

## Chapitre VI

### Chimie

Rapport de synthèse

présenté par

I. ELSKENS

Toutes les mesures et tous les relevés systématiques effectués au cours des croisières de l'exercice 1972 sont résumés dans un atlas chimique<sup>1</sup>. Nous ne discuterons donc pas ici le détail des mesures et nous nous limiterons à des considérations générales sur le bilan *annuel*.

L'exposé est divisé en deux parties : l'une consacrée aux réseaux orthogonaux et radiaux du large (fig. 1), l'autre aux profils longitudinaux de l'Escaut (fig. 2).

---

1. Disponible au Centre de documentation CIPS-ICWB, c/o Prof. A. Distèche, Institut Van Beneden, 4000 Liège.

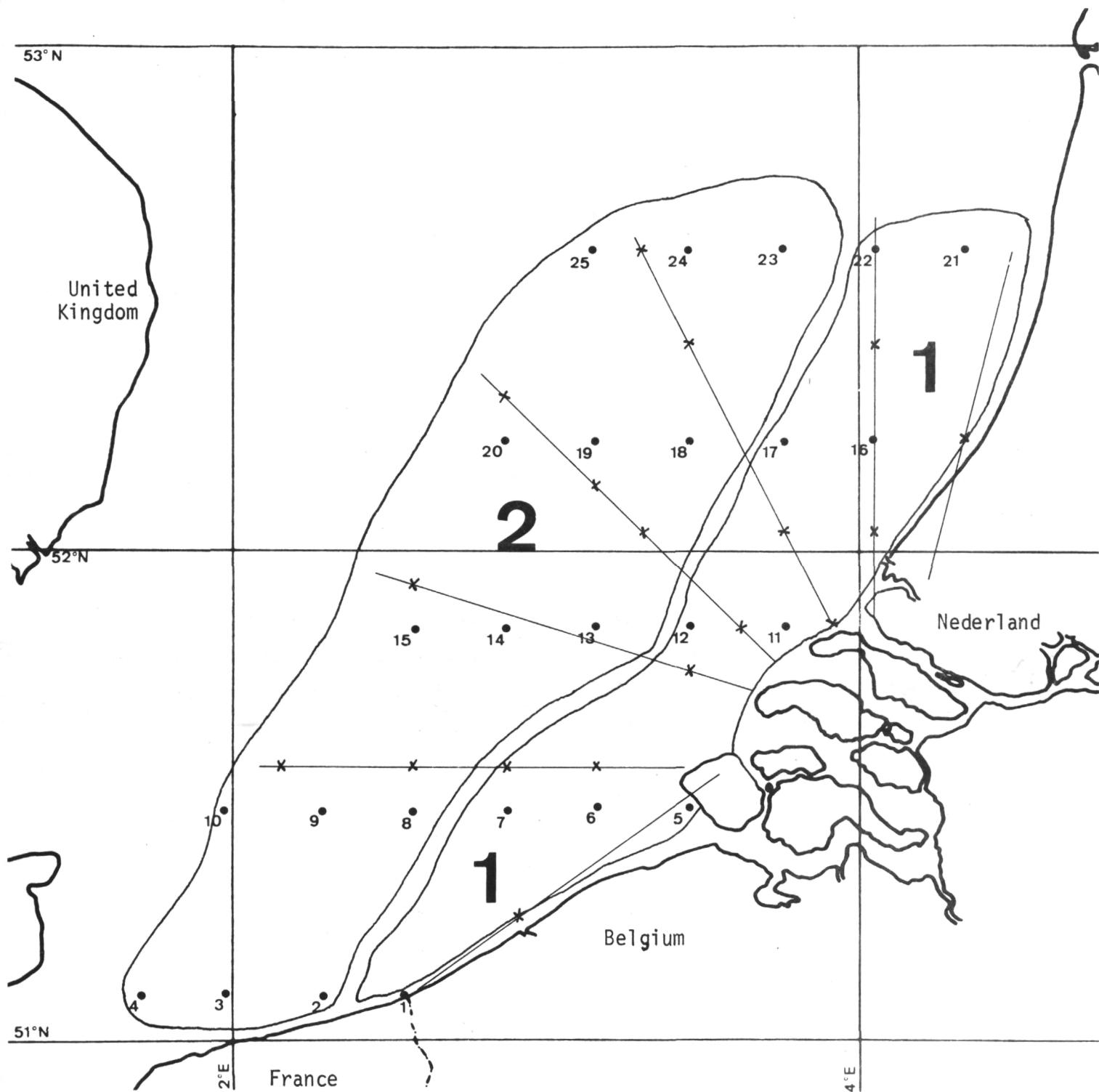
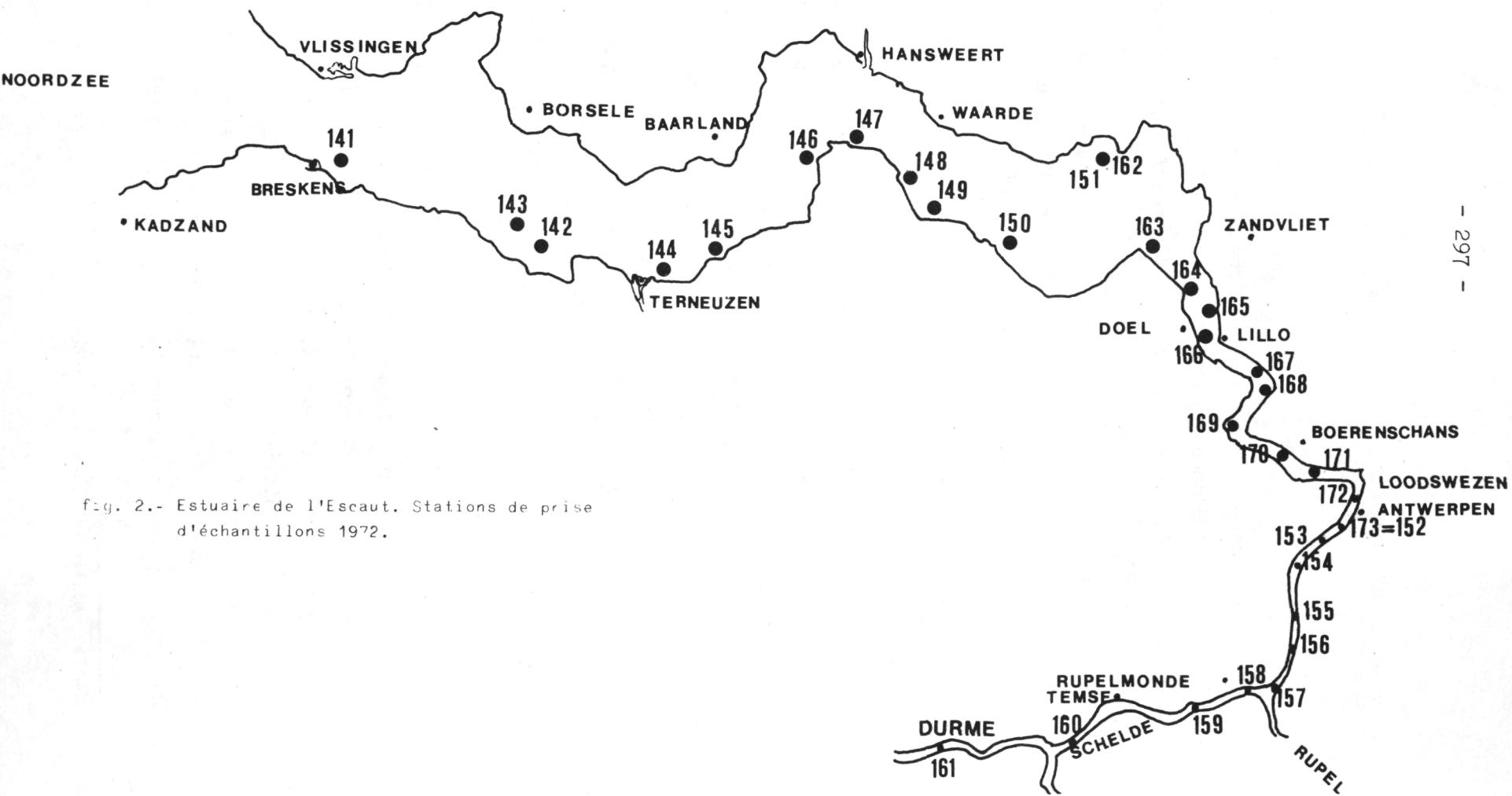


fig. 1.- Réseau orthogonal et réseau radial. Distribution en zones.



A.- RESEAUX MER DU NORD

1.- Nutrients

La situation est pratiquement inchangée par rapport à ce qui a été exposé en 1971<sup>1</sup>; quelques remarques mineures s'imposent : pour les prélevements en réseau radial, on observe d'assez fortes concentrations dans l'axe des estuaires (entre 8 et 16 fois la norme pour le Rhin) et les profils verticaux de concentration y sont assez irréguliers. La croisière point fixe (station 06 - 5 jours - décembre 1971) qui a fait l'objet d'une étude mathématique de corrélation sera discutée séparément.

1.1.- Répartition zonale

Nous observions dans le rapport de synthèse 1971 que les teneurs en phosphore et en azote dans le réseau étaient comprises entre 2 et 4 fois la norme généralement acceptée pour les océans. Nous avons alors examiné cet état à la lumière des travaux de Johnston pour estimer le risque éventuel d'*eutrophisation*. A l'heure actuelle, nous disposons de beaucoup plus de données, ce qui nous permet une approche plus quantitative du problème.

Lorsqu'on considère le cycle annuel des concentrations en nutrients et des paramètres biologiques associés et, plus spécialement, la productivité intégrée, la chlorophylle a et la concentration en azote total, la corrélation de ces grandeurs est excellente (fig. 3) à condition de prendre en considération les *moyennes intégrées* du réseau divisé en *deux parties très distinctes* : zone 1 ou côtière, zone 2 ou large (fig. 1). Cette division en deux zones n'est nullement arbitraire, elle correspond à des régimes hydrodynamiques différenciés (fig. 4) [Ronday (1972)] et à des régimes biologiquement différenciés.

On connaît la difficulté d'associer à une région donnée une valeur moyenne de productivité à cause du phénomène de *local patchiness*. La fig. 5 montre que les *nuages* représentatifs des productivités intégrées *se différencient* relativement bien pour les deux zones aux périodes de haute

1. CIPS-ICWB, Modèle mathématique, Rapport de synthèse I, 1971.

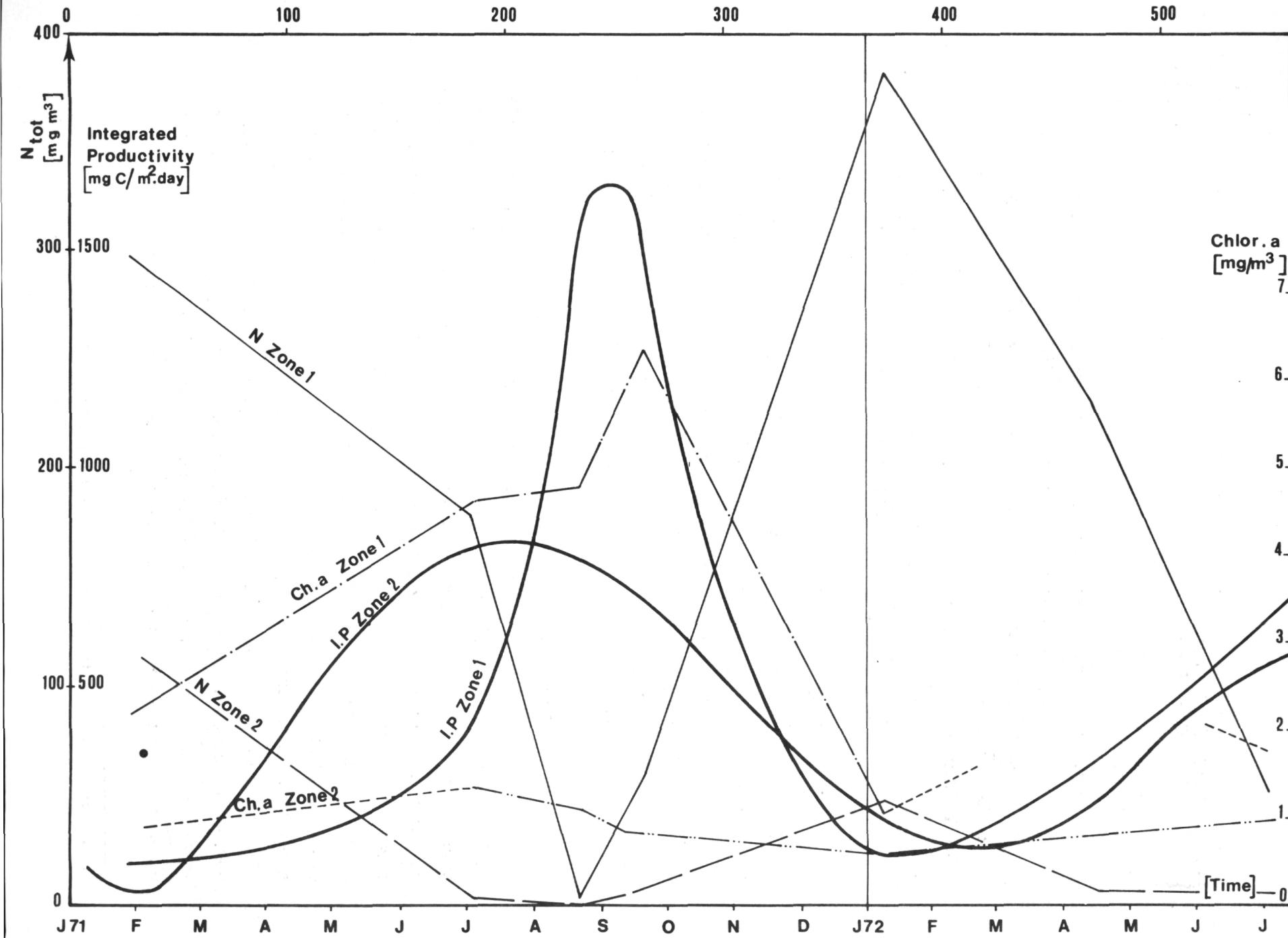


fig. 3.

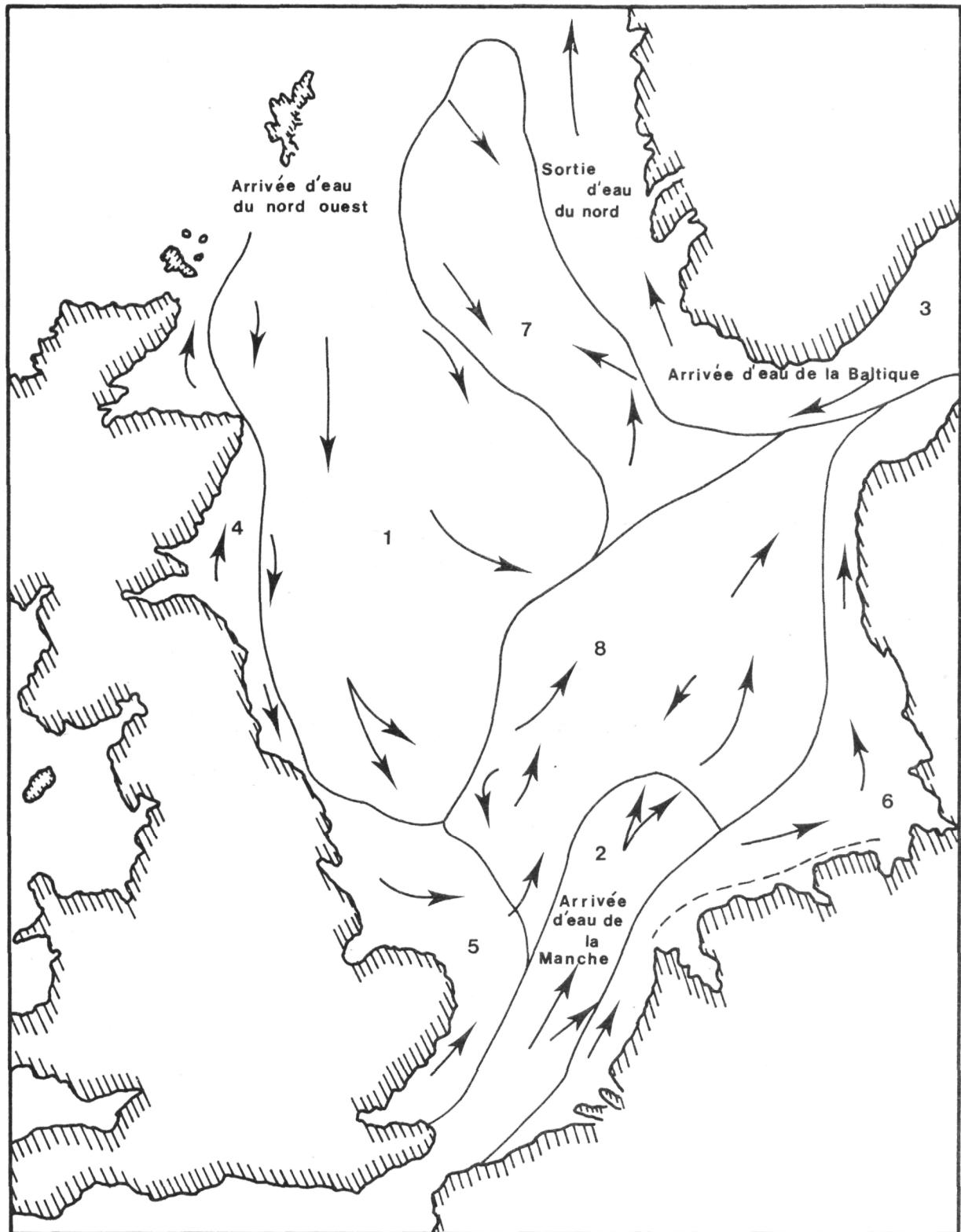


fig. 4.- Déplacements des masses d'eau en mer du Nord.

est du même ordre de grandeur dans les deux zones [Unité d'Océanologie ULB (1972)] et plus riche aussi en produits de métabolisation du phytoplancton [Unité d'Océanologie ULB (1973)].

Quantitativement, la tendance à l'*eutrophisation* peut s'exprimer de la façon suivante : si les valeurs estivales de productivité *in situ*, reprises ci-dessus, respectivement  $1.500-1.600 \text{ mg C/m}^2.\text{j}$  pour la zone 1 et  $800-900 \text{ mg C/m}^2.\text{j}$  pour la zone 2, ne sont pas excessivement différentes de la valeur moyenne  $500 \text{ mg C/m}^2.\text{j}$  généralement admise pour la mer du Nord en entier; il n'en reste pas moins vrai qu'elles sont très au-dessus de la valeur de  $35 \text{ mg C/m}^2.\text{j}$  citée pour la Méditerranée, de  $50 \text{ mg C/m}^2.\text{j}$  citée pour l'Atlantique (région des Sargasses) et de  $10 \text{ mg C/m}^2.\text{j}$  citée pour le Pacifique équatorial.

Une telle situation peut résulter de la combinaison de divers facteurs. Tout d'abord, il se peut que la pauvreté *relative* en diatomées de la zone 1 soit en partie due au *grazing* mais la richesse en zooplancton de cette zone n'est pas énorme. De toutes façons, l'épaisseur de la couche euphotique est plus réduite en zone 1 qu'en zone 2 [Mommaerts (1972), Moens (1972)] ce qui, combiné au mécanisme bien connu du rejet en zone côtière par les marées de la majeure partie des nutriments et des produits de métabolisation des cellules mortes, peut conduire à une richesse potentielle exceptionnelle telle que celle qui est observée dans cette zone.

Bien entendu, si en première approximation, les corrélations entre nutriments et paramètres associés semblent assez bonnes, elles sont loin d'être parfaites à ce stade. En particulier, il reste difficile d'exprimer quantitativement et univoquement une grandeur comme la biomasse [Unité d'Océanologie ULB (1973), Hermans (1972)].

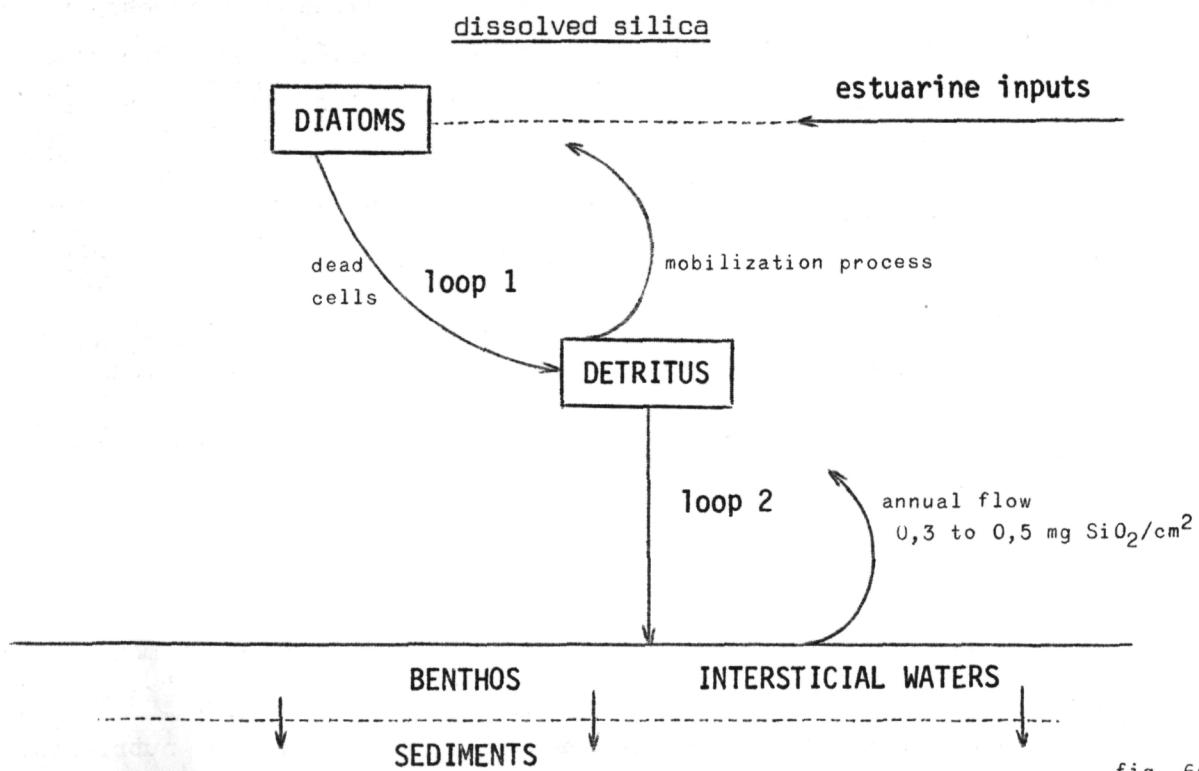
Dans cet ordre d'idées, il importe de signaler qu'un complément très utile dans la compréhension de la biologie de ces deux zones peut être obtenu par l'examen des contributions respectives du nanno et du microplancton dans la productivité primaire [Mommaerts (1972)].

#### 1.2.- Silice et phosphore

Dans le rapport de synthèse consacré aux sédiments de la mer du Nord [Wollast (1972)], on aborde le problème des *interactions* eaux-sédiments et, en particulier, l'étude du mécanisme de transport de certains nutriments.

Considérant le rôle important joué par les diatomées dans la productivité primaire et sachant que ces organismes consomment environ 1 g de silice par gramme de carbone, il est curieux de constater que la région vaseuse littorale (zone 1 approximativement) contient environ 5 fois plus de silice amorphe que les régions sableuses plus au large (zone 2 approximativement). Cette silice se trouve dans les sédiments sous forme d'opale qui constitue le squelette des diatomées et sa remise en solution, via les eaux interstitielles, est relativement rapide. Cependant, étant donné qu'en zone littorale, les matériaux argileux réagissent avec la silice pour former des minéraux diagénétiques typiquement marins, les concentrations en silice dissoutes dans les eaux interstitielles en zone côtière (25 mg/litre) sont nettement inférieures à celles observées en zone du large (50 mg/litre) malgré la différence des teneurs initiales en opale.

Compte tenu de l'énorme besoin en silice de la couche euphotique, il s'établit entre sédiments et eaux interstitielles un état stationnaire et le flux  $J$  de silice dissoute vers les eaux de surface est de l'ordre de 0,5 mg de silice par  $\text{cm}^2$  et par an pour la zone 2 et environ trois fois moins pour la zone 1.



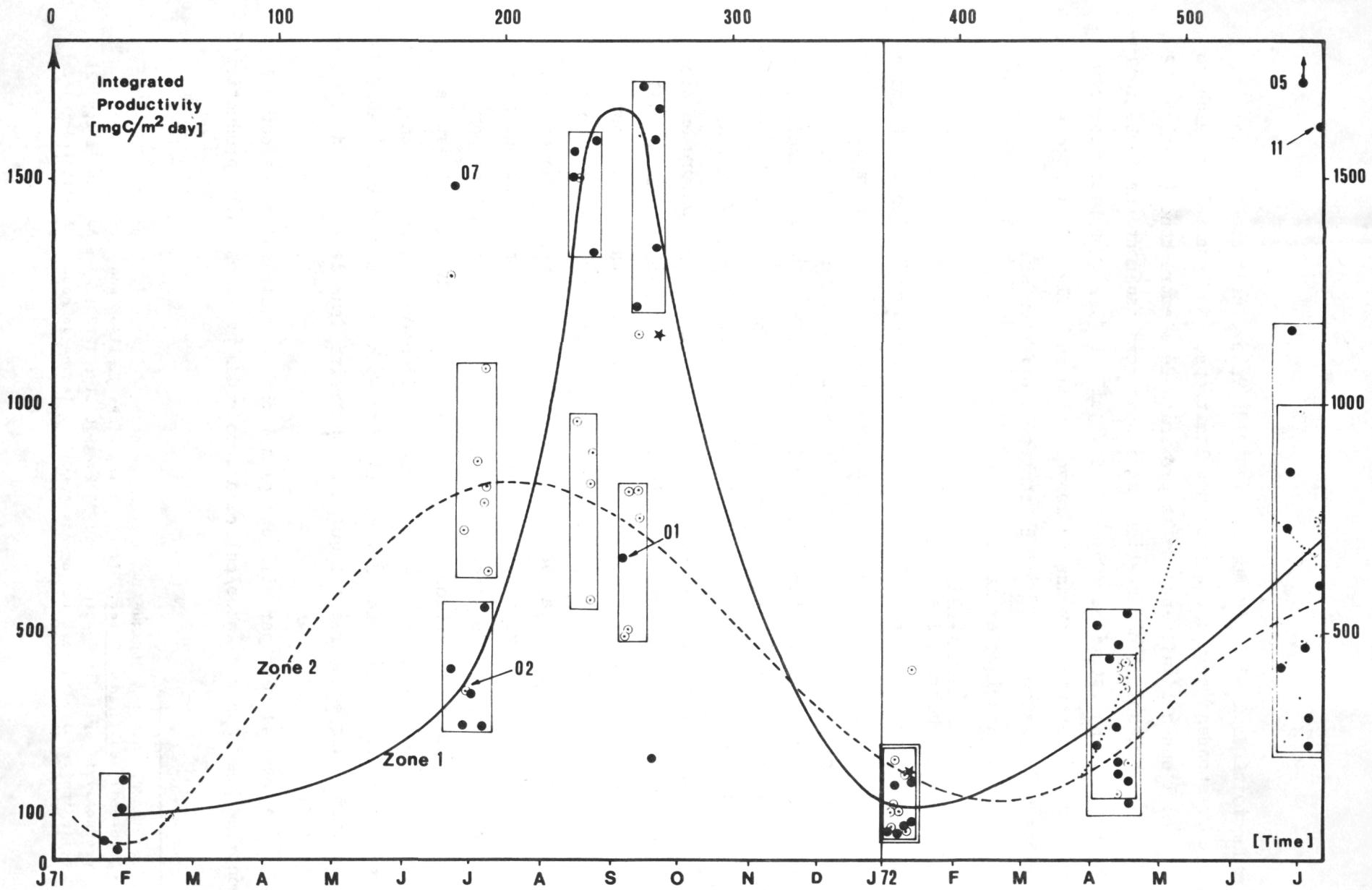


fig. 5.

productivité de l'année [Mommaerts (1972)]. En excluant quelques valeurs qui correspondent soit à des stations limitrophes subissant à certains moments de l'année l'influence de la proximité de l'autre zone (station 02, juillet 1971), soit à des stations subissant momentanément une forte influence estuarienne (stations 05 et 11, juillet 1972), on peut tracer une courbe représentative moyenne de la variation annuelle<sup>1</sup>. On voit que les courbes pour les zones 1 et 2 sont très différentes.

L'azote nitrique et le rapport

phéophytines  
chlorophylle a

[Unité d'Océanologie ULB (1972)] obéissent à une distribution identique en deux zones lorsqu'on les soumet à l'analyse statistique [Programme STATAN]. Ainsi, les rapports phéo/ chloro a de janvier 1972, dont la valeur numérique est supérieure à 1 (avec la station limitrophe 02 comprise), correspondent à la zone 1 et ceux dont la valeur est inférieure à 1 (avec la station limitrophe 22 comprise) correspondent à la zone 2.

En conclusion, la zone côtière correspond à une zone *pauvre* en diatomées *vivantes* (cf. rapport biologie), ayant une teneur en chlorophylle toujours supérieure à  $2,5 \text{ mg/m}^3$  et une productivité *in situ* pouvant aller jusqu'à  $1.500-1.600 \text{ mg}$  de carbone par  $\text{m}^2$  et par jour; la zone du large correspond à une zone relativement *plus riche* en diatomées vivantes, ayant une teneur en chlorophylle toujours inférieure à  $2,5 \text{ mg/m}^3$  et une productivité *in situ* ne dépassant guère  $800$  à  $900 \text{ mg}$  de carbone par  $\text{m}^2$  et par jour. Cette situation, paradoxale au premier abord, ne l'est pas du tout si l'on considère que la tendance à l'*eutrophisation* en zone 1 est plus grande qu'en zone 2, ce qui correspond à l'aspect qualitatif de l'influence des estuaires tel qu'il a été traité dans le rapport de l'exercice 1971.

La zone 1 est par ailleurs plus riche en cellules mortes comme le montrent les rapports phéo/chloro a, pour des périodes où la productivité

1. Par interpolation graphique ou par procédé mathématique, cf. Programme POLFIT<sup>000</sup> (M06-661), Bull. Gen. Elect., Time Sharing Library. Il se peut qu'un maximum de productivité soit situé entre avril 1972 et juillet 1972 (du moins pour la zone 2); cette indétermination est la conséquence d'une lacune de mesures à cette période.

L'existence d'un tel mécanisme montre que le *puits* de silice dissoute est probablement constitué en majeure partie par la silice qui est *recyclée* inlassablement dans le système et plus spécialement par la boucle 1 (voir figure 6a) dont la contribution quantitative doit être plus grande que celle de la boucle 2<sup>1</sup>, plutôt que par l'apport des estuaires.

Une étude en cours vise à préciser par l'examen d'un profil vertical et par des dosages avant et après dialyse des détritus en suspension, les contributions respectives des boucles 1 et 2 de la figure 6a.

Cela explique que pratiquement aucun profil de consommation ne s'observe dans le cycle annuel de la silice en solution [Atlas chimique (1972)] et cela explique en même temps pourquoi, malgré l'apport des estuaires, la zone 2 est relativement plus riche en silice dissoute. D'autre part, la richesse en opale des sédiments en zone 1 s'explique aisément en regard de la richesse de cette zone en matériaux détritiques.

Le problème du phosphore est plus complexe parce que ce dernier est accumulé dans les sédiments sous forme de composés organiques et inorganiques [Dehairs (1972)]. Le processus de mobilisation sédiments-solution s'effectue en trois étapes : (i) libération du P organique, (ii) équilibre de dissolution de l'apatite, (iii) probablement l'équilibre de dissolution du phosphate de fer.

De toutes façons, le *puits*, ici encore, est probablement en partie le phosphore du sédiment récent et principalement de la matière en suspension constamment recyclée (voir figure 6b). La conséquence la plus marquante en est qu'aucun profil important de consommation n'apparaît dans le bilan annuel du phosphore en solution [Atlas chimique (1972)], du moins pour la partie de la mer du Nord non stratifiée couverte par notre réseau expérimental. Une étude en cours, semblable à celle qui est abordée pour la silice dissoute, vise à préciser dans chaque zone (côtière et large) les contributions respectives des boucles 1 et 2 de la figure 6b.

---

1. 14 mg SiO<sub>2</sub> par m<sup>2</sup> et par jour est une contribution relativement réduite en regard des besoins, si l'on considère les chiffres de productivité intégrée en haute saison, même exclusion faite de la contribution du nannoplancton.

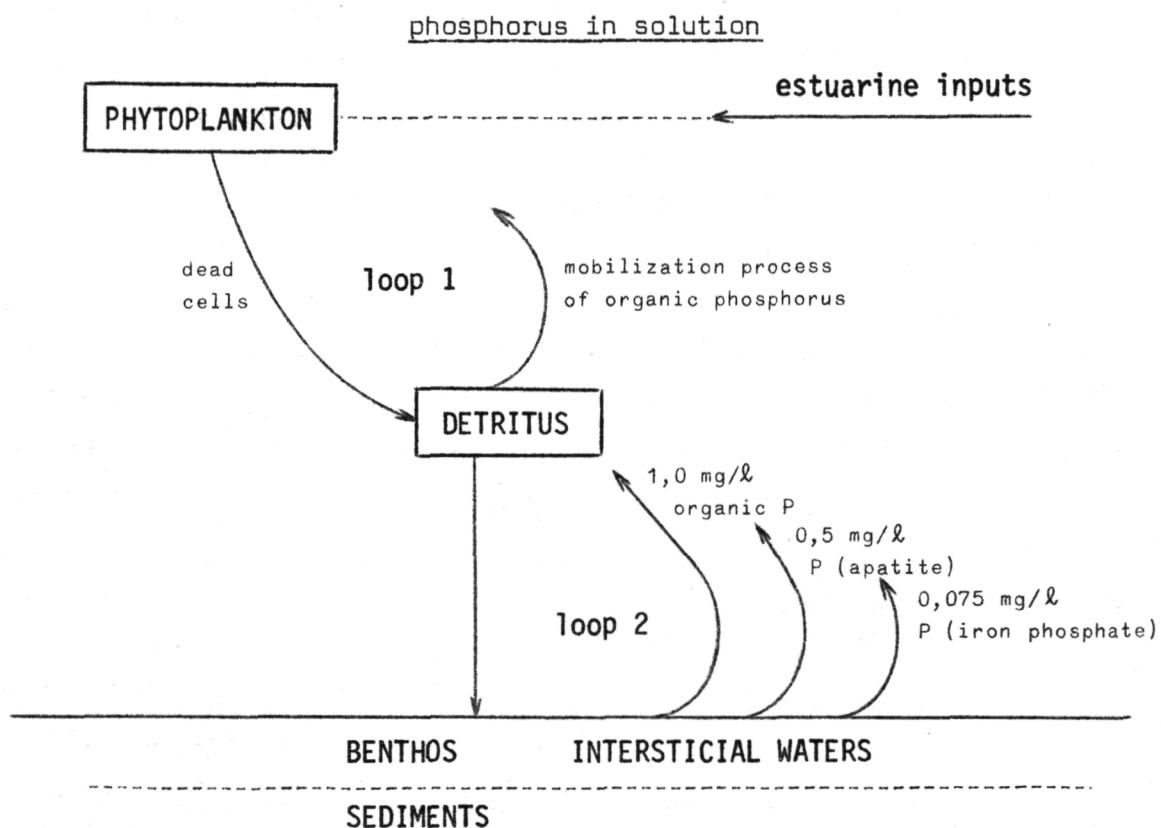


fig. 6b.

### 1.3.- Croisière point fixe

Une station fixe d'une durée de 72 heures a été effectuée du 6 au 9 décembre 1971, au point M06 de coordonnées  $51^{\circ}28'25''$  N -  $3^{\circ}9'15''$  E situé dans la zone d'influence de l'estuaire de l'Escaut (voir fig. 1). Le traitement statistique des 20 variables mesurées toutes les trois heures au cours de cette campagne fait apparaître de nombreuses corrélations dont les composantes croisées parasites ont été éliminées par filtrage [Pichot et Hecq (1972)]. Il nous semble important de rappeler qu'une telle analyse constitue nécessairement la première étape dans l'étude des graphes représentant les interactions entre compartiments, ceux-ci constituent à leur tour un préalable à l'établissement des variables d'état entrant dans les équations d'évolution du modèle mathématique de gestion.

Sans entrer dans le détail des corrélations observées pour lequel le texte original est suffisamment explicite, nous souhaitons limiter notre examen à quelques cas particuliers qui ont fait l'objet de remarques dans les paragraphes précédents et suivants.

Etudié dans des conditions *hivernales*, l'écosystème soumis à examen semble particulièrement *inactif*. Il n'y a pratiquement aucune corrélation entre les trois valeurs des concentrations pigmentaires, mesures de la biomasse phytoplanctonique et les onze valeurs relatives au zooplancton. Cela confirme le fait qu'en période hivernale, les rapports à *l'intérieur* de la biosphère sont réduits au minimum.

Par contre, l'évolution des variables et leurs interactions semblent commandées principalement par les marées, le mélange des eaux et la turbulence. La corrélation avec décalage de trois heures entre l'espèce A des Mysidacés, l'indicateur privilégié des eaux estuariennes et les copépodes plus spécifiquement indicateurs des eaux du large est un indice de la succession de masses d'eau différentes.

La corrélation (au niveau 0,01) sans décalage de temps entre la chlorophylle A et les phéopigments montre que dans un milieu turbulent il y a coexistence permanente de cellules vivantes et de cellules photosynthétiquement inactives et probablement déjà en voie de métabolisation. Cela indique la position de certaines *boucles possibles dans le système*. En particulier, le fait que la silice dissoute n'influence aucune autre variable, même pas les paramètres liés à la production primaire, est une confirmation du graphe que nous avons présenté au paragraphe précédent (voir figure 6a).

Enfin, la corrélation négative avec décalage de six heures entre les nitrites et la silice dissoute, deux espèces indicatrices d'eau d'estuaire, montre que l'estimation de la contribution relativement importante de la boucle 1 dans le bilan de la silice dissoute est probablement correcte. En effet, si la teneur en silice dépendait davantage de l'apport estuarien, c'est-à-dire si la silice était une espèce chimique aussi caractéristique des eaux d'estuaires que les nitrites, la corrélation aurait été positive et simultanée.

## 2.- Pesticides

Le relevé des teneurs en pesticides a été effectué pour les eaux et les sédiments du réseau orthogonal [Henriet *et al.* (1972)]. Le détail des déterminations qui concernent le pp'DDT, le DDE, le DDD, le lindane, l'heptachlore epoxide, l'aldrine, la dieldrine, l'endrine et les PCB est

repris dans l'*Atlas chimique*. D'une façon générale, les résultats obtenus dans l'ensemble du réseau sont assez homogènes; il ne semble pas y avoir de distribution zonale. L'importance de ce travail réside surtout dans l'établissement des coefficients d'interaction entre compartiments et dans le calcul des facteurs de concentration au travers de la pyramide alimentaire. A ce sujet, les premiers résultats concernant le plancton [Lauwerys *et al.* (1972)] et le compartiment *poissons* [I.S.O. (1972)] sont devenus disponibles, mais des études plus détaillées sont encore en cours<sup>1</sup>.

### 3.- Métaux

#### 3.1.- En solution

Nous rappellerons pour mémoire que les analyses de la phase dissoute portent sur un compartiment arbitrairement défini et limité au passant le filtre de porosité 0,8 micromètre. Ce choix a été fait à la fois pour faciliter les opérations de prélèvement et pour assurer une séparation nette, peut-être arbitraire, mais commode avec le compartiment de la matière en suspension qui est traitée simultanément à l'étude des sédiments.

Pour l'année 1972, les cartes de répartition du zinc, du cadmium, du plomb et du cuivre à 0,5 m de profondeur pour l'ensemble du réseau et pour les croisières de janvier 1972, avril 1972 et juillet 1972 sont présentées dans l'*Atlas chimique*. Ces résultats se rapportent à la détermination de métaux *en solution par voie électrochimique* [Gillain (1972)]. L'analyse statistique des résultats nous montre qu'il n'y a pas de différence essentielle avec les résultats de 1971 sauf peut-être pour le zinc où il semble que les membranes filtrantes aient été insuffisamment traitées avant usage au cours des campagnes 1972. Le cas du plomb est plus complexe et il sera traité au paragraphe 3.3.

---

1. Une unité équipée d'un spectromètre de masse a été adjointe à ce groupe de travail.

### 3.2.- Sédiments

Les premiers résultats de l'étude systématique des sédiments qui concernent la moitié sud du modèle représenté par 1200 noeuds couvrant l'étendue du réseau ont déjà été évoqués [Wollast (1972)]. La carte représentant la perte au feu à 550° (en % en poids) des sédiments analysés représente essentiellement *la teneur en matière organique*<sup>1</sup> et accessoirement *la teneur en constituants argileux* de la vase de ces sédiments (fig. 7).

La connaissance de cette corrélation est essentielle, puisque d'autre part il existe une excellente corrélation entre matière organique et métaux du type fer, manganèse, zinc, cuivre et plomb, d'où il ressort que *cette même figure représente les zones d'accumulation* (ou dites *riches*) en ces mêmes éléments métalliques. Les teneurs observées en métaux lourds sont comprises entre 50 et 800 ppm pour le Mn, entre 0,5 et 2,5 % pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre 10 et 250 ppm pour le Zn, entre 5 et 30 ppm pour le Cu et entre 0 et 25 ppm pour le Pb. Il est à remarquer que pour la corrélation plomb-matière organique, la dispersion des points est beaucoup plus élevée que pour les autres métaux; cette observation est identique à celle faite pour la phase dissoute et sera discutée au paragraphe 3.5.

D'une façon générale, les *vases marines* sont beaucoup moins contaminées que les *vases estuariennes* et les valeurs observées dans le réseau sont, sauf en ce qui concerne le zinc, *voisines de la normale*, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des valeurs que l'on trouve normalement dans les sédiments récents de l'océan Atlantique. Un important chapitre du travail original [Wollast (1972)] est consacré à l'étude de *l'origine de ces vases* et en particulier à la distribution des acides aminés, une méthode récente d'investigation qui s'est déjà montrée très fructueuse pour déterminer l'origine de la matière organique dans les sédiments [Peake *et al.* (1972)].

La perte au feu entre 550 et 1000 °C correspond principalement aux réactions de décarbonatation.

Etant donné que l'aragonite produite essentiellement par les *mollusques* contribue pour 50 % dans la teneur en carbonates des sédiments, il va de

1. La droite de régression indique que 15 % de perte au feu à 550 °C correspond à environ 5 % de matière organique.

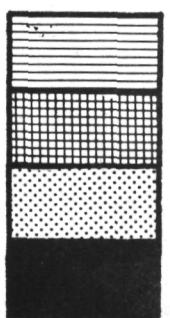


fig. 7.- Sédiments. Perte au feu à 550 °C (en % en poids).

soi que la répartition des carbonates dans le réseau est intimement liée à l'activité biologique (fig. 8).

Il est trop tôt pour établir une relation entre l'activité biologique locale et la composition des sédiments, mais ce qui apparaît déjà clairement à l'échelle locale, c'est que parfois *l'apparition*<sup>1</sup> et parfois *la disparition*<sup>2</sup> de métaux lourds dans la phase dissoute est directement réglée par l'activité biologique benthique dont la figure 8 est une image.

### 3.3.- Interactions sédiments, matière en suspension, phase dissoute

Dans un milieu relativement turbulent comme celui qui correspond à la partie de la mer du Nord délimitée par le réseau, il faut s'attendre à des transferts rapides de matière entre les trois compartiments précités. C'est ce qui se passe pour la plupart des métaux lourds alors que pour d'autres comme le plomb, la distribution des concentrations semble être plus complexe.

Un examen des cartes de répartition du plomb en phase dissoute [Atlas chimique (1972)] montre qu'il n'y a apparemment pas ou presque pas de distribution zonale, de profils de dilution, de distribution liée à l'activité biologique, de processus d'échange nettement corrélé avec le sédiment en place.

D'autre part, la dispersion relative des points représentatifs de la corrélation plomb-matière organique dans les sédiments eux-mêmes indique que dans la totalité du système plomb il y a probablement interférence avec un autre mécanisme d'apport : les échanges de l'interface air-mer soumis aux paramètres atmosphériques. Il en sera tenu compte dans l'établissement du modèle mathématique et des travaux sont en cours pour déterminer à la fois la contribution relative de cet apport et son impact dans les profils de distribution entre phases.

---

1. Par exemple, les métaux lourds liés à la matière organique sont progressivement "libérés" dans la zone estuarienne par suite de la décomposition de la matière organique. Cf. De Groote (1971).

2. Par "digestion" dans la pyramide alimentaire.



fig. 8.- Sédiments. Perte au feu entre 550 et 1000 °C (en % en poids).

Lorsqu'on compare pour une même croisière, la carte de répartition du cuivre *en solution* déterminé par méthode électrochimique (*anodic striping*, voir fig. 10) et la carte de répartition du même élément déterminé par absorption atomique sans flamme (four à graphite, voir fig. 9), on constate que dans la plupart des cas, les teneurs mesurées par la seconde méthode sont plus élevées.

Une analyse statistique pairée<sup>1</sup>, compte tenu du fait que les données sont logiquement des paires de valeurs correspondant chaque fois à un même noeud dans le réseau, nous montre que nous avons une *différence systématique* entre les deux séries de mesures au niveau de confiance 0,01.

A ce stade de l'examen, il est difficile de distinguer une corrélation simple *entre les deux techniques* et même une corrélation dans la *distribution zonale* des échantillons : il s'agit de multicorrélations croisées où les concentrations mesurées sont tantôt liées à un profil de dilution, tantôt à un équilibre dépendant de la nature du sédiment en place, tantôt à une activité biologique qui se traduit par la présence de produits de métabolisation des cellules mortes parmi lesquels les acides aminés semblent jouer un rôle complexant vis-à-vis des métaux lourds<sup>2</sup>.

Globalement, les concentrations dépendent, outre des apports extérieurs, de l'effet *compétitif* de ces différents facteurs. On perçoit aisément l'importance que ces mêmes facteurs peuvent avoir dans les processus de *mobilisation*, donc dans la connaissance des *mécanismes et des coefficients de transfert entre phases*, notamment en ce qui concerne les mécanismes d'entrée dans la chaîne alimentaire.

La forte probabilité qu'il existe réellement une *différence systématique* entre les valeurs du cuivre<sup>3</sup> en solution déterminé par l'une ou l'autre des deux techniques précitées (cf. dernier paragraphe, p. 311) est encore confirmée par le fait que si l'on considère la partie explorée de la

---

1. Paris, Short Course in Statistical Methods, Monsanto Organic Research, 1958.
2. Licentiaatsverhandeling VUB, Voor een betere kennis van de overdrachtsprocessen van zware metalen in de Noordzee, Laboratorium voor Analytische Chemie, 1973, *travaux en cours* (communication privée).
3. Nous avons pris le cuivre comme exemple, mais ce raisonnement reste valable pour beaucoup d'autres métaux analysés, à ceci près que la distribution des concentrations mesurées par les deux techniques dépend aussi de la nature du cation considéré.

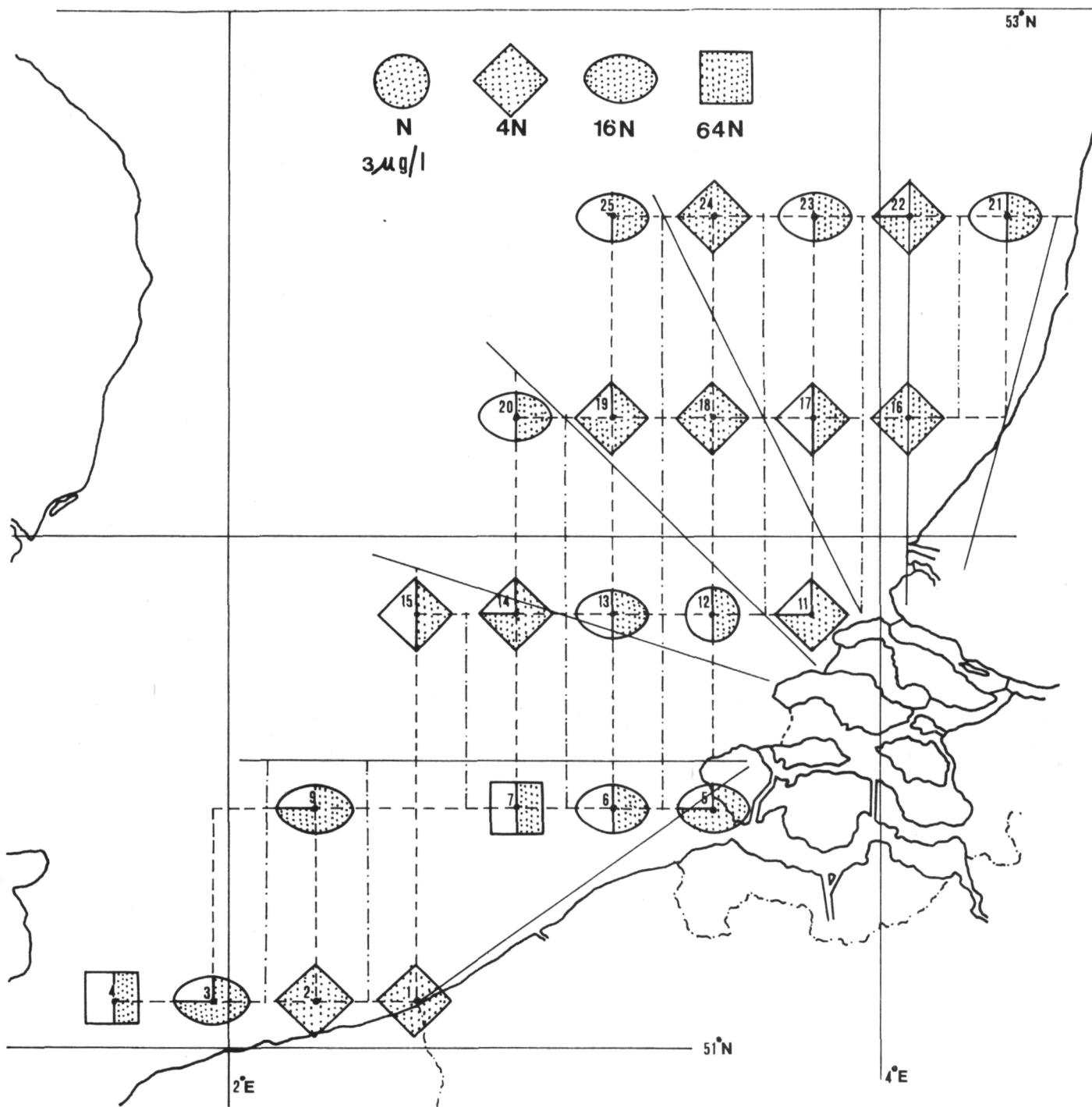


fig. 9.- Détermination du cuivre (juin-juillet 1971).  
Absorpti<sup>o</sup>n atomique sans flamme (four à graphite).

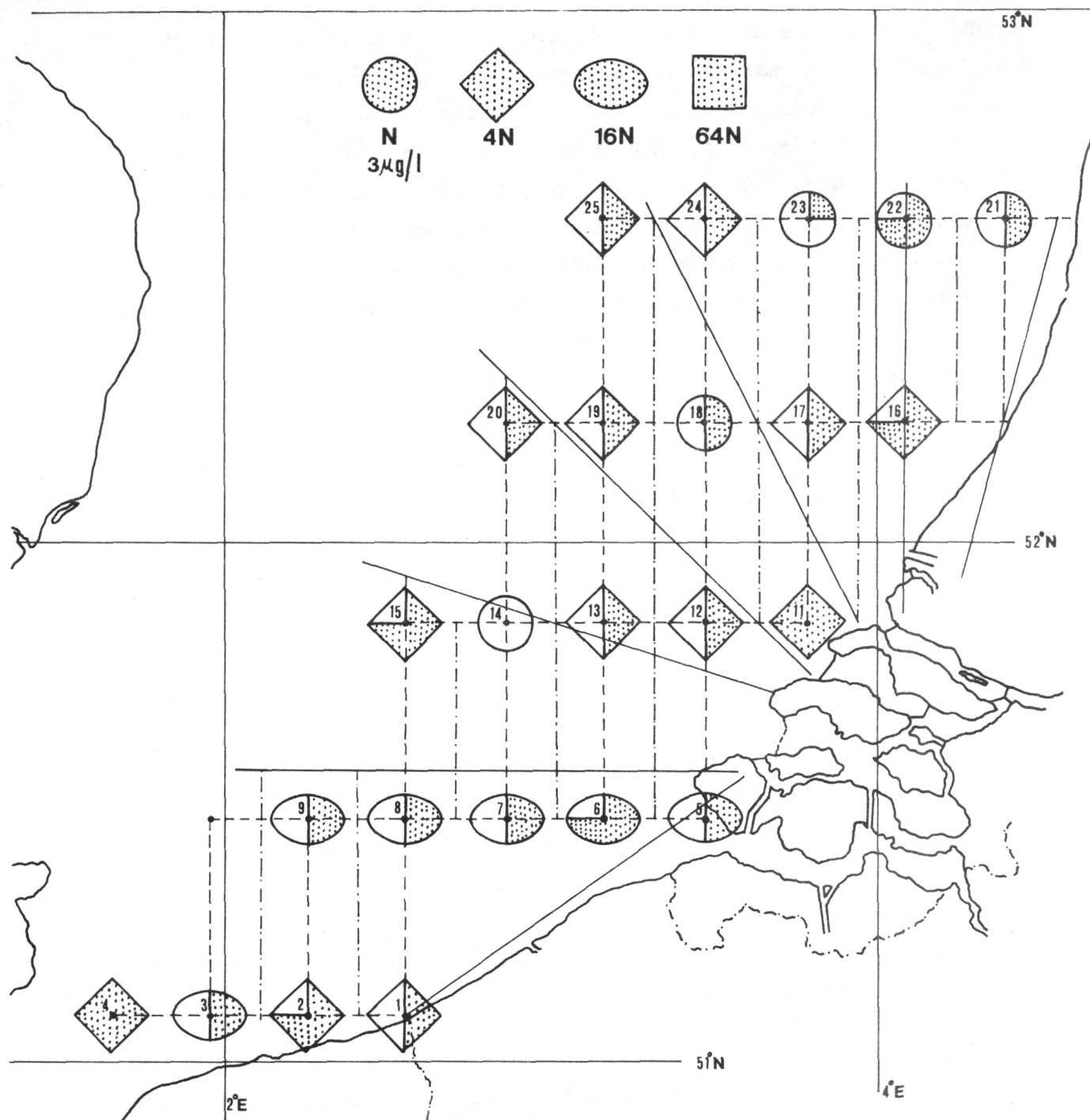


fig. 10.- Détermination du cuivre (juin-juillet 1971).  
Méthode Electrochimique (anodic stripping).

mer du Nord (étendue du réseau expérimental) comme un *réservoir unique* dans lequel on détermine la valeur moyenne de cuivre en solution, les deux techniques fournissent des *valeurs différentes dont le coefficient de variation relatif est du même ordre de grandeur*<sup>1</sup>. Cela implique que les deux techniques sont également reproductibles mais qu'elles mesurent des choses différentes, par exemple des formes particulières différentes du cuivre. De plus, la différence entre les couples de valeurs mesurées, tout aussi bien que la différence entre les valeurs moyennes, évolue dans le temps et semble dépendre de l'activité biologique, donc en somme de la distribution du cuivre sous différentes formes particulières.

Nous croyons que l'importance des différences observées entre les deux méthodes dépend essentiellement de la nature hétérogène du compartiment soumis à l'examen<sup>2</sup>. Celui-ci contient, en effet, certainement du cuivre ionique en solution, du cuivre complexé par les métabolites des matériaux détritiques, du cuivre particulaire (probablement incomplètement mis en solution dans les conditions de l'*anodic stripping* ou de l'*extraction par solvants*) enfin du cuivre absorbé sur des matières minérales et organiques en suspension<sup>3</sup>. Cette façon de voir est confirmée par les essais d'intercalibration entre laboratoires qui ont été évoqués dans le *Rapport de synthèse* de 1971, où la concordance est meilleure lorsqu'elle s'applique à un compartiment plus restreint (à savoir le filtrat sur membrane de porosité 0,22 micromètre). La concordance va même jusqu'à de très faibles écarts lorsqu'on compare les résultats de deux techniques d'absorption atomique (l'une après extraction, l'autre directe au four à graphite) lorsqu'on somme les résultats de la solution et de la matière retenue sur la membrane 0,22 micromètre.

---

1. Voor een betere kennis van de overdrachtsprocessen van zware metalen in de Noordzee, loc. cit.
2. Rappelons qu'il s'agit d'un compartiment arbitrairement choisi, le filtrat de la "solution" passée sur membrane de porosité 0,8 micromètre.
3. Ceci pourrait être très gênant dans l'établissement de bilans puisque la matière en suspension dépend de la turbulence du milieu, mais cette contribution ne peut être très importante quantitativement (pour les zones éloignées de l'influence estuarienne directe), la fraction en suspension étant toujours relativement réduite (voir Technical reports CIPS-ICWB (1972) Radiales : Sed 01; 1972/01 : Sed 01; 1971/Point fixe : Sed 01; etc.) et la teneur en cuivre des sédiments récents étant faible (30 ppm valeur maximum observée).

### 3.4.- Interactions avec la chaîne alimentaire

Au cours de l'exercice 1972, un effort très considérable a été fait pour préciser le ou les modes d'interaction du milieu avec la chaîne alimentaire et en particulier un important travail concernant les teneurs en métaux lourds dans les derniers maillons de la chaîne — le compartiment poisson — a été publié<sup>1</sup>. Le travail porte sur les espèces de la côte belge et sur les espèces généralement présentes sur le marché, ce qui permet des comparaisons intéressantes concernant la mer du Nord en général; les déterminations se rapportent au mercure, au cuivre, au zinc et au plomb<sup>2</sup>.

Sans vouloir entrer dans le détail de la discussion qui concerne le compartiment poisson en particulier, disons qu'en ce qui concerne spécialement les teneurs en mercure, l'état d'avancement des travaux est déjà suffisant pour comprendre ce que représente la *distribution* de cet élément dans les diverses espèces. A titre d'exemple, nous présentons (voir tableaux 1 et 2) les résultats de la détermination du *mercure total* dans les différentes classes concernées. On remarquera aisément (fig. 11) que la distribution de cet élément n'est que rarement une distribution normale [Vanderstappen et Herman (1973)]<sup>3</sup>. On connaît le danger que représente l'utilisation unique de la moyenne dans de telles distributions<sup>3</sup>, aussi avons nous confié à l'ordonnateur<sup>4</sup> le soin de définir pour chaque classe la concentration seuil, au niveau de confiance repris en tête des colonnes 7 et 8 des tableaux 1 et 2.

Du point de vue du *modèle de gestion*, bien que quelques éléments nous soient encore inconnus dans les étapes intermédiaires en ce qui concerne la

---

1. Interim Rapport over het Gehalte aan zware metalen - en pesticiden residu's in vis en garnalen, CIPS-ICWB Technical Report 1972/Biol/Synthese 02, Instituut voor Scheikundig Onderzoek (Tervueren) en Rijkstation voor Zeevisserij (Oostende).
2. Les déterminations portent aussi sur les teneurs en résidus de pesticides, cf. travail de la Station de Phytopharmacie de Gembloux (Henriet et al.).
3. Les distributions obtenues sont en tous points semblables aux histogrammes publiés dans la littérature Cumont et al. (1972); elles correspondent à ce que l'on peut attendre de la distribution d'une population biologique et le problème du local patchiness fait actuellement l'objet de nombreuses études de "modellisation".
4. Cf. Programme DESTAT. Une distribution asymétrique non normalisée peut en première approximation être utilisée comme telle, son seul défaut résidant dans le fait de pecher par optimisme pour la détermination des seuils.

Tableau 1

Type de poisson		Nombre	Teneur moyenne (ppm Hg)	$\sigma$ (ppm Hg)	Teneur		Limite de confiance	
					max	min	0,10	0,01
Plie	pièces	70	0,136	0,058	0,263	0,015	0,211	0,275
Merlan	pièces	68	0,140	0,048	0,35	0,08	0,202	0,255
Cabillaud	pièces	31	0,102	0,052	0,27	0,031	0,170	0,230
Sprat	lots	11	0,149	0,09	0,39	0,054	0,272	0,398
Crevettes	lots	10	0,097	0,044	0,183	0,04	0,158	0,221
Sole	pièces	41	0,157	0,120	0,66	0,036	0,313	0,448

La limite de confiance exprime la probabilité que la teneur d'un échantillon soit supérieure à la valeur renseignée au seuil indiqué en tête de colonne.

Tableau 2

Type de poisson & Lieu d'origine	n	Teneur moyenne (ppm Hg)	$\sigma$ (ppm Hg)	Teneur		Limite de confiance	
				max	min	0,10	0,01
<u>Plie</u>							
Mer du Nord, Sud	168	0,168	0,074	0,500	0,015	0,263	0,342
Mer du Nord, Centre	15	0,116	0,095	0,430	0,034	0,243	0,363
Manche	18	0,174	0,081	0,340	0,060	0,282	0,380
Canal de Bristol	16	0,161	0,058	0,280	0,082	0,239	0,311
Mer d'Irlande	28	0,317	0,191	0,840	0,070	0,568	0,788
<u>Sole</u>							
Mer du Nord, Sud	23	0,204	0,107	0,403	0,036	0,345	0,472
Mer du Nord, Centre	14	0,144	0,160	0,660	0,042	0,359	0,564
<u>Merlan</u>							
Mer du Nord, Sud	131	0,157	0,058	0,350	0,020	0,232	0,294
<u>Cabillaud</u>							
Mer du Nord, Sud	80	0,125	0,051	0,270	0,031	0,191	0,246
<u>Sprat</u>							
Mer du Nord, Sud	44	0,140	0,063	0,370	0,050	0,222	0,292
<u>Crevettes</u>							
Mer du Nord, Sud	93	0,106	0,044	0,250	0,040	0,163	0,210

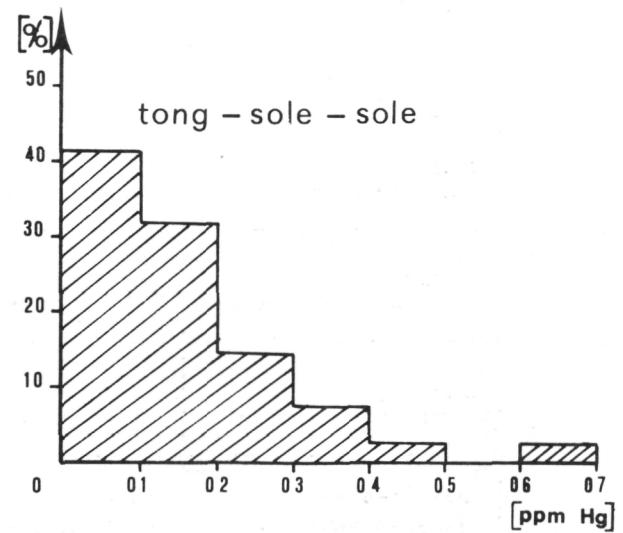
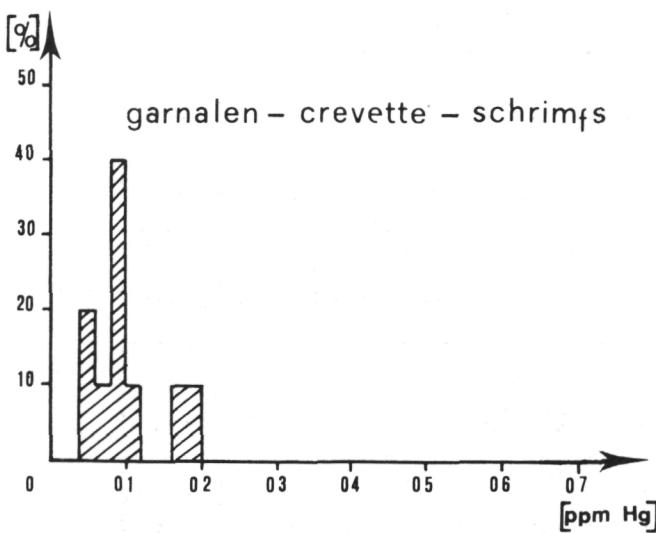
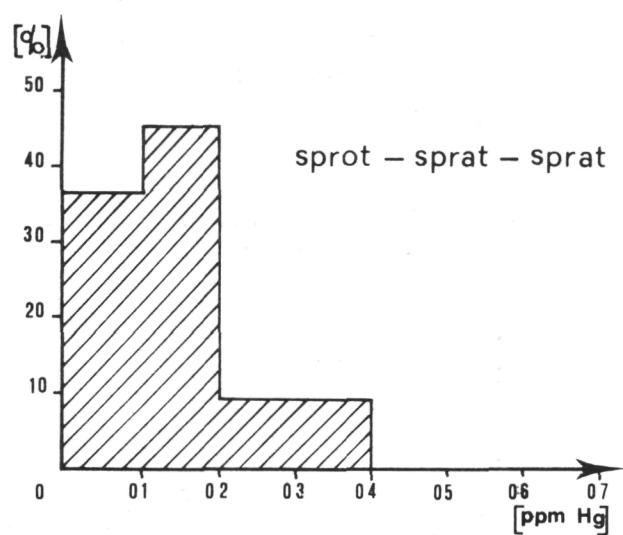
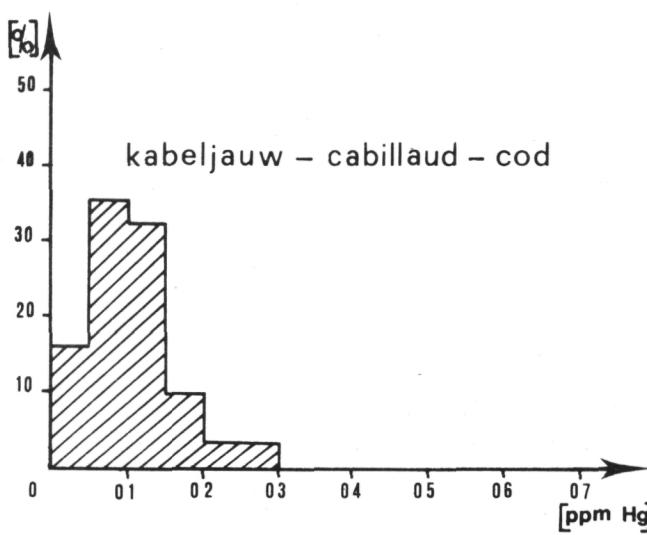
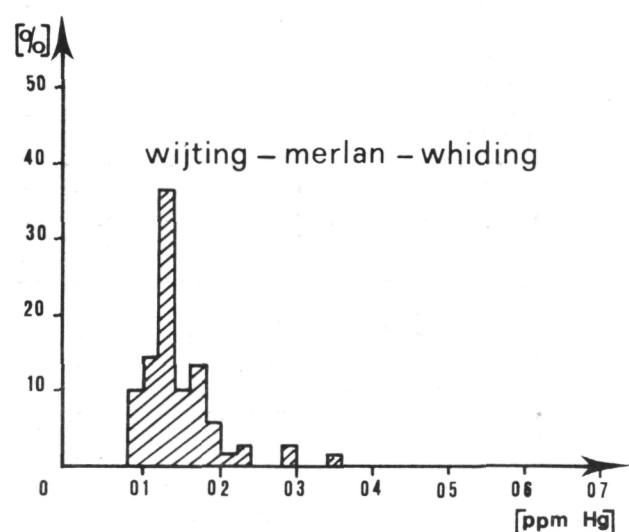
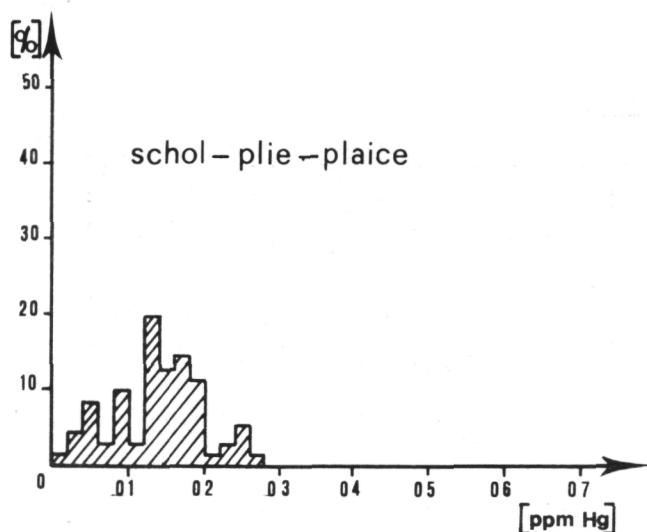


fig. 11.- Histogrammes correspondant au tableau 1.

mer du Nord, nous pouvons d'ores et déjà dresser un bilan provisoire de la situation. Ce bilan doit être envisagé sous deux aspects fondamentaux : le premier concerne le bilan du *mercure total* dans le modèle, entrée-conversion-sortie; le second concerne le bilan des conversions internes possibles d'une forme particulière à l'autre à l'intérieur du modèle.

A partir des données du rapport de 1971, de celles de l'*Atlas chimique* de 1972 et des considérations qui précèdent, on ne peut manquer d'être au moins fortement inquiété par la fixation quasi quantitative de tous les rejets de mercure dans la chaîne alimentaire. En effet, le Rhin débite, par an une moyenne de 117 tonnes de mercure [De Groote (1971)], l'Escaut pour sa part, débite entre 10 et 25 % de ce tonnage (l'*input* de la Tamise nous est encore inconnu) et en se limitant à ces seuls donneurs, on constate qu'en dehors de la zone d'influence directe des estuaires, les teneurs résiduelles en mercure dans l'eau et dans les sédiments sont infiniment réduites dans tout le réseau expérimental et même souvent en dessous des teneurs d'équilibre observées dans les océans<sup>1</sup>. Ceci indique de façon claire que *tout ou quasi tout le mercure* a été *digéré* par la chaîne alimentaire. De plus, la littérature présente toute une série d'études [Cumont et al. (1972)] qui établissent clairement que tout au long de la chaîne, il y a accumulation et concentration : le fait de *vivre* en milieu dit non pollué n'exclut pas la concentration<sup>2</sup> puisque ces organismes vivent aux dépens de ceux qui les précèdent dans la chaîne.

Du point de vue gestion toujours, il est intéressant de se demander enfin quel sera le *devenir* du stock de mercure actuellement concentré dans les organismes vivants. A ce sujet, une étude particulière [Billen (1972)] effectuée en marge du programme et recoupée par de nombreuses données de la littérature [Cumont et al. (1972), Jernelöv (1970)] nous fournit les renseignements suivants : d'une part, *les transformations chimiques spontanées* du mercure concourent à accumuler et à immobiliser cet élément dans les sédiments<sup>3</sup>; d'autre part, une remise en solution *après méthylation par*

---

1. Ceci est une conséquence de la "promotion" de la productivité en zone côtière, voir Atlas chimique.
2. La corrélation taille-teneur en mercure dans les filets pour tous les tonidés et salmonidés examinés par Cumont et al. indique que la vitesse d'élimination est inférieure à la vitesse d'assimilation.
3. Dans la zone côtière belge, au stade actuel, on ne trouve pas trace de cette éventuelle immobilisation.

*action bactérienne* dans les vases moins récentes est limitée en anaérobiose réductrice (peu probable dans le milieu côtier de la mer du Nord) par une minéralisation purement chimique et en anaérobiose oxydante par une activité bactérienne minéralisante compétitive.

Nous manquons de données quantitatives locales à ce sujet. Il est cependant possible d'estimer les rendements maximaux de conversion des deux processus antagonistes, à partir de la proportion de matériaux détritiques qui arrivent réellement au niveau du benthos. S'il s'agissait purement de minéralisation chimique, le rendement de la conversion serait de l'ordre de 1 % l'an du stock total actuellement mobilisé; compte tenu de la vitesse relativement grande des processus enzymatiques et de la compétition des deux processus bactériens impliqués, la conversion et la mise en solution sous forme de méthylmercure pourrait se situer entre 1 et 5 % l'an, les calculs étant basés sur la même masse de détritus organiques à traiter. La vérité est probablement entre ces deux limites.

B.- ESTUAIRES

Nous ne ferons pas une étude détaillée de tous les éléments en solution dosés au cours des croisières estuaires. Le caractère sporadique des rejets et l'allure irrégulière des profils obtenus (*cf. Atlas chimique*) exclut une telle étude qui doit nécessairement être menée de front avec l'exploitation des résultats obtenus dans les autres compartiments (matières en suspension, sédiments, etc.) sous forme de *bilans de matière* tels que ceux-ci sont présentés dans l'étude globale des estuaires (*cf. chapitre V, p. 231*).

Nous voudrions cependant citer deux travaux très importants qui ne trouvent peut-être pas encore leur place dans un exposé d'ensemble des résultats mais qui sont susceptibles de nous fournir des données dont le modèle mathématique fera certes usage ultérieurement. Le premier travail [Rondia (1972)] repris sous forme de tableau dans l'*Atlas chimique* concerne la présence des hydrocarbures cancérogènes dans les vases de l'Escaut. Le second travail (voir chapitre X) concerne un inventaire très complet

de la région côtière, du point de la zone d'immixtion de la mer et des émissions (égouts, chenaux, etc.). Ce travail est en marge du programme estuaires proprement dit, mais il constitue un document de base pour l'établissement des conditions aux limites.

Références

BILLEN (G.), (1972). *Etude des transformations du mercure dans les sédiments d'une rivière*, Mémoire de licence, U.L.B., Bruxelles.

C.I.P.S., (1972). *Modèle mathématique - Rapport de synthèse, I.*

CUMONT (G.), VIALLEX (G.), LELIEVRE (H.), BOBENRIETH (P.), (1972). Contamination des poissons de mer par le mercure, *Rev. intern. Océanogr. méd.*, tome XXVIII, 95-126.

DE GROOTE (A.J.), (1971). Contents and behavior of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems, *Aviemore North Sea Science working paper*, vol. II.

DEHAIRS (F.), (1972). *Sedimentologie en gedrag van de bodemfosfaten van de Spuikom te Oostende*, Licentiaatsverhandeling, V.U.B., Bruxelles.

ELSKENS (I.), (1972). *Atlas chimique de la mer du Nord*, C.I.P.S.

GILLAIN (G.), (1972). *Analyse des métaux lourds par "Ancidic Stripping"*, Technical Report CIPS-ICWB, 1972/Chim.-Synthèse 01.

HENRIET (J.), VALANGE (B.), GASPAR (P.) et PINEUX (M.), (1972). *Rapport sur les pesticides dans l'eau de mer et dans les sédiments*, Station de Phytopharmacie de Gembloux, Technical Report CIPS-ICWB, Chimie Pesticides 02-1972.

HERMANS (M.), (1972). *Bepaling van de biomassa door ATP bioluminescentie*, Licentiaatsverhandeling, Laboratoria voor Biochemie en Anal. Chemie, V.U.B., Bruxelles.

I.S.O., (1972). *Interim Rapport over het gehalte aan zware metalen- en pesticidenresidu's in vis en garnalen*, Instituut voor Scheikundig Onderzoek (I.S.O.), Rijksstation voor Zeevisserij (Oostende), Technical Report CIPS-ICWB, 1972/Biol./Synthèse 02.

JERNELÖV, (1970). A release of methylmercury from sediments with layers containing inorganic mercury at different depths, *Limnol. Oceanogr.*, 15, 958-960.

LAUWEREYS (M.), VLERICK (N.), ROELANT (A.), VERCROYSSE (A.), (1972). *Pesticides in marine micro organisms*, Technical Report CIPS-ICWB,

1972/Chim. Pest./Synthèse 01.

MOENS (M.), (1972). *Analyse de la matière en suspension*, K.U.L., Technical Report CIPS-ICWB, 1972/Radiales, Sed. 01 et 1972/01, Sed. 01.

MOMMAERTS (J.P.), (1972). *Production primaire, mise à jour de tous les résultats de production primaire depuis la croisière de janvier 1971*, C.I.P.S.

MOMMAERTS (J.P.), (1972). *The relative importance of nannoplankton in the North Sea primary productivity*, C.I.P.S., Synthesis, nov. 1972.

PEAKE (E.), BAKER (B.) and HOGSON, (1972). The contribution of aminoacids, hydrocarbons and chlorins to the Beaufort sea by the Mackenzie River system, *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 36, 867.

PICHOT (G.) et HECQ (J.H.), (1972). *Exploitation des données du point fixe M06 par corrélations croisées*, C.I.P.S., publication N 20.

Programme DESTAT, *Bull. Gen. Elect.*, Time-Sharing Library.

Programme POLFIT<sup>ooo</sup> (M06-661), *Bull. Gen. Elect.*, Time-Sharing Library.

Programme STATAN<sup>ooo</sup> (M11-661), *Bull. Gen. Elect.*, Time-Sharing Library.

RAMADA (F.), (1972). *Science Progrès*, 3447, 39-47.

RONDAY (F.C.), (1972). *Etude de la circulation résiduelle en mer du Nord au mois de janvier*, C.I.P.S., publication N 13.

RONDIA (D.), (1972). *Hydrocarbures polycycliques dans les sédiments de l'Escaut*, repris dans *l'Atlas chimique de la mer du Nord*, C.I.P.S.

Unité d'Océanologie U.L.B., (1972). *Etudes de la distribution de la chlorophylle et des phéo-pigments*, Technical Reports CIPS-ICWB, 1972/01, 1972/03/Biol. 04 et 1972/Biol./Synthèse 03.

Unité d'Océanologie U.L.B., (1973). *Premier niveau trophique, Analyse des matières organiques particulières*, Rapport de synthèse CIPS-ICWB, en préparation.

VANDERSTAPPEN (H.R.) et HERMAN (P.), (1973). Technical Report à paraître, (communication privée).

WOLLAST (R.), (1972). *Etude des sédiments récents de la mer du Nord*, Rapport de synthèse CIPS-ICWB, nov. 1972.