

C.I.P.S.

MODELE MATHEMATIQUE
DE LA POLLUTION EN MER DU NORD.

TECHNICAL REPORT
1973/BIOL/06

/This paper not to be cited without prior reference to the author/

ESSAI DE BILAN ANNUEL DU TRANSFERT
DE L'AZOTE DANS LE BASSIN DE CHASSE D'OSTENDE

III. Recyclage de l'azote dans les sédiments.

par Jo PODANO

Laboratorium van Ekologie en Systematiek,
Vrije Universiteit te Brussel

et Laboratoire de Chimie Industrielle,
Université Libre de Bruxelles

(Belgique).

INTRODUCTION.

Dans les milieux aquatiques, le recyclage de la matière organique sous forme d'éléments minéraux réutilisables par les végétaux peut se faire d'une part dans l'eau même, à l'intervention des animaux et des bactéries planctoniques, d'autre part dans les sédiments où les résidus végétaux et animaux accumulés sont dégradés sous l'action bactérienne et d'où diffusent une partie des nutriments ainsi formés. Dans les milieux marins de grande profondeur, le recyclage dans l'eau-même semble généralement prépondérant: c'est ainsi par exemple que HARRIS (1959) évalue l'excrétion du zooplancton à 56 % des besoins en azote du phytoplancton dans le "Long Island Sound", et que RITTENBERG et al. (1955) estiment à moins de 1% des besoins annuels du phytoplancton le retour des nutriments des sédiments vers l'eau. On peut s'attendre toutefois à ce que les sédiments jouent un rôle plus important dans les milieux de faible profondeur, comme les lagunes ou les milieux côtiers.

Si les nombreux processus microbiologiques impliqués dans le recyclage de l'azote dans les sédiments sont connus qualitativement depuis très longtemps, la connaissance quantitative des flux de matière associés à ces transformations dans les milieux naturels reste très imparfaite. Ce sont pourtant ces flux qu'il importe de connaître pour évaluer le rôle réel des processus de recyclage dans le maintien de la productivité.

Nous présentons ici les premiers éléments d'une évaluation quantitative des transformations de l'azote dans les sédiments du bassin de chasse d'Ostende. Cette évaluation -encore très grossière- devra être complétée sur la base de mesures plus nombreuses portant au moins sur un cycle annuel complet. Sa comparaison avec les données sur la production primaire et secondaire (PODIMO, 1971 a et b) devra permettre d'accéder à une compréhension plus précise du cycle de l'azote dans l'écosystème.

BIOTOPE et MÉTHODES.

Sédimentologie du Bassin de Chasse.

Une étude approfondie de la sédimentologie du Bassin de Chasse d'Ostende a été réalisée par WOLLAST et DEHAIRS (1972). Pour les besoins de notre étude, nous nous sommes contentés de distinguer d'après leurs résultats deux zones sédimentologiques: l'une vaseuse contenant de 3.5 à 6 % de matière organique, l'autre sableuse contenant moins de 3 % de matière organique. Comme la zone vaseuse occupe plus des 9/10 de la surface du fond, les estimations globales que nous avons effectuées sont basées uniquement sur les résultats obtenus dans cette zone. Certains résultats concernant la zone sableuse sont cependant donnés ici à titre de comparaison.

Méthodes bactériologiques.

L'activité bactérienne a été évaluée par la mesure de l'incorporation biologique de bicarbonate radioactif sur des échantillons de sédiments provenant d'une carotte fraîchement prélevée. Le mode opératoire utilisé est inspiré de la méthode développée par SOROKIN (1955) et sera publié en détail ailleurs.

Les bactéries hétérotrophes aérobies ont été comptées par étalement sur milieu "Marine Agar" après dilution et homogénéisation du sédiment.

Méthodes chimiques.

Les carottes destinées aux mesures chimiques ont été congelées, puis découpées en tranches. L'eau intersticielle a été séparée de la fraction solide par centrifugation ou filtration sous pression; la fraction solide a été sèchée à 110°C.

Dans l'eau intersticielle, l'ammonium a été dosé selon la méthode de Koraloff (SLAVIC et MACISAAC, 1972), les nitrates et nitrites selon la méthode de Griess avec et sans réduction préalable sur colonne de Cadmium (méthode Technicon n° 43-69 W)

Dans la fraction solide, l'azote total a été dosé par la méthode de Kjeldahl (digestion de 16 h. à 300°C dans 10 ml d' H_2SO_4 et 1 ml de $CuSO_4$ à 10%, suivie du dosage de l'ammoniac dans le liquide résiduel dilué et neutralisé, par la méthode de Koroleff.) L'azote fixé aux argiles a été dosé selon la méthode de SILVA et BRENNER (1966); les acides aminés selon STEVENSON et CHENG (1970).

RESULTATS.

Activité bactérienne dans les sédiments.

La Fig.1 montre les mesures d'incorporation de bicarbonate radioactif effectuées dans la zone vaseuse. Un profil typique obtenu dans la zone sableuse est également représenté, ainsi que les nombres de bactéries hétérotrophes aérobies du sédiment superficiel. Dans tous les profils l'activité tombe à zéro vers 25 à 30 cm de profondeur. L'activité est beaucoup plus importante dans la zone sableuse, bien que le nombre des bactéries hétérotrophes y soient plus faible.

Répartition des formes d'azote dans les sédiments.

Le dosage de l'ammonium dans l'eau intersticielle fourni les résultats représentés dans la Fig.2. Les nitrates et nitrites sont absents de l'eau intersticielle des sédiments de la zone vaseuse; ils sont au contraire présents en concentration supérieure à celle de l'eau du bassin dans les sédiments de la zone sableuse jusqu'à 3 cm de profondeur environ.

Les profils de concentration en azote total (Kjeldahl), en acides aminés et en azote fixé au réseau cristallin des argiles dans la fraction solide du sédiment sont représentés dans la Fig. 3 pour une carotte de la zone vaseuse.

DISCUSSION.

La multiplicité des actions bactériennes et des intermédiaires chimiques impliqués dans les transformations de l'azote (voir par exemple la revue de PAINTER, 1970) rend impossible toute tentative d'estimation quantitative sans un certain nombre de globalisations et de simplifications préliminaires. Parce que les sédiments de la zone vaseuse sont réducteurs dès les premiers millimètres (Eh 180 mV à 1 cm contre 250 mV à la même profondeur dans la zone sableuse), la nitrification ne se déroule probablement pas dans cette zone. Cela est confirmé par l'absence de nitrate dans l'eau intersticielle. Les processus de nitrification et de dénitrification seront donc négligés en première approximation.

Nous ne disposons pas de mesures concernant la fixation d'azote moléculaire dans les sédiments du Bassin de Chasse. Dans les sédiments où ce phénomène a été mis en évidence (BROOKS et al., 1971), il n'y contribue généralement que pour quelques pmoles par cm^2 et par an à l'apport d'azote organique. Nous négligerons donc également ce phénomène.

Ces approximations conduisent à schématiser la circulation de l'azote dans les sédiments de la façon suivante:

- sédimentation de matériel organique azoté
- dégradation de l'azote organique avec libération d'ammonium dans l'eau intersticielle (ammonification)
- diffusion de l'ammonium de l'eau intersticielle vers l'eau libre; immobilisation ou pertes d'ammonium en profondeur.

Ces différents points seront discutés successivement.

Sédimentation d'azote organique.

La quantité d'azote organique sédimentée annuellement (S) peut être estimée par $S = \omega \cdot H_0$ où ω est la vitesse de sédimentation en cm de sédiment par an,

et N_o est la concentration en azote organique du sédiment de surface.

La vitesse de sédimentation des lacs ou bassins marins est habituellement de 3 à 5 mm par an. Cependant pour le Bassin de Chasse, alimenté par l'eau fortement polluée du port d'Ostende et recevant de ce fait de nombreux apports terrigènes, une vitesse de 1 cm par an paraît vraisemblable. C'est cette valeur que nous adopterons en l'absence d'une mesure précise.

L'extrapolation à la profondeur 0 du profil d'azote total diminué de la concentration en azote minéral fixé (Fig. 3) fourni pour N_o une valeur proche de 120 $\mu\text{moles Norg/cm}^3$, dont environ 63 % serait constitué par l'azote des acides aminés. En tenant compte pour ces sédiments d'une teneur en matière organique de 4 % (WOLLAST et DEHAIRS, 1972), cette matière organique contiendrait 4,7 % d'azote, ce qui correspond à un rapport $\frac{C}{N}$ d'environ 8.5, un bon ordre de grandeur pour la composition de la matière vivante (CORMER et DAVIES, 1971).

Ces deux estimations conduisent à évaluer la quantité d'azote organique accumulé par sédimentation à $120 \mu\text{moles N/cm}^2 \cdot \text{an}$ soit $8400 \text{ mg N/m}^2 \cdot 6 \text{ mois}$.

Taux d'ammonification.

L'évaluation de l'ammonification peut se faire soit à partir du profil d'azote organique, soit à partir de la mesure de l'activité bactérienne hétérotrophe.

Le profil de l'azote organique (azote total moins azote fixé), ainsi que celui des acides aminés (Fig. 3) montrent une décroissance de type exponentiel avec la profondeur. Le modèle le plus simple qui rende compte de ce fait consiste à supposer que l'azote organique est dégradé par les bactéries à une vitesse proportionnelle à sa concentration ($\frac{dN}{dt} = - k.N$) et que le taux additionnel est nul ($(\frac{\partial N}{\partial t})_x = 0$). On montre alors facilement (Bauer, 1951) que le profil de l'azote organique

en fonction de la profondeur (x) est exponentiellement décroissant:

$$N = N_0 e^{-\frac{k}{\omega} x}$$

La valeur totale de l'ammonification sur toute la colonne de sédiment est alors donnée par $\int_0^\infty k \cdot N dx = k \cdot -\frac{\omega}{k} \cdot [N_0 - \frac{k}{\omega} x]_0^\infty = \omega \cdot N_0$.

c'est à dire 120 $\mu\text{moles N/cm}^2 \cdot \text{an}$, soit 8 400 $\text{mg N/m}^2 \cdot 6 \text{ mois}$.

Les mesures d'incorporation biologique de bicarbonate radioactif fournissent un autre moyen d'évaluer l'ammonification. L'incorporation de carbonates (à l'obscurité) est le fait d'une part des organismes chémoautotrophes, qui assimilent la plus grande partie du carbone dont ils ont besoin sous forme de carbonate, d'autre part des organismes hétérotrophes qui tirent des carbonates une petite proportion estimée généralement entre 3 et 5 % de leur métabolisme carboné total (SOROKIN, 1965). On a vu que la nitrification autotrophe est probablement absente dans la zone vaseuse du Bassin de Chasse. Ceci explique probablement que les valeurs d'incorporation de carbonate soient beaucoup plus élevées dans la zone sableuse où la nitrification est intense (Fig. 2). En outre, les autres métabolismes autotropes (sulfo-oxydation et oxydation du méthane principalement) ne s'y déroulent probablement pas de façon importante étant donné l'absence en quantité significative des substrats nécessaires. On peut donc admettre raisonnablement que dans la zone vaseuse, la mesure d'incorporation de bicarbonate marqué constitue une bonne mesure du métabolisme carboné des bactéries hétérotrophes. Comme en outre, la majeure partie du carbone métabolisé est dissipé sous forme de CO_2 par la respiration, on peut admettre qu'une quantité proportionnelle d'azote, dépendant du rapport $\frac{C}{N}$ de la matière organique utilisée, est excrétée sous forme d'ammonium. Avec ces hypothèses, les mesures de la fig. 2 conduisent à estimer l'ammonification entre 86 et 500 $\mu\text{moles N/cm}^2 \cdot \text{An}$, ce qui est compatible avec l'évaluation faite à partir du profil d'azote organique.

Comportement de l'ammonium dans l'eau intersticielle.

La quantité d'ammonium (F) qui diffuse depuis les sédiments vers l'eau du bassin peut être évaluée à partir de la mesure du gradient de concentration dans l'eau intersticielle à la surface du sédiment. En effet, en vertu de la loi de Fick: $F = D_s \frac{\Phi}{\delta x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$, où D_s est le coefficient de diffusion de l'ammonium dans le sédiment, et Φ est la porosité du sédiment, estimée expérimentalement à 60 % dans la zone vaseuse du Bassin de Chasse.

Le gradient de concentration en ammonium peut être évalué à partir des profils de la fig. 2 à environ $0.8 \text{ } \mu\text{moles.cm}^{-4}$. Le coefficient de diffusion de l'ammonium en solution, comme celui de la plupart des ions, est proche de $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Néanmoins, l'ammonium étant un cathion facilement échangeable sur les sites négatifs des minéraux argileux, sa mobilité est considérablement réduite en présence d'argile, de sorte qu'une valeur de $0.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ dans les sédiments vaseux est plus vraisemblable (BERNER, 1971). La quantité d'ammonium diffusant vers l'eau du bassin représente donc environ $75 \text{ } \mu\text{moles N / cm}^2 \cdot \text{an}$ soit $5 \text{ } 250 \text{ mg N/m}^2$ en 6 mois.

La forme du profil d'ammonium dans l'eau intersticielle (Fig.2) est tout à fait particulière et indique qu'un autre phénomène que l'ammonification et la diffusion vers le haut intervient. En effet, l'existence d'un gradient de concentrations décroissantes après 3 cm témoigne d'une diffusion de l'ammonium vers le bas ou de sa consommation par le sédiment. Le fait que la concentration en ammonium tende vers une valeur constante (identique dans les deux zones vaseuse, et sableuse) suggère l'hypothèse d'une consommation chimique par la fraction solide du sédiment, cette valeur constante de concentration s'interprétant comme la concentration d'équilibre de la réaction impliquée. Il est possible en effet de construire un modèle cinétique de la concentration en ammonium dans l'eau intersticielle

en tenant compte de l'ammonification, de la diffusion verticale, de l'enfouissement par la sédimentation, et d'une consommation chimique dont on supposerait la cinétique du premier ordre par rapport à l'écart de la concentration en ammonium à sa valeur d'équilibre. L'équation diagénétique correspondante serait alors, si on suppose en outre le profil stationnaire (BERNER, 1971):

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = 0 = k N_e e^{-\omega x} + D_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - \omega \frac{\partial C}{\partial x} - h (C - C_\infty)$$

où C est la concentration en ammonium dans l'eau intersticielle,

C_∞ la concentration d'équilibre

et h la constante cinétique de la réaction chimique postulée.

La résolution de cette équation avec les constantes N_e , k , ω , D telles qu'elles ont été définies plus haut fournit, pour une valeur convenable de h , une courbe qui présente les traits essentiels du profil expérimental (Fig. 4). Cependant cette hypothèse suppose qu'une grande quantité d'azote retourne à la fraction solide du sédiment sous forme d'un composé minéral. Il est connu que les argiles, en particulier les illites et les montmorillonites, dont est constituée en majeure partie la fraction argileuse des sédiments du Bassin de Chasse, peuvent fixer l'ammonium dans leur réseau cristallin (STEVENSON, 1962). Mais le dosage de l'azote fixé aux argiles ne montre pas une augmentation de concentration suffisante avec la profondeur pour expliquer cette consommation. Comme d'autre part, le profil de l'azote total (Kjeldahl) accuse une diminution tout à fait parallèle à celle des acides aminés (Fig. 3), il faudrait admettre que le composé ammoniacal impliqué échappe d'une manière ou d'une autre aux dosages effectués.

Il est dès lors peut-être plus simple de supposer que le gradient inférieur de concentration traduise simplement la lente diffusion de l'ammonium depuis l'eau intersticielle des sédiments proprement dits vers une éventuelle nappe aquifère sous-jacente, dont la concentration en ammonium aurait précisément la valeur constante vers laquelle tendent les profils mesurés.

Quelle que soit l'hypothèse invoquée pour interpréter la forme particulière du profil dans l'eau intersticielle, il n'en dépend pas moins qu'une quantité appréciable de l'ammonium produit par l'ammonification disparaît de l'eau

intersticielle en profondeur et n'est pas recyclée vers l'eau du bassin.

Bilan des transferts de l'azote dans les sédiments.

Les estimations discutées sont synthétisées dans la Fig. 5 qui fournit une image simplifiée des flux d'azote dans les sédiments. Il convient d'insister sur le fait que les chiffres indiqués doivent être considérés comme des ordres de grandeur étant donné le grand nombre d'approximations et de simplifications sur lesquelles les calculs ont été basés.

RESUME.

Une tentative d'estimation quantitative des flux de matière associés aux transformations bactériologiques et physico-chimiques de l'azote dans les sédiments du Bassin de Chasse d'Ostende est présentée:

1. La quantité d'azote organique sédimentée annuellement est estimée à partir de la vitesse de sédimentation et de la concentration en azote organique des sédiments de surface.
2. L'ammonification est évaluée d'une part grâce au profil d'azote organique dans les sédiments, d'autre part à partir de mesures de l'activité bactérienne par la méthode de l'incorporation de $\text{HO}^{14}\text{O}_3^-$.
3. La diffusion de l'ammonium vers l'eau du bassin est calculée à partir du gradient de concentration à l'interface sédiment-eau.
4. La forme particulière du profil de concentration de l'ammonium dans l'eau intersticielle suggère une perte d'azote en profondeur qui n'est pas recyclée vers le bassin.

SUMMARY.

A crude estimation of the fluxes associated with bacterial and physico-chemical transformations of nitrogen in the sediments of the Bassin de Chasse in Ostend is presented:

1. The annual sedimentation of organic nitrogen is estimated from sedimentation rate and organic nitrogen concentration of top sediments.

2. Ammonification rate is evaluated on the one hand from the shape of organic nitrogen profile in sediment, on the other hand from measurement of bacterial activity by means of $\text{HC}^{14}\text{O}_3^-$ incorporation.

3. Diffusion of ammonium towards bassin water is calculated from the concentration gradient at water-sediment interface.

4. The shape of ammonium concentration profile in interstitial water suggests that a part of the nitrogen produced by ammonification is lost in the depth instead of being recycled.

REMERCIEMENTS.

Un des chercheurs ayant participé à ce travail collectif a bénéficié d'un mandat de stagiaire du Fonds national belge de la Recherche scientifique.

REFERENCES.

BERNER, R.A., 1971. Principles of chemical sedimentology. Mc Graw Hill.

BROOKS, R.H., BREZONIK, D.L., PUTNAM, H.D., KEIRN, M.A., 1971. Nitrogen fixation in an estuarine environment: the Waccasassa on the Florida Gulf coast. *Limnol. & Oceanogr.*, 16, 701-710.

CORNER, E.D.S., DAVIES, A.G., 1971. Plankton as a factor in the nitrogen and phosphorus cycles in the sea. *Adv. Mar. Biol.*, 9, 101 - 204.

HARRIS, E., 1959. The nitrogen cycle in Long Island Sound. *Bull. Bingham oceanogr. Coll.*, 17, 31-65.

PODAMO, Jo, 1974. Essai de bilan annuel du transfert de l'azote dans le Bassin de Chasse d'Ostende.

(a) I. Utilisation de l'azote par le phytoplancton et le phyto-benthos.

(b) II. Rôle du zooplancton dans le cycle de l'azote.

Hydrobiological Bulletin, ce symposium.

RUTTERBURG, S.C., MERRY, K.O., OVI, M.L., 1955. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins. *Deep-Sea Res.* 2, 23-45.

SILVA, J.A., BRENNER, J.M., 1966. Determination and Isotope-Ratio analysis of different forms of Nitrogen in soils: 5. Fixed Ammonium .
Soil Sci. Amer. Proc. 30, 587-594.

SLAWYC, G., MACISAAC, J.J., 1972. Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. Deep Sea Res., 19, 1-4.

SOROKIN, Yu., 1955. Bacterial chemosynthesis in sediments. Mikrobiologia, 24, 393-399 (in Russ.)

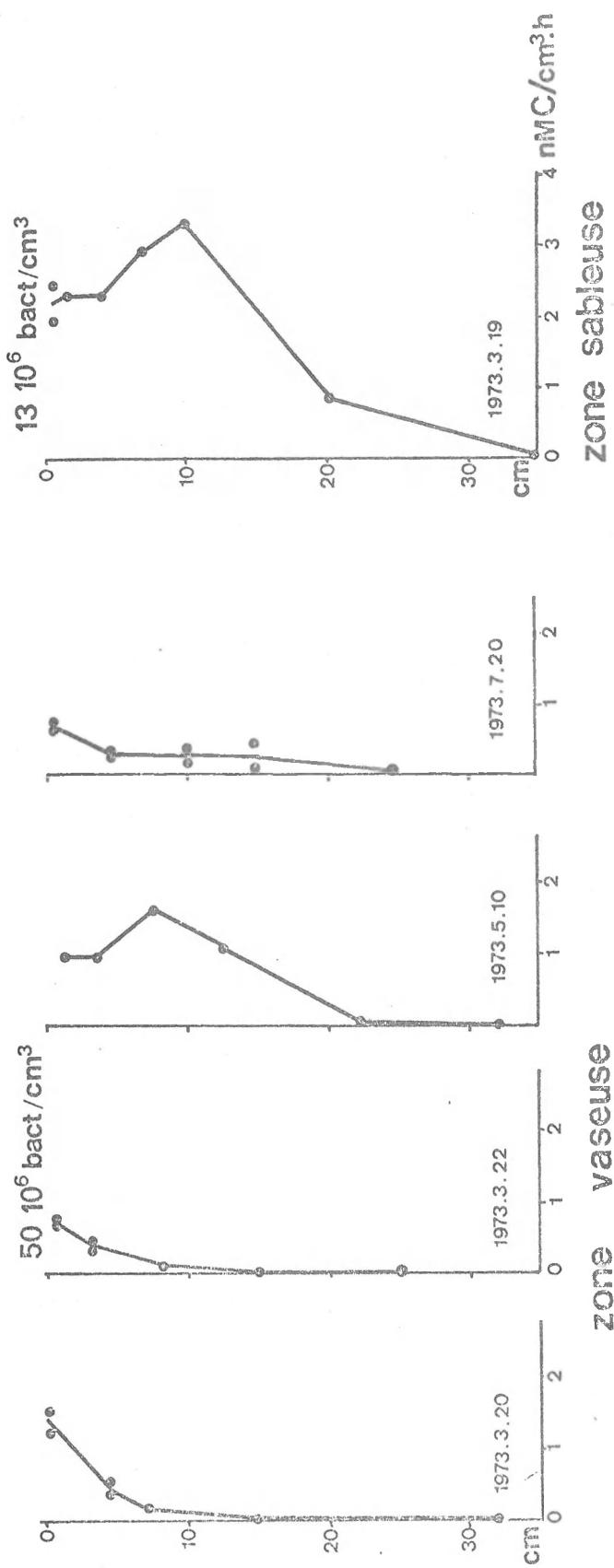
SOROKIN, Yu., 1965. On the trophic role of chemosynthesis and bacterial biosynthesis in water bodies. In C.R. Goldman (ed.), Primary Productivity in aquatic environments. Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 18 suppl. University of California Press, Berkeley.

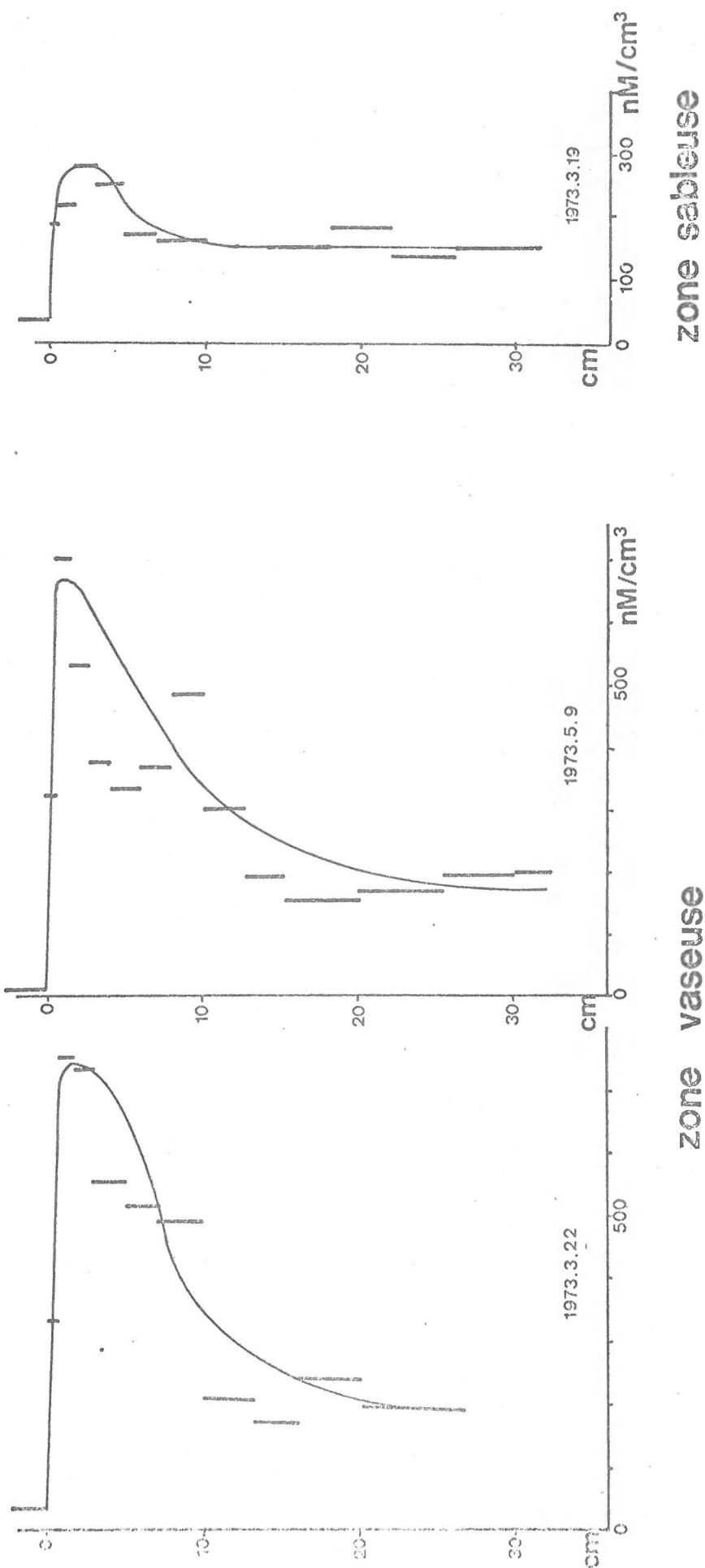
STEVENSON, F.J., 1962. Chemical state of the nitrogen in rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta. 26, 797-809.

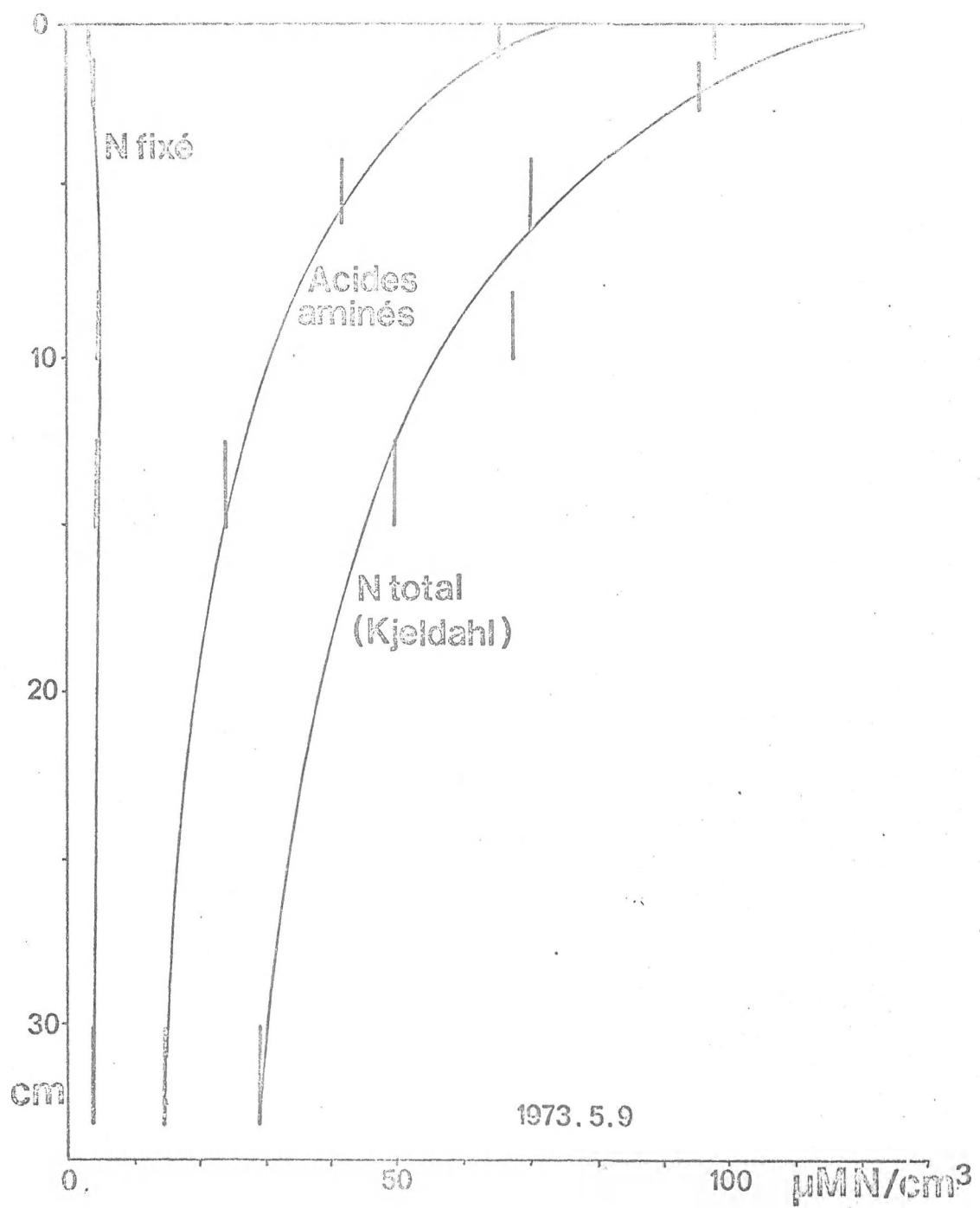
STEVENSON, F.J., GHETIG, C.N., 1970. Amino acids in sediments: recovery by acid hydrolysis and quantitative estimation by a colorimetric procedure. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 77-88.

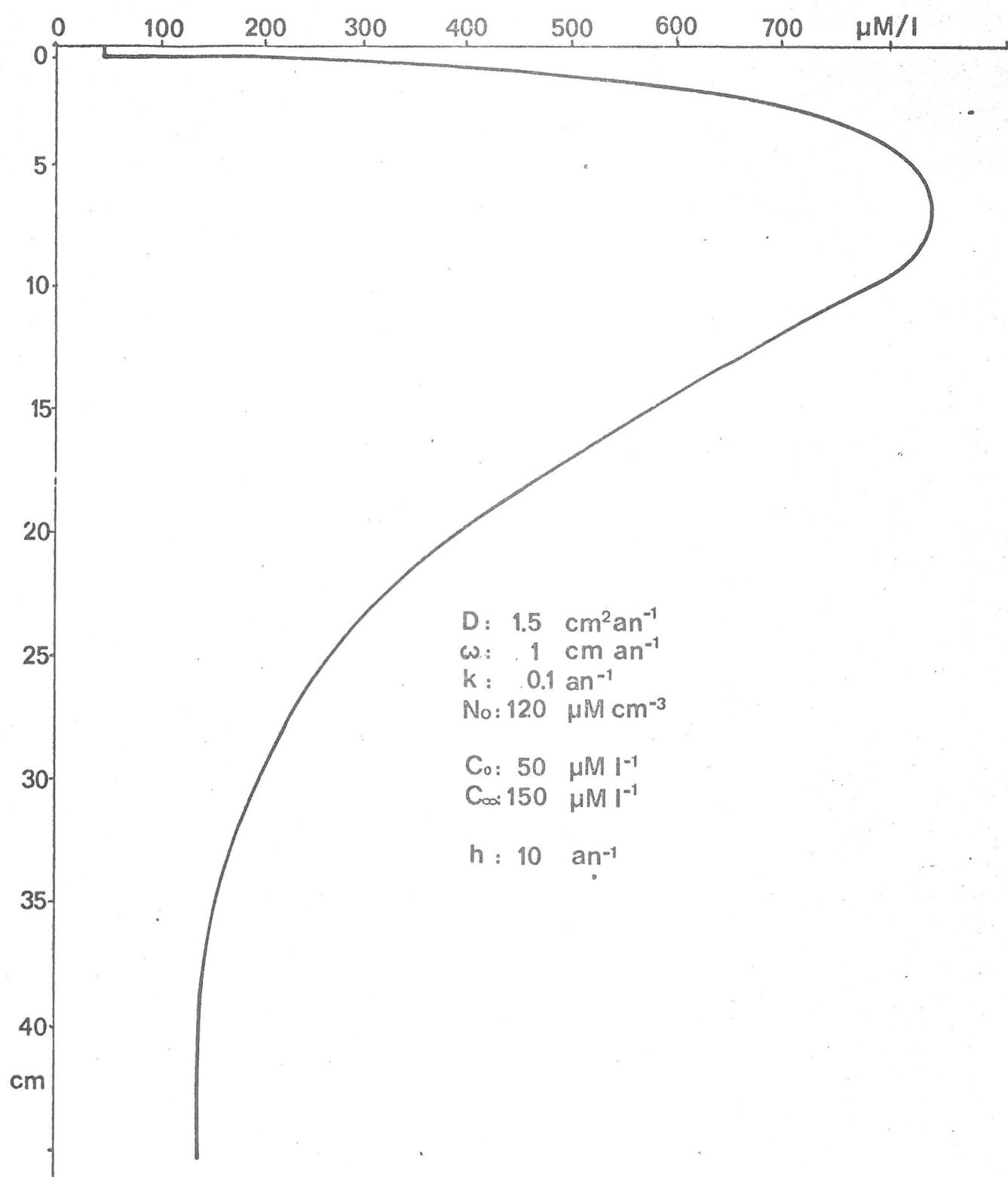
PAINTER, H.A., 1970. A review on litterature on nitrogen metabolism in microorganisms. Water Res., 4, 393-450.

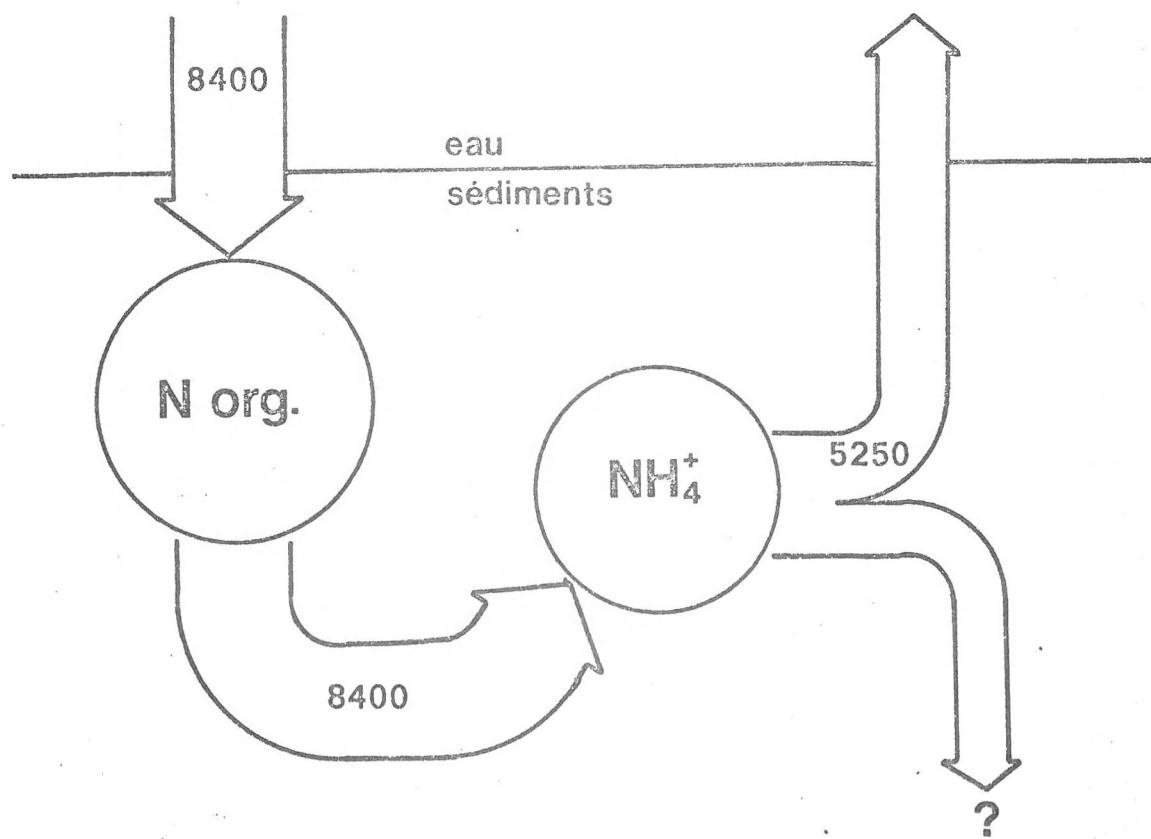
WOLLAST, R., DEHAIRS, F., 1972. Sedimentologisch onderzoek van de Spuikom te Oostende. Biol. Jb. Dodonaea. 40, 323-333.











mg N/m². 6 mois