

Chapitre IV

Le comportement de nutriments dans l'estuaire de l'Escaut;

cas de la silice et de l'ammoniaque

par

R. WOLLAST

Introduction

L'estuaire de l'Escaut a fait l'objet, au cours de l'année 1973, d'une série de campagnes de mesures mensuelles depuis l'embouchure jusqu'à une distance de 100 km vers l'amont. A chaque station de prélèvement distantes de 2 à 5 km, on prélève un échantillon d'eau de surface à un même moment de la marée, soit à marée basse, soit à marée haute.

Ces échantillons font l'objet de nombreuses mesures qu'il serait fastidieux d'énumérer ici. Nous avons choisi de présenter dans ce rapport d'activité, deux sujets qui ont été l'objet au cours de l'année 1973, d'une attention particulière et qui concernent le comportement de certaines substances nutritives dans l'estuaire.

Le premier sujet concerne le comportement de la silice dissoute qui est étudié par O. Beckers. Comme on le verra, ce problème est d'actualité et a conduit à une polémique entre les partisans des processus inorganiques opposés à ceux des processus biologiques pour expliquer la consommation de silice dans les estuaires.

L'apport estuarien de silice au milieu marin mérite une attention particulière, puisqu'il représente la source principale de cet important nutriment qui permet le large développement des diatomées que l'on observe au voisinage des estuaires. Une modification de ces apports est donc de nature à perturber l'équilibre écologique de milieux tels que la mer du Nord.

Le deuxième sujet, étudié par G. Billen, se rapporte au processus de nitrification dans l'estuaire. Nous avons montré dans le rapport précédent, l'importance de la charge organique que doit supporter l'Escaut.

Celle-ci subit une dégradation bactérienne intense qui conduit à la libération d'importantes quantités d'ammoniaque. Le temps de séjour des masses d'eau est suffisamment grand dans l'estuaire pour que le processus de nitrification, qui conduit à l'oxydation de l'ammoniaque, puisse s'y dérouler. S'il existe de nombreuses études *in vitro* de ce processus, on connaît par contre encore mal les conditions qui contrôlent ce phénomène dans les milieux naturels. Les résultats obtenus par G. Billen dans l'estuaire de l'Escaut l'ont conduit à émettre une hypothèse originale qui met en évidence l'importance des conditions physico-chimiques sur les processus biologiques.

1.- Comportement de la silice dissoute

1.1.- Introduction

Les estuaires constituent une source importante de silice dissoute pour le milieu marin et en particulier pour les mers côtières telle que la mer du Nord où la productivité primaire est largement due à l'activité des diatomées.

Le comportement de silice dissoute dans les eaux estuariennes a récemment retenu l'attention des chercheurs et à l'heure actuelle, deux hypothèses s'affrontent pour expliquer la consommation de ce nutriment. Pour Bien *et al.* (1958), la silice dissoute dans le Mississippi réagit chimiquement avec les solides en suspension lorsque la salinité devient suffisante. De manière similaire, Liss et Spencer (1970) estiment que 10 à 20 % de la silice dissoute de la rivière Conaway est éliminée par un phénomène d'adsorption inorganique.

Stefanson et Richards (1963), Banoub et Burton (1968), Burton *et al.* (1970), Wollast et De Broeu (1971), Fanning et Pilson (1973), ont par ailleurs montré que la consommation de silice par des réactions chimiques inorganiques était probablement négligeable et que celle-ci devait plutôt être attribuée à l'activité des diatomées.

Aucune de ces études n'a cependant établi de relations suffisamment quantitatives pour apprécier correctement l'importance relative de ces phénomènes. L'objet de ces recherches est de tenter de préciser la cinétique de consommation de la silice par les diatomées et les conditions qui peuvent éventuellement conduire à la fixation de cette silice par des processus purement inorganiques.

1.2.- Profils longitudinaux de silice dissoute dans l'Escaut

Il est commode de tester la consommation ou la production d'une espèce dissoute dans les estuaires en comparant l'évolution de sa concentration par rapport à la chlorinité. Cette dernière grandeur est conservative et l'évolution de sa concentration est uniquement liée aux paramètres physiques qui contrôlent le mélange des eaux douces à l'eau de mer, dans la région estuarienne. Si l'espèce dissoute est elle-même conservative, l'évolution de sa concentration en fonction de la chlorinité se traduit par une droite, dite droite de dilution. Les écarts positifs ou négatifs à la droite traduisent les phénomènes de production ou de consommation de cette substance. Les figures 4.1 et 4.2 montrent à titre d'exemple l'évolution de la silice dissoute dans l'Escaut au cours des campagnes de mesure de 1973. Si l'on compare les courbes obtenues aux droites de dilution, on constate que la silice est pratiquement conservative en hiver et qu'elle subit une consommation qui s'accroît au cours de l'été pour se résorber à nouveau au cours de l'automne. On notera aussi que la consommation s'accroît lorsque la chlorinité augmente et en particulier lorsque celle-ci est supérieure à 4 ‰.

Il est intéressant à cet égard de considérer l'évolution de la turbidité des eaux de surface en fonction de la chlorinité représentée dans la figure 4.3. Les solides en suspension dans les eaux douces qui

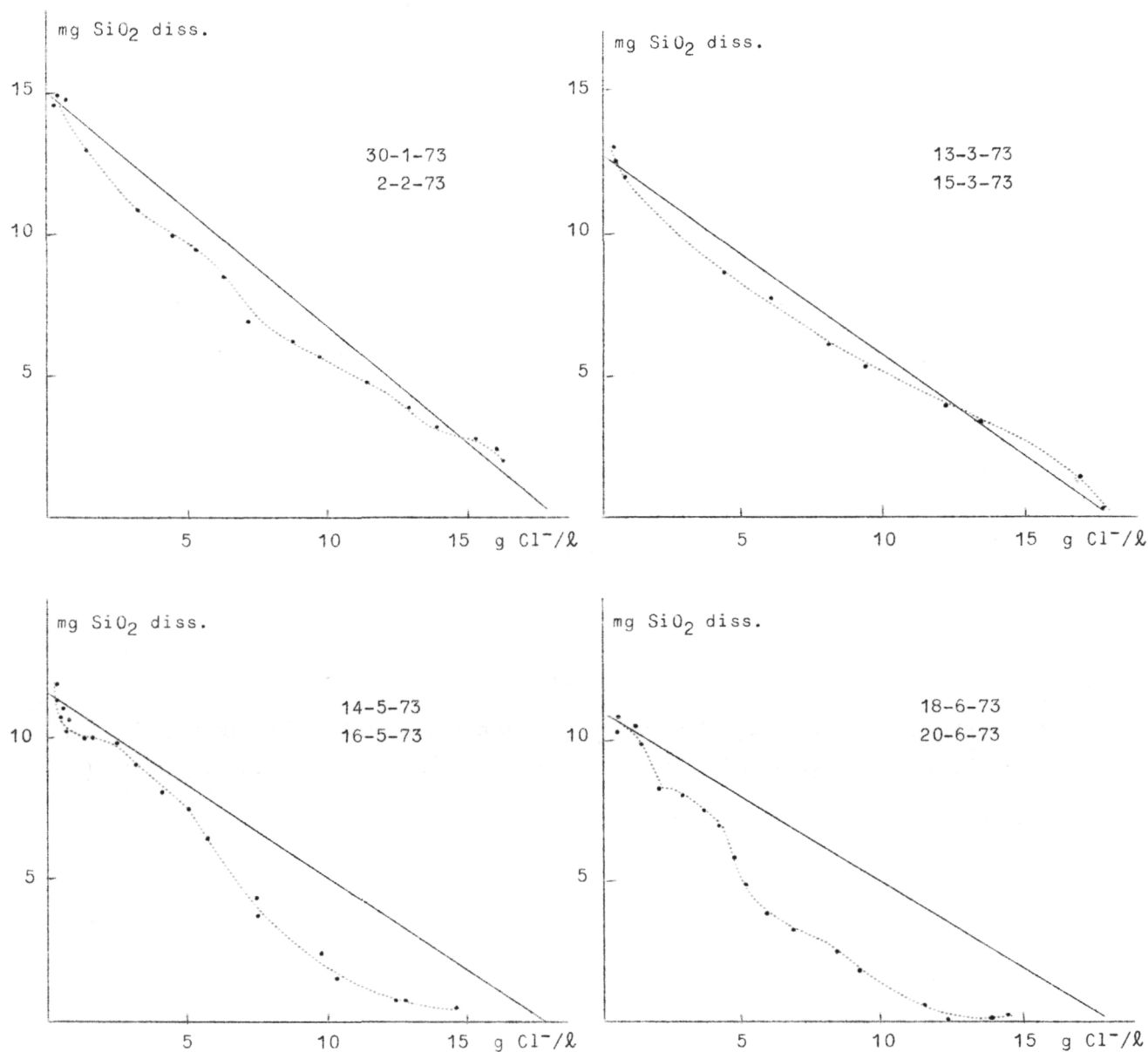


fig. 4.1.- Evolution de la silice dissoute en fonction de la salinité et comparée à la droite de dilution (février, mars, mai, juin).

sont extrêmement turbides subissent rapidement un phénomène de floculation et de sédimentation lorsque ces eaux sont mélangées à des eaux de salinité croissante [Wollast (1973), Peters (1973)].

Ce processus contribue de manière très significative à améliorer la qualité des eaux de l'Escaut. Non seulement la pénétration lumineuse

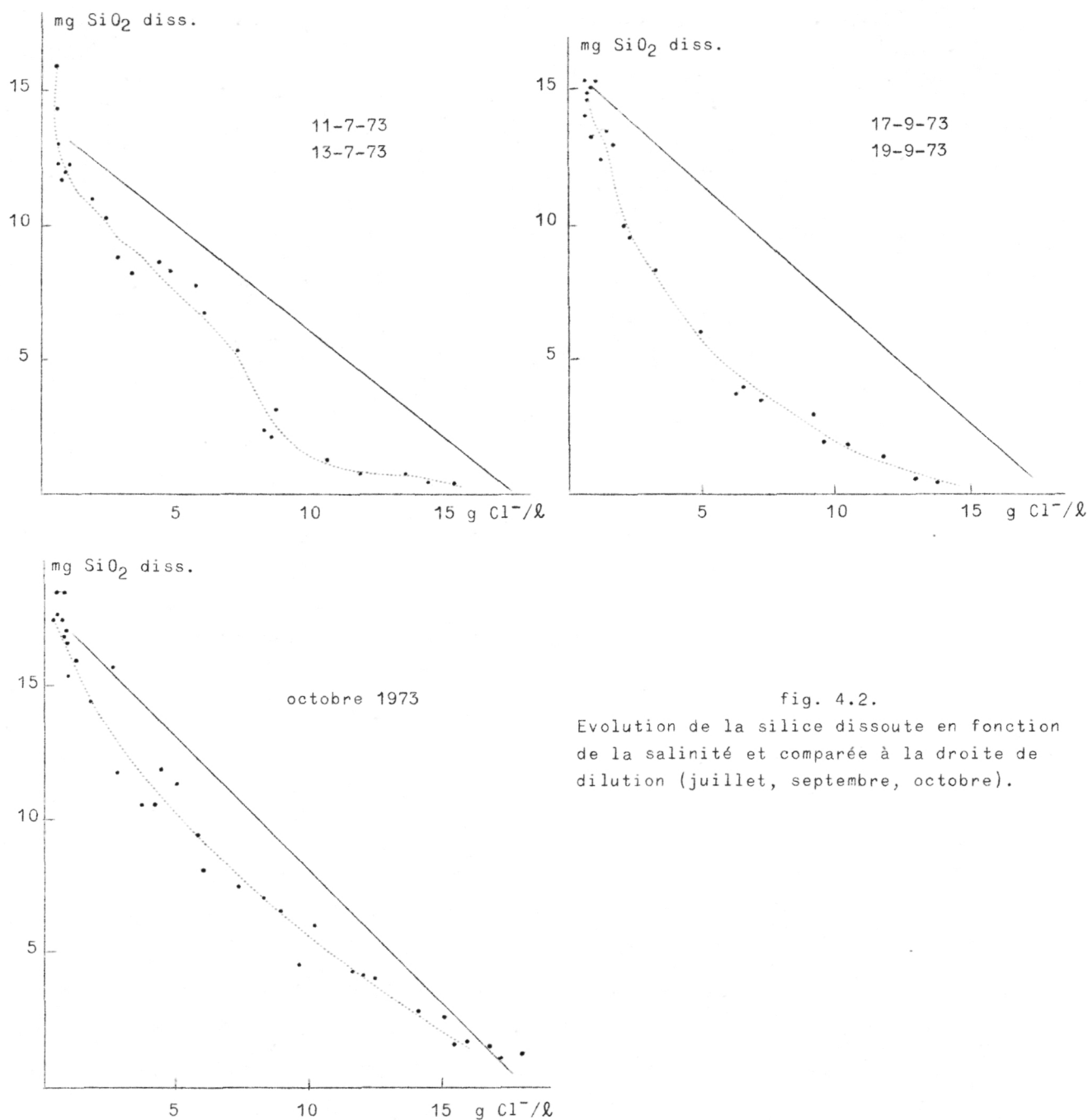


fig. 4.2.

Evolution de la silice dissoute en fonction de la salinité et comparée à la droite de dilution (juillet, septembre, octobre).

s'améliore considérablement, mais encore l'oxygène dissous réapparaît ainsi que le montre la figure 4.4.

Ces conditions sont évidemment favorables au développement des diatomées. L'influence de la saison, de la turbidité et de l'oxygène dissous est de nature à confirmer le rôle prépondérant que jouent les diatomées dans la consommation de silice dans l'estuaire.

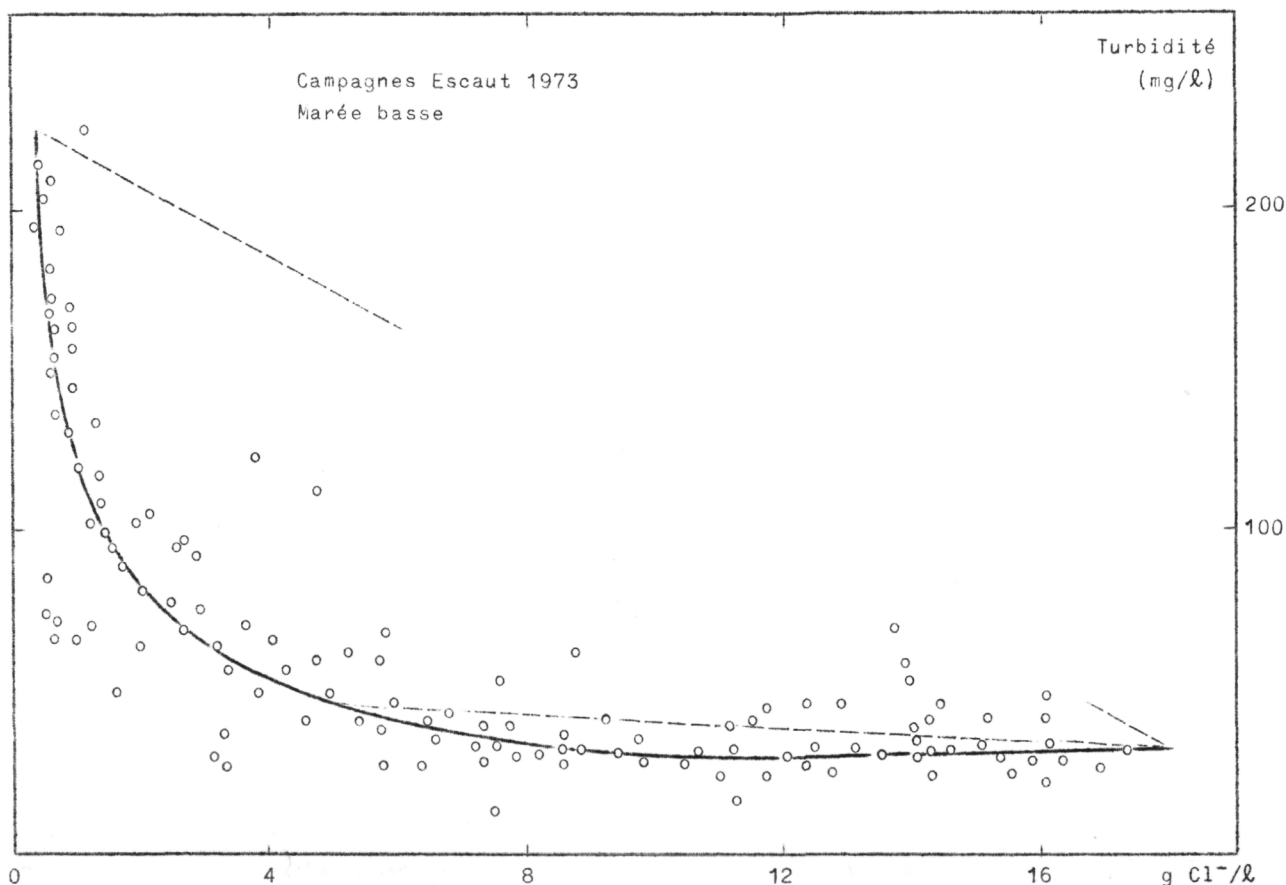


fig. 4.3.- Evolution de la turbidité en fonction de la salinité.

En vue de préciser plus quantitativement l'importance de cette consommation, nous avons utilisé le modèle stationnaire unidimensionnel de l'Escaut représenté précédemment [Wollast (1973)].

A partir des profils de silice dissoute relevés expérimentalement, et en tenant compte des termes d'advection et de convection déduits du profil de salinité, on peut calculer en tout point du profil le terme de production ou de consommation de la silice dissoute.

Les figures 4.5 and 4.6 montrent à titre d'exemple les résultats obtenus au cours des mois de mai et d'octobre. Ces profils sont très significatifs. On constate en effet de manière générale deux zones de consommation de silice : l'une située en amont et relativement faible en importance, l'autre située en aval et dont l'importance croît lorsque les conditions sont favorables au développement des organismes vivants. En dehors de ces zones, on constate une production faible de silice.

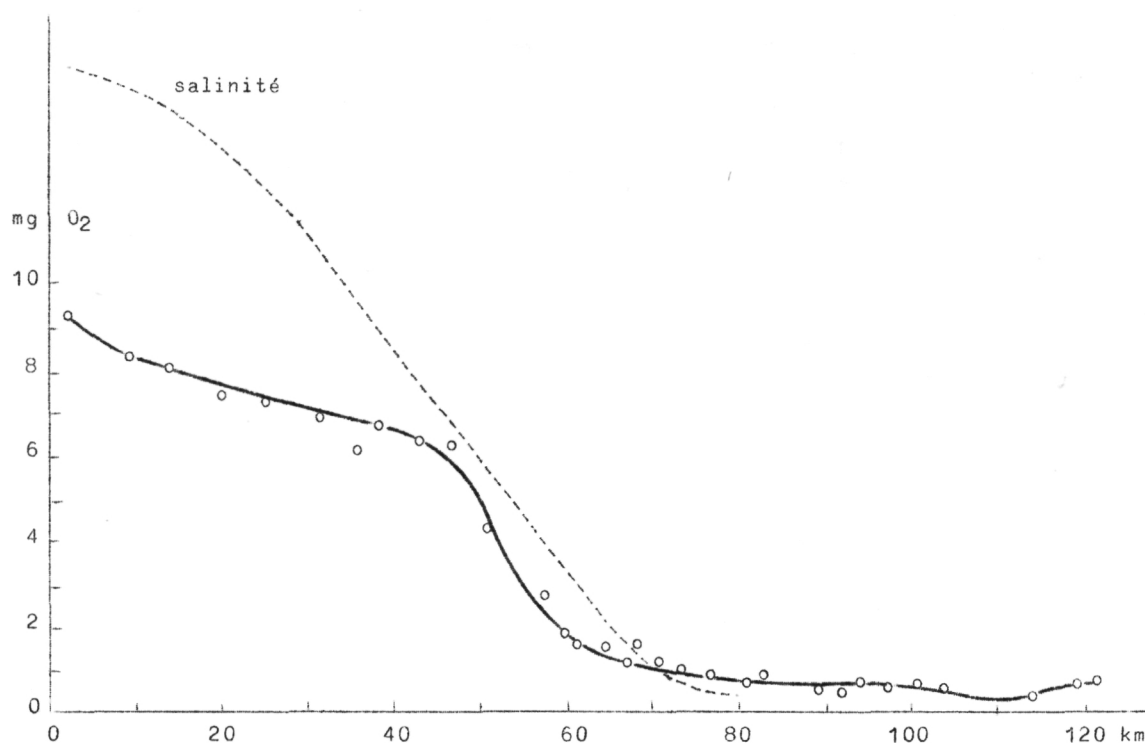


fig. 4.4.- Profil longitudinal de la concentration en oxygène dissous en fonction de la distance à l'embouchure.

Remarquons que les variations de silice qui sont discutées ici représentent des productions ou des consommations nettes et indiquent donc lequel des processus l'emporte sur l'autre.

En ce qui concerne la zone d'amont, il est difficile d'attribuer la consommation de silice à une activité biologique quelconque, compte tenu des conditions extrêmement défavorables qui y règnent (voir fig. 4.3 et 4.5). Par contre, la teneur élevée en silice dissoute et la turbidité importante sont défavorables aux processus de fixation inorganiques. Cette zone est d'ailleurs suivie d'une zone de production nette de silice. Comme il n'existe pas d'apports latéraux importants de silice dissoute dans cette région, il pourrait s'agir d'une libération de la silice fixée précédemment par suite de la diminution de la concentration en silice dissoute. L'origine exacte de ce processus de fixation et de libération n'est pas encore connu dans le cas de l'Escaut, mais on peut imaginer qu'il s'agit d'un simple processus d'adsorption et de désorption

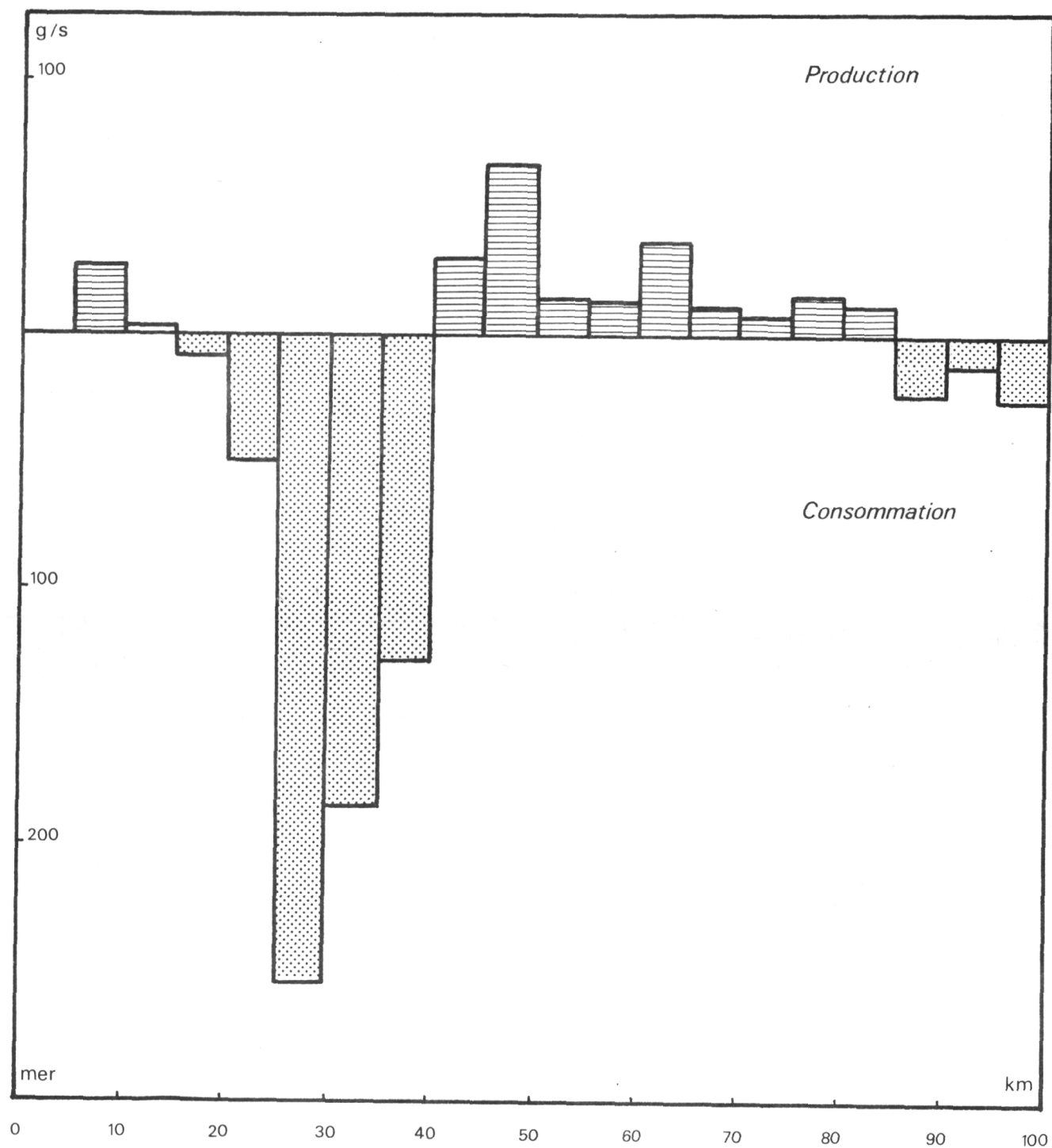


fig. 4.5.- Production et consommation de silice dans l'estuaire au cours du mois de mai 1973.

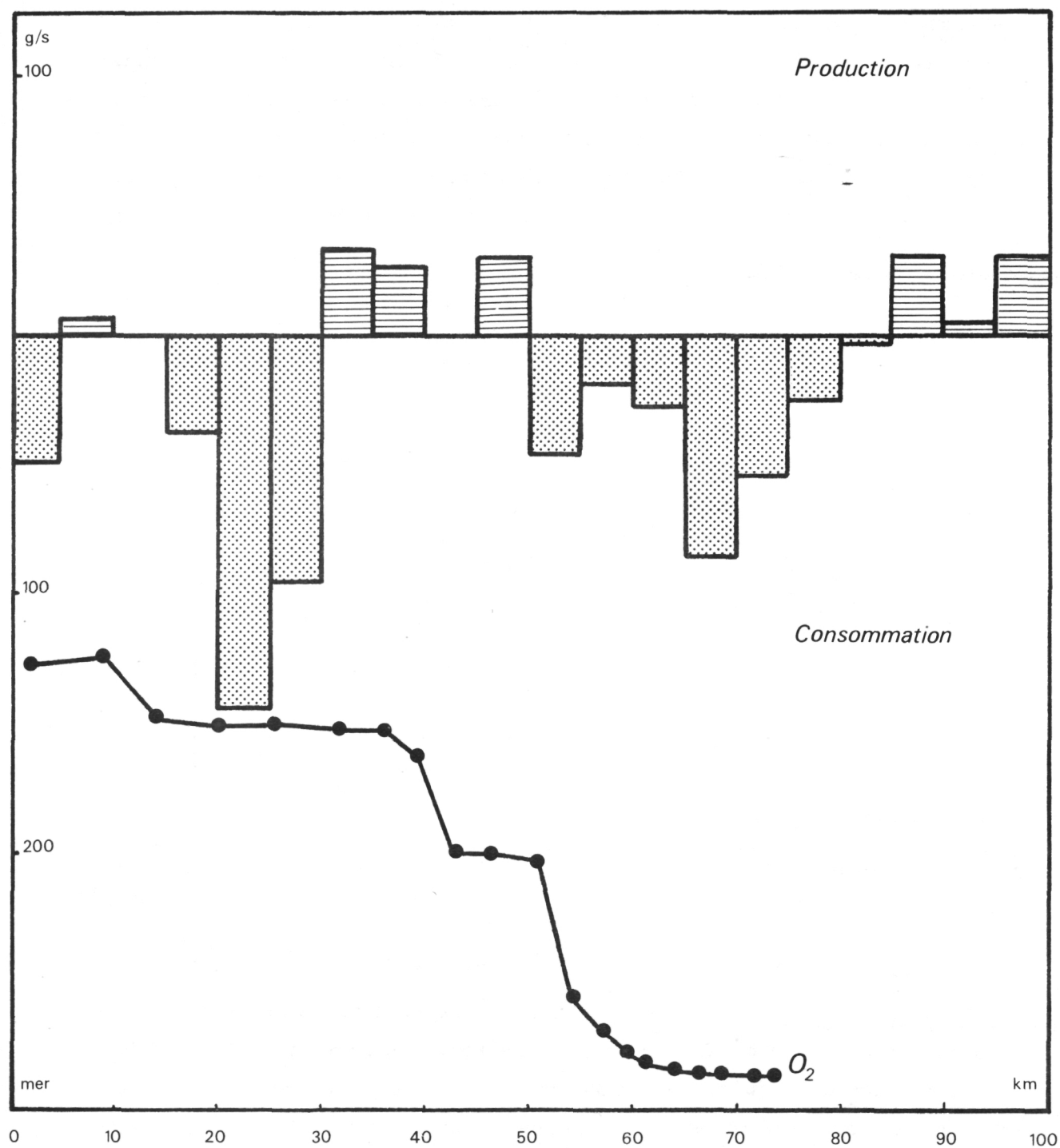


fig. 4.6.- Production et consommation de silice dans l'estuaire au cours du mois d'octobre 1973.

tel que l'ont signalé Liss et Spencer (1970) ou plutôt des réactions de fixation et de relargage de silice dissoute par les argiles en suspension prévus théoriquement et mis en évidence expérimentalement par Mackenzie et Garrels (1967). Il est en effet intéressant de remarquer (fig. 4.7) que les concentrations en silice dissoute que l'on observe dans l'estuaire de l'Escaut se situent dans le domaine où les réactions de fixation ou de libération de silice peuvent se présenter.

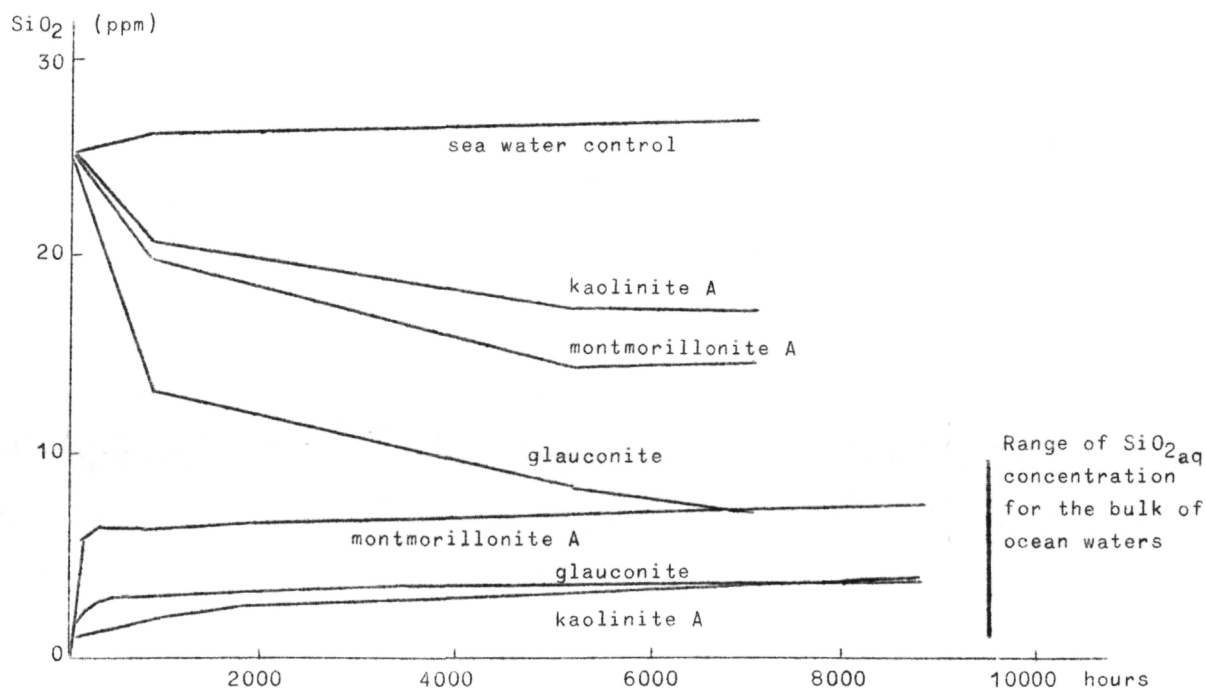


fig. 4.7.- Concentration de silice dissoute en fonction du temps pour diverses suspensions d'argile dans l'eau de mer. Les argiles ont été ajoutées à de l'eau de mer contenant initialement 0,03 ou 25 ppm de SiO_2 [Mackenzie (1967)].

Le bilan global de silice dans l'Escaut est cependant peu affecté par ce processus car les deux phénomènes se compensent assez bien avec un léger avantage en faveur de la fixation de silice dissoute. Il faut encore remarquer qu'au voisinage de l'embouchure, la production de silice redevient prépondérante et spécialement durant les mois de faible activité biologique (février, mars). On peut donc envisager que dans les zones côtières dominées par l'influence des estuaires, l'apport de silice dissoute par les matières en suspension pourrait être significatif. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Nous avons vu précédemment les arguments qualitatifs qui plaident en faveur d'une consommation biologique de silice dans la zone aval de l'estuaire. L'examen des chlorophylles confirme cette hypothèse : le coefficient de corrélation entre les chlorophylles-phaeophytines et la consommation de silice est de $+ 0,87$. Les vitesses de consommation moyenne de la silice dans la région de Doel à Hansweert sont de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^3/\text{h}$. Ces chiffres sont en bon accord avec les valeurs déterminées par Peterson *et al.* (1971) pour la consommation de silice par les diatomées dans la baie de San Francisco.

1.3.- Mesure de la productivité primaire

La mesure de la productivité primaire devrait permettre d'estimer un taux de silice fixé par activité biologique. Nous avons donc tenté de mesurer cette productivité à l'aide de l'incorporation de carbone 14 .

En fait, la mesure de la productivité primaire s'est avérée fort compliquée. En effet, Billen (1973) a mis en évidence une consommation importante de $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ à l'obscurité dans la zone amont de l'estuaire. Il a montré que cette incorporation était due principalement (80 %) à l'incorporation de CO_2 par les bactéries hétérotrophes qui l'utilisent pour une partie de leur métabolisme carboné total (voies anaplerotiques). L'autre partie est utilisée par les bactéries chemoautotrophes (bactéries nitrifiantes) pour lesquelles le carbonate représente la seule source de carbone. Bien que cette consommation soit moins importante dans la partie aval de l'estuaire, moins chargée en matières organiques, elle est cependant gênante car elle donne un bruit de fond élevé.

D'autre part, nous avons remarqué qu'il existait une activité photosynthétique importante, après filtration de l'eau dans la fraction inférieure à 25 microns. Il est vraisemblable qu'il s'agit d'une activité bactérienne photosynthétique. A nouveau, cette activité doit être soustraite de l'activité totale pour rendre compte de la productivité primaire potentielle liée au phytoplancton. Elle introduit à son tour une incertitude élevée sur la valeur de la production primaire car elle peut représenter plus de 90 % de l'activité totale mesurée.

On peut cependant estimer que la mesure de la productivité primaire se présentera de manière satisfaisante lors des périodes d'intense activité biologique. La figure 4.8 montre à titre d'exemple le relevé obtenu au cours de la campagne du mois de septembre. Bien que l'activité soit déjà réduite, on observe une bonne corrélation entre les mesures de productivité primaire et les concentrations des chlorophylles dans le microplancton.

La corrélation est moins nette dans le cas de la consommation de silice par suite du recouvrement de l'effet de fixation inorganique de la silice de la région d'amont.

1.4.- Apport de silice dissoute par les sédiments

Les estimations de consommation nette de silice nécessitent une bonne connaissance des divers apports possibles. Le relargage de silice dissoute à partir des eaux interstitielles des sédiments peut constituer une source de silice dissoute appréciable.

Le flux de silice dissoute vers les eaux de surface peut être estimé d'après l'équation de diffusion

$$J_{z=0} = D \left. \frac{d \text{SiO}_2}{dz} \right|_{z=0}$$

si l'on connaît le gradient de concentration $\frac{d \text{SiO}_2}{dz}$ au voisinage de l'interface eau-sédiment.

La figure 4.9 montre à titre d'exemple le profil de concentration en silice dissoute relevé dans les eaux interstitielles d'une carotte de forage relevée à Zandvliet.

Pour un coefficient de diffusion de la silice égal à $2.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Wollast et Garrels (1971)], on obtient dans ce cas un flux égal à $3.10^{-12} \text{ g/cm}^2/\text{s}$. Pour une section de 5 km de long ceci représente un apport de 0,15 g/s. Dans la même section, l'apport latéral de silice par les eaux douces riches en silice dissoute (15 ppm) représente 7,5 g/s. L'apport des sédiments peut donc être considéré comme négligeable dans le cas de l'Escaut.

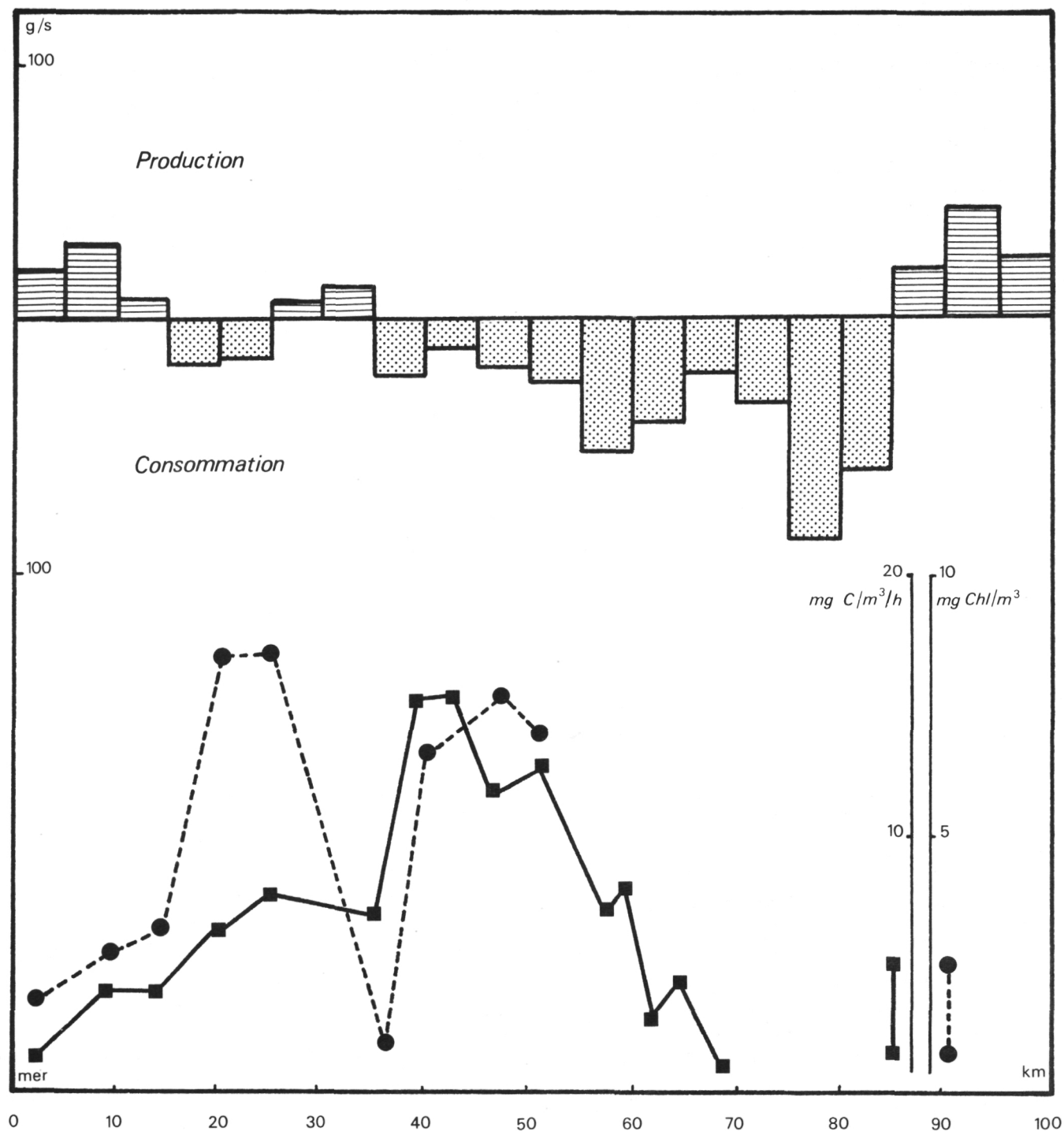


fig. 4.8.- Comparaison entre la production et la consommation de silice dissoute, la productivité primaire et la concentration en chlorophylle.

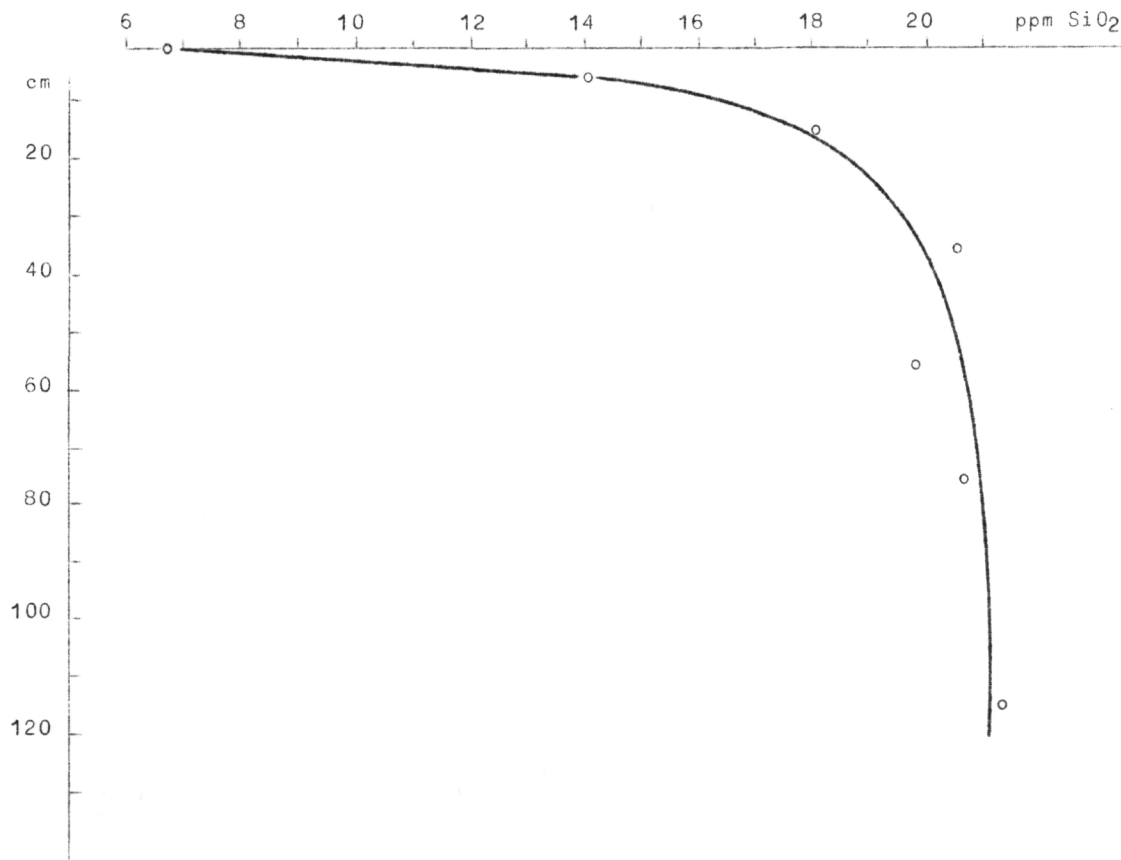


fig. 4.9.- Profil vertical de concentration en silice dissoute dans les eaux interstitielles d'une carotte de sondage prélevée à Zandvliet.

1.5.- Conclusions

Les relevés des profils longitudinaux de la silice dissoute mis en relation avec l'évolution de grandeurs tels que la turbidité, l'oxygène dissous, la concentration en chlorophylles et la productivité primaire montrent l'importance déterminante de l'activité biologique dans le processus de consommation de silice. Si le processus de fixation de la silice par des réactions inorganiques est vraisemblable dans la région amont de l'estuaire, il ne paraît pas que ce processus joue un rôle important puisque cette réaction semble réversible et que de la silice dissoute est libérée à nouveau dans la région aval du fleuve.

La consommation de silice dans l'estuaire par les diatomées est considérable pendant les mois d'intense activité biologique. La figure

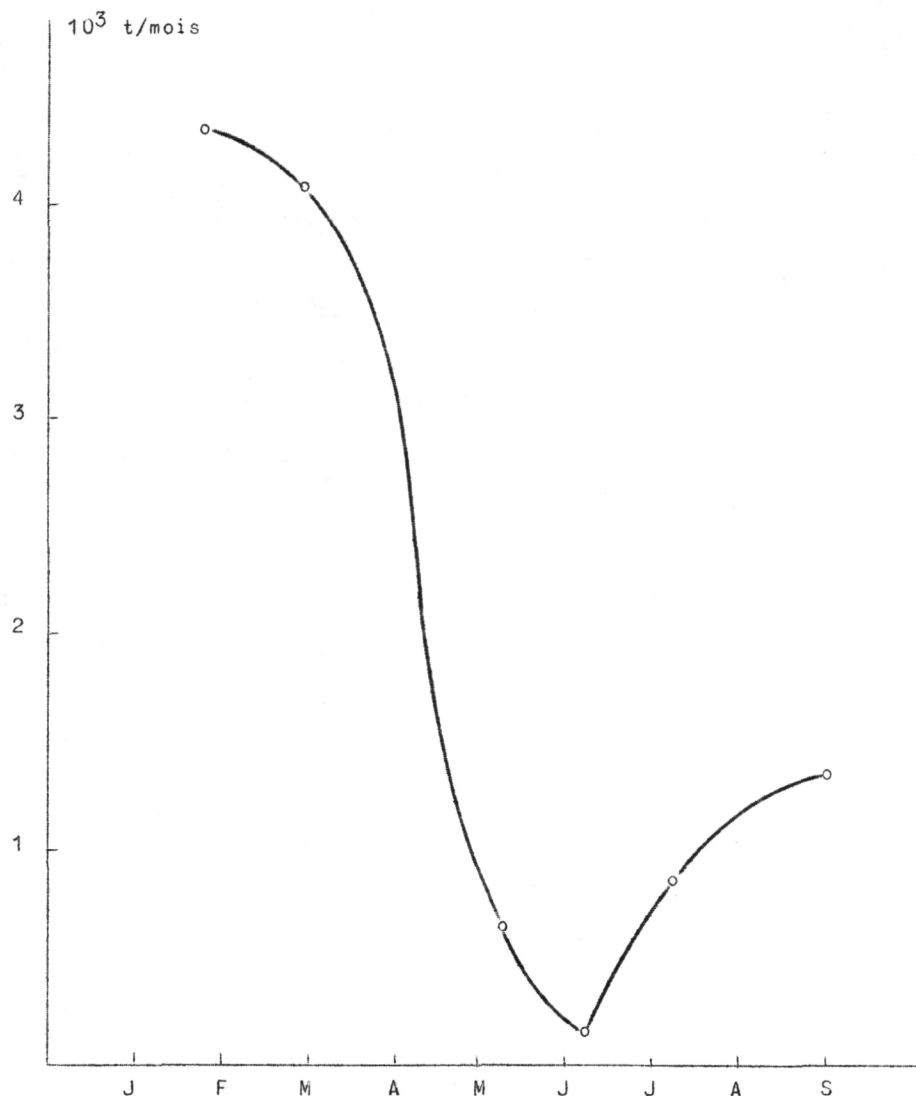


fig. 4.10.

Apport de silice en mer du Nord par l'estuaire de l'Escaut au cours de l'année 1973.

4.10 montre que l'apport de silice en mer du Nord par l'estuaire de l'Escaut devient pratiquement nul au cours de l'été. Plus de 95 % de la silice dissoute apportée par les eaux douces d'amont est consommée dans l'estuaire lui-même. Si, comme nous le pensons, cette consommation de silice résulte d'une eutrophysation et est relativement récente, on prive actuellement la mer du Nord d'une source importante de silice dissoute. Ceci pourrait y modifier l'équilibre écologique, la silice devenant limitante par rapport au phosphore ou l'azote.

2.- La nitrification

2.1.- Introduction

Le processus de nitrification représente la dernière étape de la dégradation de la matière organique dans le phénomène d'auto-épuration des rivières. Au cours de ce processus, l'ammoniaque provenant de la décomposition de la matière organique est transformé en nitrites et en nitrates et cette oxydation peut affecter de manière sensible l'oxygène dissous [Courchaine (1968)]. Il est donc important de préciser les conditions de nitrification et la cinétique de ces phénomènes dans les milieux naturels si l'on désire réaliser un modèle de gestion de la rivière.

L'oxydation de l'ammoniaque en nitrate est essentiellement liée à l'activité de bactéries autotrophes bien spécifiques (*Nitrosomanas* et *Nitrobacter*) [Painter (1970)] et le problème de la nitrification dans les rivières est donc un exemple particulièrement judicieux pour étudier l'activité des micro-organismes dans un milieu naturel en utilisant diverses approches.

Une première approche consiste à envisager un modèle thermodynamique tel que celui développé par Stumm (1966). Dans un tel modèle, purement théorique, on considère que les espèces dissoutes sont en équilibre thermodynamique entre-elles et que les bactéries agissent en quelque sorte comme catalyseur pour maintenir l'équilibre chimique.

De tels modèles peuvent être utiles pour décrire des systèmes qui évoluent très lentement comme les sédiments ou les eaux profondes, par exemple [Thorstenson (1970)].

L'hypothèse d'un équilibre interne est cependant peu probable dans le cas des cours d'eau. Les biologistes attachent généralement peu d'importance à de tels modèles car ceux-ci ne tiennent pas compte de la cinétique de l'action bactérienne.

Les modèles biologiques tentent en effet de décrire l'activité bactérienne en fonction du nombre de bactéries et de la concentration du substrat. Il existe de nombreux travaux de laboratoire sur l'activité des bactéries nitrifiantes [Painter (1970), Wild (1971)] qui ont conduit

à la détermination de paramètres intéressants, tels que la vitesse de croissance, la constante de Michaelis, etc.

Les modèles mathématiques basés sur une vitesse constante de croissance ont été appliqués avec succès à des portions isolées de cours d'eau [Wezernak et Gannon (1968)], mais ils sont peu satisfaisants lorsqu'on considère l'ensemble du processus de dégradation de la matière organique dans un cours d'eau, et en particulier dans ceux qui sont fortement pollués. On observe en effet, au cours de l'auto-épuration, que la nitrification ne se produit qu'après un temps de latence plus ou moins long. Pour certains auteurs, la nitrification ne commence que lorsque l'oxygène dissous a atteint une valeur minimum [Weatland *et al.* (1959)], mais ce critère est mis en doute par d'autres auteurs qui se réfèrent plutôt à un paramètre empirique lié au degré de dégradation de la matière organique [Eekenfelder (1967), Edeline (1973)].

L'Escaut se prête remarquablement à ce type d'étude étant donné la charge polluante élevée et les temps de séjour considérables des masses d'eau dans la partie estuarienne.

La figure 4.11 montre trois profils longitudinaux de nitrate, nitrite et ammoniacque effectués à trois époques différentes. On observe distinctement deux zones : celle d'amont où l'ammoniacque est la seule forme présente et celle d'aval où les formes oxydées d'azote apparaissent. Le début de la nitrification se marque de manière nette et peut être fixé avec une précision de plus ou moins trois kilomètres.

L'étude des conditions régissant cette limite a été abordée à la fois sur la base des modèles thermodynamiques et biologiques en vue de préciser l'importance des conditions physico-chimiques sur l'activité des bactéries nitrifiantes.

2.2.- Influence du Eh sur la nitrification

L'Escaut dont la charge polluante atteint un maximum dans la région d'Anvers (km 78) subit une auto-épuration remarquablement rapide par suite d'une sédimentation importante de la matière organique en suspension et du processus de dilution par l'eau de mer bien aérée. Le potentiel d'oxydo-réduction, tel qu'il est mesuré à l'électrode de

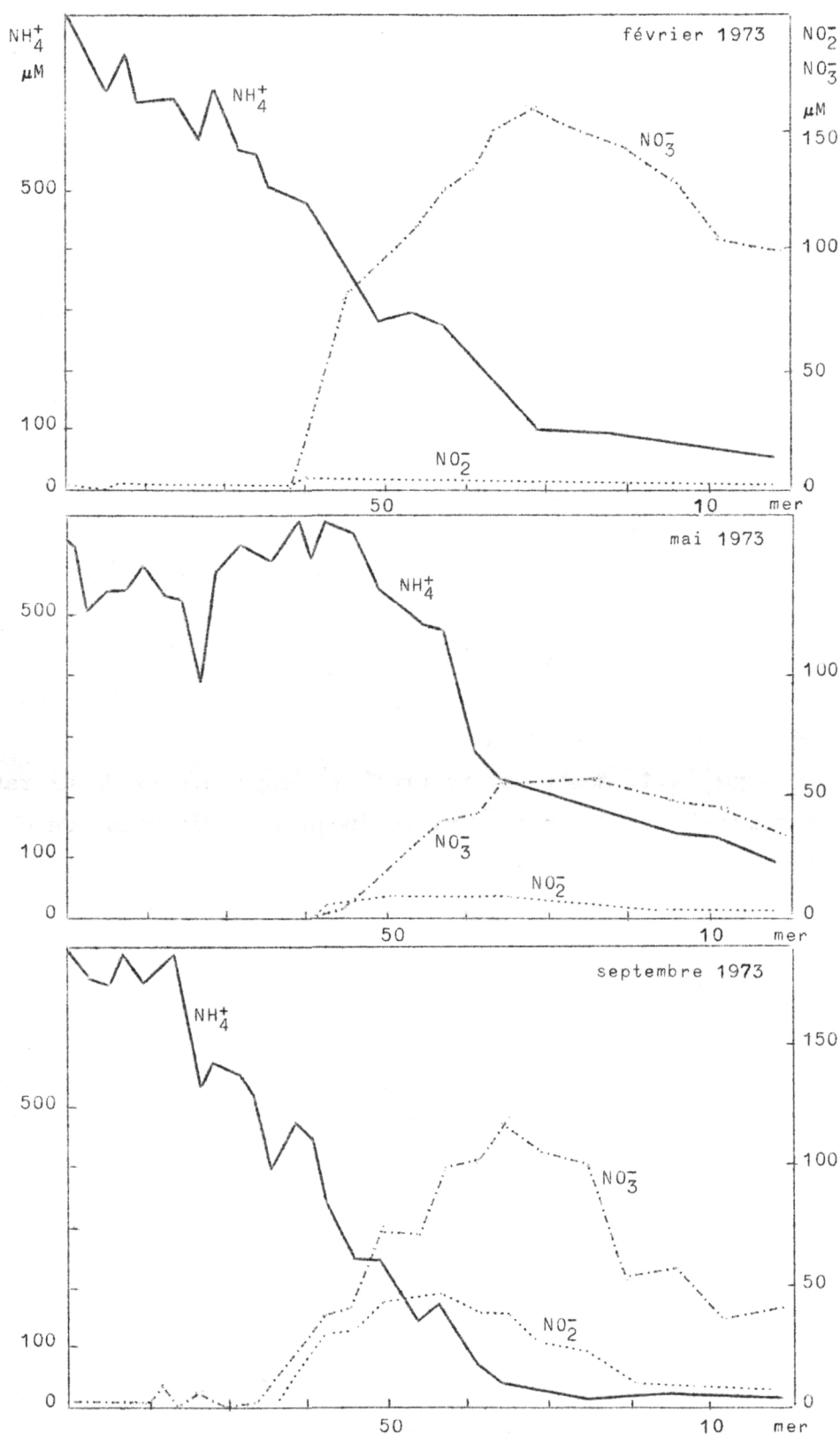


fig. 4.11.- Profil longitudinal des concentrations de NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^- en fonction de la distance à l'embouchure.

platine, peut atteindre à Anvers des valeurs aussi basses que - 100 mV au cours de l'été, lorsque la dégradation bactérienne est la plus intense. En hiver, la dégradation est très faible et le potentiel d'oxydo-réduction remonte à + 200 mV. Quelles que soient les conditions régnant à Anvers, le potentiel d'oxydo-réduction augmente progressivement vers l'aval et atteint dans tous les cas + 350 mV à quelques kilomètres de l'embouchure.

Nous avons reporté dans un diagramme Eh-pH les valeurs de ces paramètres pour les zones où les nitrates et les nitrites étaient présents ou absents (fig. 4.12).

Il apparaît immédiatement qu'il existe dans ce diagramme une séparation nette entre ces deux zones qui peut être décrite par l'équation empirique

$$Eh = 0,820 - 0,08 \text{ pH} .$$

Ces données expérimentales ont été comparées aux prédictions d'un modèle thermodynamique d'équilibre entre les espèces NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^- basé sur les énergies libres de formation de ces espèces citées par Garrels et Christ (1965). Les résultats de ces calculs sont représentés dans la figure 4.13. Dans le diagramme théorique, la limite de stabilité de l'ammoniaque par rapport aux nitrites et nitrates est représentée par une droite dont l'équation est

$$Eh = 0,897 - 0,079 \text{ pH} .$$

Le parallélisme entre la limite expérimentale de la zone de nitrification et la prévision thermodynamique de stabilité des espèces dissoutes est remarquable. La différence de 77 mV entre les deux limites de stabilité se prête mal à une discussion plus détaillée. On sait en effet que les mesures de Eh à l'aide d'une électrode de platine ne représentent pas nécessairement la grandeur thermodynamique réelle par suite de l'irréversibilité des réactions à la surface de l'électrode [Sato (1960), Stumm (1966), Morris et Stumm (1967), Breck (1972)]. Ceci n'empêche toutefois pas que les mesures de potentiel d'oxydo-réduction à l'aide des électrodes de platine peuvent être utilisées de manière fructueuse comme paramètre semi-empirique pour caractériser l'activité biochimique [Baas-Becking (1960), Whitfield (1969), Borchardt (1966)].

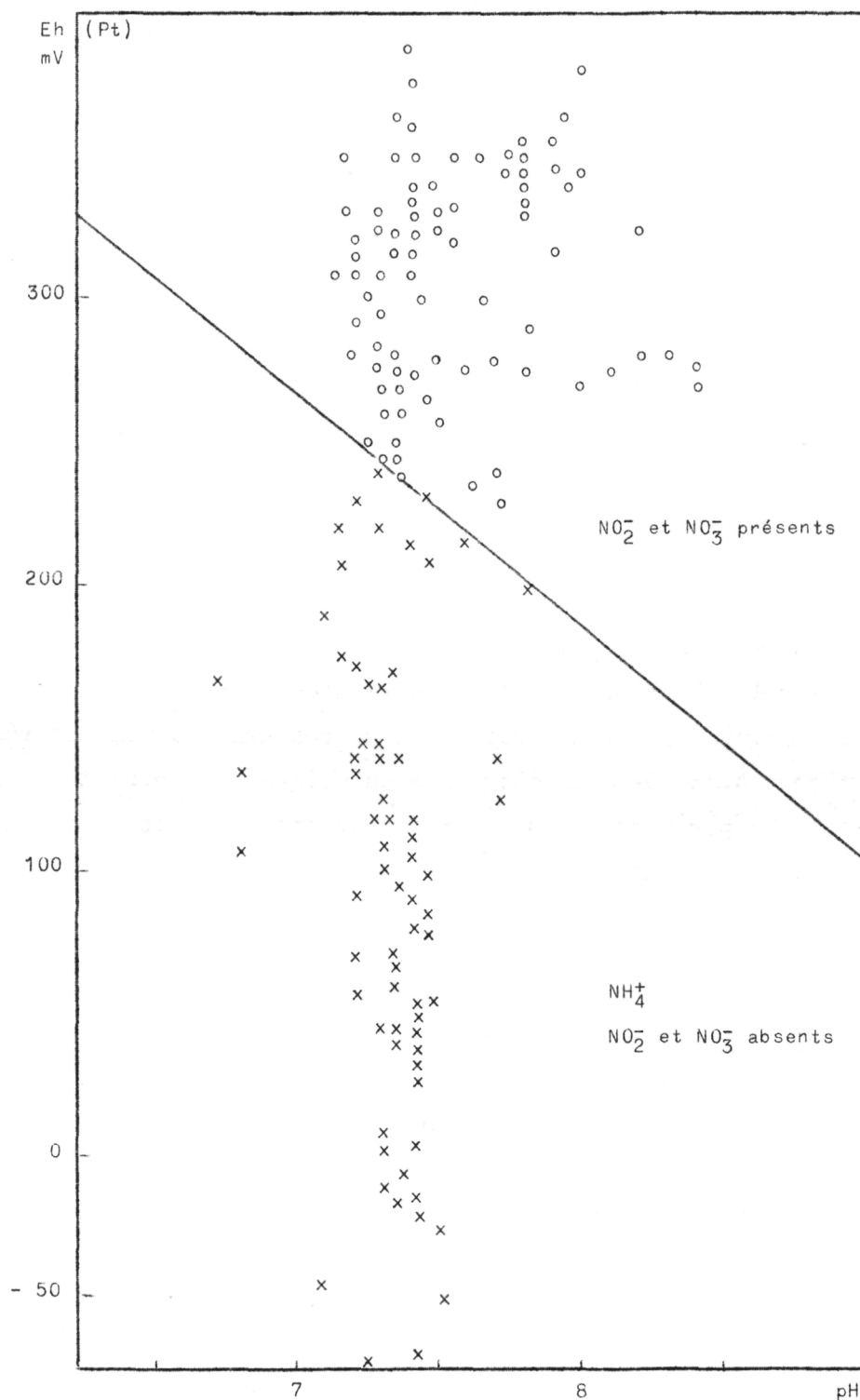


fig. 4.12.- Influence du potentiel d'oxydo-réduction sur le processus de nitrification. Les croix correspondent à des eaux qui contiennent uniquement de l'ammoniaque et les ronds à des eaux où une forme oxydée de l'azote est présente.

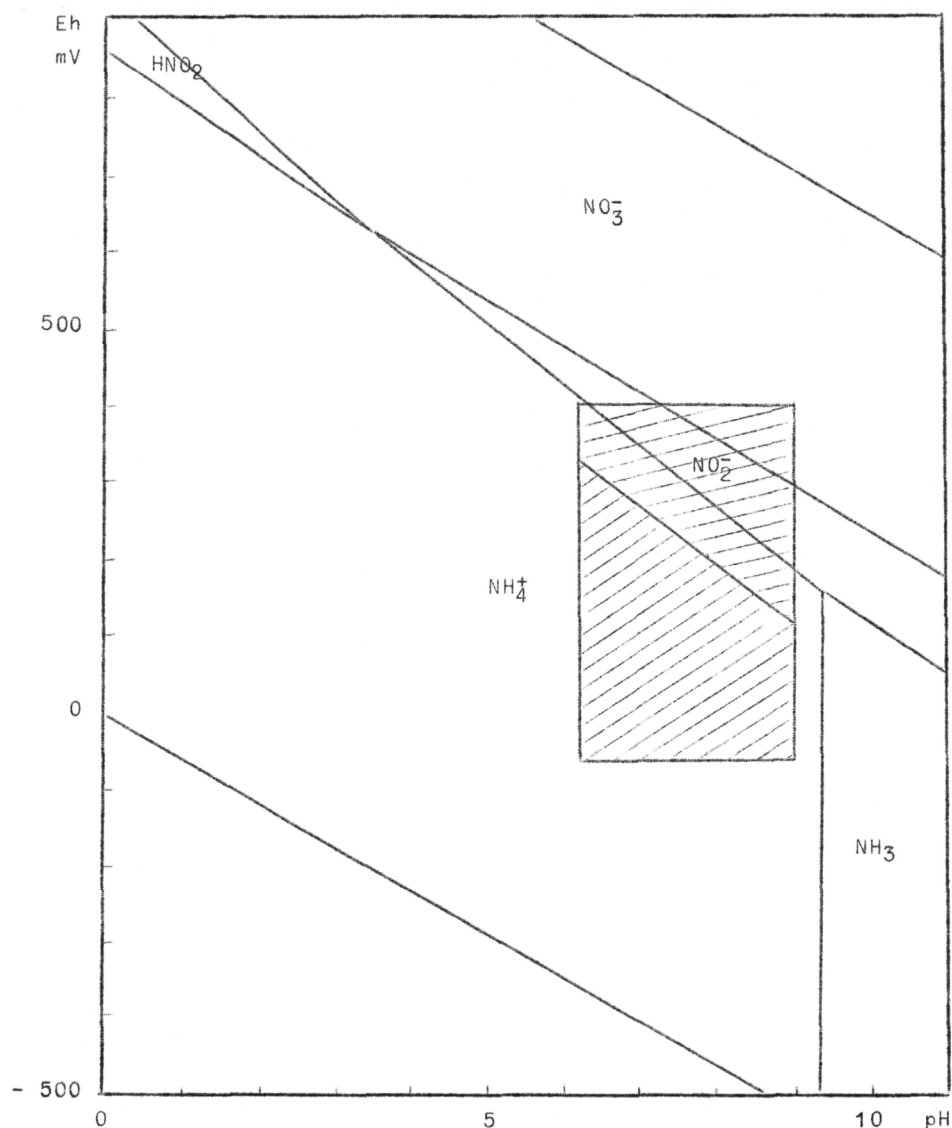


fig. 4.13.- Diagramme de stabilité du système NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , dans lequel on a reporté (rectangle hachuré) le diagramme de la figure 4.12.

Le parallélisme entre les observations expérimentales et l'équilibre thermodynamique n'implique toutefois pas que celui-ci soit réalisé dans les eaux de l'Escaut. Il indique plutôt que la nitrification ne se produit que lorsque les conditions d'oxydo-réduction sont thermodynamiquement favorables pour les bactéries nitrifiantes. Ceci n'est pas surprenant d'ailleurs puisque ces bactéries utilisent l'oxydation de l'ammoniaque comme seule source d'énergie.

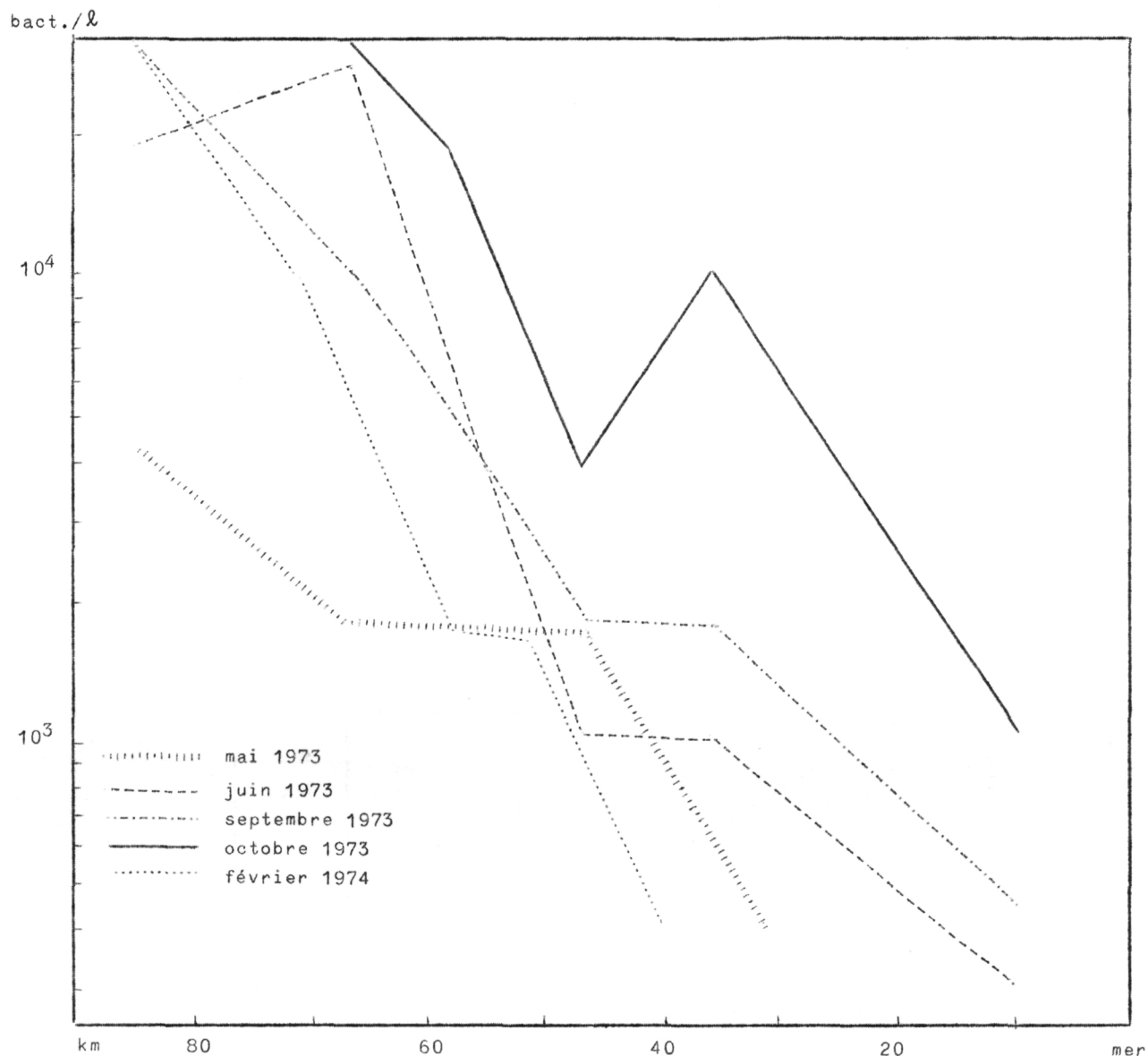


fig. 4.14.- Profils longitudinaux du nombre de bactéries nitrifiantes en fonction de la distance à l'embouchure.

2.3.- Numération des bactéries nitrifiantes

Le nombre de bactéries nitrifiantes a été compté sur des milieux enrichis soit salins, soit d'eau douce. Les résultats obtenus pour un milieu d'eau douce sont représentés dans la figure 4.14. Tous les profils indiquent une diminution rapide des bactéries vers l'aval. En les comparant avec les profils des nitrites et des nitrates de la figure 4.11, il est évident que la zone de nitrification ne correspond nullement

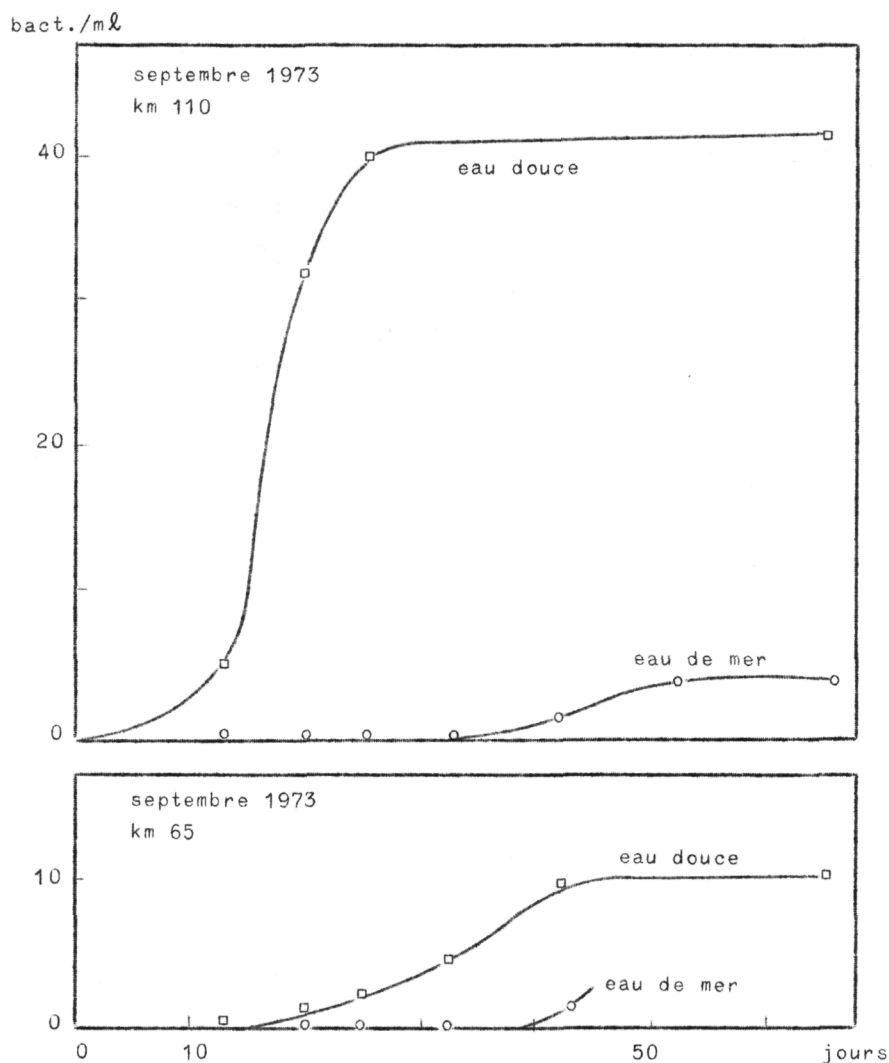


fig. 4.15.- Cinétique de croissance des bactéries nitrifiantes en milieu d'eau douce (salinité 2 ‰ NaCl) et d'eau de mer (33 ‰ NaCl).

avec le maximum du nombre de bactéries nitrifiantes. Les comptages effectués en milieu salin fournissent toujours des valeurs nettement plus faible et la croissance des bactéries y est plus lente (fig. 4.15). Il semble donc que la nitrification doive être attribuée principalement à la présence de bactéries d'eau douce, bien que leur nombre diminue vers l'aval à la suite de la dilution par l'eau de mer et de leur mortalité. Ces conclusions méritent toutefois d'être approfondies.

2.4.- Production de nitrate par les sédiments

En vue d'estimer le rôle des sédiments dans la production de nitrates, Billen a analysé les eaux interstitielles d'une carotte pré-

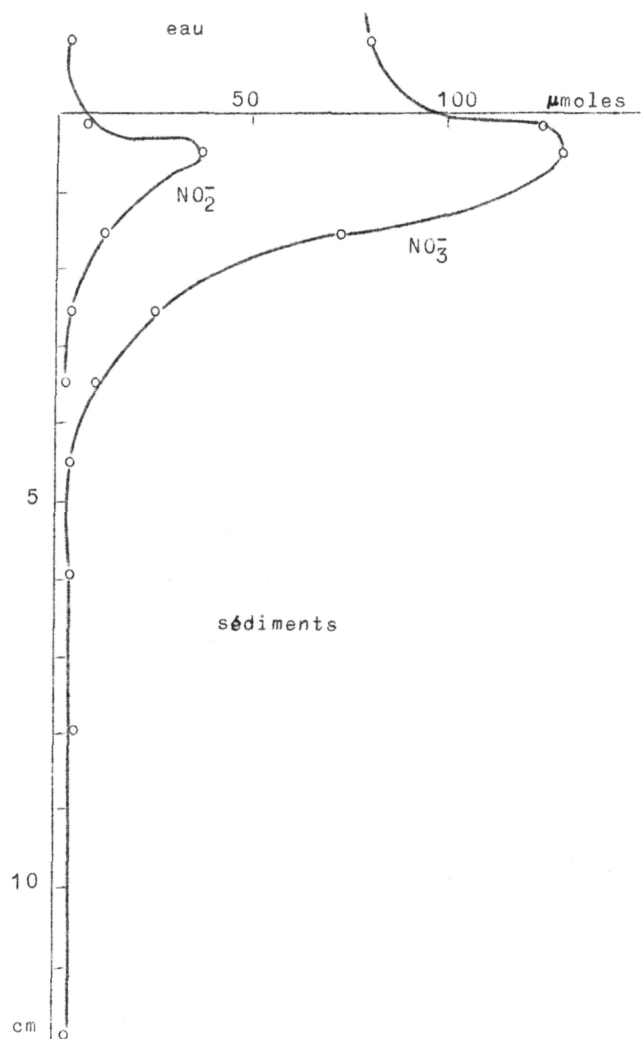


fig. 3.16.

Profil vertical de concentration de NO_2^- et NO_3^- dans une carotte de sondage prélevée à marée basse à Saafingen (km 55).

levée à marée haute dans la zone de nitrification et les résultats sont présentés dans la figure 4.16.

Le fait que les nitrites et les nitrates disparaissent en dessous d'une profondeur de 3 cm indique que la dénitrification prédomine en dessous de ce niveau.

Dans les deux premiers centimètres, la concentration de ces composés est toutefois supérieure à celle qui règne dans les eaux de surface. Il n'est toutefois pas évident que cette augmentation soit due au seul processus de nitrification puisque la couche superficielle des sédiments peut être influencée par les variations de composition de l'eau sur-nageante liées à la marée.

A marée haute, ce sédiment est en effet en contact avec une eau plus riche en nitrites

et nitrates et l'on peut supposer que l'excès de concentration de ces composés observé dans les eaux interstitielles correspond à un effet de mémoire de la situation antérieure. Ce phénomène fait actuellement l'objet de recherches plus approfondies.

En tout état de cause, le gradient observé à marée basse représente certainement un gradient maximum et correspond donc à un flux maximum de $0,01 \mu \text{ mole/m}^2 \text{ s}$. Cette valeur est d'un ordre de grandeur inférieur à l'augmentation en nitrate et nitrite que l'on observe dans les eaux de surface et l'on peut en conclure que la nitrification s'opère essentiellement dans les eaux de surface.

2.5.- Conclusions

Les diverses observations que nous avons décrites ci-dessus peuvent s'expliquer par le modèle suivant. La rivière transporte des germes nitrifiants d'origine terrigène vers l'estuaire. Aucune croissance de ces germes ne s'opère avant qu'ils n'atteignent la zone de nitrification où les conditions de potentiel d'oxydo-réduction sont énergétiquement favorables à leur activité métabolique. Dès que ces conditions sont réalisées, leur activité se déclenche immédiatement ainsi que le montre l'augmentation brutale de la concentration en nitrate. Cependant, la vitesse de croissance des bactéries est fortement inhibée par l'augmentation croissante de la salinité et, en conséquence, la population des bactéries nitrifiantes diminue plus rapidement par dilution à l'eau de mer qu'elle n'augmente par division. Ceci explique que la production de nitrate diminue vers l'embouchure bien que l'ammoniaque soit encore présent en quantités appréciables.

Le processus de nitrification dans l'Escaut constitue un bel exemple de situation où il n'y a pas de lien apparent entre l'activité d'une population et la densité d'un groupe de bactéries. Une telle situation est possible par suite de la facilité des micro-organismes à subsister longtemps sans manifester aucune activité métabolique. Il est évident qu'il n'est pas possible dans ces conditions, de déduire l'activité d'une telle population en considérant simplement un comptage de bactéries et une mesure de concentration du substrat.

D'autre part, cette étude suggère que les modèles thermodynamiques des systèmes naturels peuvent être extrêmement utiles, non pas pour décrire l'état d'un système, mais pour prévoir la direction de l'évolution du système soumis à une influence biologique.

Références

- BANOUB, M.W. et BURTON, J.D., (1968). The winter distribution of silicate in Southampton Water, *J. Cons. Perma. Int. Explor. Mer*, 32, 201-208.
- BIEN, G.S., CONTOIS, D.E. et THOMAS, W.H., (1958). The removal of soluble silica from fresh water entering the sea, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 14, 35-54.
- BILLEN, G., (1973). *Tentative d'estimation de l'activité hétérotrophe dans l'Estuaire de l'Escaut par incorporation de HCO_3^- marqué à l'obscurité*, Programme national sur l'environnement physique et biologique, Projet mer, Technical Report.
- BURTON, J.D., LISS, P.S. et VENUGOPALAN, V.K., (1970). The behaviour of dissolved silicon during estuarine mixing, I, *J. Cons. Perma. Explor. Mer*, 33, 134-140.
- BURTON, J.D., (1970). The behaviour of dissolved silicon during estuarine mixing, II, *J. Cons. Perma. Explor. Mer*, 33, 141-148.
- FANNING, K.A. et PILSON, M.E.Q., (1973). The lack of inorganic removal of dissolved silica during river-ocean mixing, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 37, 2405-2416.
- MACKENZIE, F.T., GARRELS, R.M., BRICKER, O.P. et BIEKLEY, F., (1967). Silica in sea-water : Control by silicate minerals, *Science*, 155, 1404-1405.
- PETERS, J.J., (1973). *Transport de sédiments dans l'estuaire de l'Escaut, in Rapport de Synthèse, II*, Programme national sur l'environnement physique et biologique, Projet Mer, Modèle mathématique.
- PETERSON, D.H., CONOMOS, T.J., BROENKOW, W.W. et DOHERTY, P.C., (1971). Estimated rates of biological silica utilisation, San Francisco Bay Estuary, *Am. Geophys. Union Trans.*, 52, 259.
- STEFANSSON, J.D.H. et RICHARDS, F.A., (1963). Processes contributing to the nutrient distributions of the Columbia River and Strait of Ivan de Fuca, *Limnol. Oceanograph*, 8, 394-410.
- WOLLAST, R. et DE BROEU, F., (1971). Study of the behaviour of dissolved silica in the estuary of the Scheldt, *Geochem. Cosmochem. Acta*, 35, 613-620.
- WOLLAST, R. et GARRELS, R.M., (1971). Diffusion coefficient of silica in sea-water, *Nature. Physical Sc.*, 229, 94.
- WOLLAST, R., (1973). *L'estuaire de l'Escaut, Circulation, accumulation et bilan de masse dans l'estuaire de l'Escaut*, in *Rapport de Synthèse, II*, Programme national sur l'environnement physique et biologique, Projet mer, Modèle mathématique.

- BAAS-BECKING, L.G.M., KAPLAN, I.R., MOORE, D., (1960). Limits of natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, 68, 243-284.
- BORCHARDT, J.A., (1966). Redox potential as an environmental parameter : conceptual significance and operational limitation; formal discussion, *Proc. Int. Water Pollut. Res. Conf. (3rd Munich)* 1, 298-303.
- BRECK, W.G., (1972). Redox potentials by equilibration, *J. Mar. Res.*, 30, 121-139.
- COURCHAIINE, R.J., (1968). Significance of nitrification in stream analysis, Effects on the oxygen balance, *J. Wat. Pol. Contr. Fed.*, 40, 835-847.
- DOWNING, A.L., (1962). *The kinetics of de-oxygenation and re-aeration*, in *River Pollution, II, Causes and effects*, by L. Klein, Butterworths, London, 224-243.
- ECKENFELDER, W.W., (1967). A design procedure for biological nitrification and denitrification, *AICE-Water Reuse. Chem. Eng. Progress*, Symposium series, 63, 230-234.
- EDELIN, F., (1973). *Projet d'établissement d'un modèle compréhensif de qualité pour les rivières polluées*, in *Rapport de Synthèse, I, Projet Sambre*, Commission interministérielle de la politique scientifique (Belgique) 1972.
- GARRELS, R.M., CHRIST, C.L., (1965). *Solution, minerals and equilibria*, Harper and Row, New York.
- KLEIN, L., (1957). *Aspects of River Pollution*, Academic Press, New York.
- MORRIS, J.C., STUMM, W., (1967). Redox equilibria and measurements of potentials in the aquatic environment, *Adv. Chem. Ser. N° 67*, 270-285.
- PAINTER, H.A., (1970). A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in micro-organisms, *Wat. Res.*, 4, 393-450.
- RODINA, A.G., (1972). *Methods in aquatic Microbiology*, Edited, translated and revised by R.R. Colwell and M.S. Zambruski, Butterworths, London.
- SATO, M., (1960). Oxidation of sulfide ore bodies, I, Geochemical environments in terms of Eh and pH, *Econ. Geol.*, 55, 928.
- STUMM, W., (1966). Redox potential as an environmental parameter : conceptual significance and operational limitation, *Proc. Int. Water. Pollut. Res. Conf. (3rd Munich)* 1, 283-308.
- THORSTENSON, D.C., (1970). Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 745-770.

- VERSTRAETE, W., ALEXANDER, M., (1973). Heterotrophic nitrification in samples of natural ecosystems, *Envir. Sc. Technol.*, 7, 39-42.
- WEZERNAK, C.T., CANNON, J.J., (1968). Evaluation of nitrification in streams, *Proc. Am. Soc. Civil Eng. (San. Eng. Div.)* 94, 883-895.
- WHEATLAND, A.B., BARRETT, M.J., BRUCE, A.M., (1959). Some observations on denitrification in rivers and estuaries, *J. Inst. Sew. Purif.*, 1959, Pt 2, 449-459.
- WHITFIELD, M., (1969). Eh as an operational parameter in estuarine studies, *Limnol. Oceanogr.*, 14, 547-558.
- WILD, H.E., SAWYER, C.N., McMAHON, T.C., (1971). Factors affecting nitrification kinetics, *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 43, 1845-1854.
- WOLLAST, R., (1973). *Circulation, accumulation et bilan de masse dans l'estuaire de l'Escaut*, in *Rapport de Synthèse, II, Modèle mathématique de la pollution en mer du Nord*, Commission interministérielle de la politique scientifique (Belgique).
- ZOBELL, C.E., (1946). Studies on redox potential of marine sediments, *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 30, 477-513.