

C.I.P.S.

MODELE MATHEMATIQUE

DE LA POLLUTION EN MER DU NORD

TECHNICAL REPORT

1973/CHIM. 02

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

NITRIFICATION DANS L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT. RELATION ENTRE
L'ACTIVITE NITRIFIANTE ET LE POTENTIEL REDOX.

(Campagnes d'avril, mai, juin, juillet et septembre 1973)

par Gilles BILLEN

Lab. de Chimie Industrielle (ULB) et
Lab. voor Ekologie en Systematiek (VUB).

Un précédent rapport (1973/SCHELDT 00 : CHIM.01) analysait le profil longitudinal des nitrates, nitrites et ammonium dans l'estuaire de l'Escaut en janvier-février et mettait en évidence l'existence d'une zone de nitrification en aval d'Anvers.

Le présent rapport fournit les profils établis lors des croisières d'avril, mai, juin, juillet et septembre et amorce une discussion d'ensemble de la relation à établir entre la forme de ces profils et le potentiel d'oxydo-réduction.

RESULTATS:

Voir tableau page suivante.

Les méthodes analytiques utilisées sont les mêmes que précédemment.

Tous les résultats sont exprimés en $\mu\text{moles par litre}$.

	AVRIL (MH)		MAI (MB)			JUIN (MB)		JUILLET (MH)		SEPTEMBRE (MB)			
	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NH ₄ ⁺	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NH ₄ ⁺	
1	-	-	2.4	33.6	91	-	-	6.0	81.1	6.0	41.0	16	
2	1.5	50.0	3.3	44.7	130	16.4	84.6	7.8	36.2	6.0	36.0	10	
3	2.1	62.9	3.5	48.0	140	22.5	63.5	-	-	9.0	58.0	26	
4	2.6	58.9	4.8	53.2	164	-	-	12.5	75.5	12.0	54.0	20	
5	3.0	75.0	5.1	57.9	349?	48.0	60.0	14.5	95.5	23.0	100.0	17	
6	3.3	59.2	6.0	56.0	218	73.5	16.0	14.0	93.0	27.0	108.0	27	
7	3.6	79.9	7.1	53.9	229	62.4	22.6	19.2	118.8	38.0	117.0	52	
8	4.2	69.8	7.9	42.6	286	40.0	50.0	22.5	107.5	40.0	102.0	72	
9	5.7	71.3	7.9	39.7	468	25.0	40.0	25.4	114.6	46.0	99.0	168	
10	5.3	76.2	7.8	30.8	490	-	-	38.0	117.0	35.0	70.0	140	
11	5.9	67.1	6.8	14.6	545	21.2	21.8	50.0	110.0	42.5	72.5	244	
12	7.4	70.1	5.1	5.9	540	-	-	44.4	65.6	32.0	41.0	248	
12	-	-	6.8	6.8	645	11.0	10.0	59.0	91.0	-	14.0	-	
13	10.6	43.4	4.6	2.0	697	0.8	2.2	57.8	72.2	32.5	39.5	332	
14	13.2	37.8	0.3	0.3	598	0.3	1.5	53.5	64.5	22.5	30.5	440	
15	6.7	42.8	0.2	0.4	680	0.2	1.5	50.1	29.9	13.0	19.5	468	
16	5.0	22.5	2.1	1.5	597	0.3	1.5	41.4	37.6	0.5	10.5	392	
17	0.1	11.9	0.3	0.2	602			33.0	22.0	0.5	14.0	508	
18	3.2	9.2	0.5	0.1	623			13.1	11.9	0.7	10.0	552	
19	1.2	1.5	0.4	0.4	575			4.8	7.2	0.5	3.0	560	
20	0.6	1.7	-	-	380			0.8	16.2	0.8	7.0	520	
21	0.1	1.4	0.4	1.4	520			0.7	3.0			744	
22	0.2	0.2	0.3	0.1	507							724	
22	-	-	0.8	0.6	532					0.0	11.0	572	
23	0.3	1.2	0.8	0.6	585							700	
24	0.1	0.9	0.6	0.8	540							748	
25	0.1	0.4	0.4	0.1	539					0.0	3.0	700	
26	0.1	0.4	0.8	0.7	510							712	
27	0.1	0.6	0.6	0.1	614					0.0	2.5	-	
28	0.1	0.4	0.5	0.1	624							762	
29	0.1	0.6	0.5	0.1	602							820	
30	0.1	0.4	3.0	1.2	710					0.0	12.0	920	
31	0.1	0.4	0.4	0.1	680					0.1	8.0	900	
32	0.2	0.6	0.2	0.2	680					0.1	4.0	1360	
33	0.1	0.4	0.6	0.6	623			0.4	3.6	0.1	5.0	1590	
34	0.4	0.6	0.2	0.2	575		2.5	0.3	1.7	0.1	4.0	1500	
35	0.3	0.7	0.7	0.5	547			0.3	1.7	0.1	1.0	1640	
36	0.1	0.7	10.7	3.9	663			1.5	0.4	9.6	0.1	5.0	1620

DISCUSSION:

Tous les profils présentent grossièrement la même allure générale; ils permettent de distinguer 3 zones:

- une zone où l'azote minéral est entièrement sous forme réduite (NH_4^+).
- une zone où les nitrates et nitrites sont présents, en aval.
- la petite zone de présence des nitrates et nitrites en amont, qu'on observait dans le profil de janvier-février 1973, est réduite à une seule station dans le profil de mai et ne s'observe plus dans les profils suivants où elle est probablement rejetée en amont de Dendermonde.

Dépendance de la zone de nitrification vis à vis du Eh.

Dans la figure 1a, on a porté sur un diagramme Eh-pH les points correspondants aux zones de présence et d'absence de l'azote oxydé (NO_3^- et NO_2^-) pour les profils de janvier-février, mai, juin et juillet, pour lesquels nous disposons de mesures de Eh et de pH.

Il ressort clairement de cette représentation que les deux zones diffèrent très nettement par les propriétés oxydo-réductrices du milieu; elles peuvent être délimitées dans le diagramme par une droite d'équation

$$\text{Eh}_{\text{Pt}} = 0.830 - 0.08 \text{ pH}$$

Cégraphique est comparé avec le diagramme d'équilibre thermodynamique du système NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- (Figure 1b) dans lequel la zone de stabilité de l'ammonium est séparée de celle des nitrites par la droite d'équation

$$\text{Eh}_{\text{Th}} = 0.897 - 0.79 \text{ pH}$$

La différence de 67 mV entre cette limite calculée sur la base de données thermodynamiques et la limite empirique déduite des mesures de Eh réalisées sur le terrain à l'aide d'une électrode de platine provient probablement du fait que l'électrode ne fournit pas la valeur thermodynamique du potentiel redox dans cette zone d'oxydo-réduction, à cause de la faible réactivité des couples impliqués à la surface du métal.

Il n'en demeure pas moins que la transition extrêmement nette et brutale entre la zone où l'azote est entièrement sous forme réduite et la zone de présence des nitrates et nitrites apparaît étroitement liée au potentiel d'oxydo-réduction. Cette transition correspond à l'établissement de conditions physico-chimiques permettant l'activité des bactéries nitrifiantes. Remarquons que ces conditions physico-chimiques concernent davantage le potentiel redox que la teneur en oxygène dissous: en effet la concentration en oxygène est encore très faible à l'endroit où débute la nitrification et ne s'élève que plusieurs Km en aval.

Variations saisonnières de la position géographique de la zone de nitrification.

Le début de la zone de nitrification est donc essentiellement déterminée par la valeur du potentiel rédox.

Le profil de potentiel rédox dépend pour sa part en dernière analyse de la charge organique de la rivière et de sa dégradation microbiologique. Il varie donc selon la valeur de la charge organique, le débit d'amont, la température, etc...

Il n'est donc pas étonnant de voir le début de la zone de nitrification se déplacer légèrement au cours des campagnes successives. De façon générale un abaissement du potentiel rédox en amont d'Anvers (forte charge organique, faible débit d'amont, température élevée...) a pour effet de retarder la remontée du Eh en aval et donc de repousser le début de la nitrification plus loin vers l'embouchure.

	Eh minimum atteint en amont d'Anvers	Position de la transition (km depuis l'embouchure)
Marée basse		
JANV.-FEVR.	+100 mV	60.5 km
MAI	+ 25	58.5
JUIN	- 18	55.5
SEPTEMBRE	-	62.5
OCTOBRE	-	62.5
Marée haute		
AVRIL	+ 50 mV	?
JUILLET	- 95	72.5

Ces considérations suggèrent que l'élaboration d'un modèle de potentiel rédox dans l'estuaire de l'Escaut pourrait être d'une grande utilité pour la compréhension des phénomènes d'autoépuration de la charge organique. Un tel modèle aurait pour corollaire immédiat un modèle de répartition des sulfures, des nitrates et nitrites et de l'oxygène dissous.

