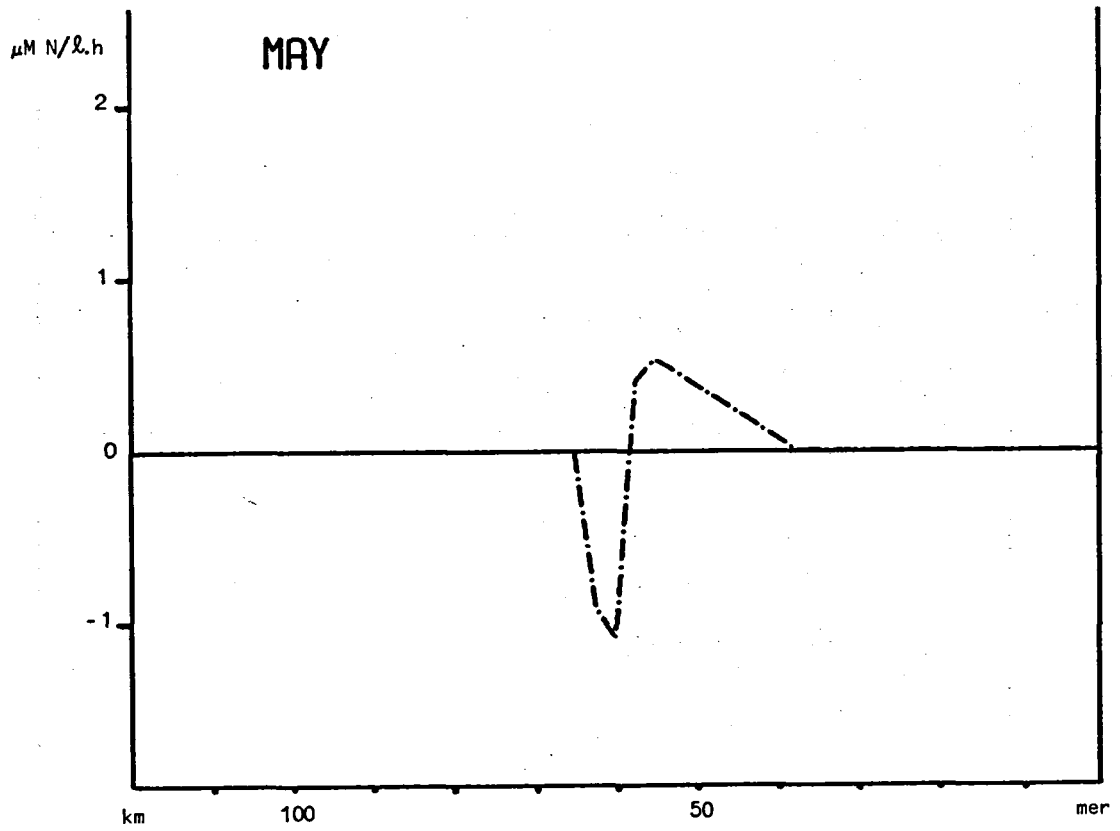
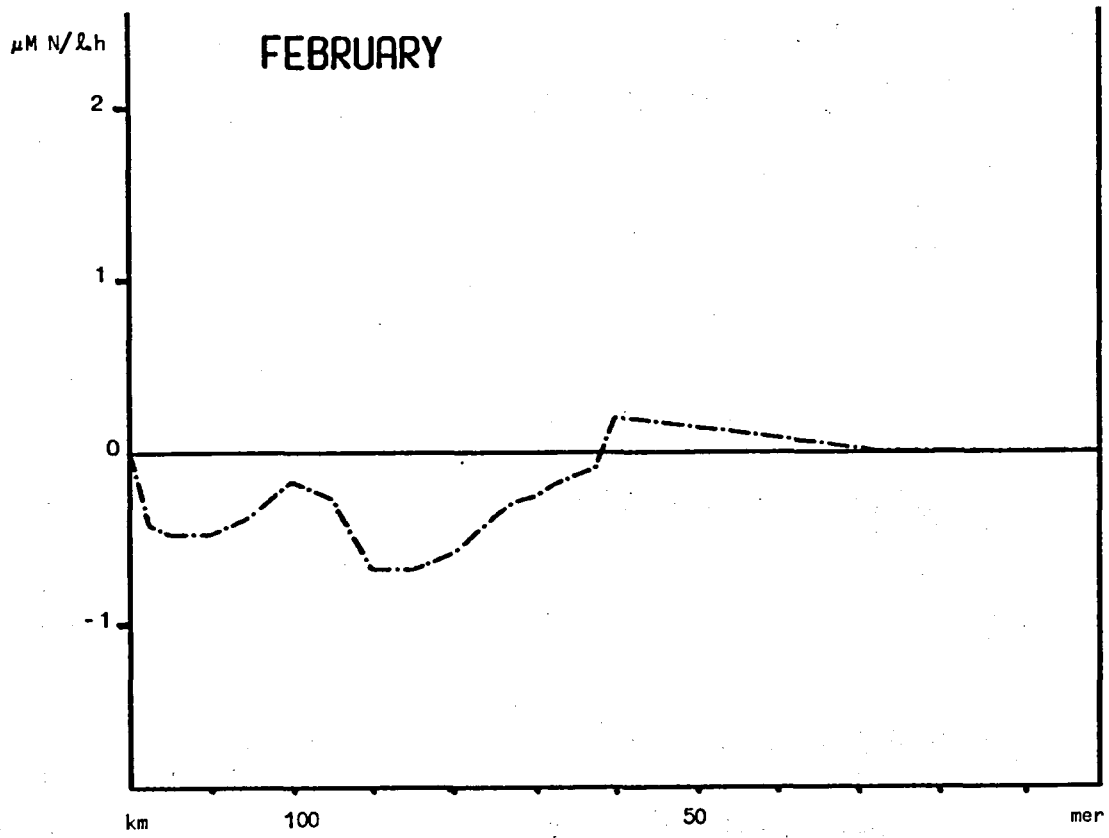


fig. 18b.

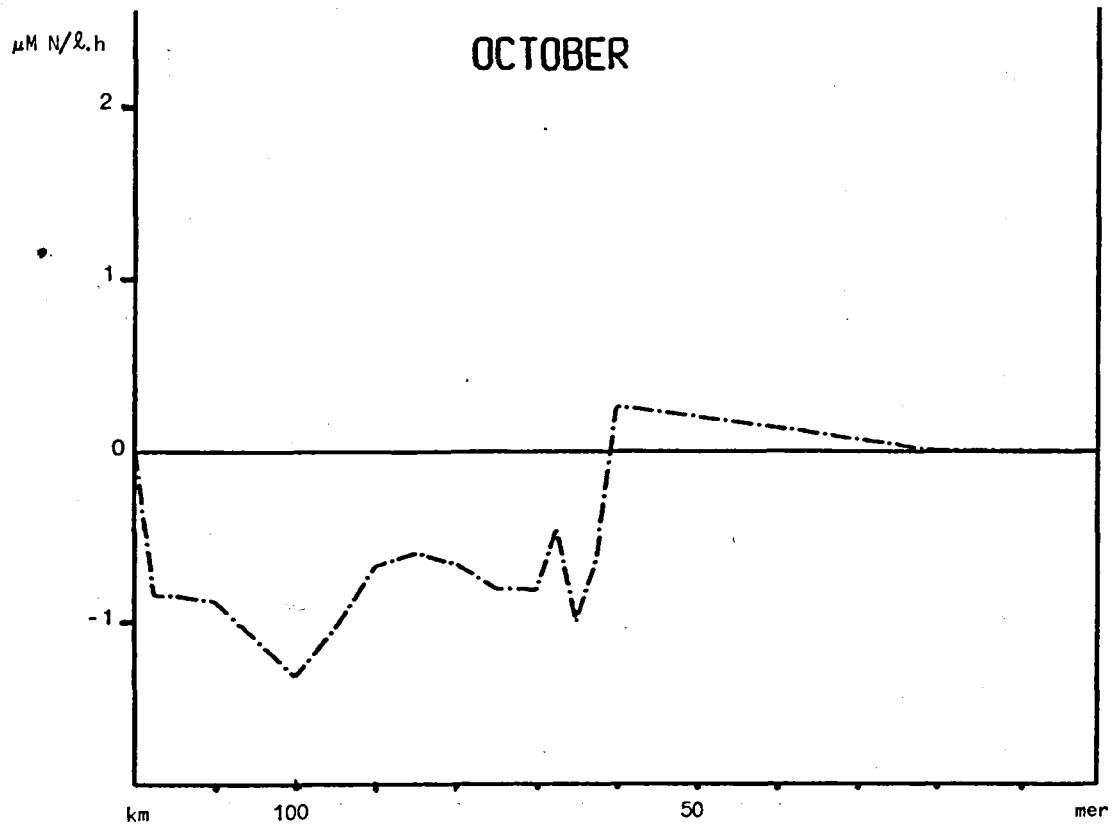
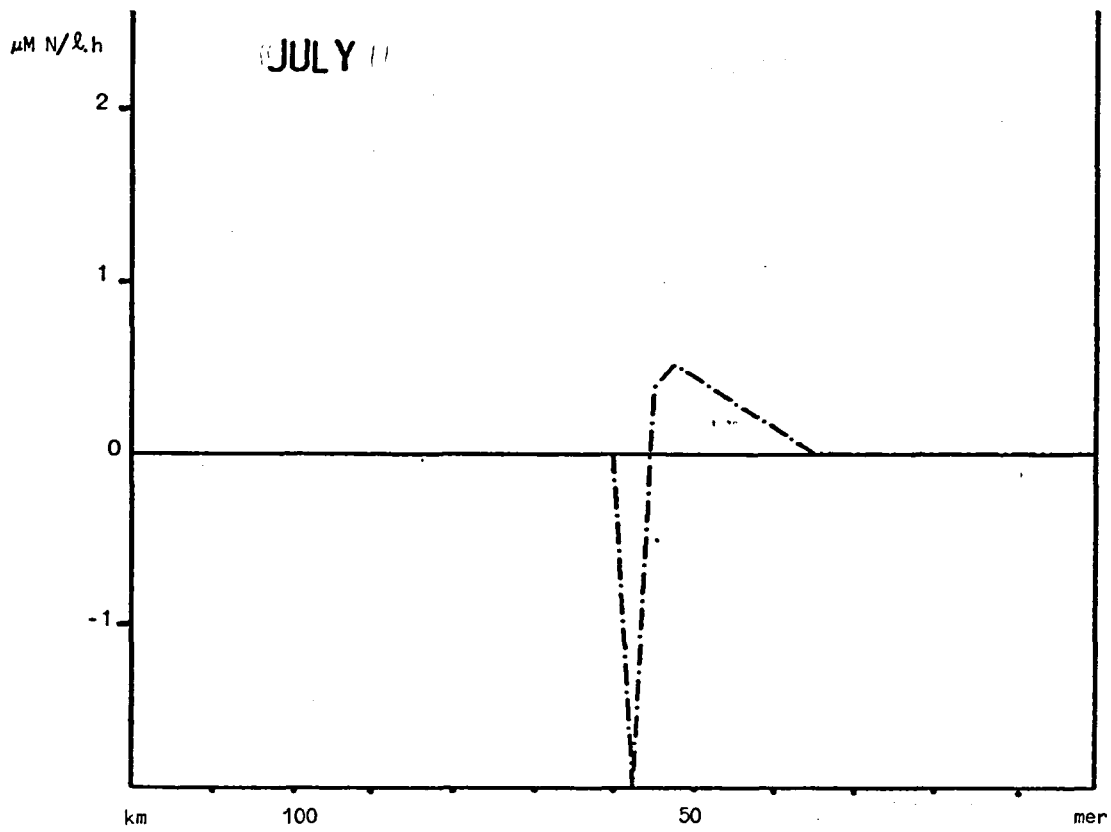


fig. 18b.

Fonctions de commande modifiées

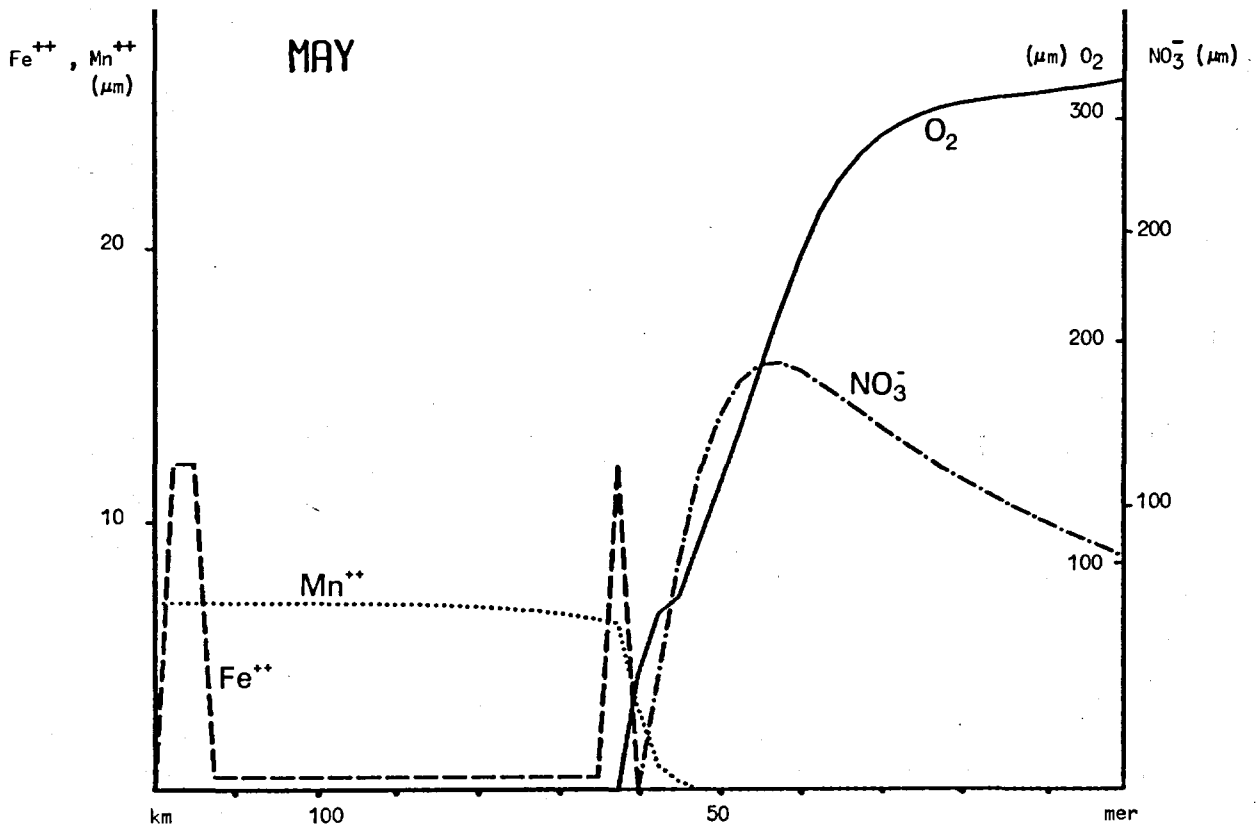
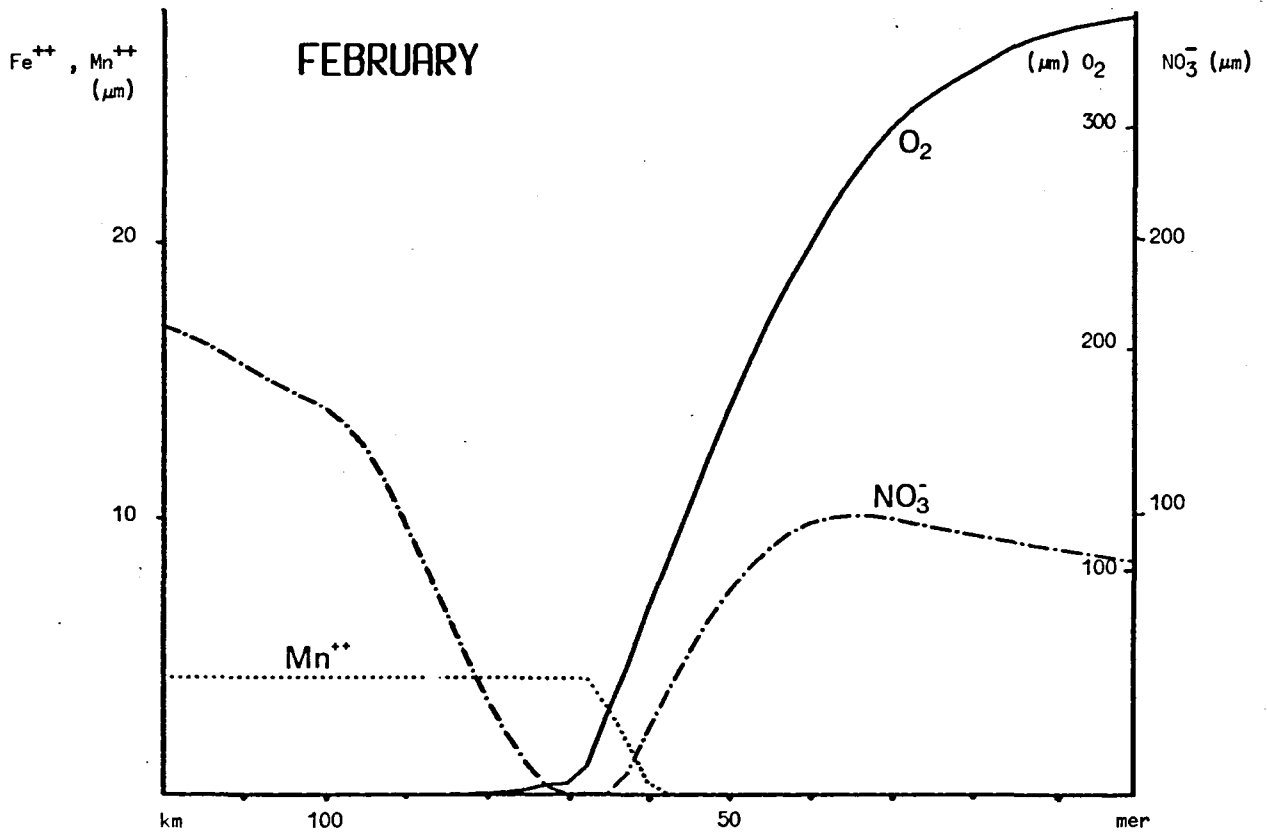


fig. 19.

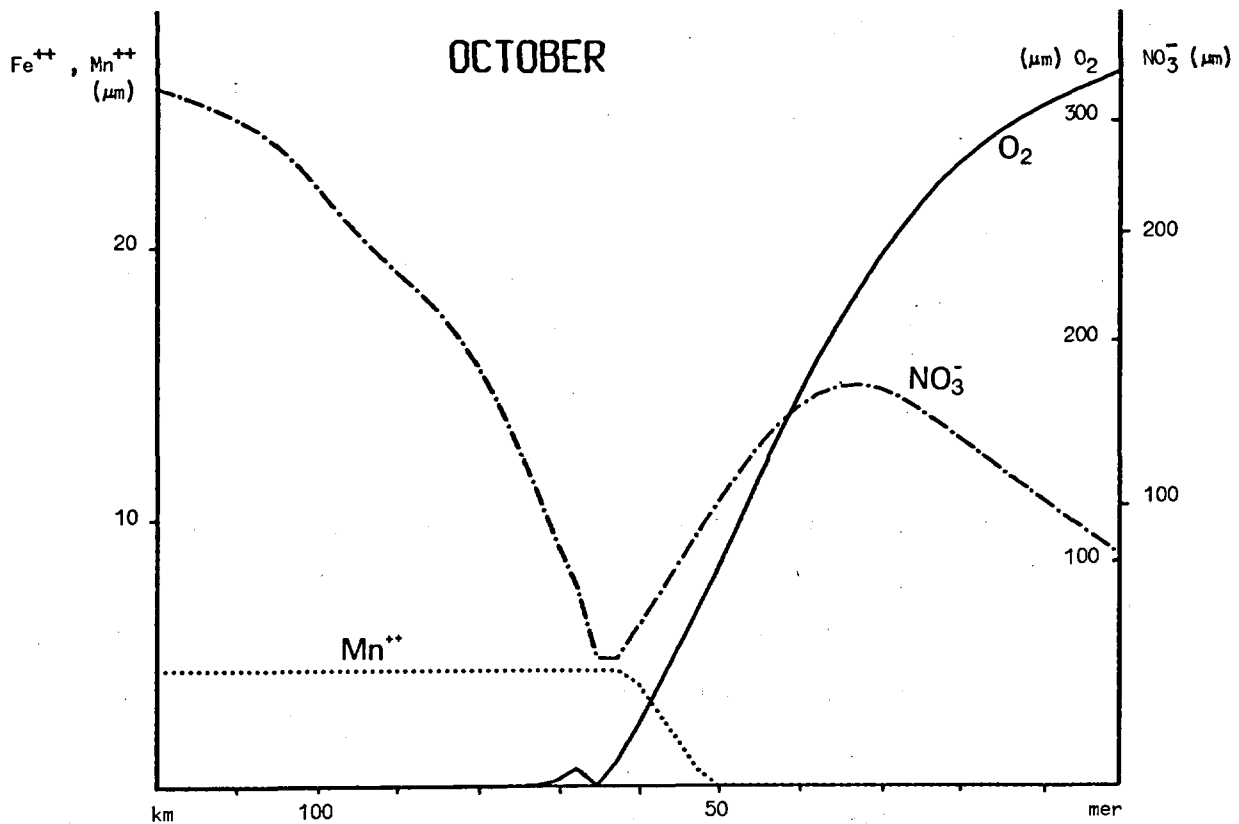
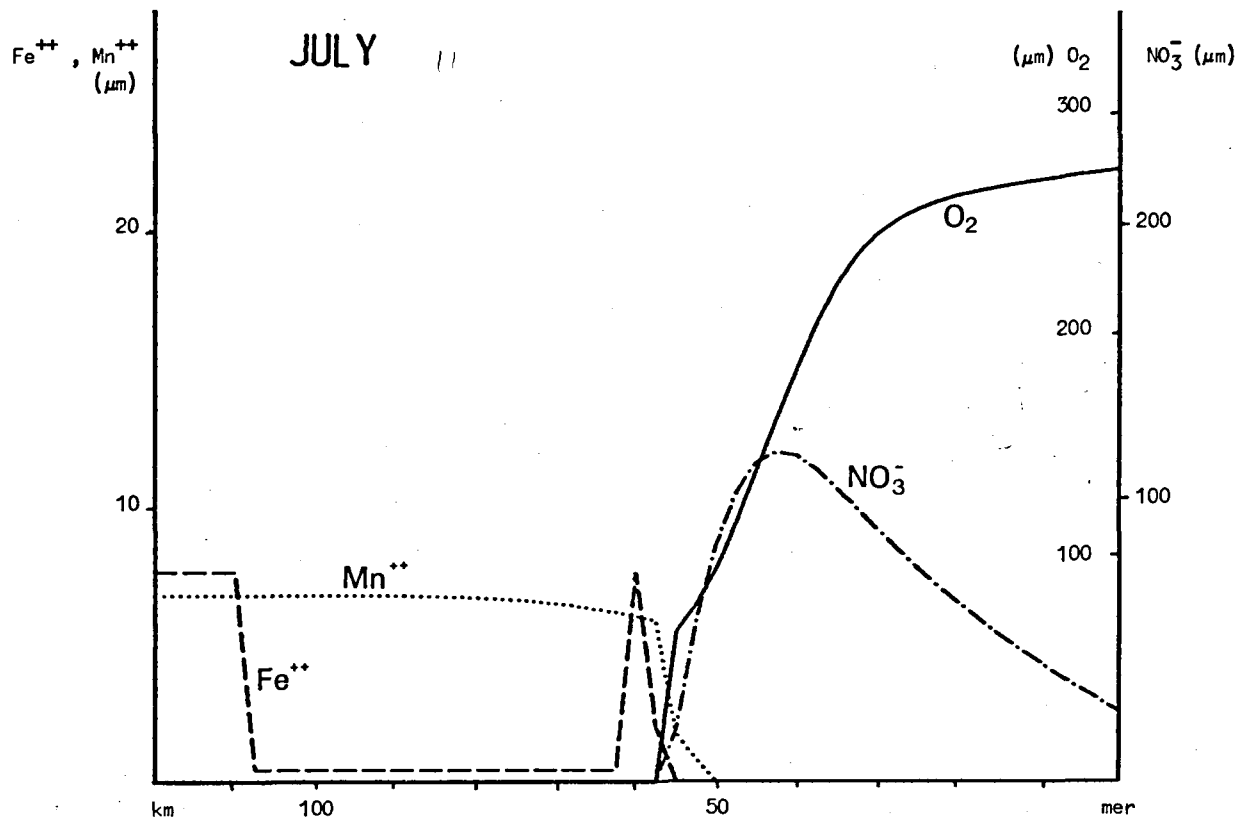


fig. 19.

Simulation des profils longitudinaux de février, mai, juillet et octobre 1974 selon le modèle incluant une limitation cinétique sur la nitrification.

$f_2$  a été choisi afin de reproduire au mieux la dépendance observée de l'activité vis-à-vis de la salinité (figure 13). Une gaussienne

$$f_2 = \exp \left( - \frac{[Cl]}{8} \right)$$

simule le mieux les courbes expérimentales d'activité en fonction de la salinité, sans que cette forme traduise aucune loi physiologique théorique.

La dépendance de la croissance vis-à-vis de la concentration en ammonium sera supposée conforme à une loi de Michaëlis-Menten :

$$f_3 = \frac{Y_3}{K_m + Y_3} .$$

Painter (1970) cite des valeurs de  $K_m$  comprises entre 70 et 700  $\mu\text{moles}/\ell$  . Une valeur moyenne de 250  $\mu\text{moles}/\ell$  peut être utilisée.

La fonction (Eh) exprime simplement que la nitrification n'est possible qu'au-dessus d'un certain potentiel rédox limite en dessous duquel l'oxydation de l'ammonium est endoénergétique

$$(Eh) = \begin{cases} 1 & \text{si } Eh > E_{N'}^{\circ} , \\ 0 & \text{si } Eh < E_{N'}^{\circ} . \end{cases}$$

La constante de mortalité pour ces bactéries nitrifiantes d'eau douce est probablement fonction de la salinité. Nous avons choisi, un peu arbitrairement en l'absence de données expérimentales, une fonction exponentielle de la salinité :

$$M = m \exp \frac{[Cl] - 18}{3} .$$

L'activité de nitrification est alors supposée proportionnelle à la vitesse de croissance des bactéries, de sorte que l'on peut écrire pour l'ammonium et les nitrates :

$$Y_3 + \beta K B = 0$$

$$X_3 - \beta K B = 0$$

La constante  $\beta$  a des valeurs comprises entre  $10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-6}$   $\mu\text{moles}/\text{bact}$ . selon Carlucci et Strickland (1968) et Watson (1965).

Quelques résultats préliminaires obtenus avec ce modèle [Somville (1975)] sont représentés dans la figure 20 qui montre la simulation

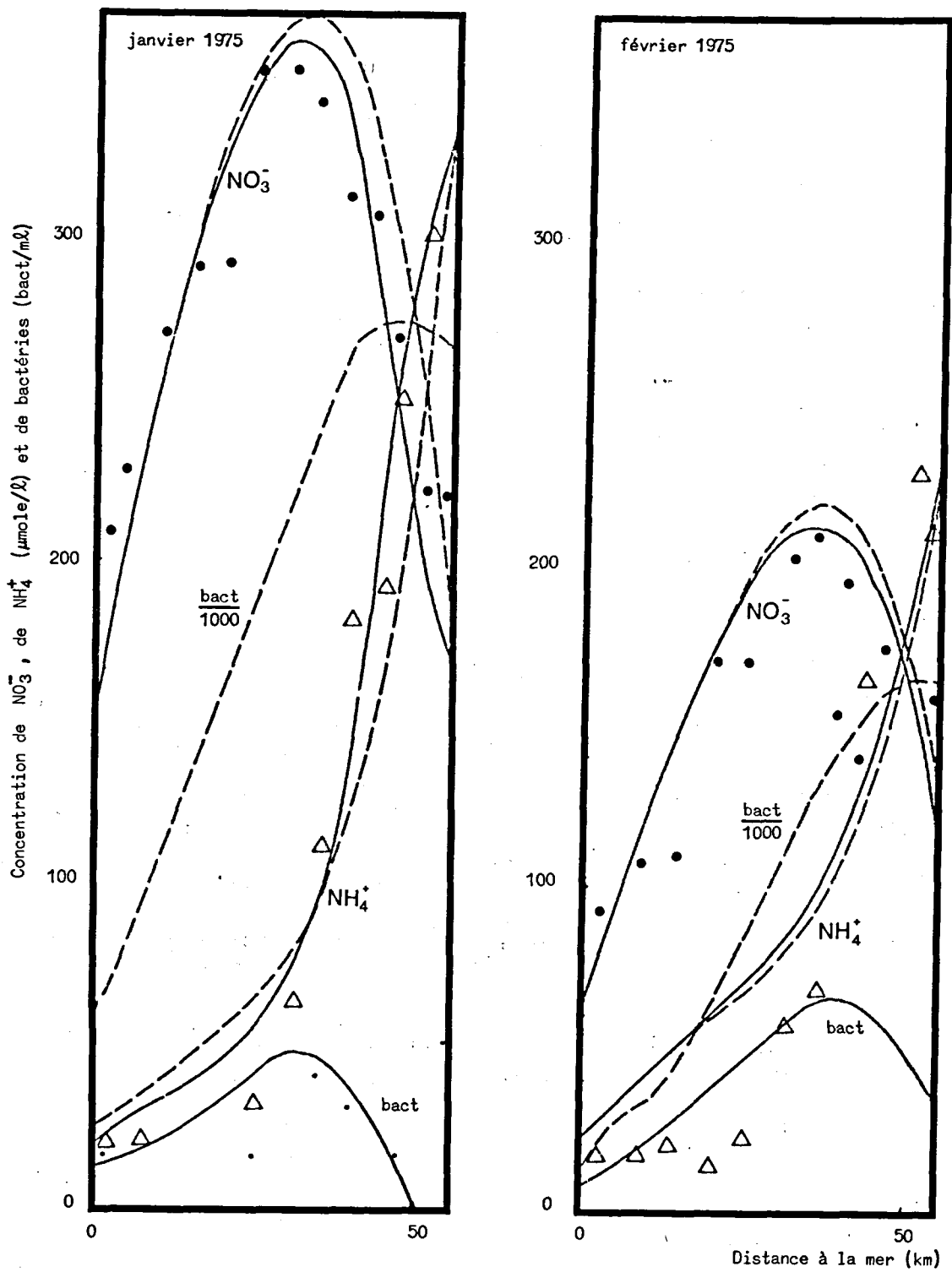


fig. 20.

Profils calculés des concentrations de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  et de bactéries en fonction de la distance à l'embouchure, pour les mois de janvier et de février 1975. Les concentrations expérimentales de nitrate (•), d'ammonium ( $\Delta$ ) et de bactéries (•) ont également été représentées.

Mois	Profil	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\mu\text{m}/\text{l}$ )	$m$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Janvier	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	- - -	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Février	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	- - -	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$



des profils de bactéries nitrifiantes, de nitrates et d'ammonium dans la zone de nitrification (c'est-à-dire où  $E_h > E$  ) pour les croisières de janvier et de février 1975.

### Références

- ADAM, Y., (1975). A Hermitian finite difference method for the solution of parabolic equations, sous presse.
- BERNER, R.A., (1967). Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Am. J. Sci.*, 265, 773-785.
- BERNER, R.A., (1971). *Principles of chemical sedimentology*, Mac Graw Hill, New-York.
- BILLEN, G., (1975). Nitrification in the Scheldt Estuary (Belgium and the Netherlands), *Estuarine and Coastal Marine Science*, 3, 279-289.
- BRECK, W.G., (1972). Redox potentials by equilibration, *J. Mar. Res.*, 30, 121-139.
- BROCK, T.D., (1966). *Principles of Microbial Ecology*, Prentice Hall.
- CARLUCCI, A.F. and STRICKLAND, J.D.H., (1968). The isolation, purification and some kinetic studies of marine nitrifying bacteria, *Journal of experimental marine Biology and Ecology*, 2, 156-166.
- DOYLE, R.W., (1968). Identification and solubility of iron sulfide in anaerobic lake sediments, *Am. J. Sci.*, 266, 980-994.
- DOWNING, A.L., (1962). In L. KLEIN, *River Pollution, II. Causes and consequences*. Butterworths, London.
- GARRELS, R.M. et CHRIST, C.L., (1965). *Solution, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- KUTZNETSOV, S.I., (1975). The role of microorganisms in the formation of lake bottom deposits and their diagenesis, *Soil Sci.*, 119, 81-88.
- MULDER, E.G., (1964). Iron bacteria, particularly those of the Sphaerotilus-Leptothrix group, and Industrial problems, *J. Appl. Bact.*, 27, 151-173.
- OTTOW, J.C.G., (1968). Evaluation of iron reducing bacteria in soil and the physiological mechanism of iron-reduction in *Aerobacter aerogenes*, *Zeil. für Allg. Mikrobiol.*, 8, 441-443.

- OVERBECK, J. and DALEY, R.J., (1973). Some precautionary comments on the Romanenko technique for estimating heterotrophic bacterial production, *Bull. Ecol. Res. Comm.* (Stockholm), 17, 342-344.
- PAINTER, H.A., (1970). A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in micro-organismes, *Water Research*, 4, 393-450.
- RICHARDS, F.A., (1965). *Anoxic basins and Fjords*, in *Chemical oceanography*, Eds. Riley, S.P. and Skirrow, G. Academic Press, New York, Vol. 1, 611-645.
- ROMANENKO, V.I., (1964). Heterotrophic CO<sub>2</sub> assimilation by bacterial flora of water, *Mikrobiol.*, 33, 779-683.
- SALEK, MCPHERSON et MILLER, (1964). The effect of inhibitors on sulfate reducing bacteria : a compilation, *J. Appl. Bact.*, 27, 281-293.
- SATO, M., (1960). Oxidation of sulfide ore bodies, 1. Geochemical environments in terms of Eh and pH, *Econ. Geol.*, 55, 928-961.
- SILLEN, L.G., (1965). Oxidation states of Earth's Ocean and Atmosphere, I, A model calculation on earlier states. The myth of the probiotic soup, *Arkiv. Kemi*, 24, 431-456.
- SOROKIN, Y.I., (1965). On the trophic role of chemosynthesis and bacterial synthesis in water bodies, *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 18 Supl., 187-205.
- SOMVILLE, M., (1975). *Nitrification dans l'estuaire de l'Escaut*, Mémoire de licence en sciences chimiques, Université Libre de Bruxelles.
- STREETER, H.W. et PHELPS, E.B., (1925). Study of the pollution and natural purification of the Ohio river. III. Factors concerned in the phenomena of oxidation and reaeration, *Bull. U.S. Publ. Health Serv.*, 146.
- STUMM, W., (1966). Redox potential as an environmental parameter : conceptual significance and operational limitation, *Proceedings of the International Water Pollution Research Conference* (3rd, Munich), I, 283-308.
- STUMM, W. et LEE, G.F., (1961). Oxygenation of ferrous Iron, *Industrial and Eng. chem.*, 53, 143-146.
- STUMM, W. et MORGAN, J.J., (1970). *Aquatic Chemistry*, Wiley and Sons, New York.
- THORSTENSON, D.C., (1970). Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 745-770.

- VAMOS, (1958). Inhibition of sulfate reduction in paddy soils, *Nature*, 182, 1688.
- WATSON, S.W., (1963). Autotrophic nitrification in the ocean, in *Symposium on Marine Microbiology* (Oppenheimer, C.H., ed.) CC. Thomas publ., Springfield.
- WHEATLAND, A.B., BARRETT, M.J. and BRUCE, A.M., (1959). Some observations on denitrification in rivers and estuaries, *Journal of the Institute for Sewage Purification*, Part 2, 449-459.
- WOLLAST, R., (1973). *Origine et mécanismes de l'envasement de l'estuaire de l'Escaut*, Rapport de synthèse, Recherche effectuée dans le cadre de l'étude de l'envasement de l'Escaut dirigée par le Laboratoire de Recherches Hydrauliques, Borgerhout, Ministère des Travaux Publics.
- WOLLAST, R., (1973). Le comportement de nutriments dans l'estuaire de l'Escaut; cas de la silice et de l'ammoniaque, in *Math. Modelsea* (1973), Fisheries Improvement and Hydrography Committee, International Council for Exploration of the Sea, E:19.