

PROGRAMME D'IMPULSION "SCIENCES MARINES"

Service du Premier Ministre

Programmation de la Politique Scientifique

1992 - 1996

Contrat n° MS/II/060

TRANSFERT ET COMPORTEMENT

DES METAUX TRACES

DANS L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT

**R. Wollast, K.T. Dotansi, V. Herzi, M. Loijens,
H. Paucot, P. Regnier and N. Roevros**

Rapport Final - mars 1997

**Université Libre de Bruxelles
Laboratoire d'Océanographie Chimique
Professeur Roland Wollast**

I	INTRODUCTION	1
II	METHODOLOGIE	3
II.1	ECHANTILLONNAGE	3
II.1.1	Echantillonnage ponctuel des eaux et matières en suspension dans la colonne d'eau	3
II.1.2	Echantillonnage intégré de matières en suspension au moyen de "pièges à sédiment"	4
II.2	TECHNIQUES ANALYTIQUES	5
II.2.1	Paramètres physico-chimiques	5
II.2.2	Nutriments	6
	<u>Silicates</u>	
	<u>Phosphates</u>	
	<u>Ammonium</u>	
	<u>Nitrites</u>	
	<u>Nitrates</u>	
II.2.3	Métaux	7
	<u>Spectrométrie d'émission atomique</u>	
	<i>Spectrométrie d'émission de flamme (FAES)</i>	
	<i>Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif (ICP)</i>	
	<u>Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (GFAAS)</u>	
	Cas des métaux dissous	9
	Cas des métaux particuliers	12
	<u>Injection directe</u>	
	<u>Digestions</u>	
II.2.4	Matière organique	16
	<u>Chlorophylle a</u>	
	<u>carbone organique</u>	
	<i>Perte au feu à 550°C</i>	
	<i>Demande chimique en oxygène (DCO)</i>	
	<i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	
	<u>Azote organique</u>	
II.2.5	Autres paramètres	17
	<u>carbone inorganique</u>	
	<i>Perte au feu</i>	
	<i>Calcium</i>	
	<i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	
	<u>Phosphore organique et inorganique</u>	
	<u>Silice amorphe</u>	
	<u>Sulfure d'hydrogène</u>	
	<u>Mesure de la Surface Spécifique et des isothermes d'Adsorption-Désorption</u>	

III	DISTRIBUTION INSTANTANEE DES MÉTAUX EN TRACE DANS LA COLONNE D'EAU (DISSOUS ET PARTICULAIRES)	19
III.1	INTRODUCTION : L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT	19
	III.1.1. Caractéristiques hydrodynamiques	
	III.1.2. Processus d'envasement	
III.2	ECHANTILLONNAGE	22
III.3	RESULTATS ET DISCUSSION	22
	III.3.1 Matière en suspension	22
	III.3.2 Oxygène, pH et température	25
	III.3.3 Les Espèces minérales azotées	26
	III.3.4 Distribution des concentrations en métaux dissous et particuliers . .	29
	<u>Aluminium</u>	29
	<u>Nickel et Chrome</u>	29
	<u>Manganèse, Fer et Cobalt</u>	33
	<u>Cadmium, Cuivre, Zinc et Plomb</u>	38
	III.3.5 Variations saisonnières des concentrations métalliques	43
	<u>Influence du débit amont</u>	43
	<u>Influence du potentiel d'oxydo-réduction</u>	46
	<u>Influence de l'activité biologique</u>	48
	<u>Conclusion</u>	48
	III.3.6 Flux métalliques dissous et particuliers	48
	<u>Choix de la méthode de calcul</u>	48
	<u>Flux dissous longitudinaux</u>	50
	<u>Flux particuliers longitudinaux et latéraux</u>	51
	<u>Sédimentation des métaux</u>	53
	<u>Concentrations métalliques dans les sédiments</u>	53
	<u>Conclusion</u>	57
	III.3.7 Etat de la pollution par les métaux dans l'estuaire de l'Escaut	58
	III.3.8 Distribution des métaux entre phase dissoute et particulaire	61
	<u>Zone amont</u>	
	<u>Zone marine</u>	
	III.3.9 Conclusions	65

IV	COMPOSITION DES MATIERES EN SUSPENSION COLLECTEES DANS LES PIEGES A SEDIMENT	67
IV.1	CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE EN SUSPENSION DANS L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT	67
IV.1.1	Rendement du piège à sédiment	70
IV.1.2	Matière organique	74
	<u>Chlorophylle a</u>	74
	<u>Silice amorphe</u>	85
	<u>Carbone organique</u>	90
	<i>Perte au feu à 550°C</i>	
	<i>Demande chimique en oxygène (DCO)</i>	
	<i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	
	<u>Azote organique</u>	90
	<u>Phosphore organique</u>	90
	<u>Discussion</u>	103
	<i>Méthodes de dosage du carbone organique</i>	
	<i>Matière organique (carbone, azote et phosphore)</i>	
	<i>Rapport carbone organique/chlorophylle a</i>	
	<i>Rapport molaire carbone/azote/phosphore</i>	
IV.1.4	Matière inorganique	117
	<u>Carbone inorganique</u>	117
	<i>Perte au feu à 1000°C</i>	
	<i>Calcium</i>	
	<i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	
	<u>Phosphore inorganique</u>	117
	<u>Discussion</u>	117
IV.1.5	Mesure de la surface spécifique	133
IV.2	COMPOSITION EN ÉLÉMENT MAJEURS ET EN METAUX TRACES DE LA MATIÈRE EN SUSPENSION RECOLTEE AU MOYEN DES PIEGES A SEDIMENT	137
IV.2.1	Particularités de la collecte au moyen de piège	137
IV.2.2	Résultats bruts	137
IV.2.3	Profils longitudinaux	142
	<u>Éléments majeurs</u>	142
	<u>Éléments mineurs</u>	144
	<u>Rapports d'enrichissement</u>	147
IV.2.4	Relation des métaux avec l'aluminium, la matière organique et la surface spécifique	148
	<u>Éléments majeurs</u>	148
	<u>Éléments Mineurs</u>	152
IV.2.5	Comparaison des résultats obtenus pour les suspensions et les pièges	
	<u>Profils longitudinaux</u>	155
	<u>Valeurs absolues</u>	155
IV.2.6	Facteurs d'enrichissement	159
IV.2.7	Corrélations particulières	159

V	CINÉTIQUE DE TRANSFERT DES ÉLÉMENTS EN TRACE ENTRE LES PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES	162
V.1	INTRODUCTION	162
V.1	THE USE OF RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF THE BIOGEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF TRACE METALS DURING ESTUARINE MIXING	165
V.2	BIOGEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF FOUR TRACE METALS (CO, FE, MN AND ZN) DURING ESTUARINE MIXING USING A RADIOACTIVE SPIKING TECHNIQUE	170
V.3	KINETIC STUDY OF MANGANESE BEHAVIOUR IN THE SCHELDT ESTUARY	179
V.4	MECHANISMS AND RATE OF IRON TRANSFER BETWEEN THE DISSOLVED AND PARTICULATE PHASE IN THE SCHELDT ESTUARY	191
VI	MODÉLISATION	221
VI.1	INTRODUCTION	221
VI.3	TRANSIENT DYNAMICS OF REACTIVE SPECIES IN STRONG TIDAL ESTUARIES	222
VI.2	LONG-TERM FLUXES OF REACTIVE SPECIES IN MACROTIDAL ESTUARIES : ESTIMATES FROM A FULLY TRANSIENT MULTICOMPONENT REACTION-TRANSPORT MODEL	226
VI.4	ESTIMATING RESIDUAL FLUXES IN STRONG TIDAL ESTUARIES: DISCUSSION OF METHOD AND ILLUSTRATION BY MODEL RESULTS	262
VII	BIBLIOGRAPHIE	293
VIII	VALORISATION DE LA RECHERCHE	299
VIII.1	Publications	299
VIII.2	Participation à des congrès avec communications	300
VIII.3	Poster	301
VIII.4	Collaborations	301
VIII.5	Cours d'été	302
VIII.6	Mémoires et travaux de fin d'étude	302
VIII.7	Thèse de doctorat	302

I. INTRODUCTION

I.1. OBJECTIFS DU PROJET

La présente étude a eu pour objectif premier d'évaluer la distribution d'élément métallique (Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Pb) en trace entre les phases dissoute et particulaire dans l'estuaire de l'Escaut. Une deuxième partie de l'étude a été consacrée aux mécanismes et à la vitesse de transfert de ces éléments en trace entre les deux phases, en portant une attention particulière au rôle de l'activité biologique sur ces processus, à cette fin on a utilisé des traceurs radioactifs lors d'expériences d'incubation d'eau de l'Escaut.

L'objectif final est de développer des moyens d'évaluation des sources, des puits et des flux de ces métaux dans le système estuarien. Le présent rapport a été subdivisé en différents chapitres qui sont brièvement décrits ci-dessous.

I.2. DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS EN TRACE LE LONG DE PROFILS LONGITUDINAUX COUVRANT LA ZONE DE MÉLANGE DES EAUX DOUCES ET DE L'EAU DE MER.

Les paramètres physico-chimiques et les concentrations de métaux, tant dissous que particulaires, ont été déterminés le long de profils longitudinaux comportant environ 20 stations, de Tamise à Flessingue au cours de 11 campagnes de prélèvement réalisées à bord du *R.V. Belgica* (Belgique) et du *R.V. Luctor* (Pays-Bas) entre septembre 1992 et décembre 1995. Cependant, dans les tableaux synthétisant les données acquises, nous présenterons de plus deux campagnes effectuées avant le présent contrat (novembre 1991 et en mars 1992).

Les paramètres mesurés sont :

- salinité, température, turbidité, pH, oxygène dissous, alcalinité
- NO₃, NO₂, NH₄, PO₄, SiO₂, matière organique dissoute et particulaire
- Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Al, Fe, Li

L'ensemble de ces paramètres constitue la base de données qui a servi à la calibration des modèles développés.

I.3. COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES SOLIDES COLLECTÉES DANS LES PIÈGES À SÉDIMENT.

L'analyse complète (constituants majeurs et mineurs) a été effectuée sur des matières en suspension collectées en continu dans des pièges à sédiment installés en six points de l'estuaire de l'Escaut. A ces analyses nous avons ajouté de plus, la mesure de la chlorophylle a ainsi que l'analyse du carbone et de l'azote particulaire organique et inorganique. Les pièges ont été relevés environ tous les deux mois.

I.4. DÉTERMINATION DE LA VITESSE DE TRANSFERT D'ÉLÉMENTS EN TRACE ENTRE LES PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES.

La vitesse et le mécanisme de transfert ont été déterminés en utilisant des isotopes radioactifs (⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁰⁹Cd, ¹³⁴Cs et partiellement ⁶³Ni) sur des échantillons d'eau de l'Escaut incubés dans les conditions naturelles. La réversibilité du transfert a été établie. Ces données fournissent des paramètres essentiels pour les modèles biogéochimiques.

I.5. ELABORATION D'UN MODÈLE MATHÉMATIQUE COUPLÉ HYDRODYNAMIQUE/ BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT.

Il s'agit d'un modèle unidimensionnel non stationnaire permettant de calculer la distribution des concentrations et des flux d'une gamme étendue de constituants en fonction de données réelles de débits et de marées et des processus biogéochimiques se déroulant dans l'estuaire. Le modèle tient compte en particulier des processus de dégradation et de production de matières organiques, et des substances nutritives. Cette dernière tâche représentant l'objectif final de la présente étude.

I.6. VALORISATION

La valorisation des résultats de ce travail sous forme de publications, de présentations (orales ou posters) lors de congrès, de symposium ou de conférences est présentée à l'issue de ce volume.

II. METHODOLOGIE

II.1 ECHANTILLONNAGE

II.1.1 Echantillonnage ponctuel des eaux et matières en suspension dans la colonne d'eau

Les prélèvements d'eau de surface sont effectués directement depuis le navire de recherches océanographiques au moyen d'une bouteille *Niskin* d'une contenance de 8 litres (*General Oceanics*, modèle 1010) à une profondeur de -1 mètre.

Ce type d'échantillonneur se présente sous la forme d'un cylindre creux muni d'un couvercle à chaque extrémité; ceux-ci sont maintenus en position ouverte, avant immersion, au moyen de deux élastiques. Un messenger envoyé le long du câble libère les couvercles, fermant du même coup la bouteille.

L'eau est récoltée dans des flacons de 2 litres en polyéthylène destinés uniquement à cet usage. Ceux-ci sont préalablement décontaminés pendant au minimum 1 semaine par de l'acide chlorhydrique 10% *pro analysis* (*Merck*, réf: 113386) et rincés ensuite plusieurs fois à l'eau de qualité *Millipore* (18,2 M Ω x cm de résistivité). Les échantillons sont rapidement filtrés, par aspiration sous pression réduite (0,2 bar), sur membranes en nitrate de cellulose (*Sartorius*, réf: SM11306) d'une porosité de 0,45 μ m. Ces filtres ont été préalablement décontaminés 24 heures dans une solution à 5% d'acide nitrique *suprapur* (*Merck*, réf: 100441). Afin d'éviter tout problème de variations dans la porosité réelle des filtres entre les différentes campagnes de prélèvement (*Horowitz et al*, 1996), nous nous sommes imposés d'utiliser ce même type de filtre tout au long de nos expériences et de passer sur chaque filtre un volume équivalent d'échantillon (de l'ordre de 350 ml).

La fraction aliquote destinée à l'analyse des métaux dissous et de la silice est alors amené à pH < 1,5 au moyen d'acide nitrique de qualité *suprapur* (*Merck*, réf: 100441) et conservée au réfrigérateur à + 4°C dans des flacons en polyéthylène, et analysé endéans les 3 mois. Une deuxième fraction, destinée au dosage des nutriments est quant à elle stockée dans des fioles à scintillation en verre pour les phosphate et en polyéthylène pour les autres nutriments et immédiatement congelée à - 18°C. Toutes ces manipulations sont réalisées à bord du navire dans une hotte à flux laminaire (Classe 100). L'ensemble du matériel utilisé (set de filtration, flacons de stockage en verre ou en polyéthylène, etc.) a été préalablement décontaminé dans des bains d'acide chlorhydrique 10 % *pro analysis* (*Merck*, réf: 113386) pendant au minimum une semaine et rincé abondamment à l'eau de qualité *Millipore*.

Parallèlement, une deuxième filtration est réalisée sur des membranes identiques, prépesées en vue de la détermination de la quantité de matière en suspension. Ce prélèvement est lui aussi immédiatement congelé (-18°C) avant d'être séché une nuit à 110°C, et repesé. De plus, ce prélèvement est utilisé pour le dosage des éléments traces dans la phase particulaire. Pour ce faire, la matière collectée sur le filtre est remise en suspension dans un peu d'eau *Millipore* au moyen d'un bain générateur d'ultrasons (*Branson 5200*), puis séchée à nouveau. La récolte de cette matière s'effectue alors par grattage du fond du cristalliseur au moyen d'une spatule en corne préalablement décontaminée. Toute ces opérations sont effectuées au laboratoire dans une hotte à flux laminaire (classe 100).

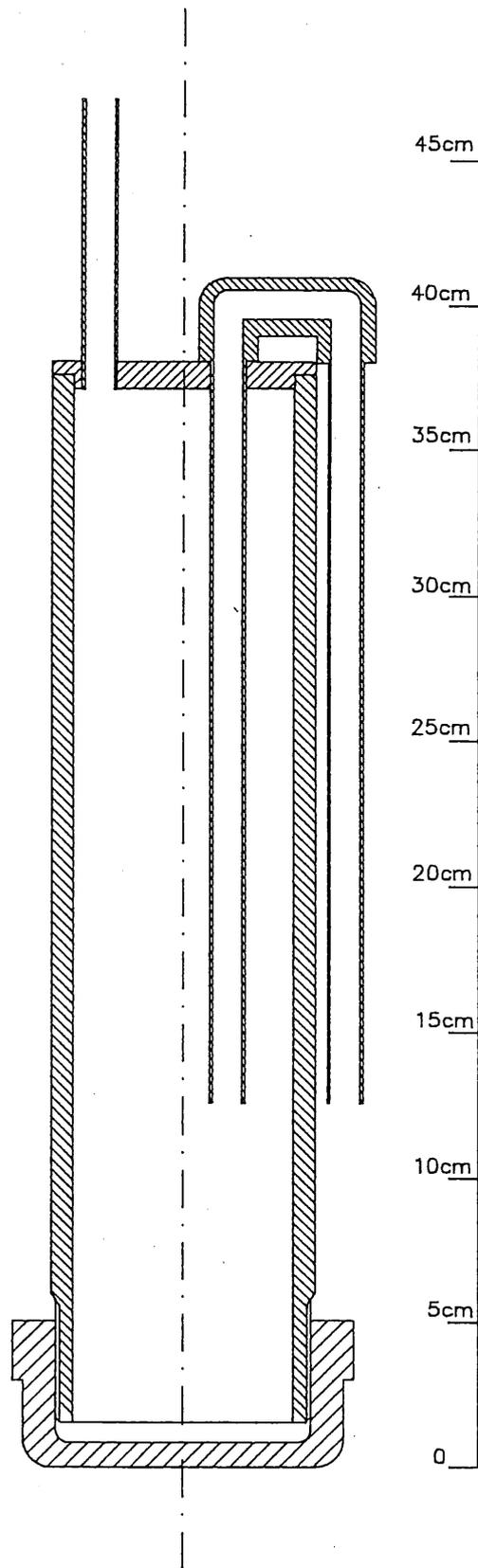


Figure 1. Schéma du piège à suspension

II.1.2 Echantillonnage intégré des matières en suspension au moyen de “pièges à sédiment”

Les échantillons de matière en suspension ont été prélevés au moyen de pièges à suspension (Figure 1). Chaque piège est un cylindre en PVC d'environ 40 cm de haut et de 10 cm de diamètre. Un récipient de récolte est vissé à sa partie inférieure tandis qu'un couvercle est collé à sa partie supérieure. La sédimentation des particules dans le piège pouvant être perturbée par le mouvement des vagues, un tube de mise à air et un siphon ont été joints au cylindre.

A marée montante, le piège se remplit au travers du siphon qui ne s'amorce que lorsque l'eau le recouvre entièrement. Les particules en suspension sédimentent pendant les marées montantes et descendantes et elles se déposent dans le fond du récipient de récolte. La vidange a lieu à marée basse; néanmoins, il reste une colonne d'eau de 11 cm de hauteur dans le piège, ce qui permet aux particules les plus fines de continuer à sédimenter. Le piège est donc un système de récolte fonctionnant en semi-continu.

Après avoir été dévissés des pièges, les récipients de récolte sont refermés à l'aide d'un couvercle, ramenés au laboratoire et conservés au congélateur à une température de -25°C. Au moment des analyses, ils sont dégelés à température ambiante et leur contenu est homogénéisé manuellement.

II.2 TECHNIQUES ANALYTIQUES

II.2.1 Paramètres physico-chimiques

La profondeur, la température, la salinité, l'oxygène dissous et le pH sont déterminés sur le terrain par l'utilisation de sondes spécifiques. Dans la plupart des cas, nous avons utilisé le combiné *SCTD Sea-Bird SBE 9 CTD Profiler* embarqué à bord du *R/V Belgica*. Celui-ci est préalablement étalonné en laboratoire, et ses spécificités techniques figurent dans le tableau suivant :

Paramètre	Unité	Plage	Caractéristiques
Profondeur	m	0 à 3000	0,1 % à fond d'échelle
Température	°C	-5 à + 35	0,01 °C / 6 mois
Conductivité	S/cm	0 à 6	0,001 S / cm x mois
Oxygène dissous	µM / kg	0 à 15	± 3 %
pH		2 à 12	0,1 pH / jour

Tableau 1 : Spécificités techniques du combiné *SCTD Seabird SBE 9 CTD Profiler* embarqué à bord du *R/V Belgica*.

Selon les circonstances, il nous avons également utiliser d'autres appareils de terrain dont les caractéristiques figurent dans le tableau ci-dessous:

Paramètre	Appareil	Unité	Plage	Précision
Conductivité	WTW LF 191	S/cm	0 à 0,1999	0,5 %
Oxygène dissous	WTW Oxi 96	mg/l	0,0 à 60,0	1 %
pH	WTW pH 196		0,00 à 14,00	0,01

Tableau 2 : Spécificités techniques des sondes de terrain WTW.

La concentration en **oxygène** dissous a également été déterminée lors de certaines campagnes en utilisant la technique de titration dite de "Winkler".

Dans cette méthode, l'oxygène dissous réagit avec de l'hydroxyde de manganèse (II) en milieu alcalin. Au cours de cette réaction, une partie du Mn (II) est oxydé en Mn (III). L'acidification de l'échantillon à un pH compris entre 1 et 2,5 entraîne une dissolution des hydroxydes de Mn et libère le Mn (III). Celui-ci réagit avec des ions iodures préalablement additionnés au milieu. Lors de ce processus, ces ions iodures sont oxydés en iode lequel forme un complexe avec les ions iodures en excès. Ces complexes sont alors titrés par du thiosulfate réducteur ainsi l'iode en iodure. L'empois d'amidon est utilisé comme indicateur pour mettre en évidence la fin de cette réaction.

Ces deux méthodes ont fait l'objet d'un exercice d'intercomparaison lors de la campagne réalisée sur l'Escaut en mars-avril 1993. Le coefficient de régression obtenu était égal à 0,994 et le coefficient angulaire à 0,997.

II.2.2 Nutriments

Les techniques colorimétriques mises en oeuvre pour l'analyse des nutriments le sont généralement au moyen d'un auto-analyseur de marque *Technicon*, suivant les méthodes décrites dans l'ouvrage de Grasshoff *et al* (1983).

Silicates

La détermination des silicates dissous est basée sur la formation de l'acide silicomolybdique de coloration jaunâtre, lequel apparaît lorsqu'un échantillon acidifié est traité avec une solution de molybdate. La coloration de cet acide étant néanmoins assez faible, celui-ci est réduit par de l'acide ascorbique pour former un complexe d'une coloration bleue intense. De l'acide oxalique est ajouté préalablement afin d'éviter la réduction de l'excès de molybdate et d'éliminer l'influence des phosphates éventuellement présents dans le milieu. Le complexe bleu, formé endéans les 30 minutes, est stable durant des heures. L'absorbance est ensuite mesurée à 660 nm. Comme il ne saurait être question pour des raisons de contamination évidentes d'effectuer les analyses sur les échantillons prélevés dans les fioles à scintillation en verre, nous avons dans ce cas particulier utilisé ceux destinés au dosage des métaux dissous; ceci après avoir vérifié que l'acide nitrique ajouté n'interférait pas avec la méthode. La limite de détection de la méthode est de 75 nM la déviation standard relative (RSD) de 5%.

Phosphates

Le molybdate d'ammonium et le tartrate de potassium réagissent avec les

orthophosphates en milieu acide pour former un complexe, lequel est réduit par l'acide ascorbique en un composé de couleur bleue dont on mesure l'absorbance à 880 nm à l'aide d'un spectrophotomètre *LKB Biochrom Ultrospec II* ou à 660 nm avec la chaîne *Technicon*. La limite de détection est respectivement de 10 nM pour la mesure au spectrophotomètre LKB et de 50 nM pour la mesure au Technicon. La déviation standard relative étant de 2 et 5%.

Ammonium

Le phénol alcalin et l'hypochlorite de sodium réagissent avec les ions ammonium pour former de l'indophénol bleu dont l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration en NH_4^+ . On effectue la lecture de l'absorbance à 630 nm. En milieu marin, l'addition d'EDTA, de tartrate sodio-potassique et de citrate de sodium diminue les risques de précipitation dûs aux ions calcium et magnésium de l'eau de mer. Compte tenu de l'interférence élevée de la matrice de l'eau de mer, nous avons été amenés à effectuer plusieurs calibrations successives dans des milieux reconstitués et de salinité variable, afin de tenir compte des diverses salinités de nos échantillons estuariens. L'eau de mer synthétique utilisée pour reconstituer les différents types d'eaux saumâtres est réalisée par le mélange des réactifs suivants :

NaCl	24,5 g/l
MgSO ₄	6,8 g/l
NaHCO ₃	0,2 g/l

La limite de détection est de 10 nM et la déviation standard relative de 5%.

Nitrites

Les nitrites sont déterminés suite à une diazotation avec du sulfanilamide, lequel, couplé avec du naphthyl éthylènediammonium dihydrochlorure (NED) développe une coloration. On effectue alors le dosage par une mesure de l'absorbance à 520 nm. Dans ce cas également, différentes calibrations dans des milieux de salinité croissante (cf: dosage de l'ammonium) se sont avérées nécessaires lors de l'analyse des échantillons estuariens. La limite de détection est de 15 nM et la déviation standard relative de 5%.

Nitrates

La détermination de la concentration en nitrate s'effectue après réduction de ceux-ci en nitrites par passage de l'échantillon sur une colonne de cadmium recouvert de cuivre. La différence entre ces "nitrites totaux" et les nitrites réellement présents dans l'échantillon donne la teneur en nitrates. La limite de détection est de 350 nM et la déviation standard relative de 5%.

II.2.3 Métaux

Parmi toutes les techniques actuellement disponibles pour le dosage des ions métalliques, les spectrométries d'absorption et d'émission atomique sont certainement parmi les plus utilisées. En effet, leur rapidité, leur sensibilité et leurs possibilités d'usage en routine font qu'elles conviennent fort bien à l'analyse systématique d'un grand nombre d'échantillons quel que soit le milieu concerné. Au vu de la quantité d'échantillons que nous envisageons d'analyser, ainsi que des teneurs suspectées, notre choix s'est naturellement porté sur ces techniques.

Spectrométrie d'émission atomique

Lors de l'atomisation d'une solution, les constituants de l'échantillon sont décomposés et convertis en particules gazeuses élémentaires. Au cours de ce processus, une fraction des électrons valentiels des atomes ainsi formés sont excités. Lors du retour de ces électrons à leur état fondamental, on observe l'émission d'une série de radiations électromagnétiques. Parmi celles-ci, on va sélectionner celle dont la longueur d'onde est caractéristique de l'analyte. La quantité de photons émis à cette longueur d'onde est alors proportionnelle à la population atomique de l'analyte présente dans l'échantillon.

Les deux atomiseurs utilisés au cours de nos mesures sont d'une part une flamme air-acétylène et d'autre part, un plasma d'argon.

Spectrométrie d'émission de flamme (FAES)

Le spectromètre utilisé est un *Instrumentation Laboratory IL 751*, double faisceau, double canal, utilisant une flamme air-acétylène. Le tableau 3 résume les paramètres instrumentaux utilisés pour les divers métaux ainsi que les limites de détection atteintes.

Paramètres	Na	K	Li
Longueur d'onde (nm)	589,0	766,5	670,8
largeur de fente (nm)	0,3	0,3	0,5
Modificateur	CsCl ₂	CsCl ₂	-
Limite de détection (µM)	0,13	0,08	0,14
R.S.D. (%)	5	5	5

Tableau 3 : Paramètres instrumentaux, limites de détection et déviations standards relatives du Spectromètre d'émission atomique *Instrumentation Laboratory 751*.

Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif (ICP)

Le spectromètre utilisé est un *Perkin-Elmer ICP 6000* séquentiel. Le tableau 4 résume les paramètres instrumentaux utilisés pour les divers métaux, les limites de détection atteintes, ainsi que les déviations standards relatives des échantillons les moins concentrés.

Paramètres	Al	Fe	Ca	Mg	Mn	Zn
Longueur d'onde (nm)	309,3	238,2	393,4	279,6	257,6	202,5
Limite de détection (µM)	3,7	0,54	0,37	0,62	0,27	0,23
R.S.D. (%)	10	5	5	5	5	5

Tableau 4 : Longueurs d'onde, limites de détection et déviations standards relatives du spectromètre d'émission par plasma *Perkin-Elmer ICP 6000*.

Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (GFAAS)

La méthode d'analyse est basée sur l'atomisation instantanée par chauffage électrothermique de quelques microlitres d'échantillon, préalablement séchés et carbonisés. Le passage, au travers du nuage atomique, d'une raie de résonance dont la longueur d'onde est caractéristique d'une transition électronique de l'analyte, se fera donc au détriment de

l'intensité lumineuse de ce rayonnement. Cette absorption étant proportionnelle à la population atomique rencontrée, une analyse quantitative devient possible en utilisant une équation similaire à celle de Beer-Lambert. Dans la pratique, on exploitera la relation existant entre la quantité de lumière absorbée et la concentration de l'analyte présent dans des standards de valeurs connues pour déterminer des concentrations inconnues.

L'ensemble des mesures réalisées au cours de ce travail ont été effectuées sur un appareil de marque *VARIAN SpectrAA-300* avec correction par effet *Zeeman* équipé d'un atomiseur *GTA-96* et muni d'un passeur automatique d'échantillons. L'ensemble des programmes électrothermiques utilisés ont été mis au point après une étude systématique de la littérature, utilement compilée par Hoenig et de Kersabiec (1989), et après d'importantes adaptations. Toutefois, en fonction de la matrice de l'échantillon (eau ou particules), les programmes électrothermiques montrent certaines particularités.

Cas des métaux dissous

En ce qui concerne la détermination des concentrations des métaux dans la phase dissoute, les échantillons de l'estuaire de l'Escaut ont été systématiquement analysés pour les éléments suivants :

Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Ni, Mn et Zn.

A l'exception du lithium analysé par FAES, tous les autres éléments ont été dosés par GFAAS, cette technique étant dans l'immense majorité des cas beaucoup plus sensible. Par ailleurs, il s'est avéré que les concentrations en Pb dissous rencontrées dans l'estuaire de l'Escaut sont inférieures à notre limite de détection. De même, les faibles teneurs en métaux dissous présentes dans les autres zones investiguées, à savoir l'estuaire du Rhône, la Méditerranée Occidentale et le Golfe de Gascogne ne nous permettraient qu'exceptionnellement d'obtenir un résultat par cette technique.

Au cours de la mise en oeuvre des programmes électrothermiques, la nécessité de l'utilisation de modificateurs (destinés à faciliter le départ de la matrice ou à retarder celui de l'analyte de la surface d'atomisation) étant indispensable pour certains métaux (Cu, Mn...), nous avons souvent recours aux éléments suivants: Pt, Pd, Mg. Seule la détermination du Cd dissous est basée sur un artifice un peu particulier. En effet, l'inexistence apparente de modificateur approprié et la grande volatilité de cet élément nous permettent d'en mesurer l'absorbance au cours d'une atomisation réalisée à basse température (environ 1300°C), selon la méthode développée par Hoenig *et al* (1991a); cette faible valeur de la température d'atomisation autorise en effet le départ de l'analyte de la surface d'atomisation avant celui de la matrice saline.

Le tableau 5 résume les conditions analytiques utilisées pour le dosage des ions métalliques en solution. Dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale (soit approximativement 2000°C/s), et les flux gazeux (Argon) sont toujours stoppés durant l'étape de lecture.

Le tableau 6 donne les limites de détection et les déviations standards relatives des échantillons les moins concentrés en métaux. Ces valeurs sont généralement observées dans la partie marine de l'estuaire, là où les échantillons sont les moins pollués. Dans la plus grande partie de l'estuaire, les concentrations en métaux lourds sont en effet plus élevées; en

Paramètres	Eléments									
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	
Longueur d'onde (nm)	309,3	228,8	240,7	357,9	324,7	248,3	279,5	232,0	213,9	
Largeur de fente (nm)	0,5	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,0	
Surface d'atomisation	Plateforme	Plateforme	Tube	Tube	Tube	Tube	Plateforme	Tube	Plateforme	
Séchage (°C)										
Depuis	110	110	50	50	50	50	110	50	110	
Jusqu'à	300	200	180	165	165	180	350	140	200	
Montée (sec)	70	85	80	80	80	70	60	50	70	
Carbonisation										
Température (°C)	1200	-	1100	1050	1000	1400	1300	1100	210	
Rampe (sec)	10	-	5	10	5	10	10	10	5	
Durée (sec)	50	-	40	40	50	50	40	40	10	
Refroidissement à 100°C	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Non	
Atomisation										
Température (°C)	2700	1300	2300	2500	2400	2600	2700	2600	2200	
Durée (sec)	3	5,5	2	2,0	2,0	1,5	3,0	3,0	2,0	
Modificateur	Néant	PO ₄	Néant	Néant	Pd/Mg	Pd/Mg	Pt	Pd/Mg	Néant	

Tableau 5 : Conditions analytiques utilisées pour le dosage des éléments traces en solution à salinité variable par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique au moyen d'un *Varian Spectr-AA 300 Zeeman*. Dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale, et les flux gazeux sont toujours stoppés durant l'étape d'atomisation

conséquence, les valeurs de déviations standards sont nettement meilleures et comprises entre 2 et 10 %.

Elément	Limite de détection (nM)	RSD (%)
Al	40	7
Cd	0,44	15
Co	1,8	26
Cr	1	22
Cu	5	26
Fe	16	10
Mn	20	7
Ni	20	27
Zn	23	3

Tableau 6 : Limites de détection (en nM) des métaux traces dans la phase dissoute et déviations standards relatives (en %) pour les échantillons les moins concentrés.

Chacun de ces programmes a fait l'objet d'un exercice d'intercomparaison avec la méthode dite "des ajouts dosés" afin de s'assurer de l'absence d'interférences chimiques. Cette technique permet en effet de corriger valablement ce type d'effets de matrices qui se traduisent en pratique par un changement de la pente de la droite (en comparaison de celle réalisée en milieu simple). Dans cette méthode, des quantités croissantes de l'élément considéré sont ajoutées à un volume donné de la solution étudiée. L'analyse des solutions obtenues nous permet alors de tracer la courbe d'absorbance en fonction de la concentration. La droite ainsi obtenue (Figure 2) donne la concentration de l'analyte dans la solution sans ajout par son intersection avec l'axe des abscisses.

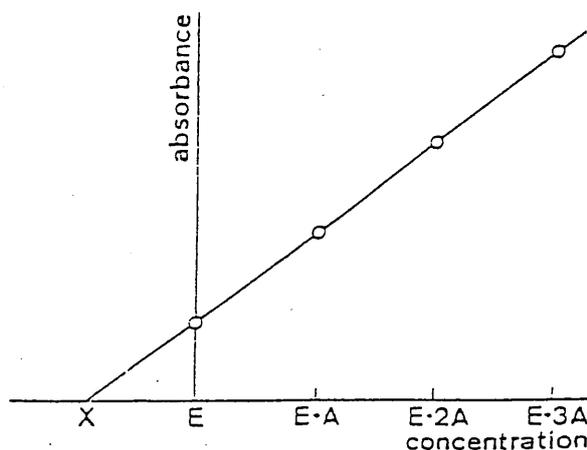


Figure 2 : Principe de la méthode des ajouts dosés (E - Echantillon seul, A - Ajout de l'analyte, X - Concentration de l'analyte dans l'échantillon)

De plus, le Cd dissous, vu les caractéristiques particulières de son programme, a été l'objet d'un exercice d'intercomparaison avec la méthode classique d'extraction liquide-liquide par Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate/Diéthylammonium Diéthylidithiocarbamate, en

abrégé APDC/DDDC (Danielson, 1982), suivie par une analyse par absorption atomique électrothermique. Cet exercice a été réalisé avec l'ensemble des échantillons prélevés au cours de la campagne de novembre 1991 et montre un coefficient de corrélation de 0,987 avec une pente de 1,10 (Bogaerts, 1992).

Le Ni dissous a également fait l'objet d'un exercice d'intercomparaison réalisé par une autre technique analytique, à savoir la voltamétrie par stripping cationique à onde carrée, développée par Zhang *et al* (1989). Dans ce cas, le coefficient de corrélation observé est égal à 0,991 et la pente à 0,838 (Zhang, Com. pers, 1992).

Dans tous les cas cependant, l'exactitude des standards utilisés a été contrôlée par diverses participation à des exercices d'intercomparaison ainsi que par l'utilisation systématique de contrôles internes propres au laboratoire. Ceux-ci ont été réalisés au départ de standards commerciaux provenant de fournisseurs différents et possédant lors de l'achat des concentrations différentes (ex: Standards à élément unique *Merck* -1000 ppm- et mélanges commerciaux vendus par *Perkin-Elmer* à concentrations variables selon les éléments). Le lecteur intéressé trouvera dans les annexes de ce chapitre la liste des exercices d'intercomparaison auxquels nous avons participé, ainsi que l'ensemble des résultats obtenus.

Cas des métaux particuliers

Injection directe

Dans la plupart des cas, l'analyse quantitative des métaux particuliers est réalisée par l'injection directe de suspension de particules dans le four de l'appareil d'absorption atomique électrothermique (technique dite des "Slurry"). Cette technique permet d'éviter la fastidieuse étape de dissolution, ce qui a pour effet de limiter les risques de perte ou de contamination. D'autre part, cette approche peut-être également extrêmement intéressante lorsque la quantité d'échantillon disponible est particulièrement faible.

Dans cette méthode basée sur le principe développé par Hoenig *et al* (1989), une quantité appropriée de matière solide (de l'ordre de 3,00 mg pour les suspensions estuariennes et de 10,00 mg pour les particules d'origine marine) est pesée directement après séchage (une nuit à 110°C) dans une cupule en polystyrène de l'échantillonneur. Ces pesées sont alors traitées pendant une nuit par 50 µl d'acide nitrique concentré (*Suprapur, Merck*) avant addition de 950 µl d'eau *Millipore*. De cette manière, les échantillons sont partiellement digérés, quelques éléments sont même quasi totalement solubilisés (Hoenig, Com. pers, 1994); toutefois, une fraction importante de certains métaux reste fixée dans la phase solide. Celle-ci est alors dispensée conjointement à la solution enrichie dans l'atomiseur après homogénéisation de la suspension au moyen d'une sonde à ultra-sons (*Labsonic L, B.Braun*). Chaque dilution éventuelle est précédée d'une homogénéisation identique.

Les programmes électrothermiques mis en oeuvre, ainsi que les modificateurs utilisés sont sensiblement les mêmes que lors de l'analyse d'une solution quelconque. Seule la détermination des éléments majeurs (Al, Fe), du fait de leur concentration généralement très élevée dans la matière sèche (plusieurs %), impose un recours à des techniques plus particulières (Hoenig *et al*, 1991b). En effet, pour pouvoir limiter la dilution à un facteur raisonnable, nous faisons appel à des modificateurs complexes ainsi qu'à d'autres artifices tel que l'utilisation d'une longueur d'onde secondaire moins sensible ou le maintien d'un flux d'argon lors de l'atomisation. L'ensemble de ces programmes est résumé dans le tableau 7. Dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic

Paramètres	Eléments										
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Longueur d'onde (nm)	394,4	228,8	240,7	357,9	324,7	302,1	403,1	232,0	217,0	213,9	
Largeur de fente (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0	
Surface d'atomisation	Plateforme	Plateforme	Tube	Tube	Tube	Tube	Plateforme	Tube	Plateforme	Plateforme	
Séchage (°C)											
Depuis	110	110	50	50	50	50	110	50	110	110	
Jusqu'à	300	280	160	165	150	130	400	150	370	300	
Montée (sec)	60	70	70	60	70	50	80	70	70	60	
Carbonisation											
Température (°C)	1000	600	300	1050	950	200	1500	1100	800	950	
Rampe (sec)	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
Durée (sec)	20	20	5	20	30	20	20	20	20	20	
Refroidissement à 100°C	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non	
Atomisation											
Température (°C)	2600	2300	2600	2650	2500	2400	2700	2600	2600	2600	
Durée (sec)	4,0	2,0	2,0	3,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0	2,0	
Arrêt des gaz	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	
Modificateur	Pd/Si/Ca	PO ₄ /Mg	Néant	Néant	Pd/Mg	Néant	Pt	Pd/Mg	Pd/Mg	Mg	
	K/Mg/Fe										
	Na/P										

Tableau 7 : Conditions analytiques utilisées pour le dosage des éléments métalliques des M.E.S. par injection directe dans l'atomeur du spectromètre d'absorption atomique électrothermique (Varian Spectr-AA 300 Zeeman). Dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, et la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale.

d'atomisation, et la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale (soit approximativement 2000°C/s).

Lors de l'analyse de divers matériaux de références ainsi qu'au cours de plusieurs exercices d'intercomparaison, cette technique a donné des résultats de qualité tout à fait comparable aux techniques classiques de digestion. On trouvera dans les annexes de ce chapitre la liste des participations ainsi que les résultats.

Digestions

Dans certaines circonstances, nous avons procédé à la digestion de l'échantillon. Ce type de préparation a ainsi principalement été utilisé avec les échantillons provenant des pièges lorsque l'analyse de tous les éléments majeurs était envisagée, ou lorsque l'échantillon était constitué d'un filtre de 47 mm de diamètre recouvert d'une quantité de matière trop faible pour pouvoir être décollée et récupérée.

La technique de digestion que nous avons utilisée a été développée sur base de la littérature existante (Kingston and Jassie, 1988; Loring and Rantala, 1992). Dans cette méthode, ± 25 mg de matière (sédiments, suspensions) sont introduits dans des bombes en téflon *Parr 4781 - 23ml*, et recouverts de 2 ml d'*HF suprapur (Merck, réf: 100335)* et de 2 ml d'eau régale (*HNO₃ suprapur - Merck, réf: 100441*; *HCl suprapur - Merck, réf: 100318*). Cinq bombes de ce type sont introduites dans un four micro-onde *Philips AVM611AT4811* et chauffées selon le programme thermique suivant:

- 1 X Puissance 1 (100 Watt) pendant 3 minutes puis repos 10 minutes
- 3 X Puissance 2 (150 Watt) pendant 3 minutes puis repos 10 minutes
- 1 X Puissance 3 (200 Watt) pendant 3 minutes puis laisser refroidir une heure.

Au cas où l'échantillon est constitué d'un filtre de 47 mm en Polycarbonate (par exemple, dans le cas des filtrations du contenu d'un piège à sédiments), il est recouvert de 2 ml d'*HF suprapur (Merck, réf: 100335)*, de 1 ml de *HNO₃ suprapur (Merck, réf: 100441)* et de 1 ml d'*HCl suprapur (Merck, réf: 100318)*, après son introduction dans la bombe en téflon. Les cinq bombes sont alors chauffées 2 minutes 30 secondes à puissance 5 (350 Watt) puis laissées refroidir une heure.

Dans les deux cas, le contenu de la bombe est finalement transvasé dans un tube de 10 ml en PET, préalablement décontaminé durant une semaine dans un bain d'acide chlorhydrique 10 % *pro-analysis (Merck, réf: 113386)*, additionné de 0,62 g de *H₃BO₃ (Johnson Matthey, réf: 915001)* destiné à neutraliser l'acide fluorhydrique par complexation et enfin mis au trait avant dosage.

Les éléments majeurs sont analysés par spectrométrie d'émission ou d'absorption de flamme, ou en émission par plasma à couplage inductif. La plupart des éléments traces sont quant à eux dosés par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Dans tous les cas, la matrice des blancs et des standards a toujours été modifiée pour se rapprocher le plus possible de celle des digestions.

En ce qui concerne l'absorption électrothermique, les programmes sont sensiblement identiques à ceux utilisés pour les autres matrices (Tableau 8). Seule l'agressivité du milieu nous a obligé à recourir à des recalibrations beaucoup plus fréquentes, destinées à tenir compte de l'usure rapide de la surface d'atomisation. De plus, dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, la rampe de montée

Paramètres	Eléments										
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Longueur d'onde (nm)	309,3	228.8	240,7	357,9	324,7	248,3	403,1	232,0	217,0	213,9	
Largeur de fente (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0	
Surface d'atomisation	Plateforme	Plateforme	Tube	Tube	Tube	Tube	Plateforme	Tube	Plateforme	Plateforme	
Séchage (°C)											
Depuis	110	110	50	50	50	50	110	50	110	110	
Jusqu'à	300	300	170	170	150	170	400	170	280	300	
Montée (sec)	80	70	60	60	50	85	80	60	60	60	
Carbonisation											
Température (°C)	1400	500	600	800	950	1200	1500	900	600	300	
Rampe (sec)	5	5	5	10	5	10	5	10	5	5	
Durée (sec)	40	20	10	10	20	30	20	20	20	20	
Refroidissement à 100°C	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non	
Atomisation											
Température (°C)	2700	2400	2600	2500	2400	2500	2700	2600	2600	2600	
Durée (sec)	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	3,0	3,0	2,0	2,0	
Modificateur	Néant	PO ₄ /Mg	Néant	Néant	Pd/Mg	Mg	Pt	Pd/Mg	Pd/Mg	Mg	

Tableau 8 : Conditions analytiques utilisées pour le dosage des éléments métalliques des M.E.S. après digestion, par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (*Varian Spectr-AA 300 Zeeman*). Dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale, et les flux gazeux sont stoppés durant l'étape d'atomisation.

en température lors de l'atomisation est exécutée à puissance maximale (soit approximativement 2000°C/s) et les flux gazeux sont stoppés durant l'étape d'atomisation.

Ici encore, l'exactitude de toutes ces techniques a été vérifiées par l'analyse de matériaux de référence certifiés et par des participations fréquentes de notre laboratoire à des exercices d'intercomparaison réalisés en aveugle et dont les résultats figurent en annexe.

II.2.4. Matière organique

Chlorophylle a

La chlorophylle a et les phéopigments sont mesurés par fluorimétrie après une extraction acétonique. Les échantillons de matière en suspension sont lyophilisés et introduits dans des tubes contenant 10 ml d'acétone (90% v/v, Merck) et conservés au noir pendant 12 h à -25°C. Les calculs sont effectués à partir des mesures de fluorescence avant et après acidification par 20 µl d'HCl 1 N (Merck). Le spectrofluorimètre a été calibré avec une solution standard de chlorophylle a (1 mg/l chlorophyll a from *Anacystis nidulans algae*, Merck).

Carbone organique

Perte au feu à 550°C - La perte au feu à 550°C est la diminution en poids d'un échantillon quand il est calciné à 550°C pendant 4 h (après avoir été séché à 110°C pendant 1h). Il est généralement accepté que cette perte en poids correspond à la quantité de matière organique contenue dans l'échantillon. Le pourcentage de matière organique dans la matière en suspension a été converti en pourcentage de carbone organique en admettant l'hypothèse que la formule chimique de la matière organique est CH₂O.

Demande chimique en oxygène (DCO) - La quantité d'oxygène que consomme un échantillon pour oxyder sa matière organique est appelée sa demande chimique en oxygène. Le principe est une oxydation de la matière organique par le bichromate de potassium en milieu sulfurique fort. L'oxydation est catalysée par un sel d'argent. Après digestion, la quantité de bichromate non consommé est titrée en retour par un sel ferreux et la matière organique oxydable est calculée en termes d'équivalents oxygène. La demande chimique en oxygène est convertie en pourcentage de carbone organique en considérant que la combustion d'une mole de matière organique requiert une mole d'oxygène.

Chromatographie en phase gazeuse - Les échantillons lyophilisés ont d'abord été broyés et attaqués avec de l'HCl suprapur 5 N (Merck) afin d'éliminer la fraction inorganique. Le carbone organique est mesuré à partir d'un analyseur de carbone, azote et soufre élémentaires (analyseur CNS NA-2000, Fisons Instrument) qui fonctionne de manière automatique. La méthode se base sur une oxydation instantanée et complète de l'échantillon par "combustion flash" qui convertit toutes les substances organiques et inorganiques en produits de combustion. Les gaz de combustion passent au travers d'une colonne chromatographique et sont détectés par conductivité thermique. L'analyseur CNS est calibré avec différents standards: le sulfanilamide (Fisons Instrument), le lubrifiant (Fisons Instrument), le BBOT (Fisons Instrument), les sédiments STSD1, STSD2 et STSD3 (Reference stream sediment from the Canadian Certified Reference Material Project) et le Hay Powder (European Community Bureau of References). La limite de détection est de 10 ppm. Le pourcentage de déviation correspondant à différente concentration est repris dans le tableau ci-dessous.

N, C, or S concentration (%)	% déviation
0.01	10.0
1	1.0
10	0.5
50	0.4
100	0.3

Azote organique

Les échantillons ont été lyophilisés et broyés manuellement avant la détermination de leur contenu en azote organique à l'analyseur CNS par chromatographie en phase gazeuse. Les mêmes standards que pour les mesures de carbone organique ont été utilisés.

II.2.5. Autres paramètres

Carbone inorganique

Perte au feu à 1000°C - La perte au feu à 1000°C pendant 1 h est une méthode permettant de mesurer le contenu en carbonates d'un échantillon solide. En effet, la diminution en poids qui a lieu entre 550°C et 1000°C correspond à la concentration en carbonates dans la matière particulaire.

Calcium - Les échantillons sont séchés à 110°C et soumis à une extraction acide (acide acétique suprapur 1 N, Merck). Les concentrations en calcium sont mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les calibrations sont réalisées à partir d'une solution standard de calcium à concentration 1000 ppm (Merck).

Chromatographie en phase gazeuse - Les concentrations en carbone inorganique sont calculées à partir des mesures de carbone total et de carbone organique obtenues par chromatographie en phase gazeuse, avec l'analyseur CNS. Le carbone total a été dosé de la même manière que le carbone organique excepté qu'il n'y a pas eu d'attaque acide.

Phosphore organique

Les valeurs de phosphore organique sont obtenues par différence entre les valeurs de phosphore total et inorganique. Les échantillons sont d'abord séchés à 110°C pendant 1 h. Le phosphore inorganique est extrait avec de l'HCl 1 N (Merck). Le phosphore total est également extrait avec de l'HCl mais les échantillons sont calcinés au préalable à haute température (à 550°C pendant 12 h). Les concentrations en phosphore sont déterminées par la méthode colorimétrique de l'acide ascorbique. Le spectrophotomètre est calibré à l'aide d'une solution standard de phosphate à 1000 ppm (Merck).

Silice amorphe

Une cinétique d'extraction alcaline utilisant une solution de NaOH 0,4 N est appliquée aux échantillons de matière en suspension afin d'estimer leur contenu en silice amorphe (SiO₂).

Des expériences préliminaires sont réalisées afin de déterminer le temps d'extraction. Les échantillons sont séchés à 110°C, broyés et homogénéisés manuellement. Une quantité d'échantillon d'environ 20 mg est pesée et placée dans des tubes en polypropylène. Après l'ajout de 40 ml d'une solution de NaOH 0,4 N, les tubes sont refermés, (leur couvercle est percé d'un orifice permettant la ventilation), placés dans un bain-marie thermostaté à 85°C et agités. Les échantillons sont retirés après des intervalles de temps réguliers (1 à 9, 12, 16, 20 et 24 h) et filtrés au travers de filtres Sartorius en nitrate de cellulose de porosité 0,2 µm. Après un refroidissement rapide dans de la glace, 3 ml d'échantillons sont placés dans un tube en plastique et 1,4 ml d' HCl 1 N sont ajoutés.

Les filtrats obtenus à partir de cette procédure d'extraction alcaline sont analysés afin de déterminer la concentration en silice dissoute par la méthode spectrophotométrique du bleu de molybdate. Le spectrophotomètre est calibré à partir d'une solution standard de silicium à concentration 1000 ppm (Merck).

Sulfure d'hydrogène

En milieu acide, le sulfure d'hydrogène dissous réagit avec le N,N-Diméthyl-P-Phénylènediamine Sulfate en présence de chlorure de fer (III). Après 30 minutes, la solution forme un composé bleu qui peut être analysé par spectrophotométrie à 670 nm.

Cette méthode a pour particularité de doser simultanément le sulfure d'hydrogène (H₂S) et l'ion bisulfure (HS⁻), la concentration de l'ion sulfure étant généralement négligeable, ne représentant que 0,5% maximum à pH = 12; 0,05% à pH = 11, etc. La limite de détection est de 58 nM et la déviation standard relative maximale de 10%.

Mesure de la Surface Spécifique et des isothermes d'Adsorption-Désorption

La surface spécifique est un paramètre caractérisant des solides. Elle est définie comme étant l'aire de la surface par unité de poids du solide et est généralement exprimé en m²/kg. La mesure de la surface spécifique des particules en suspension renseigne sur la capacité adsorptive des solides présents et est donc un paramètre beaucoup plus caractérisant que la simple mesure du poids des solides.

Avant leur analyse, les échantillons particuliers sont séchés pendant 1 nuit à une température d'environ 50°C afin d'éviter toute modification de la surface. De plus, ils sont soumis à un dégazage par le vide pendant 1 journée afin de retirer toute l'humidité pouvant se réinstaller entre le moment du séchage et l'analyse. L'échantillon est pesé après dégazage et immédiatement placé dans l'appareil pour mesure.

Pour calculer la surface spécifique d'un échantillon particulière, on analyse les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote gazeux sur le solide adsorbant. Ces isothermes d'adsorption sont obtenues en mesurant la quantité de gaz adsorbé, à la température d'ébullition de l'azote liquide (-196°C) à la pression atmosphérique, en fonction de la pression relative, p/p_0 , où p est la pression partielle du gaz adsorbé et p_0 est sa pression partielle à saturation.

L'appareil utilisé est le NOVA 1000 qui utilise comme gaz adsorbé l'azote.

III : DISTRIBUTION INSTANTANEE DES MÉTAUX EN TRACE DANS LA COLONNE D'EAU (DISSOUS ET PARTICULAIRES)

III.1. INTRODUCTION : l'estuaire de l'Escaut

L'Escaut est situé dans le nord de la France, l'ouest de la Belgique et le sud-ouest des Pays-Bas (Figure 1). Son bassin hydrographique, qui représente une surface de 20331 kilomètres carrés, est situé dans une des régions les plus peuplées et industrialisées d'Europe. En conséquence, l'Escaut reçoit d'importants volumes d'eaux usées d'origine domestique et industrielle, pour l'essentiel non-traitée, avec comme conséquence un niveau élevé de pollution tant organique qu'inorganique.

III.1.1. Caractéristiques hydrodynamiques

Ce fleuve possède un estuaire côtier typique caractérisé par un débit amont relativement faible (La valeur moyenne pour les années 1991 à 1995 est de 117 m³/s) mais avec des fluctuations saisonnières qui peuvent être importantes (entre 28 et 700 m³/s en 1993). De plus, la présence de toute une série d'apports latéraux situé entre le point de mesure amont et l'embouchure affecte ce débit par un apport que l'on peut estimer à $\pm 15,5$ m³/s en moyenne à la frontière belgo-néerlandaise, et à $\pm 43,2$ m³/s en moyenne à l'embouchure (Anonyme, 1966; Baeyens and Monteny, 1988 in Monteny *et al*, 1993; Soetaert, Com. Pers, 1996).

Cet estuaire est en outre soumis à une forte influence des mouvements tidaux, l'amplitude de marée atteint en effet 4,5 m à l'embouchure et peut aller jusqu'à 7 m au niveau d'Anvers. On estime l'intrusion d'eau de mer à 10⁹ m³ à chaque marée haute (Wollast and Peters, 1978). Cette intrusion s'étend sur plus de 110 km en amont (soit aux alentours de la ville de Tamise), et des variations de niveau dues à la marée peuvent encore être observées jusqu'à la ville de Gand, distante de l'embouchure de 150 km.

Du point de vue de sa géographie physique, l'estuaire peut être subdivisé en 2 régions principales:

- La première, qui s'établit de l'embouchure jusqu'à la sortie du port d'Anvers (ce qui correspond également à la frontière belgo-néerlandaise) est constituée d'un ensemble complexe de chenaux de flot et de jusant, bordés de bancs de sable (slikkes et schorres).
- La seconde, s'étendant de la frontière jusqu'à Gand est caractérisée par un chenal principal, unique et bien défini.

Comme démontré par Regnier *et al* (1997b), les mouvements résiduaire de l'eau sont faibles, ce qui explique le temps de résidence relativement long de la masse d'eau dans l'estuaire, de l'ordre de un à trois mois dans des conditions de débit normales, c'est à dire proches de la moyenne. Eau continentale et eau de mer sont bien mélangées dans la partie basse de l'estuaire et partiellement mélangées plus en amont. Le gradient vertical de salinité est faible mais néanmoins suffisant pour affecter la circulation des particules (Wollast and Duinker, 1982).

III.1.2. Processus d'envasement

Comme la charge électrique de la matière en suspension, organique ou inorganique, transportée par les rivières, est pour l'essentiel négative, on observe une neutralisation de ses charges de surface par adsorption de cations lors de l'augmentation de la force ionique liée au

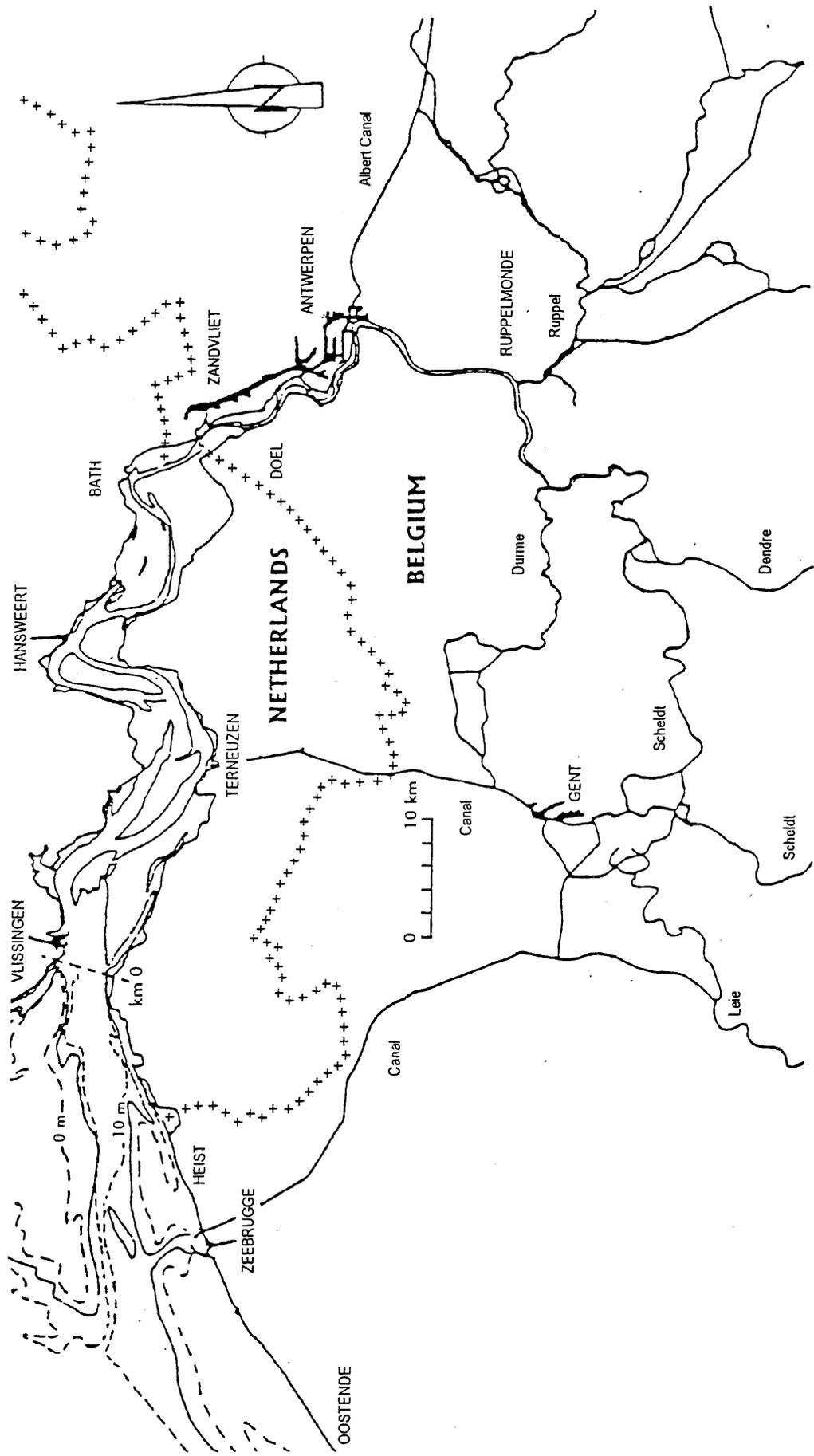


Figure 1. Carte de l'estuaire de l'Escaut

mélange de l'eau continentale et de l'eau de mer. En conséquence, les fines particules colloïdales flocculent dans la zone des basses salinités (1-5 dans l'échelle des salinités) et sont donc plus aptes à sédimenter (Wollast and Peters, 1980). De plus, à une distance comprise entre 60 et 80 km de l'embouchure, on observe près du fond une région de courant résultant nul (Wollast and Peters, 1978). Ces deux phénomènes génèrent un maximum de turbidité dans la partie amont de l'estuaire, ce qui a également pour conséquence un envasement important de cette partie de l'estuaire.

Il en résulte que d'importants travaux de dragage sont réalisés en permanence pour entretenir les canaux de navigations et les zones portuaires. Ils sont en effet indispensables pour maintenir la navigabilité de l'estuaire et le libre accès des navires de haute mer aux divers compartiments du port d'Anvers.

De plus, les activités anthropogéniques ont considérablement augmentés la charge particulaire transportée par l'Escaut. Il a été estimé précédemment (Wollast, 1988) qu'au moins deux-tiers de la charge particulaire est directement liée aux activités humaines. On peut raisonnablement estimer (Wollast and Peters, 1978) que durant les périodes d'étiage, les deux tiers de la matière en suspension sont déposés dans une aire restreinte correspondant à la zone de turbidité maximum. Ces sédiments déposés peuvent être aisément identifiés par leur contenu important en carbone organique (lié aux activités domestiques et agricoles) et aux concentrations extrêmement élevées en métaux traces, consécutives à la pollution industrielle (Figure 2).

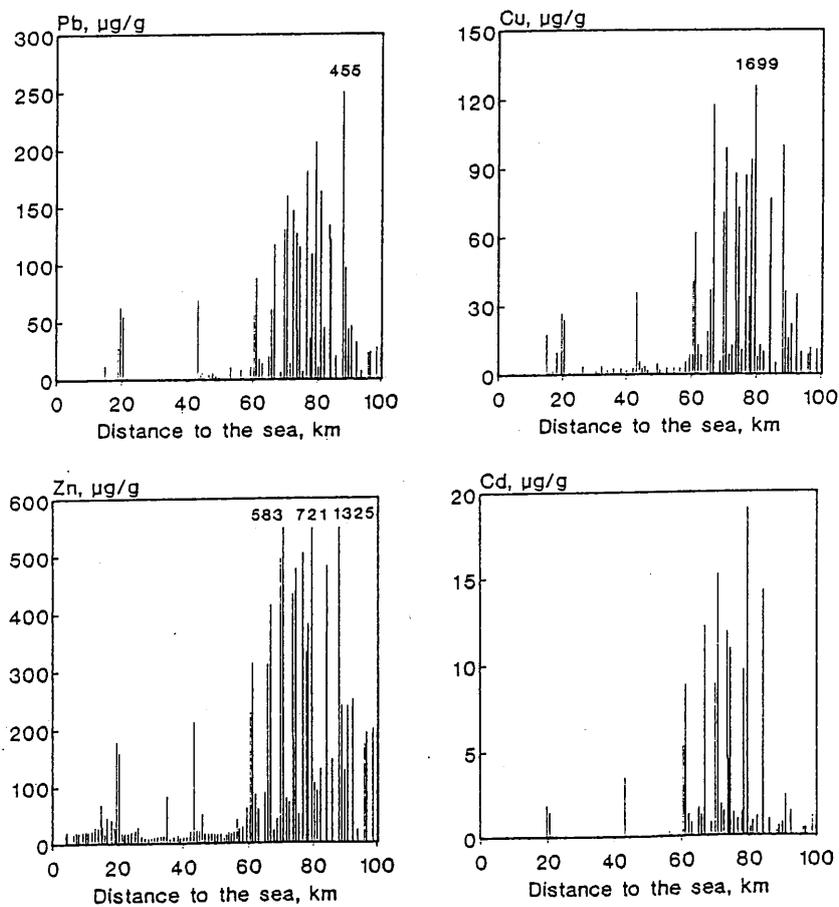


Figure 2 : Distribution longitudinale du Cu, Cd, Pb et Zn dans les sédiments de surface de l'Escaut en fonction de la distance à la mer (d'après Wollast *et al*, 1985).

Par ailleurs, la Mer du Nord constitue également une source significative de matière particulaire pour l'Estuaire de l'Escaut. La distribution de l'Al, de la matière organique, des radionuclides et des métaux traces dans la matière en suspension de l'estuaire montre clairement un mélange de particules d'origine continentale avec des particules généralement moins contaminées d'origine marine (Wollast and Peters, 1978; Regnier and Wollast, 1993; Martin *et al*, 1994).

Finalement, la localisation géographique de l'estuaire dans une zone densément peuplée (la population présente sur l'estuaire même est estimée à près d'un million équivalent-habitants) et industrialisée (zone portuaire, chimie, pétrochimie, nucléaire...) augmente encore par des apports latéraux la charge polluante du fleuve.

III.2 ECHANTILLONNAGE

Entre novembre 1991 et novembre 1995, 11 campagnes de prélèvements couvrant les différentes situations saisonnières ont été réalisées. Chacune d'entre elles a été exécutée en quelques jours et approximativement 15 échantillons couvrant, autant que possible la distribution longitudinale complète des salinités, ont été prélevés à chaque fois. En outre, l'influence du Ruppel, principal affluent de l'Escaut, est si conséquente, en raison de son débit comparable et de son importante charge polluante, que l'ensemble des points de prélèvement est localisé en aval du confluent du Ruppel et de l'Escaut (situé à 100 Km de l'embouchure). Ceci explique pourquoi les salinités des échantillons prélevés à l'extrémité amont de l'estuaire (sise à Ruppelmonde, voir Figure 1) sont parfois légèrement différentes de zéro.

III.3 RESULTATS ET DISCUSSION

III.3.1 Matière en suspension

Comme indiqué précédemment, les concentrations en matières en suspension (M.E.S.) augmentent fortement en fonction inverse de la salinité et montrent donc des valeurs maximales dans la partie supérieure de l'estuaire (Figure 3). De plus, des variations importantes des concentrations peuvent être observées d'une campagne à l'autre.

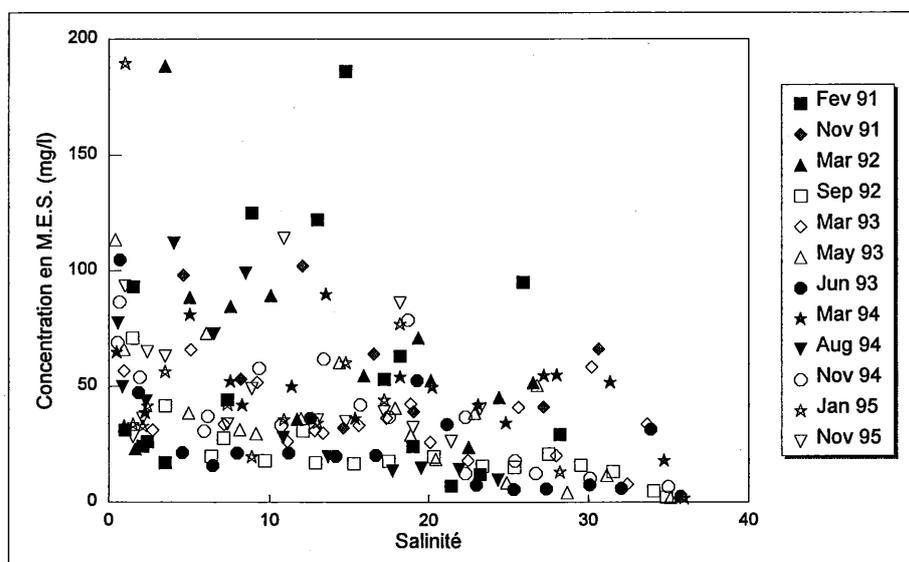


Figure 3 : Distribution de la concentration en M.E.S. (en mg/l) dans l'estuaire de l'Escaut au cours de l'ensemble des campagnes effectuées.

Le facteur principal susceptible d'influencer ce paramètre est sans aucun doute le débit amont du fleuve. La figure 4 illustre les variations du débit amont entre 1991 et 1995, soit au cours de la période couverte par nos campagnes de prélèvements. On peut observer une situation variable tout au long de la période investiguée; chaque période hivernale étant caractérisée par une augmentation importante du débit amont. De manière plus précise, la figure 5 représente les valeurs moyennes du débit du fleuve calculées au cours des quelques jours qu'a duré chaque campagne. Les résultats sont présentés dans l'ordre chronologique mensuel, toutes années confondues. De plus, la valeur moyenne de ces mesures ($119 \text{ m}^3/\text{s}$) est représenté sur le graphique par un trait continu. Celle-ci est extrêmement proche de celle calculée sur les mesures quotidiennes des 5 années qu'à duré cette étude, à savoir $117 \text{ m}^3/\text{s}$.

Il est de plus intéressant de remarquer que 3 de nos campagnes ont été réalisées en période de crue (Janvier 1995, mars 1994 et novembre 1991).

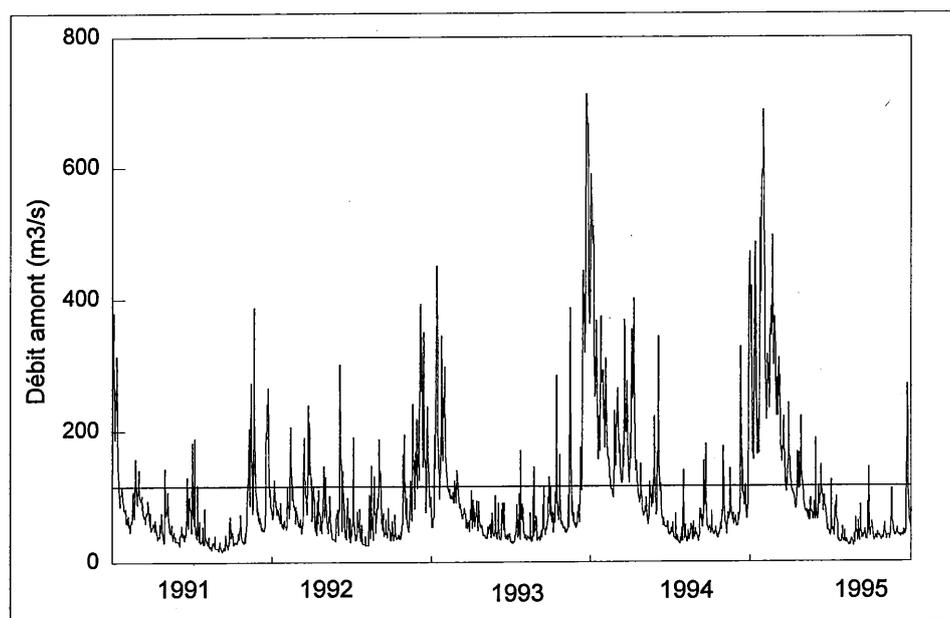


Figure 4 : Fluctuation chronologique des débits amont de l'Escaut (m^3/s) au cours de la période couverte par nos campagnes de prélèvements. La ligne continue représente la valeur moyenne de l'ensemble de ces mesures ($117 \text{ m}^3/\text{s}$).

Comme nous pouvons le constater sur la figure 6, les concentrations les plus élevées en matière en suspension correspondent aux situations de plus grands débits. Dans ce graphe, les moyennes arithmétiques des concentrations en matière particulaire, calculées sur l'ensemble des points prélevés lors de chaque campagne, sont représentées en fonction de l'inverse du débit de la rivière. Ceci suggère fortement une remise en suspension des sédiments plus ou moins fluides lors de l'augmentation du débit et donc de la vitesse d'écoulement du fleuve. Un phénomène identique avait déjà été observé dans d'autres estuaires tel le Sado (Vale *et al*, 1993) ou le Clyde (GESAMP, 1987). En conséquence, on remarque que les concentrations en M.E.S. sont plus importantes durant la saison hivernale.

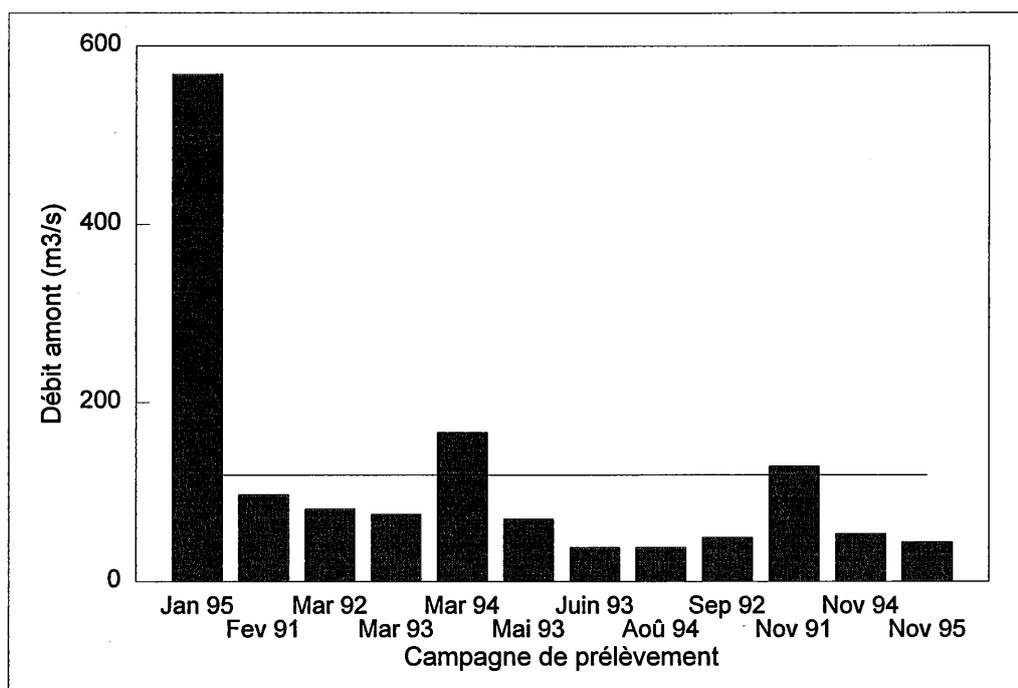


Figure 5 : Valeurs moyennes du débit amont de l'Escaut (m^3/s) observées au cours de chaque campagne. Les résultats sont présentés dans l'ordre chronologique mensuel toutes années confondues. La valeur moyenne de l'ensemble de ces moyennes est représentée par la ligne continue et s'établit à $119 m^3/s$.

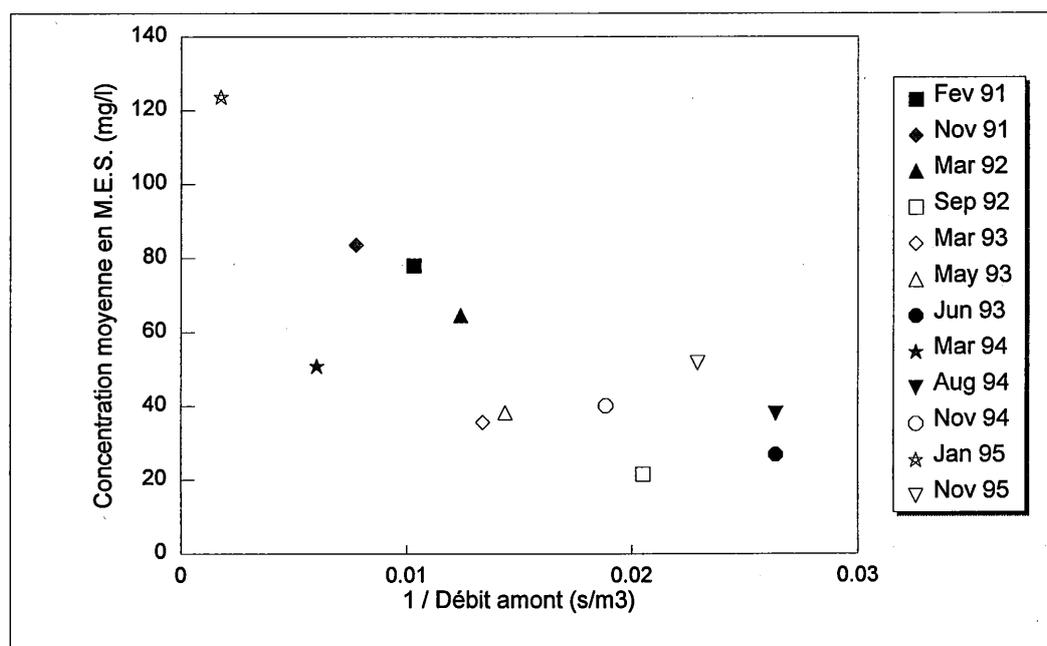


Figure 6 : Concentration moyenne en M.E.S. (en mg/l) en fonction de l'inverse du débit du fleuve au cours de chaque campagne (en s/m^3).

Par ailleurs, l'observation de la valeur en M.E.S. à l'entrée amont de l'estuaire (Figure 7) ne montre d'augmentation notable que lors des périodes de crues. Ceci montre bien que l'augmentation de la M.E.S. dans l'estuaire n'est pas due à une simple augmentation de l'apport à l'entrée de l'estuaire mais bien à une resuspension. Cette tendance reste de plus très nette même si l'on exclut les points correspondant aux campagnes à fort débit de la figure 6.

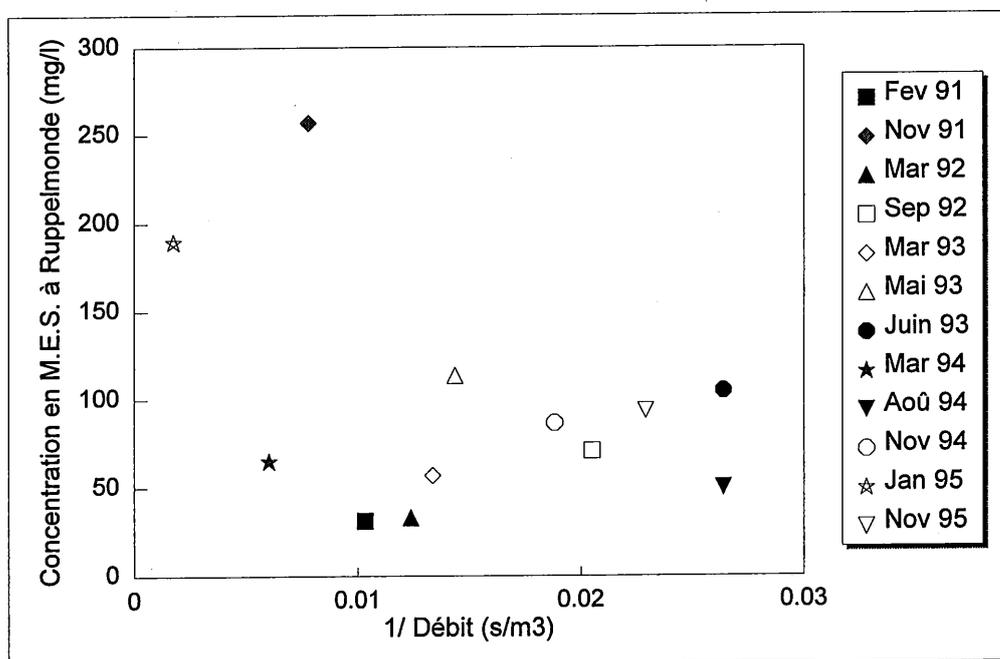


Figure 7 : Evolution de la concentration en M.E.S. (en mg/l) à l'entrée amont de l'estuaire au cours des différentes campagnes.

III.3.2 Oxygène, pH et température

D'une manière générale, on observe sur la figure 8 que des niveaux extrêmement bas d'oxygène dissous sont rencontrés dans la partie amont de l'estuaire. Cependant, on peut remarquer que la distribution de cet élément présente des variations saisonnières, résultant à la fois de l'activité biologique et du débit amont de la rivière (Somville et De Pauw, 1982). Les concentrations les plus faibles sont en effet présentes entre le printemps et l'automne lorsque les débits amont sont les plus faibles (Figure 5) et que la température de l'eau est élevée (Figure 8). Dans tous les cas cependant, les niveaux d'oxygène dissous augmente rapidement par réaération au cours du mélange avec l'eau de mer, jusqu'à atteindre la saturation.

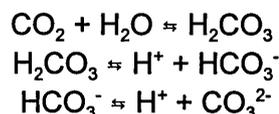
L'existence de ces conditions anoxiques dans la partie supérieure de l'estuaire, et par conséquent les fluctuations importantes du potentiel redox, est probablement un des facteurs principaux contrôlant le comportement des éléments inorganiques dans l'estuaire de l'Escaut. En effet, dans les milieux aquatiques très pollués, des potentiels redox extrêmement bas sont souvent le résultat de la dégradation de l'importante charge organique.

Compte tenu de la difficulté de sa mesure, ce potentiel est en général déduit de la mesure d'un couple redox approprié présent dans le milieu. Breck (1972) a suggéré la relation

suivante entre les concentrations en oxygène dissous et le potentiel d'oxydo-réduction dans les eaux naturelles: $Eh = 1,012 - 0,059 \text{ pH} + 0,030 \log pO_2$

Ce paramètre est donc bien évidemment sensible à la consommation de l'oxygène par l'activité organotrophique, à sa production par la photosynthèse ou à son approvisionnement par une aération éventuelle.

La dégradation de la matière organique dans la partie amont de l'estuaire est partiellement réalisée par reminéralisation sous forme de CO_2 , et d'autre part par transformation en biomasse bactérienne. Cette importante production de gaz carbonique va induire, après sa dissolution, la formation d'ions bicarbonates et carbonates, ainsi que la libération de protons.



La libération de ces protons favorise la présence d'un minimum de pH non loin de l'extrémité amont de l'estuaire comme on peut le constater sur la figure 8. A l'autre extrémité de l'estuaire, les concentrations en M.E.S. plus faibles en été favorisent la pénétration lumineuse et permettent ainsi un développement accru du phytoplancton. Il en résulte dans la zone aval une augmentation importante du pH, lequel peut alors atteindre des valeurs supérieures au pH normal de l'eau de mer (8,3).

Le problème du comportement des éléments inorganiques est en définitive très complexe du fait des fluctuations saisonnières du débit d'eau continentale (Regnier *et al*, 1997a), mais également de la température et du rayonnement solaire qui affectent l'activité biologique, et par conséquent les conditions redox et le pH.

III.3.3 Espèces minérales azotées

Les distributions des espèces minérales azotées illustrent bien la complexité des phénomènes biologiques se déroulant dans l'estuaire (Figure 9). On peut tout d'abord observer que la plupart des nitrates sont consommés dans la partie amont de l'estuaire lorsque des conditions anaérobiques y prévalent; il faut à cet égard considérer la crue du mois de janvier 1995 comme un cas tout à fait exceptionnel. Lors de la dégradation de la matière organique dans un système aqueux, le premier accepteur d'électrons généralement utilisé est l'oxygène (voir Figure 10). Dans des conditions anaérobiques ou proches de l'anaérobie, d'autres oxydants sont utilisés en lieu et place de l'oxygène, tels les nitrates (dénitrification), suivis des oxydes de Mn et de Fe. Ainsi la dénitrification est probablement le processus le plus important contribuant à une diminution de la charge azotée dans l'estuaire de l'Escaut (Billen *et al*, 1986)

Au cours de la réoxygénation de l'estuaire, on observe au contraire la disparition des espèces réduites présentes et l'apparition d'un pic de nitrates. La concentration atteinte au milieu de l'estuaire est ensuite simplement diluée dans la partie aval.

Le bilan global de toutes ces espèces chimiques semble montrer un comportement extrêmement conservatif durant les mois d'hiver (Figure 9) et n'exhibe qu'une légère consommation dans la partie amont durant les mois d'été. Hors, le bilan en azote minéral dans la partie amont de l'estuaire résulte en fait de 3 processus physico-chimiques. D'une part, la dégradation de la matière organique, laquelle va générer des composés azotés, la dénitrification, et enfin, l'ensemble de cette activité bactérienne et phytoplanctonique est par définition grande consommatrice de nutriments. Il ne peut donc que résulter d'un hasard que le bilan de tous ces processus puissent se solder durant les mois d'hiver par un aspect conservatif.

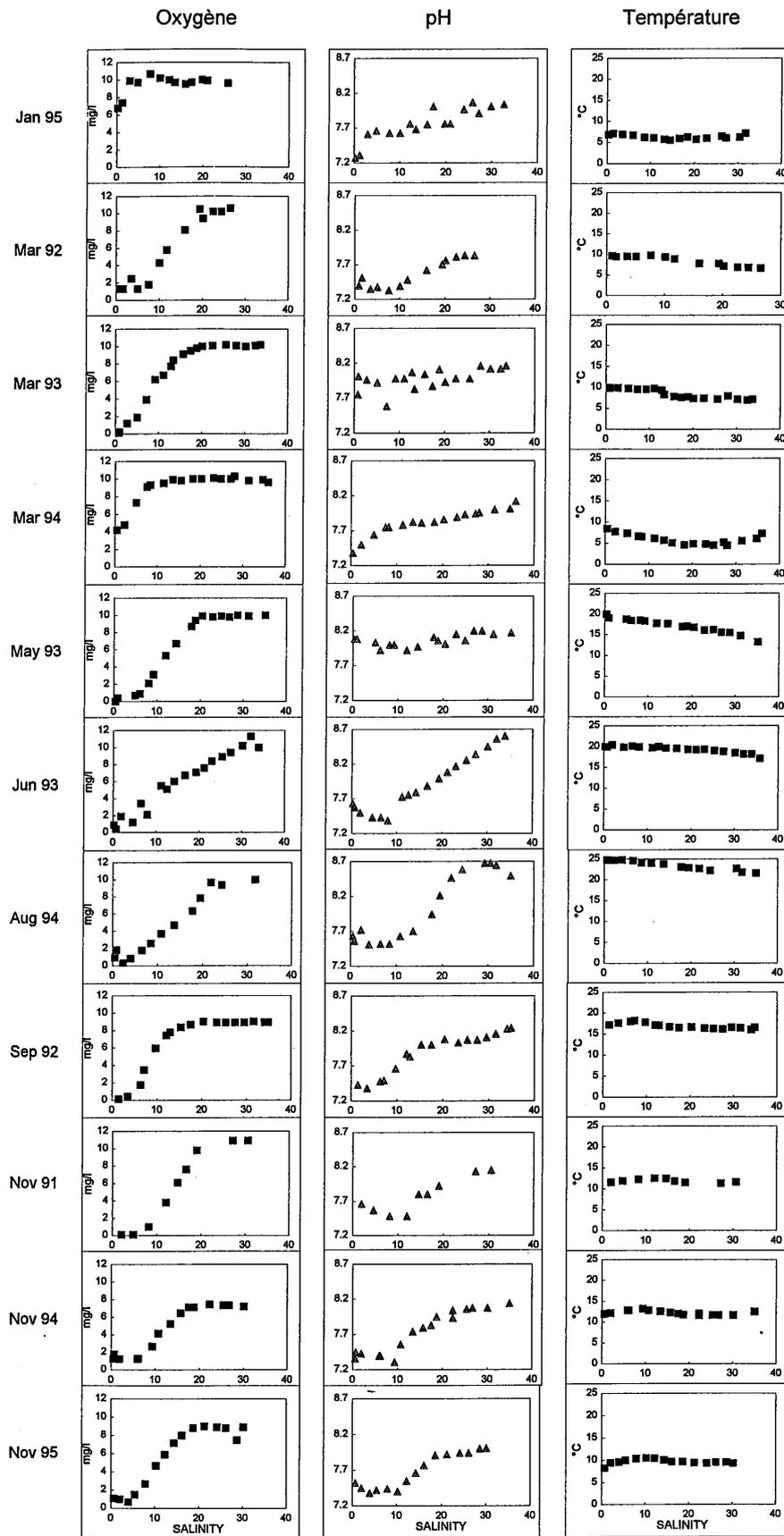


Figure 8 : Distribution de l'oxygène dissous (mg/l), du pH et de la température (°C) en fonction de la salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

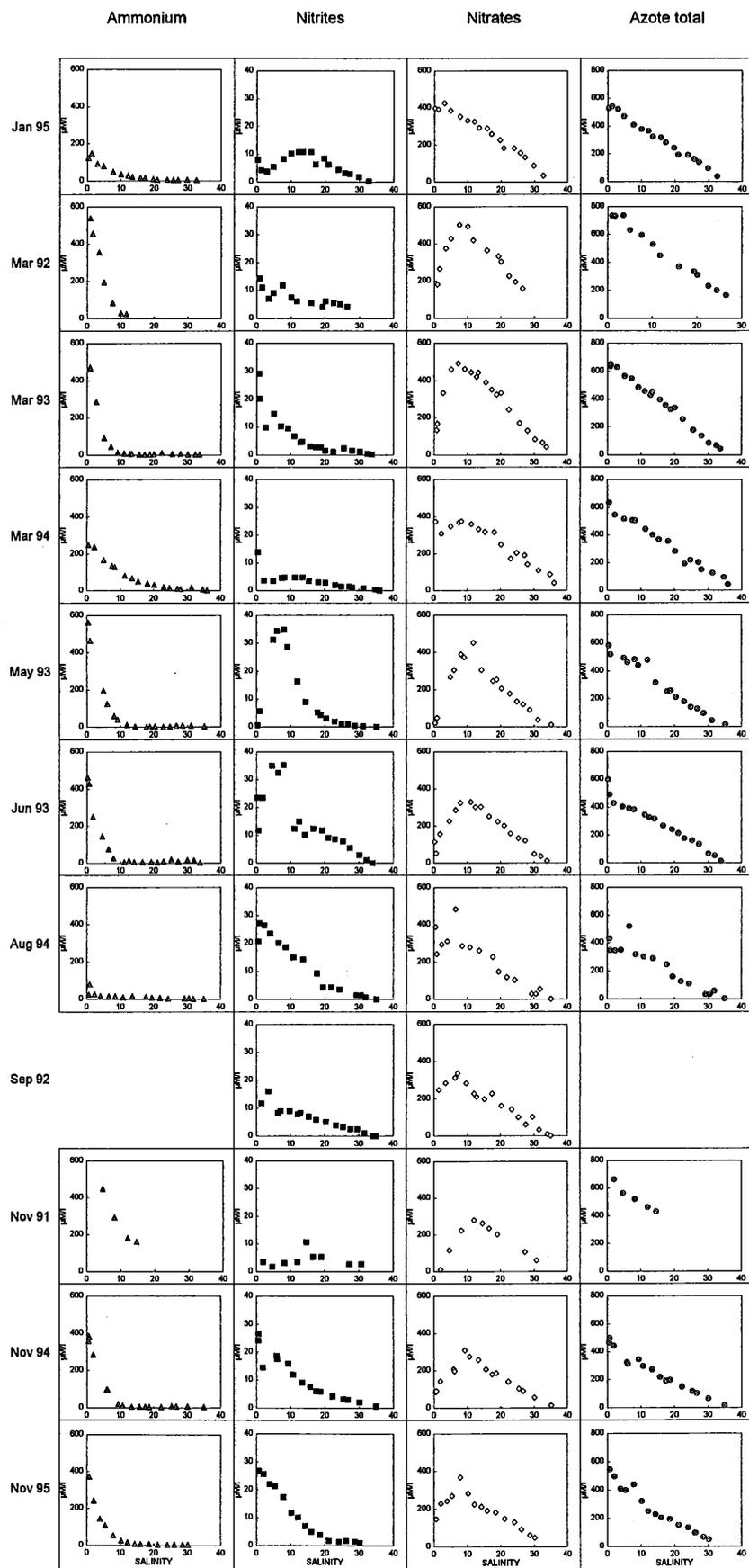


Figure 9 : Distribution longitudinale des espèces azotées minérales et de leur somme (en $\mu\text{M/l}$) dans l'estuaire de l'Escaut.

III.3.4 Distribution des concentrations en métaux dissous et particulaires

L'ensemble des processus qui se déroulent dans l'estuaire illustre la complexité du système bio-géochimique que représente l'Escaut. De plus, nous avons vu que le comportement des métaux peut être influencé par diverses modifications des paramètres physico-chimiques. Ainsi de part sa nature estuarienne, tout autant que par les caractéristiques particulières d'anoxicité qu'il présente, l'estuaire de l'Escaut rassemble toute une série de gradients susceptibles d'affecter la distribution des éléments métalliques entre phase dissoute et particulaire.

Toutefois, quelque soit la complexité des processus qui se déroulent dans l'estuaire, il n'en demeure pas moins possible de faire certaines comparaisons entre les différents éléments et de définir des groupes illustrant des comportements similaires.

Aluminium

L'aluminium ayant été sélectionné comme l'élément caractéristique de la fraction fine argileuse, il en résulte que sa distribution dans la phase particulaire traduit le degré de mélange des particules d'origine continentale et marine dans l'estuaire (Figure 10). Ces résultats nous seront utiles pour normaliser l'ensemble des concentrations en métaux lourds particulaires.

Nickel et Chrome

Le Ni est parmi les rares éléments montrant un caractère globalement conservatif lors du mélange eau continentale - eau de mer dans l'estuaire de l'Escaut. En ce qui concerne la phase dissoute, la figure 11 montre l'évolution de cet élément en fonction de l'augmentation de la salinité. On peut donc observer que sa distribution est simplement contrôlée par la dilution de l'eau continentale par de l'eau de mer pauvre en métaux traces dissous.

Il semble donc que le nickel dissous ne soit que peu influencé par les variations de potentiel redox, de pH, d'activité biologique ou encore par les apports latéraux présents dans l'estuaire.

Un comportement conservatif de cet élément avait également été observé dans d'autres estuaires tels que le Mississippi (Shiller and Boyle, 1991), l'Amazone (Boyle *et al*, 1982), le Delaware (Church, 1986) et le Göta (Danielsson *et al*, 1983). Ce même phénomène avait également été rapporté à l'interface zone oxygène - zone anoxique dans le cas de fjords canadiens (Jacob and Emerson, 1982) ou norvégiens (Öztürk, 1995).

De plus, des expériences de mélange réalisées dans notre laboratoire (El Hajjami, 1995) ont montrés le même profil conservatif pour cet élément. D'autre part, le chrome semble se comporter de manière conservative dans l'estuaire de l'Escaut, même si les campagnes d'hiver présentent quelques écarts à la linéarité. Ces modifications du comportement s'effectuent tantôt dans le sens d'une consommation, tantôt dans le sens d'une production. Un comportement totalement conservatif avait été démontré par Shiller and Boyle (1991) au cours d'expérience de mélange réalisées avec de l'eau du Mississippi.

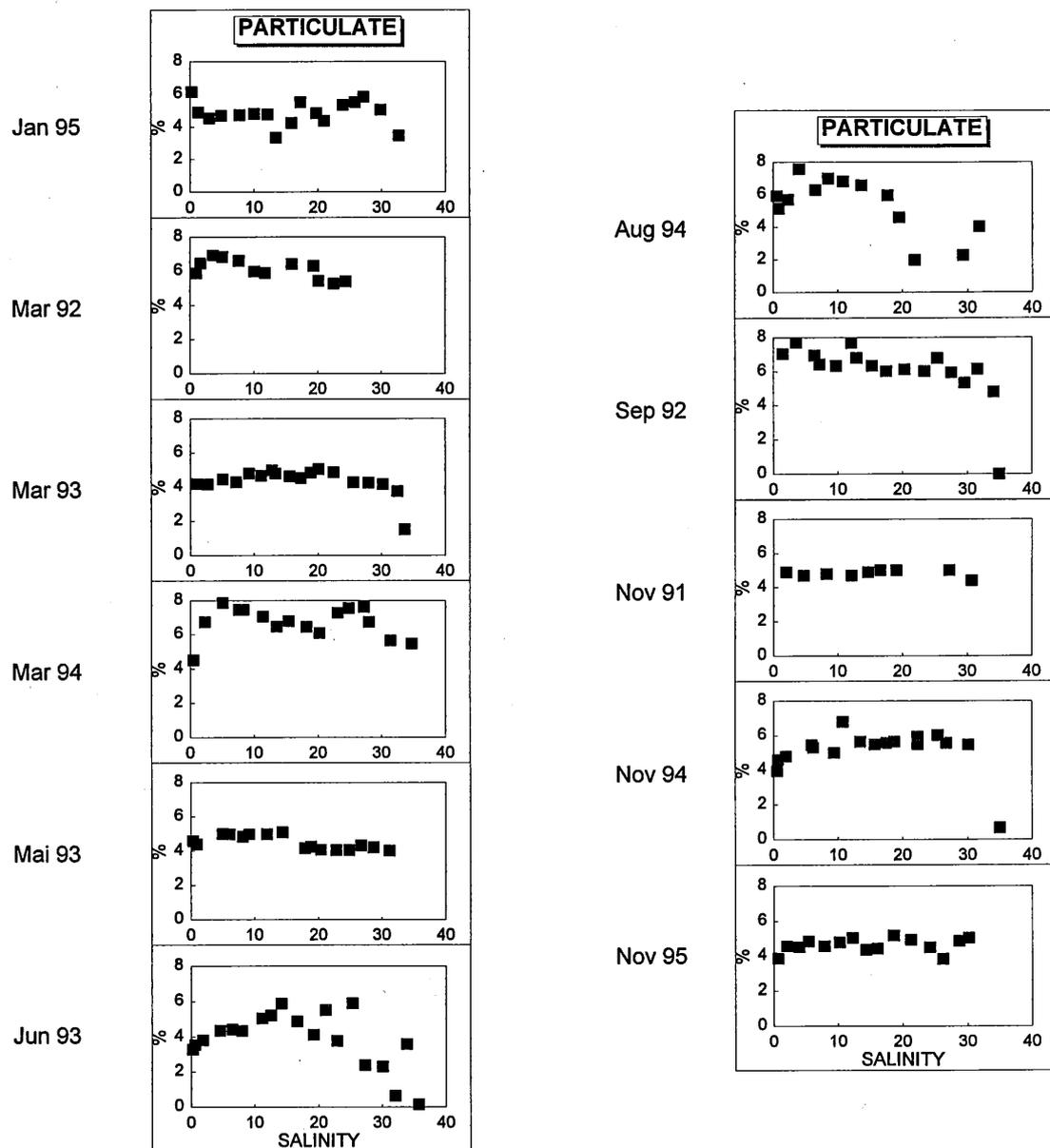


Figure 10 : Distribution longitudinale de l'Al particulaire (en %) en fonction de la salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

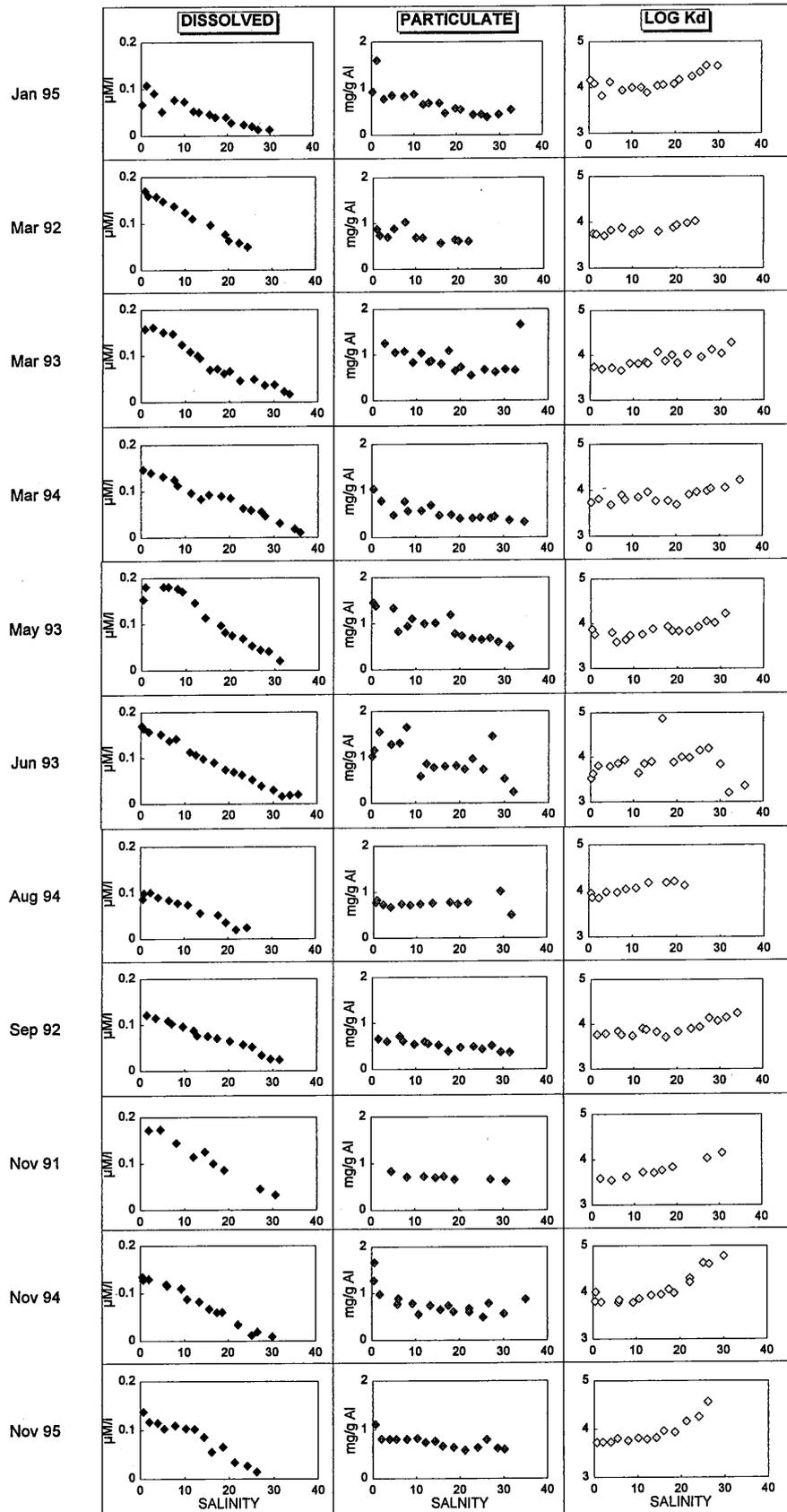


Figure 11 : Distribution du Ni dissous (en $\mu\text{M/l}$), particulaire (en mg/g d'Al) et du $\log K_D$ en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

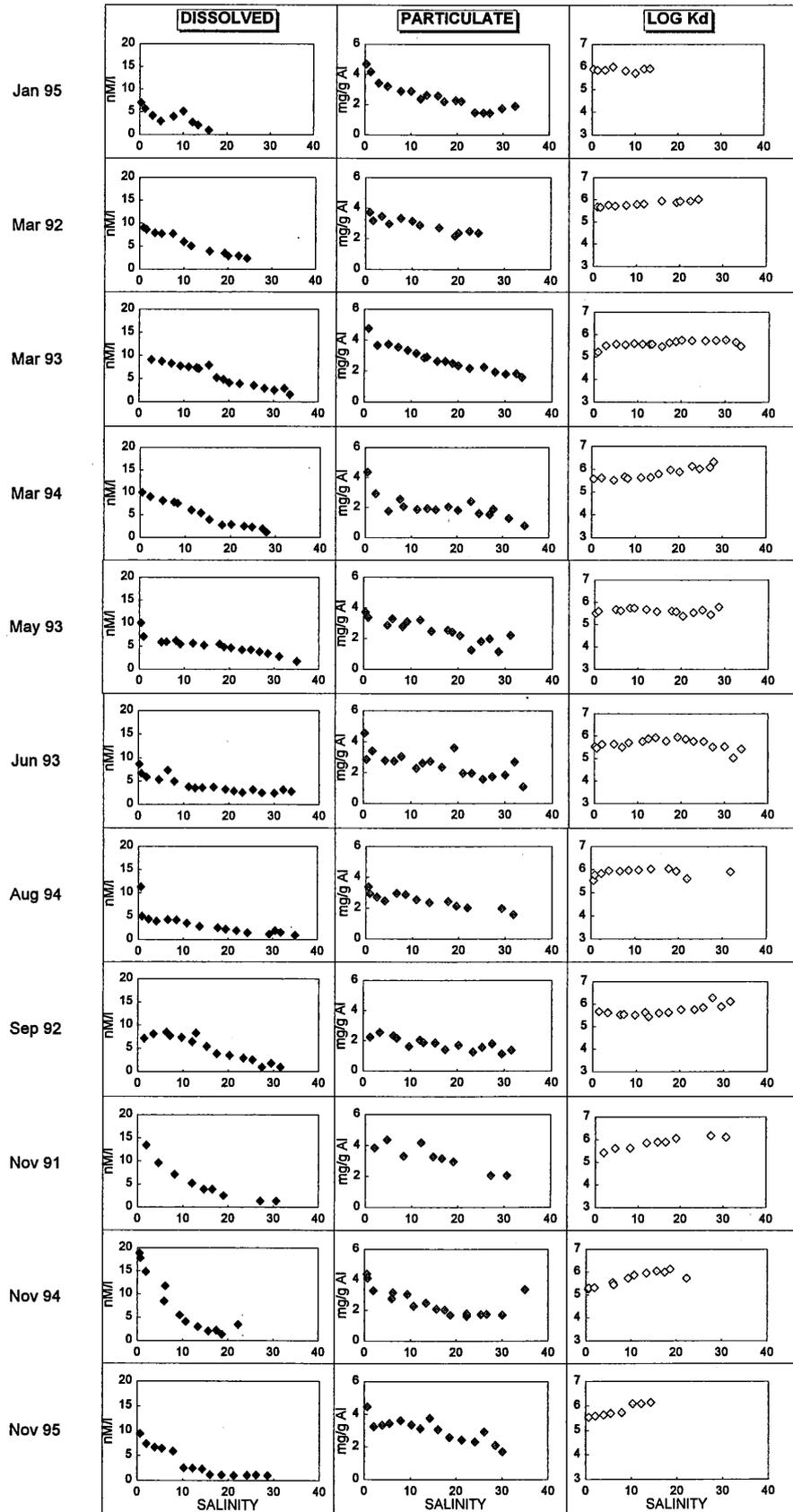


Figure 12 : Distribution du Cr dissous (en nM/l), particulaire (en mg/g d'Al) et du Log K_D en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

D'autre part, une bonne corrélation linéaire avec la salinité est également observée pour les Ni et Cr particuliers (Figures 11 et 12 et tableau 1). Notons que les concentrations ont été normalisées par rapport au contenu en Al particulière en vue d'éliminer tout effet de granulométrie. Ces deux éléments montrent dans cette phase-ci aussi un comportement conservatif, indiquant par là que la matière en suspension d'origine continentale, caractérisée par un contenu élevé en métaux, est simplement diluée par des particules moins contaminées d'origine marine.

Campagne	Ni		Cr	
	Dissous	Particulaire	Dissous	Particulaire
Jan 95	0,938	0,785	0,825	0,908
Mar 92	0,997	0,806	0,989	0,910
Mar 93	0,974	0,795	0,967	0,983
Mar 94	0,988	0,816	0,975	0,738
Mai 93	0,959	0,872	0,962	0,845
Juin 93	0,995	0,590	0,850	0,687
Août 94	0,972	0,826	0,965	0,839
Sep 92	0,993	0,870	0,944	0,834
Nov 91	0,989	0,910	0,914	0,898
Nov 94	0,990	0,386	0,907	0,909
Nov 95	0,963	0,758	0,899	0,851
Moyenne	0,978	0,765	0,927	0,855

Tableau 1 : Coefficient de corrélation observé pour le Ni et le Cr entre les concentrations présentes dans les phases dissoutes et particulaires normalisées, et la salinité.

La répartition du Nickel entre phase dissoute et particulaire (non-normalisé), toutes campagnes confondues (Figure 13) présente une assez bonne linéarité ($R=0,70$) alors qu'il est intéressant de remarquer sur le graphe 11 du Ni l'existence d'une évolution strictement non-linéaire du K_D en fonction de la salinité, quand bien même cet élément se comporte de manière conservative dans les phases dissoute et particulaire.

Manganèse, Fer et Cobalt

Un groupe d'éléments exhibant un comportement typiquement non-conservatif dans la phase dissoute, est celui constitué par le Mn, le Fe et le Co. Dans le cas de ces éléments, on observe en effet des concentrations importantes en phase dissoute dans la partie amont de l'estuaire suivi d'une précipitation plus en aval, comme illustrés dans les figures 14, 15 et 16.

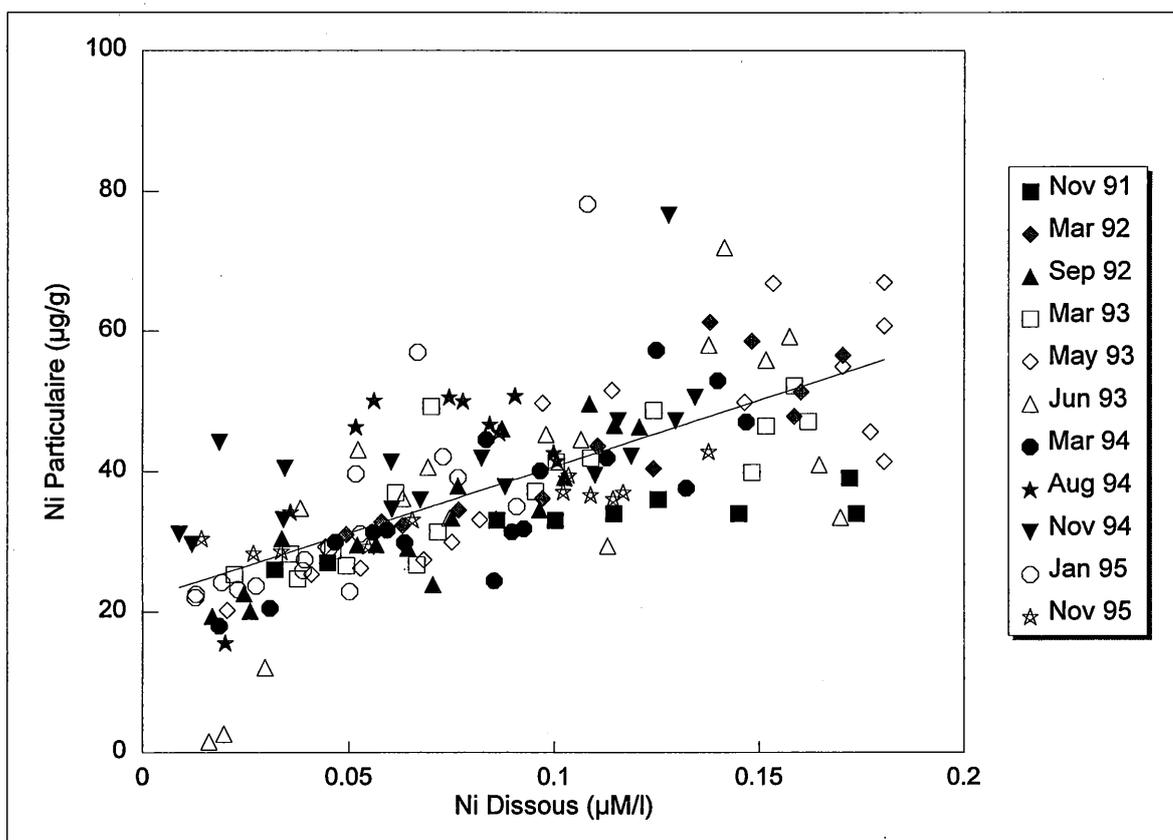


Figure 13 : Concentration du Ni en phase particulaire présentée en fonction de sa concentration en phase dissoute. La régression linéaire montre un coefficient égal à 0,70.

Un phénomène similaire a également été observé dans l'estuaire de l'Ebre (Guieu *et al*, 1992), à l'interface oxygène-anoxique de certains fjords (Jacob and Emerson, 1982; Öztürk, 1995) ainsi que dans la Mer Noire (Spencer and Brewer, 1971).

Les conditions anaérobiques qui prévalent dans la partie supérieure de l'estuaire favorisent la dissolution des oxy-hydroxydes de ces éléments. La restauration de conditions aérobiques dans la partie basse de l'estuaire a pour conséquence leur précipitation et leur transfert dans la phase particulaire (Wollast *et al*, 1979; Duinker *et al*, 1979; Morris *et al*, 1982). Cette précipitation est de plus confirmée dans le cas du Mn et du Co du fait de l'observation simultanée d'une augmentation de la concentration dans la phase particulaire (Figure 14 et 16). A l'inverse, cette observation n'a que peu de chance de pouvoir être réalisée dans le cas du Fe, du fait de la proportion relativement faible que constitue cet apport de Fe lié à la précipitation, au regard de la concentration initialement présente dans la phase particulaire. Celle-ci s'établit en effet entre 5,3 et 2,5 % selon la période et le lieu de prélèvement de l'échantillon. Notez ici encore que sur la figure ces concentrations ont été normalisées par la concentration en Al particulaire afin de s'affranchir de tout effet granulométrique. La co-précipitation du Co et des oxydes de Mn avait déjà été évoquée dans l'estuaire de l'Escaut pour expliquer l'importance de l'activité en ^{60}Co dans les sédiments de la zone amont (Martin *et al*, 1994). De plus, on observe une augmentation importante du coefficient de distribution du Mn (plus de trois ordres de grandeur) qui traduit bien le transfert de phase.

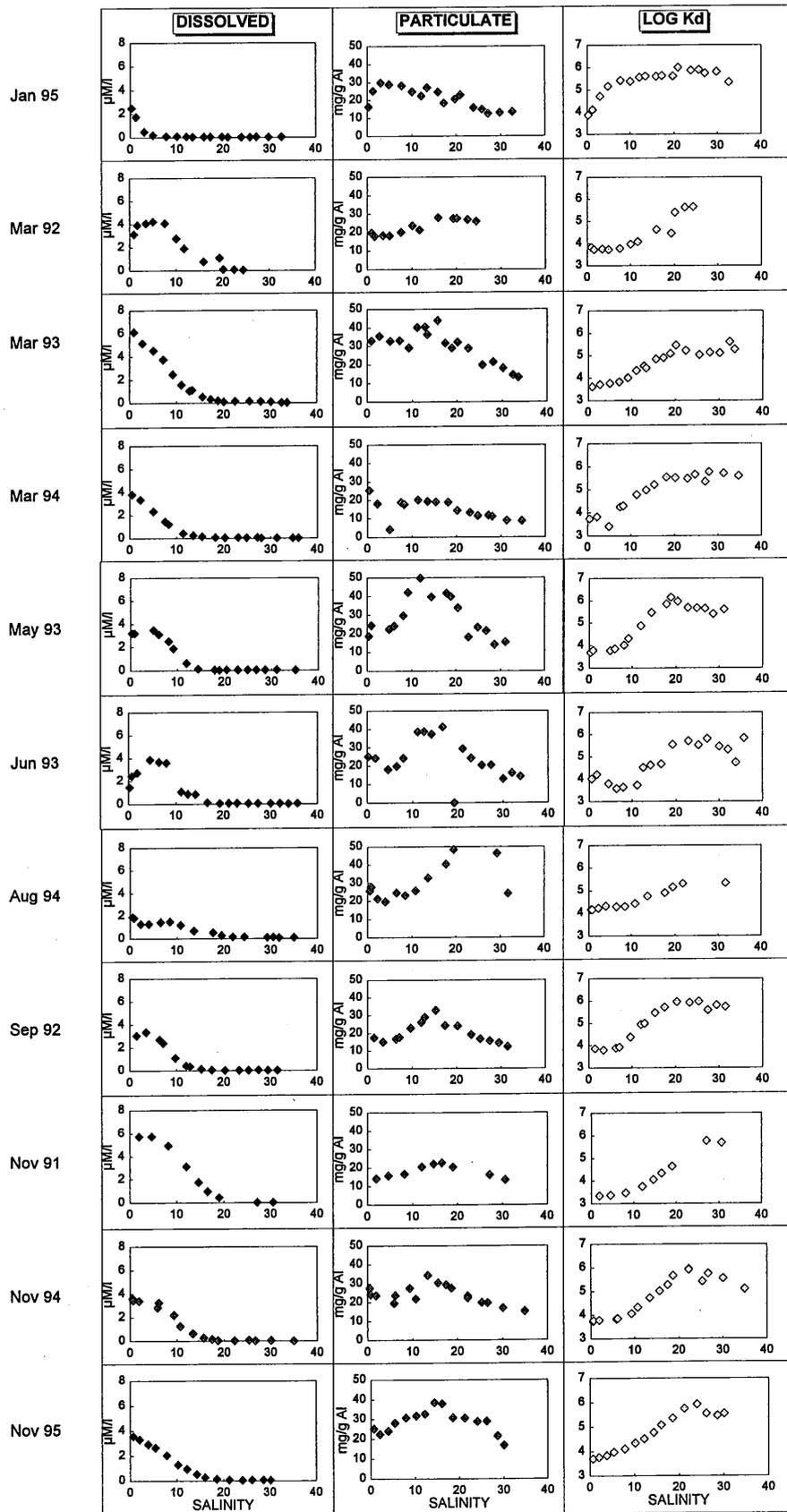


Figure 14 : Distribution du Mn dissous (en µM/l), particulaire (en mg/g d'Al) et du log K_D en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

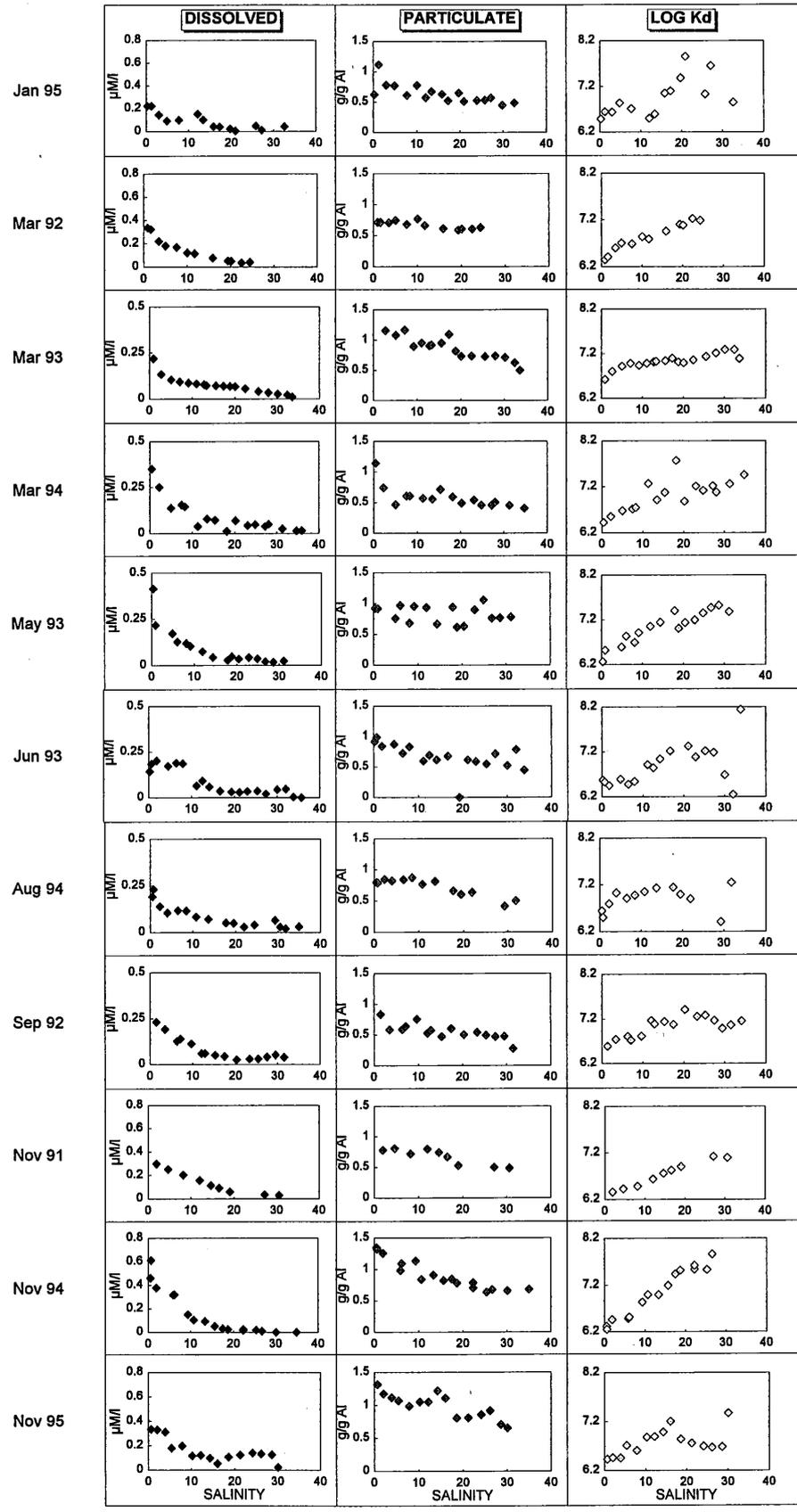


Figure 15 : Distribution du Fe dissous (en $\mu\text{M/l}$), particulaire (g/g d'Al) et du $\log K_D$ en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

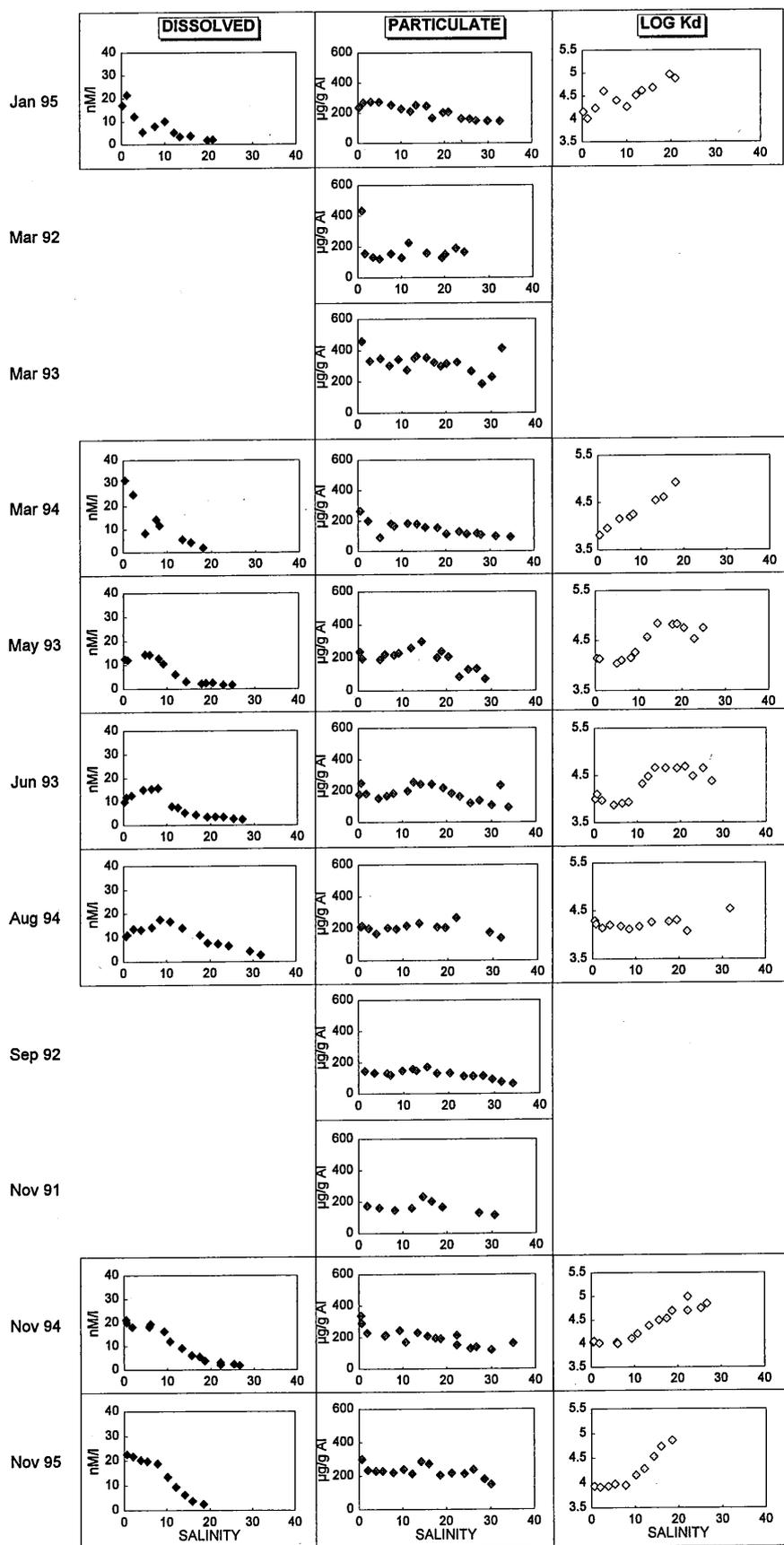


Figure 16 : Distribution du Co dissous (en nM/l), particulaire ($\mu\text{g/g d'Al}$) et du $\log K_d$ en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

Cadmium, Cuivre, Zinc et Plomb

Les distributions longitudinales des Cd, Cu et Zn dissous illustrent un comportement non-conservatif tout à fait différent. Lors de chaque campagne, nous observons une mobilisation importante de ces éléments et leurs transferts de la phase particulaire vers la phase dissoute avec l'augmentation de la salinité (voir Figures 17, 18 et 19); leur profil en phase dissoute présentant dès lors un maximum vers la moitié de l'estuaire. Ce comportement avait déjà été mis en évidence dans l'estuaire de l'Escaut pour le Cd (Zwolsman and van Eck, 1993), le Cu (Monteny *et al*, 1993; Zwolsman and van Eck, 1993), ainsi que le Zn (Monteny *et al*, 1993; Zwolsman and van Eck, 1993).

Dans le cas du Cd, ce phénomène avait également été observé dans d'autres estuaires tels la Gironde, le Huanghe, le Changjiang (Elbaz-Poulichet *et al*, 1987), la Senne (Chiffolleau *et al*, 1994) ou encore le Rhône (Elbaz-Poulichet *et al*, 1987; Dai *et al*, 1995), et examiné au cours d'expériences de mélanges (Boyle *et al*, 1982; Comans and Van Dijk, 1988). Il avait été attribué à la formation de complexes chlorés se produisant lors du mélange eau continentale-eau de mer, et à la désorption de métaux échangeables due à l'augmentation de la concentration en cations majeurs (Boyle *et al*, 1982; Windom and Smith, 1985).

Les mêmes mécanismes ont été évoqués pour expliquer un comportement similaire du Zn. Le Cu montre la même tendance dans l'estuaire de l'Escaut bien que les résultats obtenus par Boyle *et al* (1982) avec de l'eau de l'Amazonie ne montrent aucune mobilisation de cet élément au cours des expériences de mélange eau continentale-eau de mer.

D'autre part, la régénération et le recyclage de la matière organique ont également été évoqués (Church, 1986; Windom *et al*, 1988) pour expliquer la mobilisation de ces éléments.

En ce qui concerne la phase particulaire, on observe généralement une diminution non-linéaire de la concentration en phase particulaire, laquelle traduit une consommation et confirme la mobilisation en phase dissoute.

Dans le cas du Pb, un comportement similaire a été rapporté dans l'estuaire de l'Escaut (Baeyens, 1996). Malheureusement, l'absence de résultats en ce qui concerne le Pb dissous au cours de nos campagnes ne nous autorise pas à confirmer cette mobilisation en phase dissoute (Figure 20). Nous pouvons seulement observer la dilution des concentrations particulières en cet élément par des particules moins contaminées.

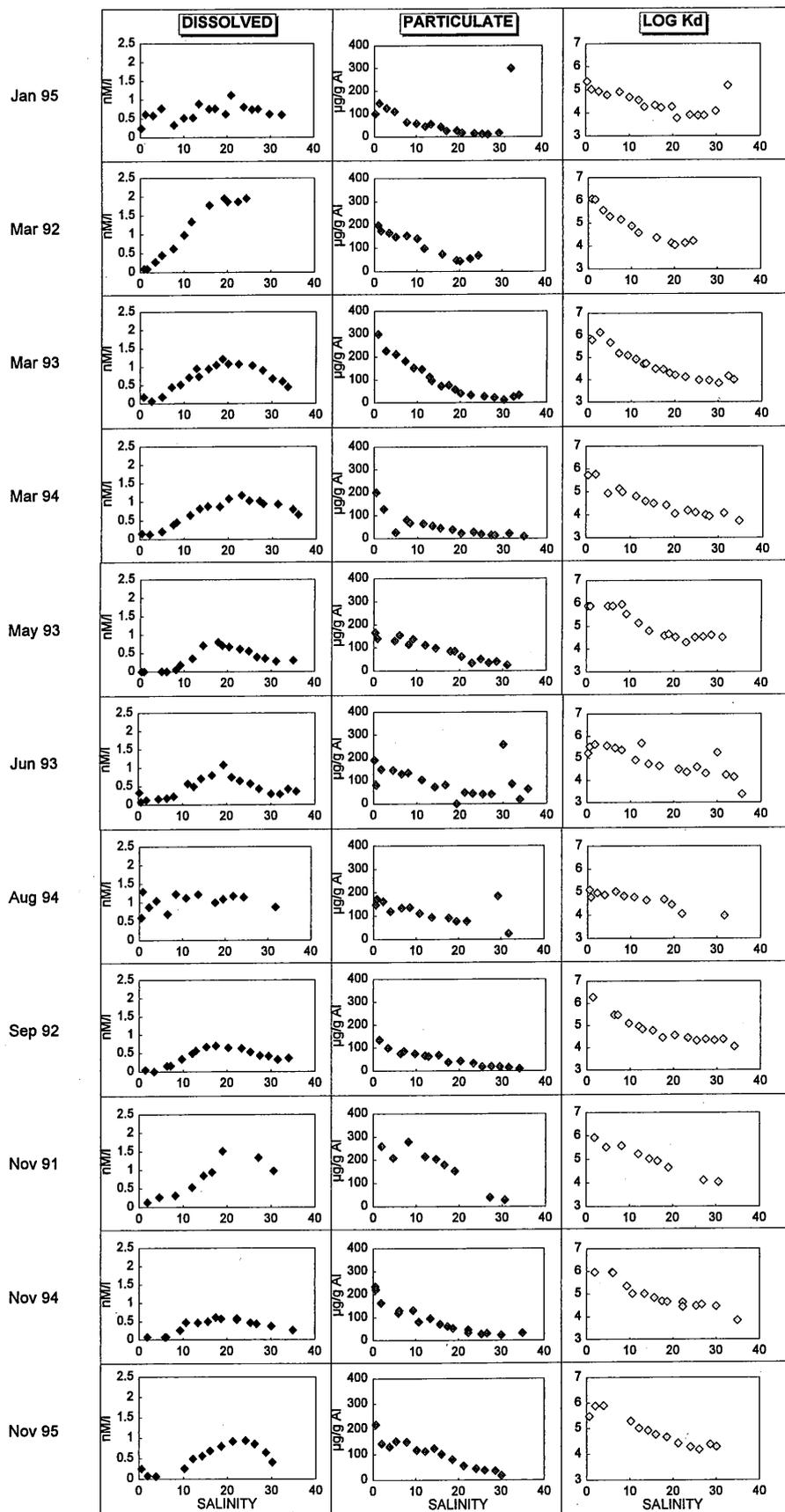


Figure 17 : Distribution du Cd dissous (en nM/l), particulaire (en µg/g d'Al) et du log K_D en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

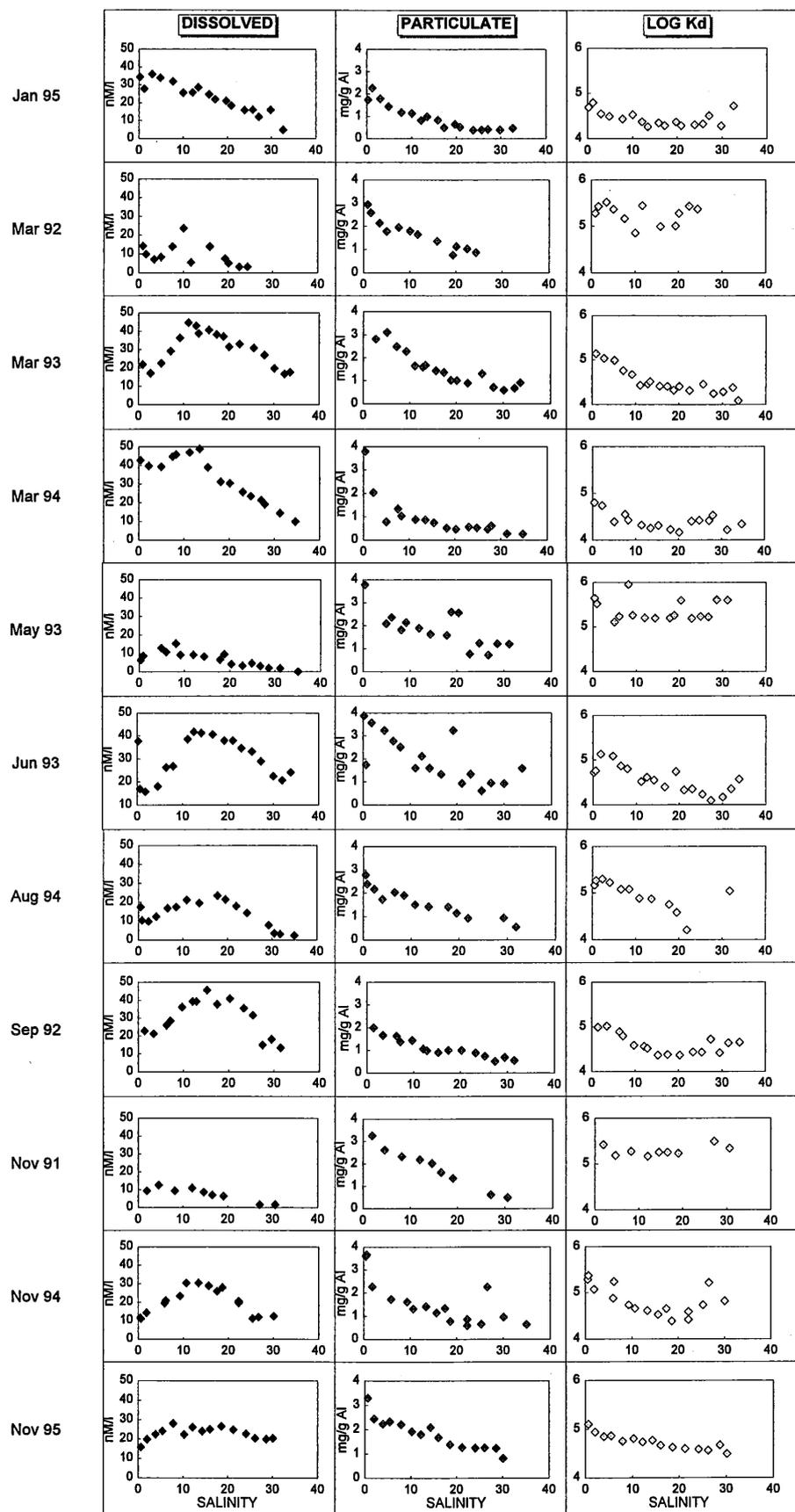


Figure 18 : Distribution du Cu dissous(en nM/l), particulaire (en mg/g d'Al) et du log K_D en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

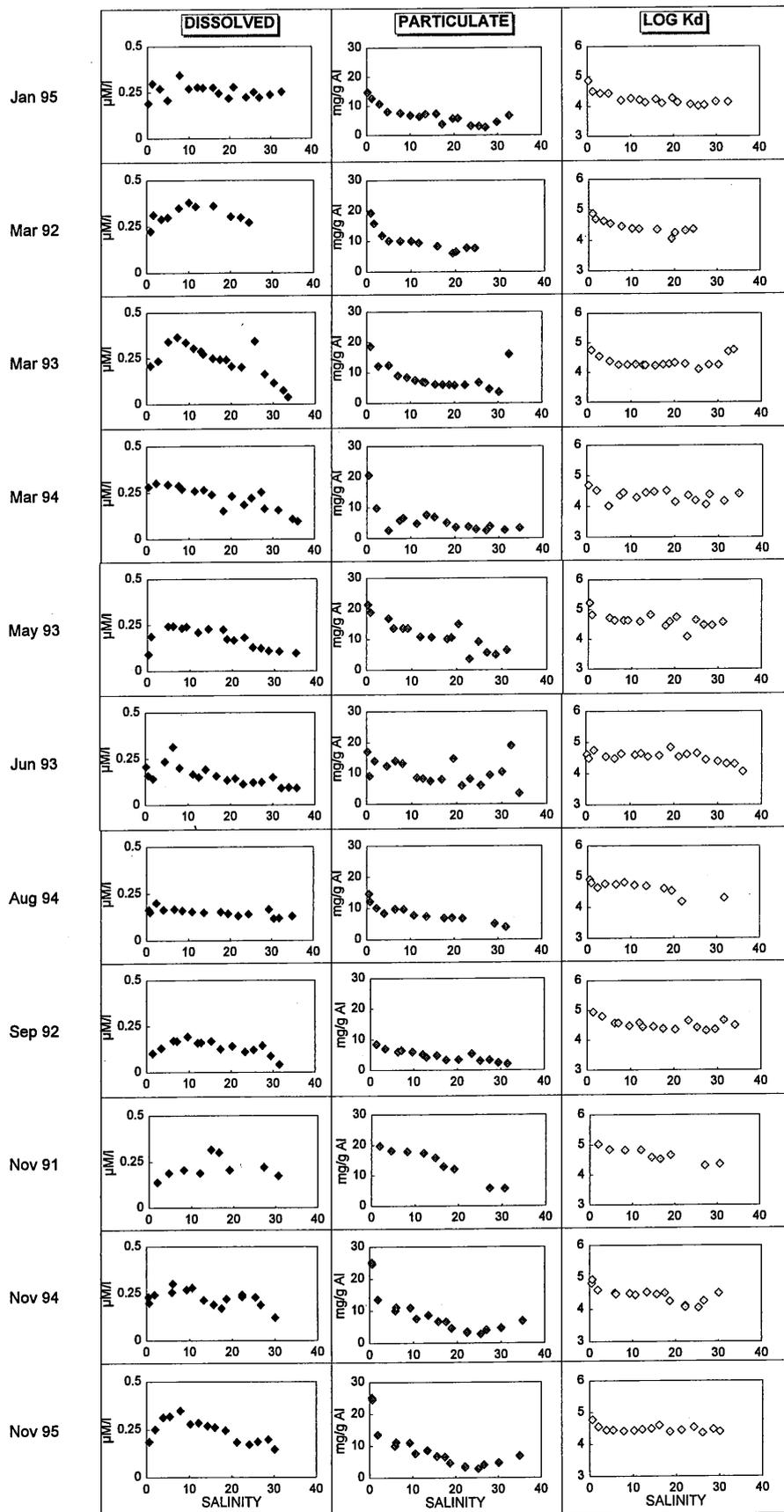


Figure 19 : Distribution du Zn dissous (en µM/l), particulaire (en mg/g d'Al) et du log K_D en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

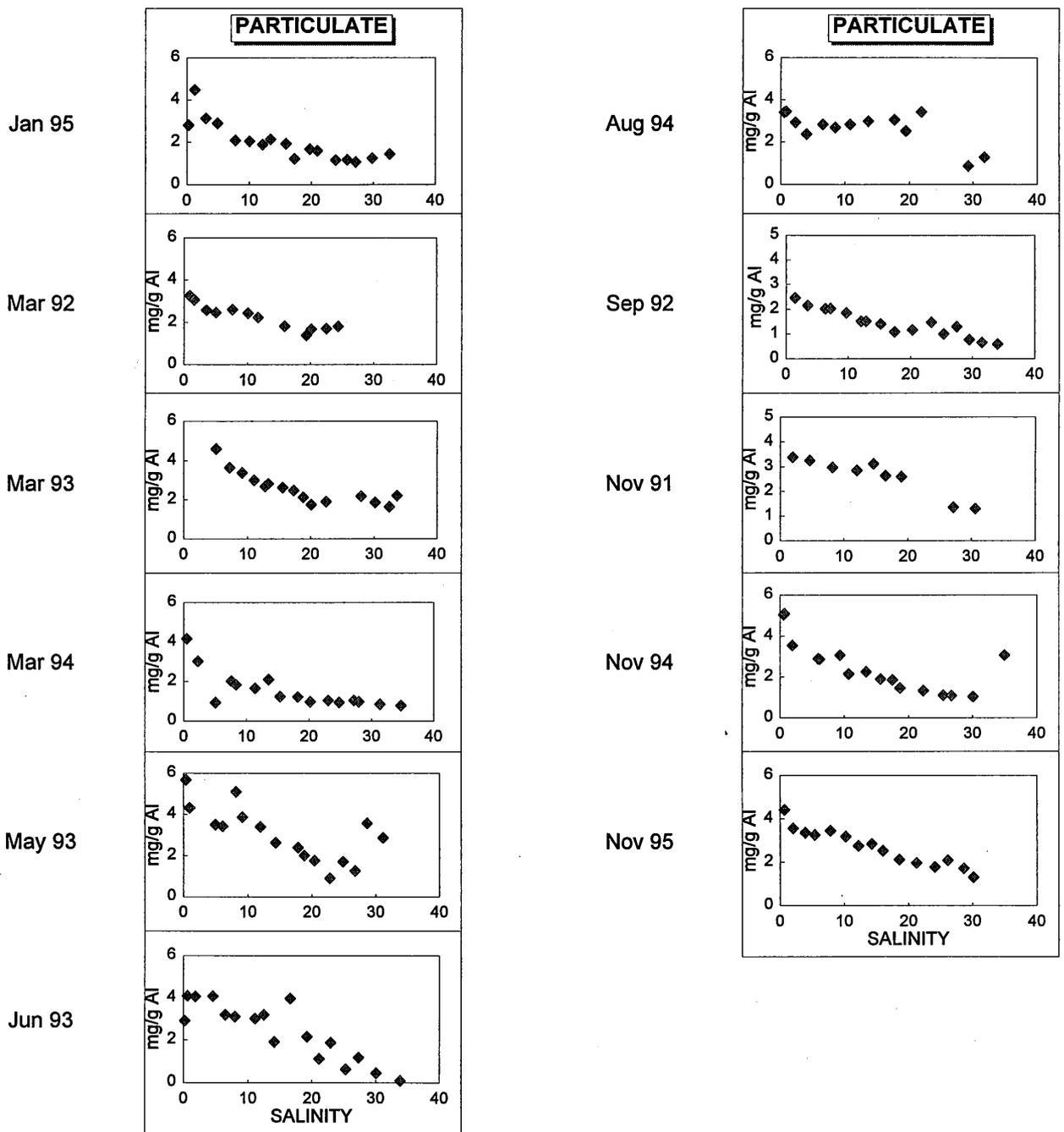


Figure 20 : Distribution du Pb particulaire (en mg/g d'Al) en fonction du gradient de salinité dans l'estuaire de l'Escaut.

III.3.6. Variations saisonnières des concentrations métalliques

L'étude de l'ensemble de nos résultats montre que des variations saisonnières des concentrations peuvent être observées pour l'ensemble des éléments. Divers paramètres peuvent être la cause de cette évolution.

Influence du débit amont

Nickel et chrome

En ce qui concerne le Ni et le Cr dissous, les figures 11 et 12 montrent qu'il n'y a que des fluctuations limitées des concentrations amont avec le débit de la rivière.

Toutefois, suivant Davis et Zobrist (1978; Dans: Stumm and Morgan, 1996), pour un rivière avec un débit Q, la valeur du flux chimique L est souvent composée d'un flux de valeur A indépendant de Q (provenant par exemple de la décharge d'un flux relativement constant d'eaux résiduaires) et d'un terme bQ, fonction de Q (issu par exemple de la resuspension de sédiments).

En conséquence,

$$L = CQ = A + bQ \rightarrow C = A/Q + b \quad (1)$$

Suivant cette équation, les concentrations amont en Ni et Cr dissous ont été représentées en fonction de l'inverse du débit de la rivière (Figure 21).

La valeur positive de l'ordonnée à l'origine obtenue ici à la fois pour le Ni et le Cr montre clairement la présence d'une source additionnelle qui dépend du débit de la rivière. La resuspension de la boue fluide (Figure 6) et consécutivement, la libération des Ni et Cr dissous présents dans les eaux interstitielles pourrait expliquer ce phénomène. Au cours des croisières de mars et septembre 1992, les analyses des concentrations en divers métaux traces dans les eaux interstitielles ont été réalisées par Baeyens *et al* (1993). Les résultats obtenus par ces auteurs aux environs du confluent de l'Escaut et du Ruppel montrent un important enrichissement en Cr (de 2 fois en mars à 15 fois en septembre) si l'on compare avec la concentration obtenue dans la colonne d'eau au cours de notre étude, réalisée à la même période et dans la même zone.

Enfin, nous pouvons également remarquer la position des points correspondant aux campagnes de mars 1994 et janvier 1995. Il est probable que dans ces cas, la libération des métaux dissous est masquée par la dilution consécutive aux débits extrêmes rencontrés à ces périodes.

Fer, Manganèse et Cobalt

Au contraire de ce qui se passe pour le Fe, la concentration amont du Mn dissous porté en fonction de l'inverse du débit instantané de la rivière, montre le même comportement que pour le Ni et le Cr (Figure 21). Ceci suggère également un apport additionnel de cet élément du fait de la resuspension des sédiments et de la libération consécutive des eaux interstitielles enrichies en métaux dissous. Ce phénomène avait déjà été mis en évidence dans un autre estuaire (Morris *et al*, 1982).

Le nombre limité de données en ce qui concerne le Co dissous ne nous autorise pas à conclure de manière formelle, même si une influence du débit semble également probable

pour cet élément.

Cadmium, Cuivre et Zinc

Sauf en ce qui concerne le Cd, nous n'avons pas observé de relation simple entre les concentrations en Cu et Zn à l'entrée de l'estuaire et le débit de la rivière. Des interactions complexes existent entre le flux d'eau continentale, la remobilisation des eaux interstitielles, les dissolutions et précipitations lors des changements de potentiels redox, lesquels affectent tous la distribution de ces métaux. Une observation plus fine du comportement du Cu dissous entre 0 et 5 de salinité montre parfois une diminution brutale de la concentration. Ce comportement a été attribué par Zwolsman and Van Eck (1993) à la spéciation du Cu en phase dissoute laquelle est dominée par des complexes organiques. Ces composés seraient alors extraits lors de la floculation de la matière organique dissoute, à basse salinité. Ce phénomène pourrait ainsi expliquer pourquoi la valeur initiale du Cu dissous n'est pas corrélée avec le débit de la rivière.

Une explication semblable peut également s'appliquer au comportement du Fe, celui-ci étant bien connu pour être lié aux divers complexes organiques (Herzl and Wollast, 1997).

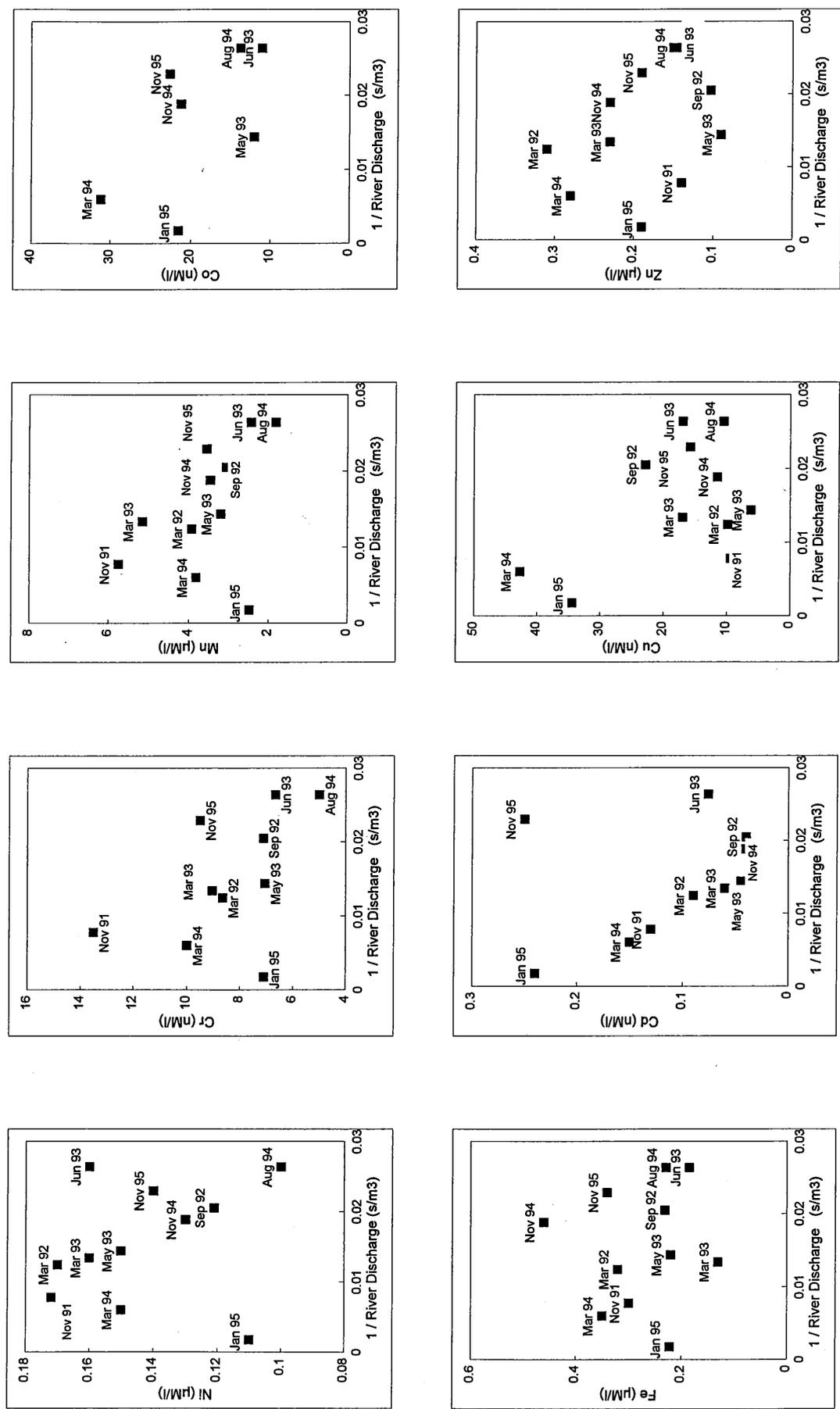


Figure 21 : Concentrations amont en Ni, Cr, Mn, Co, Fe, Cd, Cu et Zn dissous en fonction de l'inverse du débit instantané de la rivière. Notons la position des points obtenus lors des crues de mars 1994 et de janvier 1995.

Influence du potentiel d'oxydo-réduction

Nickel et Chrome

Vu le caractère conservatif de ces éléments, il semble relativement clair que les variations de potentiels d'oxydo-réduction rencontrés dans la colonne d'eau de l'estuaire ne sont pas suffisantes pour affecter leur comportement.

Manganèse, Fer et Cobalt

Wollast *et al* (1979) ont montré l'importance du potentiel d'oxydo-réduction, du pH et de la force ionique dans l'équilibre thermodynamique du système Mn, H₂O, CO₂ et O₂. Ces auteurs ont montré que les concentrations en Mn dissous présentent toujours un maximum dans la partie amont de l'estuaire (Figure 14) lequel correspond au minimum de pH prévu par Mook and Koene (1975) (Figure 8).

Cadmium, Cuivre et Zinc

Outre les phénomènes déjà cités de formation des complexes chlorés et de reminéralisation de la matière organique, nos résultats montrent que dans le cas de l'Escaut, un phénomène additionnel pourrait contribuer à la mobilisation en phase dissoute de ces éléments. Si l'on fait abstraction des points correspondant aux campagnes de mars 1994 et janvier 1995, la figure 22 illustre l'évolution, à trois points de salinité différent, des K_D en fonction de la concentration en oxygène dissous pour l'ensemble des campagnes. Elle indique qu'à force ionique constante, le K_D augmente avec une diminution de la concentration en oxygène, suggérant le déplacement de ces éléments de la phase dissoute vers la phase particulaire dans des conditions anoxiques. Ceci pourrait être dû à la présence de sulfure d'hydrogène généré dans les sédiments et dans la partie anoxique de la colonne d'eau, suivie par une précipitation des Cd, Cu et Zn sous forme de sulfures. Ce phénomène avait déjà été suggéré lors de travaux précédents (Duinker *et al*, 1982) et partiellement confirmé par l'étude de Van Alsenoy (1993) et de Zwolsman and Van Eck (1993). Certains résultats préliminaires indiquent que la concentration en sulfure dans la région des basses salinités est de l'ordre de 1 à 2 µM (octobre 1995) et a pu atteindre des concentrations de 30 µg/l en mai 1987 (Zwolsman and van Eck, 1993). Ces concentrations semblent suffisantes pour autoriser la précipitation de ces métaux mais trop basse pour permettre la formation de polysulfures (Davies-Colley *et al*, 1985), lesquels sont en fait responsables du contenu important en métaux dans les eaux interstitielles des sédiments (Boulegue, 1977). Cette hypothèse est confirmée par l'observation de sulfure de Zn dans la matière particulaire prélevée dans la colonne d'eau de la zone anoxique (Zwolsman and Van Eck, 1993).

L'augmentation de ces métaux dans la phase dissoute simultanément avec l'augmentation de salinité pourrait donc être le résultat de la dissolution de ces sels métalliques au regard de l'augmentation du potentiel redox. Ce phénomène avait déjà été observé à l'interface oxic-anoxique de la colonne d'eau d'un fjord canadien, le *Saanich Inlet* (Jacob and Emerson, 1982).

Le comportement particulier des points issus des campagnes de mars 1994 et janvier 1995 peut sans doute s'expliquer par la réduction du temps de résidence des particules dans l'estuaire et, en conséquence, par une non-atteinte de l'équilibre. Des expériences de désorption réalisées par Van Alsenoy (1993) ont montré qu'un délai de quelques jours à une semaine, variable selon les éléments, était suffisant mais nécessaire pour atteindre l'équilibre.

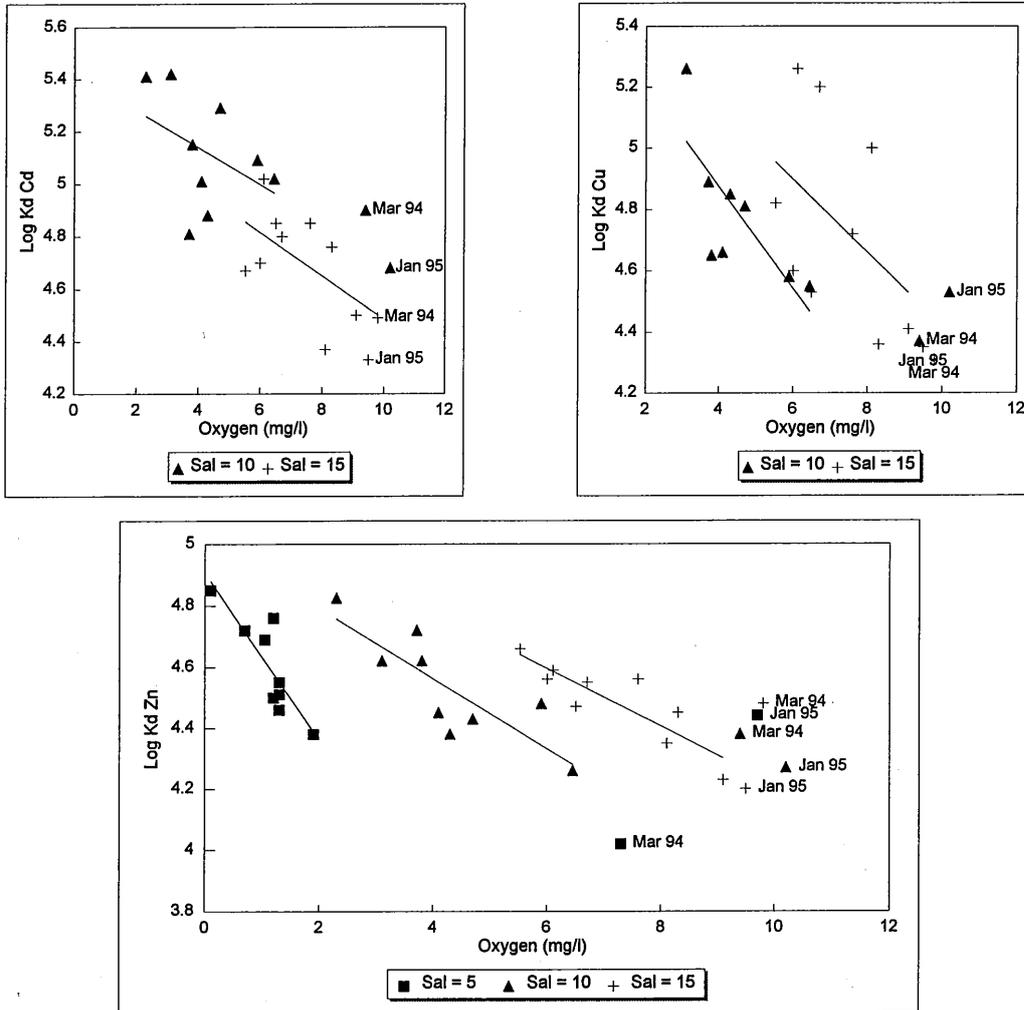


Figure 22 : Evolution du Log K_D du Cd, Cu et Zn, à salinité constante en fonction de la concentration en oxygène.

Influence de l'activité biologique

Nickel et Chrome

Il semble relativement clair ici encore que, vu le caractère conservatif de ces éléments, l'impact éventuel de l'activité biologique reste limité. Aucun transfert massif de la phase dissoute vers la phase particulaire (ou inversement) n'a en effet pu être observé. Seule une assimilation de ces éléments comme essentiel au métabolisme peut être envisagée mais en tout état de cause, celle-ci reste limitée.

Manganèse, Fer et Cobalt

Au contraire, dans le cas du Mn, les processus de transfert de phase semblent catalysés par un mécanisme bactérien (Wollast *et al*, 1979; Emerson *et al*, 1982). De fait, des études récentes faisant appel à l'utilisation de radiotraceurs (Herzl *et al*, 1997) ont montré que 50 à 80 % du Mn transféré d'une phase à l'autre étaient dépendant de l'activité biologique.

Un comportement identique et une importance égale de l'activité biologique a été observé pour le Co par les mêmes auteurs.

En ce qui concerne le Fe, ils ont estimés que moins de 50% dans la partie amont et quelques % seulement dans la partie aval, subissent un changement de phase du fait de l'activité bactérienne. Ces pourcentages ne semblent pas varier de façon saisonnière. De plus, le pourcentage de Fe biologiquement adsorbé après 24 heures est négligeable (<1 %) si l'on compare aux concentrations de Fe particulaire lithogénique (Herzl *et al*, 1997). Ces résultats sont en parfait accord avec nos propres estimations de l'importance relative de la masse de Fe transférée, de la phase dissoute vers la phase particulaire, par rapport à la masse de Fe initialement présente dans cette phase particulaire.

Cadmium, Cuivre et Zinc

Ces éléments sont généralement catalogués dans la catégories des "type-nutriment", toutefois on admet généralement que l'assimilation biologique n'est pas un processus essentiel affectant le comportement de ceux-ci dans les estuaires (Windom *et al*, 1991b).

Conclusion

Les éléments traces dans les estuaires peuvent réagir, dans une certaine mesure, de manière abiotique en fonction de la chimie du milieu, et dans une autre, directement ou indirectement comme des nutriments. Toutefois, à cause du grand nombre de processus compétitifs, il est souvent difficile d'identifier l'importance relative de chacun d'entre eux dans le contrôle du comportement estuarien des métaux traces.

III.3.6 Flux métalliques dissous et particulaires

Choix de la méthode de calcul

Un des buts essentiels de ce type d'étude est d'évaluer les flux de contaminants qui atteignent le milieu marin. Or, dans ce type d'estuaire macro-tidal, il n'est généralement pas possible de multiplier simplement les concentrations amont des métaux dissous et particulaires par le débit d'eau continentale pour évaluer les flux sortant de l'estuaire. En effet, le cas de l'Escaut démontre que divers processus peuvent affecter la spéciation et la distribution des éléments traces entre phase dissoute et particulaire dans la zone estuarienne.

Dès lors, une extrapolation linéaire à salinité zéro des concentrations de ces éléments depuis la zone côtière proche ("Apparent Zero Salinity End member" - AZE) donne probablement une meilleure estimation de la fraction du métal dissous qui atteint réellement le système marin sous forme de composant aqueux (Salomons *et al*, 1981; GESAMP, 1987; Dorten *et al*, 1991). Cependant, cette technique présente plusieurs limites. On peut tout d'abord remarquer sur les profils des concentrations en métaux dissous obtenus dans l'Escaut qu'il y a une incertitude considérable lorsqu'on essaye de faire une extrapolation linéaire depuis les hautes salinités.

De plus, pour obtenir ces flux, la concentration extrapolée est multipliée par le débit amont instantané de la rivière. Considérant le temps de résidence de l'eau continentale dans les estuaires macro-tidaux, ce débit instantané n'est pas représentatif de celui existant au moment de la sortie des métaux considérés du système estuarien. En effet, dans les estuaires macro-tidaux, trois facteurs contribuent à maintenir un état non-stationnaire: les variations de débits amont, les changements d'amplitude des marées et les différences de la force des vents sur la surface de l'eau (Wollast and Duinker, 1982). Toutefois, il est bon de préciser que les flux d'entrée et de sortie d'espèces non-réactives sont approximativement égaux s'ils sont intégrés sur des périodes plus longues, de l'ordre d'une année (Regnier *et al*, 1997b).

Enfin, cette méthode repose sur l'hypothèse que le système estuarien piège l'essentiel des particules et que, en conséquence, le flux dissous est une bonne estimation du flux net total (GESAMP, 1987). Quand on sait l'importance des phénomènes de diagenèse dans la zone côtière (Brooks *et al*, 1968, Duchard *et al*, 1973, Gobeil *et al*, 1987), cette hypothèse n'est valable que pour autant que les particules et leurs contenus en métaux soient réellement piégées dans l'estuaire. Dans le cas contraire, il n'apparaît pas raisonnable de négliger purement et simplement la phase particulaire. La diagenèse relibérerait en effet dans le milieu marin une fraction importante des métaux qui y sont arrivés via la phase particulaire.

Dès lors, nous avons essayé de réaliser des estimations des flux métalliques par cette méthode, tout en essayant de tenir compte de ces divers problèmes et en limitant autant que possible leurs imperfections. Nous avons donc pris en compte l'augmentation du débit due aux apports latéraux, et estimé le flux lié à la matière particulaire.

De plus, ces différentes estimations ont été réalisées sous forme de moyennes annuelles en utilisant les résultats obtenus au cours des onze campagnes différentes, ceci temporisant les effets éventuels des imprécisions sur les extrapolations et sur les variations longitudinale du flux aqueux. Dans cette balance des masses, les transports nets ont été déterminés sur base d'un découpage géographique entre Belgique et Pays-Bas. Les détails des circulations régionales sont en réalité beaucoup plus compliqués et considérés ici comme une boîte noire.

D'un point de vue pratique, l'estuaire a été divisé en deux compartiments. Le premier représente l'Escaut depuis son extrémité amont (sise à Ruppelmonde, soit à environ 100 km de l'embouchure) jusqu'à la sortie du port d'Anvers (soit à la frontière néerlandaise). Cette zone recouvre la partie du fleuve dans laquelle se produisent, a priori, l'essentiel des processus de floculation et de précipitation de M.E.S., mais aussi de précipitation et de désorption des éléments métalliques. Le deuxième compartiment correspond à la partie néerlandaise de l'estuaire et se termine à l'embouchure (soit à Vlissingen).

Flux dissous longitudinaux

Le transport net d'une espèce dissoute en un endroit donné x peut être calculé par la formule suivante (Salomons *et al*, 1981):

$$F = R.c_x - K_x.A_x \frac{dc_x}{dx} \quad (1)$$

où	F : Transport net	T/an
	R : Flux de la rivière au point x	m ³ /an
	c_x : Concentration au point x	T/m ³
	K_x : Coefficient de diffusion	m ² /an
	A_x : Section au point x	m ²
	x : Localisation	m

Le second terme de cette équation, à priori difficile à calculer, peut être remplacé par une dérivée de la concentration c_x en fonction de la salinité s . On peut en effet considérer que sur une assez longue période le transport net de sel est nul.

De là :

$$F = R.s - K_x.A_x \frac{ds}{dx} = 0 \quad (2)$$

En substituant (2) dans (1), on obtient:

$$F = R \left(c_x - s \frac{dc_x}{ds} \right) \quad (3)$$

où dc_x/ds représente la dérivée de la concentration en fonction de la salinité. Cette valeur est en fait donnée par les coefficients angulaires des figures 10 à 20. De même, les concentrations C_x ont été tirées de ces figures.

La salinité adoptée comme représentative de la partie amont est de 0. A l'autre extrémité, la salinité "moyenne" mesurée au cours de nos campagnes à l'embouchure s'établissant à 28,70, nous avons opté pour une valeur égale à 30. Enfin, la salinité "moyenne" de l'eau à la frontière ayant été calculée sur l'ensemble des échantillons prélevés dans cette zone comme étant égale à 10,30, nous avons adopté une valeur de 10.

Enfin, la valeur du débit amont a été donné pour chaque campagne dans la Figure .5. En ce qui concerne les estimations des flux aqueux à la frontière et à l'embouchure, les apports latéraux additionnels ont été estimés en moyenne à 15,5 m³/s à la frontière, et à 43,2 m³/s à l'embouchure (Anonyme, 1966; Baeyens and Monteny, 1988 in Monteny *et al*, 1993; Soutaert, Com. pers, 1996). Dès lors, cette équation nous permet de calculer pour chacune des campagnes les flux d'éléments dissous à l'extrémité amont de l'estuaire, à la frontière et à l'embouchure.

En moyennant sur l'ensemble des campagnes réalisées, nous obtenons les résultats présentés dans les figures 24 et 25; les résultats des transports longitudinaux en phase dissoute sont représentés par des traits interrompus.

Flux particulaires longitudinaux et latéraux

Matière en suspension

Le transport des espèces métalliques en phase particulaire est évidemment lié au transport de la M.E.S. et au bilan de masse de celle-ci. Ce bilan est le résultat de divers apports: via l'amont, d'une part, mais également via les apports latéraux entre Ruppelmonde et la frontière pour ce qui concerne la partie belge de l'estuaire. Il est également le résultat de plusieurs puits: à savoir, la précipitation et le transport longitudinal à travers la frontière. On observe bien évidemment une situation identique dans la zone néerlandaise.

- Apports amont

Les concentrations amont en M.E.S. au cours de chacune des campagnes ont été présentées figure 7; de même, les valeurs moyennes des débits au cours de ces mêmes périodes sont représentées figure 5. Le produit de ces mesures donnent les flux amont de matière particulaire, la valeur moyenne s'établissant à 570.000 T/an pour la période investiguée (Figure 23).

- Sédimentation

En ce qui concerne la partie belge de l'estuaire, compte tenu de l'unité existant entre le chenal de navigation et l'estuaire, nous avons admis que les travaux de dragage compensent pratiquement la sédimentation naturelle des boues. En conséquence, l'estimation du flux vertical dans le compartiment symbolisant la partie belge de l'Escaut repose entièrement sur les données des travaux de dragage de boues qui sont effectués tout au long de l'année dans l'estuaire. Entre 1991 et 1995, 430.000 T de boue ont été draguées annuellement dans la partie belge de l'estuaire (Afdeling Marietime Schelde et Tidal Water division, Com. Pers, 1996). Parmi celles-ci, 30 % sont d'origine marine (Salomons *et al*, 1981; Martin *et al*, 1994), ce qui représente près de 130.000 T. Dans la zone néerlandaise, l'existence de chenaux différents pour le flot et le jusant, ainsi que la présence de slikkes et de schorres (prés salés) ne permettent pas d'identifier les volumes de boue draguées au résultat de la sédimentation. Toutefois, compte tenu des mesures de vitesse de sédimentation réalisées sur certaines de ces marges (Zwolsman *et al*, 1993), Van Maldegem *et al* (1993) estiment le dépôt à 340.000 T de boues dans la partie néerlandaise de l'estuaire. Parmi celles-ci, 75 % sont d'origine marine (Salomons *et al*, 1981).

- Apports latéraux

Aucune information concernant les apports latéraux de matière en suspension ne sont à notre connaissance actuellement disponible dans la littérature scientifique ouverte. Toutefois, certaines études réalisées au Pays-Bas (SAWES) nous ont donné accès à un certain nombre d'estimations (Schouwenaar, Com. Pers, 1996).

L'ensemble de ces flux particulaires sont résumés dans la figure 23. Les autres estimations ne sont que le résultat des bilans de masse entre les entrées et les sorties.

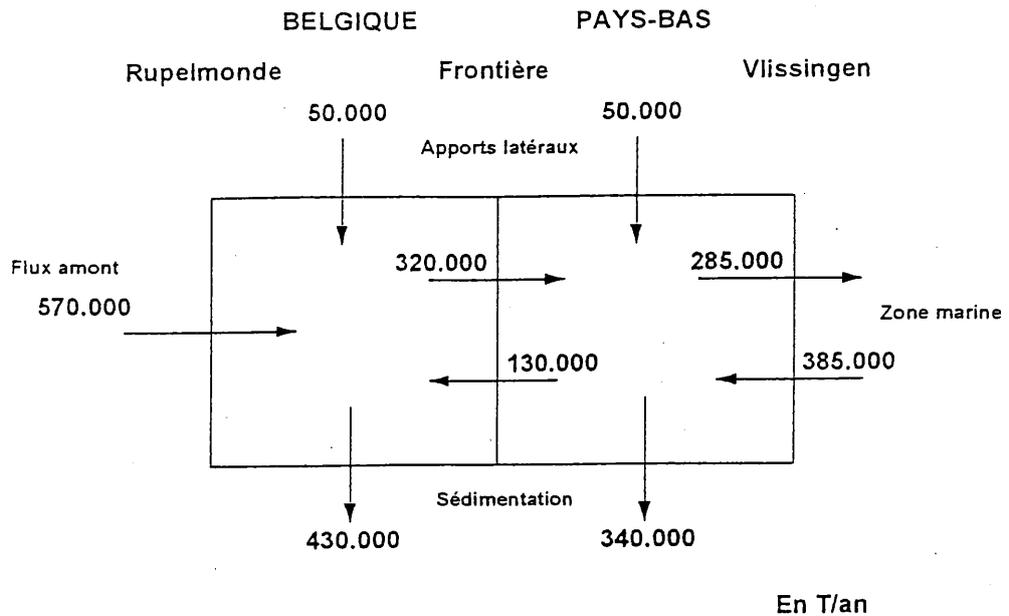


Figure 23 : Bilan de masse de la M.E.S. dans l'estuaire de l'Escaut. Les valeurs de flux sont exprimées en tonnes de M.E.S. par an.

Métaux

- Apports amont et transferts longitudinaux

Le transport net d'une espèce métallique liée à la matière particulaire est donnée, au point x, par l'équation suivante (Salomons *et al*, 1981):

$$F = R_1 \left(C_x - s \frac{dC_x}{ds} \right) - R_2 \left(C_x - (s-35) \frac{dC_x}{ds} \right) \quad (4)$$

- où
- F : Transport net (T/an)
 - R_1 : Flux de M.E.S. d'origine continentale (T/an)
 - R_2 : Flux de M.E.S. d'origine marine (T/an)
 - C_x : Concentration dans la matière en suspension au point x (T/T)
 - s : Salinité (psu)
 - 35 : Salinité en zone marine
 - dC_x/ds : Dérivée des concentrations particulières en fonction de la salinité (= coefficient angulaire des figures 10 à 20)

L'ensemble des flux amont et longitudinaux ont été calculés par cette relation, compte tenu des flux de M.E.S. déterminés précédemment, des concentrations et des coefficients angulaires issus des graphes 10 à 20. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne annuelle dans les figures 24 et 25 (Traits continus).

- Apports latéraux

Dans le cas des métaux, la situation est identique aux M.E.S., à savoir qu'aucune information n'est disponible dans la littérature. Toutefois, là encore, certaines études réalisées au Pays-Bas (SAWES) nous ont donné accès à une estimation pour certains métaux (Schouwenaar, Com. Pers, 1996). Compte tenu de l'importance de ces valeurs au regard des flux amont, il nous est apparu indispensable de les prendre en compte. Ces estimations sont également représentées dans les figures 24 et 25.

Sédimentation des métaux

Les flux métalliques qui sédiment dans les deux compartiments de l'estuaire ont été calculés par une simple addition, sur base des différents apports (amonts et latéraux) et du puits que constitue la sortie aval du compartiment. Tant les flux estimés en phase dissoute que ceux calculés pour la phase particulaire ont été pris en compte pour quantifier la sédimentation de chaque métal. En l'absence des données de flux latéraux (Al, Ni, Fe, Mn, Co et Pb) ou de flux dissous (Pb et Co), les quantités sédimentées ont néanmoins été calculées mais sont renseignées entre parenthèses (Figures 24 et 25).

Concentrations métalliques dans les sédiments

Afin de vérifier le réalisme de nos estimations, nous avons comparés la concordance existant entre, d'une part, les concentrations "théoriques" qui se dégageraient si tous les métaux qui sédimentent (Figures 24 et 25) le faisaient conjointement, et de manière uniforme, avec le volume de boue (Figure 23) et d'autre part, avec les gammes de concentrations mesurées réellement dans les sédiments vaseux ou boueux durant cette période (Bouezmarni, Com. Pers, 1996).

On observe que dans la plupart des cas, les ordres de grandeurs sont identiques (Tableau 2). Seuls, le Mn et le Cu montrent une différence plus importante dans la zone néerlandaise. En ce qui concerne le Mn, l'absence de données concernant les flux latéraux explique probablement cette divergence. La même explication peut probablement s'appliquer aux valeurs un peu basses calculées dans cette zone pour l'Al, le Ni et le Fe.

Les autres divergences ont sans doute pour origine la différence de localisation entre les prélèvements de sédiments, effectués principalement dans le chenal de navigation (Bouezmarni, Com. Pers, 1996), et les sites de précipitations localisés principalement sur les slikkes, les schorres (prés salés) et les chenaux peu profonds (Van Maldegem *et al*, 1993).

De plus, dans tous les cas, la concentration "théorique" calculée ne tient pas compte d'un éventuel enrichissement par des vases issues du lit de la rivière (et plus ou moins affectées par des phénomènes de diagenèse; Wollast, 1978) ou d'une éventuelle dilution par des sables apportés par la mer, même si nous avons spécifiquement comparés avec des concentrations mesurées dans des boues ou des échantillons vaseux (Bouezmarni, Com. Pers, 1996).

Elément	Belgique				Pays-Bas				Unité
	Masse de métal sédimenté (Tonnes)	Concentration "théorique" calculée	Gamme de Concentrations observées	Unité	Masse de Métal sédimenté (Tonnes)	Concentration "théorique" calculée	Gamme de concentrations observées	Unité	
Al	18000	(4,2)	1,5 - 4,8	%	4980	(1,5)	2,6 - 4,1	%	
Ni	(4)	(9,3)	5,4 - 36,4	mg/kg	(3)	(8,8)	15,8 - 23,6	mg/kg	
Cr	138	320	22 - 206	mg/kg	30	72	54 - 95	mg/kg	
Mn	(510)	(1186)	406 - 1120	mg/kg	(24)	(71)	392 - 763	mg/kg	
Co	(6)	(14)	2,2 - 12,7	mg/kg	-	-	4,6 - 8,7	mg/kg	
Fe	12800	3,0	2,1 - 8,1	%	4290	1,3	1,7 - 2,7	%	
Cd	6,1	14	1,0 - 16,1	mg/kg	1,4	2,1	1,8 - 2,5	mg/kg	
Cu	64	148	14 - 111	mg/kg	33,5	77	19 - 29	mg/kg	
Zn	344	800	72 - 744	mg/kg	165	400	115 - 307	mg/kg	
Pb	(40)	(93)	17 - 152	mg/kg	(26)	(77)	21 - 51	mg/kg	

Tableau 2: Comparaison entre les concentrations estimées des sédiments calculées sur base du flux précipité de M.E.S. et de métaux (ce travail), avec des gammes de concentrations effectivement mesurées dans les sédiments de fond de l'estuaire de l'Escaut (Bouezmarni, Com. Pers, 1996).

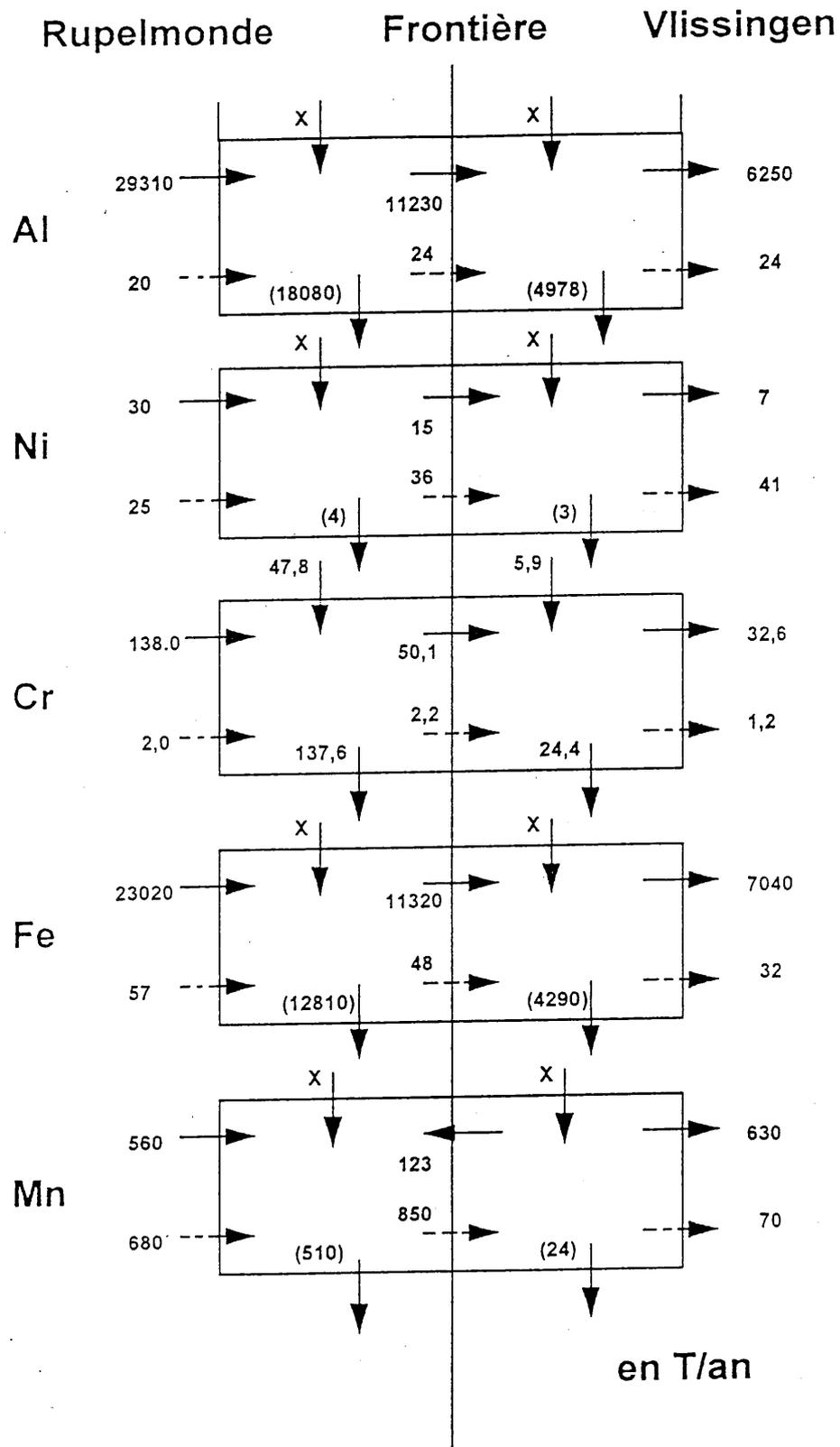


Figure 24 : Flux métalliques aux différents interfaces (en T/a). Un trait interrompu représente le flux de l'élément sous forme dissoute, un trait continu le flux particulaire.

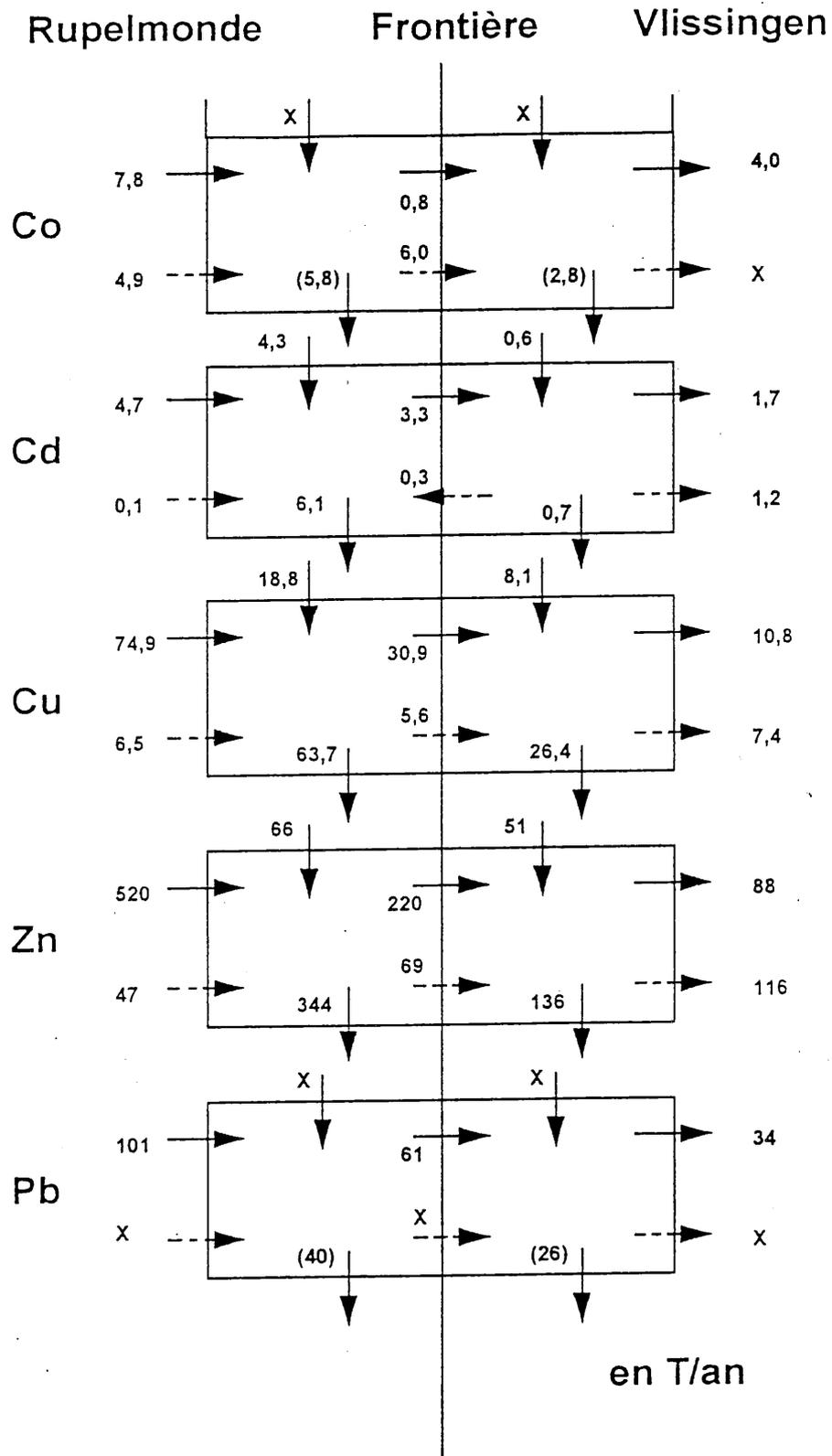


Figure 25 : Flux métalliques aux différents interfaces (en T/a). Un trait interrompu représente le flux de l'élément sous forme dissoute, un trait continu le flux particulaire.

Conclusion

Phase dissoute

En ce qui concerne l'Al, le Ni et le Cr dissous (Figure 24), il est intéressant de remarquer la légère augmentation du flux métallique depuis l'extrémité amont jusqu'à la sortie de l'estuaire. Celle-ci sont probablement liées aux apports latéraux. Elles sont d'autant plus intéressante à remarquer qu'ils n'étaient que peu visibles sur les profils longitudinaux du Cr et pas du tout sur ceux du Ni (Figures 11 et 12).

A l'inverse, en ce qui concerne le Fe et le Mn, le transfert de ces éléments de la phase dissoute vers la phase particulaire (Figures 14 et 15) s'observe parfaitement dans la diminution progressive du flux dissous lorsque l'on déplace de l'amont vers l'aval (Figure 24), plus tardivement dans le cas du Mn que du Fe cependant.

Dans le cas du Cd, du Cu et du Zn (Figure 25), la désorption de la phase particulaire vers la phase dissoute se traduit parfaitement dans la variation du flux longitudinal du Cd et du Zn, et dans une moindre mesure en ce qui concerne le Cu. Dans le cas du Cd, cette désorption est tellement brutale et importante dans la zone frontalière que la diffusion suffit à compenser le flux advectif.

Matière en suspension

L'importance de la précipitation de la matière particulaire dans l'estuaire de l'Escaut est parfaitement visible dans notre bilan (Figure 23). On observe en effet que sur un flux annuel de 670.000 T (apports latéraux compris), seules 285.000 T rejoignent le milieu marin (soit 43%).

D'autre part, si l'on compare ces résultats avec les données publiées précédemment, on observe une diminution importante du flux amont. Celui-ci avait en effet été estimé à 970.000T par Wollast en 1976, et à 800.000T par Salomons *et al* en 1981. Cette diminution semble liée à l'évolution des techniques agricoles (Wollast, Com. Pers, 1996) et à la mise en oeuvre progressive de stations d'épuration des eaux usées dans le bassin de l'Escaut.

Métaux particuliers

L'évolution longitudinale du flux particulaire de l'ensemble des métaux reflète parfaitement la sédimentation inhérente à l'estuaire de l'Escaut. Pour l'ensemble des métaux, on observe en effet une diminution importante des flux tout au long de l'estuaire.

Bilan général

Si l'on ne considère que les éléments pour lesquels nous possédons l'ensemble des apports et que l'on compare les flux métalliques introduits dans l'estuaire (à l'amont ou latéralement) avec les quantités de métaux qui rejoignent finalement le milieu marin, on constate qu'au maximum entre 17 % (Cu et Cr) et 30 % (Zn) atteignent finalement la mer.

De plus, dans la plupart des cas, il est intéressant de remarquer que le flux particulaire net est généralement plus important que le flux dissous net. Celui-ci est même carrément négligeable dans le cas des éléments majeurs. Cette observation corrobore parfaitement les conclusions émises par Martin and Meybeck (1979). Dès lors, la négligence pure et simple du flux particulaire, telle que prônée par l'AZE (GESAMP, 1987), n'apparaît pas du tout raisonnable.

En ce qui concerne ces flux, nos estimations pour le Cd (2,9 T/an), le Cu (18,2 T/an) et le Zn (204 T/an), sont du même ordre de grandeur que les données publiées précédemment par la *North Sea Task Force* (1993) pour les années 1985 à 1990; à savoir 4,5 T/an pour le Cd, 51 T/an pour le Cu et 275 T/an pour le Zn.

Dans chacun de ces cas, on observe cependant une diminution importante des rejets. Celles-ci sont bien corrélées aux diminutions de concentrations observées au cours de cette période, comme le montre le tableau 3.

Dans celui-ci, nous avons comparé l'évolution des concentrations maximales en Cd, Cu et Zn mesurées lors de ce travail avec certaines données disponibles dans la littérature (Zwolsman and Van Eck, 1993; Van Alsenoy *et al*, 1989 et 1993; Regnier and Wollast, 1993), et qui rapportent des concentrations mesurées dans l'Escaut à la fin des années Quarante-vingts.

Comme nous pouvons le constater, les concentrations en phase dissoute ne rendent pas bien compte de cette diminution. Il est fort probable que, dans cet estuaire, les concentrations en métaux traces dissous sont plus contrôlées par les équilibres chimiques que par les apports anthropogéniques; et que, en conséquence, les concentrations en métaux traces dissous ne fournissent pas une base adéquate pour évaluer les apports anthropogéniques. Cette observation avait déjà été réalisée par Windom *et al* (1991a) dans les estuaires de la côte Est des Etats-Unis.

Au contraire, la phase particulaire indique clairement une diminution progressive des concentrations en Cd, Cu et Zn au cours de ces dix dernières années. De plus, nous avons déjà signalé la diminution importante du flux amont en M.E.S. depuis la fin des années septante.

Année Référence	Dissous (nM/l)		Particulaire (mg/kg)			
	1987 (a)	1990-95 (b)	1987 (a)	1987-88 (c)	1988-89 (d)	1990-95 (b)
Cd	0,36 -	0,61 - 1,96	-	14	12 - 21	6,2 - 12,7
Cu	1,25	12,6 - 44,5	-	166 - 282	140 - 220	110 - 192
Zn	22 - 30 150 - 350	200 - 360	750 - 1200	740 - 882	-	559 - 1133

Tableau 3 : Evolution des concentrations en phase dissoute (nM/l) et particulaire (mg/kg) des Cd, Cu et Zn dans l'estuaire de l'Escaut au cours des dix dernières années. (a) Zwolsman and Van Eck (1993); (b) ce travail; (c) Van Alsenoy *et al* (1989 et 1993); (d) Regnier and Wollast (1993).

III.3.7 Etat de la pollution par les métaux dans l'estuaire de l'Escaut

Pour pouvoir évaluer le degré de contamination de la matière particulaire de l'estuaire de l'Escaut en divers métaux lourds (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn), nous avons comparé les valeurs observées en moyenne pour ces métaux dans la partie amont avec les concentrations naturelles présentes dans la M.E.S. des eaux de rivières, les moyennes mondiales ainsi que divers estuaires d'Europe occidentale.

Le tableau 4 et la figure 26 montre la situation dramatique de l' Escaut. En ce qui concerne le Cd, le Cr, le Cu, le Pb et le Zn, les concentrations observées sont supérieures aux niveaux de base suggérés par Laane *et al.* (1992) pour les environnements aquatiques non-contaminés et aux valeurs mondiales moyennes des métaux particuliers (Martin and Windom, 1991) tout en gardant en mémoire que "ces moyennes incluent un certain nombre de résultants anciens et peuvent donc être surestimées" (Martin *et al.*, 1993a). Il est probable que cette remarque peut également être appliquée à Laane *et al.* (1992).

Ces concentrations sont également supérieures aux concentrations observées dans les autres estuaires sélectionnés pour le Cr et le Pb. La situation est également extrêmement critique pour le Cd, le Cu et le Zn, bien que certains résultats du même ordre de grandeur aient été rapportés pour l'Ebre (Guieu *et al.*, 1992) ou la Seine (Ouddane *et al.*, 1992). En comparaison, les concentrations en Co, et peut-être Ni, semblent proches des niveaux de références.

	Background ^a	Moyenne ^b	Escaut ^c	Seine ^d	Ebre ^e	Rhône ^c
Cd	0,23	1,2	6,2-12,7	2,2-4,8	3,1-8,3	0,9-1,7
Co	13	20	5,8-20	5,4	4,8-11,4	3,8-8,3
Cr	55	100	150-220	-	-	71-120
Cu	35	100	125-192	47-131	48-88	33-70
Ni	41	90	33-67	13	14-53	17-56
Pb	21	35	125-232	55-113	34-71	45-63
Zn	106	250	540-1133	220-620	155-240	152-
241						

Tableau 4 : Comparaison des concentrations en métaux particuliers (en mg/kg) de l'Escaut et du Rhône avec d'autres estuaires européens. Valeurs minimales et maximales observées à basse salinité. (a) Laane, 1992; (b) Moyenne mondiale selon Martin and Windom, 1991; (c) ce travail; (d) Ouddane *et al.*, 1992 et Chiffolleau *et al.*, 1994; (e) Guieu *et al.*, 1992.

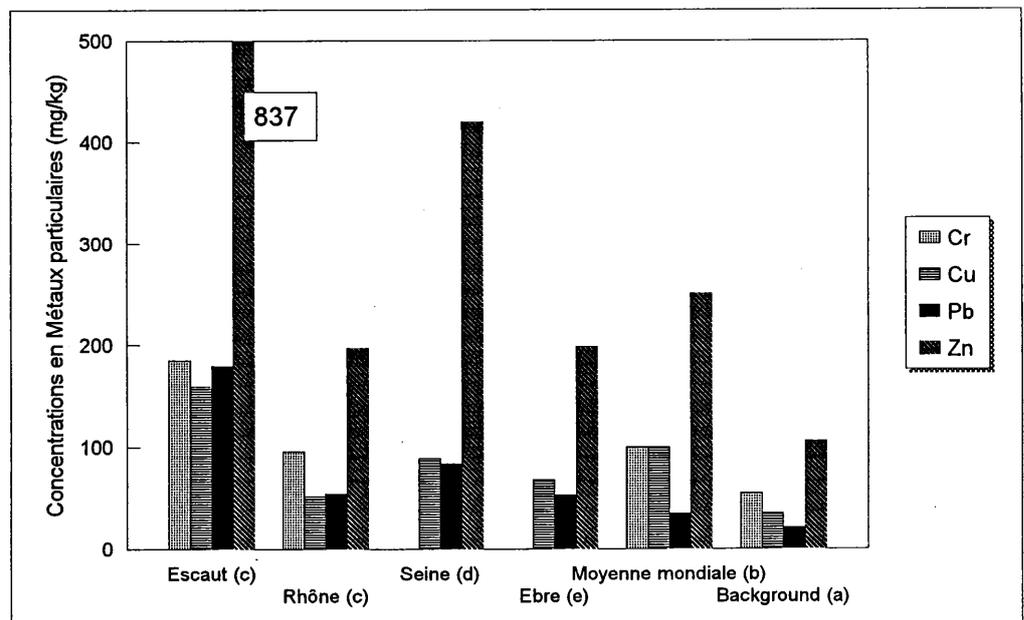
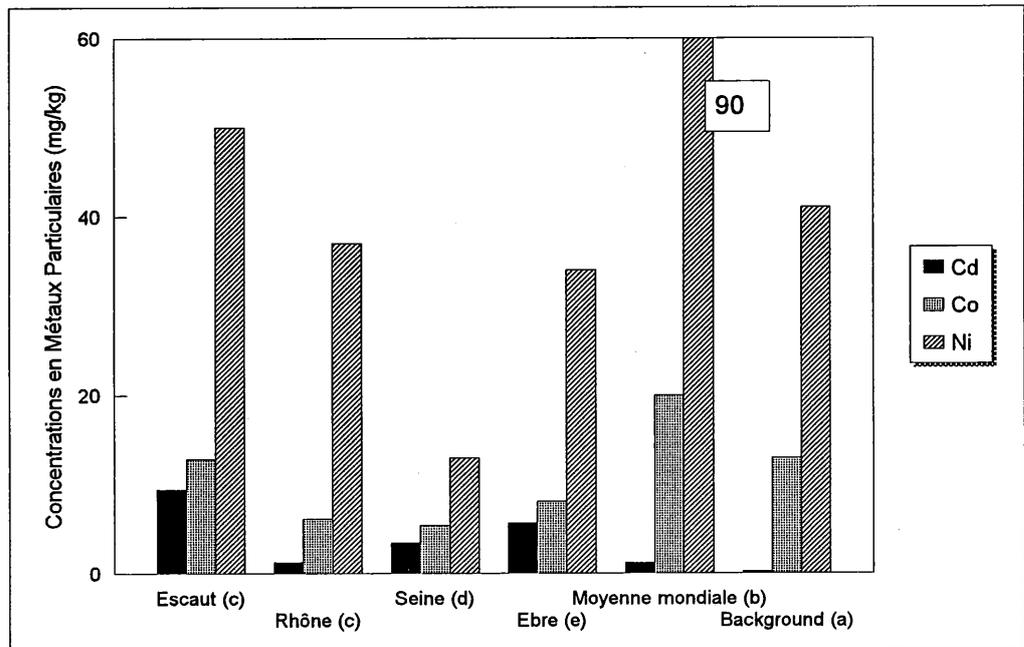


Figure 26 : Comparaison des concentrations moyennes en métaux particuliers (en mg/kg) de l'Escaut et d'autres estuaires européens.
 (a) Laane, 1992; (b) Martin and Windom, 1991; (c) ce travail; (d) Ouddane *et al*, 1992 et Chiffolleau *et al*, 1994; (e) Guieu *et al*, 1992.

III.3.8 Distribution des métaux entre phase dissoute et particulaire

Il est toujours intéressant de définir un coefficient de distribution qui montre l'affinité d'un élément pour la phase solide et sa tendance à être transporté sous forme particulaire.

zone amont

Les conditions physico-chimiques particulières présentes à basse salinité, déterminent la séquence suivante (Tableau 5 et Figure 27) : Cd > Cu > Zn > Ni.

	Background ^a	World Avg ^b	Escaut ^c	Rhône ^d	Mersey ^e	Lena ^f	Seine ^g
Cd	4,4	5,1	5,2-6,3	4,7-4,8	-	-	4,1-4,7
Cu	4,2	4,8	4,7-5,7	4,4	-	4,6	4,3-5,0
Ni	4,9	5,3	3,5-3,9	4,4-4,7	3,8-4,0	4,9	3,6
Zn	5,3	5,6	4,6-5,2	5,1	4,6-4,8	5,7	4,4-5,1

Tableau 5 : Comparaison des valeurs des log K_D observés dans l'estuaire de l'Escaut avec d'autres données de terrain. Le K_D est défini comme étant la concentration dans la phase particulaire ($\mu\text{g}/\text{kg}$) divisée par la concentration dans la phase dissoute ($\mu\text{g}/\text{l}$). (a) Laane, 1992; (b) Martin and Windom, 1991; (c) ce travail; (d) Paucot, 1997; Dai *et al.*, (1995), ainsi que Yoon, Com. pers. (1993) pour ce qui concerne les concentrations en phase dissoute; (e) Campbell *et al.*, 1988; (f) Martin *et al.*, 1993a; (g) Ouddane *et al.*, 1992 et Chiffoleau *et al.*, 1994.

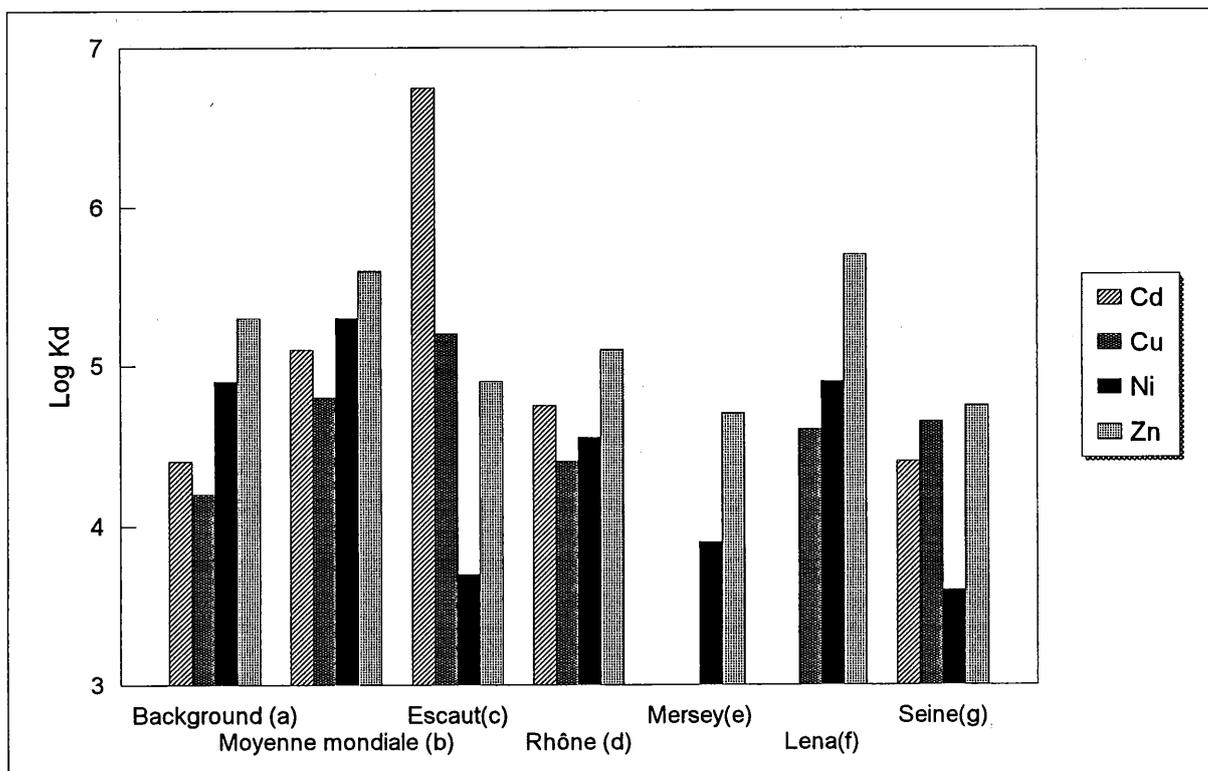


Figure 27 : Comparaison des valeurs des log K_D observés dans l'estuaire de l'Escaut avec d'autres données de terrain. Le K_D est défini comme étant la concentration dans la phase particulaire (µg/kg) divisée par la concentration dans la phase dissoute (µg/l). (a) Laane, 1992; (b) Martin and Windom, 1991; (c) ce travail; (d) Paucot, 1997; Daï *et al.*, (1995), ainsi que Yoon, Com. pers. (1993) pour ce qui concerne les concentrations en phase dissoute; (e) Campbell *et al.*, 1988; (f) Martin *et al.*, 1993a; (g) Ouddane *et al.*, 1992 et Chiffolleau *et al.*, 1994.

Zone marine

A haute salinité (Tableau 6 et Figure 28), la tendance est similaire ($Cu > Cd > Zn > Ni$) dans l'Escaut et assez proche de ce qui a été observé dans d'autres estuaires et pour la moyenne mondiale, à l'exception du Cd. Notons encore que, à l'exception de cet élément, les valeurs de ces coefficients sont toujours plus basses que dans les moyennes mondiales. Les valeurs déterminées dans cette étude sont cependant en relativement bon accord avec celles observées par Baeyens *et al* (1987) dans la zone de basse salinité de la Baie Sud de la Mer du Nord.

	World Avg ^a	Escaut ^b	Rhône ^c	Mersey ^d	Lena ^e	North Sea ^f	Seine ^g
Cd	4,4	3,9-5,3	4,8	-	-	4,5	3,8-4,8
Cu	6,3	4,2-5,6	4,2-4,6	-	5,0	4,6	4,4-5,8
Ni 5,1	6,0	3,8-4,2	4,6-4,7	4,4-4,7		4,6	- 4,4-
Zn	6,1	4,3-4,6	5,06	4,5-4,9	5,8	4,8	5,2

Tableau 6 : Comparaison des valeurs des $\log K_D$ observés dans l'estuaire de l'Escaut avec d'autres données de terrain. (a) Martin and Whitfield, 1983; (b) ce travail; (c) Paucot, (1997) et Dai *et al*, (1995), ainsi que Yoon, Com. pers. (1993) pour ce qui concerne les concentrations en phase dissoute; (d) Campbell *et al*, 1988; (e) Martin *et al*, 1993a; (f) Baeyens *et al*, 1987; (g) Ouddane *et al*, 1992 et Chiffolleau *et al*, 1994;

Conclusion

D'une manière générale, on constate que les valeurs des K_D sont relativement proches d'un écosystème à un autre. Toutefois, les particularités présentées par l'Escaut dans sa partie amont sont très certainement liées à la pollution importante qui caractérise cet estuaire. Celle-ci est en effet à même d'influer considérablement sur les valeurs des coefficients de distribution du Cd, du Cu et du Zn comme nous l'avons constaté ci-dessus.

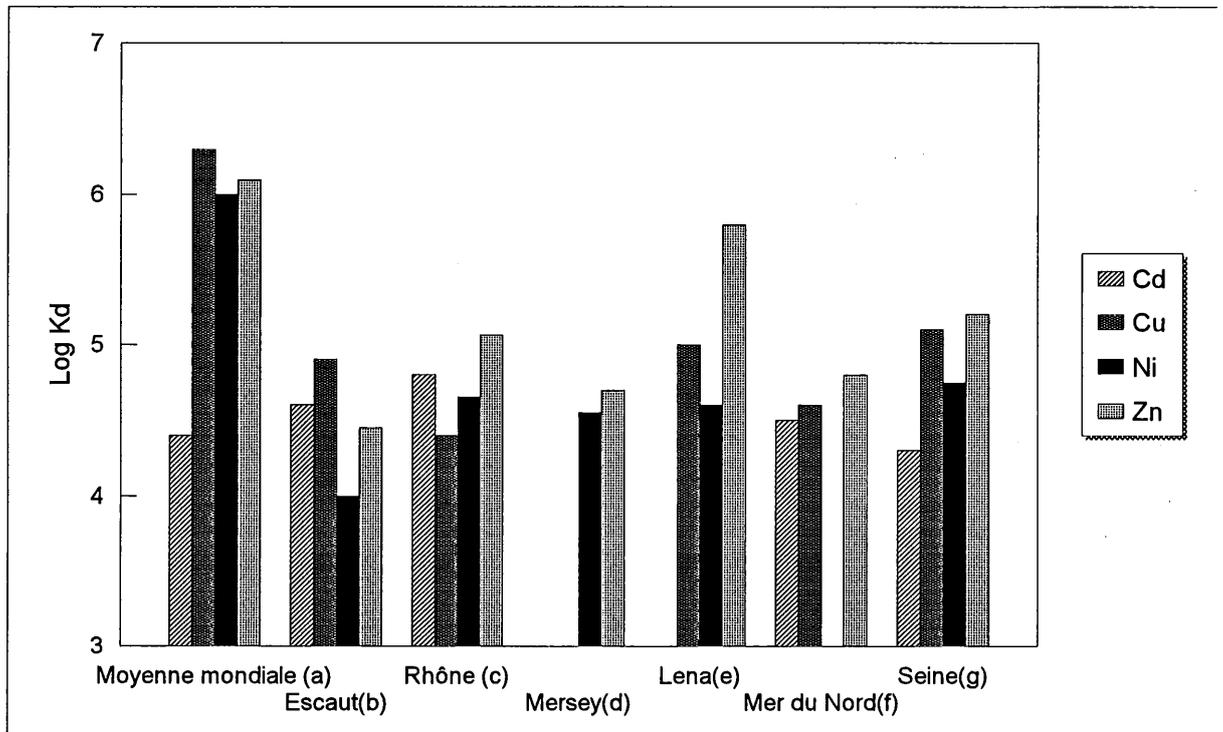


Figure 28 : Comparaison des valeurs des $\log K_D$ observés dans l'estuaire de l'Escaut avec d'autres données de terrain. (a) Martin and Whitfield, 1983; (b) ce travail; (c) Paucot (1997) et Daï *et al*, (1995), ainsi que Yoon, Com. pers. (1993) pour ce qui concerne les concentrations en phase dissoute; (d) Campbell *et al*, 1988; (e) Martin *et al*, 1993a; (f) Baeyens *et al*, 1987; (g) Ouddane *et al*, 1992 et Chiffolleau *et al*, 1994;

III.3.9. Conclusions

Les estuaires macro-tidaux, tel celui de l'Escaut, sont caractérisés par des temps de résidence de leur masse d'eau extrêmement longs et par une accumulation des contaminants transportés par les rivières, particulièrement dans la partie supérieure de l'estuaire. De plus, la charge organique y est extrêmement importante; il en résulte des conditions anaérobiques qui découlent de la dégradation bactérienne de la matière détritique. Ce phénomène se produit couramment dans la zone de turbidité maximale, là où la photosynthèse est inhibée. Il y a donc un fort gradient de potentiel d'oxydo-réduction en plus du gradient de salinité dans cet estuaire. Ces conditions redox changeantes affectent profondément la distribution des métaux traces entre les phases aqueuse et solide. L'estuaire de l'Escaut est un exemple typique d'un estuaire fortement pollué dans lequel ces phénomènes peuvent être étudiés parfaitement.

De plus, les sédiments qui tendent à s'accumuler dans la partie supérieure des estuaires (dans la zone de salinité comprise entre 1-5), là où le maximum de concentration de M.E.S. se produit, sont généralement riches en matière organique et souffrent donc de conditions anoxiques sévères. Ces sédiments sont des boues fluides qui peuvent être aisément resuspendues, particulièrement en période de crues. Dans le cas de l'Escaut, ce phénomène représente pour la colonne d'eau une source significative d'éléments traces et de H_2S présents dans les eaux interstitielles.

L'étude des concentrations en phase dissoute illustre bien ces différents processus. De plus, dans un estuaire particulièrement pollué comme peut l'être l'Escaut, ces mécanismes sont également perceptible en phase particulaire, tant les gradients physico-chimiques y sont bien marqués.

En ce qui concerne le flux des métaux qui rejoignent effectivement la mer, on constate qu'au maximum 17 % (Cu et Cr) à 30 % (Zn) du flux amont atteignent finalement la zone marine. Qui plus est, nous avons montré toute l'importance de la phase particulaire dans ce transport, souvent prépondérante par rapport à la phase dissoute. Par ailleurs, les concentrations en phase particulaire du Cd, Cu et du Zn sont généralement de meilleurs indicateurs de l'évolution temporelle de la pollution d'un estuaire.

IV COMPOSITION DES MATIERES EN SUSPENSION COLLECTEES DANS LES PIEGES A SEDIMENTS

IV.1 CARACTERISATION DE LA MATIERE EN SUSPENSION DANS L'ESTUAIRE DE L'ESCAUT

Dans l'objectif d'aboutir à une compréhension meilleure et plus complète de la composition et de l'origine de la matière particulaire dans l'estuaire de l'Escaut, un système d'échantillonnage, appelé piège à matière en suspension, a été mis au point au laboratoire. Le principe de son fonctionnement se base sur les possibilités offertes par l'existence d'une alternance entre les marées hautes et basses au sein de l'estuaire. La technique d'échantillonnage au moyen de ce système est décrite au chapitre II (méthodologie) tandis que les avantages et inconvénients de ce système de prélèvement ont été estimés par les mesures de rendement du piège et sont discutés ci-dessous.

Les quantités de matière en suspension prélevées par les pièges sont assez abondantes. Ainsi, elles ont permis le dosage de toute une série de paramètres que nous avons décrits et discutés sous deux titres principaux: matière organique et matière inorganique.

Une caractérisation de la fraction organique de la matière en suspension a donc été réalisée à partir des paramètres suivants: chlorophylle a et phéopigments, carbone organique, azote organique et phosphore organique. Les mesures de silice amorphe ont également été discutées dans ce chapitre car elles peuvent être considérées comme un complément aux mesures de chlorophylle a.

Le chapitre concernant la matière inorganique regroupe le carbone inorganique et le phosphore inorganique.

Les échantillons de matière en suspension ont été prélevés au niveau de 7 stations différentes, situées à intervalles géographiques réguliers: Breskens, Terneuzen, Walsoorden, Bath, Doel, Linkeroever et Hemiksem. Ces stations couvrent l'estuaire de l'Escaut sur une distance d'environ 100 km. Leur distance à l'embouchure est mentionnée au tableau 1.

Station	Distance à l'embouchure (km)
Breskens	3
Terneuzen	24
Walsoorden	43
Bath	55
Doel	67
Linkeroever	85
Hemiksem	95

Tableau 1: Distance à l'embouchure des stations d'échantillonnage.

De juillet 1993 à décembre 1995, 14 prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps les plus réguliers possibles. Cependant, certains pièges ont été systématiquement volés dans la partie occidentale de l'estuaire et d'autres n'ont pu être ouverts lors des périodes de gel. Les dates et heures d'installation et de relevés des pièges sont présentées au tableau 2. Les durées d'échantillonnage sont reprises à la figure 1.

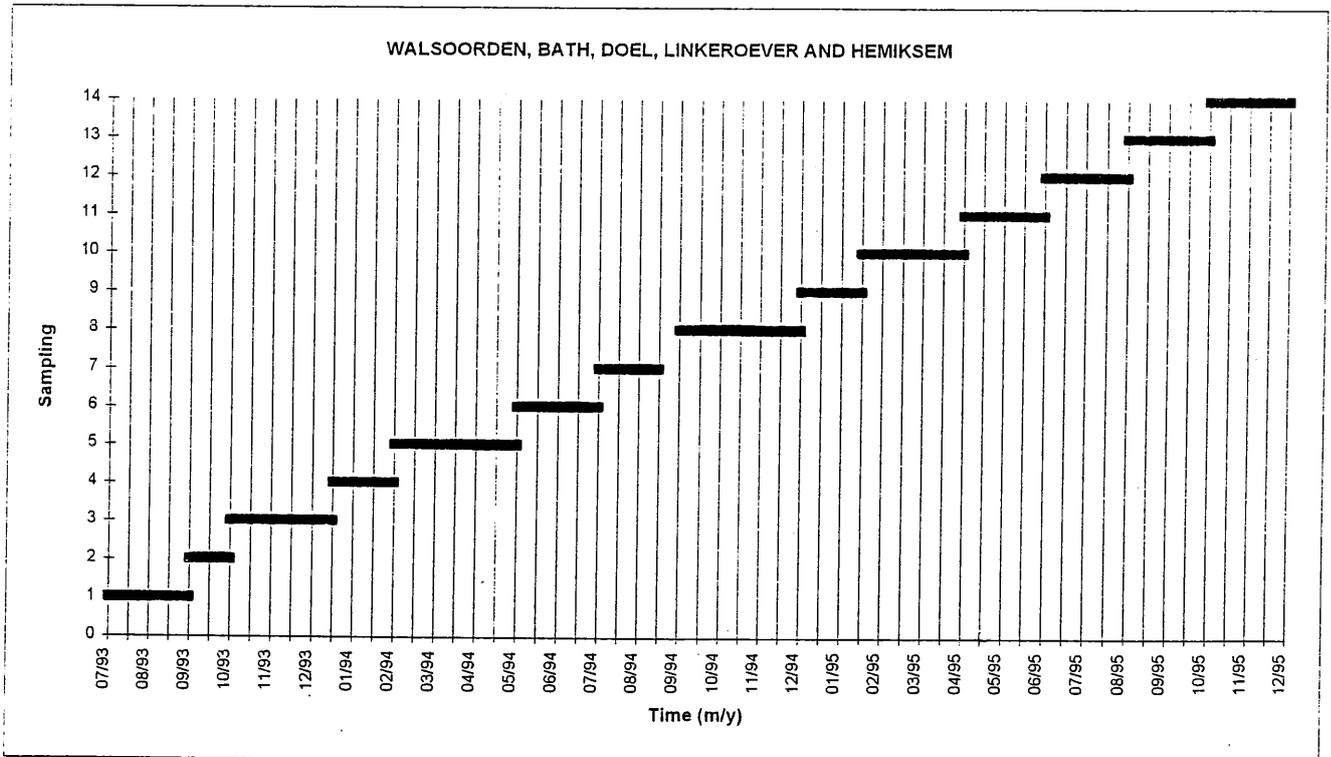
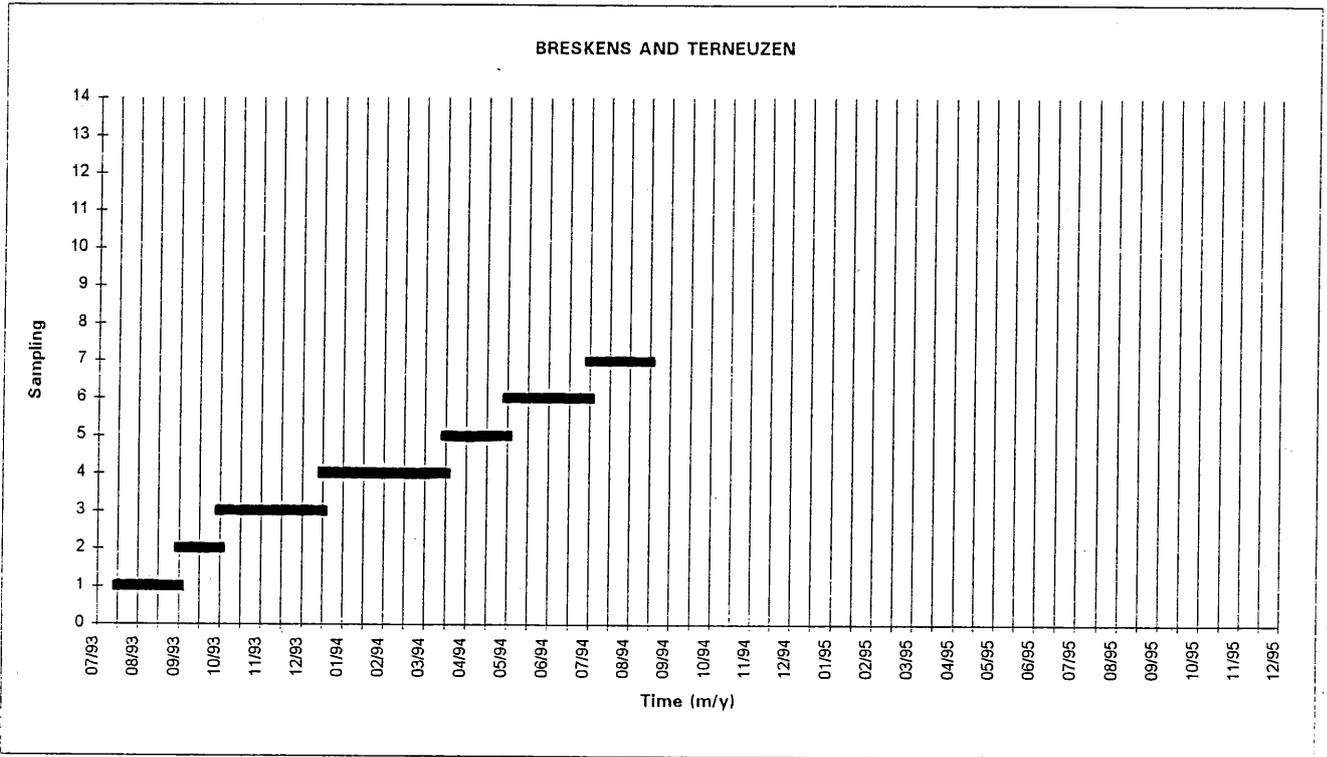


Figure 1. Durées de prélèvement des pièges

	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
Installation	13/07/93 16h00	14/07/93 17h00	31/08/93 11h00	24/08/93 15h00	05/07/93 11h00	06/07/93 12h00	06/07/93 13h00
Sampling 1	02/09/93 10h00	02/09/93 10h00	-	-	31/08/93 11h00	01/09/93 11h00	01/09/93 11h30
Sampling 2	-	08/10/93 12h15	05/10/93 11h20	30/09/93 10h00	05/10/93 12h15	29/09/93 10h00	30/09/93 11h00
Sampling 3	-	15/12/93 11h10	14/12/93 10h20	21/12/93 14h30	14/12/93 11h10	13/12/93 09h50	13/12/93 11h00
Sampling 4	-	16/03/94 10h45	10/02/94 10h00	11/02/94 10h20	10/02/94 11h00	09/02/94 09h50	09/02/94 10h30
Sampling 5	-	02/05/94 11h30	-	27/04/94 10h50	28/04/94 10h50	25/04/94 09h50	25/04/94 10h50
Sampling 6	-	30/06/94 15h00	-	27/06/94 12h00	30/06/94 10h20	28/06/94 13h15	28/06/94 13h55
Sampling 7	-	07/09/94 10h10	-	06/09/94 10h00	07/09/94 11h40	05/09/94 10h30	05/09/94 11h00
Sampling 8	-	-	-	21/11/94 10h50	22/11/94 12h00	22/11/94 12h00	22/11/94 12h00
Sampling 9	-	-	-	19/01/95 11h25	19/01/95 12h40	20/01/95 12h10	18/01/95 10h10
Sampling 10	-	-	-	30/03/95 10h30	31/03/95 10h40	31/03/95 11h20	29/03/95 10h30
Sampling 11	-	-	-	29/05/95 10h30	30/05/95 11h45	30/05/95 12h10	30/05/95 12h15
Sampling 12	-	-	-	27/07/95 10h40	27/07/95 11h15	26/07/95 10h25	26/07/95 10h55
Sampling 13	-	-	-	25/09/95 10h00	25/09/95 10h40	26/09/95 11h50	26/09/95 11h50
Sampling 14	-	-	-	23/11/95 10h05	23/11/95 11h20	24/11/95 9h50	24/11/95 10h40

(-): pièges volés ou gelés et impossibles à ouvrir

Tableau 2. Dates et heures d'installation et de prélèvements des échantillons de matières en suspension

IV.1.1 Rendement du piège à sédiment

Le rendement du piège peut se définir de la manière suivante:

$$\text{RDT} = (Q_{\text{entrée}} - Q_{\text{sortie}}) / Q_{\text{entrée}} \cdot 100$$

avec: RDT = rendement du piège (%)

$Q_{\text{entrée}}$ = quantité de matière en suspension qui entre dans le piège lorsqu'il se remplit à marée haute (mg)

Q_{sortie} = quantité de matière en suspension non retenue par le piège lorsqu'il se vide à marée basse (mg)

Afin de déterminer ce rendement, environ 10 litres d'eau ont été prélevés dans l'estuaire de l'Escaut à Hemiksem, Linkeroever, Doel, Bath, Terneuzen et Breskens et ramenés au laboratoire. Pour chaque station, l'eau échantillonnée est transvasée dans 8 verres à pied aux dimensions similaires à celles du piège, jusqu'à une hauteur de 36 cm (hauteur de remplissage du piège). Les verres à pieds sont fermés par du parafilm et bien secoués avant d'entamer la décantation. Les particules peuvent alors sédimenter pendant des laps de temps déterminés: 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 12 et 24 h. Les verres à pied sont ensuite vidés par siphonnage à l'aide d'un tuyau en plastique rempli d'eau distillée. Une colonne d'eau haute de 11 cm est cependant laissée (puisque en réalité le piège ne se vide pas complètement à marée basse). Une estimation de la quantité de matière en suspension contenues dans l'eau siphonnée ainsi que de celle présente dans l'eau restant dans le verre à pied nous permet de calculer le rendement du piège.

Résultats

Les valeurs de rendement du piège pour les différents laps de temps et pour les différentes stations sont rassemblées au tableau 3 et à la figure 2. Si le temps qui s'écoule entre les marées haute et basse est d'environ 12 h, le rendement du piège peut être comparé d'une station à l'autre (figure 3). Les maxima sont atteints à Hemiksem et à Bath (plus de 90%) tandis que les minima sont trouvés à Breskens et à Doel (plus ou moins 65%). A Terneuzen et à Linkeroever, les valeurs de rendement sont de 79% et de 85%. La valeur moyenne pour les 6 stations est de 81%.

Il est intéressant de noter qu'un examen visuel de la matière solide non sédimentée indique qu'une partie de ce matériel est constitué d'organismes zooplanctoniques.

Discussion

Le piège présente l'avantage de pouvoir accumuler de la matière en suspension sur de longues périodes. De cette manière, il devrait permettre la récolte de grandes quantités de matière en suspension (voir poids humides prélevés: tableau 4 et pertes au feu à 110°C: tableau 5) et d'obtenir une bonne représentativité de l'échantillonnage au cours du temps. Cependant, il est soumis à l'action de deux phénomènes qui l'écartent de son fonctionnement idéal: les perturbations liées à la navigation et les courants de densité.

1. *Perturbations liées à la navigation* - Les passages fréquents d'embarcations sur l'estuaire de l'Escaut entraînent la formation de vagues qui se transmettent jusqu'aux berges. Ces vagues provoquent alors de nombreux remplissages et vidanges des pièges lorsqu'elles les atteignent.

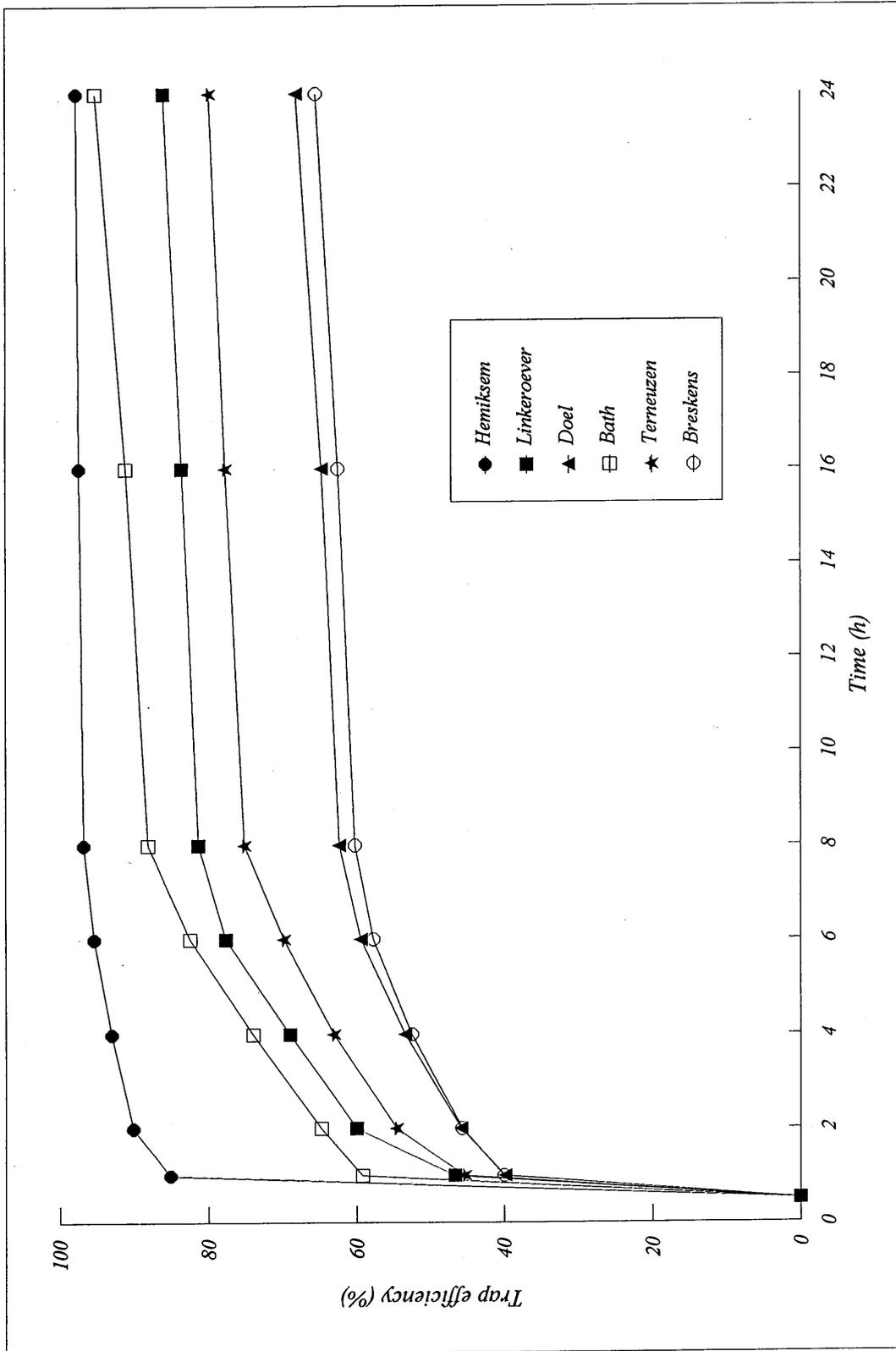


Figure 2. Rendement du piège

Time (h)	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	40	45	59	40	47	85	85
1	46	55	65	46	60	90	90
2	53	63	74	53	69	93	93
4	58	70	82	59	78	95	95
6	60	75	88	62	81	97	97
8	63	78	91	65	84	97	97
16	65	80	95	68	86	98	98
24	69	81	97	72	90	99	99
12	64	79	93	66	85	98	98

Tableau 3. Rendement du piège (%)

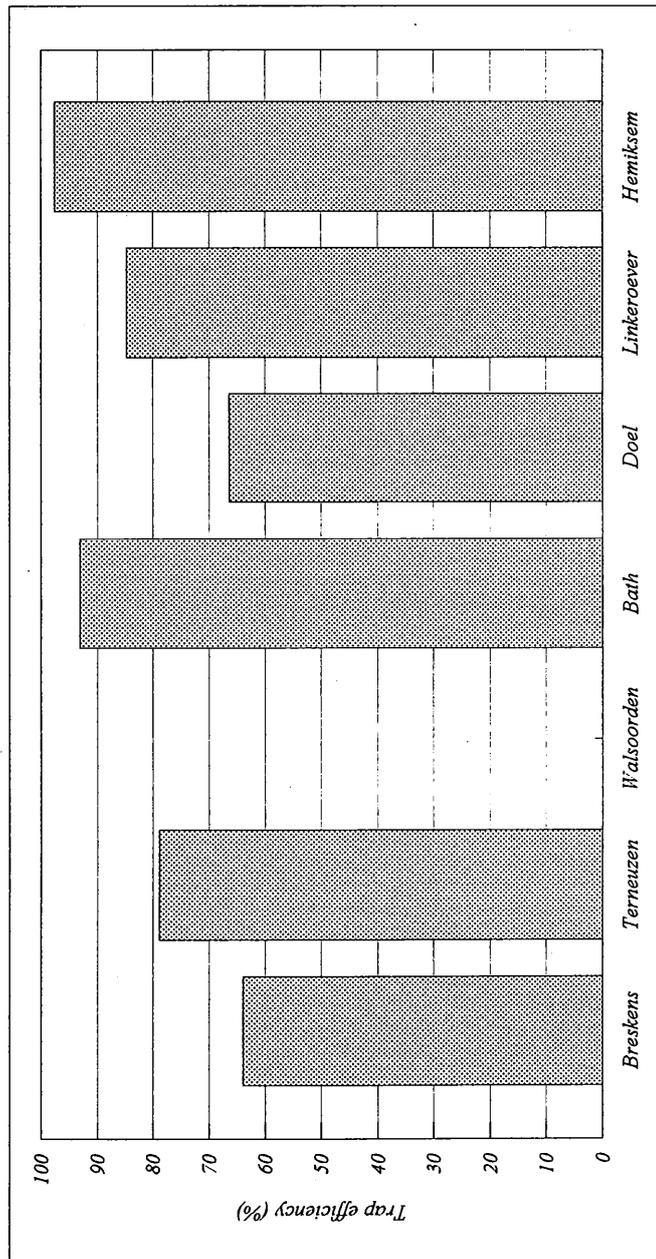


Figure 3. Rendement du piège pour différentes stations de l'estuaire de l'Escaut

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	451	173			144	342	262
2		126	193	176	126	251	208
3		322	192	197	187	501	292
4		593	699	351	235	555	278
5		466		287	299	396	370
6		177		202	269	374	332
7		160		178	229	318	322
8				140	241	501	274
9				170	189	259	22
10				250	194	457	74
11				159	116	484	100
12				216	253	378	261
13				164	199	459	291
14				148	511	333	514
Annual average	451	288	361	211	203	403	230
Stand. deviation	0	166	239	62	56	99	110

Tableau 4. Poids humide prélevé (g)

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	50	55			61	37	66
2		60	45	49	57	50	69
3		49	39	47	60	50	53
4		49	42	56	66	51	63
5		39		56	63	48	54
6		58		54	63	48	56
7		52		54	65	54	64
8				75	68	48	65
9				53	41	57	75
10				65	71	46	72
11				96	77	54	89
12				66	79	54	62
13				73	74	47	63
14				70	67	63	51
Annual average	50	52	42	60	63	49	66
Stand. deviation	0	6	3	14	9	5	10

Perte au feu à 110°C (%)

2. *Courants de densité* - Au cours d'un cycle de marée, l'apparition de gradients de densité entre le contenu du piège et le fluide extérieur engendre des courants de densité qui renouvellent sans cesse l'eau comprise entre les parois du piège.

Une des conséquences de ces deux phénomènes est l'obtention d'un rendement meilleur par rapport à celui escompté puisque les pièges se remplissent et se vident plus d'une fois entre les deux mi-marées. Mais ceci ne vaut que pour l'aspect quantitatif. En effet, par leur vitesse, les courants de densité empêchent la sédimentation des particules les plus fines. Ce système d'échantillonnage n'est donc pas représentatif puisque les fractions granulométriques les plus petites ne sont pas récoltées. Les mesures de rendement du piège - ainsi que les estimations des débits de matière en suspension (exprimés en gramme de matière en suspension par jour et décrits aux tableaux 6 et 7) - doivent donc être considérées avec précautions: les premières ont probablement été sous-estimées alors que des chiffres exagérés décrivent les secondes.

Une autre conséquence provient du fait que le volume d'eau traversant journalièrement chaque piège n'est pas mesurable de manière simple et n'est donc pas connu. Ceci conduit à l'impossibilité d'évaluer la concentration en matière en suspension et constitue un désavantage dans l'interprétation des résultats. Toutefois, des informations intéressantes peuvent être extraites de ces résultats si les valeurs obtenues sont comparées relativement les unes par rapport aux autres afin de déterminer les fluctuations longitudinales ou temporelles dans la composition de la matière particulaire en suspension dans l'estuaire de l'Escaut.

IV.1.2 Matière organique

Chlorophylle A

Les variations spatiales et saisonnières de la concentration en chlorophylle *a* sont reprises au tableau 8 et aux figures 4 et 5. La figure 5 montre que les concentrations les plus basses se rencontrent principalement en hiver et au printemps et que les maximas apparaissent en été. Néanmoins, l'année 1995 est caractérisée par une efflorescence en automne à Linkeroever et à Bath. Comme le montre la figure 4, des fluctuations significatives de la concentration en chlorophylle *a* sont observées le long de l'estuaire: les valeurs les plus élevées sont atteintes en amont alors que les plus basses se retrouvent en aval.

Les données concernant les phéopigments sont rassemblées au tableau 9 et aux figures 6 et 7. Leurs fluctuations seront discutées ultérieurement dans le chapitre concernant le rapport carbon organique/chlorophylle *a*.

Discussion

Dans la plupart des milieux aquatiques, la concentration en nutriments majeurs (azote, phosphore et silicium inorganiques) limite la production primaire. Cependant, le bassin hydrographique de l'Escaut apporte des quantités d'azote et de phosphore qui excèdent largement les demandes en nutriments des producteurs primaires et seules de trop faibles concentrations en silice dans la partie marine de l'estuaire peuvent limiter l'activité des diatomées pendant l'été. Théoriquement, comme dans la plupart des autres estuaires, la lumière semble donc être le seul facteur limitant de la photosynthèse. La turbidité élevée rencontrée dans la partie supérieure de l'estuaire est très défavorable aux producteurs primaires. La

concentration en matière en suspension y excède généralement les 20 mg/l, atténuant rapidement l'intensité lumineuse dans la colonne d'eau.

Les mesures de chlorophylle *a* montrent des fluctuations surprenantes: les concentrations sont très importantes dans la partie supérieure où la turbidité est maximale et où la pénétration lumineuse est limitée en profondeur. De plus, aucune efflorescence phytoplanctonique n'est observée au printemps. Néanmoins, les profils de chlorophylle *a* sont bien corrélés avec les mesures de production primaire potentielle (figure 8, Loijens, communication personnelle).

Plusieurs hypothèses peuvent être suggérées afin de comprendre ce phénomène. En effet, la croissance et le développement d'une population phytoplanctonique est déterminée par des contraintes physiques (changements de salinité, turbidité, turbulence, présence de contaminants toxiques) mais aussi biologiques (broutage zooplanctonique). L'importance relative de ces facteurs est substantiellement différente selon la population phytoplanctonique concernée: populations d'eau douce d'une part et populations d'eaux marine et saumâtre de l'autre.

D'après les mesures de production primaire potentielle, une grande partie de la population phytoplanctonique qui se trouve dans la zone amont est probablement née dans la rivière et importée dans l'estuaire. En l'absence de grandes populations zooplanctoniques dans cette partie mal aérée de l'estuaire, seule une petite partie du stock algal est incorporée dans la chaîne alimentaire et la majorité des algues d'origine fluviale sont entraînées vers des eaux plus salines. Au contact du stress salin, elles meurent et rejoignent le pool des détritiques. Plus en aval de l'estuaire, les stocks d'algues d'eaux saumâtre et marine sont produits principalement *in situ*. La plus grande partie de la mortalité de ce phytoplancton peut être attribuée au broutage par le zooplancton. D'après Soetart et Van Rijswijk (1993), la majorité des espèces zooplanctoniques observées dans l'estuaire sont typiques de la Mer du Nord. Ces espèces pénètrent dans l'estuaire simultanément avec l'intrusion des eaux marines au printemps et colonisent une majeure partie de la zone de mélange en été. En hiver, quand le transport advectif devient plus important et que la salinité diminue, elles sont entraînées vers la Mer du Nord et quittent l'estuaire.

Néanmoins, en terme de biomasse, l'espèce prédatrice la plus importante est représentée par un copépode (*Eurytemora affinis*) caractéristique de l'estuaire-même. Ce zooplancton typique des eaux saumâtres présente un développement optimal dans une échelle de salinité comprise entre 0.5 et 5 (practical salinity scale). Dans l'estuaire de l'Escaut, de telles salinités se rencontrent dans la région d'Anvers. Cependant, la charge organique déversée à ce niveau est élevée et l'oxydation des détritiques par les bactéries hétérotrophes mène à l'établissement de conditions anoxiques sévères. Il est très probable que ces mauvaises conditions empêchent les espèces zooplanctoniques d'eaux saumâtres de proliférer à partir de la biomasse algale qui est pourtant abondante en cet endroit.

La toxicité du milieu peut aussi être considérée comme un facteur déterminant de la distribution du phytoplancton dans l'estuaire de l'Escaut. Parmi les métaux en trace, le cadmium est l'un des éléments les plus toxiques pour la cellule végétale. Sa distribution, présentée à la figure 9, peut fournir une réponse éventuelle à l'absence d'un développement de populations phytoplanctoniques importantes en aval de la zone de turbidité maximale où les concentrations en cadmium dissous atteignent un maximum. D'après Valenta *et al.* (1986), le cadmium préfère en général la phase dissoute mais un contenu élevé en cadmium dans la phase particulaire a été trouvé pendant les périodes d'efflorescences phytoplanctoniques, suggérant une utilisation du cadmium par la matière vivante dans la partie supérieure de l'estuaire.

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	3.5			2.5	5.9	4.5
2	09/93-10/93	3.5	5.5	4.7	3.6	8.7	6.9
3	10/93-12/93	4.7	2.7	2.4	2.7	6.7	3.9
4	12/93-02/94	6.5	12.1	6.7	4.0	9.6	4.8
5	02/94-05/94	9.9		3.8	3.9	5.3	4.9
6	05/94-07/94	3.0		3.4	4.3	5.8	5.2
7	07/94-09/94	2.3		2.5	3.3	4.6	4.7
8	09/94-12/94			1.8	3.2	6.4	3.5
9	12/94-02/95			2.9	3.3	4.4	0.4
10	02/95-04/95			3.6	2.7	6.5	1.1
11	04/95-06/95			2.6	1.9	8.1	1.6
12	06/95-08/95			3.7	4.4	6.6	4.6
13	08/95-10/95			2.7	3.3	7.4	4.7
14	10/95-12/95			2.5	8.7	5.6	8.7
Annual average	8.8	4.8	6.8	3.5	3.2	6.5	3.8
Stand. deviation	0.0	2.4	3.9	1.4	0.7	1.6	1.9

Tableau 6. Débit humide journalier (g/l)

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	1.6			1.0	3.7	1.5
2	09/93-10/93	1.4	3.0	2.4	1.6	4.3	2.2
3	10/93-12/93	2.4	1.7	1.3	1.1	3.3	1.9
4	12/93-02/94	3.3	7.0	3.0	1.4	4.6	1.8
5	02/94-05/94	6.0		1.7	1.4	2.7	2.3
6	05/94-07/94	1.3		1.6	1.6	3.0	2.3
7	07/94-09/94	1.1		1.1	1.2	2.1	1.7
8	09/94-12/94			0.5	1.0	3.4	1.2
9	12/94-02/95			1.3	1.9	1.9	0.1
10	02/95-04/95			1.3	0.8	3.5	0.3
11	04/95-06/95			0.1	0.4	3.7	0.2
12	06/95-08/95			1.2	0.9	3.1	1.7
13	08/95-10/95			0.7	0.9	3.9	1.8
14	10/95-12/95			0.8	2.9	2.1	4.3
Annual average	4.4	2.5	3.9	1.4	1.2	3.3	1.4
Stand. deviation	0.0	1.6	2.3	0.8	0.4	0.8	0.8

Tableau 7. Débit sec journalier (g/l)

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	11	14			18	101	208
2		7	12	11	20	44	162
3		13	5	11	22	40	67
4		7	10	21	31	12	25
5		17		12	19	13	20
6		35		27	19	14	40
7		11		13	23	41	194
8				28	45	23	159
9				13	35	20	43
10				13	35	15	34
11				18	27	14	46
12				30	149	29	151
13				100	17	26	65
14				15	23	176	32
Annual average	11	15	9	17	27	31	91
Stand. deviation	0	9	3	6	8	25	70

Tableau 8. Concentrations en chlorophylle a (µg/g)

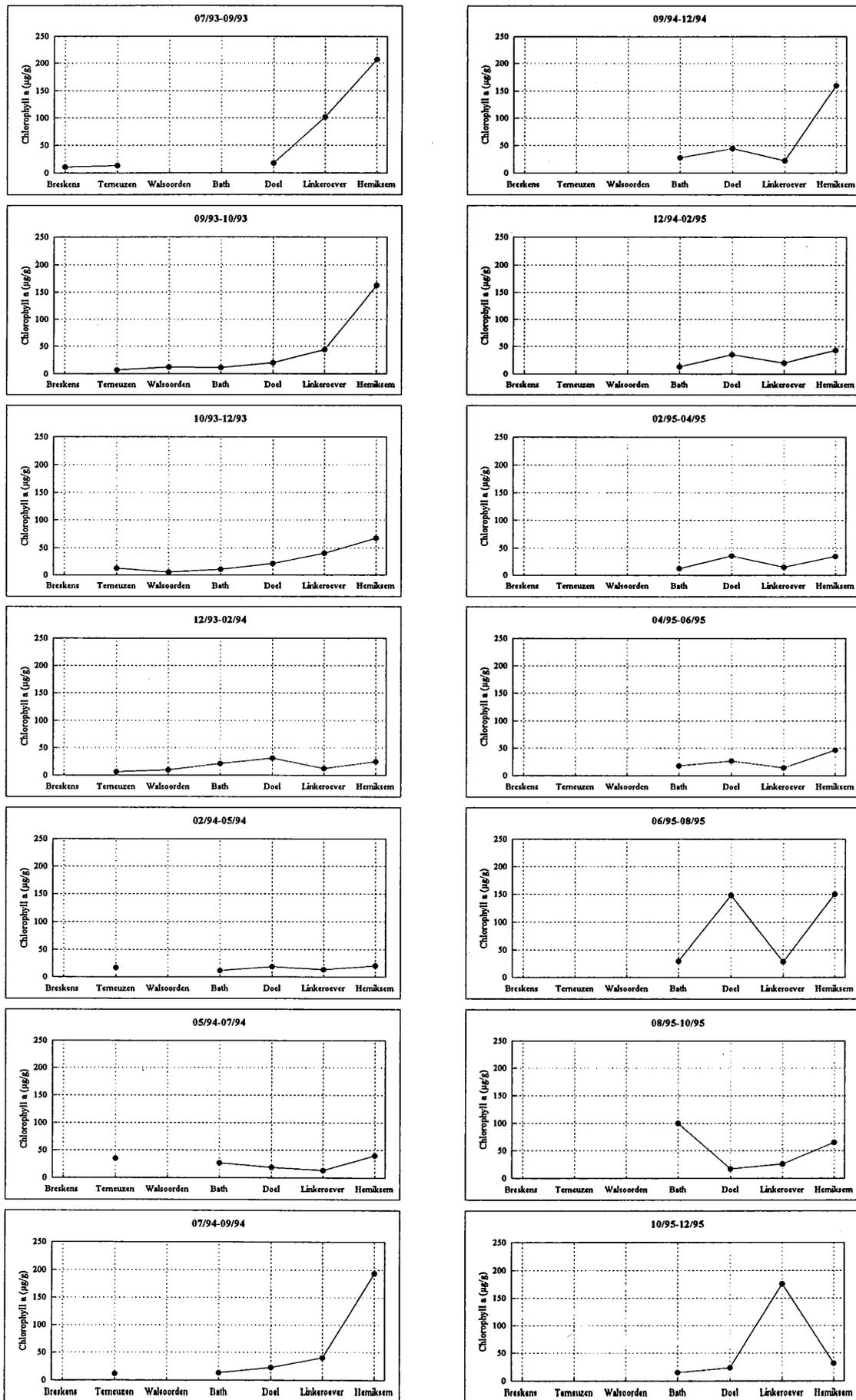


Figure 4. Variations géographiques des concentrations en chlorophylle a

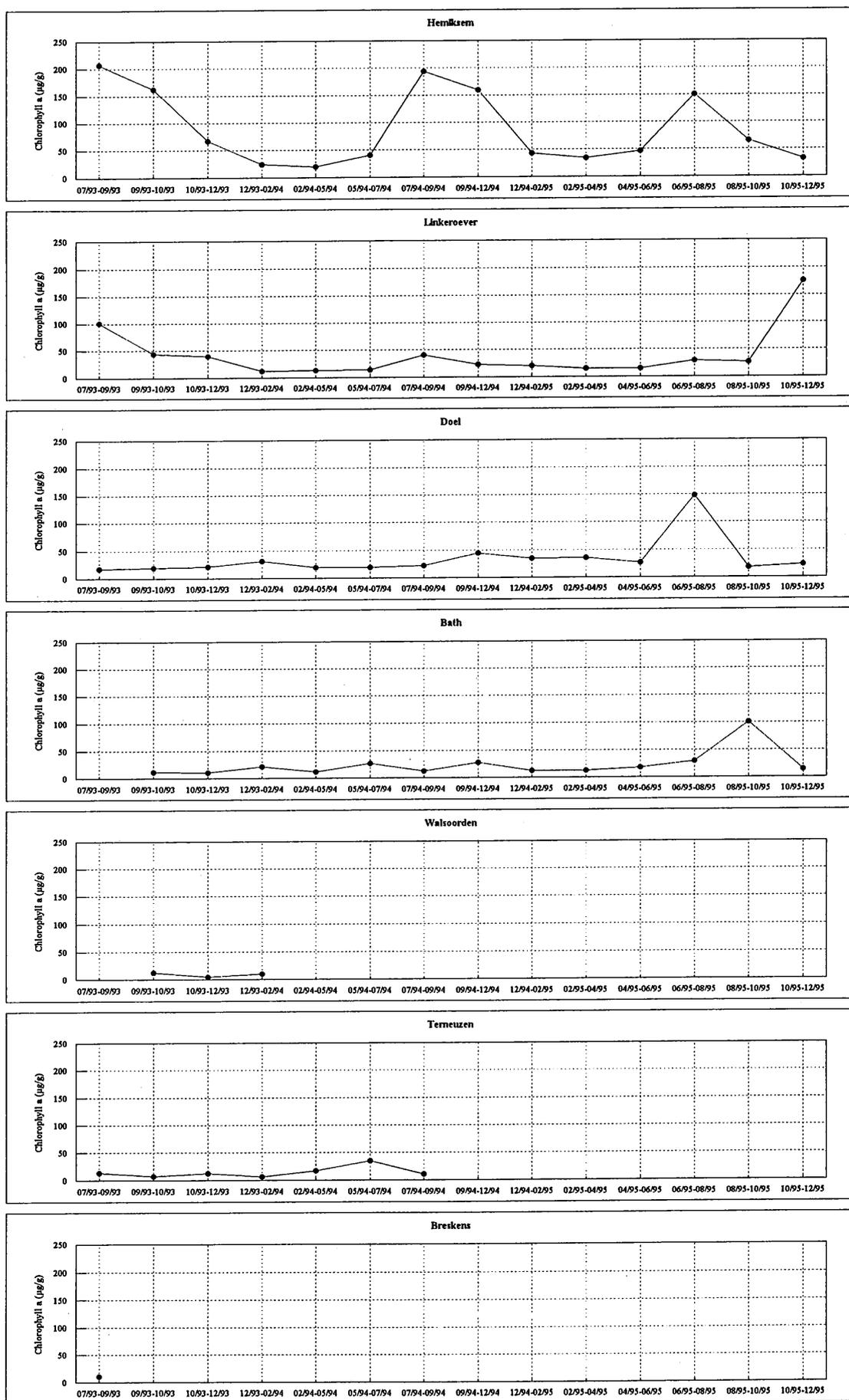


Figure 5 Variations saisonnières des concentrations en chlorophylle a

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	35	72			84	154	219
2		40	53	36	74	105	177
3		40	45	21	84	32	91
4		21	30	65	93	31	63
5		15		49	73	43	60
6		112		74	78	44	104
7		51		56	106	82	243
8				76	121	54	185
9				41	120	58	103
10				125	131	331	95
11				68	104	58	140
12				100	218	76	191
13				474	83	57	32
14				66	83	110	48
Annual average	35	50	43	61	97	90	135
Stand. deviation	0	31	10	27	20	84	60

Tableau 9. Concentrations en Phéopigments ($\mu\text{g/g}$)

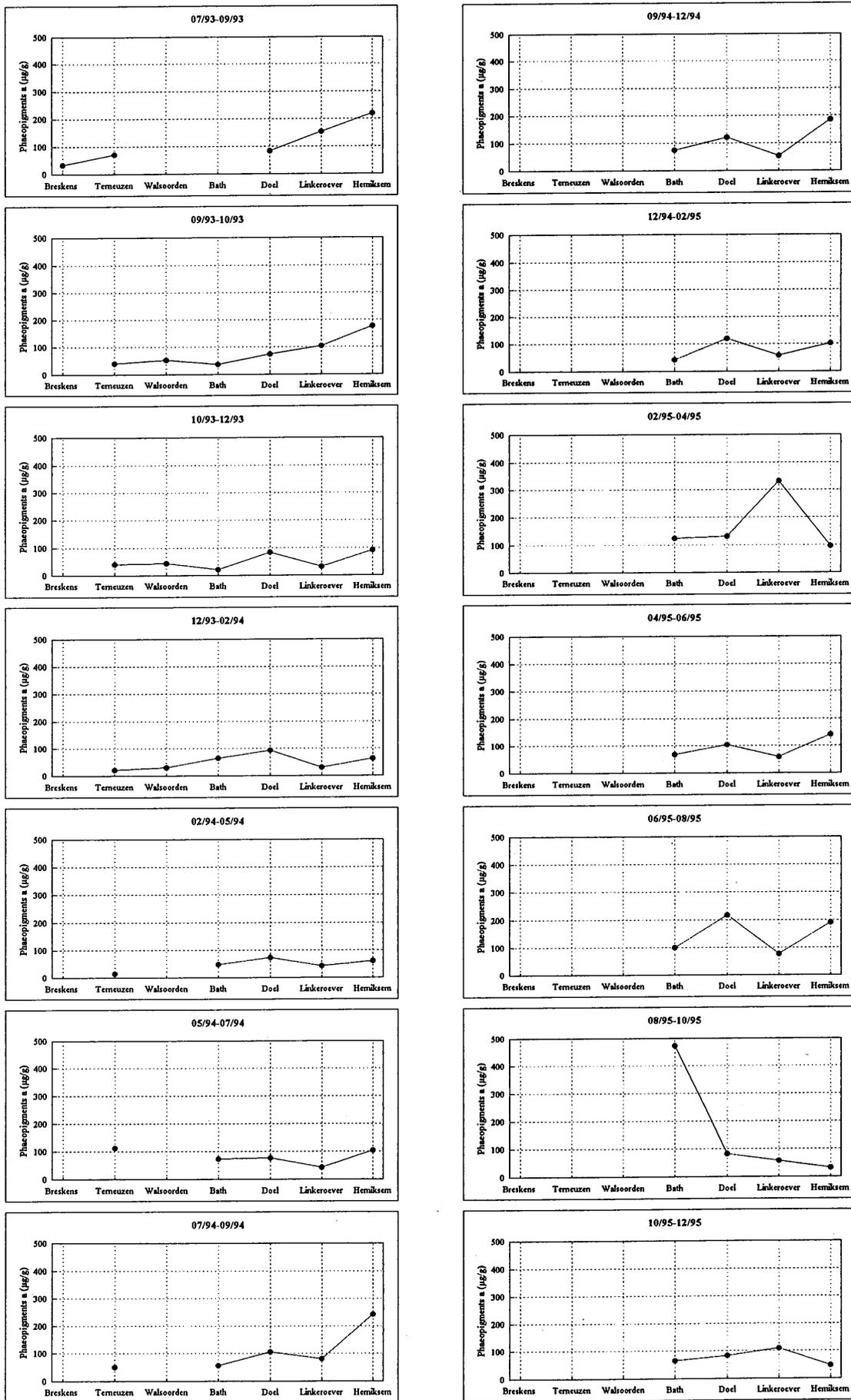


Figure 6 Variations géographiques des concentrations en phéopigments

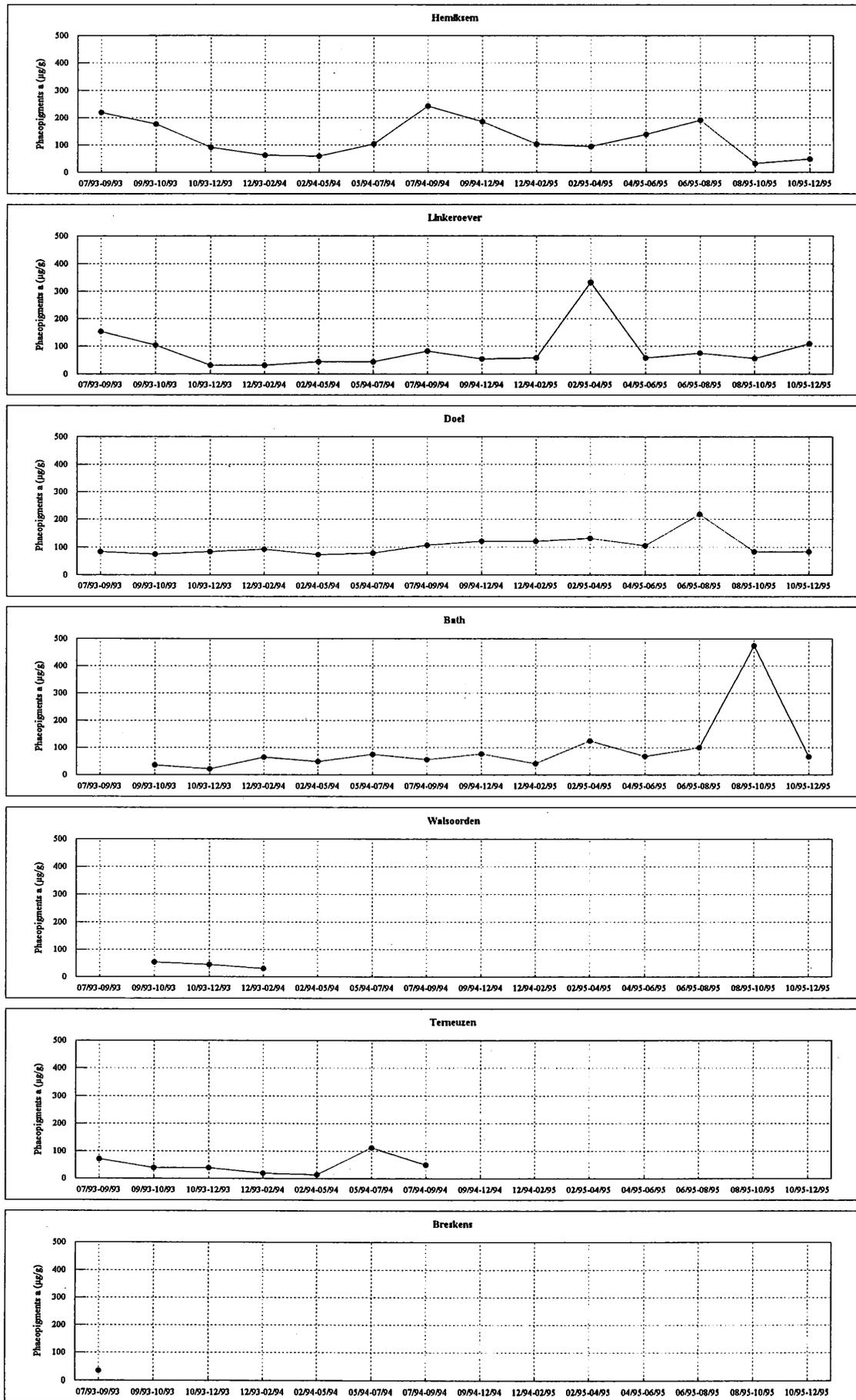


Figure 7 Variations saisonnières des concentrations en phéopigments

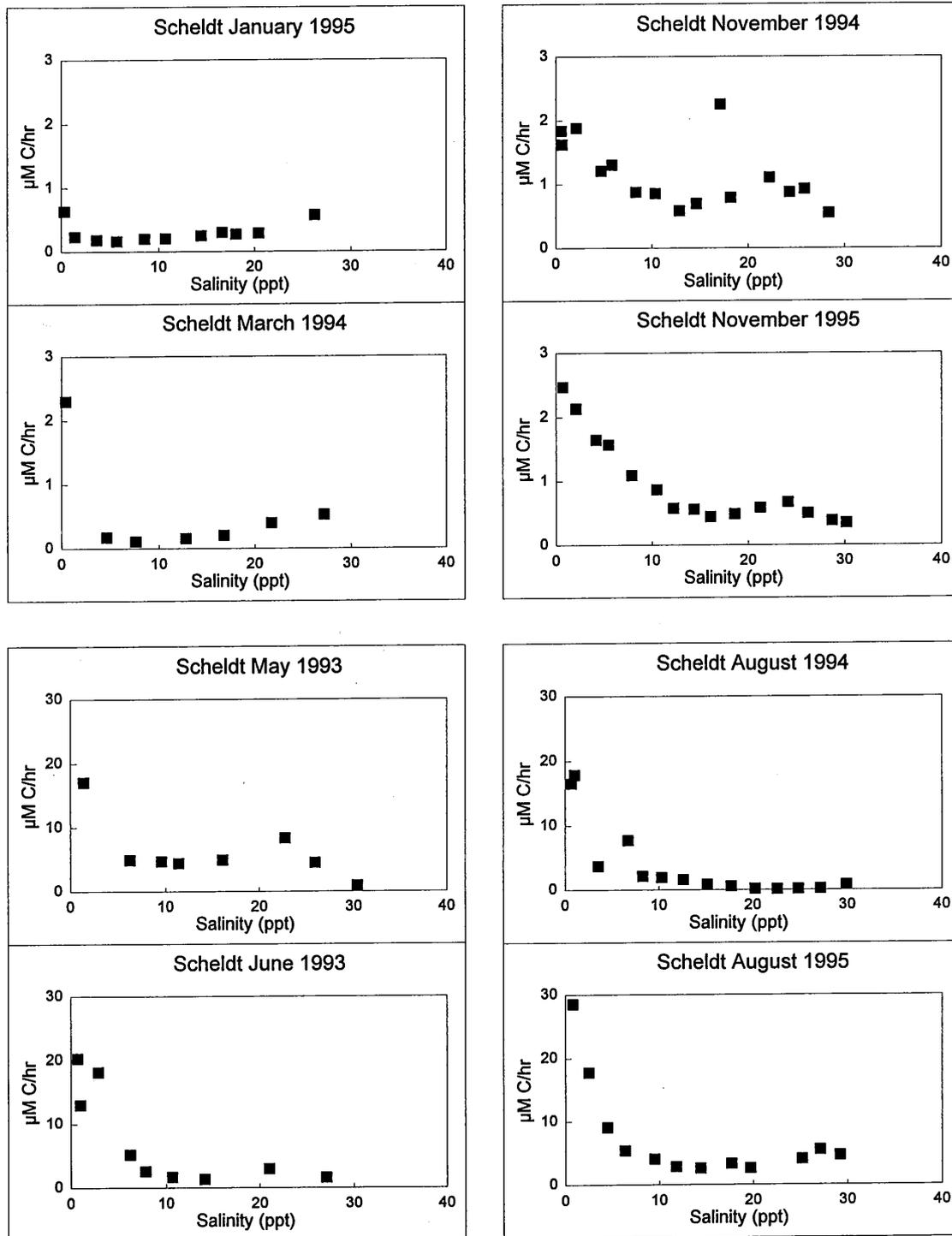


Figure 8. Mesure de la productivité primaire potentielle dans l'estuaire de l'Escaut (M. Loijens, comm. Pers.)

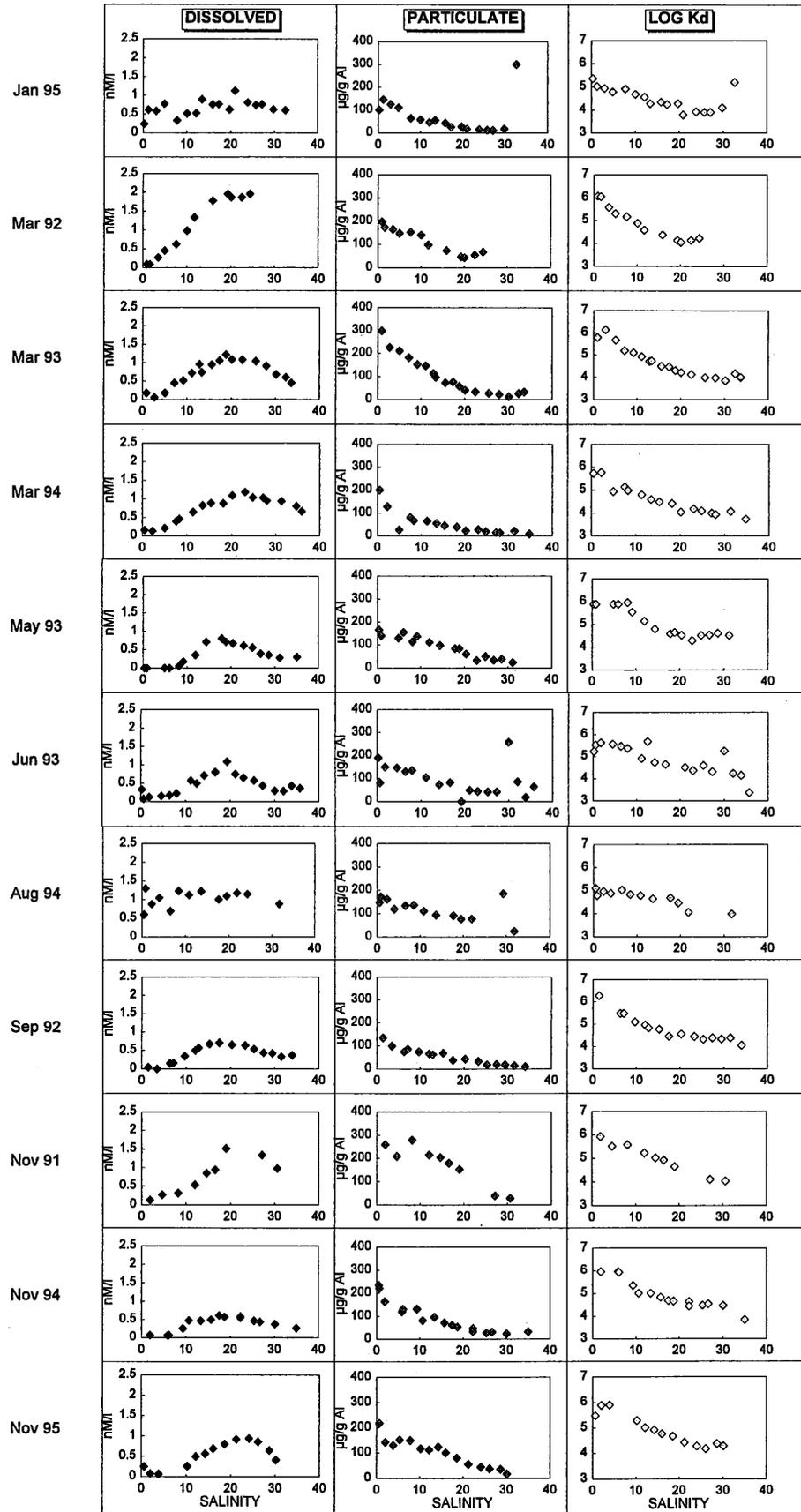


Figure 8. Distribution de la concentration en cadmium dans l'estuaire de l'Escaut

Silice amorphe

La concentration en opale (silice amorphe biogénique) d'un échantillon reflète l'importance des populations de diatomées dans la matière en suspension. Son estimation permettrait de compléter les mesures de chlorophylle a caractéristiques du phytoplancton. Dans cet objectif, une cinétique d'extraction alcaline utilisant une solution de NaOH 0,4 N est appliquée à différents échantillons de matière particulaire. Bien que préconisée par plusieurs auteurs (Gehlen 1994), cette méthode d'extraction sera discutée dans le cas particulier des solides en suspension dans l'estuaire de l'Escaut.

Prenons tout d'abord l'exemple particulier de la station Hemiksem. L'évolution de la concentration en silice dans la phase dissoute au cours de l'extraction de la matière en suspension de la station Hemiksem (échantillonnée de juillet 1994 à septembre 1994) est reprise à la figure 10. La concentration en silice totale extraite est corrigée afin de tenir compte de la contribution des phases minérales; ceci en extrapolant la droite de régression obtenue entre 6 et 24 h ($r^2 = 0.943$) jusqu'à l'intersection avec l'axe des ordonnées. Le contenu en silice amorphe est estimé en calculant l'ordonnée de l'origine.

Une méthodologie identique est appliquée aux échantillons de matière en suspension récoltés par le piège placé à Hemiksem de juillet 1993 à septembre 1994 et aussi aux échantillons prélevés à 5 stations différentes le long de l'estuaire (Hemiksem, Linkeroever, Doel, Bath, Terneuzen) de février 1994 à mai 1994. Le temps d'extraction a été fixé à 6h.

Résultats

Les variations saisonnières à Hemiksem sont décrites au tableau 11 et à la figure 11. Les valeurs les plus élevées sont trouvées au printemps et en été 1994 avec plus de 6% en silice amorphe. Le tableau 12 et la figure 12 indiquent les fluctuations géographiques du contenu en silice amorphe au cours du printemps de l'année 1994.

Discussion de la méthode analytique

La méthode d'extraction alcaline se base sur la différence entre la dissolution rapide de la silice amorphe et la remobilisation plus lente de la silice cristalline provenant des minéraux argileux coexistants dans la matière en suspension.

Le tableau 10 donne quelques valeurs fiables de la solubilité de diverses formes polymorphiques de la silice dans l'eau de mer à 25°C et 1 atm, tirées de la littérature (références dans Wollast 1974). Il est important de noter les grandes différences de valeurs données pour la solubilité d'une forme polymorphique particulière, spécialement dans le cas du quartz. Ces différences sont essentiellement dues au degré de perfection de la structure du cristal. Dans le cas du quartz fraîchement broyé, il est bien établi qu'à la surface des grains, il existe une couche instable avec une solubilité proche de celle de la silice amorphe. De plus, on peut aussi distinguer différents types de silice amorphe variant du verre silicaté au gel de silice finement divisé, qui possède une structure plus désordonnée et donc une solubilité plus élevée.

Quand, au cours d'une extraction alcaline, la variation de la concentration en silice dans la phase dissoute est portée en fonction du temps (comme décrit à la figure 10), deux parties peuvent être distinguées: une partie non linéaire et une partie linéaire. Etant donné qu'un minéral moins structuré possède une dissolution plus grande, la partie non linéaire de la courbe est attribuée à la dissolution rapide de la silice amorphe et la partie linéaire est assignée à la remobilisation plus lente des minéraux cristallins.

Forme	Donnée expérimentale	Reference
Quartz	0.09	Mackenzie (1971)
Quartz	0.10	Morey <i>et al.</i> (1962)
Tridymite	0.63	Stöber (1967)
Cristobalite	1.00	Stöber (1967)
Silice Amorphe	1.84	Stöber (1967)
Silice Amorphe	1.75	Krauskopf (1956)
Gel de silice finement divisé	2.34	Siever (1962)

Tableau 10 : Solubilité de la silice dans l'eau de mer à 25°C et 1 atm (mmol/l)

Cette méthode analytique peut s'avérer efficace pour mesurer les concentrations en silice amorphe totale d'un échantillon de matière en suspension, néanmoins, elle ne permet pas de faire la distinction entre silice biogénique et non biogénique. En effet, en milieu océanique, toute la silice amorphe mesurée peut être assimilée à la silice biogénique amorphe, mais, dans l'estuaire de l'Escaut, la présence de minéraux argileux en grandes quantités peut interférer et doit être prise en considération.

Discussion

Une distinction importante doit être faite au sein du phytoplancton entre les diatomées qui sont caractérisées par la présence d'un squelette externe siliceux appelé frustule et les autres algues représentées principalement par les flagellés. Les premières requièrent la silice comme nutriment essentiel tandis que les autres non.

Au large des côtes de la mer du Nord, la séquence des événements observés à partir du début de la période végétative est la suivante: les diatomées se développent en premier, et, en l'absence d'une importante population d'organismes brouteurs, forment une efflorescence, épuisant l'azote, le phosphore et le silicium quasi simultanément. Quand le déficit en nutriments est complet, les populations de diatomées régressent. Elles sont remplacées par un système régénéré dominé par les flagellés et les macro- ou microbrouteurs qui accumulent beaucoup moins de biomasse et qui recyclent l'azote et le phosphore de manière très efficace (Billen *et al.* 1991).

La disponibilité en silice peut avoir une forte influence sur la productivité algale dans les eaux continentales côtières de la Mer du Nord. Ces eaux sont fortement enrichies en nutriments délivrés par l'Escaut (et aussi par d'autres rivières principales: la Seine, le Rhin, le Weser et l'Ems) dont le bassin hydrographique est caractérisé par de densités de populations élevées et par des activités industrielles et agricoles intensives. L'apport terrigène en silice, qui provient surtout de la dissolution des minéraux des sols par les eaux fluviales, reste essentiellement constant tandis que les apports en azote et en phosphore augmentent considérablement. Pendant la phase croissante de l'efflorescence, il reste de l'azote et du phosphore inorganiques dans la colonne d'eau alors que la silice est complètement épuisée. Ceci permet un développement des populations de flagellés qui, par conséquent, prédominent tandis que celles de diatomées deviennent rapidement limitées par ce déficit en silice.

Phaeocystis est l'un des nombreux genres composant les flagellés. La majeure partie des efflorescences de *Phaeocystis* se présente sous la forme de cellules enrobées dans un matériel mucilagineux. Au printemps, la physiologie particulière des colonies de *Phaeocystis* influence fortement le fonctionnement de tout l'écosystème marin. Avant tout, la taille importante des colonies de *Phaeocystis* les empêche d'être broutés par la plupart des espèces zooplanctoniques présentes à différents stades à ce moment de l'année. En conséquence, à la fin de l'efflorescence, le mucus produit par *Phaeocystis* s'accumule souvent, de manière

transitoire, en concentrations importantes.

La structure polymérique de ce mucus le rend sujet à écumer. Lors des tempêtes, une grande quantité de mousse peut se former à la surface de la mer. Sous l'action des vents du large, une couche d'écume visqueuse et brunâtre, de 1 à 2 m d'épaisseur, s'accumule le long des plages causant de grandes nuisances économiques et environnementales.

Que le mucus soit dégradé par les bactéries dans la colonne d'eau, entraîné vers les côtes sous forme d'écume ou déposés au niveau des sédiments, une fraction assez importante de la production primaire de *Phaeocystis* échappe à la chaîne alimentaire pélagique. En conséquence, et à cause des périodes de temps assez courtes pendant lesquelles durent les efflorescences de *Phaeocystis*, un enrichissement de l'écosystème côtier en nutriments ne résulte pas nécessairement en une augmentation significative du rendement de pêche (Lancelot 1995).

Comme la méthode utilisant la cinétique d'extraction alcaline mesure le contenu en silice amorphe totale dans la matière en suspension, la silice biogénique trouvée dans les squelettes de diatomées ne peut être distinguée de la silice lithogénique liée aux particules minérales ou complexée par la matière organique. En conséquence, les fluctuations de silice amorphe dans l'estuaire de l'Escaut ne peuvent pas être entièrement alouées au développement des diatomées dans cette région. Néanmoins, les estimations des concentrations en silice amorphe ne sont pas inintéressantes puisque cette forme de silice peut redissoudre rapidement, fournissant une source potentielle en nutriment pour le phytoplancton siliceux des zones côtières de la Mer du Nord. De cette manière, la silice amorphe détermine l'équilibre N/P/Si responsable des états d'eutrophisation de la Mer du Nord durant les efflorescences phytoplanctoniques.

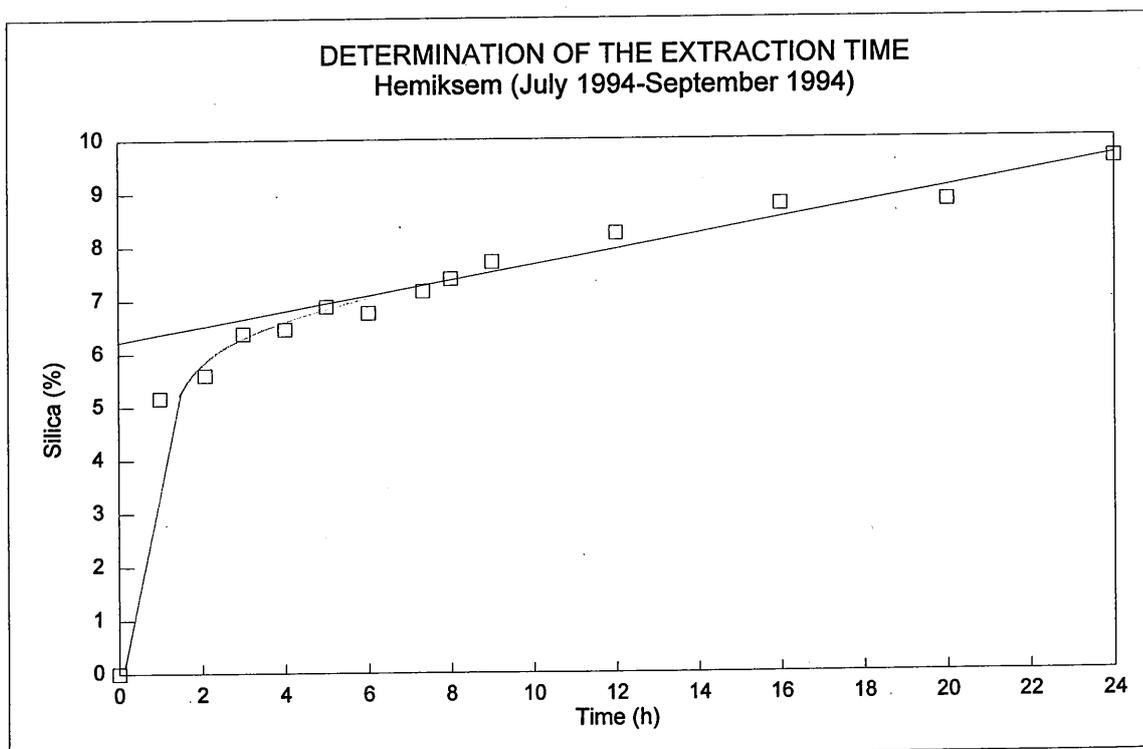


Figure 10. Détermination du temps d'extraction de la silice

Sampling		Amorphous Silica %
1	07/93-09/93	2.23
2	09/93-10/93	3.12
3	10/93-12/93	2.93
4	12/93-02/94	3.29
5	02/94-05/94	4.41
6	05/94-07/94	2.85
7	07/94-09/94	6.22
Annual average		3.58
Stand. deviation		1.24

Tableau 11. Concentrations en silice amorphe à Hemiksem

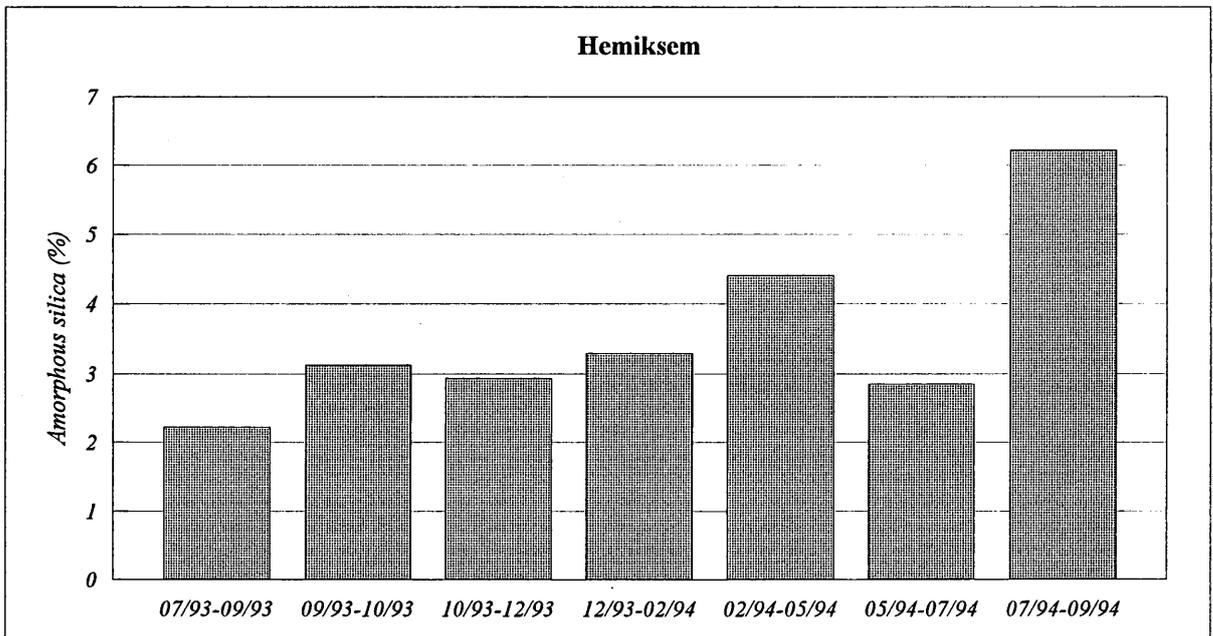


Figure 11. Fluctuations temporelles de la concentration en silice amorphe à Hemiksem

	Amorphous Silica %
Breskens	
Terneuzen	1.31
Walsoorden	
Bath	3.12
Doel	3.53
Linkeroever	1.82
Hemiksem	6.22

Tableau 12 Concentrations en silice amorphe le long de l'estuaire de l'Escaut pour la période 'février 94 - mai 94'

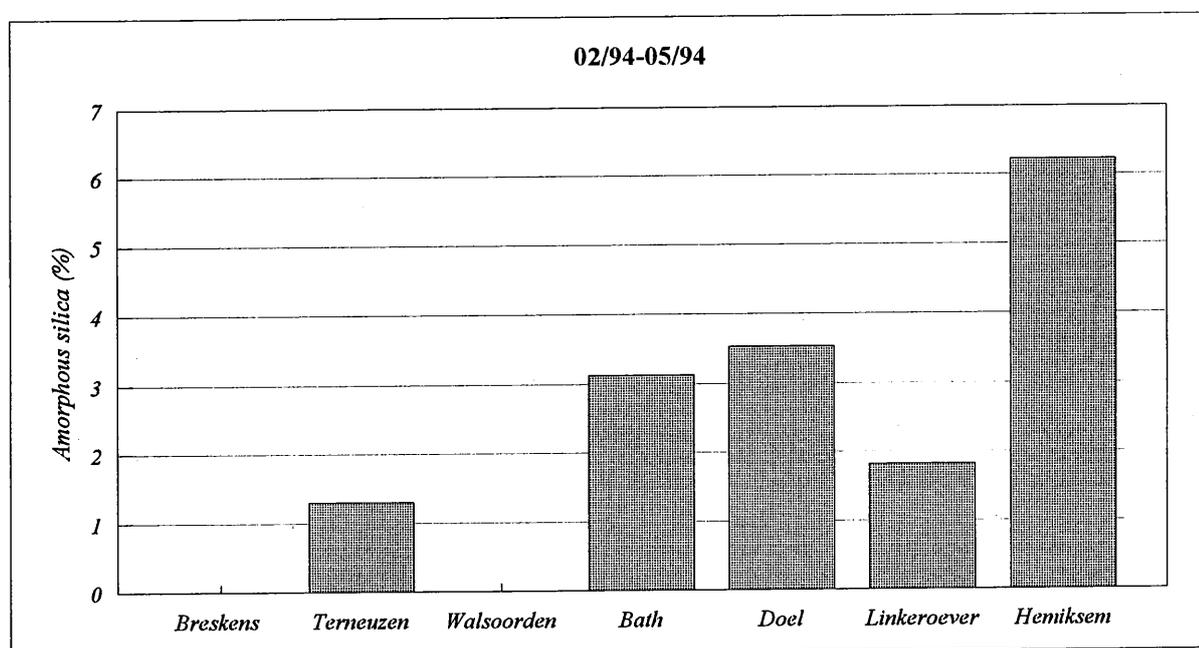


Figure 12. Profil longitudinal de la concentration en silice amorphe dans l'estuaire de l'Escaut pour la période 'février 94 - mai 94'

Carbone organique

Perte au feu à 550°C - Les pertes en poids des échantillons calcinés à 550°C sont rassemblées au tableau 13. Elles fluctuent entre 7,9% à Terneuzen et 18,8% à Hemiksem et atteignent en moyenne 12,7%. Les profils spatiaux et temporels sont décrits aux figures 13 et 14.

Demande chimique en oxygène (DCO) - Les figures 15 et 16 (et le tableau 14) présentent les variations de la demande chimique en oxygène. Quelle que soit la saison, les profils longitudinaux présentent la même caractéristique: une demande chimique en oxygène plus élevée à Hemiksem, à Doel et à Linkeroever qu'à Breskens ou à Terneuzen. Une légère chute de concentration est souvent observée à Linkeroever.

Chromatographie en phase gazeuse - Les concentrations en carbone organique sont présentées au tableau 15. Leurs fluctuations spatiales sont reprises à la figure 17. Excepté pour les périodes 'octobre 93-décembre 93' et 'octobre 95-décembre 95', Linkeroever est toujours caractérisé par des concentrations plus basses qu'à Hemiksem et Doel. Néanmoins, pour tous les profils longitudinaux, la tendance générale montre que les concentrations sont les plus élevées en amont et les plus basses en aval. Les variations saisonnières sont très différentes d'une station à l'autre (figure 18). A Hemiksem et à Terneuzen, les maxima sont observés en été tandis qu'à Linkeroever et à Walsoorden, ils apparaissent lors des périodes hivernales. A Doel, les valeurs sont maximales au printemps, et, elles restent assez constantes à Bath.

Azote organique

Les concentrations en azote exprimées en pourcentage de poids sec de matière en suspension sont rassemblées au tableau 16. Elles sont comprises entre 0,10% et 0,56%, la concentration moyenne étant 0,25%. Les fluctuations temporelles de la concentration en azote sont très irrégulières, elles sont décrites à la figure 20. La figure 19 qui illustre les variations géographiques montre que les valeurs obtenues à Terneuzen représentent seulement une fraction de celles mesurées à Hemiksem. Cette fraction peut varier environ du quart au deux-tiers. Au cours des différentes saisons, Hemiksem et Doel se partagent généralement les valeurs les plus élevées. Bien que la station Linkeroever soit située en amont, sa concentration en azote est souvent aussi basse que celle trouvée à Terneuzen.

Phosphore organique

Les valeurs de phosphore organique sont rassemblées au tableau 17. Les profils longitudinaux et temporels sont décrits aux figures 21 et 22. Les profils saisonniers sont très irréguliers, d'un autre côté, les variations géographiques montrent que les valeurs les plus importantes se trouvent dans la zone amont de l'estuaire.

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	12.1	14.1			16.5	11.6	16.1
2	09/93-10/93		17.5	12.8	14.7	13.8	9.3	11.1
3	10/93-12/93		13.4	9.2	9.0	10.5	11.3	12.7
4	12/93-02/94		7.9	11.2	13.8	13.8	8.4	10.5
5	02/94-05/94		9.9		15.3	15.2	9.6	12.5
6	05/94-07/94		16.3		14.3	15.9	11.3	11.7
7	07/94-09/94		11.7		11.9	17.7	12.8	14.3
8	09/94-12/94				16.5	16.1	10.5	13.8
9	12/94-02/95				10.0	15.3	12.6	18.8
10	02/95-04/95				14.1	16.1	5.8	14.5
11	04/95-06/95				14.7	13.9	8.5	17.9
12	06/95-08/95				14.4	17.5	12.1	14.4
13	08/95-10/95				16.1	15.9	10.5	13.8
14	10/95-12/95				13.9	15.8	14.0	12.5
<i>Annual average</i>		12.1	13.0	11.1	13.4	15.0	10.2	14.0
<i>Stand. deviation</i>		0.0	3.1	1.5	2.3	1.8	2.0	2.6

Tableau 13. Pertes au feu à 550°C (%)

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	4.2	4.6			9.4	9.0	15.1
2	09/93-10/93		7.0	5.0	8.7	11.4	8.6	10.9
3	10/93-12/93		5.2	3.9	7.1	9.3	9.3	12.2
4	12/93-02/94		4.4	6.6	12.4	14.1	6.3	11.6
5	02/94-05/94		3.1		11.4	14.0	7.9	8.8
6	05/94-07/94		6.5		9.6	12.9	7.2	12.1
7	07/94-09/94		7.6		7.6	11.7	8.7	13.4
8	09/94-12/94				12.7	5.8	18.6	17.1
9	12/94-02/95				8.1	7.7	12.4	9.6
10	02/95-04/95				6.8	8.0	2.5	10.9
11	04/95-06/95				9.7	6.9	4.7	16.3
12	06/95-08/95				11.6	13.6	14.9	15.6
13	08/95-10/95				11.2	12.0	15.6	13.6
14	10/95-12/95				8.9	12.9	15.8	14.2
<i>Annual average</i>		4.2	5.5	5.2	9.4	10.1	8.7	12.5
<i>Stand. deviation</i>		0.0	1.5	1.1	2.0	2.8	4.0	2.5

Tableau 14. Demande chimique en oxygène (%)

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	1.57	1.28			2.96	2.45	3.88
2	09/93-10/93		0.67	1.17	2.13	3.42	2.44	3.09
3	10/93-12/93		1.07	0.88	2.73	3.64	3.77	3.13
4	12/93-02/94		1.24	2.51	3.21	4.02	1.98	3.35
5	02/94-05/94		0.80		3.05	4.87	2.81	2.99
6	05/94-07/94		1.83		2.67	3.72	3.15	3.46
7	07/94-09/94		2.07		2.33	3.64	2.30	4.29
8	09/94-12/94				2.52	3.77	2.51	3.62
9	12/94-02/95				1.56	4.27	3.48	3.33
10	02/95-04/95				2.92	4.67	1.33	3.43
11	04/95-06/95				3.03	4.02	2.13	2.38
12	06/95-08/95				2.77	4.00	3.52	4.15
13	08/95-10/95				2.97	3.54	2.32	2.91
14	10/95-12/95				2.56	3.66	3.84	2.89
<i>Annual average</i>		1.57	1.28	1.52	2.61	3.91	2.58	3.36
<i>Stand. deviation</i>		0.00	0.47	0.71	0.48	0.52	0.66	0.47

Tableau 15. Concentrations en carbone organique (%)

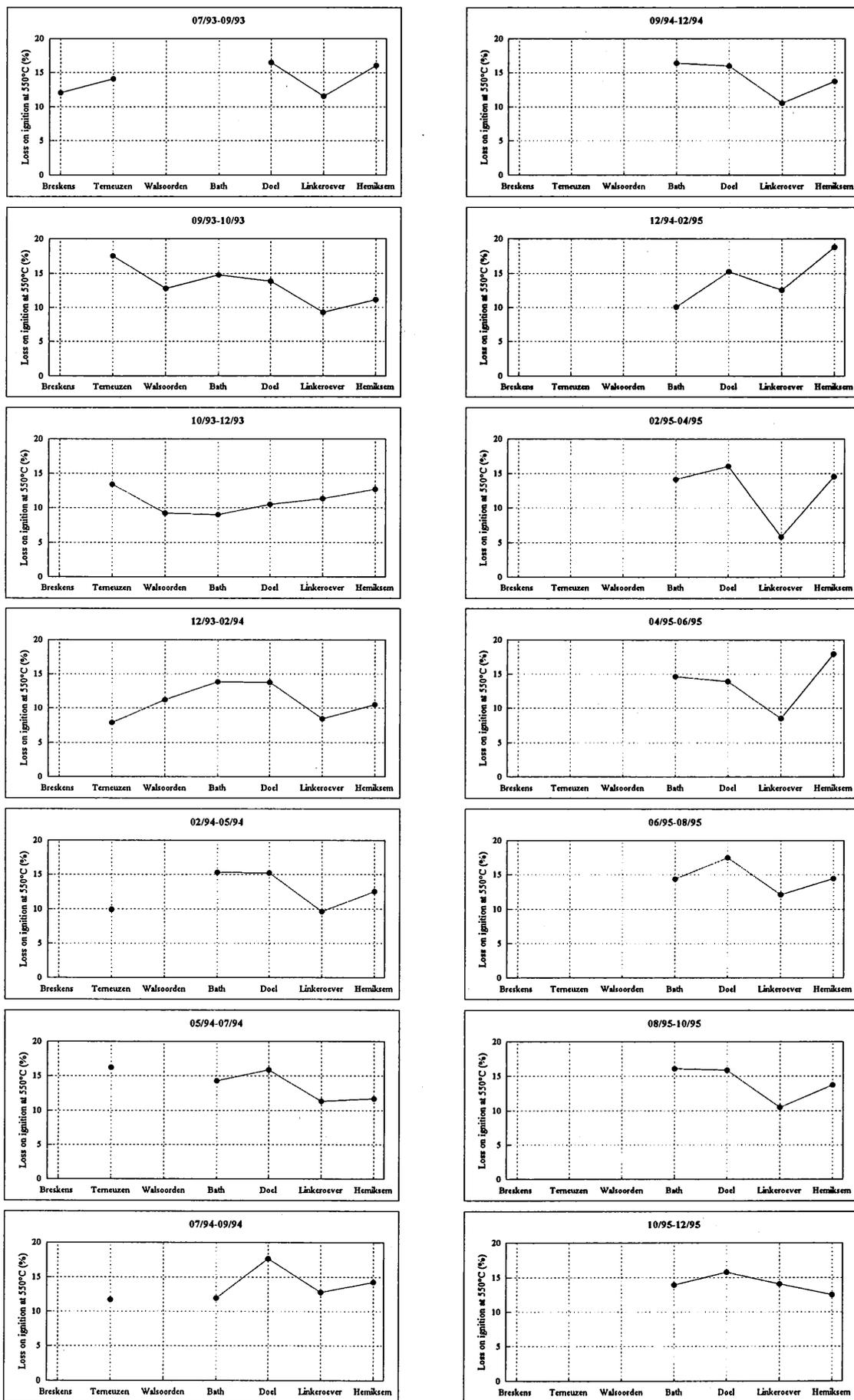


Figure 13 Variations géographiques des pertes au feu à 550°C

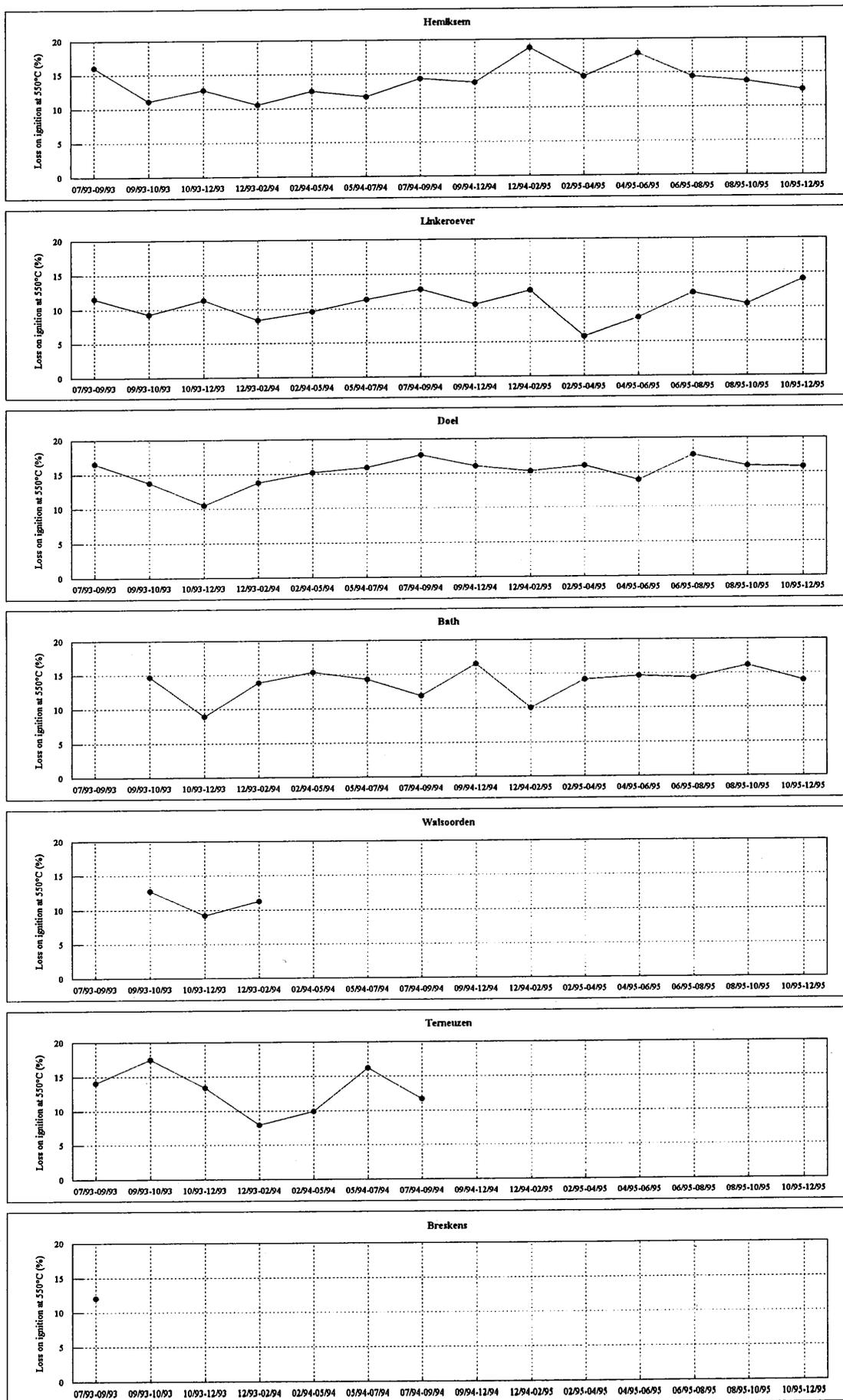


Figure 14 Variations saisonnières des pertes au feu à 550°C

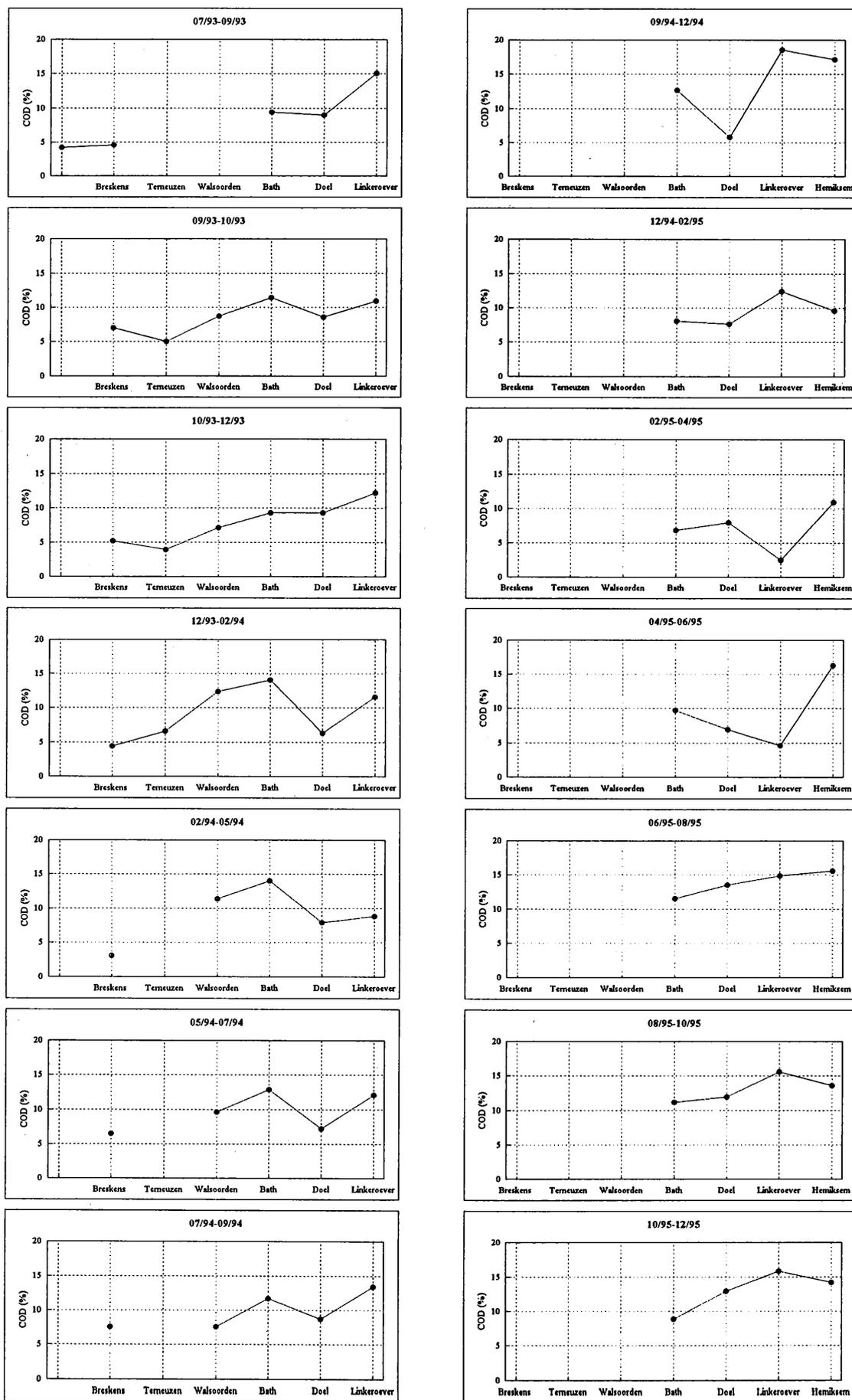


Figure 15 Variations géographiques de la demande chimique en oxygène

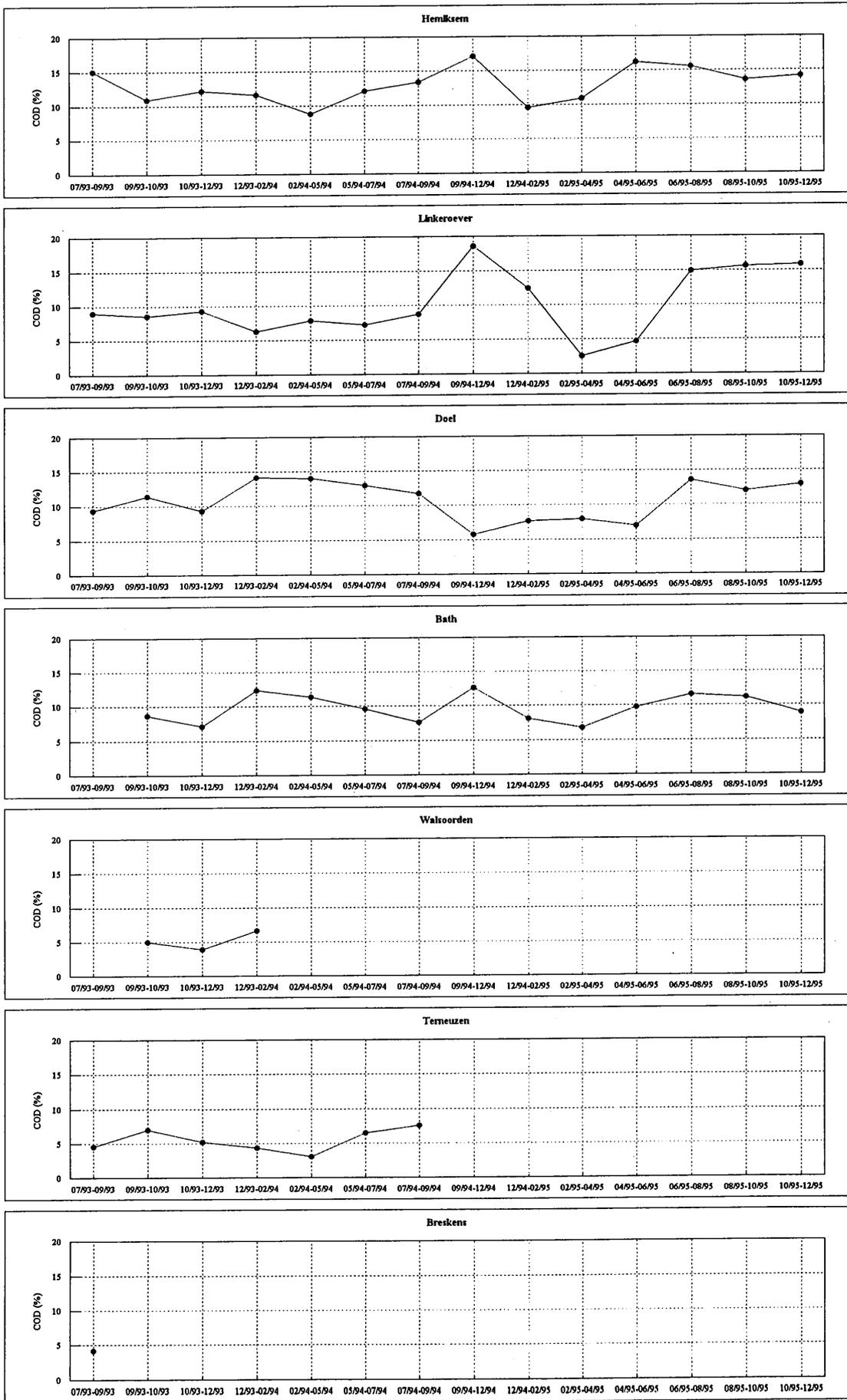


Figure 16 Variations saisonnières de la demande chimique en oxygène

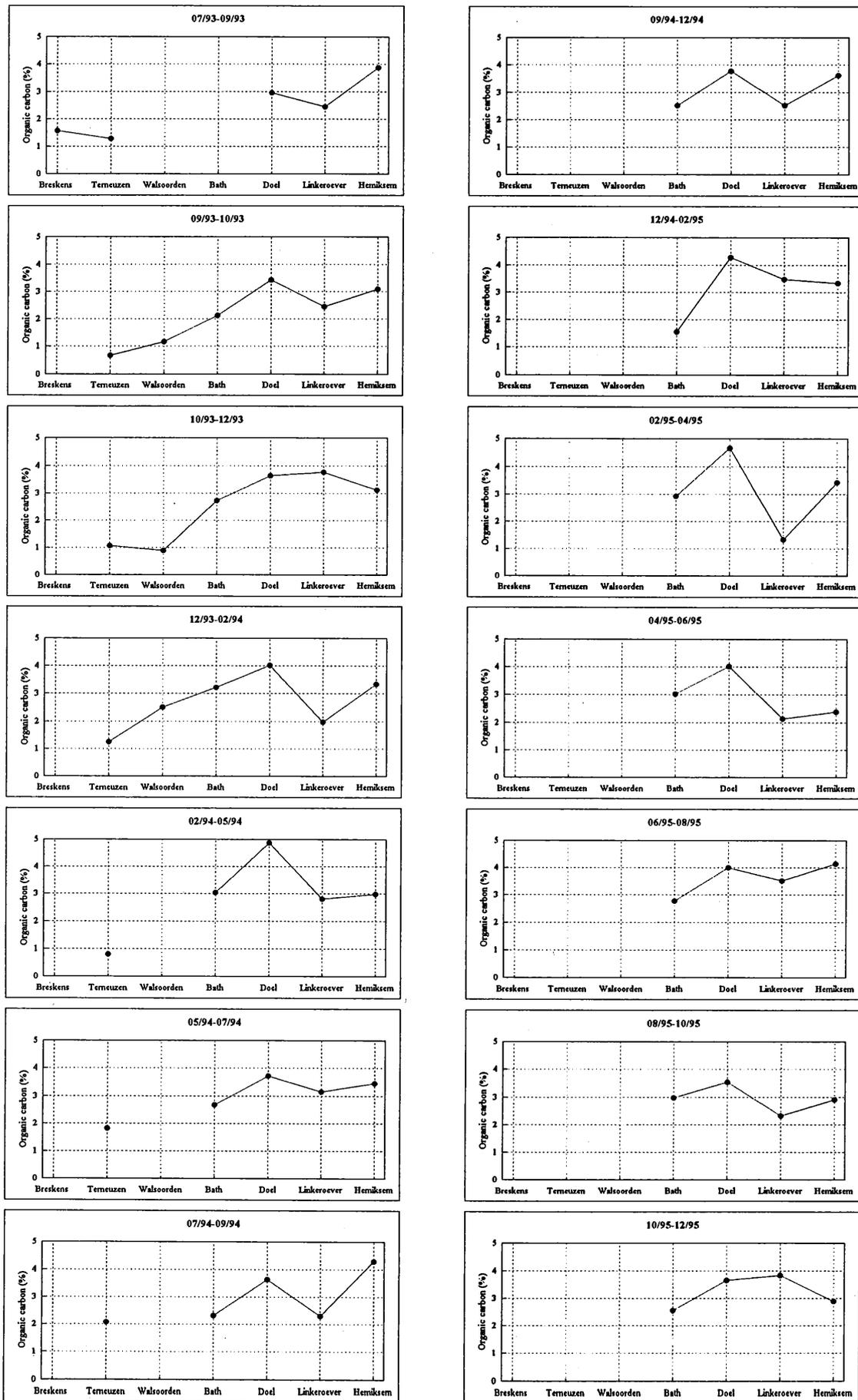


Figure 17 Variations géographiques de la concentration en carbone organique

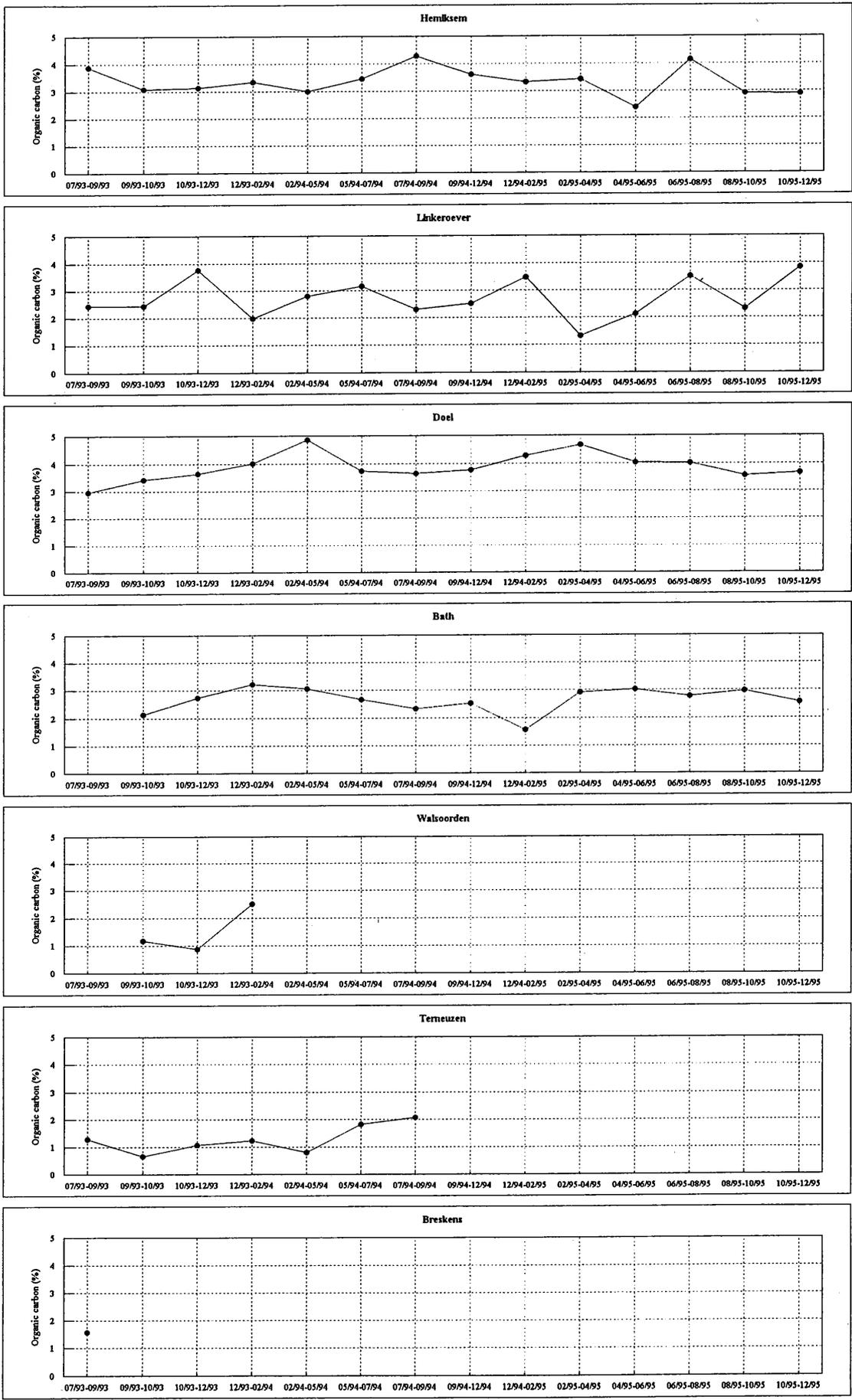


Figure 18 Variations saisonnières de la concentration en carbone organique

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	0.18	0.24			0.32	0.29	0.47
2	09/93-10/93		0.10	0.16	0.14	0.37	0.23	0.37
3	10/93-12/93		0.19	0.10	0.18	0.25	0.22	0.33
4	12/93-02/94		0.16	0.18	0.36	0.47	0.20	0.40
5	02/94-05/94		0.10		0.32	0.45	0.21	0.35
6	05/94-07/94		0.25		0.30	0.40	0.23	0.39
7	07/94-09/94		0.17		0.22	0.41	0.22	0.56
8	09/94-12/94				0.24	0.35	0.17	0.42
9	12/94-02/95				0.14	0.39	0.24	0.34
10	02/95-04/95				0.27	0.47	0.20	0.34
11	04/95-06/95				0.26	0.36	0.25	0.38
12	06/95-08/95				0.27	0.40	0.29	0.45
13	08/95-10/95				0.25	0.29	0.18	0.40
14	10/95-12/95				0.22	0.32	0.40	0.24
<i>Annual average</i>		0.18	0.17	0.15	0.24	0.39	0.23	0.40
<i>Stand. deviation</i>		0.00	0.06	0.03	0.07	0.06	0.03	0.06

Tableau 16. Concentrations en azote (%)

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	150	220			690	351	496
2	09/93-10/93		140	250	180	960	1090	830
3	10/93-12/93		150	109	227	360	603	378
4	12/93-02/94		140	319	530	510	780	890
5	02/94-05/94		130		594	538	360	1000
6	05/94-07/94		291		761	356	580	536
7	07/94-09/94		204		175	415	340	595
8	09/94-12/94				218	908	800	759
9	12/94-02/95				215	730	233	377
10	02/95-04/95				303	432	167	861
11	04/95-06/95				97	112	373	1219
12	06/95-08/95				466	691	385	1414
13	08/95-10/95				555	418	118	419
14	10/95-12/95				500	360	534	1812
<i>Annual average</i>		150	182	226	330	547	516	722
<i>Stand. deviation</i>		0	55	87	208	243	269	257

Tableau 17. Concentrations en phosphore organique (µg/g)

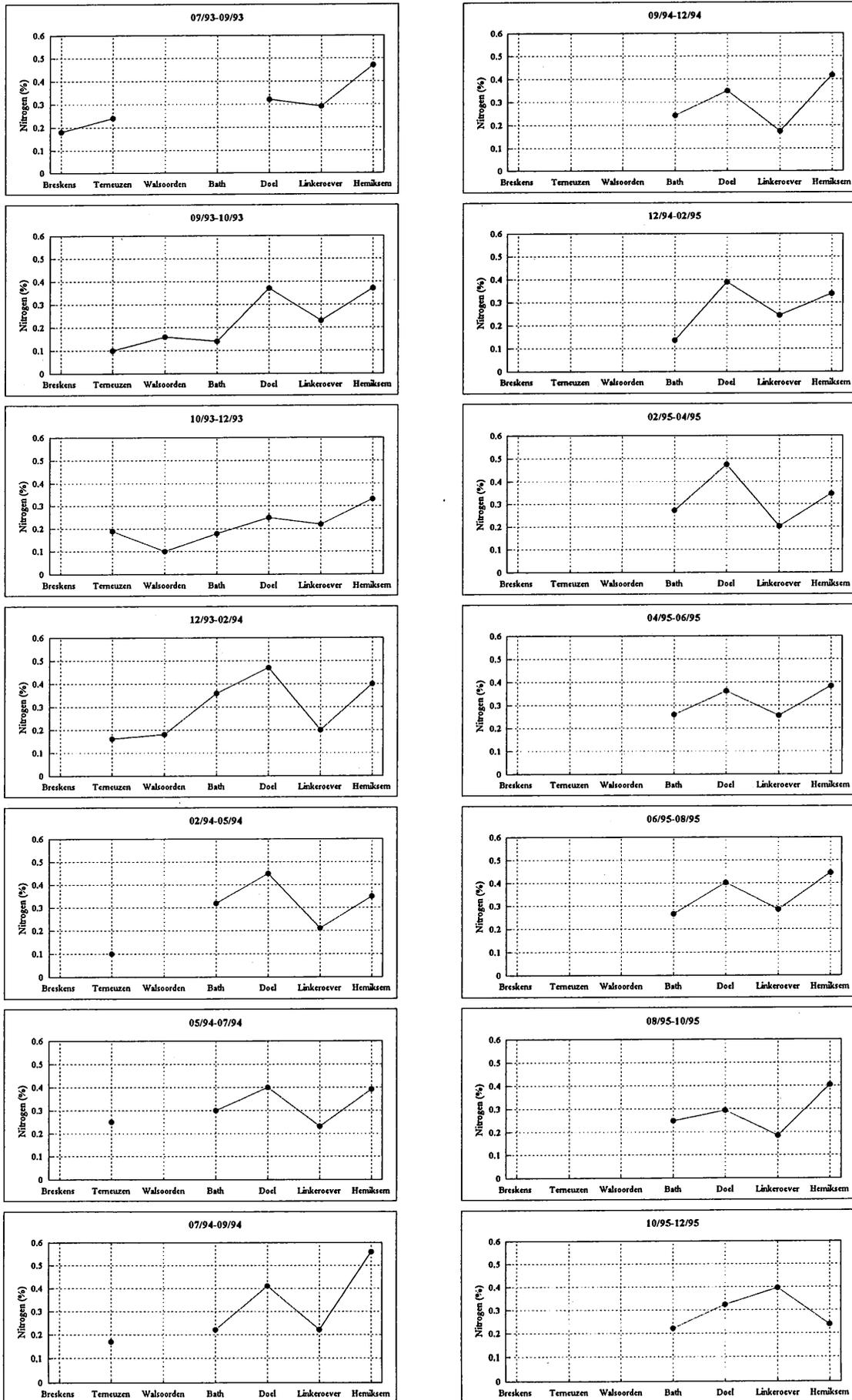


Figure 19 Variations géographiques des concentrations en azote

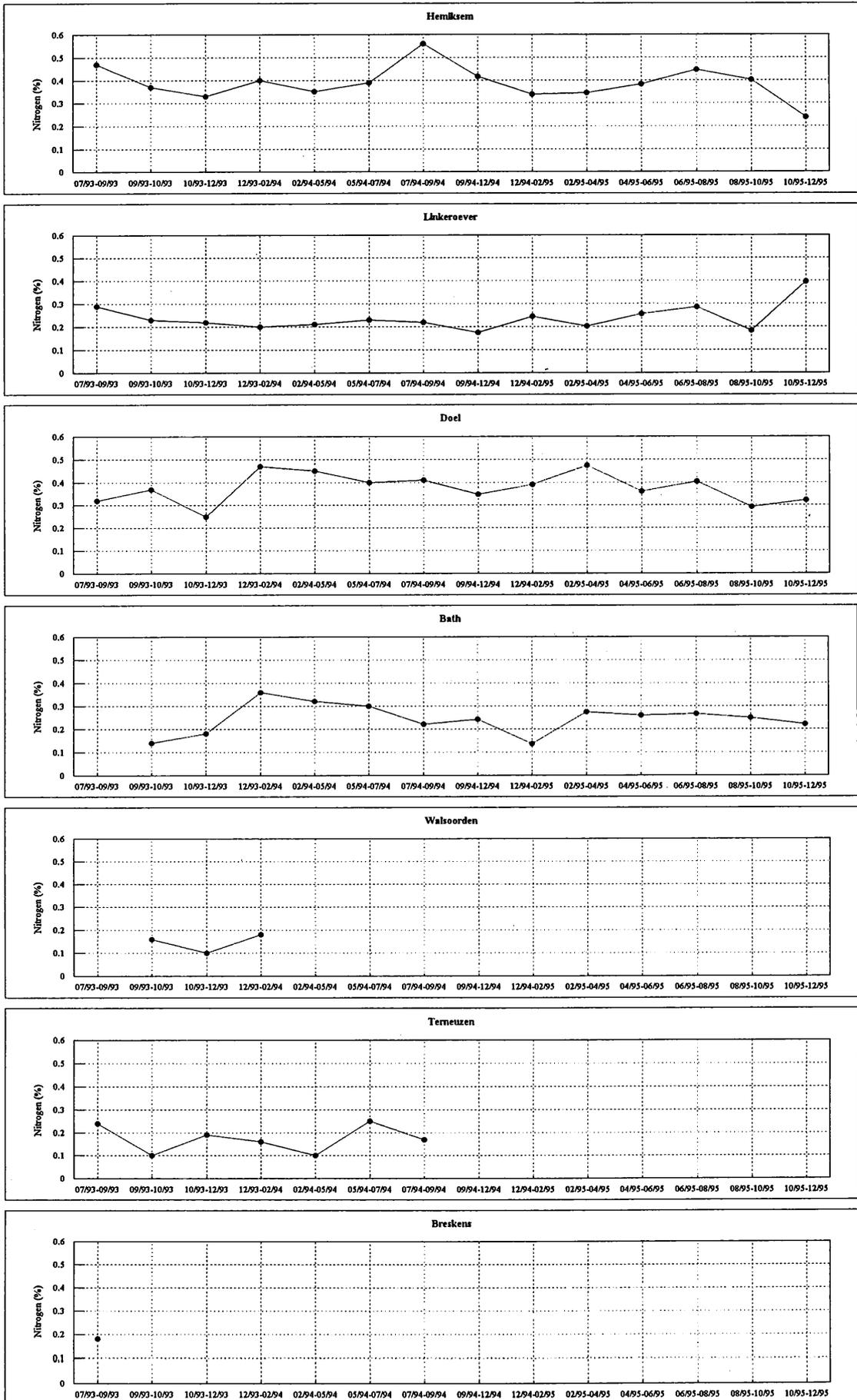


Figure 20 Variations saisonnières des concentrations en azote

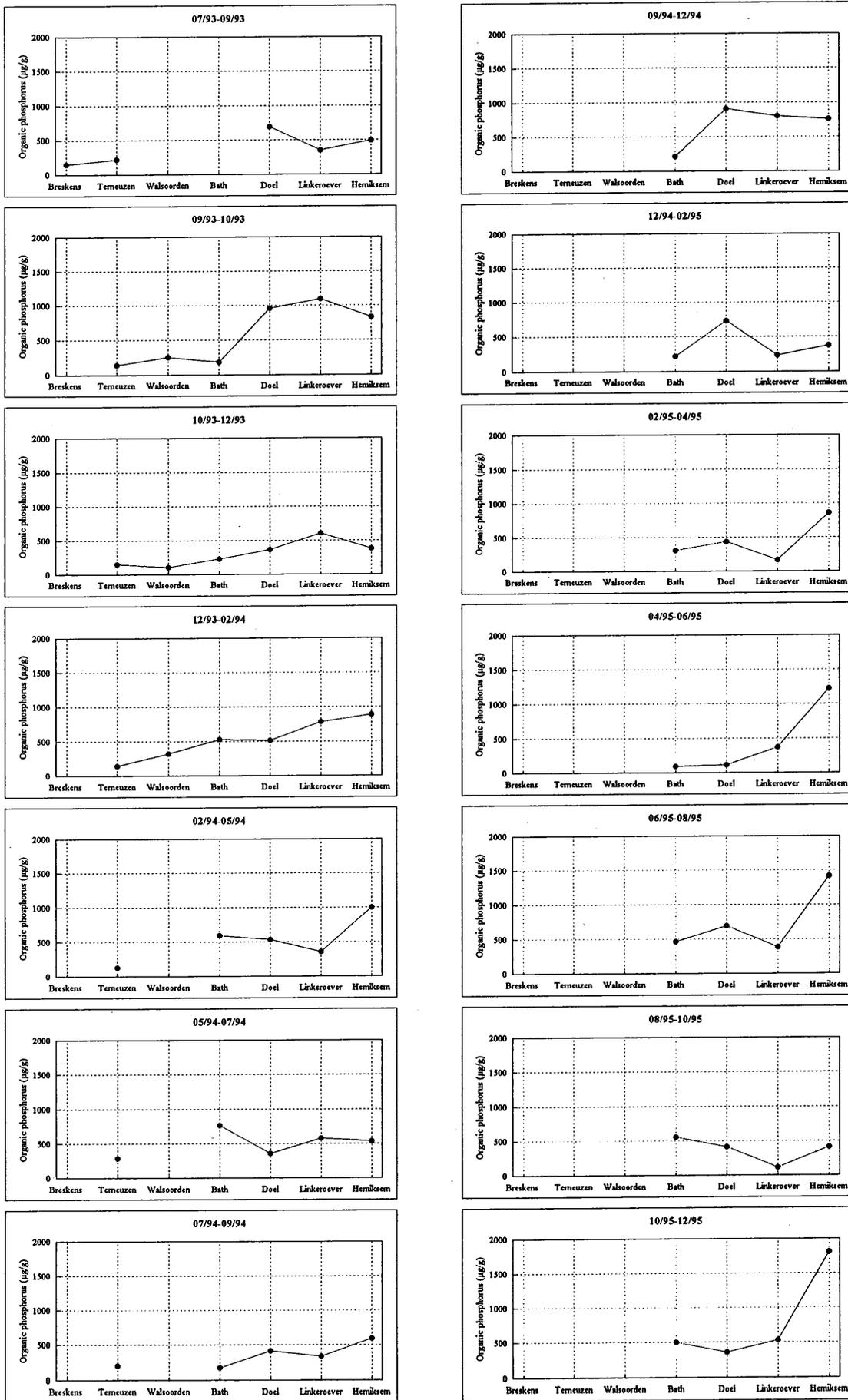


Figure 21 Variations saisonnières des concentrations en phosphore organique (µg/g)

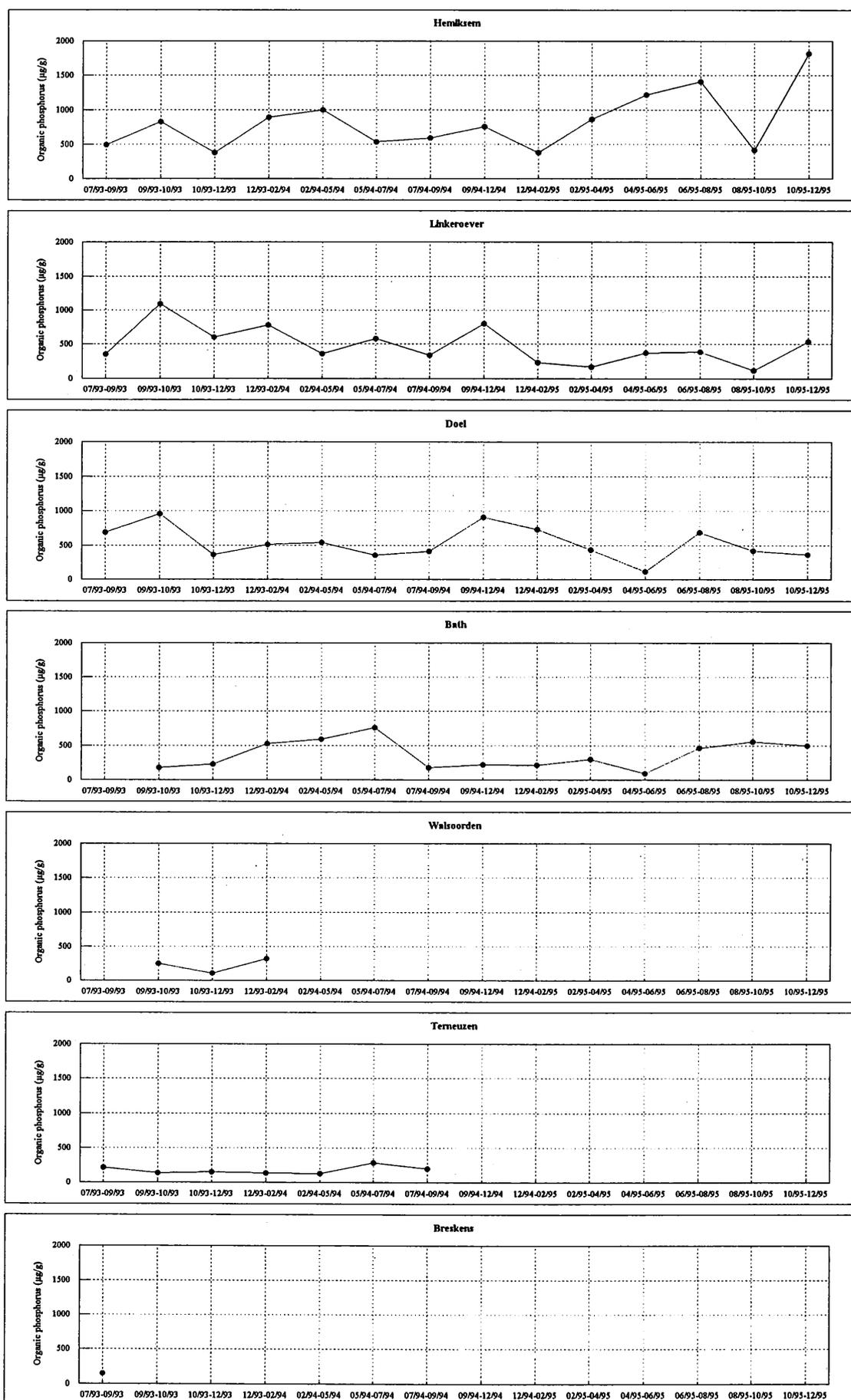


Figure 22 Variations saisonnières des concentrations en phosphore organique (µg/g)

Discussion

Méthodes de dosage du carbone organique

La détermination du contenu en carbone organique de la matière en suspension fait appel à l'utilisation de méthodes appartenant à trois groupes différents. Dans le premier groupe, le contenu en carbone organique est obtenu par différence entre les contenus en carbone total obtenus avant et après combustion à haute température. Le second groupe se base sur une mesure du carbone organique par oxydation. Le troisième groupe de méthodes utilise l'élimination du carbone inorganique par attaque acide avant l'analyse. Toutes ces méthodes peuvent être soumises à des erreurs systématiques quand elles sont appliquées à un échantillon particulier.

Les contenus en carbone organique estimés par perte au feu à 550°C peuvent être biaisés vers des valeurs plus élevées quand certains minéraux (la kaolinite, les oxyhydroxides de fer et d'aluminium) se décomposent à la température appliquée. Ils peuvent évidemment être déplacés vers des valeurs plus basses si la matière organique n'est pas complètement calcinée à cette température.

Les concentrations en carbone organique obtenues par oxydation au bichromate peuvent être soit trop élevées si des espèces réduites autres que le carbone organique sont oxydées (par exemple: les sulfures et les oxydes de fer ferreux), soit trop basses si des composés organiques réfractaires (tels les hydrocarbures) ne sont pas oxydés par le bichromate.

Les teneurs en carbone organique mesurés après acidification des échantillons peuvent être sous-estimées si la fraction organique a été attaquée ou sur-estimée si la fraction carbonatée n'a pas été éliminée dans son entièreté.

Les résultats obtenus par ces trois méthodes sont comparés aux figures 23, 24 et 25. Excepté pour la station Doel (prélèvements 8 à 11), une assez bonne corrélation est trouvée entre les teneurs en carbone organique mesurées par analyseur CNS et par demande chimique en oxygène ($r^2=0.55$ avec 62 observations). Cette corrélation est quasi inexistente quand il est question de comparaison avec la perte au feu à 550°C. En conséquence, la perte au feu ne sera considérée que comme un paramètre caractéristique de la matière particulaire et non comme une mesure de son contenu en matière organique.

Matière organique (carbone, azote et phosphore)

Différents processus déterminent le devenir de la matière organique particulaire, d'origine autochtone ou allochtone, présente dans l'estuaire.

Lors des efflorescences phytoplanctoniques estivales, la consommation de nutriments dans la zone amont de l'estuaire, provoque la diminution de la concentration de ces derniers dans la phase dissoute et donc une augmentation subséquente - par assimilation biologique - de leur teneur dans la phase particulaire.

De plus, comme on peut s'attendre des activités humaines intensives dans le bassin hydrographique de l'Escaut, des grandes quantités d'eaux usées d'origine domestique, agricole et industrielle, traitées ou non traitées, sont directement déversées dans l'estuaire. Des particules riches en matière organique d'origine anthropogénique s'ajoutent donc à la production primaire, expliquant le fait que les valeurs les plus élevées en carbone, azote et

phosphore apparaissent dans l'estuaire supérieur.

Une partie de ces particules est ingérée par les organismes et est incorporée dans les niveaux trophiques de la chaîne alimentaire. A chaque niveau, une fraction de la matière organique consommée est respirée afin de fournir aux organismes de l'énergie pour leur développement, leur croissance et leur mobilité. La fraction restante est excrétée sous forme de pelotes fécales. Etant donné que leur contenu est encore riche en matière organique, ces pelotes fécales ont une valeur alimentaire considérable. Elles peuvent être assimilées à nouveau par d'autres organismes; dans le cas échéant, elles sédimentent vers le fond de l'estuaire.

La mortalité naturellement élevée du phytoplancton, du zooplancton et des organismes supérieurs est également une source importante de matériel détritique en addition à la production de pelotes fécales.

La reminéralisation a lieu dans la colonne d'eau, pendant le transfert des particules des eaux de surface vers les eaux profondes ou vers les sédiments; et, continue quand les particules sont déposées à l'interface sédiment-eau. Les détritiques sont utilisés comme substrats organiques par les bactéries car ces organismes hétérotrophes dépendent de l'énergie sequestrée dans les composés carbonés réduits (produits par les autotrophes) pour assurer leur croissance. En parallèle avec la décomposition de la matière organique, les éléments essentiels tels l'azote et le phosphore sont libérés. Cette régénération de nutriments est une condition nécessaire à une nouvelle production de matière organique par les autotrophes.

Plus en aval, un autre processus important se passant dans l'estuaire est la sédimentation importante de la matière organique particulaire liée au mélange des eaux douces et des eaux salines. Il peut être intéressant de rappeler que deux zones aux caractéristiques tout à fait différentes peuvent être distinguées pour l'estuaire de l'Escaut. Dans la partie inférieure, les courants résiduels moyens sur un cycle de marée complet sont orientés vers l'amont près du fond, tandis qu'ils sont orientés vers l'aval dans la partie supérieure. Les deux mouvements s'opposent et s'annulent dans la région d'Anvers qui est donc une zone très favorable à la sédimentation des particules. De plus, la matière en suspension portée par les eaux de la rivière est composée principalement de particules colloïdales qui flocculent pour des salinités allant de 1 à 5 (practical salinity scale). Les valeurs de salinités optimales pour la flocculation coïncident avec la zone propice à la sédimentation (Wollast 1988).

Les particules en suspension qui n'ont pas sédimenté et qui ne sont donc pas piégées dans l'estuaire sont transportées vers la zone côtière. Dans cette partie aval de l'estuaire, elles sont alors diluées avec les particules marines importées dans l'estuaire par l'intrusion des eaux salines lors des marées montantes. Cette dilution est responsable d'une diminution des concentrations en carbone, azote et phosphore organique dans la matière en suspension.

Il est intéressant de noter qu'à Linkeroever, de la matière particulaire présentant des contenus très bas en carbone, azote et phosphore organiques et une faible demande chimique en oxygène a été prélevée au moyen du piège. Ce piège est situé dans la zone portuaire d'Anvers où des dragages continus et intensifs provoquent la resuspension des sédiments. En conséquence, des sédiments fraîchement déposés ou plus anciens sont aussi piégés par ce système d'échantillonnage. Ils sont constitués de particules qui ont déjà séjourné pendant un certain temps dans la colonne d'eau et dans le fond de l'estuaire, elles ont donc été soumises à une reminéralisation partielle ou complète. C'est pourquoi ces particules

présentent un déficit en matière organique par rapport aux particules en suspension.

Rapport carbone organique/chlorophylle a

Le but de ce chapitre est d'évaluer l'importance de la fraction organique représentée par la production primaire dans la matière particulaire. Il est généralement accepté que le rapport carbone organique/chlorophylle a typique du phytoplancton marin possède une valeur d'environ 50.

Cette valeur a été calculée pour les différents échantillons de matière en suspension (tableau 18), elle s'est montrée être très fluctuante. Cependant, comme la matière en suspension a séjourné pendant un temps assez long dans les pièges (2 mois en moyenne), une fraction de la chlorophylle a a été dégradée pour former des phéopigments. Ceci est la raison pour laquelle il nous semble plus adéquat de discuter en terme de rapport carbone organique/pigment a plutôt qu'en terme de rapport carbone organique/chlorophylle a.

Comme indiqué au tableau 19, le rapport carbone organique/pigment a est compris entre 38 à 863. La valeur moyenne de 308 est excessivement élevée comparée au rapport typique du phytoplancton marin. D'après ces valeurs, il est évident que la production primaire n'est pas le constituant principal de la matière organique particulaire et que la charge organique d'origine anthropogénique peut être très importante dans l'estuaire de l'Escaut.

Néanmoins, les variations géographiques et saisonnières décrites dans les figures 26 et 27 montrent que le rapport carbone organique/pigment a diminue généralement pendant la période estivale quand les efflorescences phytoplanctoniques ont lieu dans la partie aval de l'estuaire.

Rapport molaire carbone/azote/phosphore

Les éléments sont retirés de la colonne d'eau dans les proportions requises pour la croissance et le développement des producteurs primaires, parmi lesquels prédomine le phytoplancton. Ces éléments sont présents dans des proportions relativement uniformes et constantes dans le cas des populations phytoplanctoniques (et donc aussi dans le cas de la matière particulaire marine). En conséquence, le rapport molaire C/N/P est généralement accepté comme étant égal à 106/16/1, ce rapport est appelé rapport Redfield.

Les rapports molaires C/N et C/P ont été calculés pour les échantillons de matière en suspension de l'estuaire de l'Escaut. Les valeurs sont rassemblées aux tableaux 20 et 21 et les variations spatio-temporelles sont décrites aux figures 28 à 31. Des comparaisons globales montrent que les valeurs se situent dans un même ordre de grandeur que le rapport Redfield mais qu'elles tendent généralement vers des rapports C/N et C/P plus élevés: la valeur moyenne pour le rapport C/N équivaut à 12 au lieu de 7 et le rapport C/P atteint 204 en moyenne au lieu de 106.

Comme il a été vu précédemment avec le rapport carbone organique/pigment a, le matériel particulaire contient de grandes quantités de matière organique d'origine continentale. La végétation et les sols terrestres sont riches en carbone et en azote avec des rapports C/N et C/P très élevés. En conséquence, en plus des polluants d'origine anthropogéniques, ils dévient le rapport de sa valeur idéale trouvée dans le cas des populations phytoplanctoniques pures.

La présence de matériel plus ou moins dégradé dans les pièges contribue aussi à éloigner le rapport Redfield de sa valeur théorique. En effet, si l'hypothèse est faite que l'azote et le phosphore sont recyclés plus rapidement que le carbone, la fraction la plus labile de la matière organique aura des rapport C/N et C/P plus bas que la fraction la plus résistante et une augmentation de ces rapports sera observée pendant la dégradation de la matière organique. Ainsi, la présence plus ou moins marquée de matériel détritique dans les pièges contribue à augmenter les rapports C/N et C/P de la matière en suspension échantillonnée.

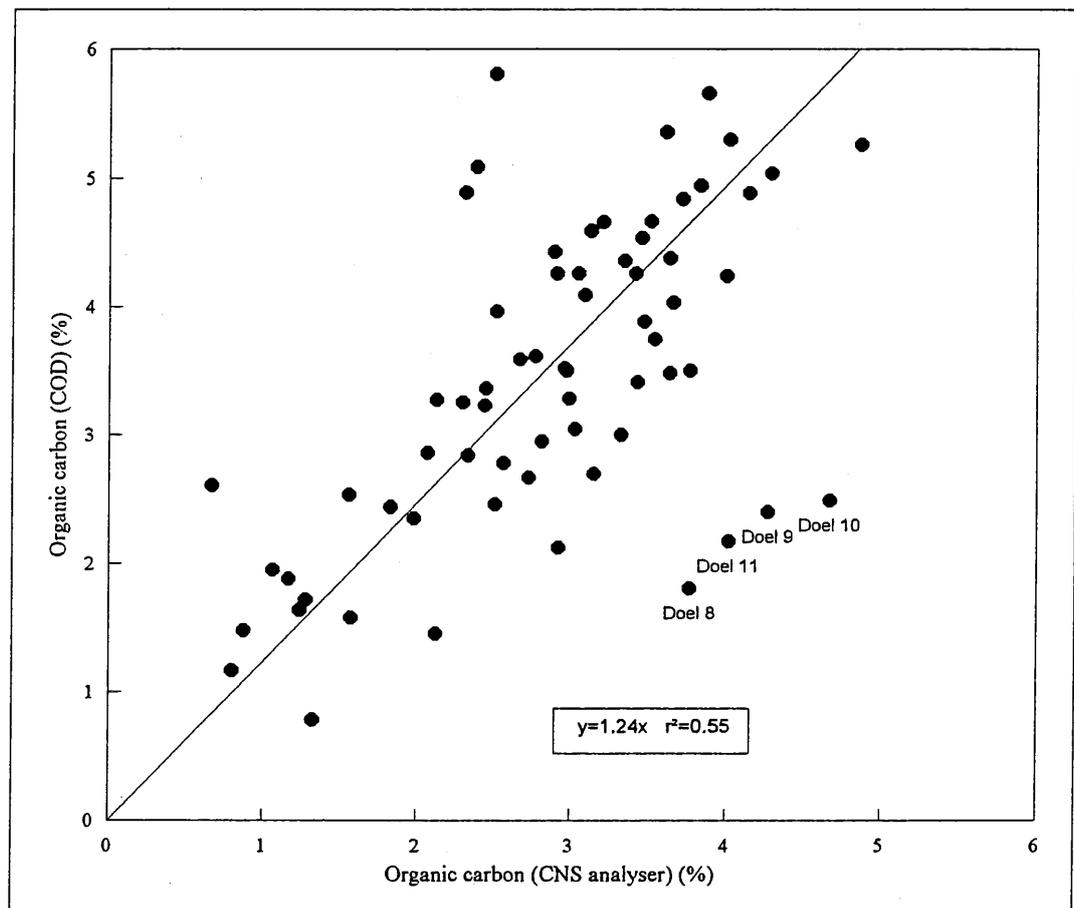


Figure 23 Régression entre les mesures de carbone organique obtenues par chromatographie en phase gazeuse (analyseur CNS) et par demande chimique en oxygène

Nombre d'observations=62

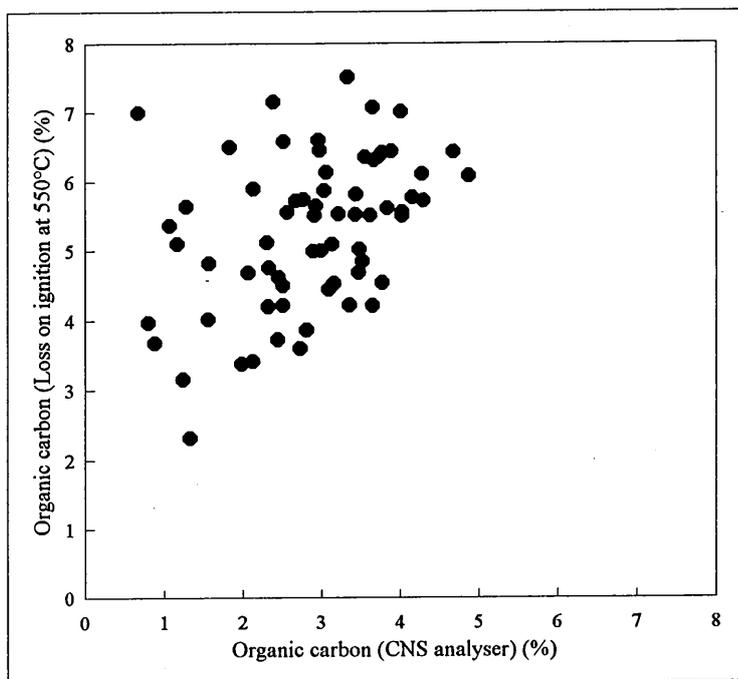


Figure 24 Régression entre les mesures de carbone organique obtenues par analyseur CNS et par perte au feu à 550°C

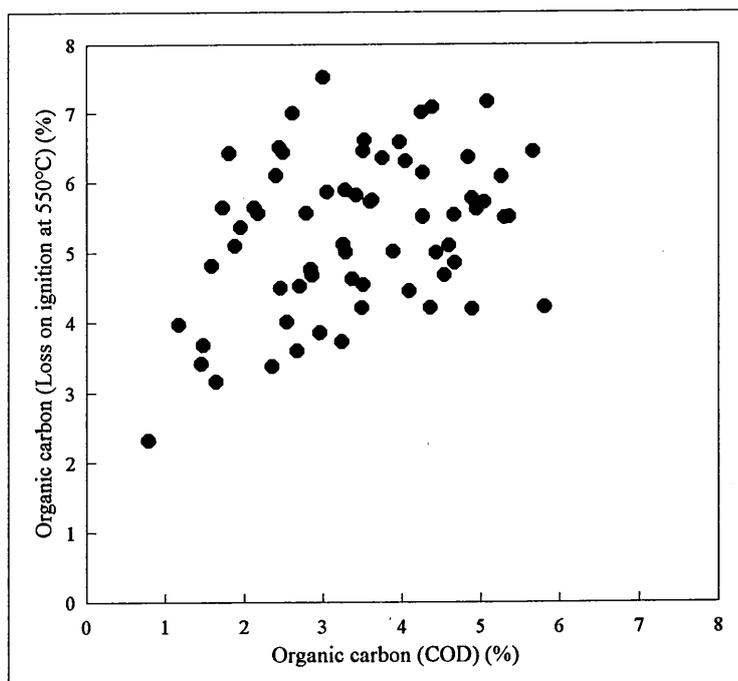


Figure 25 Régression entre les mesures de carbone organique obtenues par demande chimique en oxygène et par perte au feu à 550°C

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	943			1660	242	187
2	09/93-10/93	934	938	1854	1736	557	190
3	10/93-12/93	841	1789	2566	1681	953	467
4	12/93-02/94	1879	2551	1503	1281	1590	1360
5	02/94-05/94	470		2574	2531	2108	1477
6	05/94-07/94	526		987	1946	2314	856
7	07/94-09/94	1816		1803	1611	563	221
8	09/94-12/94			902	844	1104	227
9	12/94-02/95			1239	1225	1757	774
10	02/95-04/95			2282	1327	901	1001
11	04/95-06/95			1685	1501	1478	513
12	06/95-08/95			927	269	1232	275
13	08/95-10/95			296	2025	885	446
14	10/95-12/95			1735	1566	218	906
Annual average	1474	1058	1759	1739	1577	1233	661
Stand. deviation	0	528	659	572	416	639	448

Tableau 18. Rapport carbone organique/chlorophylle a

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	150			291	96	91
2	09/93-10/93	142	179	449	365	164	91
3	10/93-12/93	203	176	863	345	527	198
4	12/93-02/94	449	630	372	323	456	382
5	02/94-05/94	250		501	528	499	373
6	05/94-07/94	125		264	383	547	240
7	07/94-09/94	332		338	283	187	98
8	09/94-12/94			242	228	327	105
9	12/94-02/95			291	276	447	228
10	02/95-04/95			212	281	38	266
11	04/95-06/95			352	307	294	128
12	06/95-08/95			213	109	336	121
13	08/95-10/95			52	353	278	299
14	10/95-12/95			317	344	134	362
Annual average	344	236	328	388	328	326	200
Stand. deviation	0	110	213	180	76	174	104

Tableau 19. Rapport carbone organique/pigments a

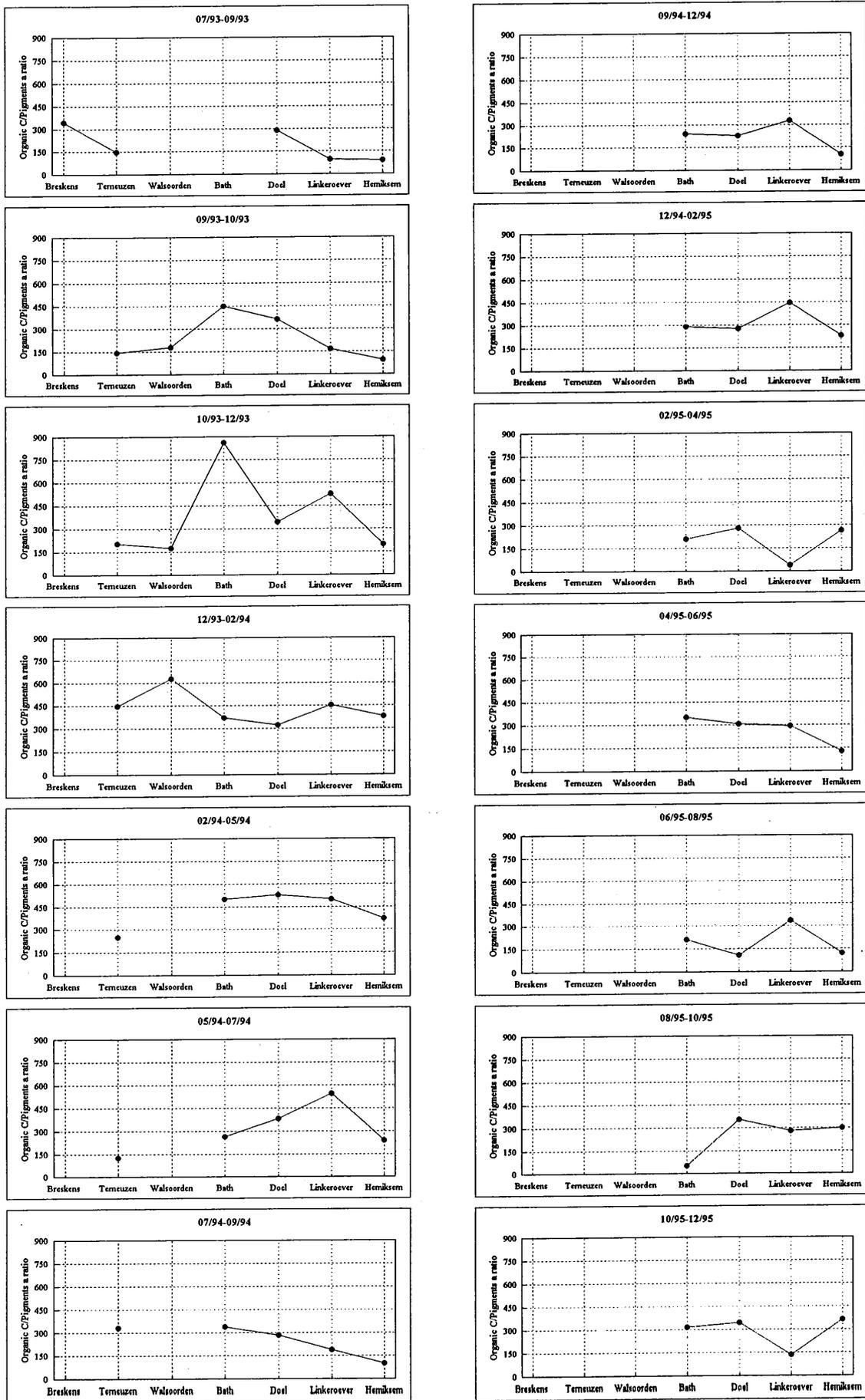


Figure 26 Variations géographiques du rapport carbone organique/pigments a

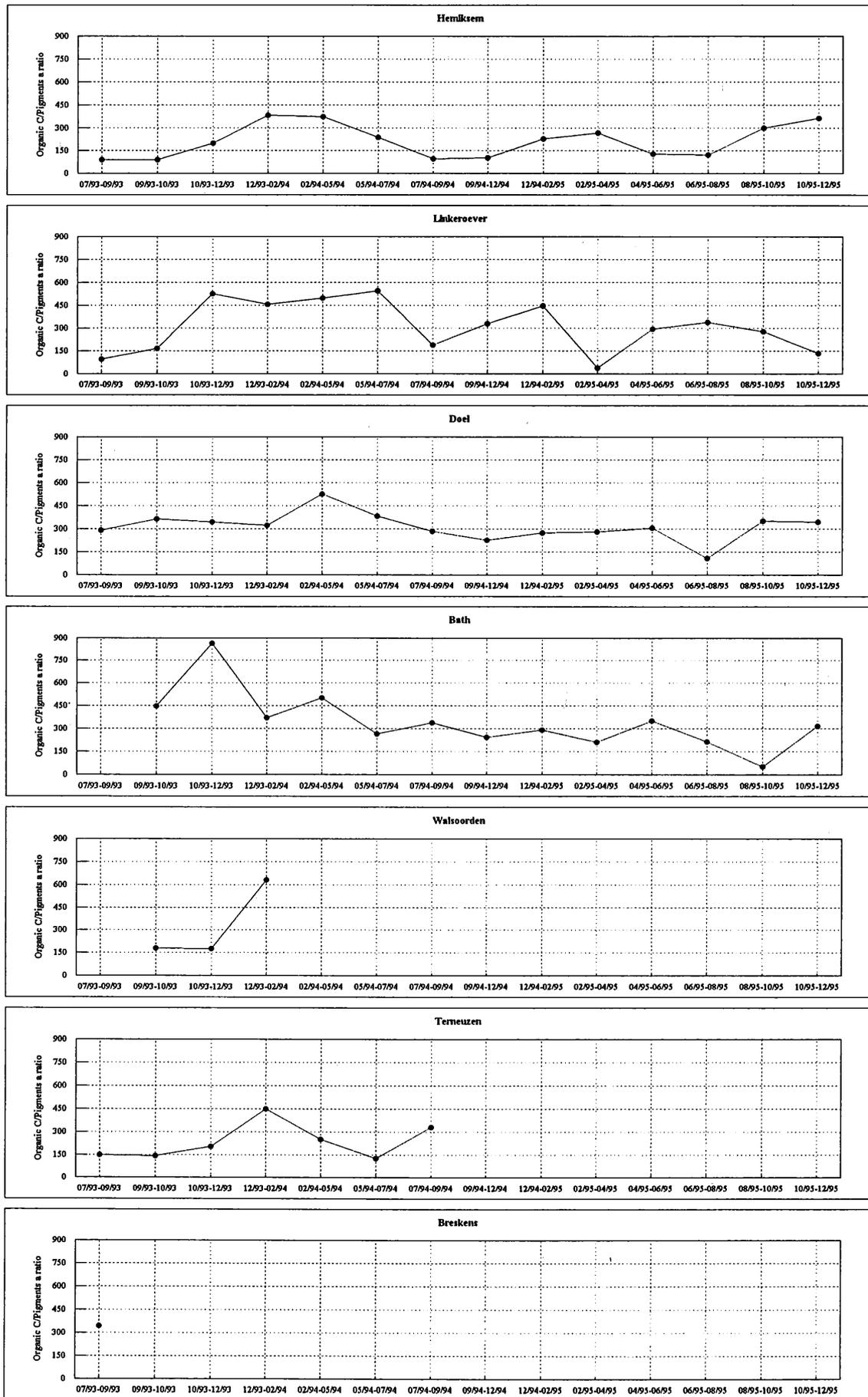


Figure 27 Variations saisonnières du rapport carbone organique/pigments a

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	10	6			11	10	10
2		8	9	18	11	12	10
3		7	10	18	17	20	11
4		9	16	10	10	12	10
5		9		11	13	16	10
6		9		10	11	16	10
7		14		12	10	12	9
8				12	13	17	10
9				13	13	17	11
10				12	12	8	12
11				14	13	10	7
12				12	12	14	11
13				14	14	15	8
14				14	13	11	14
Annual average	10	9	12	13	12	13	10
Stand. deviation	0	2	3	3	2	4	1

Tableau 20. Rapport C/N

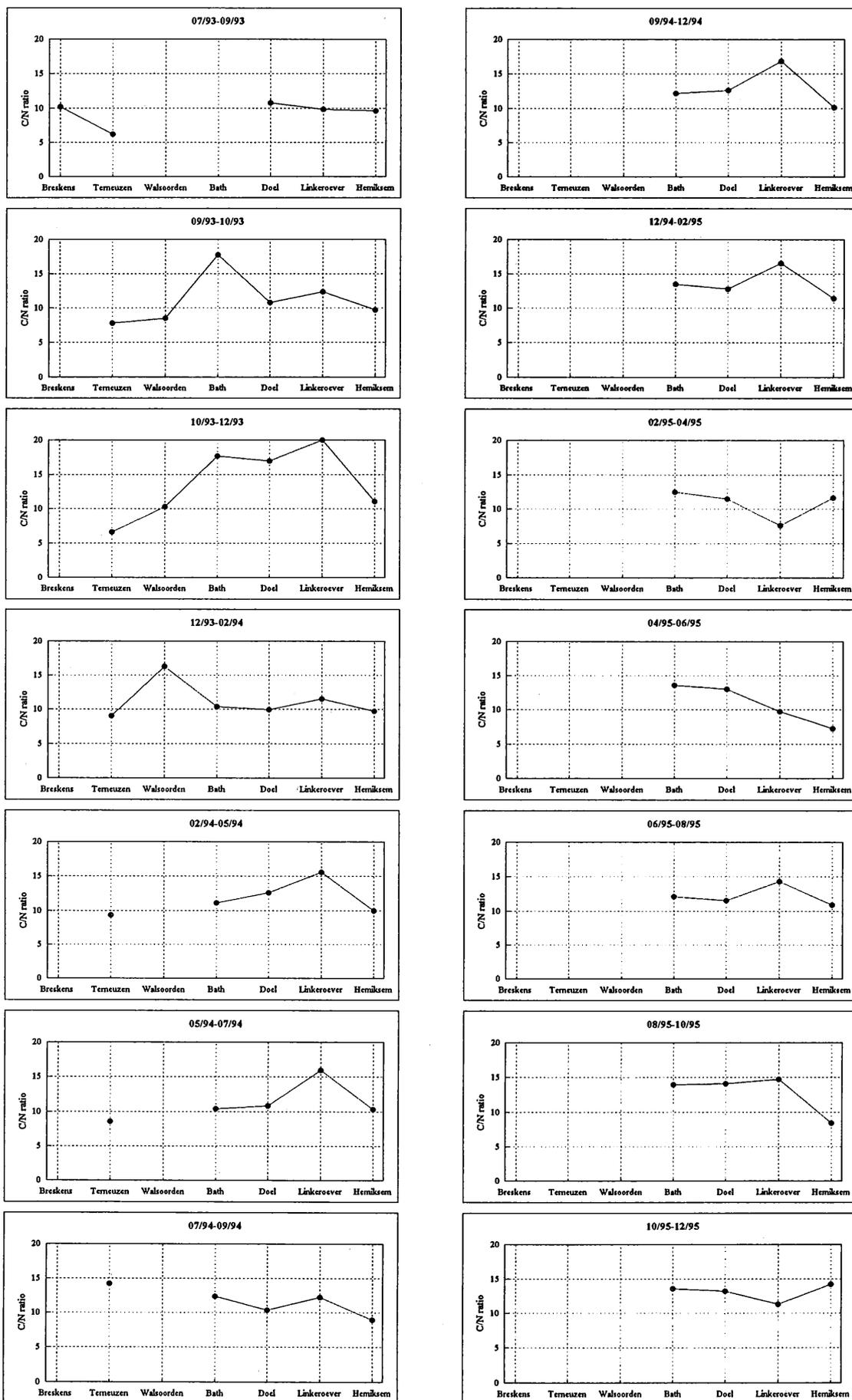


Figure 28 Variations géographiques du rapport C/N

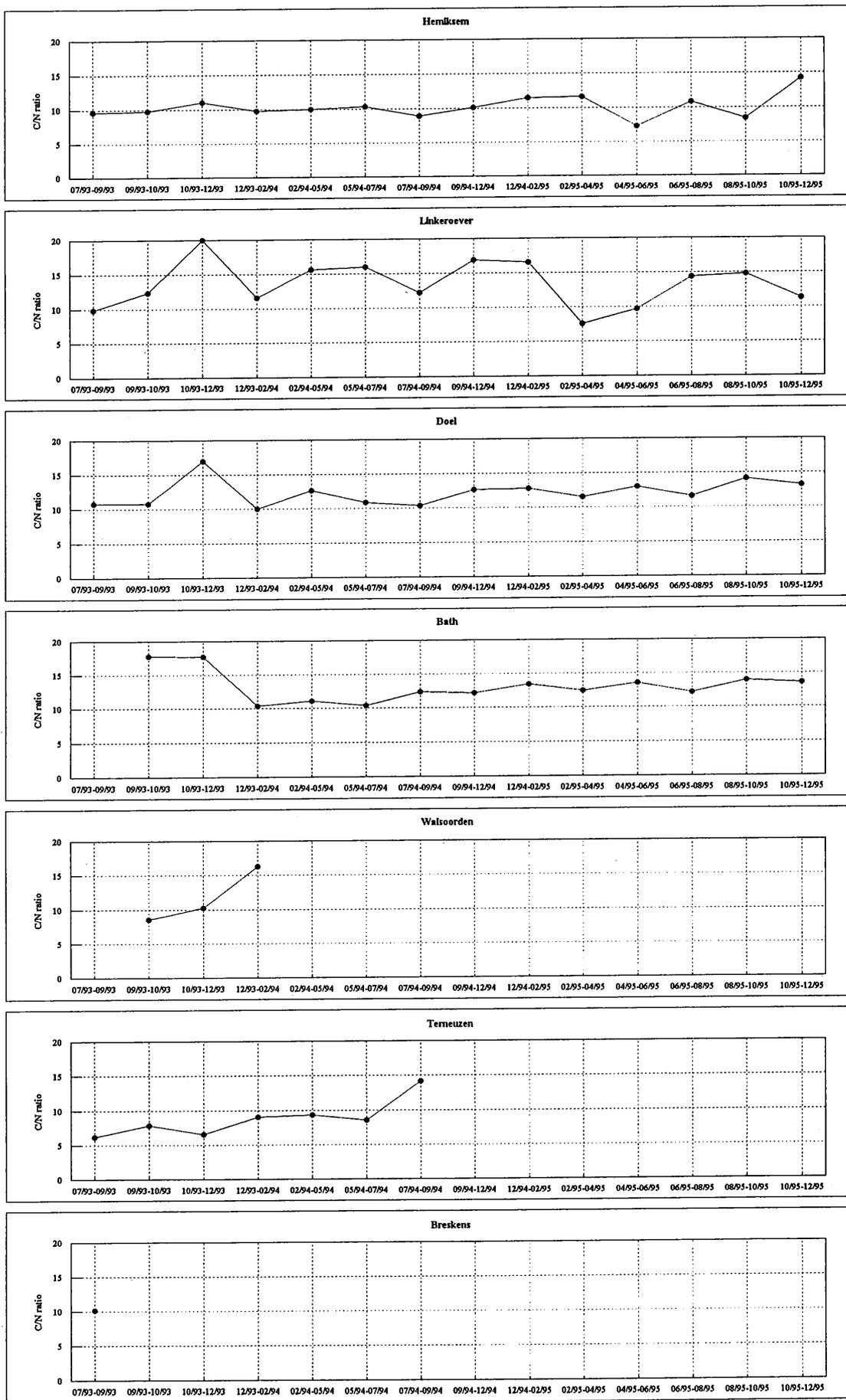


Figure 29 Variations saisonnières du rapport C/N

Sampling	Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	270	150			111	180	202
2		124	121	306	92	58	96
3		184	209	311	261	162	214
4		229	203	156	204	66	97
5		159		133	234	202	77
6		162		91	270	140	167
7		262		344	227	175	186
8				298	107	81	123
9				187	151	386	228
10				249	279	206	103
11				807	923	147	51
12				154	150	236	76
13				138	219	507	179
14				132	263	185	41
Annual average	270	182	178	288	260	164	140
Stand. deviation	0	45	40	191	220	86	58

Tableau 21. Rapport C/P

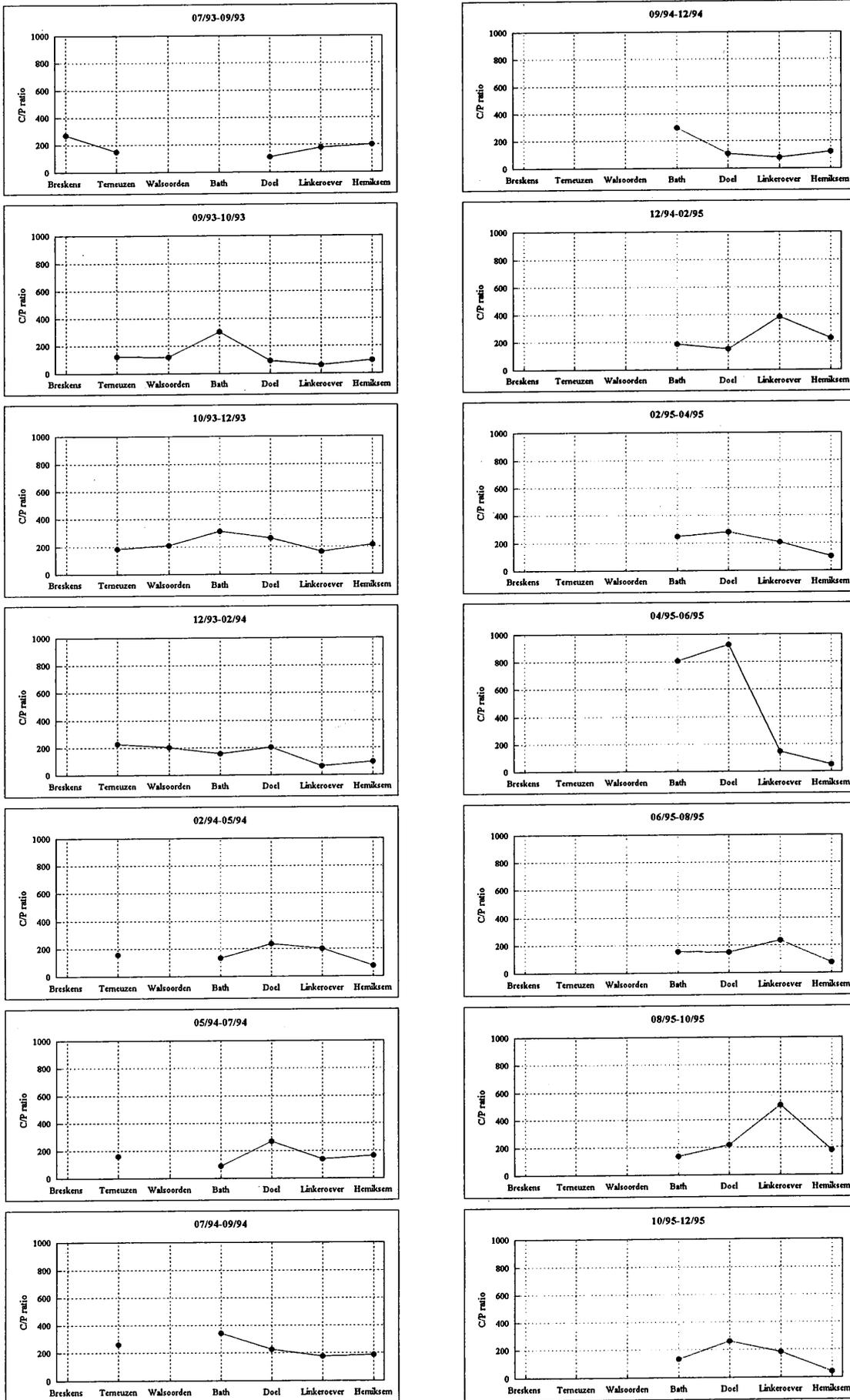


Figure 30 Variations géographiques du rapport C/P

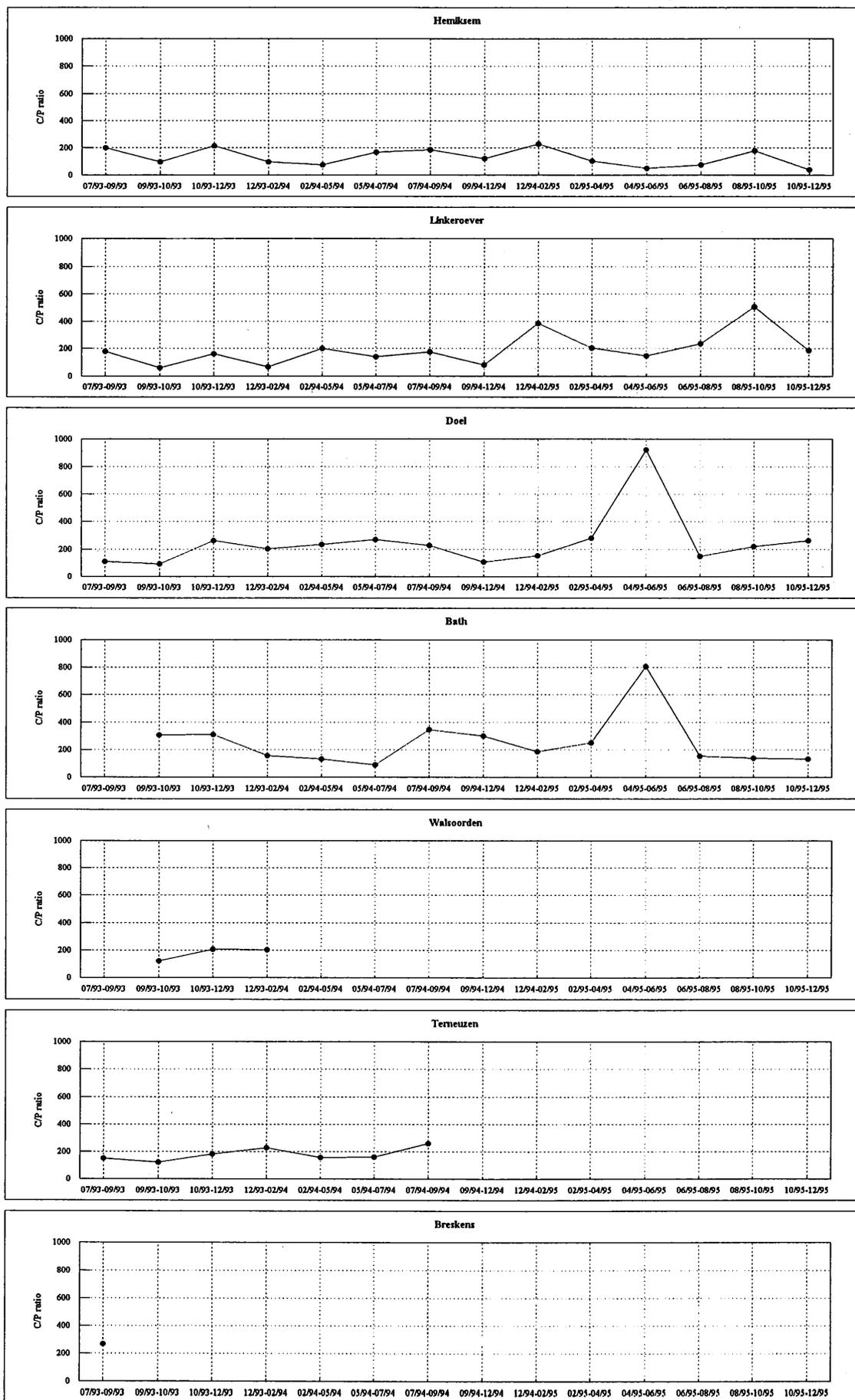


Figure 31 Variations saisonnières du rapport C/P

IV.1.3. Matière inorganique

Carbone inorganique

Perte au feu à 1000°C - Les valeurs minimales et maximales se déplacent d'un point à l'autre de l'estuaire, indifféremment de la période de l'année. En conséquence, aucune tendance significative ne peut être extraite des profils décrits aux figures 32 et 33. Cependant, il peut être noté que les valeurs mesurées atteignent 3,1% en moyenne et qu'elles sont comprises entre 0,32% et 8,8% (tableau 22).

Calcium - La détermination de la concentration en calcium permet l'estimation du contenu en carbonates dans la matière en suspension. La teneur en calcium présente une valeur moyenne de 4,1% (tableau 23). Les variations géographiques indiquent une augmentation considérable du contenu en calcium vers l'embouchure. D'un autre côté, les profils temporels restent assez constants (figures 34 et 35).

Chromatographie en phase gazeuse - Le carbone inorganique présente des valeurs assez faibles (1,8% en moyenne) en comparaison avec les mesures de carbone organique (2,9% en moyenne) (tableau 24). De plus, les profils spatiaux et temporels sont très irréguliers (figures 36 et 37).

Phosphore inorganique

Les concentrations en phosphore inorganique sont présentées au tableau 25. Comparées à fraction organique (tableau 17), la fraction inorganique du phosphore particulaire prédomine. La première a une moyenne de 500 µg/g tandis que la dernière atteint des valeurs comprises entre 550 et 4410 µg/g (ou environ 2200 µg/g en moyenne). De plus, le contenu en phosphore inorganique contrôle les variations des concentrations en phosphore total (tableau 26, figures 40 et 41).

Les figures 38 et 39 montrent les profils spatiaux et temporels de la concentration en phosphore inorganique. Les profils temporels sont très irréguliers mais les fluctuations géographiques indiquent que les concentrations les plus élevées sont trouvées en amont et les plus basses en aval de l'estuaire.

Discussion

Méthodes de dosage du carbone inorganique

Plusieurs méthodes ont permis de déterminer la fraction carbonatée de la matière en suspension: la mesure de la perte au feu à 1000°C, le dosage des concentrations en calcium et l'estimation du carbone inorganique par chromatographie en phase gazeuse.

Vu les valeurs de perte au feu à 550°C, qui ne peuvent être considérées comme une mesure de la concentration en matière organique, il semble plus prudent de rejeter la méthode de calcination à 1000°C. En conséquence, la perte au feu à 1000°C peut seulement être considérée comme un paramètre caractéristique de la matière particulaire.

Comme les valeurs de carbone inorganiques sont obtenues par différence entre les mesures de carbones total et organique, les résultats sont discutés à partir des mesures de concentration en calcium. Le carbonate de calcium est considéré comme étant la forme

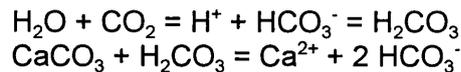
prédominante du carbone inorganique particulaire dans l'estuaire.

Carbone inorganique

Dans son bassin hydrographique, l'Escaut draine des régions comportant des affleurements de roches calcaires (au niveau de Tournai). L'érosion de ces roches dans la partie fluviale du bassin suivie de la précipitation du CaCO_3 au sein de l'estuaire pourraient être à l'origine du carbone inorganique particulaire. Cette hypothèse n'est cependant pas vérifiée.

Par contre, des études isotopiques indiquent que les eaux salées faisant intrusion dans l'estuaire de l'Escaut portent des quantités considérables de carbonates d'origine marine (Salomons *et al.* 1978). D'autres observations montrent que les coccolithophores (algues marines), les foraminifères (protozoaires marins) et les particules carbonatées sont présents en grand nombre dans les sédiments de la Mer du Nord (Kempe 1982). La décroissance du contenu en carbonate de calcium résulte donc de la diminution de l'apport de sédiments marins au fur et à mesure qu'augmente la distance à l'embouchure.

De plus, cet effet de dilution peut être renforcé par un phénomène de dissolution. En effet, dans l'estuaire de l'Escaut, le temps de résidence des masses d'eau douce est favorable à l'établissement de pressions partielles de CO_2 élevées. Dans la zone de turbidité maximale où la salinité est d'environ 5 (practical salinity scale), l'activité bactérienne est la plus intense et la pression partielle de CO_2 atteint jusqu'à 5700 ppm. La sursaturation par rapport à l'équilibre atmosphérique (qui est actuellement de 355 ppm) est de 1600% (Wollast, non publié). Bien qu'il existe un flux de CO_2 vers l'atmosphère, celui-ci laisse assez de CO_2 libre pour réagir avec le carbonate de calcium particulaire importé dans l'estuaire par les eaux marines. Cette accumulation de CO_2 rend la colonne d'eau sous-saturée en CaCO_3 , en conséquence de la formation d'acide carbonique:



De plus, la figure 42 montre une sur-saturation permanente en calcite, mais, dans la partie amont, l'estuaire peut être sous-saturé en aragonite dans une échelle de salinité comprise entre 5 et 10 (practical salinity scale) bien que les eaux douces et salées en sont sursaturées (Frankignoule, non publié).

Phosphore inorganique

D'après les résultats, le phosphore inorganique porté par les eaux courantes est principalement associé aux particules d'origine minérale (oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, argiles, alumines). Ces particules adsorbent ou désorbent le phosphore selon sa concentration en phosphates solubles. Elles agissent comme un mécanisme tampon qui tend à maintenir le phosphate dissous dans une gamme de concentration étroite.

Au vu des activités agricoles intensives dans le bassin de drainage de l'Escaut, de grandes quantités de particules riches en phosphore inorganique sont directement déchargées dans l'estuaire. Elles proviennent de l'érosion de sols agricoles enrichis en fertilisants naturels (lisier de porc) ou en engrais chimiques phosphatés. A cause de la sédimentation importante dans la région d'Anvers, une partie de ce matériel particulaire est piégé dans l'estuaire, amenant à une accumulation du phosphore inorganique dans les sédiments. La

partie restante est transportée vers la Mer du Nord et est diluée avec les particules marines. Ce phénomène peut expliquer la baisse des concentrations du phosphore inorganique particulaire lorsqu'on se rapproche de l'embouchure.

Comme l'estuaire de l'Escaut reçoit aussi des eaux usées non traitées d'origine domestique et industrielle, les polyphosphates - notamment contenus dans les détergents et les poudres à lessiver - peuvent représenter une fraction considérable des phosphates inorganiques dissous. Ultérieurement, ces phosphates sont lentement hydrolysés dans l'estuaire-même afin de former des orthophosphates qui réagissent principalement avec les oxyhydroxydes de fer. Le devenir de ce phosphate dans l'estuaire est compliqué par l'existence d'une zone anaérobie dans la partie amont de l'estuaire. Sous des conditions de bas potentiel redox, les oxyhydroxydes de fer réactifs sont dissous pour former de fer ferreux Fe^{2+} . Les phosphates adsorbés par cette phase particulaire sont alors relâchés dans la phase dissoute. Plus en aval, le mélange des eaux douces et marines est responsable de la réaération de la colonne d'eau et la restauration de l'oxygène dissous mène à la réoxydation et à la précipitation de Fe^{2+} sous forme d'oxyhydroxydes de fer. En conséquence, de grandes quantités de phosphates dissous sont à nouveau séquestrées par coprécipitation ou par adsorption (Wollast 1982).

Théoriquement, d'autres processus sont possibles pour mobiliser le phosphore dissous aux concentrations élevées rencontrées dans l'estuaire de l'Escaut telle la précipitation d'apatite (phosphate de calcium), de vivianite (phosphate ferreux) et même de phosphate d'ammonium et de magnésium mais aucune de ces réactions n'a été vérifiée. Néanmoins, ces réactions sont thermodynamiquement lentes et doivent être considérées sur des échelles de temps beaucoup plus grandes.

Finalement, il est important de noter que les réactions d'adsorption ou de précipitations - impliquant le transfert du phosphore inorganique de la phase dissoute à la phase particulaire - ne sont pas explicitement reflétées par des profils de phosphore inorganique particulaire. En effet, bien que le phosphore inorganique dissous soit la seule forme réellement assimilée par les producteurs primaires, sa concentration est basse en comparaison avec le phosphore particulaire. En conséquence, une diminution de la concentration dans la phase dissoute n'affectera pas, de manière significative, le contenu en phosphore inorganique particulaire.

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	6.55	3.26			3.36	3.50	2.57
2	09/93-10/93		4.44	3.12	3.68	4.64	5.13	3.24
3	10/93-12/93		2.83	2.56	4.67	5.68	2.12	0.76
4	12/93-02/94		6.66	1.82	1.23	4.96	0.98	3.14
5	02/94-05/94		2.61		2.29	3.81	1.95	1.45
6	05/94-07/94		3.17		4.25	3.89	0.66	4.11
7	07/94-09/94		8.83		5.27	3.19	1.68	3.79
8	09/94-12/94				3.34	2.73	0.48	0.92
9	12/94-02/95				0.73	0.98	0.32	0.90
10	02/95-04/95				0.52	1.77	4.07	1.07
11	04/95-06/95				3.32	5.94	2.81	2.29
12	06/95-08/95				3.37	3.77	2.40	3.33
13	08/95-10/95				3.98	3.87	2.75	2.60
14	10/95-12/95				3.34	3.41	3.25	2.61
<i>Annual average</i>		6.55	4.54	2.50	2.93	3.72	2.16	2.20
<i>Stand. deviation</i>		0.00	2.17	0.53	1.58	1.47	1.50	1.19

Tableau 22 . Perte au feu à 1000°C

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	6.7	6.1			4.1	3.7	3.5
2	09/93-10/93		5.2	5.1	3.9	4.1	3.7	3.4
3	10/93-12/93		5.0	4.0	4.1	3.7	3.8	3.2
4	12/93-02/94		5.3	4.4	3.4	3.5	3.2	2.5
5	02/94-05/94		5.0		4.1	3.8	3.3	2.6
6	05/94-07/94		6.2		4.5	3.7	3.5	3.0
7	07/94-09/94		5.2		4.4	3.4	3.6	3.5
8	09/94-12/94				6.1	5.5	3.4	3.8
9	12/94-02/95				5.3	5.5	3.9	4.1
10	02/95-04/95				4.8	4.8	3.2	3.3
11	04/95-06/95				6.3	4.9	3.6	3.0
12	06/95-08/95				4.3	3.8	3.3	3.0
13	08/95-10/95				4.2	3.9	3.5	3.4
14	10/95-12/95				4.3	4.2	3.6	3.7
<i>Annual average</i>		6.7	5.4	4.5	4.7	4.3	3.5	3.3
<i>Stand. deviation</i>		0.0	0.5	0.5	0.9	0.7	0.2	0.5

Tableau 23. Concentrations en calcium (%)

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	2.71	3.24			2.02	1.82	1.63
2	09/93-10/93		2.42	2.43	1.09	3.16	1.81	1.87
3	10/93-12/93		2.74	1.80	1.12	0.79	0.12	1.14
4	12/93-02/94		2.30	1.13	1.53	1.96	1.45	1.51
5	02/94-05/94		2.27		2.11	1.10	0.35	1.36
6	05/94-07/94		2.73		2.11	2.30	1.11	1.37
7	07/94-09/94		1.26		2.13	2.03	1.80	1.72
8	09/94-12/94				2.10	1.79	1.30	1.68
9	12/94-02/95				1.67	1.55	1.11	1.42
10	02/95-04/95				1.49	1.47	2.08	1.23
11	04/95-06/95				1.78	1.58	2.18	2.59
12	06/95-08/95				2.12	1.73	1.28	1.46
13	08/95-10/95				1.93	1.61	1.55	2.51
14	10/95-12/95				1.89	1.89	1.66	1.67
<i>Annual average</i>		2.71	2.42	1.79	1.71	1.79	1.38	1.59
<i>Stand. deviation</i>		0.00	0.57	0.53	0.38	0.60	0.64	0.38

Tableau 24. Concentrations en carbone inorganique (%)

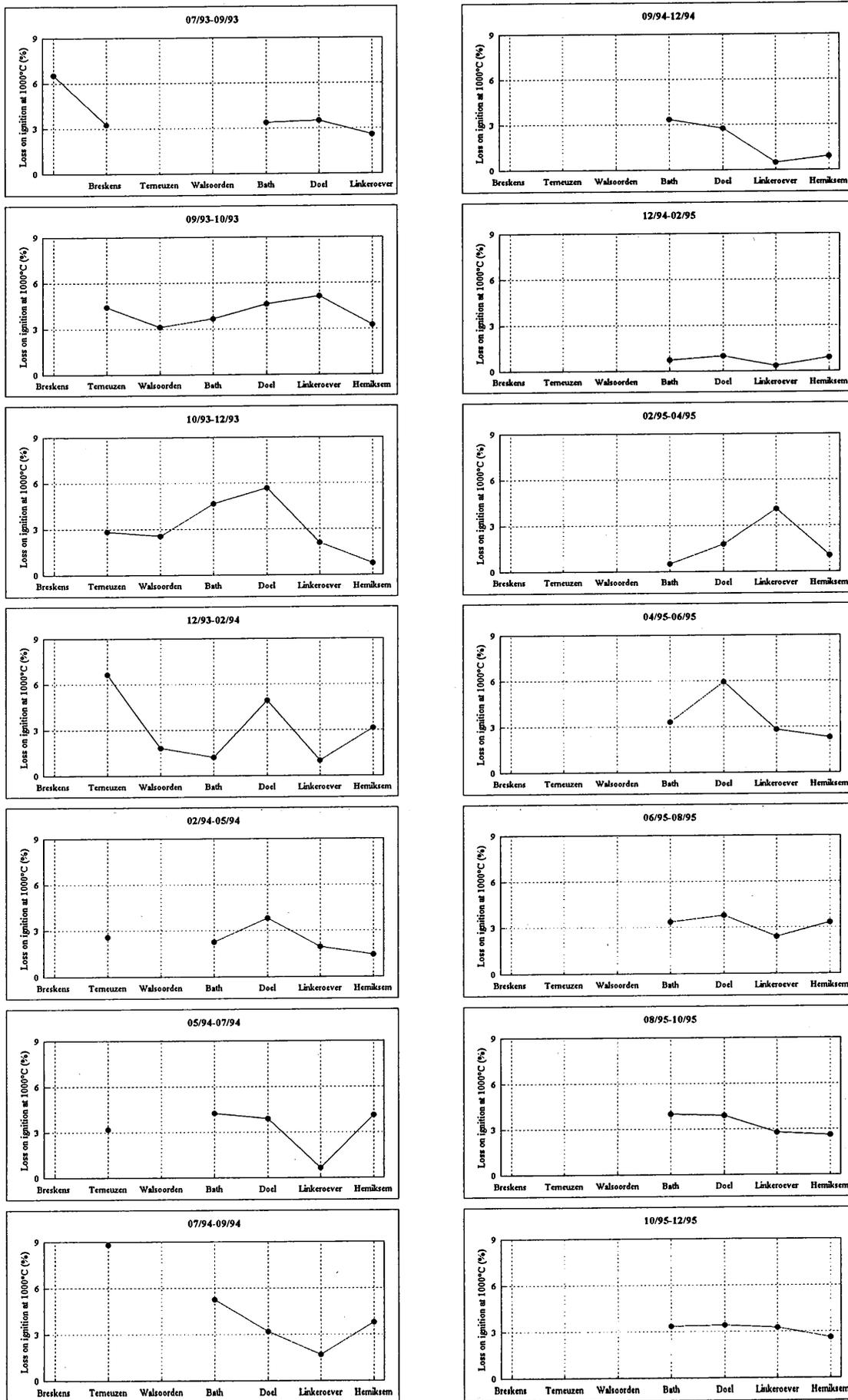


Figure 32 Variations géographiques de la perte au feu à 1000°C

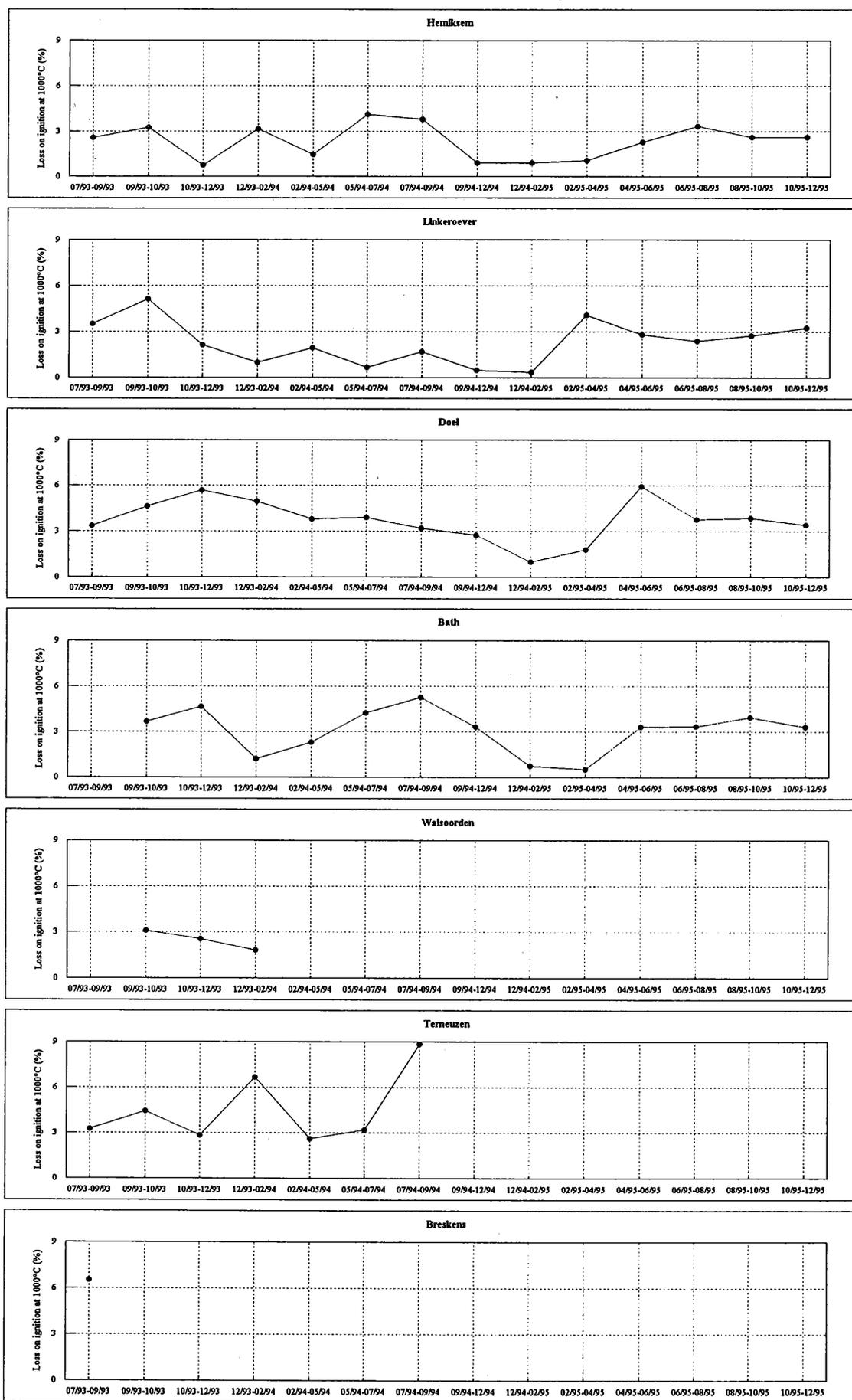


Figure 33 Variations saisonnières de la perte au feu à 1000°C

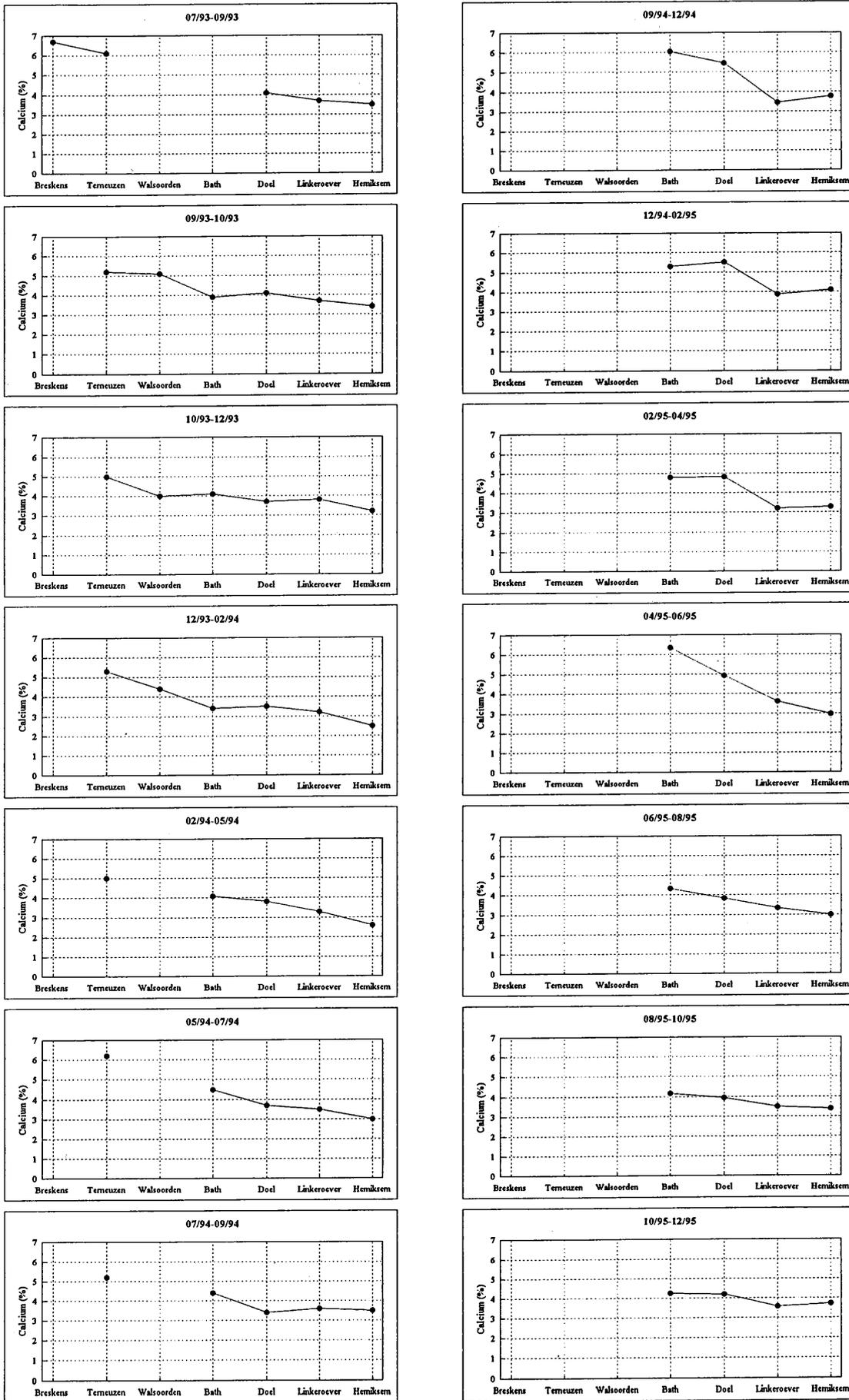


Figure 34 Variations géographiques des concentrations en calcium

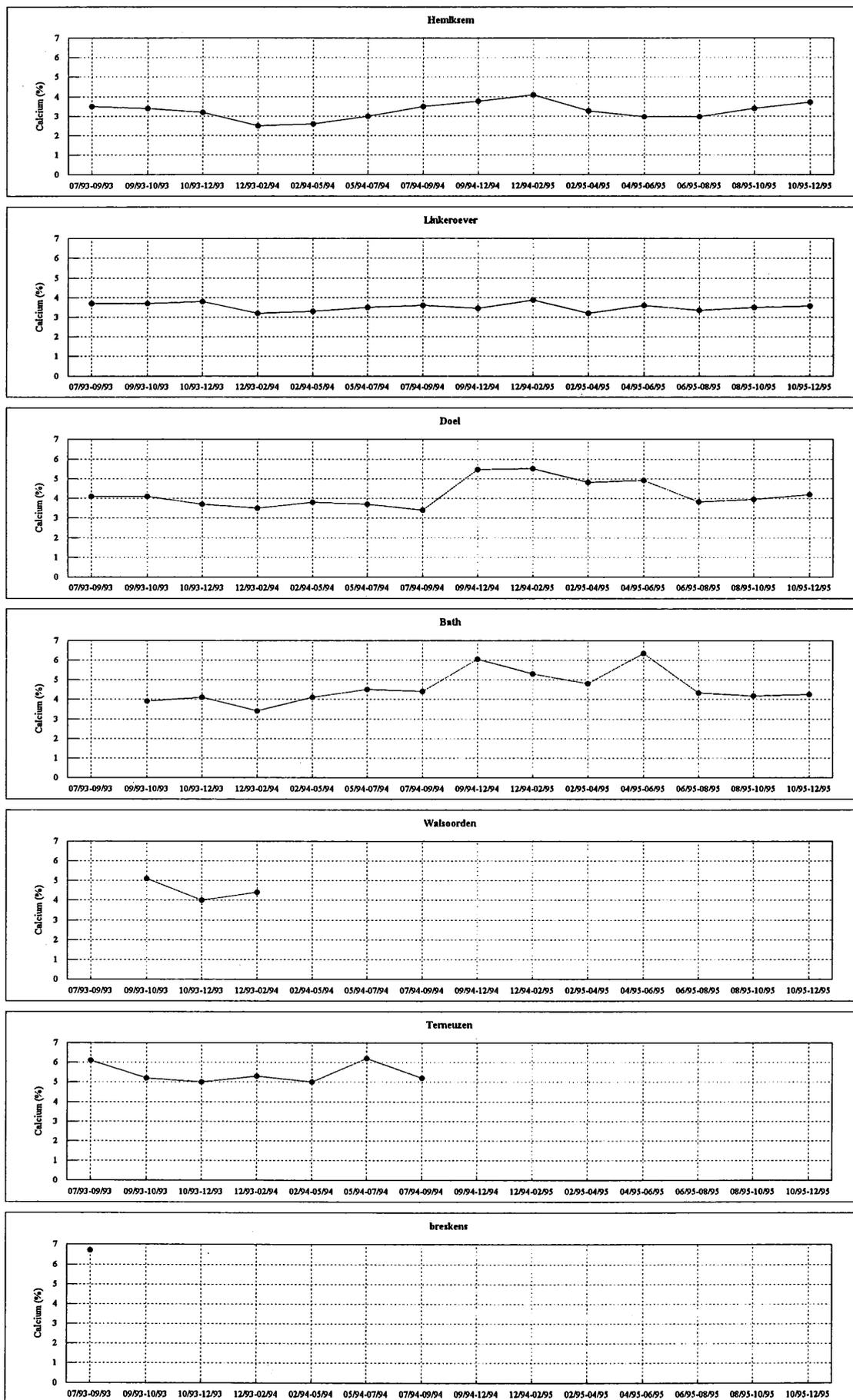


Figure 35 Variations saisonnières des concentrations en calcium

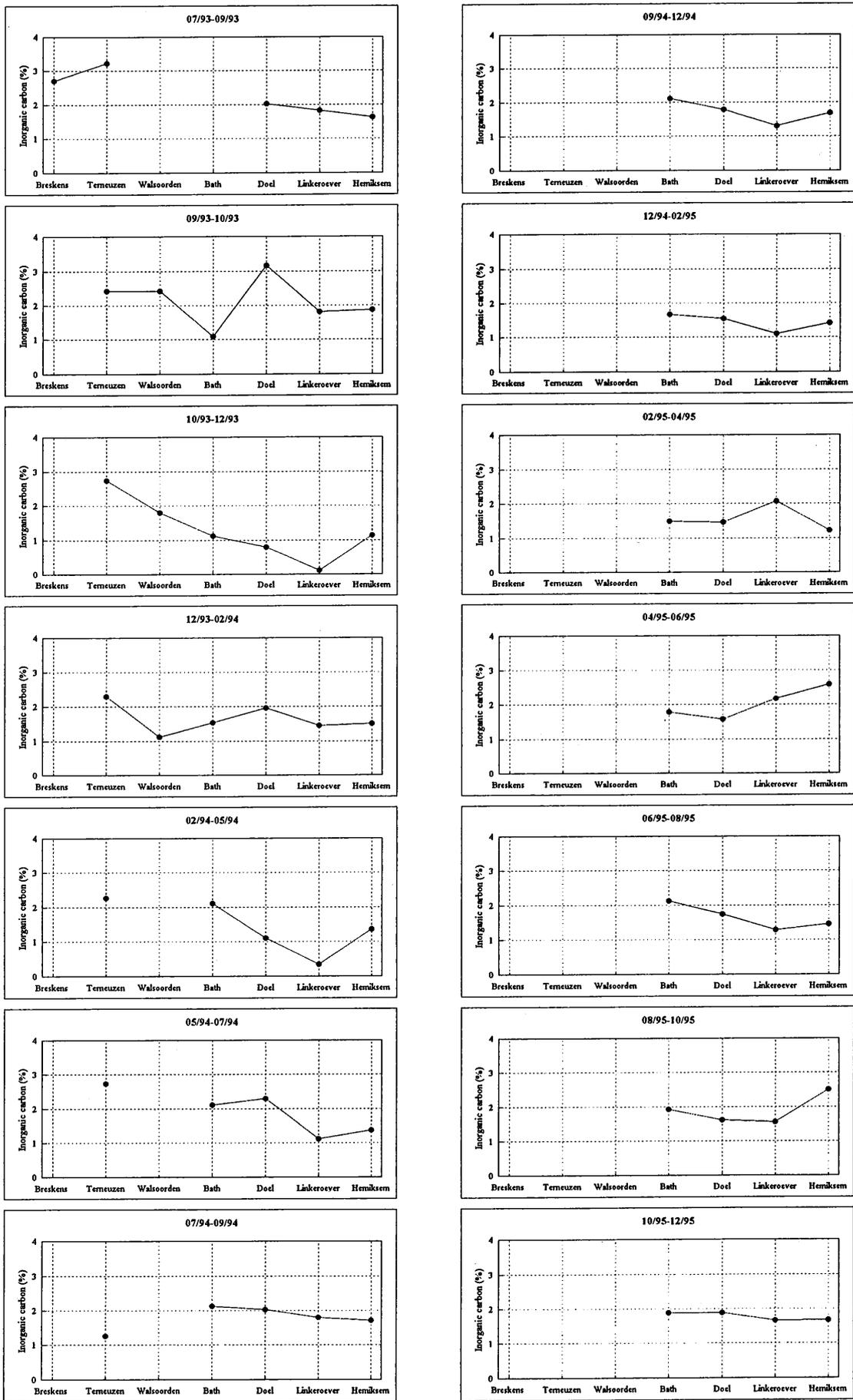


Figure 36 Variations géographiques des concentrations en carbone inorganique

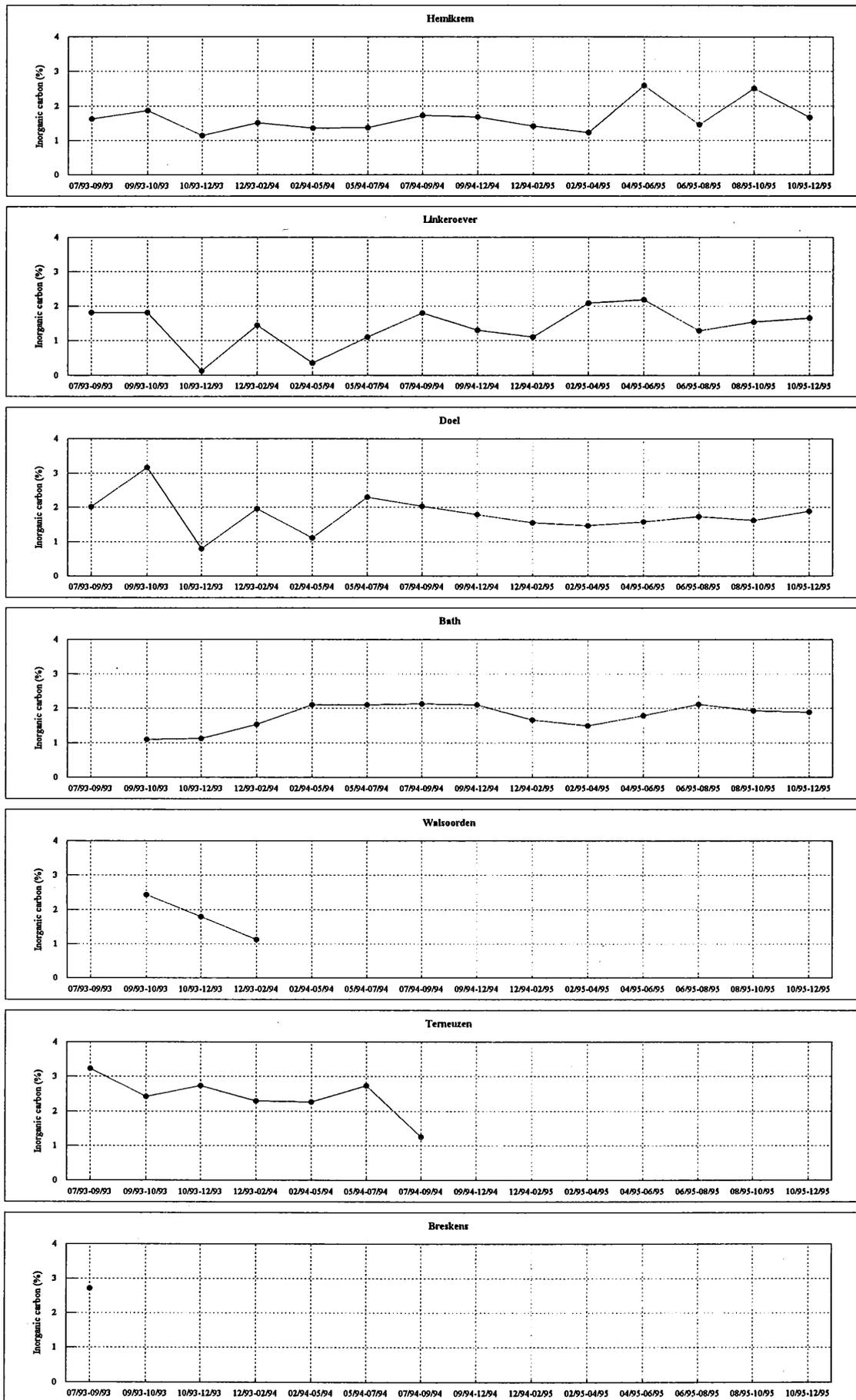


Figure 37 Variations saisonnières des concentrations en carbone inorganique

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	550	640			2260	2460	2820
2	09/93-10/93		770	770	1400	2140	2340	2310
3	10/93-12/93		750	700	1300	2130	2680	3480
4	12/93-02/94		790	1170	2470	3550	2230	3420
5	02/94-05/94		590		2186	3320	2600	3200
6	05/94-07/94		690		1240	2870	2370	3850
7	07/94-09/94		570		1390	2430	2000	3650
8	09/94-12/94				1374	2152	2187	3609
9	12/94-02/95				2005	2587	3082	3965
10	02/95-04/95				2755	3175	2577	3003
11	04/95-06/95				2947	3507	2354	4410
12	06/95-08/95				1342	2138	2187	3818
13	08/95-10/95				1158	1958	1875	3099
14	10/95-12/95				1110	2157	2844	2510
<i>Annual average</i>		550	686	880	1907	2738	2444	3429
<i>Stand. deviation</i>		0	82	207	619	540	276	553

Tableau 25. Concentrations en phosphore inorganique (%)

Sampling		Breskens	Terneuzen	Walsoorden	Bath	Doel	Linkeroever	Hemiksem
1	07/93-09/93	700	860			2950	2811	3316
2	09/93-10/93		910	1020	1580	3100	3430	3140
3	10/93-12/93		900	809	1527	2490	3283	3858
4	12/93-02/94		930	1489	3000	4060	3010	4310
5	02/94-05/94		720		2780	3858	2960	4200
6	05/94-07/94		981		2001	3226	2950	4386
7	07/94-09/94		774		1565	2845	2340	4245
8	09/94-12/94				1592	3060	2987	4368
9	12/94-02/95				2221	3316	3315	4343
10	02/95-04/95				3059	3607	2743	3863
11	04/95-06/95				3044	3619	2727	5629
12	06/95-08/95				1808	2829	2572	5232
13	08/95-10/95				1713	2376	1993	3518
14	10/95-12/95				1610	2517	3378	4322
<i>Annual average</i>		700	868	1106	2237	3285	2960	4151
<i>Stand. deviation</i>		0	85	284	637	444	296	622

Tableau 26. Concentrations en phosphore total ($\mu\text{g/g}$)

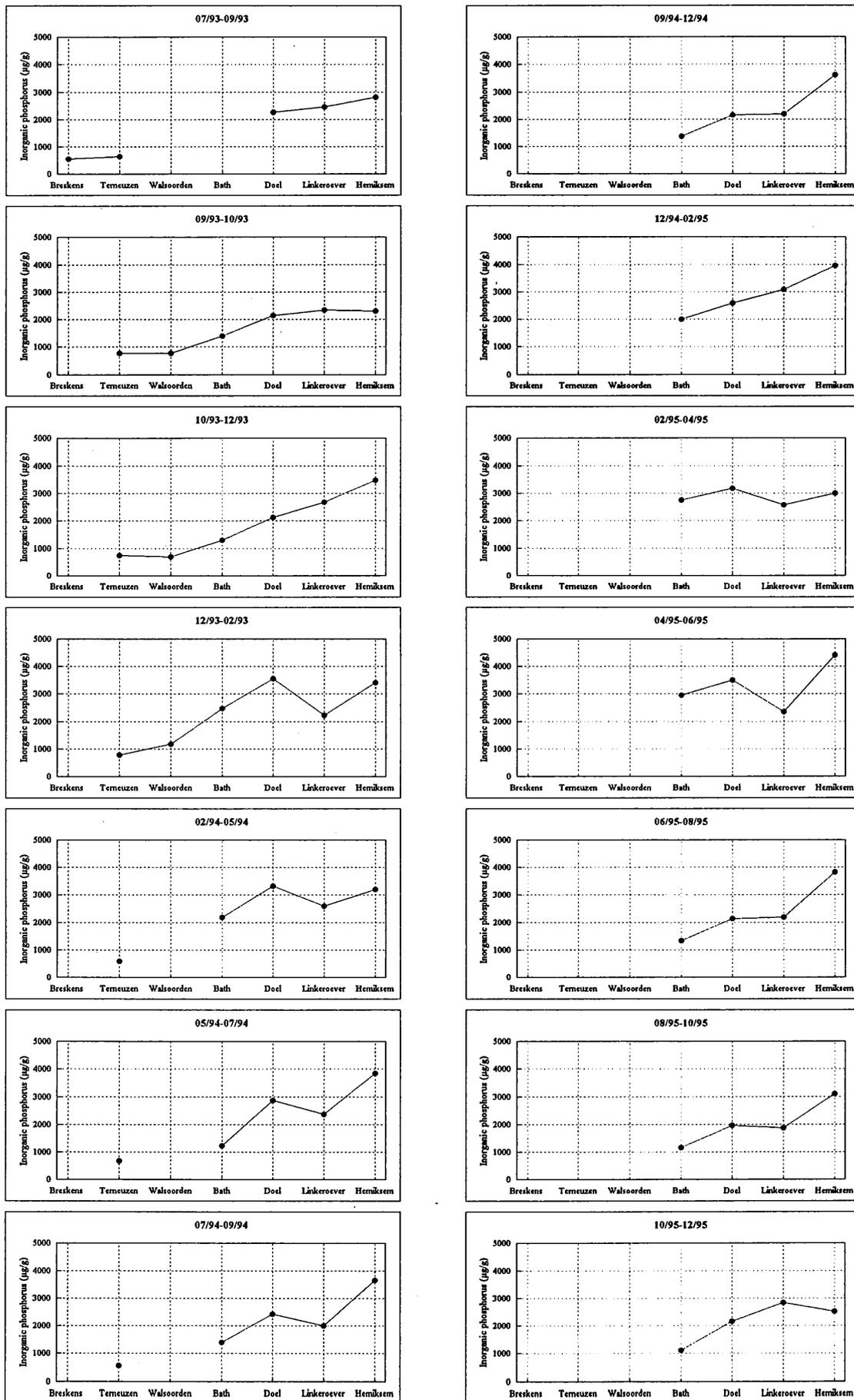


Figure 38 Variations géographiques des concentrations en phosphore inorganique

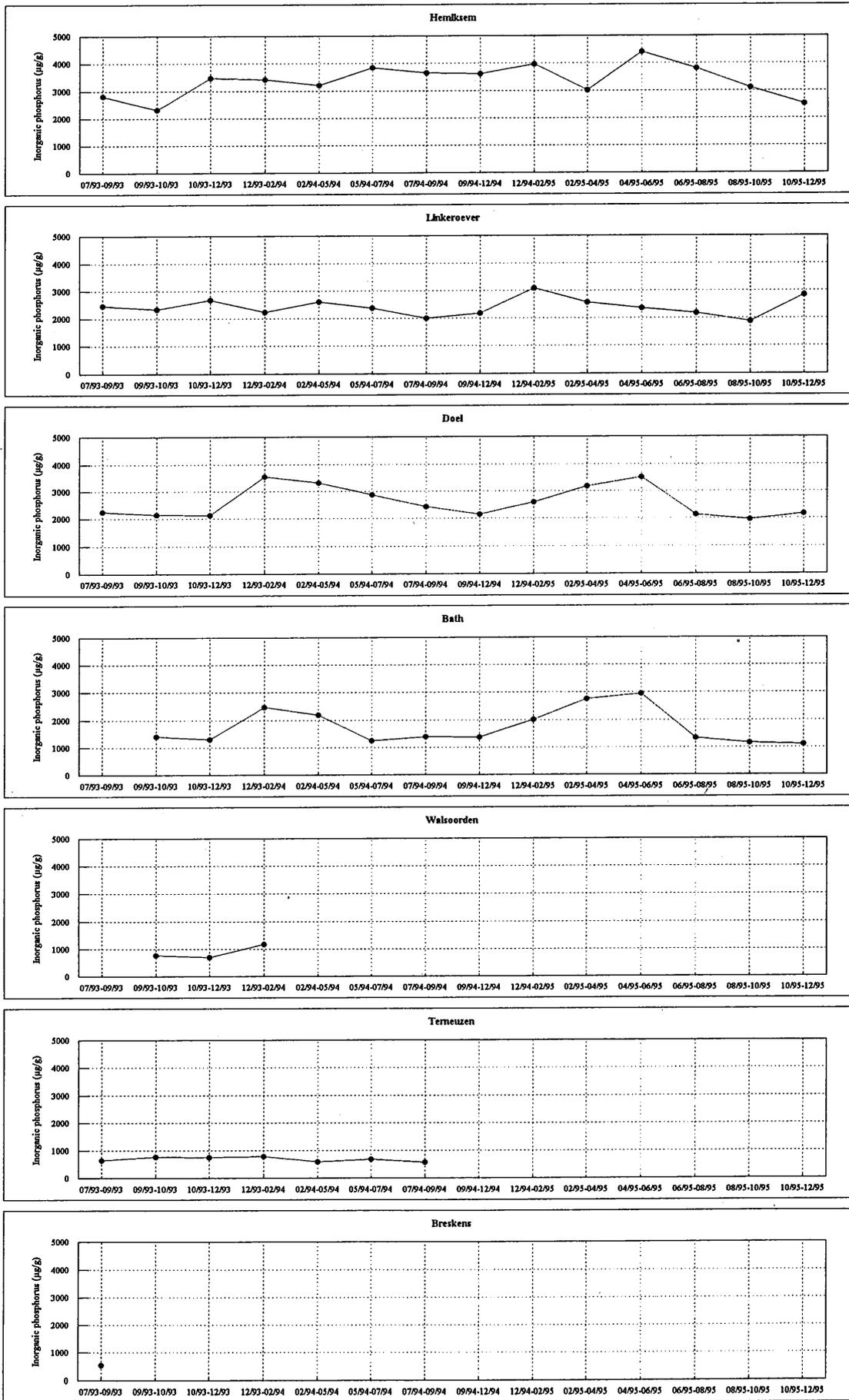


Figure 39 Variations saisonnières des concentrations en phosphore inorganique

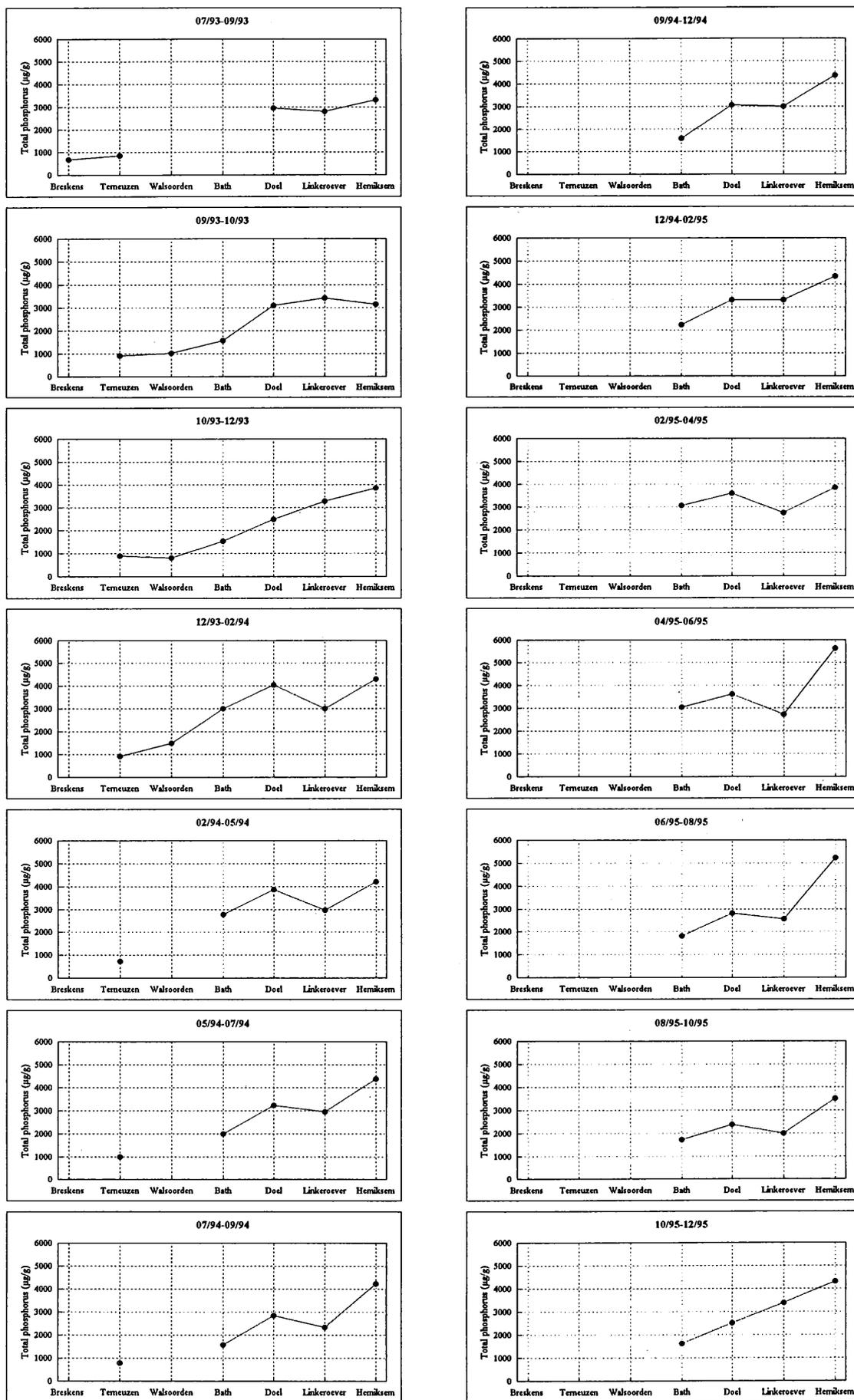


Figure 40 Variations géographiques des concentrations en phosphore total

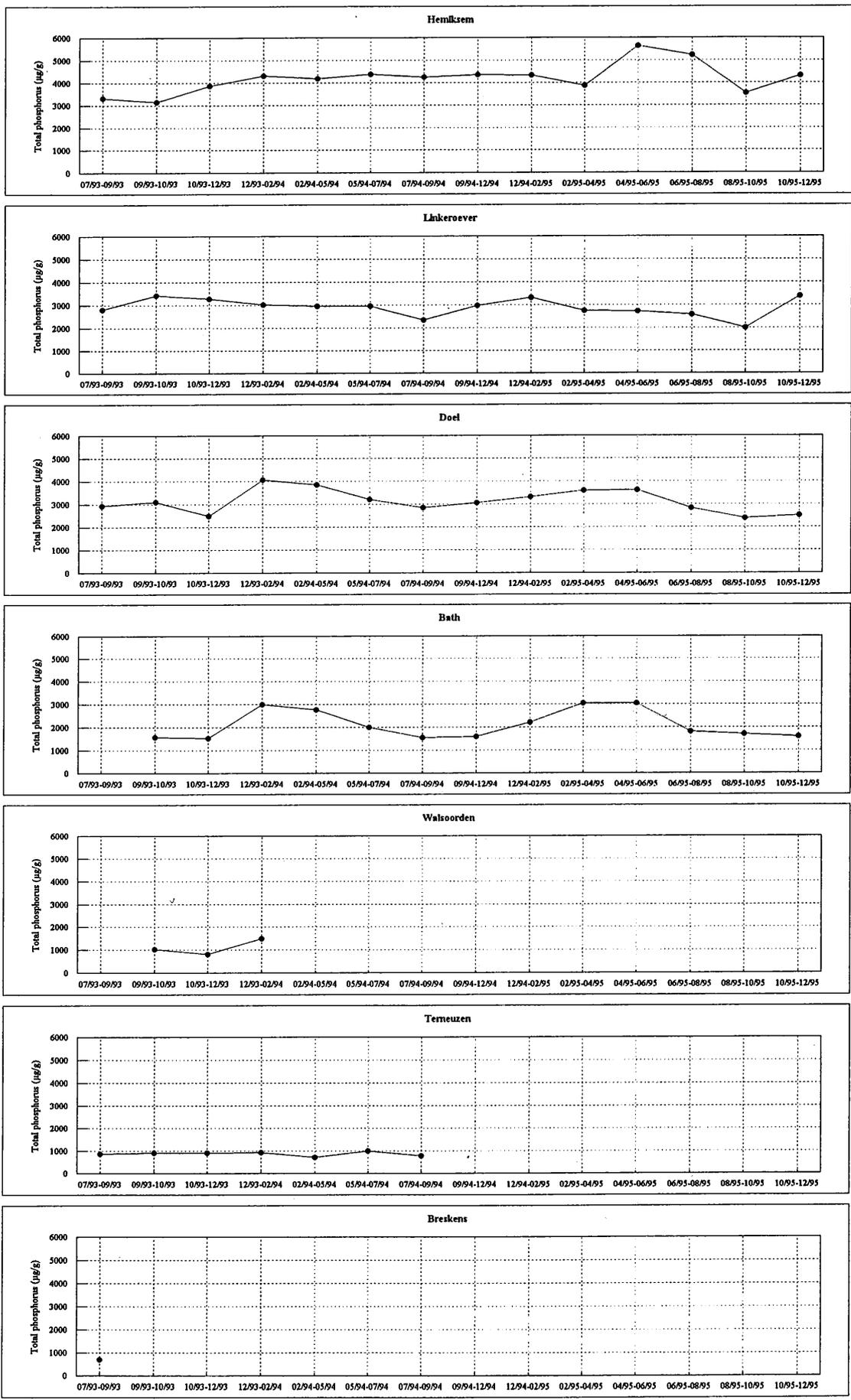


Figure 41 Variations saisonnières des concentrations en phosphore total

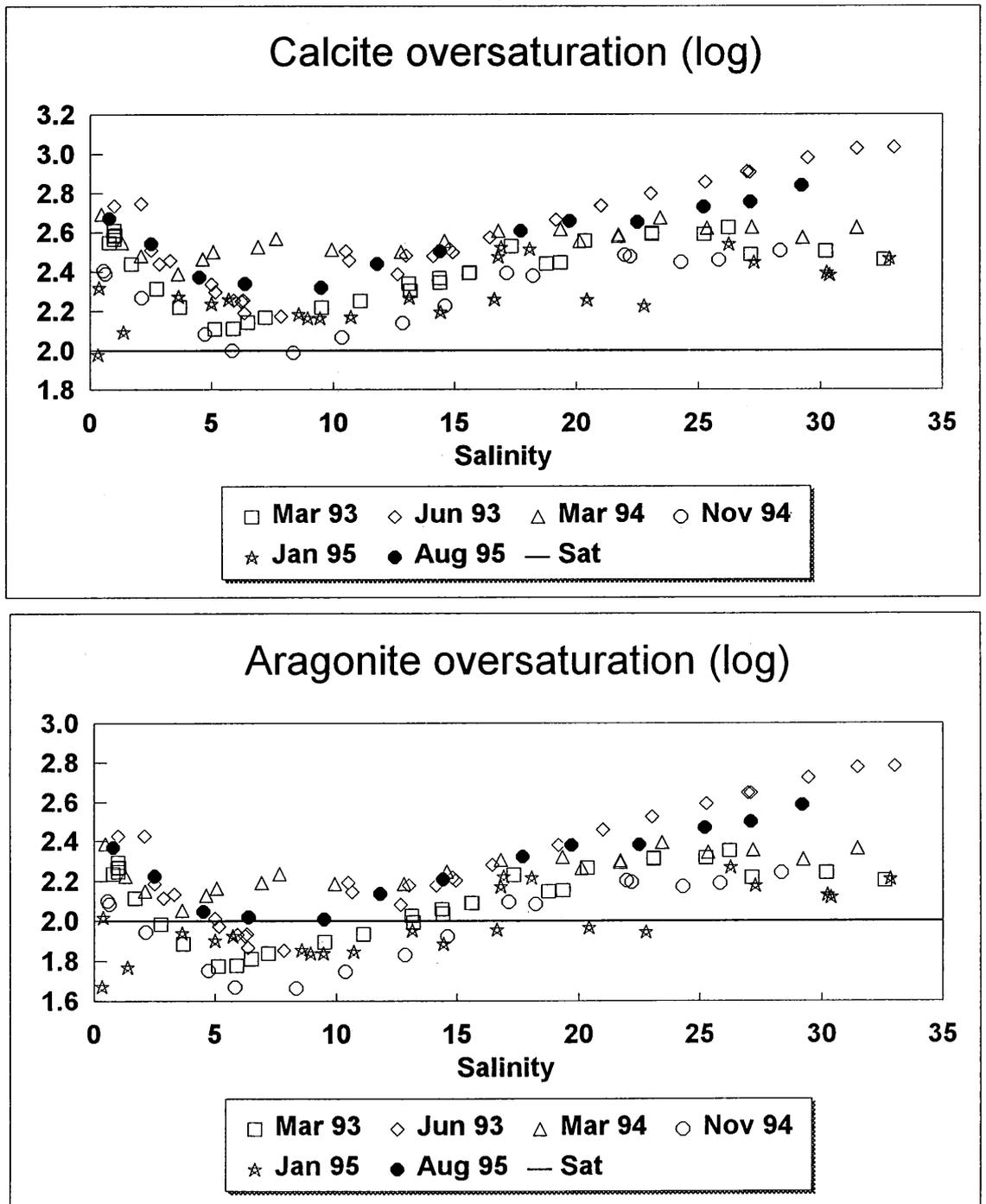


Figure 42 Pourcentage de saturation en calcite et en aragonite dans l'estuaire de l'Escaut (Frankignoulle, non publié)

VI.1.4 Surface Spécifique

Ce paramètre caractéristique de la matière en suspension est très utile à mesurer car il fournit une mesure de la capacité d'adsorption des surfaces solides présentes dans la colonne d'eau.

Le tableau 27 reprend les mesures de surface spécifique, ainsi que la moyenne et l'écart-type (en valeur absolue et en pourcent par rapport à la moyenne) pour chaque localisation des pièges à matière en suspension. On peut remarquer les variations temporelles observées pour chaque localisation, avec des écart-types de l'ordre de 10 à 20%. Cette variation temporelle observée à chaque station de prélèvement est également représentée à la figure 43.

Si par contre, on regarde la valeur de la surface spécifique observée à chaque station (figure 44), on peut observer qu'elle présente un maxima à Doel et à Bath, avec une moyenne de 9.42 et 7.43 m²/g respectivement.

La présence de ces maxima s'explique par la présence de fines particules récoltées par les pièges, sans aucun effet de dilution par des particules plus grossières, qui ont pour leur part sédimentés dans la section plus en amont. D'autre part, il s'agit également de la zone de l'estuaire où se situe généralement le front de réoxygénation, ce qui implique la précipitation d'oxyhydroxydes amorphes de fer et manganèse, solides à surface spécifique élevée. Par contre, plus en aval, l'apport de particules marines va diluer cette charge en fines particules, ce qui explique sans doute en partie la diminution de la surface spécifique observée.

Les relations existant entre la surface spécifique et les teneurs en métaux des matières en suspension seront discutées plus en détail dans la section dévolue à l'analyse de ces paramètres.

Echantillon	Date pose	Date relevé	Surface Spécifique m ² /g	Echantillon	Date pose	Date relevé	Surface Spécifique m ² /g
Terneuzen				Doel			
1	05/07/93	31/08/93	5.80	1	05/07/93	31/08/93	8.16
2	31/08/93	05/10/93	4.43	2	31/08/93	05/10/93	7.58
3	05/10/93	14/12/93	6.08	3	05/10/93	14/12/93	6.35
4	14/12/93	10/02/94	5.24	4	14/12/93	10/02/94	9.36
5	10/02/94	28/04/94	4.43	5	10/02/94	28/04/94	8.73
6	28/04/94	30/06/94	5.34	6	28/04/94	30/06/94	8.61
7	30/06/94	07/09/94	5.86	7	30/06/94	07/09/94	8.92
8	07/09/94	22/11/94		8	07/09/94	22/11/94	11.30
9	22/11/94	19/01/95		9	22/11/94	19/01/95	11.63
10	19/01/95	31/03/95		10	19/01/95	31/03/95	11.08
11	31/03/95	30/05/95		11	31/03/95	30/05/95	9.30
12	30/05/95	27/07/95		12	30/05/95	27/07/95	10.38
13	27/07/95	25/09/95		13	27/07/95	25/09/95	10.14
14	25/09/95	23/11/95		14	25/09/95	23/11/95	10.32
Moyenne			5.31	Moyenne			9.42
Dév. st.			0.62	Dév. st.			1.44
Dév. st. (%)			11.66	Dév. st. (%)			15.34
Walsorden				Linkerhoever			
1	06/07/93	01/09/93		1	06/07/93	01/09/93	4.87
2	01/09/93	29/09/93	5.73	2	01/09/93	29/09/93	5.08
3	29/09/93	13/12/93	4.48	3	29/09/93	13/12/93	4.45
4	13/12/93	09/02/94	4.20	4	13/12/93	09/02/94	3.82
5	09/02/94	25/04/94		5	09/02/94	25/04/94	4.40
6	25/04/94	28/06/94		6	25/04/94	28/06/94	4.40
7	28/06/94	05/09/94		7	28/06/94	05/09/94	5.23
8	05/09/94	22/11/94		8	05/09/94	22/11/94	5.82
9	22/11/94	20/01/95		9	22/11/94	20/01/95	5.82
10	20/01/95	31/03/95		10	20/01/95	31/03/95	4.81
11	31/03/95	30/05/95		11	31/03/95	30/05/95	5.43
12	30/05/95	26/07/95		12	30/05/95	26/07/95	6.72
13	26/07/95	26/09/95		13	26/07/95	26/09/95	6.02
14	26/09/95	24/11/95		14	26/09/95	24/11/95	7.76
Moyenne			4.80	Moyenne			5.33
Dév. st.			0.67	Dév. st.			1.00
Dév. st. (%)			13.91	Dév. st. (%)			18.83
Bath				Hemiksem			
1	06/07/93	01/09/93		1	06/07/93	01/09/93	7.57
2	01/09/93	30/09/93	6.71	2	01/09/93	30/09/93	5.68
3	30/09/93	13/12/93	6.13	3	30/09/93	13/12/93	4.73
4	13/12/93	09/02/94	7.14	4	13/12/93	09/02/94	5.34
5	09/02/94	25/04/94	6.51	5	09/02/94	25/04/94	4.81
6	25/04/94	28/06/94	6.05	6	25/04/94	28/06/94	5.47
7	28/06/94	05/09/94	6.79	7	28/06/94	05/09/94	6.69
8	05/09/94	22/11/94	10.37	8	05/09/94	22/11/94	7.58
9	22/11/94	18/01/95	5.68	9	22/11/94	18/01/95	7.04
10	18/01/95	29/03/95	7.67	10	18/01/95	29/03/95	7.36
11	29/03/95	30/05/95	9.30	11	29/03/95	30/05/95	7.88
12	30/05/95	26/07/95	7.63	12	30/05/95	26/07/95	6.93
13	26/07/95	26/09/95	7.94	13	26/07/95	26/09/95	7.70
14	26/09/95	24/11/95	8.62	14	26/09/95	24/11/95	5.94
Moyenne			7.43	Moyenne			6.48
Dév. st.			1.31	Dév. st.			1.08
Dév. st. (%)			17.69	Dév. st. (%)			16.65

Tableau 27: Surface spécifique du matériel récolté à Terneuzen, Waalsorden, Bath, Doel, Linkerhoever et Hemiksem, la moyenne et la déviation standard étant données pour chaque localisation de piège.

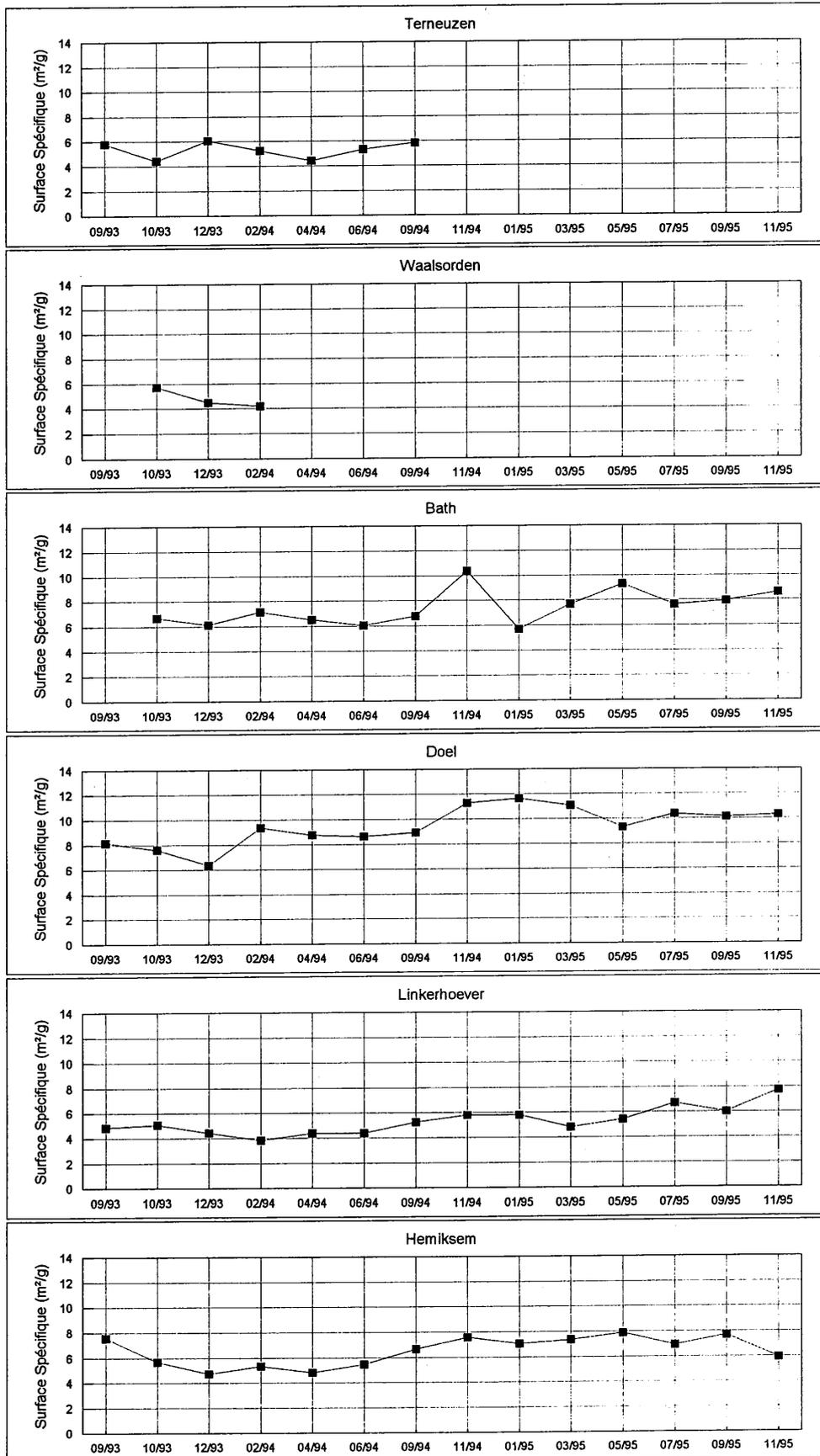


Figure 43. Variations saisonnières de la surface spécifique

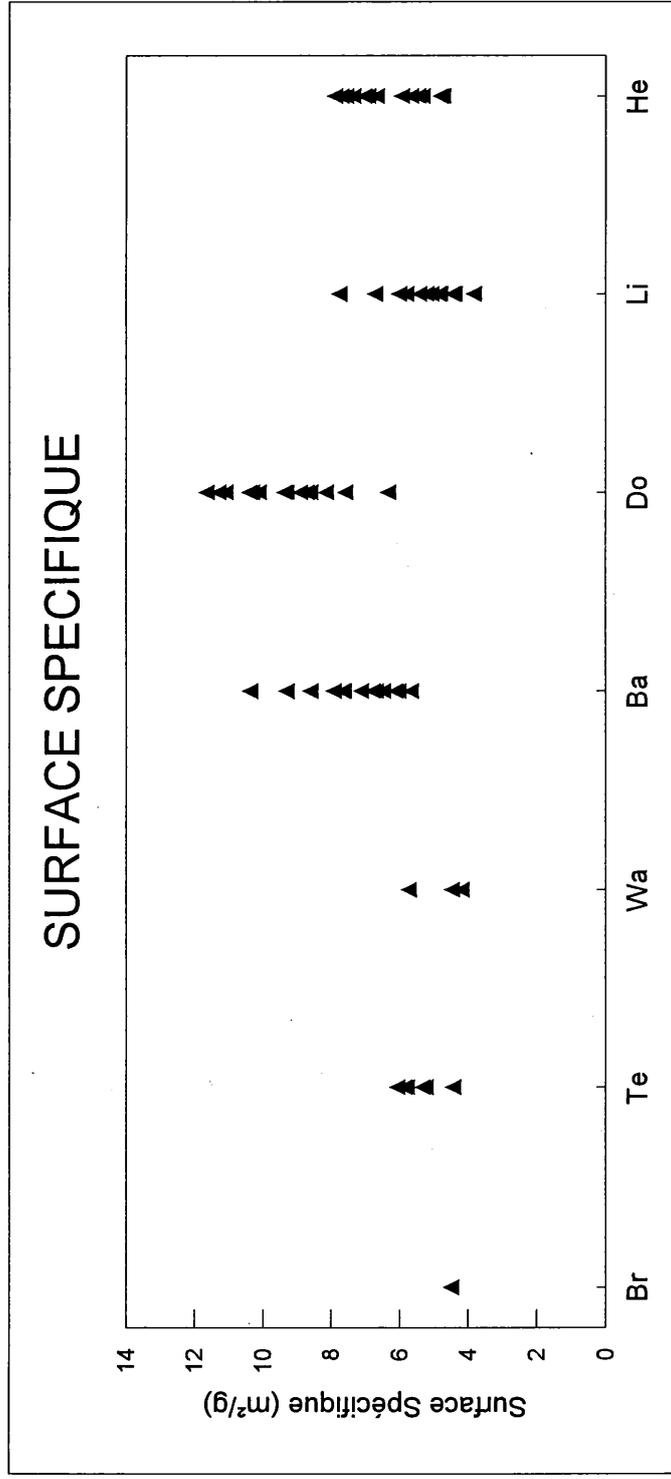


Figure 44. Variation spaciales de la mesure de la surface spécifique

IV.2. COMPOSITION EN ELEMENTS MAJEURS ET EN METAUX TRACES DE LA MATIERE EN SUSPENSION RECOLTEE AU MOYEN DE PIEGES A SEDIMENT

IV.2.1. Particularités de la collecte au moyen de pièges

La technique de collecte des matières en suspension au moyen de pièges à sédiment permet l'intégration des concentrations en métaux sur des périodes plus ou moins longues et est beaucoup moins sensible aux variations des paramètres physico-chimiques du milieu estuarien que la collecte ponctuelle de ces mêmes échantillons.

Mais, ce type de dispositif est sujet à des phénomènes spécifiques que l'on ne rencontre pas lors des campagnes ponctuelles.

Ainsi, le piège est rempli et vidé régulièrement au gré des marées, ce remplissage permet la réoxygénation des particules piégées.

Cependant, cette réaération du milieu n'est pas homogène, elle sera complète lorsqu'il y a peu de matière et partielle lorsque le remplissage (à marée montante) ne permettra plus la remise en suspension de la totalité de la matière piégée.

Rappelons que lors du traitement des échantillons, l'ensemble des sédiments (régulièrement réoxygénés ou non) est homogénéisé.

Une fois le piège vidé (marée descendante), le milieu devient rapidement anoxique (dégradation de la matière organique) et présente un caractère de plus en plus réducteur. Une amorce de diagénèse peut s'effectuer, affectant le comportement de certains métaux comme le fer et le manganèse qui peuvent se trouver ainsi concentrés dans les eaux interstitielles du dépôt de suspension.

Le rendement des pièges a été discuté dans un chapitre précédent (chap. IV.1.4.), où il apparaît que ce sont principalement les fractions les plus fines (riches en éléments traces) qui ne sont pas recueillies par le piège, car éliminées lors de la vidange de l'eau surnageante.

IV.2.2. Résultats bruts

Pour chaque piège, les tableaux 1a-1b et 2a-2b donnent les teneurs en éléments majeurs et mineurs ainsi que la concentration moyenne et la déviation standard pour chaque localisation.

Au sein d'un même piège, la plupart des éléments présentent une concentration assez constante au cours du temps.

Cette constatation est remarquable si l'on considère la durée de la période de prélèvement (d'août 1993 à septembre 1995), et les variations physiques (débit, force des marées, etc), biologiques (type et importance de l'activité phytoplanctonique suivant les saisons) et chimiques (pH, O₂, potentiel rédox, etc) affectant l'estuaire sur une telle période.

Ainsi Al, Si, Ca, Fe, Mg, K, Co et Cr présentent une déviation standard inférieure à 15 % de la concentration moyenne dans chaque piège; les autres éléments ont des déviations standards plus élevées mais qui n'excèdent jamais 25% de la valeur moyenne.

Sample	Date pose	Date relevé	Al (%)	Cadmium (µg/g)	Cobalt (µg/g)	Chrome (µg/g)	Cuivre (µg/g)	Nickel (µg/g)	Plomb (µg/g)	Zinc (µg/g)
Breskens										
1	13/07/93	02/09/93	3.23	0.54	5.26	40.9	12.3	12.1	33	88
Terneuzen										
1	14/07/93	02/09/93	2.99	0.62	5.94	47.2	18.5	13.6	46.7	117
2	02/09/93	08/10/93	2.66	0.35	4.46	34.4	7.2	9.4	25.4	78
3	08/10/93	15/12/93	3.34	0.72	6.36	48.0	16.0	16.1	39.9	113
4	15/12/93	16/03/94	3.53	0.81	5.80	44.8	15.4	13.3	38.4	125
5	16/03/94	02/05/94	2.57	0.55	4.73	37.6	10.8	11.0	28.9	93
6	02/05/94	30/06/94	3.70	0.74	6.63	56.6	17.7	16.9	45.7	142
7	30/06/94	07/09/94	2.30	0.39	4.49	36.6	13.3	9.8	25.9	96
Moyenne			3.02	0.60	5.49	43.6	14.1	12.9	35.8	109
Dév. st.			0.49	0.16	0.85	7.3	3.7	2.8	8.4	20
Walsoorden										
2	31/08/93	05/10/93	3.12	0.92	7.19	54.2	19.5	14.3	51.1	133
3	05/10/93	14/12/93	2.46	0.54	5.21	41.9	12.4	9.9	28.1	87
4	14/12/93	10/02/94	2.89	1.53	6.79	57.5	26.1	15.5	51.3	163
Moyenne			2.82	1.00	6.40	51.2	19.4	13.2	43.5	128
Dév. st.			0.27	0.41	0.86	6.7	5.6	2.4	10.9	31
Bath										
2	24/08/93	30/09/93	3.01	1.39	6.76	66.8	22.8	14.2	45.1	154
3	30/09/93	21/12/93	3.30	1.84	8.78	72.6	31.6	18.9	49.9	186
4	21/12/93	11/02/94	3.83	4.05	10.85	98.3	37.1	26.1	99.3	430
5	11/02/94	27/04/94	3.78	3.51	10.59	110.1	36.2	24.7	82.1	346
6	27/04/94	27/06/94	3.57	2.85	10.17	82.3	44.0	22.2	71.8	256
7	27/06/94	06/09/94	3.50	2.17	10.37	95.4	38.4	21.9	64.3	218
8	06/09/94	21/11/94	3.77	2.56	11.09	88.1	43.0	23.7	64.4	295
9	21/11/94	19/01/95	2.91	1.73	6.93	58.9	24.5	14.6	46.3	175
10	19/01/95	30/03/95	3.89	3.68	10.59	105.3	41.2	27.1	86.0	389
11	30/03/95	29/05/95	3.84	3.53	10.55	97.9	39.3	25.9	81.8	358
12	29/05/95	27/07/95	3.76	2.74	10.73	93.6	29.7	22.5	68.1	277
13	27/07/95	25/09/95	3.69	2.19	10.47	89.3	28.2	22.4	64.8	296
14	25/09/95	23/11/95	3.75	2.10	11.08	91.7	26.6	23.3	67.6	258
Moyenne			3.58	2.64	9.92	88.5	34.1	22.1	68.6	280
Dév. st.			0.31	0.80	1.42	14.3	6.9	3.9	15.4	81

Tableau 1 a: Teneurs en métaux traces dans les pièges à sédiments de l'Escaut à Breskens, Terneuzen, Walsoorden et Bath, la moyenne et la déviation standard étant données pour chaque localisation de piège.

Sample	Date pose	Date relevé	Al (%)	Cadmium (µg/g)	Cobalt (µg/g)	Chrome (µg/g)	Cuivre (µg/g)	Nickel (µg/g)	Plomb (µg/g)	Zinc (µg/g)
Doel										
1	05/07/93	31/08/93	3.74	3.80	11.52	102.0	54.2	24.8	88.7	327
2	31/08/93	05/10/93	3.77	3.86	11.53	98.4	46.8	24.4	86.2	332
3	05/10/93	14/12/93	3.60	3.66	9.37	96.5	29.8	21.4	82.6	303
4	14/12/93	10/02/94	4.68	5.31	13.09	145.2	74.6	33.7	130.7	597
5	10/02/94	28/04/94	4.58	5.69	13.26	139.6	61.6	33.6	124.3	548
6	28/04/94	30/06/94	4.43	5.82	12.90	134.2	57.8	29.9	115.5	541
7	30/06/94	07/09/94	4.50	5.13	14.91	131.1	61.4	33.6	111.6	437
8	07/09/94	22/11/94	4.61	5.10	13.08	130.3	61.4	27.7	97.1	472
9	22/11/94	19/01/95	4.81	5.83	12.81	99.7	69.4	31.1	108.0	488
10	19/01/95	31/03/95	5.23	7.24	13.93	158.8	77.5	38.7	144.6	735
11	31/03/95	30/05/95	4.40	6.00	11.46	128.2	60.5	29.7	113.6	515
12	30/05/95	27/07/95	4.88	4.98	13.13	125.9	60.2	30.7	106.5	503
13	27/07/95	25/09/95	4.26	4.40	11.48	105.1	53.3	25.3	93.9	400
14	25/09/95	23/11/95	4.58	4.52	11.83	117.9	53.9	30.0	102.1	443
Moyenne			4.43	5.10	12.45	122.4	58.7	29.6	107.5	474
Dév. st.			0.44	0.96	1.31	18.8	11.3	4.4	17.0	112
Linkerhoever										
1	06/07/93	01/09/93	3.44	4.67	8.40	94.3	47.8	22.8	111.3	386
2	01/09/93	29/09/93	3.17	3.75	7.60	94.5	35.9	18.5	83.2	319
3	29/09/93	13/12/93	3.13	3.93	8.26	89.0	37.8	21.3	97.0	347
4	13/12/93	09/02/94	2.85	2.96	7.17	67.1	28.4	15.5	74.2	320
5	09/02/94	25/04/94	2.94	3.51	8.22	76.8	34.1	18.6	93.4	348
6	25/04/94	28/06/94	3.05	3.53	8.54	76.8	35.2	20.5	88.4	365
7	28/06/94	05/09/94	3.35	4.35	8.89	86.4	38.4	20.8	86.4	382
8	05/09/94	22/11/94	2.98	3.43	7.42	73.0	27.7	18.3	73.3	314
9	22/11/94	20/01/95	3.03	3.59	9.22	78.0	39.1	19.3	83.5	352
10	20/01/95	31/03/95	2.95	3.09	7.58	75.1	28.9	19.5	76.1	370
11	31/03/95	30/05/95	2.93	3.33	8.29	76.6	33.1	21.3	77.7	368
12	30/05/95	26/07/95	3.41	4.43	9.60	88.6	48.5	30.7	102.0	436
13	26/07/95	26/09/95	3.19	3.78	8.31	81.8	38.5	22.1	101.4	359
14	26/09/95	24/11/95	4.14	5.47	10.60	112.9	55.1	26.8	117.8	505
Moyenne			3.18	3.84	8.43	83.6	37.8	21.1	90.4	369
Dév. st.			0.32	0.66	0.89	11.3	7.7	3.6	13.5	48
Hemiksem										
1	06/07/93	01/09/93	4.18	6.00	9.51	114.0	70.3	28.5	156.1	581
2	01/09/93	30/09/93	3.50	5.04	8.92	97.5	49.1	23.9	143.6	410
3	30/09/93	13/12/93	3.27	4.92	8.92	89.9	50.5	24.2	132.2	399
4	13/12/93	09/02/94	3.85	5.46	10.56	110.6	65.6	28.2	167.2	347
5	09/02/94	25/04/94	3.55	5.17	10.69	106.8	61.5	28.3	126.8	559
6	25/04/94	28/06/94	3.55	5.22	10.40	100.0	61.2	27.8	127.3	512
7	28/06/94	05/09/94	4.25	6.27	12.15	120.4	69.8	32.2	162.4	596
8	05/09/94	22/11/94	4.09	5.90	10.79	114.2	69.7	31.2	153.7	547
9	22/11/94	18/01/95	3.38	4.61	10.26	91.9	52.2	25.3	110.7	493
10	18/01/95	29/03/95	3.65	5.30	11.26	102.5	71.7	29.1	111.8	594
11	29/03/95	30/05/95	3.24	4.38	12.30	89.4	56.0	26.0	110.1	535
12	30/05/95	26/07/95	4.16	6.27	12.73	114.8	82.7	32.0	153.4	658
13	26/07/95	26/09/95	3.95	4.95	10.90	96.7	65.8	24.9	112.0	442
14	26/09/95	24/11/95	3.50	3.69	8.27	80.8	42.7	18.3	75.4	369
Moyenne			3.72	5.23	10.55	102.1	62.1	27.1	131.6	503
Dév. st.			0.34	0.70	1.27	11.3	10.5	3.6	25.0	92

Tableau 1 b: Teneurs en métaux traces dans les pièges à sédiments de l'Escaut à Doel, Linkerhoever et Hemiksem, la moyenne et la déviation standard étant données pour chaque localisation de piège.

Sample	Date pose	Date relevé	Al (%)	Fer (mg/g)	Manganèse (mg/g)	Silicium (mg/g)	Calcium (mg/g)	Magnésium (mg/g)	Sodium (mg/g)	Potassium (mg/g)
Breskens										
1	13/07/93	02/09/93	3.23	19.96	0.403	293	104.5	8.64	14.76	13.31
Terneuzen										
1	14/07/93	02/09/93	2.99	19.27	0.456	271	79.4	7.42	20.24	13.73
2	02/09/93	08/10/93	2.66	16.32	0.417	340	84.1	6.48	12.50	12.36
3	08/10/93	15/12/93	3.34	22.30	0.579	305	77.5	8.06	13.29	13.86
4	15/12/93	16/03/94	3.53	24.77	0.525	372	87.8	8.18	10.80	13.43
5	16/03/94	02/05/94	2.57	17.47	0.371	323	70.8	6.15	9.75	12.65
6	02/05/94	30/06/94	3.70	25.08	0.511	282	98.0	9.55	16.95	13.93
7	30/06/94	07/09/94	2.30	16.20	0.263	308	90.0	6.43	15.55	11.31
Moyenne			3.02	20.20	0.446	314	83.9	7.47	14.16	13.04
Dév. st.			0.49	3.56	0.099	32	8.3	1.13	3.40	0.90
Waalsoorden										
2	31/08/93	05/10/93	3.12	21.60	0.552	275	74.0	7.64	13.95	13.65
3	05/10/93	14/12/93	2.46	16.19	0.416	320	58.8	5.34	9.40	12.76
4	14/12/93	10/02/94	2.89	20.43	0.514	298	64.4	5.90	7.87	14.06
Moyenne			2.82	19.41	0.494	298	65.7	6.29	10.41	13.49
Dév. st.			0.27	2.32	0.057	19	6.3	0.98	2.58	0.54
Bath										
2	24/08/93	30/09/93	3.01	21.16	0.584	314	57.8	6.40	10.14	13.70
3	30/09/93	21/12/93	3.30	24.94	0.795	284	60.2	7.02	9.39	14.55
4	21/12/93	11/02/94	3.83	31.20	0.854	277	49.0	6.93	7.46	14.86
5	11/02/94	27/04/94	3.78	30.90	0.821	264	59.0	7.63	9.45	15.06
6	27/04/94	27/06/94	3.57	28.81	0.862	262	62.9	7.74	11.85	14.88
7	27/06/94	06/09/94	3.50	28.22	0.818	265	63.1	7.91	14.45	15.07
8	06/09/94	21/11/94	3.77	30.21	1.047	252	66.3	8.50	14.83	15.11
9	21/11/94	19/01/95	2.91	21.26	0.594	312	57.4	5.65	6.63	13.94
10	19/01/95	30/03/95	3.89	32.13	0.820	274	53.3	7.34	8.70	15.66
11	30/03/95	29/05/95	3.84	32.69	0.788	264	61.3	8.19	13.28	15.34
12	29/05/95	27/07/95	3.76	30.42	0.830	273	68.1	8.70	15.25	14.64
13	27/07/95	25/09/95	3.69	29.46	0.969	242	62.9	9.19	22.16	14.85
14	25/09/95	23/11/95	3.75	29.92	1.045	257	64.2	8.90	18.25	15.15
Moyenne			3.58	28.56	0.833	272	60.4	7.70	12.45	14.83
Dév. st.			0.31	3.64	0.134	20	5.0	0.99	4.32	0.51

Tableau 2a: Teneurs en éléments majeurs dans les pièges à sédiments de l'Escaut à Breskens, Terneuzen, Waalsoorden et Bath, la moyenne et la déviation standard étant données pour chaque localisation de piège.

Sample	Date pose	Date relevé	Al (%)	Fer (mg/g)	Manganèse (mg/g)	Silicium (mg/g)	Calcium (mg/g)	Magnésium (mg/g)	Sodium (mg/g)	Potassium (mg/g)
Doel										
1	05/07/93	31/08/93	3.74	33.79	0.975	253	58.1	8.61	11.60	15.08
2	31/08/93	05/10/93	3.77	34.48	1.080	264	59.5	8.52	11.77	15.37
3	05/10/93	14/12/93	3.60	30.54	0.814	281	54.8	7.49	10.07	14.98
4	14/12/93	10/02/94	4.68	43.49	1.200	251	50.3	8.00	5.43	16.14
5	10/02/94	28/04/94	4.58	42.95	1.285	245	55.4	8.56	5.88	16.44
6	28/04/94	30/06/94	4.43	42.28	1.155	237	56.4	9.18	8.74	16.29
7	30/06/94	07/09/94	4.50	40.87	1.371	235	58.1	9.69	13.71	16.51
8	07/09/94	22/11/94	4.61	41.97	1.261	227	60.3	9.72	12.25	16.41
9	22/11/94	19/01/95	4.81	43.81	1.304	232	61.7	9.31	5.51	15.87
10	19/01/95	31/03/95	5.23	46.44	1.319	229	51.8	8.66	5.25	17.06
11	31/03/95	30/05/95	4.40	40.30	0.946	241	57.2	9.27	12.30	15.90
12	30/05/95	27/07/95	4.88	43.14	1.553	236	61.8	11.38	21.13	16.54
13	27/07/95	25/09/95	4.26	37.61	1.147	246	60.9	9.90	17.96	15.73
14	25/09/95	23/11/95	4.58	39.75	1.310	241	62.5	9.89	15.16	16.44
Moyenne			4.43	40.10	1.194	244	57.8	9.16	11.20	16.05
Dév. st.			0.44	4.32	0.186	14	3.6	0.93	4.67	0.58
Linkerhoever										
1	06/07/93	01/09/93	3.44	30.50	0.647	274	52.0	7.22	8.53	14.87
2	01/09/93	29/09/93	3.17	27.39	0.769	286	52.8	6.50	7.94	14.51
3	29/09/93	13/12/93	3.13	26.37	0.576	287	53.3	6.14	6.37	14.07
4	13/12/93	09/02/94	2.85	23.11	0.487	322	43.1	4.37	4.63	14.05
5	09/02/94	25/04/94	2.94	25.43	0.567	311	46.2	4.63	4.51	13.78
6	25/04/94	28/06/94	3.05	26.50	0.563	303	47.9	5.46	5.49	14.08
7	28/06/94	05/09/94	3.35	28.55	0.587	289	50.8	6.59	7.38	14.64
8	05/09/94	22/11/94	2.98	26.70	0.530	291	52.4	6.00	6.08	14.22
9	22/11/94	20/01/95	3.03	28.35	0.684	290	54.4	5.61	4.47	14.08
10	20/01/95	31/03/95	2.95	24.36	0.491	318	41.9	4.53	4.61	14.48
11	31/03/95	30/05/95	2.93	26.23	0.573	303	49.3	5.18	4.99	13.65
12	30/05/95	26/07/95	3.41	31.36	0.617	286	49.8	6.72	6.05	14.83
13	26/07/95	26/09/95	3.19	28.18	0.610	283	54.8	6.59	7.18	14.09
14	26/09/95	24/11/95	4.14	38.30	0.856	259	55.6	8.07	6.08	15.36
Moyenne			3.18	27.95	0.611	293	50.3	5.97	6.02	14.34
Dév. st.			0.32	3.56	0.098	16	4.1	1.04	1.29	0.45
Hemiksem										
1	06/07/93	01/09/93	4.18	39.34	0.816	309	54.7	7.57	3.41	10.11
2	01/09/93	30/09/93	3.50	30.16	0.579	274	50.4	6.57	5.29	14.63
3	30/09/93	13/12/93	3.27	29.56	0.629	279	49.4	5.70	4.31	14.07
4	13/12/93	09/02/94	3.85	35.66	0.738	285	36.3	5.34	4.37	15.18
5	09/02/94	25/04/94	3.55	33.37	0.715	273	41.5	5.24	4.07	14.42
6	25/04/94	28/06/94	3.55	33.25	0.786	290	42.2	5.43	4.25	14.31
7	28/06/94	05/09/94	4.25	38.62	1.116	259	48.7	7.21	4.39	14.91
8	05/09/94	22/11/94	4.09	37.43	0.769	254	50.3	6.80	4.25	15.32
9	22/11/94	18/01/95	3.38	33.09	0.851	285	46.5	5.22	3.91	14.08
10	18/01/95	29/03/95	3.65	35.07	0.670	284	40.5	5.19	4.00	14.64
11	29/03/95	30/05/95	3.24	32.92	0.831	289	43.0	4.94	4.04	13.53
12	30/05/95	26/07/95	4.16	39.78	0.956	256	46.8	6.61	4.44	14.88
13	26/07/95	26/09/95	3.95	34.83	0.912	262	52.0	7.21	5.57	15.03
14	26/09/95	24/11/95	3.50	30.14	0.683	284	59.1	7.14	7.44	14.52
Moyenne			3.72	34.52	0.789	277	47.3	6.15	4.55	14.26
Dév. st.			0.34	3.25	0.136	15	5.9	0.91	0.96	1.24

Tableau 2 b: Teneurs en éléments majeurs dans les pièges à sédiments de l'Escaut à Doel, Linkerhoever et Hemiksem, la moyenne et la déviation standard étant données pour chaque localisation de piège.

IV.2.3. Profils longitudinaux

Éléments majeurs

La figure 1 montre les profils longitudinaux des éléments majeurs non normalisés. Les pièges étant placés à des intervalles réguliers tout au long de l'estuaire, la représentation des concentrations en fonction du kilométrage par rapport à la mer n'apporte pas de précision supplémentaire, tous les graphiques seront donc présentés en fonction de la localisations des pièges.

Les concentrations en calcium augmente vers la mer, illustrant le mélange des particules d'origine marine (25% de CaCO_3) et continentales (10% de CaCO_3). De plus, une précipitation de carbonate de calcium peut avoir lieu dans l'estuaire qui est en général supersaturé en calcite.

Le silicium et le potassium semblent être indépendants de la salinité et présentent des concentrations oscillant respectivement entre 250-350 mg/g et 10-17 mg/g.

Contrairement au profil instantané, l'aluminium fluctue de manière plus complexe et présente un maximum de concentration au niveau de Doel. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en amont de ce point la plupart des grosses particules et des flocculats de fines particules ont sédimenté et qu'il reste proportionnellement en suspension plus de particules argileuses fines, riches en aluminium.

Vers l'aval, la concentration en Al diminue en raison de la dilution des matières en suspension; à Terneuzen, on observe cependant une contamination probablement due à l'apport de particules via le canal Gand-Terneuzen.

Dans le cas des profils obtenus lors des campagnes ponctuelles (voir chapitre III.3.5. de ce volume) ces apports latéraux d'aluminium ne sont pas observés.

En effet, les matières en suspension importées du canal dans l'estuaire sont fortement diluées du fait de la largeur du fleuve à cet endroit. De plus, les prélèvements ponctuels se font dans la partie médiane de cette largeur alors que le piège est situé directement à la sortie de ce canal.

Le fer et le manganèse présentent des profils similaires avec un maximum de concentration à Doel puis une diminution exponentielle vers la mer.

En milieu anoxique, le Fe particulaire se présente principalement sous forme de sulfures qui peuvent être facilement remis en suspension du fait que les sédiments sont non compactés et fortement remués (dragage) à cet endroit.

Dès que la colonne d'eau est réoxygénée, les conditions oxydantes étant établies, les oxyhydroxydes de Fe et Mn peuvent se former et précipiter, expliquant ainsi le pic de concentration de ces métaux au niveau de Doel.

En aval, la distribution du Fe et du Mn est principalement régie par le mélange des particules marines et fluviales.

Parallèlement au phénomène décrit ci-dessus, l'augmentation de la proportion de particules fines au niveau de Doel (déjà évoquée pour l'aluminium) peut également expliquer les profils du fer et du manganèse.

Le magnésium a tendance à augmenter lorsque l'on se déplace vers la mer, et présente un pic de concentration au niveau de Doel. Le magnésium étant, dans une certaine mesure, un indicateur de la présence d'argiles(chlorites), ce maximum peut être expliqué de la même manière que celui de l'aluminium au même endroit (plus grande proportion de particules fines).

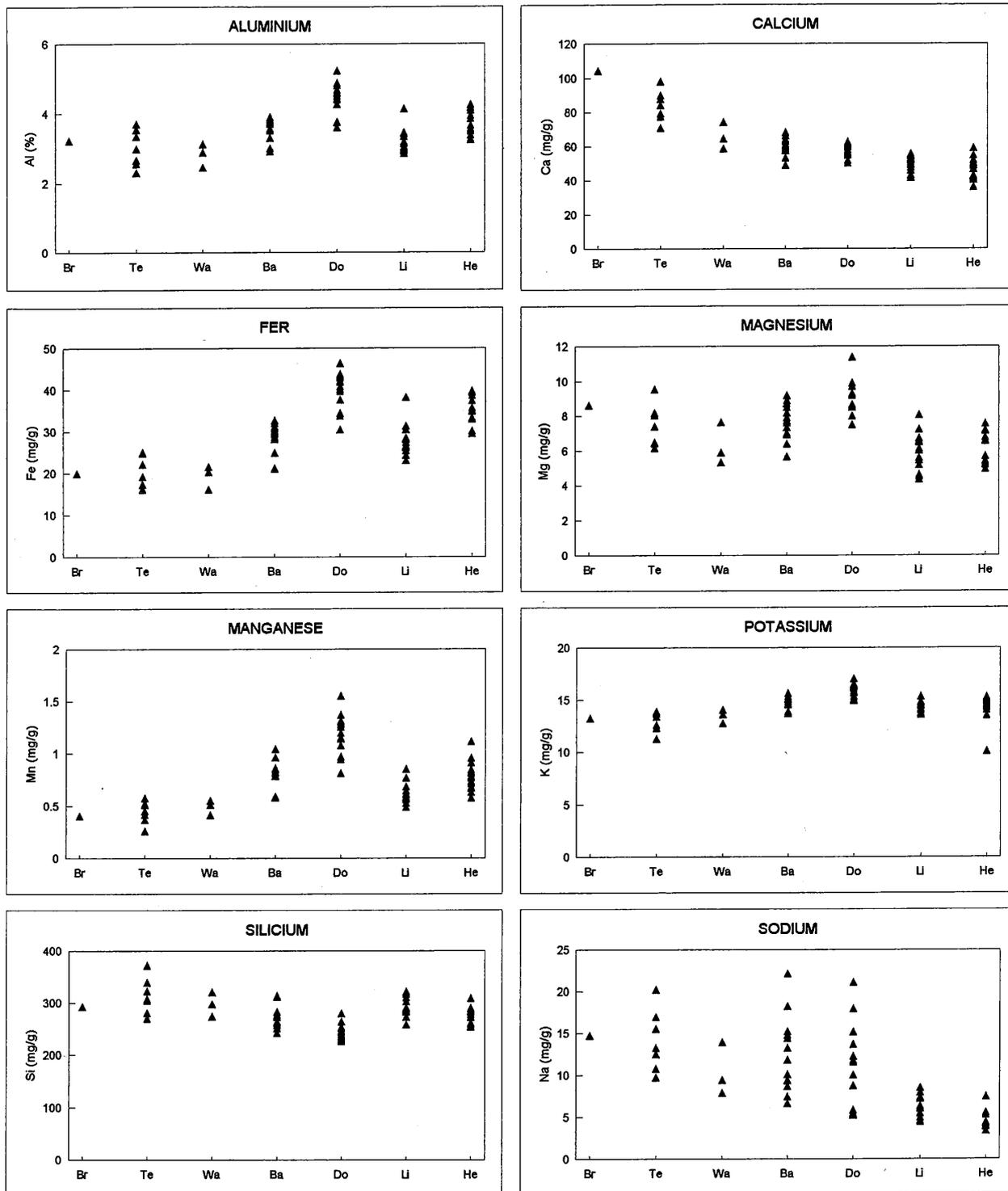


Figure 1: Profils longitudinaux des éléments majeurs (résultats non normalisés) tous prélèvements confondus

Les échantillons ont clairement subi une contamination en sodium due au sel marin qui n'a pas été suffisamment éliminé lors du rinçage des matières prélevées, ces résultats ne peuvent donc pas être exploités.

D'un point de vue général, pour tous les éléments majeurs, la bonne corrélation entre les concentrations quelque soit la saison et les conditions du milieu nous permet d'avancer que l'influence des facteurs biologiques (bloom printannier) et physiques (crues hivernales) est loin d'être prédominante dans le comportement de ceux-ci. Ce manque de sensibilité face aux variations des conditions biogéochimiques du milieu est lié au caractère intégrateur des pièges.

La figure 2 présente la composition globale des matières en suspension pour les quatre saisons de l'année.

Il apparaît que cette composition varie assez peu, tant longitudinalement tout au long de l'Escaut, que de manière saisonnière pour les différentes périodes de l'année.

Eléments mineurs

Les graphiques de la figure 3 présentent les profils longitudinaux des éléments mineurs normalisés par rapport à l'aluminium le long de l'estuaire.

En comparaison avec les profils longitudinaux instantanés (chap.III.3.5.), il est plus difficile dans le cas des pièges de cataloguer les éléments suivant leurs comportements car les profils obtenus semblent être "nivelés", uniformisés du fait de l'intégration des résultats sur de longues périodes .

Un autre obstacle sérieux à une interprétation judicieuse de ces résultats est le manque de données recueillies dans la zone aval de l'estuaire; la tendance générale des profils peut cependant être exploitée si l'on considère l'excellente corrélation des résultats obtenus au niveau de Terneuzen.

Malgré leurs similitudes de comportement, il est possible de dégager les mêmes "couples" d'éléments que dans le cas des prélèvements ponctuels.

Ainsi, le cadmium et le zinc présentent-ils un plateau de concentration d'Hemiksem à Doel pour voir ensuite leur teneur diminuer de manière rapide lors de la dilution des particules continentales par les marines; cette diminution est également due à la désorption des cations en présence de concentrations de plus en plus importante de chlorures . En effet, les anions Cl^- amenés par l'eau de mer forment des complexes chlorés avec le Cd (dans une moindre mesure pour le Zn) qui permettent le transfert des cations adsorbés vers la phase dissoute. D'un point de vue cinétique, la quantité de Cd libéré en fonction du temps présente une allure exponentielle (Comans et van Dijk, 1988) où la libération est tout d'abord très rapide pour ensuite tendre lentement vers un plateau d'équilibre.

Constantes de stabilité des complexes chlorés du Cd et du Zn dans l'eau douce d'après Morel et Hering (1993):

CdCl^+ :	$\log \beta_1 = 2.0$	ZnCl^+ :	$\log \beta_1 = 0.4$
CdCl_2 :	$\log \beta_2 = 2.6$	ZnCl_2 :	$\log \beta_2 = 0.2$
CdCl_3^- :	$\log \beta_3 = 2.4$	ZnCl_3^- :	$\log \beta_3 = 0.5$
CdCl_4^{2-} :	$\log \beta_4 = 1.7$		

Le nickel et le chrome présentent une différence moins marquée entre les concentrations en

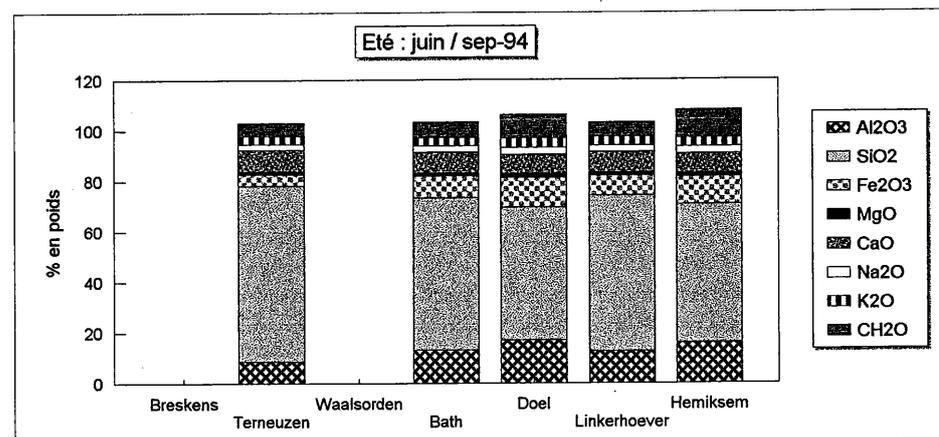
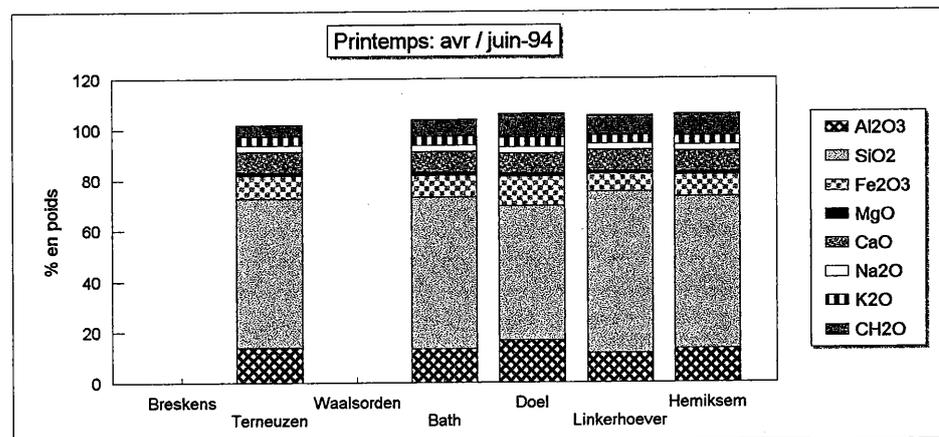
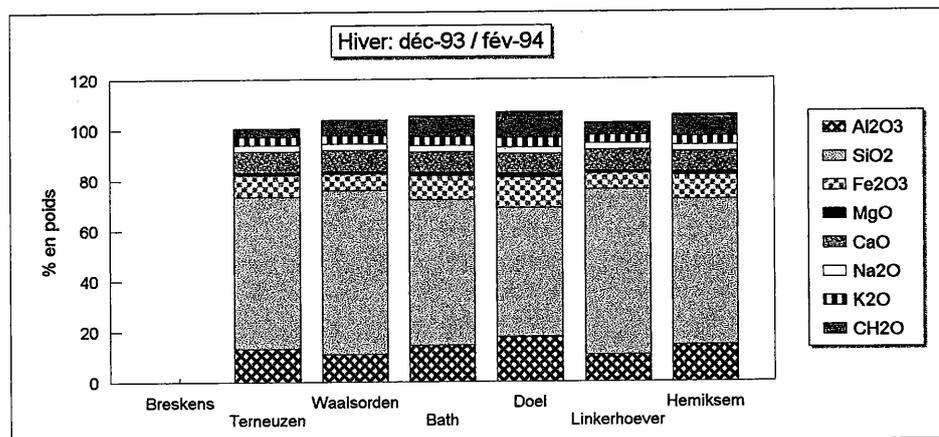
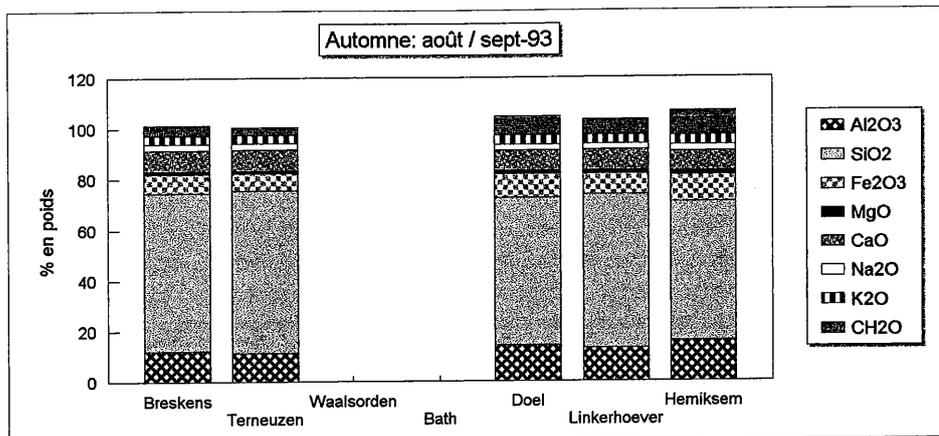


Figure 2: Composition globale des matières en suspensions pour les différentes saisons

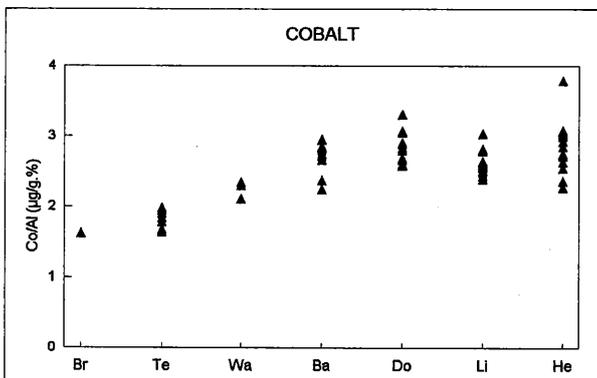
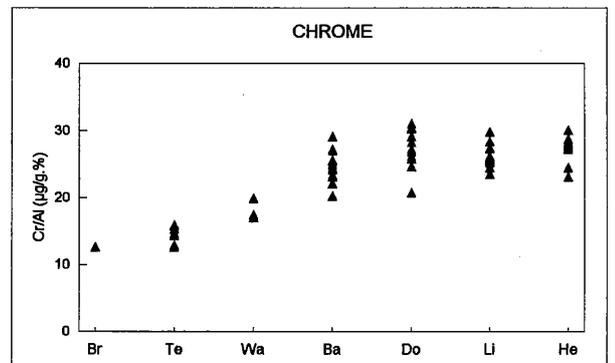
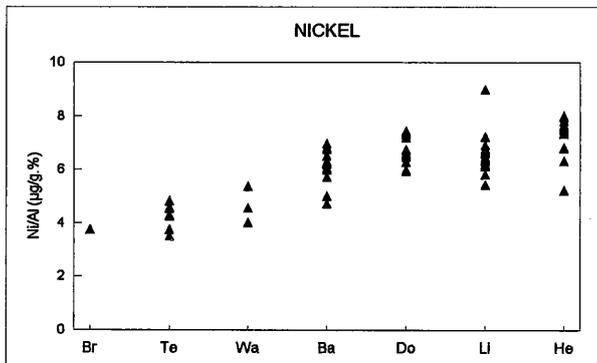
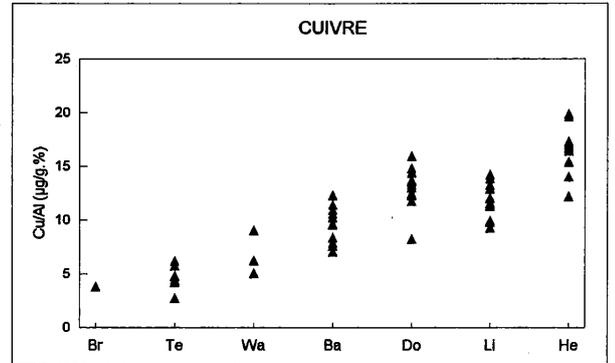
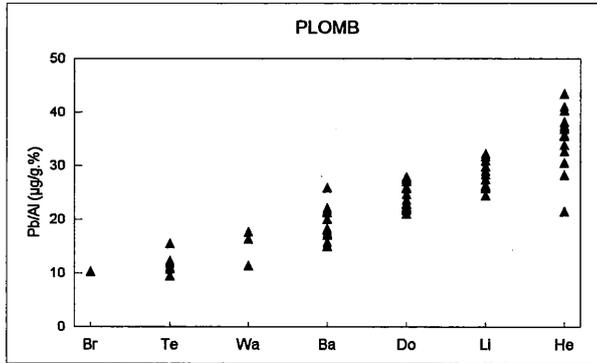
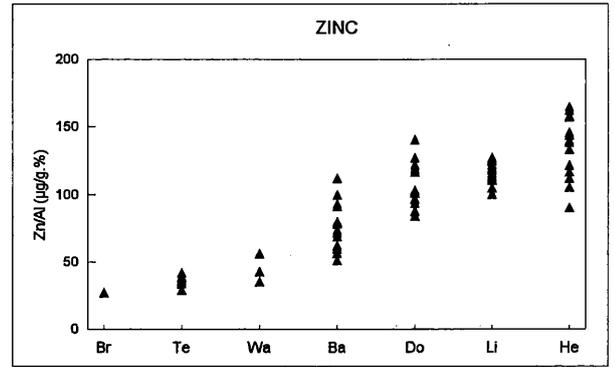
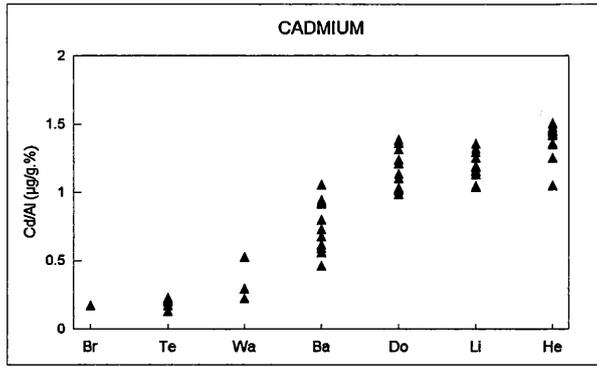


Figure 3 : Profils longitudinaux des éléments mineurs normalisés par l'aluminium, pour tous les prélèvements

amont et en aval; la décroissance linéaire des concentrations vers la mer habituellement décrite pour ces deux éléments, n'est pas vérifiée dans ce cas-ci.

Par contre, le cuivre et le plomb présentent une décroissance de type exponentielle vers la mer, traduisant un comportement non conservatif principalement régi par la dilution physique des particules contaminées continentales par celles non contaminées d'origine marine. D'autres phénomènes peuvent également entrer en jeu, comme la libération de Cu lié à la matière organique lors de la minéralisation de celle-ci et la solubilisation des sulfures de Cu et de Pb en milieu oxygène.

Le cobalt présente un comportement fort similaire à celui du nickel et du chrome. Le nickel et le cobalt sont connus pour co-précipiter avec les oxyhydroxydes de fer et manganèse, mais la fraction ainsi transférée vers la phase particulaire est faible par rapport à la concentration totale; ainsi le nickel et le cobalt ne présentent-ils pas de maximum de concentration à Doel contrairement au fer et au manganèse. Des apports latéraux de cobalt d'origine anthropogéniques au niveau du kilomètre 60 (Bath), évoqués par Regnier et Wollast (1993), ne sont pas observés dans le cas des pièges.

Pour tous les éléments dans la zone aval, si des échanges ont lieu entre les phases dissoutes et particulaires (dûes aux variations des paramètres biogéochimiques du milieu) ils semblent d'importance mineure par rapport au processus de mélange conservatif entre les particules d'origine marine et continentale (Zwolsman and Van Eck, 1993).

"Rapports d'enrichissements"

Si l'on considère le rapport entre la concentration normalisée à Hemiksem et celle à Breskens, on obtient les "rapports d'enrichissement" entre l'amont et l'aval.

Le tableau 3 ci-dessous présente la gamme de ces rapports pour chaque élément.

Eléments	Concentrations normalisées par Al
Cadmium	5 - 7
Chrome	1.75 - 2.3
Cobalt	1.3 - 2
Cuivre	3 - 4
Nickel	1.25 - 1.75
Plomb	2 - 4
Zinc	3 - 7

Tableau 3: Gamme des rapports d'enrichissement des éléments mineurs entre Hemiksem et Breskens.

Le chrome, le cobalt et le nickel présentent des "rapports amont/aval" assez faibles (<2.5) tandis que ceux du cuivre et du plomb atteignent un maximum de 4, le cadmium et le zinc semblent les plus contaminés avec des rapports allant jusqu'à 7.

Il est intéressant de constater que la même classification vis à vis des profils longitudinaux (qualitatif) est également de mise dans le cas des rapports d'enrichissements (quantitatif).

Pour certains éléments, on peut s'étonner de la faiblesse de ces rapports d'enrichissement quand on sait que seulement 10 à 30% en poids de la matière en suspension arrivant dans l'estuaire atteint la zone côtière (Zwolsman and Van Eck, 1993).

De plus, dans le cas des pièges, la dilution des métaux lourds par les sables marins n'intervient pas puisque ceux-ci sont trop gros pour être récoltés par le dispositif.

Cet enrichissement en aval peut s'expliquer soit par l'exportation vers la mer des fractions les plus fines, riches en métaux et représentant une faible fraction de la masse totale de matière en suspension, soit par l'existence d'apports latéraux d'origine géologique ou anthropogénique qui maintiennent les teneurs en métaux traces à des niveaux relativement élevés

IV.2.4. Relations des métaux avec l'aluminium, la matière organique et la surface spécifique

Les graphiques de la page suivante (figures 4a et 4b) montrent les corrélations existant entre les différents métaux étudiés et l'aluminium, la matière organique et la surface spécifique des particules.

La surface spécifique est ici considérée comme étant l'image de la distribution granulométrique des particules.

La figure 5 illustre la qualité des corrélations existant entre ces trois paramètres

Elements majeurs

Comme on pouvait s'y attendre, le silicium voit sa concentration diminuer avec une augmentation de teneur en Al, de P.O.C. (Particulate Organic Carbon) et de surface spécifique; en effet, le Si est principalement présent sous forme de particules de quartz assez grosses et de faible surface spécifique.

Le calcium présente une faible corrélation avec chacun des trois paramètres, et ce principalement pour les points plus en aval à fortes concentrations en calcium (présence sous forme de CaCO_3 et dans certaines argiles telles que les montmorillonites) et de faibles teneurs en Al.

Si l'on exclu les points les plus en aval, les droites de corrélation tendent à être horizontales. Quelque soit la valeur des paramètres, le calcium se maintient donc dans une gamme de concentration allant de 38 à 65 mg/g; la teneur en Ca semble donc être indépendante de la distribution granulométrique de la matière recueillie.

Le fer, le manganèse, le potassium et le silicium ont une très bonne corrélation avec tous les paramètres pour l'ensemble des résultats (R^2 minimum de 0.6 sauf pour le Si et le K qui du fait que leurs droites de corrélation sont proches de l'horizontalité présentent des R^2 médiocres malgré la qualité des relations entre les paramètres).

Les autres éléments (Fe, Mn et K) sont clairement liés aux fractions fines (teneur élevée en Al, grande surface spécifique) et dans une moindre mesure à la matière organique.

L'hypothèse selon laquelle la surface spécifique est principalement due à la matière organique et non pas aux argiles n'est pas confirmée par la mise en relation du P.O.C. avec la surface

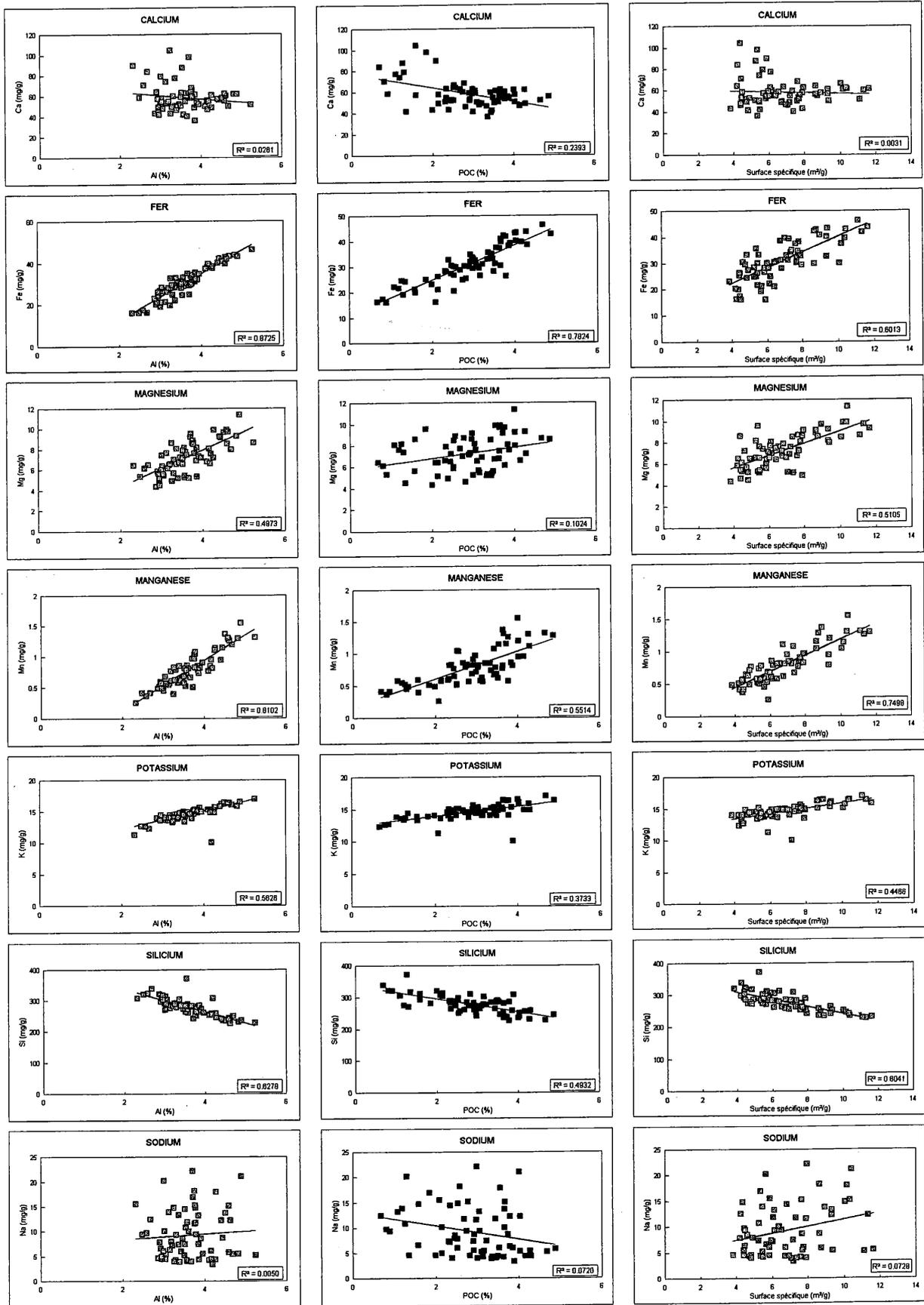


Figure 4a: Mise en relation des éléments majeurs avec la teneur en Al, en carbone organique particulaire et la surface spécifique des particules.

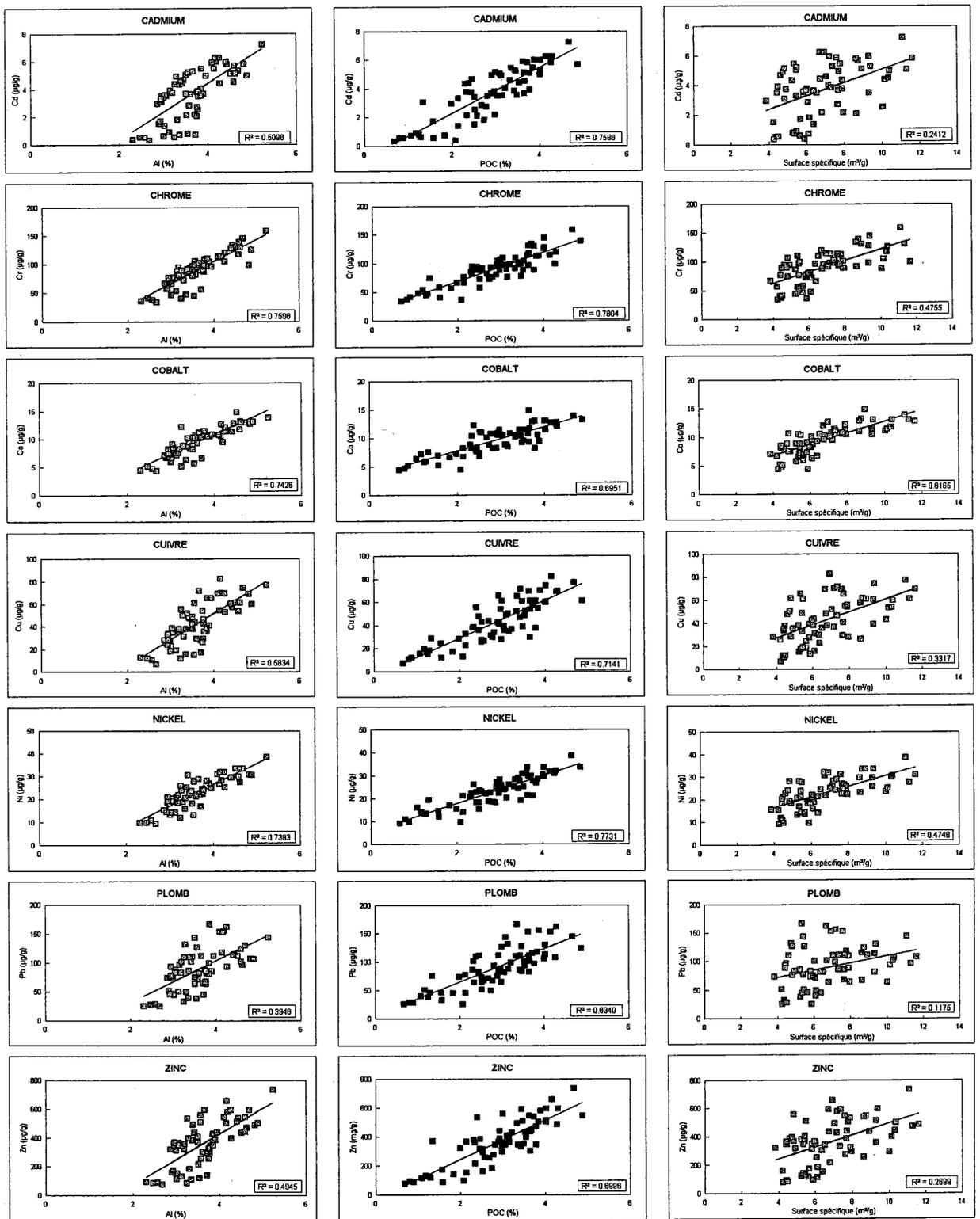


Figure 4b: Mise en relation des éléments mineurs avec la teneur en aluminium, la teneur en carbone organique particulaire et la surface spécifique des particules.

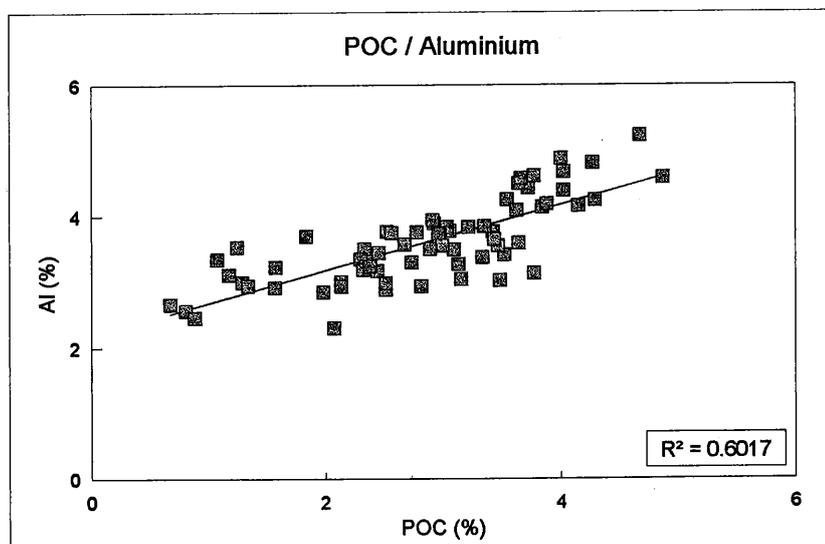
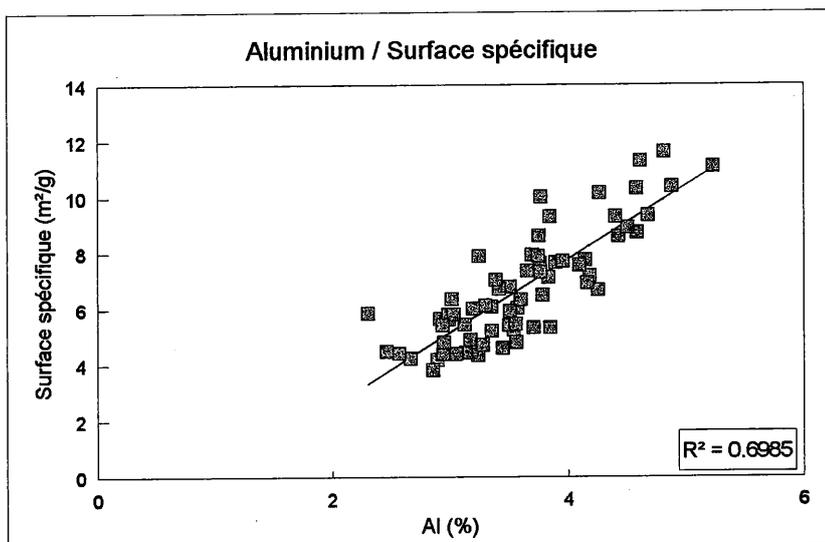
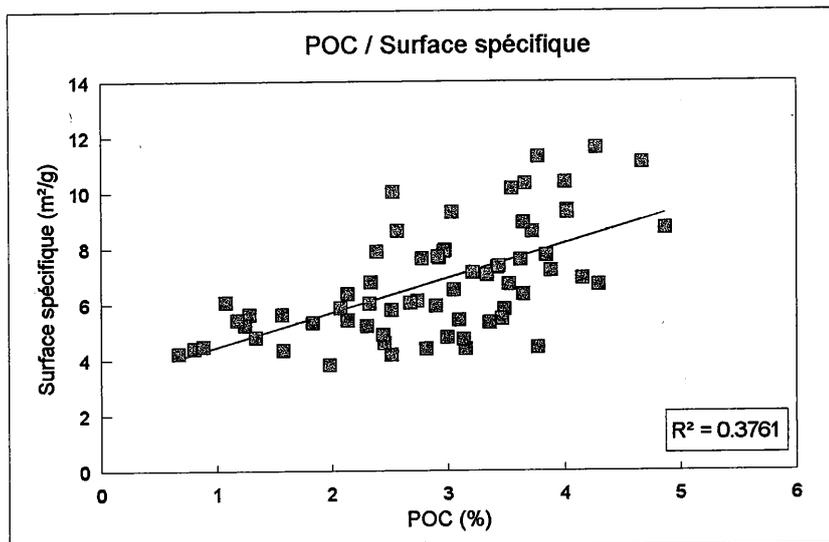


Figure 5: Relations entre la teneur en carbone organique particulaire la teneur en aluminium et la surface spécifique des particules.

spécifique (figure 5) pour laquelle la droite de régression ($R^2 = 0.38$) ne passe pas par zéro. Pour une teneur en carbone organique nulle, la S.S. est encore de près de 3 m²/g indiquant qu'elle n'est pas entièrement due à la matière organique.

De plus, la normalisation des éléments majeurs par la teneur en P.O.C. (figure 6) donne des résultats médiocres prouvant bien que la matière organique est mauvaise indicatrice de la distribution granulométrique des suspensions estuariennes. En effet, en amont, la normalisation par le P.O.C. donne des résultats similaires de ceux de la normalisation par l'aluminium, mais il n'en est pas de même en aval de l'estuaire où la quantité de matière organique présente est fonction de l'activité biologique en amont et varie donc fortement suivant la saison de prélèvement. Ceci explique la dispersion des résultats normalisés par le P.O.C. en aval de Doel.

La droite de corrélation de l'aluminium en fonction de la S.S. ($R^2 = 0.7$) montre que pour une surface spécifique nulle (grosses particules non poreuses) il subsiste près de 2% d'Al. Ceci confirmerait que la plupart des argiles dans l'Escaut sont des illites de faible surface spécifique et de capacité d'adsorption médiocre.

Eléments mineurs

En ce qui concerne les relations avec l'aluminium, seuls le chrome, le nickel et le cobalt présentent d'excellents coefficients de corrélation ($R^2 > 0.7$). Les autres (Cd, Zn, Cu et Pb) ont des R^2 inférieurs à 0.6.

Pour tous les éléments, la droite de corrélation ne passe pas par le zéro et coupe l'axe des abscisses entre 1 et 2% d'aluminium; ceci indique qu'une fraction de l'Al est liée à une phase non contaminée par les mineurs (illites de faible capacité d'adsorption cf plus haut).

Dans une certaine mesure, les couples d'éléments mineurs déjà définis se retrouvent également dans ce cas-ci. En effet, les pentes des droites de corrélation du cadmium et du zinc, du chrome et du nickel, sont identiques traduisant une fois de plus les similitudes de leur comportement.

La matière organique présente une excellente corrélation avec tous les éléments.

En effet, pour tous (excepté le Co), les coefficients de corrélation des relations [mineurs] = f [P.O.C.] sont supérieurs à ceux obtenus pour les relations [mineurs] = f [Al].

Pour certains éléments, cette différence d'affinité entre la phase argileuse et la phase organique est assez importante (R^2 supérieur de 20% minimum) comme pour le cadmium, le zinc, le cuivre et le plomb; elle est moindre (de l'ordre de 5%) dans le cas du nickel et du chrome.

Malgré ces excellentes relations avec la matière organique, la normalisation des éléments mineurs par la matière organique particulière comparée à celle obtenue par l'aluminium (figure 7) indique clairement que le P.O.C. n'est pas un facteur de normalisation adéquat. Comme dans le cas des éléments majeurs, on observe une certaine dispersion des résultats normalisés en aval de Doel (voir plus haut).

Ce sont des éléments comme le nickel, le chrome et le cobalt qui présentent une affinité plus grande ou équivalente avec la phase argileuse plutôt qu'avec la phase organique qui présentent également les meilleures corrélations avec la surface spécifique des particules, celle-ci semble donc bien due principalement aux alumino-silicates en feuillets.

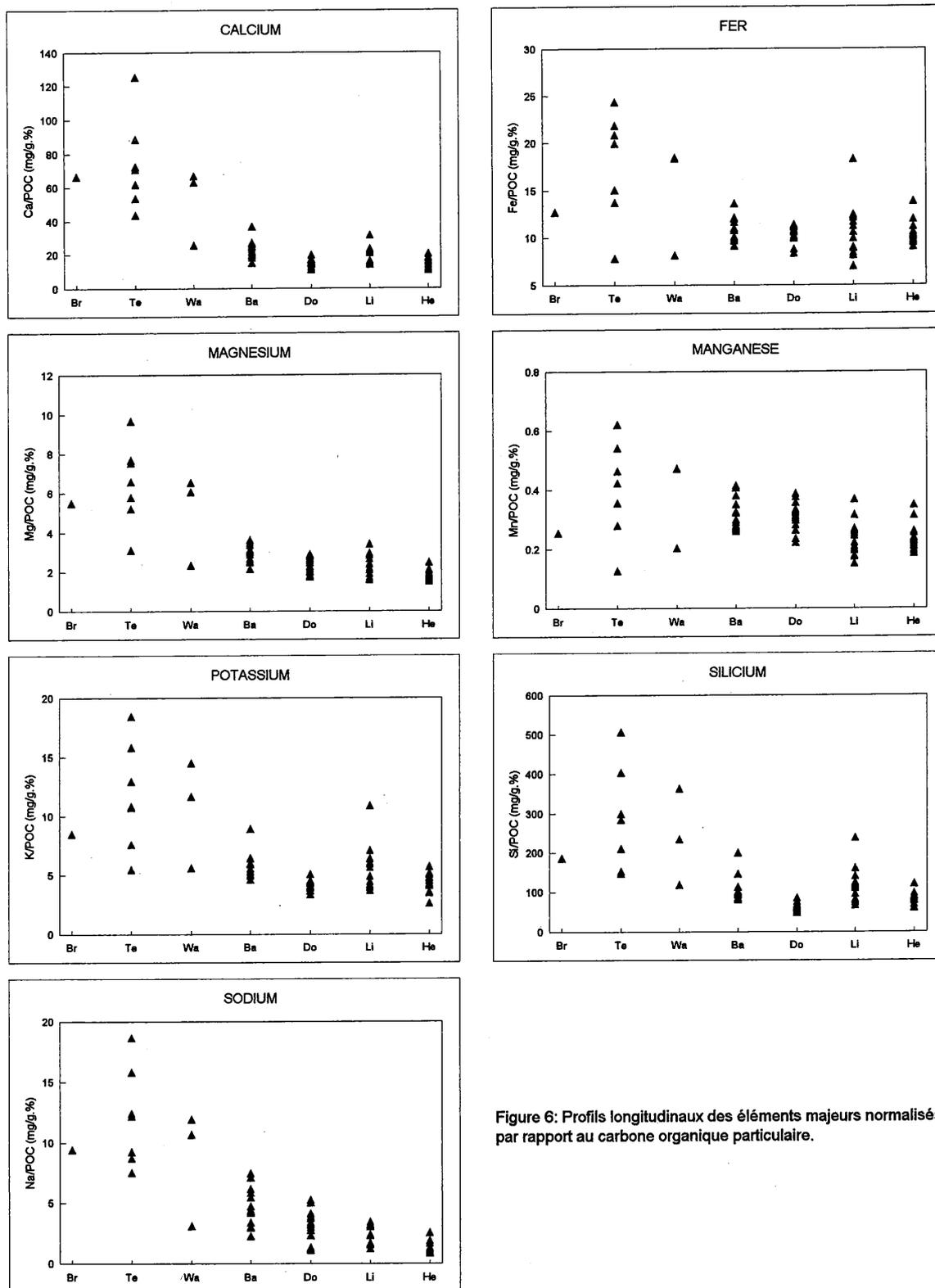


Figure 6: Profils longitudinaux des éléments majeurs normalisés par rapport au carbone organique particulaire.

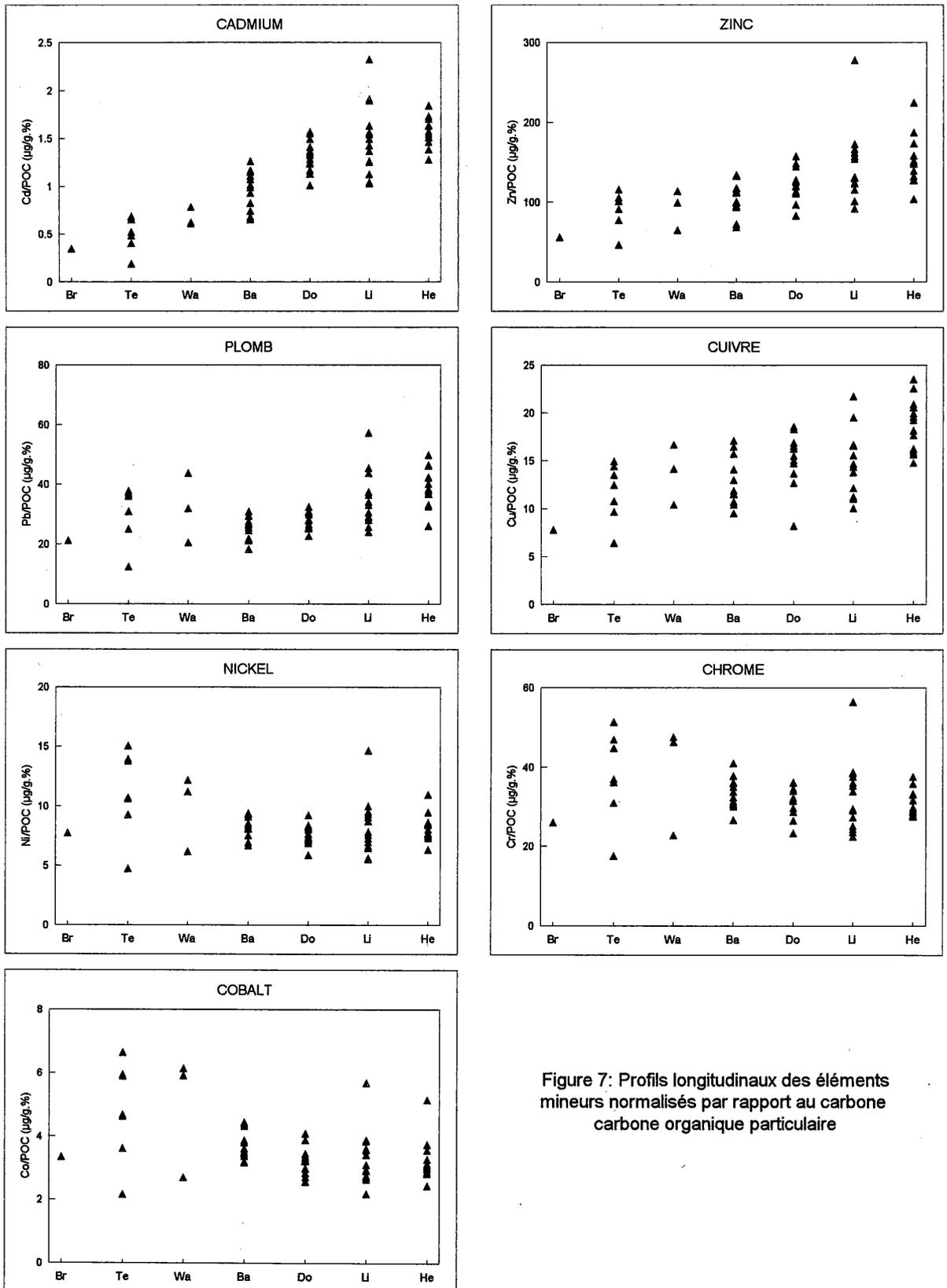


Figure 7: Profils longitudinaux des éléments mineurs normalisés par rapport au carbone organique particulaire

IV.2.5. Comparaison des résultats obtenus pour les suspensions et les pièges

Profils longitudinaux

Au cours de la description des profils longitudinaux des éléments dans les pièges, nous avons déjà comparé ceux-ci, d'un point de vue qualitatif, avec les profils instantanés obtenus par filtration.

Comparons maintenant les gammes de concentrations normalisées obtenues pour chacun des éléments dans les deux cas de prélèvement: ponctuel (suspensions) et pièges (tableau 4).

Elément	Unité	Teneur dans les suspensions	Teneur dans les pièges
Al	%	3 - 8	2.2 - 5.0
Fe	g/g Al	0.4 - 1.4	0.6 - 1.0
Mn	mg/g Al	10 - 45	10 - 30
Zn	mg/g Al	2 - 20	2 - 17
Cd	µg/g Al	10 - 300	10 - 150
Cr	mg/g Al	0.4 - 4.5	1.1 - 3.0
Co	µg/g Al	50 - 300	150 - 350
Cu	mg/g Al	0.2 - 4.0	0.2 - 2
Ni	mg/g Al	0.3 - 1.3	0.35 - 0.85
Pb	mg/g Al	0.5 - 5.0	1.0 - 4.2

Tableau 4: Comparaison des gammes de concentrations obtenues lors des campagnes ponctuelles (suspensions) et dans le cas des pièges à sédiment.

Il apparaît clairement que les gammes de concentrations obtenues pour les pièges sont plus restreintes tout en étant incluses dans celles obtenues pour les suspensions.

Les profils longitudinaux dans le cas des pièges sont effectivement plus ramassés, plus nivelés que ceux des suspensions, rendant moins marquées et plus difficiles à interpréter les variations de concentration des différents éléments tout au long de l'estuaire.

Valeurs absolues

Le tableau (5) de la page suivante illustre la comparaison faite entre les concentrations moyennes obtenues dans les suspensions et dans les pièges tout au long de l'estuaire de juillet 1994 à novembre 1995. Ces données sont illustrées par la figure 8 reprenant les profils longitudinaux des teneurs en métaux normalisés pour les deux types d'échantillonnage.

La teneur en aluminium est dans tous les cas inférieure dans les pièges que dans les suspensions, ceci s'explique principalement par le fait que les particules les plus fines (argiles riches en aluminium) ne sont pas retenues par le dispositif de piégeage, ce problème a déjà

Elément	Unité	Breskens		Terneuzen		Walsoordien		Bath		Doel		Linkerhoever		Hemikseem					
		Piège	Suspension	P/S	Piège	Suspension	P/S	Piège	Suspension	P/S	Piège	Suspension	P/S	Piège	Suspension	P/S			
Al	%	3.23	4.43	0.73	3.02	4.91	0.62	2.82	4.89	0.58	4.43	5.34	0.83	3.18	5.22	0.61	3.72	5.16	0.72
Fe	g/g Al	0.62	0.56	1.11	0.67	0.63	1.06	0.69	0.74	0.93	0.91	0.90	1.01	0.88	0.91	0.97	0.93	0.93	1.00
Mn	mg/g Al	12.5	21.3	0.59	14.9	22.3	0.67	17.4	33.9	0.51	26.9	30.4	0.69	19.2	23.5	0.82	21.2	23.5	0.90
Zn	mg/g Al	2.72	5.12	0.53	3.64	5.56	0.65	4.61	8.57	0.54	10.61	9.63	1.10	11.64	11.64	1.00	13.44	14.18	0.95
Cd	µg/g Al	17	49	0.35	20	36	0.56	35	73	0.48	74	102	0.73	121	137	0.88	141	143	0.99
Cr	mg/g Al	1.27	1.79	0.71	1.44	1.96	0.73	1.82	2.41	0.76	2.76	2.96	0.93	2.63	2.995	0.88	2.75	3.61	0.76
Co	µg/g Al	163	148	1.10	182	168	1.08	227	218	1.04	281	231	1.22	265	197	1.35	284	228	1.26
Cu	mg/g Al	0.38	1.04	0.37	0.47	0.74	0.64	0.69	1.29	0.53	1.33	1.93	0.69	1.19	2.34	0.51	1.67	2.46	0.68
Ni	mg/g Al	0.38	0.95	0.40	0.43	0.61	0.70	0.47	0.73	0.64	0.67	0.91	0.74	0.66	0.98	0.67	0.73	0.98	0.74
Pb	mg/g Al	1.03	1.18	0.87	1.19	1.39	0.86	1.54	2.32	0.66	2.43	3.11	0.78	2.84	3.22	0.88	3.54	3.41	1.04

Tableau 5: Comparaison des concentrations normalisées obtenues dans les pièges et dans les suspensions pour différentes stations durant une période allant de juillet 1994 à novembre 1995.

été évoqué ultérieurement. Le rapport P/S reste assez constant tout au long de l'estuaire (excepté au niveau de Doel).

Dans le cas du fer, le rapport est non seulement constant tout au long de l'estuaire, mais il est aussi quasiment égal à 1. Ceci s'explique par la quantité énorme de fer particulaire sous forme d'argiles et d'oxyhydroxydes de fer importés dans l'estuaire. Même si une partie de ce fer (oxyhydroxydes de fer fraîchement précipités) est libéré lors des phases anoxiques (réductrices) dans les pièges, cette quantité de fer transféré vers la phase dissoute est négligeable par rapport au fer particulaire total.

Par contre, en ce qui concerne le manganèse, les transferts dissous <---> particulaire qu'il subit au cours de son séjour dans le piège (de 1 à 3 mois) affecte fortement sa concentration en phase particulaire. Lors des phases d'anoxie, les oxyhydroxydes de manganèse peuvent être réduits et libérer ainsi du Mn dans la phase dissoute et les eaux interstitielles. La cinétique de formation des oxyhydroxydes de Mn est relativement lente, dès lors, au cours du remplissage du piège à marée montante, les cations de manganèse libérés peuvent soit être entraînés hors du piège, soit reprécipiter sous forme d'oxyhydroxydes de Mn du fait du rétablissement partiel des conditions oxiques du milieu, soit (pour les dépôts les plus anciens et non réoxygénés à chaque marée) être éliminés lors du rinçage du contenu des pièges lors de la levée de ceux-ci.

Ce comportement se traduit bien ici puisque les concentrations dans les pièges sont de 10 à 40 % inférieures à celles obtenues dans les suspensions. La diminution du rapport P/S lorsque l'on se dirige vers la mer pourrait être expliqué par le fait qu'en aval les matières en suspensions sont moins "boueuses", moins chargées en matières organique et que lors du remplissage du piège ces particules plus marines sont mieux homogénéisées que celles des pièges situés en amont; facilitant l'exportation du Mn dissous vers l'extérieur du piège.

Le cobalt est le seul à présenter des teneurs supérieures dans les pièges que dans les suspensions. Vu le profil du rapport P/S du Mn, cette accumulation n'est probablement pas due à une co-précipitation du Co sur les hydroxyhydroxydes de Mn lors des phases anoxiques du piège.

Le cuivre et le nickel présentent des rapports P/S assez constants et inférieurs à l'unité (de 35 et 40%), sauf à Breskens où l'on assiste à une baisse significative du rapport piège sur suspension. Ces profils sont probablement simplement dus à la non récupération des fines particules par les pièges.

Le plomb exhibe, lui aussi, un profil relativement constant avec une concentration moyenne dans les pièges de 20% inférieure à celle des suspensions. A Hemiksem il semble pourtant y avoir un enrichissement dans les pièges très vraisemblablement dû à des apports anthropogéniques constants dans cette section de l'estuaire.

Trois éléments présentent clairement des rapports P/S plus importants en amont qu'en aval, il s'agit du zinc, du cadmium et du chrome.

Le zinc et le cadmium présentent un rapport égal à 1 en amont et nettement inférieur mais constant (0.6 pour le Zn et 0.35 pour le Cd) en aval.

A nouveau, le faible rendement de récupération des particules fines, proportionnellement plus abondantes en aval, permet d'expliquer cette observation.

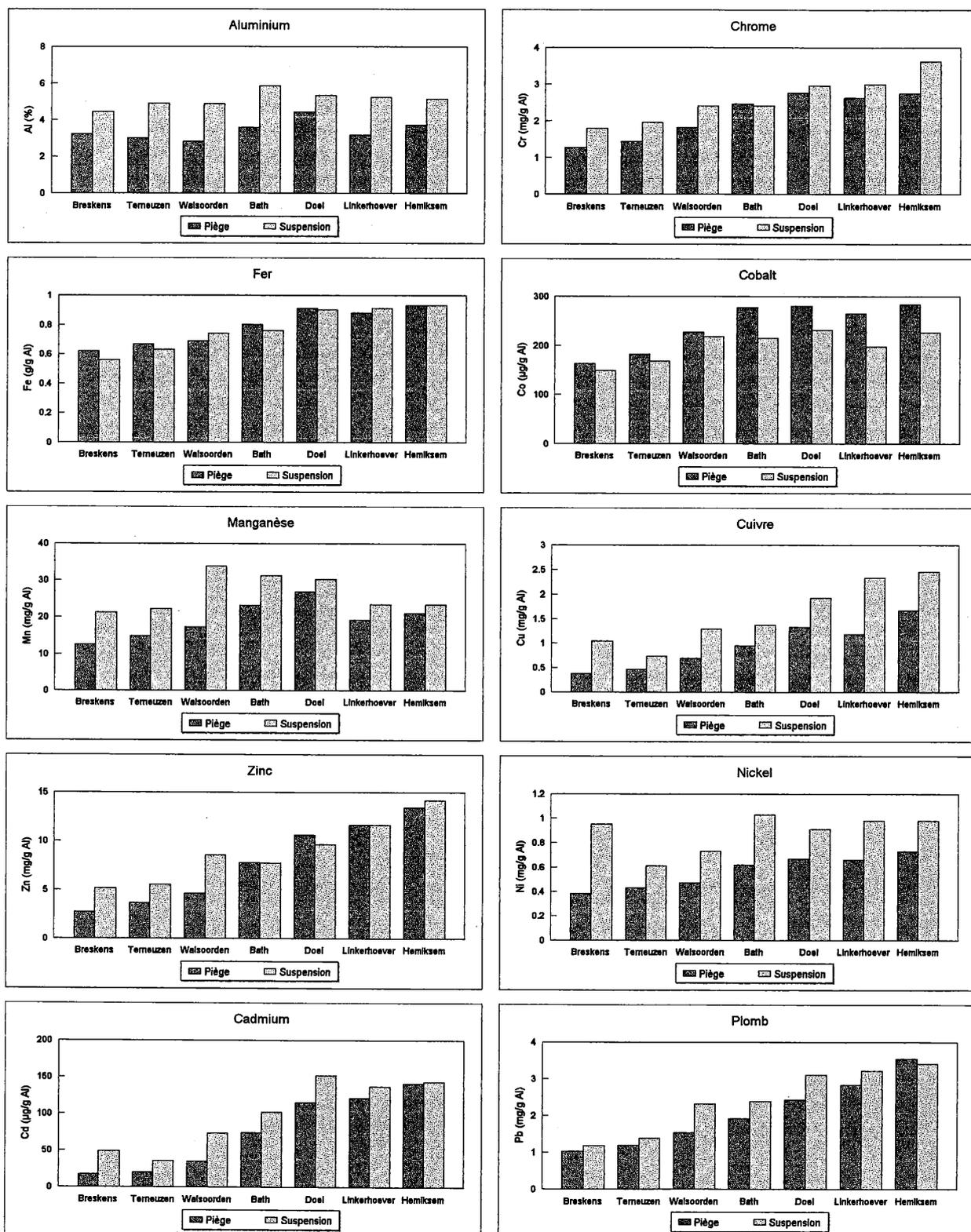


Figure 8: Comparaison des teneurs en métaux normalisés par rapport à l'Al dans les particules en suspension et celles recueillies par les pièges à sédiment

IV.2.6. Facteurs d'enrichissement

Le calcul de tels facteurs permet de déterminer le taux de contamination d'un milieu par un élément.

Lors de l'établissement des F.E., se pose la question du choix de la phase de référence: croûte terrestre, sédiments d'eaux peu profondes, matière en suspension des rivières (Van Alsenoy et al, 1993).

Dans notre cas nous avons choisi de déterminer ces facteurs d'enrichissement en fonction de la composition des matières en suspension riverines d'après Martin et Meybeck (1979). Ces derniers sont repris dans le tableau 6 pour tous les éléments, la moyenne et la déviation standard étant calculée pour chaque localisation de piège.

Le facteur d'enrichissement d'un élément peut être défini comme suit:

$$F.E. = \frac{(Me/Al)_{pièges}}{(Me/Al)_{référence}}$$

Seul le nickel présente un F.E. inférieur à 1 tout au long de l'estuaire, le Cu et le Co ayant des facteurs inférieurs à l'unité en aval mais supérieurs en amont.

Les autres éléments exhibent tous des F.E. > 1 dans tout l'estuaire. Le fer et le manganèse présentent un enrichissement modéré (F.E. < 2), le chrome et le plomb atteignent une valeur maximale proche de 3, tandis que le zinc et le cadmium semblent être les éléments les plus contaminants avec des F.E. respectivement de 5 et 13.

L'allure des profils de ces facteurs tout au long de l'Escaut pour chaque métal sont les mêmes que ceux des éléments normalisés par l'aluminium puisqu'ils ne diffèrent que d'un facteur constant.

IV.2.7. Corrélations particulières

Le tableau suivant (7) présente sous forme matricielle les corrélations existants entre tous les éléments analysés.

Tous les éléments mineurs (y compris le Mn) sont bien ($R^2 > 0.65$), à parfaitement ($R^2 > 0.85$) corrélés entre eux.

Les seules exceptions sont le Mn avec le Cd, le Cu et le Pb; ainsi que le Co avec le Pb et le Ni ($R^2 < 0.6$).

La Ca, le Mg et le K ne sont corrélés avec aucun autre élément.

Le fer est bien corrélés avec tous les éléments mineurs mais pas du tout avec les majeurs (sauf Si).

Station	Calcium	Fer	Potassium	Magnesium	Manganese	Sodium	Silicium	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Nickel	Ploomb	Zinc
Breskens														
Moyenne	14.14	1.21	1.94	2.13	1.12	6.05	2.99	1.58	1.19	0.77	0.36	0.39	0.97	1.02
St. dév.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Terneuzen														
Moyenne	12.45	1.31	2.07	1.98	1.32	6.36	3.54	1.83	1.36	0.86	0.44	0.44	1.11	1.37
St. dév.	2.17	0.06	0.21	0.12	0.15	1.77	0.68	0.29	0.11	0.06	0.10	0.04	0.16	0.14
Walsorden														
Moyenne	10.19	1.34	2.26	1.77	1.56	4.86	3.53	3.27	1.70	1.06	0.64	0.49	1.43	1.69
St. dév.	0.32	0.04	0.16	0.14	0.03	0.95	0.58	1.24	0.12	0.05	0.16	0.06	0.26	0.32
Bath														
Moyenne	7.42	1.55	1.96	1.71	2.07	4.58	2.54	6.83	2.31	1.29	0.89	0.64	1.78	2.89
St. dév.	0.85	0.08	0.12	0.15	0.24	1.47	0.43	1.68	0.22	0.10	0.15	0.07	0.29	0.65
Doel														
Moyenne	5.76	1.77	1.71	1.65	2.40	3.40	1.85	10.74	2.59	1.32	1.24	0.70	2.27	3.98
St. dév.	0.71	0.05	0.13	0.16	0.24	1.40	0.30	1.26	0.26	0.10	0.16	0.05	0.21	0.61
Linkerhoever														
Moyenne	6.94	1.72	2.13	1.49	1.72	2.50	3.08	11.29	2.46	1.25	1.11	0.69	2.66	4.36
St. dév.	0.57	0.07	0.14	0.15	0.18	0.46	0.42	0.87	0.14	0.08	0.13	0.08	0.24	0.28
Hemiksem														
Moyenne	5.58	1.82	1.82	1.32	1.90	1.64	2.48	13.18	2.58	1.34	1.56	0.76	3.31	5.08
St. dév.	0.80	0.08	0.22	0.15	0.26	0.39	0.29	1.09	0.16	0.17	0.18	0.08	0.51	0.83

Tableau 6: Valeurs moyennes et déviations standards des facteurs d'enrichissement des éléments majeurs et mineurs, pour chaque station, par rapport aux compositions élémentaires des particules riverines d'après Martin et Meybeck (1979).

R ²	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn
Al	1														
Ca	0.03	1													
Cd	0.51	0.49	1												
Co	0.74	0.23	0.64	1											
Cr	0.75	0.29	0.80	0.85	1										
Cu	0.58	0.37	0.88	0.72	0.76	1									
Fe	0.87	0.19	0.80	0.87	0.90	0.83	1								
K	0.56	0.09	0.31	0.60	0.55	0.30	0.51	1							
Mg	0.50	0.22	0.01	0.20	0.15	0.03	0.23	0.27	1						
Mn	0.81	0.05	0.40	0.82	0.69	0.48	0.76	0.60	0.46	1					
Na	0.01	0.47	0.26	0.01	0.04	0.17	0.03	0.01	0.47	0.02	1				
Ni	0.74	0.29	0.82	0.87	0.89	0.84	0.90	0.49	0.12	0.64	0.07	1			
Pb	0.39	0.48	0.89	0.51	0.66	0.83	0.65	0.18	0.00	0.27	0.29	0.73	1		
Si	0.63	0.03	0.35	0.68	0.59	0.42	0.59	0.62	0.42	0.67	0.06	0.55	0.25	1	
Zn	0.49	0.46	0.92	0.65	0.76	0.86	0.77	0.26	0.01	0.40	0.24	0.82	0.81	0.32	1

Tableau 7: Matrice de corrélation (n = 66) entre tous les éléments analysés (les R² supérieurs à 0.6 sont indiqués en traits gras).

V. CINÉTIQUE DE TRANSFERT DES ÉLÉMENTS EN TRACE ENTRE LES PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES

V.1 INTRODUCTION

Plusieurs campagnes de prélèvements ont été réalisées dans le cadre du présent contrat, au cours desquelles, différents types d'expériences ont eu lieu, impliquant l'utilisation de radioisotopes. Ces expériences sont décrites ci-dessous.

Campagne de Février 1991:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .

Expériences réalisées : Cinétiques sur 1200 heures pour *deux stations de prélèvements* (aval et amont) et avec *trois conditions d'incubations* (lumière constante, noir et ajout d'azide de sodium).

Campagne de Novembre 1991:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .

Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption *au noir*, pour *trois temps d'incubation* (1 heure, 24 heures et 48 heures).

II) Isotherme d'adsorption pour une station aval de prélèvement.

Campagne de Mars 1992:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .

Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption *après 24 heures*, pour *quatre conditions d'incubation* (lumière constante, noir, ajout d'azide de sodium et ajout d'antibiotiques).

II) Cinétique sur 200 heures pour *trois stations de prélèvements* (aval, intermédiaire et amont) et *au noir*.

Campagne de Mars 1993:

Radiotraceurs utilisées : ^{60}Co .

Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption *après deux temps d'incubation* (1 heure et 24 heures), et *au noir*.

II) Isotherme d'adsorption pour *deux stations de prélèvements* (aval et amont).

Campagne de Novembre 1993:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .

Expériences réalisées : I) Profil d'adsorption *après 24 heures*, et pour *deux conditions d'incubation* (lumière et ajout d'azide de sodium).

Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .

Expériences réalisées : I) Profil d'adsorption *après deux temps d'incubation* (30 minutes et 2 heures), et *à la lumière*.

Campagne de Mars 1994:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .

Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption *après 24 heures d'incubation*, et pour *4 conditions d'incubation* (lumière constante, noir, ajout d'azide de sodium et stérilisation à la chaleur avant incorporation des radiotraceurs).

II) Cinétique sur 200 heures *au noir*, et pour *trois stations de prélèvements* (aval, intermédiaire et amont).

III) Extraction séquentielle sélective sur un filtre ayant subi une incubation de 24 heures à lumière constante, et pour deux stations (intermédiaire et amont).
Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .
Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption après 15 minutes d'incubation, et au noir.
II) Cinétique d'adsorption/désorption au noir, pour une station amont, et pour deux conditions d'incubation (noir et après congélation).
III) Extraction séquentielle sélective sur un filtre ayant subi une incubation de 24 heures à lumière constante, et pour une station amont.
IV) Isotherme d'adsorption pour deux stations de prélèvement (aval et intermédiaire).
V) Sorption sur 24 heures, au noir et pour une turbidité variable.

Campagne d'Août 1994:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .
Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption après 24 heures d'incubation, et pour 6 conditions d'incubation (lumière constante, noir, ajout d'azide de sodium, ajout de chlorure mercurique, ajout d'antibiotiques, et stérilisation à la chaleur avant incorporation des radiotraceurs).

Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .
Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption après deux temps d'incubation (15 minutes et 24 heures), et à la lumière.
II) Isotherme d'adsorption pour une station de prélèvement (amont).

Campagne de Novembre 1994:

Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .
Expériences réalisées : I) Cinétique sur 60 heures, au noir, et pour trois stations de prélèvement (aval, intermédiaire et amont).

Campagne de Janvier 1995:

Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .
Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption après 3 heures d'incubation, et pour 3 conditions d'incubation (noir, ajout d'antibiotiques et ajout d'herbicide).
II) Cinétique sur 340 heures, pour trois conditions d'incubations (noir, ajout d'antibiotiques et ajout d'herbicide), et pour une station marine.

Campagne d'Août 1995:

Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .
Expériences réalisées : I) Profil longitudinal d'adsorption après 24 heures d'incubation, et pour 4 conditions d'incubation (lumière, noir, ajout d'antibiotiques et ajout d'herbicide).

Campagne de Novembre 1995:

Radiotraceurs utilisées : ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{134}Cs .
Expériences réalisées : I) Cinétique d'adsorption/désorption sur 24 heures, au noir, et pour une station estuarienne intermédiaire.
Radiotraceurs utilisées : ^{59}Fe .
Expériences réalisées : I) Cinétique d'adsorption/désorption sur 24 heures, au noir, et

pour une station estuarienne intermédiaire.

II) Profil longitudinal d'adsorption après 20 heures d'incubation, et pour 4 conditions d'incubation (lumière, noir, ajout d'antibiotiques et ajout d'herbicide).

L'ensemble de ces travaux ont fait l'objet de 3 communications publiées et d'un article soumis pour publication, ces publications figurent aux chapitres suivants . L'interprétation générale des résultats fait l'objet de la thèse de doctorat de Melle Véronique HERZL. Cette thèse est actuellement en cours de rédaction et sera défendue dans le courant de la prochaine année académique.

V.2 THE USE OF RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF THE BIOGEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF TRACE METALS DURING ESTUARINE MIXING

Papier présenté oralement à la conférence "Progress in Belgian Oceanographic Research", Bruxelles, 8-9 Janvier 1996 et publié dans Workshop, Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Belgium (National Committee of Oceanology), pp.99-102.

The use of radionuclides in the study of the biogeochemical behaviour of trace metals during estuarine mixing

Véronique Herzl, Michèle Loijens and Roland Wollast

Laboratoire d'Océanographie Chimique, Campus de la Plaine C.P. 208, Université Libre de Bruxelles, Boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgium

The aim of this study is to gain a better understanding of the biogeochemical behaviour of trace metals during estuarine mixing. A new approach was developed which consists in spiking samples with radioactive trace metals, and to measure of their kinetic transfer between the dissolved and particulate phase, during incubation experiments.

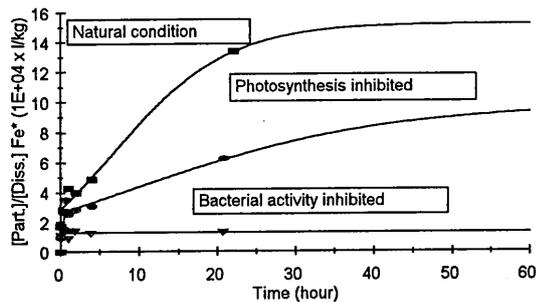
A particular attention was devoted to the interactions of the trace metals with the biological phase (Wangersky, 1986; Baldi, 1994; Sunda, 1994).

The area studied is the Scheldt estuary which is a macrotidal and generally well-mixed estuary, characterized by the existence of a permanent anoxic zone in the upstream section (Wollast, 1988). The radioactive trace metals used during this work were Mn⁵⁴, Fe⁵⁹, Co⁶⁰, Zn⁶⁵ and Cd¹⁰⁹. Those trace metals were chosen because of their contrasted biogeochemical properties. For example, Fe and Mn are solubilized under the anaerobic condition prevailing in the upper Scheldt. On the opposite, Cd and Zn may be precipitated as sulphides in the same zone. When aerobic condition are restored in the downstream section of the estuary, reduced Fe and Mn are reprecipitated as amorphous oxyhydroxides. On the contrary, Cd and Zn are then present predominantly as dissolved chloride complexes due to their high affinity for Cl⁻ (Zwolsman and Van Eck, 1993; Paucot and Wollast, 1994).

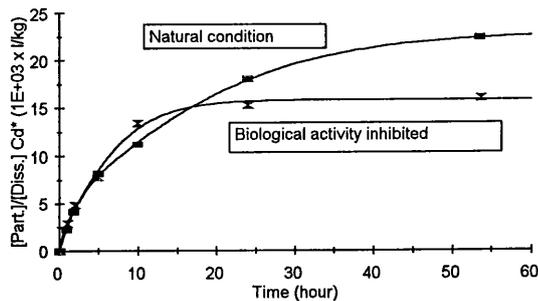
Because iron oxyhydroxide is a very important scavenging phase for the other trace metals and is often present as colloidal form in the upstream zone before it flocculates due to the increase in ionic strength, a special emphasis was put on that metal (Herzl and Wollast, 1994).

The results obtained show that for Fe, Cd and Zn, the transfer can be described as reversible transfers, first between the dissolved phase and the surface of the solid particles and then by a second reversible transfer between the surface and the bulk of the particles (fig 1.a and 1.b). This is not the case for Mn and Co where the second sequential reaction is an irreversible transfer to the bulk of the particles. However, when a biological inhibitor such as sodium azide 5% is used, the results obtained for Mn and Co are also well described by two sequential reversible reactions (fig. 1.c).

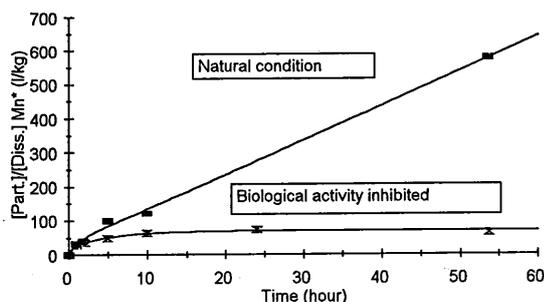
Key-words : Biogeochemistry, trace metals, radionuclides, estuary



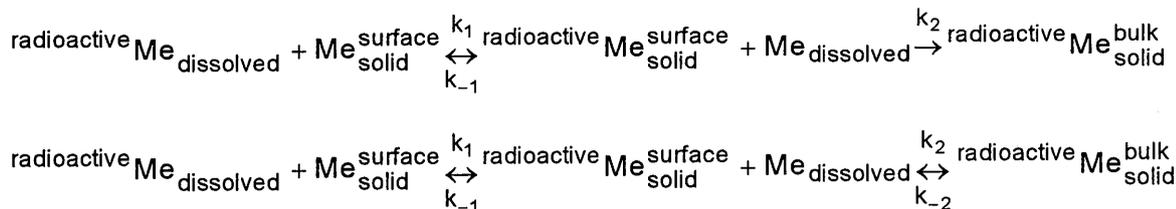
a. Iron in January 1995



b. Cadmium in February 1991



c. Manganese in February 1991



d. The two reactions used for the modelization of the data

Figure 1. Ratio of the Particulate to Dissolved radioactive trace metal for different conditions of incubation in a water sample collected in the upper estuary.

To better understand the biological interactions on the transfer between the two phases, inhibitors of the biological activity, or specific to the bacterial metabolism (antibiotics), or to the photosynthesis (herbicides), were used. In the case of Cd and Zn (fig. 2.a and 2.b), the results show that most of the transfer to the particulate phase is due to *passive* mechanisms (sorption on the surface of the particles, either inorganic or biological). For Fe, an important fraction of the transfer to the particulate phase is mediated by the bacterial fraction in the upstream zone of the Scheldt estuary. The influence of the photosynthetically active phase although lower, is not negligible (fig. 2.c). For Mn and Co, photosynthesis become more important in the transfer of these elements to the particulate phase (fig. 2.d and 2.e).

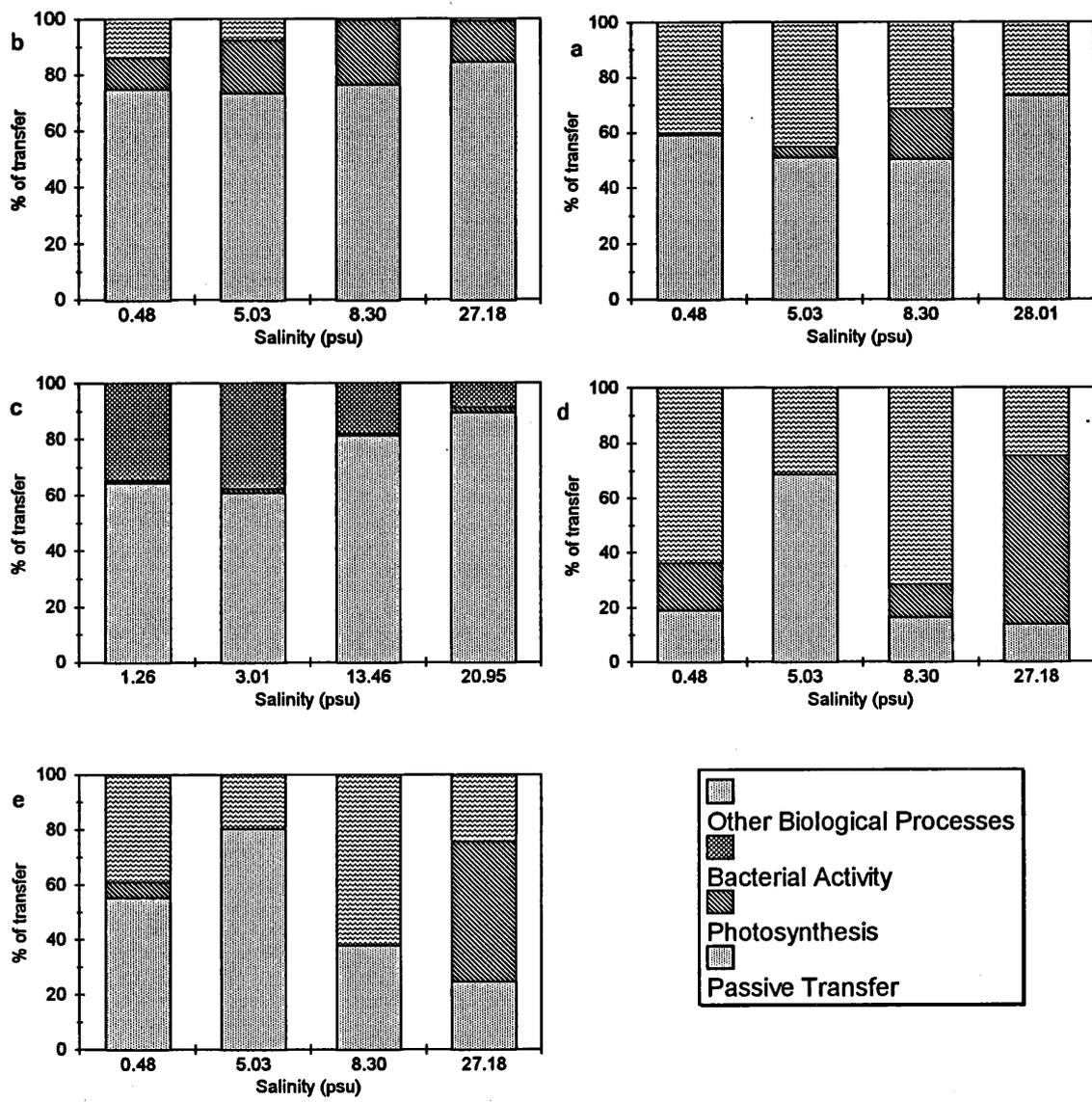


Figure 2. Percentage of transfer to the particulate phase due to different mechanisms.

- 2.a. Cadmium in March 1994 2.b. Zinc in March 1994
 2.c. Iron in January 1995 2.d. Manganese in March 1994
 2.e. Cobalt in March 1994

Finally, figure 3 shows the large contribution of colloidal iron, demonstrated by using filters of low porosity (0.05 μm).

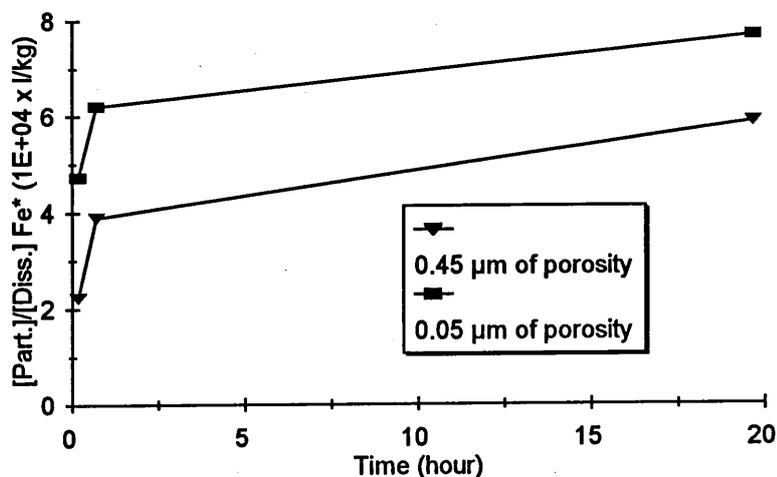


Figure 3 Ratio of Particulate to Dissolved radioactive iron for two porosities of filters. The sample was collected at Hemiksem (upper estuary) in december 1994.

Acknowledgment

This study was supported by the Commission of the European Communities STEP Programme: "Transport, Transfer and Transformation of Particulate Material in Estuaries (T.T.T.)" under contract n° CT90-0065 and by the Impulse Programme un Marine Sciences of the Belgian State, Prime Minister's Services, Science Policy office (contract n° MS/II/060). Véronique Herzl is supported by a grant from the F.R.I.A.

References

- Baldi F., 1994, Microbial transformation of trace metals in relation to the biogeochemical cycle. *In Chemistry of Aquatic Systems : Local and Global Perspectives*, G. Bidoglio and W. Stumm (eds.), pp. 121-152.
- Herzl V. and R. Wollast, 1994, Mechanisms and rate of iron transfer between the dissolved and particulate phase in the Scheldt estuary, submitted to *Marine Chemistry*.
- Paucot H. and R. Wollast, 1994, Transformation and transport of trace metals in the Scheldt estuary, submitted to *Marine Chemistry*.
- Sunda W., 1994, Trace metal/phytoplankton interactions in the sea. *In Chemistry of Aquatic Systems : Local and Global Perspectives*, G. Bidoglio and W. Stumm (eds.), pp. 213-247.
- Wangersky Peter J., 1986, Biological control of trace metal residence time and speciation: a review and synthesis, *In Marine Chemistry*, 18, pp. 269-297.
- Wollast R., (1988), The Scheldt estuary, *In Pollution of the North Sea, an assessment*, W. Salomons, B.L. Bayne, E.K. Duursma and U. Förstner (eds.), pp. 183-193.
- Zwolsman J.J.G. and G.T.M. Van Eck, 1993, Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands (Water column and sediments), *In Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, 27, pp. 287-300.

**V.3 BIOGEOCHEMICAL BEHAVIOUR OF FOUR TRACE METALS (CO, FE, MN AND ZN)
DURING ESTUARINE MIXING USING A RADIOACTIVE SPIKING TECHNIQUE**

Papier présenté oralement à la conférence RADOc 96-97 : Radionuclides in the Oceans, Part 1 : Inventories, Behaviour and Processes, Cherbourg-Octeville (France), 7-11 Octobre 1996. Soumis et accepté pour publication pour un numéro spécial de Radioprotection, Revue de la Société Française de Radioprotection, volume 32, C2, 1997.

Biogeochemical Behaviour of Four Trace Metals (Co, Fe, Mn and Zn) During Estuarine Mixing using a Radioactive Spiking Technique

V. Herzl, M. Loijens and R. Wollast

*Chemical Oceanography Department, Campus de la Plaine, CP. 208, Université Libre de Bruxelles
Boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgium*

Abstract. The influence of the bacterially- and photosynthetically-mediated transfer of trace elements from the dissolved to the particulate phase was quantified for the Scheldt estuary by using a radionuclide spiking technique combined with specific poisoning of the biological activity. Uptake of iron and zinc is only moderately influenced by biological processes (< 50%), but uptake of cobalt and manganese is highly dependent on the activity of living organisms (> 50 % and up to 80 % in summer). The percentage of biologically sorbed iron after 24 hours is negligible (< 1%) with respect to lithogenic and unreactive particulate concentration. For manganese, the biologically sorbed percentage may constitute up to 100 % of the particulate fraction in the upstream region when primary production is high. When the metabolic activity of the microorganisms in the water column is important, up to 50 % and 90 % of particulate zinc and cobalt respectively in the downstream region are induced by biological processes. The results indicate that the bacterial production is generally dominant for all metals. Except for manganese and iron, there is no direct relation between the photosynthetically-sorbed metal concentration and primary production. In this case, an important parameter could be the physiological state of the phytoplankton.

1. INTRODUCTION

Estuaries are complex and dynamic aquatic systems, characterised by large longitudinal physical (salinity, temperature, turbidity) and chemical (ionic strength, pH, redox potential) gradients. They are also a preferential zone of high biological activity in the water column and in the sediments [1]. In this type of environment, the riverine fluxes of reactive chemical species, especially trace metals, are strongly affected by physical, chemical and biological processes [2]. Among them, transfer of dissolved metals to the particulate phase and flocculation have been recognized as especially important [3]. Sorption of dissolved trace elements onto the solid phases may be due to surface adsorption or to active metabolic processes by organisms. It is now common knowledge that biological activity influences the trace metal chemistry in aquatic systems, which in turn has an impact on aquatic ecosystems [4]. Some processes influencing concentration, speciation or redox state of trace metals can be directly attributed to microorganisms [5]. For example, these processes may include metal uptake by bioaccumulation, biological mineralisation inside the cell, and bioleaching leading to the release of dissolved trace metal in the water column. Microorganisms may also indirectly affect trace metal chemistry by releasing strong ligands outside of the cells and by altering the external ambient conditions (e.g. dissolved oxygen concentration, pH, alkalinity). The removal of trace metals from the water column is followed by particle settling to the bottom. However, metal release is possible through microorganisms lysis, bacterial degradation of the organic matter, and other early diagenesis reactions. In order to understand the behaviour of trace metals during estuarine mixing, it is therefore essential to assess first the influence of abiotic and biotic processes on the sorption mechanisms.

This paper shows the results of *in situ* experiments on the transfer of four trace metals (cobalt, iron, manganese and zinc) from the dissolved to the particulate phase during water mixing processes in the Scheldt estuary. Emphasis is put in particular on the influence of microbial activities on metal uptake.

2. MATERIALS AND METHODS

All the experiments were conducted on natural samples collected during four campaigns on board of the R.V. Belgica (March 1994, November 1995) and the R.V. Luctor (August 1994, 1995). The samples were collected using a Niskin bottle previously cleaned with a HCl solution (≈ 1 N) and thoroughly rinsed with MQ water. All labware, used for sample treatment and storage, were also cleaned in a similar manner. The samples were immediately processed on board of the Belgica or in a land based laboratory, to minimise any change in the biochemistry of the sample. The biological inhibitors were added to the samples before spiking with supported radionuclides. The incorporation experiments were performed by adding 37 kBq of ^{60}Co , ^{54}Mn , and ^{65}Zn (maximum of 0.18 nmol cobalt, 43 pmol manganese, and 1.5 pmol zinc) and 185 kBq of ^{59}Fe (maximum of 0.75 nmol iron) in 100 ml of unfiltered sample. The concentrations of stable manganese and zinc added with the radionuclide spikes represent always less than 0.5 % of the dissolved concentrations in the water column. For iron, it can represent up to 20 % in the downstream section of the estuary. The only major change in the dissolved metal concentration is observed for cobalt where, in March 1994, the concentration added with the radionuclide doubles the initial concentration in the downstreamest samples. In August 1994, another source of less supported ^{60}Co was used, and the increase in dissolved concentration reaches only 2 % of the initial concentration at the mouth of the estuary. The incubations were conducted under constant artificial light condition ($\approx 150 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) and at the temperature of the water column. The samples were vacuum-filtered after 24 hours on pre-weighed cellulose nitrate filters (0.45 μm). To stop all biological activity in the dissolved phase after filtration and to avoid any absorption on the walls of the storage vials, 1 ml of concentrated HCl was directly added to the filtrates. The radioactivity in the acidified filtrates and filters was gamma counted with a HPGE Canberra detector coupled to a multichannel gamma spectrometer.

The dissolved and particulate concentrations of cobalt, iron, manganese and zinc were concomitantly analysed using a VARIAN SpectrAA-400 Zeeman atomic absorption spectrometer with a graphite furnace GTA-96 [6]. The bacterial production and biomasses were measured by incorporation of ^3H -thymidine [7], and the primary production by spiking of H^{14}CO_3 [8]. The chlorophyll *a* concentrations were measured spectrophotometrically [9], the dissolved oxygen concentration by using the Winkler method [10] and the particulate carbon with a Carlo Erba model NA 1500 Series 2 analyzer.

Three different inhibitors with limited interference with inorganic trace metal chemistry [11] were used in the experiments. Sodium azide at a final concentration of 0.5% was selected as an inhibitor for the total biological activity. Diuron (Dichlorodimethylurea or DCMU) at a final concentration of 1 μM was used to stop eukaryotic photosynthetic activity. It blocks the electron transfer between photosystem II and photosystem I, but it does not affect the prokaryotic photosynthesis [12]. To inhibit the bacterial activity, a mixture of two antibiotics was used: streptomycin sulfate (Sigma) at a final concentration of 1.5 μM and polymyxine B sulfate (Sigma) at a final concentration of 200 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. The effects of these inhibitors were checked with the uptake of ^3H -leucine and ^3H -thymidine for antibiotics and with H^{14}CO_3 for samples inhibited by Diuron. No bacterial activity or primary production was detected in the inhibited samples. An interval of one hour between the poisoning and the radioactive spiking was found necessary for an optimal action of those two inhibitors. In the case of iron, due to the formation of strong complexes with N_3^- , we did not use sodium azide to inhibit the overall biological activity, but we combined the results obtained with Diuron, polymyxine B sulfate and streptomycin sulfate to estimate the influence of the total biological activity.

3. STUDY AREA

Western Scheldt, situated in Belgium and the Netherlands, is a coastal plain estuary with a tidal range of four to five meters, characterised by both a high turbidity and nutrient load. This estuary is generally vertically well mixed in the lower zone but a weak vertical salinity stratification can be detected in the upper zone during high fresh water flow periods. The residence time of the water in the mixing zone varies from one to three months and this relatively long period may be favorable for significant modifications of the chemically and biologically active species in the water column. Furthermore, important physical, biological and chemical processes occur in the mixing zone [13], affecting considerably the transfer of riverine components to the North Sea, especially that of trace metals [14]. Due to important anthropogenic inputs of detrital organic carbon, anoxic conditions prevails in the upper estuary during most of the year [13].

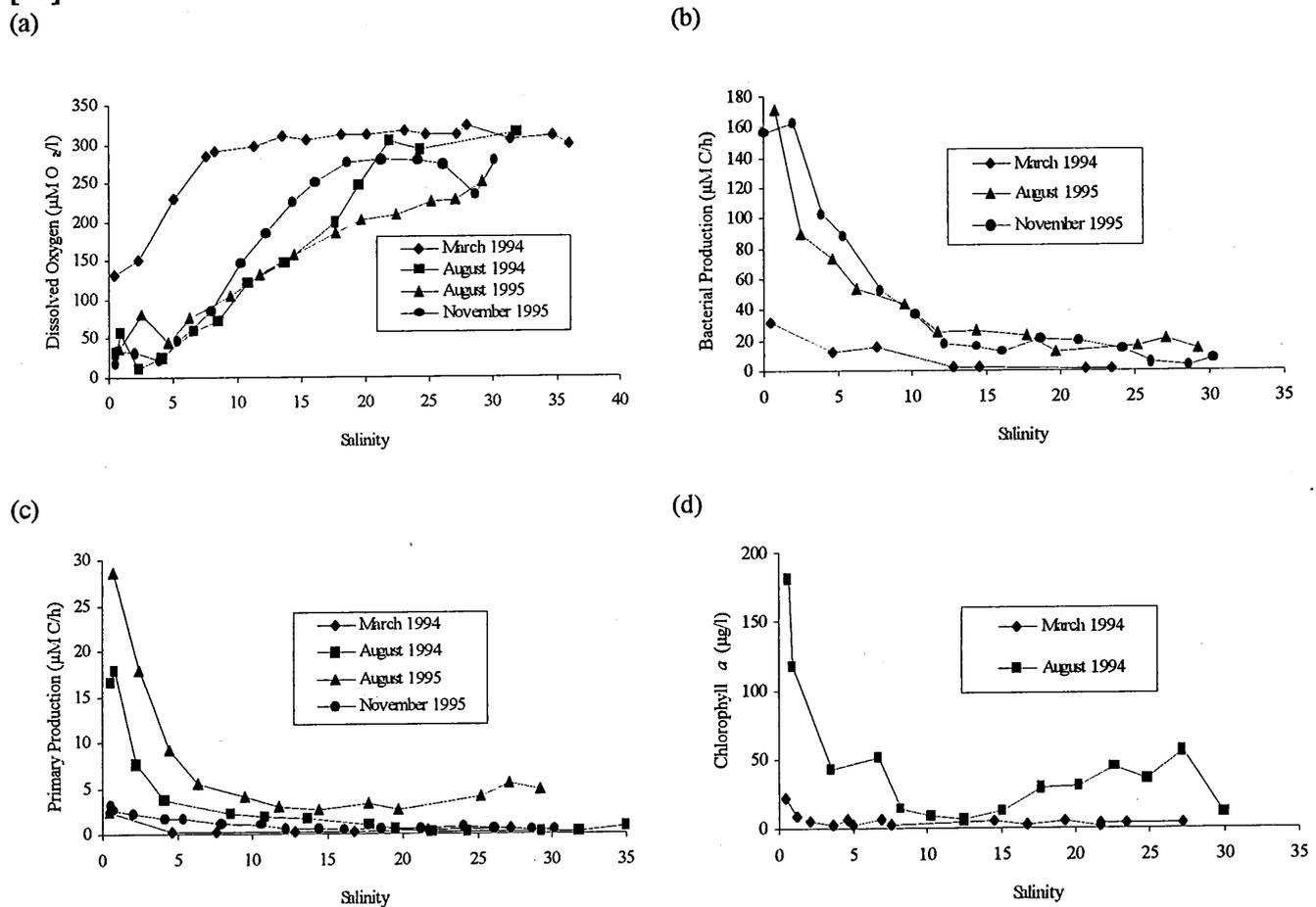


Figure 1: (a) Dissolved oxygen concentration, (b) bacterial production, (c) gross primary production and (d) chlorophyll *a* concentration in the Scheldt estuary during the trace metal uptake experiments. The chlorophyll *a* and the March 1994 bacterial production were measured by C. Canon (pers. comm.).

In addition, a high gross primary production (up to $30 \mu\text{M C}\cdot\text{h}^{-1}$ in summer), coupled with a high chlorophyll *a* concentration (up to $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) is found in the turbid upstream zone of the Scheldt estuary (figure 1). The primary production and the chlorophyll *a* concentration drops sharply at a salinity of approximately 5. It may be due to an intensive zooplanktonic grazing when the aerobic conditions in the water column are restored and by the replacement of the abundant fresh water phytoplankton by more adapted but less concentrated estuarine phytoplankton [14]. The bacterial production follows a pattern similar to the primary production. A very high bacterial activity can be observed upstream (generally around $35 \mu\text{M C}\cdot\text{h}^{-1}$ but up to $180 \mu\text{M C}\cdot\text{h}^{-1}$ in August and November 1995) with a drastic reduction at salinities where primary production decreases also.

4. RESULTS

The influence of biological activity on the transfer of cobalt, manganese and zinc was studied in March and August 1994, and of iron in August and November 1995.

The percentage of transfer to the particulate phase is calculated by:

$$\% \text{ of uptake} = \frac{\text{Filter Radioactivity}}{\text{Total Radioactivity}} \times 100$$

and the percentage of transfer due to biological activity is obtained through:

$$\% \text{ of uptake}^{\text{biology}} = \% \text{ of uptake}^{\text{no inhibition}} - \% \text{ of uptake}^{\text{inhibited sample}}$$

The concentrations of the various metals transferred to the particulate phase during the experiments, due to biological processes are then evaluated from:

$$[Me]_{\text{biologically}}^{\text{sorbed t}} = \left(\frac{\text{Filter Radioactivity}}{\text{Filtrate Radioactivity}} \right)_{\text{biology}}^{\text{t}} \times [Me]_{\text{t}}^{\text{dissolved}}$$

$$[Me]_{\text{t}}^{\text{dissolved}} = \left(100 - \% \text{ uptake}_{\text{t}}^{\text{biology}} \right) \times [Me]_{\text{t=0}}^{\text{dissolved}}$$

where the concentration of the dissolved metal includes the initial concentration and the amount of carrier added with the radionuclide spike.

Of the four trace metals investigated, iron and zinc are only moderately influenced by the metabolic activity with less than 50 % of transfer to the particulate phase due to biological processes (fig. 2a and 2b). In comparison, the uptake of cobalt and manganese (fig. 2c and 2d) is highly influenced by the biological activity of the water column, with higher values found in the very productive summer month (August 1994).

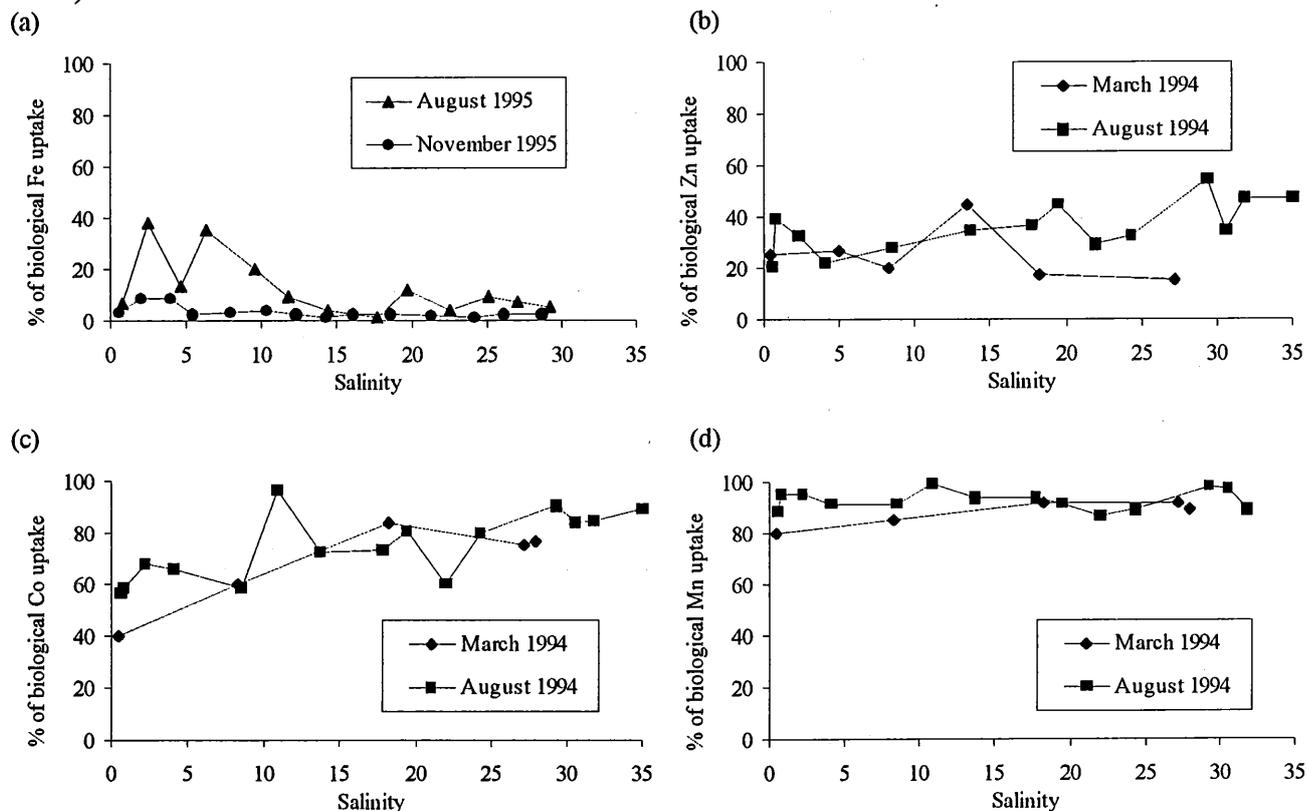


Figure 2: Percentage of transfer to the particulate phase biologically mediated for (a) iron, (b) zinc, (c) cobalt and (d) manganese.

The use of specific inhibitors has furthermore allowed us to distinguish between bacterially-mediated and photosynthetically-mediated metal uptake.

In the case of **manganese**, higher values of bacterially-mediated sorbed metal, after 24 hours, are detected in the upstream region (fig. 3a), with up to 1400 nM·d⁻¹ of manganese transferred in August 1994. The maximum of photosynthetically-mediated uptake rates is again detected in August 1994 (fig. 3b) with around 400 nM·d⁻¹ compared to 100 nM·d⁻¹ in March 1994, which is not surprising, due to the seasonal fluctuations of the biological activity (figure 1).

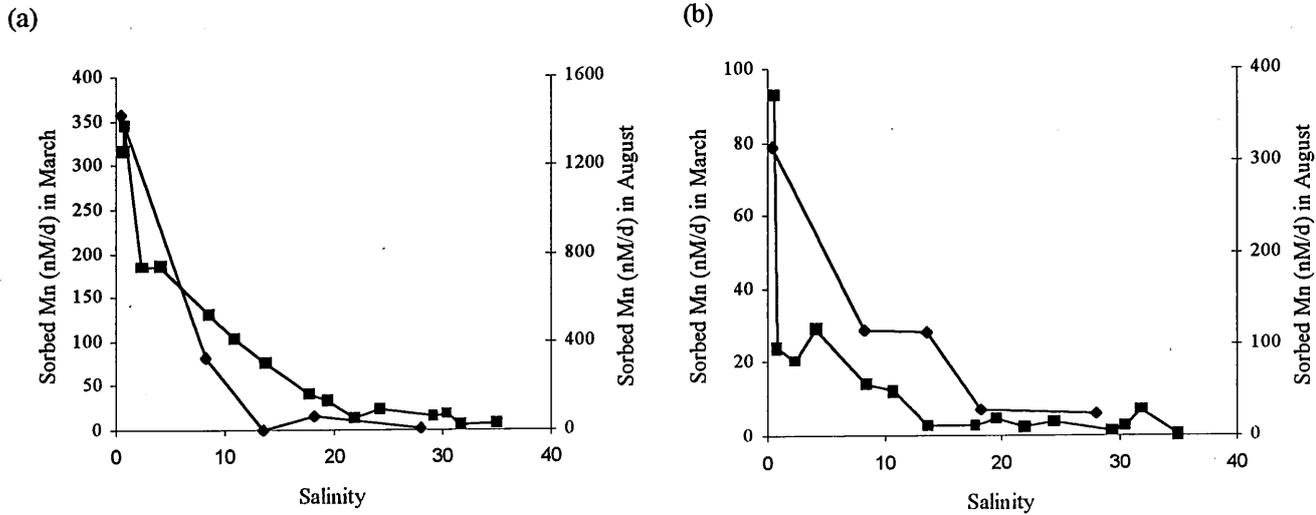


Figure 3: Sorbed manganese after 24 hours in two campaigns (March ♦ and August ■ 1994) by (a) bacterially-mediated and (b) photosynthetically-mediated processes

As shown in figure 4, there is a good correlation between photosynthetically-transferred manganese concentrations and primary production on one hand, and between bacterially-transferred metal and bacterial production on the other hand.

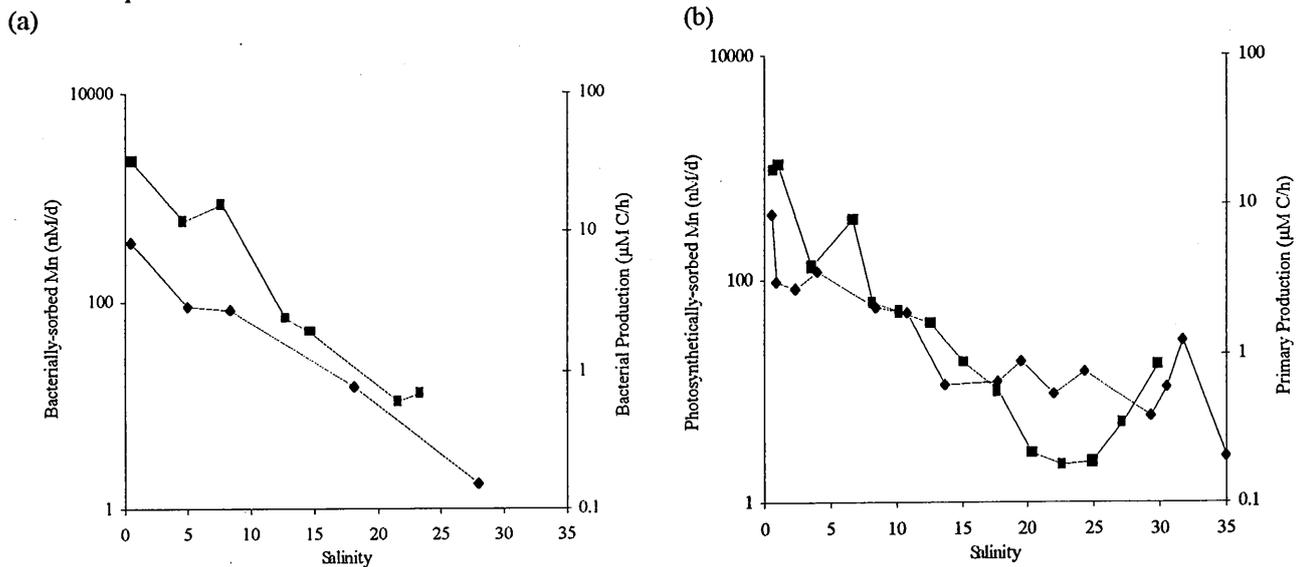


Figure 4: Comparison of (a) the bacterial production ■ and bacterially-transferred manganese ♦ in March 1994, and (b) the primary production ■ and photosynthetically-transferred manganese ♦ in August 1994.

Concerning **cobalt**, we can again observe higher values of bacterially-mediated uptake rates in the upstream region, with 2 to 5 $\text{nM}\cdot\text{d}^{-1}$ of sorbed cobalt for March and August 1994 respectively (fig. 6a), and values usually lower than $0.3 \text{ nM}\cdot\text{d}^{-1}$ for photosynthetically-mediated transferred cobalt all along the estuary.

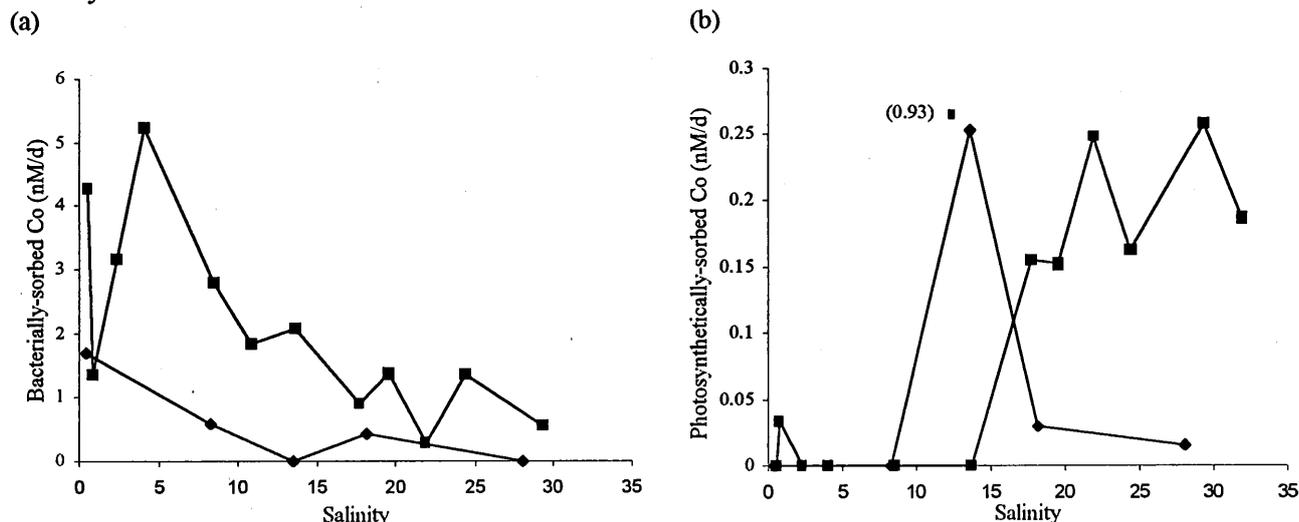


Figure 5: Sorbed cobalt after 24 hours in two campaigns (March \blacklozenge and August \blacksquare 1994) by (a) bacterially-mediated and (b) photosynthetically-mediated processes

The uptake rates of bacterially-sorbed cobalt are here also well correlated with the bacterial production profile, being much higher in August than in March. The amount of photosynthetically-mediated sorbed cobalt after 24 hours, remain very low and higher uptake rates are observed upstream in March and downstream in August.

For **zinc**, the transfer to the particulate phase is dominated by abiotic processes. However the contribution of bacterially-mediated transferred zinc is significant in the upstream region (fig. 6), reaching 40 to 50 nM zinc, in good agreement with the high bacterial activity at low salinity. Like for cobalt, the profiles of photosynthetically-mediated transferred zinc differ markedly between March and August. The uptake of zinc due to photosynthetic activity is usually low, the highest values being found in the upstream region (18 nM of sorbed zinc) in March 1994.

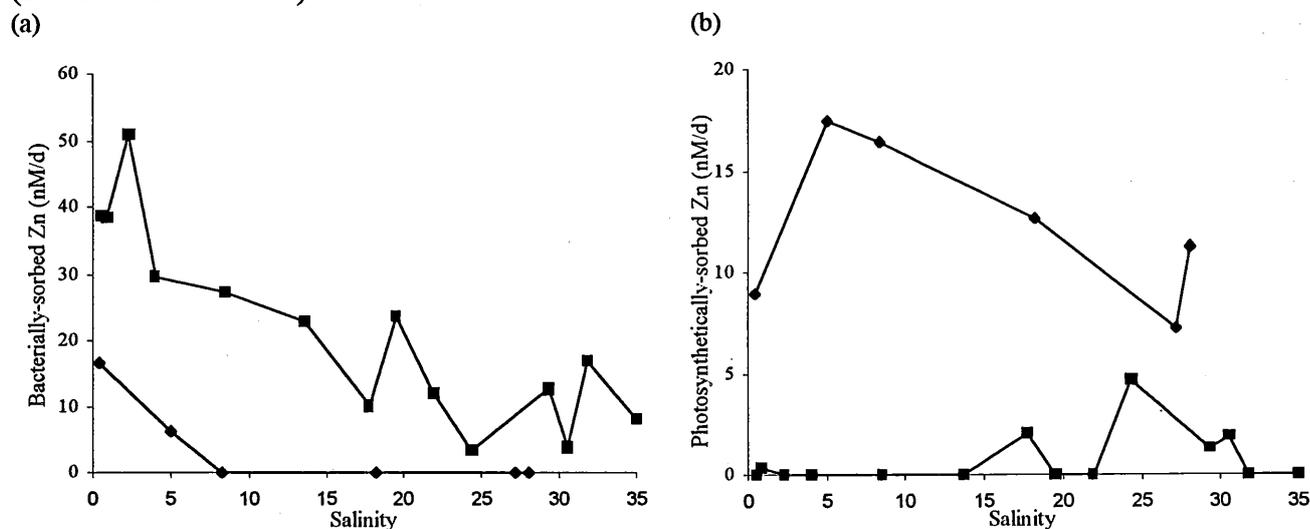


Figure 6: Sorbed zinc after 24 hours in two campaigns (March \blacklozenge and August \blacksquare 1994) by (a) bacterially-mediated and (b) photosynthetically-mediated processes

Finally, the results obtain for **iron** (fig. 7) show that a maximum of the amount sorbed after one day, is found in the upstream zone, with $27 \text{ nM}\cdot\text{d}^{-1}$ of bacterially-mediated sorbed metal for the two 1995 campaigns.

Photosynthetically-mediated sorbed iron reaches a maximum of 25 and $7 \text{ nM}\cdot\text{d}^{-1}$ for August and November 1995 respectively, in the low salinity region.

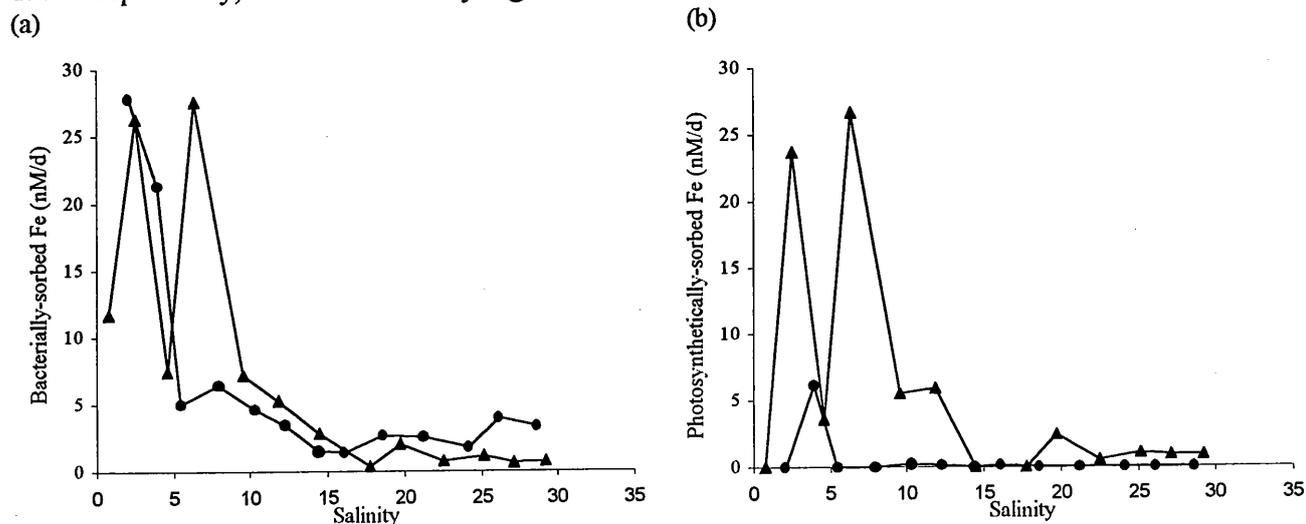


Figure 7: Sorbed iron after 24 hours in two campaigns (August ▲ and November ● 1995) by (a) bacterially-mediated and (b) photosynthetically-mediated processes

The uptake rates of iron due to bacterially-mediated processes are thus comparable for August and November 1995, similarly to the bacterial productions measured for these two months (fig. 1c). Here again, a very good correlation is found between the two parameters. Concerning the photosynthetically-sorbed metal, we observe the same type of behaviour as for manganese, with higher transfer rates found when the primary production is the highest.

It is furthermore interesting to compare the amount of metal transferred to the solid phase due to biological activity, with the initial content of the metal considered in the particles, as analysed by GF-AAS [15]. In the case of iron, the biologically sorbed fraction after 24 hours, is negligible, of the order of a few parts per thousand, due to the high input of lithogenic and unreactive iron in the estuary (from 3 to 6 % w/w). For zinc, cobalt and manganese, the biologically sorbed fraction is very important. In March 1994, it reaches up to 30 % for the three metals in the upstream region with a decrease downstream. In August 1994, the fraction of zinc and cobalt transferred after one day increases with salinity, reaching respectively up to 40 % and 90 % near the mouth of the estuary. In the case of manganese, the biologically sorbed percentage exhibits a maximum upstream (75 to 100 %), and then decreases downstream to 20 %.

5. DISCUSSION

The results obtained in the Scheldt estuary confirm that trace metal uptake related to biological activity influences strongly their geochemical cycling. The quantification of the metal fraction transferred to the particulate phase due to active biological processes must thus imperatively be taken into account for the understanding of the biogeochemical behaviour of trace element during estuarine mixing.

When examining the impact of the overall biological activity on the metal uptake, we can see that metabolic processes only moderately influence iron and zinc (< 50% of the total uptake) but highly influence cobalt and manganese (> 50% and up to 100% of the total uptake in summer). It is furthermore possible to distinguish between sorption due to bacterially- and photosynthetically-mediated processes. For all the metals investigated, a close correlation was found between the bacterially-sorbed concentrations and the bacterial productivity. On the contrary, the relation between gross primary production and

photosynthetically-sorbed levels may differ for the various metals. For manganese and iron, the highest transferred concentrations after one day, are found in the upstream zone and during the summer month, where and when the gross primary production is maximum. However, an inverse relationship was found for the photosynthetically-transferred concentrations of cobalt and zinc with higher uptake rates during the low primary production periods. This apparent contradicting relationship existing between the primary production data and the trace metal uptake due to photosynthetic processes suggests that parameters such as the composition of the phytoplanktonic communities and their physiological state play probably an important role.

The use of radiotracers and specific inhibitors of the biological activity allows furthermore to compare the amount of biologically sorbed metal after 24 hours to its initial particulate concentration. This comparison is useful because it allows to evaluate the reactivity of the metal in the solid phase. The metal fraction sorbed due to metabolic activity can be rapidly brought back in the water column after microorganism decay, with a possible change in dissolved trace metal speciation [16]. In the case of the Scheldt estuary, particulate iron was found to be almost completely of lithogenic and unreactive origin. On the contrary, up to 100 % for particulate manganese in the upstream region, 40 % and 90 % in the downstream region for particulate zinc and cobalt respectively, were constituted of biologically transferred metals.

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. J.-L Gonzales (IFREMER-Toulon) for his help during the March 1994 campaign, C. Canon (Université de Liège) and O. Hainaut (Université Libre de Bruxelles) for chlorophyll *a* and bacterial measurement. We thank the crew and officers of the RV Belgica and RV Luctor for their assistance during the cruises in the Scheldt estuary. The authors acknowledge F. Javier Huertas and especially P. Regnier for their judicious advises, and an anonymous reviewer for helpful comments. This study was supported by the Impulse Programme in Marine Science of the Belgian State contract n° MS/II/060. Véronique Herzl was supported by a grant from the F.R.I.A. n° 930574.

References

- [1] Wollast R. and Duinker J.C., *Thalassia Jugoslavica* **18** (1-4) (1982) 471-491.
- [2] Berner E.K. and Berner R.A., *Global environment. Water, air and geochemical cycles* (Prentice Hall, New Jersey, 1996) 376 p.
- [3] Millward G.E., *Analyst* **120** (1995) 609-614.
- [4] Sunda W.G., *Chemistry of Aquatics Systems: Local and Global Perspectives* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994) pp. 213-247.
- [5] Baldi F., *Chemistry of Aquatics Systems: Local and Global Perspectives* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994) pp. 121-152.
- [6] Paucot H. and Wollast R., *Mar. Chem.* submitted and accepted (1996).
- [7] Servais P., *Oceanologica Acta* **13/2** (1990) 229-235.
- [8] Richardson K. *Marine Ecology Progress Series* **72** (1991) 189-201.
- [9] Lorenzen C.J. and Jeffrey S.W., *Unesco Technical Paper in Marine Science* **35** (1978) 21p.
- [10] Grasshoff K., *Methods of seawater analysis* (Verlag Chemie, Weinheim, 1983), pp. 61-72.
- [11] Rosson R.A., Tebo B.M. and Neilson K.H., *Appl. Environ. Microbiol.* **47** (1984), 740-745.
- [12] Darnell J., Lodish H. and Baltimore D., *Molecular cell biology* (Scientific American Books, New York, 1990) 1105 p.
- [13] Wollast R., *Pollution of the North Sea. An assessment* (Springer-Verlag, Berlin, 1988) pp. 279-293.
- [14] Kromkamp J. and Peene J., *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **121** (1995) 249-259.
- [15] Paucot H. and Wollast R., *Hydrobiologia*, submitted (1996).
- [16] Twiss M.R. and Campbell P.G.C., *Limnol. Oceanogr.* **40(8)** (1995) 1418-1429.

V.4 KINETIC STUDY OF MANGANESE BEHAVIOUR IN THE SCHELDT ESTUARY

Papier présenté oralement à la conférence "MARC IV : Fourth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry", Kailua-Kona (USA), 6-11 Avril 1997.
Soumis pour publication à Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (special issue)

Kinetic study of manganese behaviour in the Scheldt estuary

Véronique HERZL and Nathalie ROEVROS

Chemical Oceanography Department, Brussels' Free University (U.L.B.)

Abstract

Combination of radiochemistry with simultaneous determination of corresponding stable isotope concentration allows to study the biogeochemical behaviour of manganese in an estuarine system which is not at equilibrium. A bacterial uptake in the dark of $0.40 \mu\text{M}$ in 50 hours at 6°C , corresponding to an uptake rate of $8 \text{ nM}\cdot\text{h}^{-1}$, was measured for the sample collected in winter. However, this biological uptake represents only 60% of the decrease in stable dissolved manganese concentration after 50 hours. Other abiotic processes inducing the precipitation of dissolved manganese are thus occurring in this low salinity region of the Scheldt estuary (Belgium).

Introduction

Estuaries constitute extremely dynamic transition zones for the global cycling of chemical species during their transfer from land to coastal environment^{1,2}. Through estuarine mixing, the speciation and the partitioning of dissolved/particulate elements carried by rivers are altered which in turn modify the output fluxes of these chemical species. It renders the study of such systems essential for establishing global budget of elements. This is particularly the case for trace metals whose speciation and fluxes are usually drastically affected during their estuarine transit^{3,4}. The understanding of biogeochemical behaviour of trace elements in such an aquatic system is furthermore complicated by the presence of strong physico-chemical gradients (ionic strength, pH, turbidity, ...), but also by the development of abundant and specific biological populations.

The influence of microorganisms on the metal precipitation has been demonstrated by several authors^{5,6,7,8,9}. The active role of the living organisms in the transfer of trace elements is directly related to the fact that certain metals are essential micronutrients. The microorganisms can also affect the partitioning of the metal species in the water column if the metals are present in toxic concentrations, by immobilizing them as solid phases, preventing cellular assimilation. This precipitation is done either inside the cells, as granules; or on the cell walls; or externally, through the extracellular excretion of ligands complexing the dissolved metals in the water column¹⁰.

The aim of this study is to present results obtained by incorporation experiments using radiotracers to investigate the distribution of manganese between the dissolved and particulate phases and to evaluate the importance of bacterial metabolisms in the metal partitioning in the upstream region of the Scheldt estuary in Belgium.

Material and methods

The adsorption/desorption experiment was performed on a sample collected at low tide at Hemiksem (Belgium) in the upstream of the estuary on 2 December 1996. All labware was decontaminated with $\sim 1 \text{ N HCl}$ and rinsed thoroughly with Milli-Q water before use. The water sample was first filtered through a 63 mesh nylon sieve to eliminate coarse material and stored in a polyethylene container in the dark during its transport to the laboratory. Upon arrival, the water specimen collected within one hour of sampling was processed immediately.

Incorporation of radiotracers

Adsorption

First, aliquots of 100 ml solution, in addition to three 500 ml aliquots that provide the suspended material for later desorption experiments, were spiked with radiotracer. Three types of dark incubation experiments were conducted at *in-situ* temperature: 1) without any pretreatment of the sample (incubation A), 2) with antibiotics' addition to inhibit bacterial activity (incubation B), and 3) with a chemical treatment of the suspended matter to remove the non-residual solid phases such as carbonates, oxihydroxides, organic matter and amorphous solids (incubation C).

The aliquots used for the adsorption experiments were spiked with 1.56 μCi of $^{54}\text{MnCl}_3$ (Dupont DeNemours - Reference date: 12/01/93) per 100 ml solution, corresponding to a final concentration of 1 nM stable dissolved manganese. For incubation B, one hour before spiking, antibiotics consisting of streptomycin sulfate (Sigma) and polymyxin B sulfate (Sigma) were added to the sample, reaching a final concentration of 1.5 μM and 10 units.l⁻¹ respectively. The first antibiotic inhibits the initiation and causes a misreading of 30S ribosome, while the second one destroys the cytoplasmic membrane. The antibiotics' efficiency and the optimal lag time needed were previously tested by measuring the bacterial activity using ^3H -thymidine method. The incubation C was performed on water samples composed of the original filtrate and the residual solid phase after chemical treatment (cf. later).

The radioactively spiked samples were filtered after a known period of incubation (maximum two days) with pre-weighted nitrate cellulose membrane of 0.45 μm of porosity. The filtrate was acidified with 1 ml of concentrated HCl to avoid adsorption of metals onto the container walls and to prevent biological activity. The radioactivity on the filters and in the filtrates were measured using an HPGE Canberra detector, coupled with a multichannel gamma spectrometer. After the gamma-counting, the filters were weighted to calculate the turbidity in each aliquot.

Chemical treatment of the suspended matter

To eliminate the non-residual fraction of the suspended matter, a protocol based on Tessier technique¹¹ was followed. Sample treatment was conducted under a class 100 laminar flow hood. A total volume of five litres of initial sample was first filtered with nitrate cellulose membrane of 0.45 μm porosity, by aliquots of 200-250 ml to avoid filters' clogging. While the filtrate was kept in the dark and at *in-situ* temperature, each filter was treated by 3 ml of 0.02 M HNO_3 and 5 ml 30% (v/v) H_2O_2 at pH 2. The filters with the reagents were then placed in a heating bath at 85°C and stirred constantly for two hours. Three ml of H_2O_2 was then added and the solution was heated again at 85°C with constant stirring for another three hours. After heating, 5 ml of 3.2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in 20% (v/v) HNO_3 and 4 ml of MQ water were added to each filter and the solution was allowed to cool down in an ice bucket. The samples were then centrifuged at 4000 rpm during 15 minutes and the supernatant was discarded. The suspended matter was repeatedly rinsed with Milli-Q water and centrifuged. The final solid phase was then placed in contact with the initial filtrate and allowed to equilibrate for one hour before further processing.

Desorption

The dissolved phases used for the desorption experiment came from three distinctive 500 ml aliquots of a water sample: the first one without any treatment, the second after inhibition of the bacterial activity and the third from the water sample equilibrated with solids subjected to a partial chemical dissolution. All three aliquots were filtered with nitrate cellulose filters of 0.45 μm porosity. The radioactively marked solids used for the desorption experiments were collected by filtering 500 ml water samples spiked with ^{54}Mn and incubated during 48 hours. The radioactivity in the dissolved phase was measured on 100 ml of each

filtrate. The filters containing radioactive particulate material were placed in contact with non-radioactive 500 ml filtrates. Samples were then incubated in the dark at *in-situ* temperature for 50 to 70 hours. At known intervals, the sample was well shaken and 5 ml aliquot was withdrawn from it and filtered with membrane of 0.45 μm . The filtrate was acidified and its radioactivity measured by the gamma spectrometer. A correction factor was calculated as in the case of the 100 ml filtrates, to take into account the geometry of the vials.

Characterization of the water sample

Several parameters were measured on the water sample collected on 2 December 1996, either on the field or back in the laboratory.

Parameters	Value	Method
Salinity	0.58 psu	Electric conductivity
pH	7.434	Selective electrode
Temperature	5.90 °C	x
Dissolved O ₂	180 μM	Winkler
Alkalinity	3.47 $\mu\text{eq/l}$	HCl titration
Chlorophyll <i>a</i>	8.7 $\mu\text{g/l}$	Lorenzen
Phaeopigments	18.8 $\mu\text{g/l}$	Lorenzen

Furthermore, for the three incubation conditions, the suspended matter was characterized, and the dissolved and particulate manganese concentrations measured.

	Without treatment (A)	Without bacterial activity (B)	Only residual solid phases (C)
Turbidity (mg/l)	88.58 +/- 3.4%	83.18 +/- 3.2%	48.61 +/- 4.1%
Specific surface area (m ² /g)	15.2 +/- 0.95%	13.4 +/- 2.2%	30.4 +/- 4.4%
Total pore volume (cm ³ /g) for pores radius inferior to	0.0364 172.1 Å	0.0309 157.6 Å	0.0654 164.2 Å
Mean pore radius (Å)	72.5	72.3	57.9
Adsorbent and type of pores	Macroporous adsorbent with slit-shaped pores		
particulate Mn (mg/g)	0.76 +/- 3.2%	0.55 +/- 0.95%	0.29 +/- 1.8%
dissolved Mn (μM) t0*	3.5 +/- 3.4%	3.5 +/- 0.3%	3.5 +/- 2.8%
dissolved Mn (μM) tf**	2.8 +/- 0.3%	3.3 +/- 3.8%	3.3 +/- 4.8%
dissolved Mn (μM) t0D***	2.8 +/- 5.7%	3.3 +/- 3.4%	3.0 +/- 4.8%

t0*: 100 ml aliquot filtered at the beginning of the adsorption experiment

tf**: 100 ml aliquot filtered at the end (48 hours) of the adsorption experiment

t0D***: 100 ml aliquot filtered at the beginning of the desorption experiment

The specific surface area, total pore volume and mean radii, and the type of absorbent and pores, were determined by using nitrogen adsorption/desorption isotherms with a NOVA 1000 (Quantachrome). The dissolved and particulate manganese concentrations were measured by atomic absorption spectrometry with a VARIAN SpectrAA-300 Zeeman with a graphite furnace (GF-AAS) and autosampler GTA-96.

Theory

Incorporation of radiotracers performed on natural water samples allows one to study the biogeochemical behaviour of the corresponding stable isotopes. Two kinds of processes can be identified by this technique. The first one is the *isotopic exchange* between the dissolved radiotracer and the stable metal adsorbed on the surface of the particles, or within the bulk of the solid. This type of process is always observed, but can be distinguished depending on the time scale needed to reach equilibrium. Indeed, the isotopic exchange with the metal in the interior of the particles is limited by the diffusion rate of the radioisotope towards the bulk of the solid. But the isotopic exchange with the metal on the surface of the particles, or in easily accessible pores, is fairly rapid^{12,13,14}.

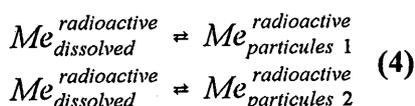
In addition to the isotopic exchange, *transfer reactions of the stable metal between the dissolved and particulate phases* can occur during incubation if the phases in the sample are not at equilibrium and/or if living organisms are involved in the partitioning of the metal under investigation. The radiotracer is evidently transferred in the same way as the stable metal and the total transfer of radioactive metal observed represents thus the sum of isotopic exchange and active uptake.

As the concentration of the radioisotope, added to the sample, is always negligible compared with that of the stable metal, the following equations can be written for equilibrium condition:

$$\left(\frac{[Me_{dissolved}^{radioactive}]}{[Me_{dissolved}]}\right)_{equilibrium} = \left(\frac{[Me_{particulate}^{radioactive}]}{[Me_{particulate}]}\right)_{equilibrium} \quad (1)$$

$$[Me_{particulate}]^{equilibrium} = \left(\frac{[Me_{particulate}^{radioactive}]}{[Me_{dissolved}^{radioactive}]}\right)_{equilibrium} \cdot [Me_{dissolved}]^{equilibrium} \quad (2)$$

To calculate the particulate metal concentration at equilibrium, after isotopic exchange and/or active uptake reaction, two unknowns need to be determined. The first one, the ratio at equilibrium of the radioactivity in the particulate to that in the dissolved phase, can be obtained through a model using two reversible reactions, either sequentially or in parallel.



Concerning the second one, the equilibrium concentration of the stable dissolved metal, two hypotheses can be made:

- a) the natural water sample is at equilibrium for the time scale considered and the dissolved stable metal concentration at the beginning of the experiment can be used in equation (2).
- b) the dissolved stable metal is decreasing during the experiment and the concentration at equilibrium must be found. By distinguishing the isotopic exchange from the uptake reactions, the percentage of active transfer of the radioactive metal to the particulate phase is obtained. The dissolved concentration at equilibrium can be calculated by multiplying this percentage by the dissolved stable metal concentration at the beginning of the experiment. However, if separating the fast isotopic exchange from the other reactions is easy, this is not true for the slow isotopic exchange, and the equilibrium dissolved concentration obtained represent an upper limit of the actual concentration.

By using radiochemistry, it is thus possible to calculate the stable particulate metal concentration involved in a fast isotopic exchange associated with easily accessible surface sites, and to obtain an upper limit to the particulate metal concentration due to active biotic and abiotic uptake reactions.

Results and discussions

Figure 1a shows the results of the kinetic transfer of ^{54}Mn from the dissolved to the particulate phase expressed as $K_{fdc} = \frac{\text{Activity}_{\text{particulate}}}{\text{Activity}_{\text{dissolved}}} \cdot \frac{1}{\text{Turbidity}}$ (5) where *fdc* stands for

fast distribution coefficient.

The importance of the bacterial metabolism in the partitioning of manganese is clearly demonstrated, even if the sample was collected in the winter. It can also be noted that for incubation C (chemical treatment of the particulate phase), although the initial transfer (between 0 and 5 hours) is higher than for incubation A (no treatment of the sample), the subsequent transfer, between 5 and 50 hours, is much slower.

The transfer processes observed consists of an initial rapid step followed by a slower one. By modelling the results with two reversible reactions, either sequentially or in parallel, the two reactions can be distinguished. It is thus possible to find out the response time of the first reaction (inverse of the sum of the two kinetic constants of the first reaction), which here is always less than a few minutes. The first transfer step can thus be attributed to an isotopic exchange. This exchange involves only the easily accessible adsorption sites occupied by stable manganese on the particles. The manganese concentration on the adsorption sites can then be determined at equilibrium, using the two kinetic constants and can be compared with the total particulate manganese measured using GF-AAS.

	Without treatment (A)	Without bacterial activity (B)	Only residual solid fractions (C)
$[\text{Mn}]^{\text{equilibrium}}$ (μM)	0.13	0.066	0.12
% $\text{Mn}^{\text{particulate}}$	10.7	7.86	47.0
Specific Surface Area (m^2/g)	15.17	13.37	30.39

This rapid isotopic exchange represents about 10% of total particulate manganese for incubations A and B, but increases to 47% in case of removal of non-residual particulate fractions (carbonates, amorphous oxihydroxides, organic matter, ...). It should be pointed out that the specific surface area of the solids has been increased for incubation C, compared with incubations A and B. By subtracting the manganese concentration involved into this fast isotopic exchange from the total transferred manganese concentration, the fraction transferred due to slow isotopic exchange and biotic and/or abiotic uptake (K'_{fdc}) can be determined (Fig. 1b). In this case, the transfer of incubation A and C coincide between 0 and 5 hours. The two curves then diverge, and the transfer for incubation A become much higher. The transfer after bacterial inhibition (B) on the other hand, is lower than for the two other conditions. The relative uptake (% R.U.) of the radiotracer by the particulate phase due to those transfer reactions is low, except for incubation A.

	Without treatment (A)	Without bacterial activity (B)	Only residual solid phases (C)
% R.U. after 48 h	13	2.2	3.2

The difference between incubations A and B are due to an active or passive role of bacteria in the transfer of manganese. An active influence involves the non-equilibrium of the system and the biological uptake of dissolved manganese. A passive influence is due, for example, to modification of the number of accessible adsorption sites by cellular lyse. However, the measurements of specific surface area do not support the latter. In addition, the dissolved manganese concentrations, measured by GF-AAS at the beginning of the experiment, are equivalent for the two incubations (A and B). Therefore, only the active role of bacteria on the manganese transfer is considered in this case. If the difference in the amount of transfer between the two incubations is due to this active biological transfer, then the manganese concentration uptake by bacteria reaches $0.40 \mu\text{M}$ after 50 hours (Fig. 2).

The concentration of manganese bacterially assimilated is, nevertheless, lower than the change in stable manganese concentrations during the incubation A. Some transfer of ^{54}Mn can be detected in the case of bacterial inhibition (Fig. 1b), and the stable manganese concentration detected at the end of incubation B is indeed lower ($-0.2 \mu\text{M}$) than that at the beginning. It is thus reasonable to conclude that in addition to the bacterial activity, an abiotic transfer reaction is taking place, suggesting that the aquatic system studied is not at equilibrium.

Concerning the influence of the type of solid phase present, it can be noted that the amount of ^{54}Mn transferred to the particulate phase is identical in the first 5 hours for incubation A and C (Fig. 1b). The transfer of incubation A then become much higher. On the other hand, this initial transfer is higher than for incubation B as previously noted. In incubation C, three particularities are to be considered. The bacterial activity is lowered as only the free bacterial cells are active after the chemical treatment of the particulate phase, which introduces however two modifications in the system. First, some particulate species are dissolved during the treatment and the total particulate manganese concentration is lowered ($0.26 \mu\text{M}$ instead of $1.2 \mu\text{M}$). Secondly, the particles "cleaning" made accessible adsorption sites previously covered by organic matter and/or amorphous oxihydroxides. This is illustrated by the higher percentage of manganese involved in the fast isotopic exchange reaction and by the doubling of the specific surface area from 15 to $30 \text{ m}^2/\text{g}$. The change in stable dissolved manganese concentration occurred during adsorption experiment ranged from 0.2 to $0.5 \mu\text{M}$. This infers that similarly to incubation A, manganese uptake, abiotic and/or biotic, took place.

The percentage of particulate ^{54}Mn desorbed after being placed in contact with radiotracer-free filtered water is shown in Figure 3 for various conditions. In the case of incubation without pretreatment, 20% of radioactive manganese, previously transferred to the particulate phase, is desorbed. A first rapid release of 13% in the first few minutes, is followed by a slower release between 1 and 70 hours. For incubation without bacterial metabolisms, this percentage is doubled, and reaches a value close to 40%. These results suggest that without microbial activity there is a lower active uptake of stable manganese, and thus a lower percentage of ^{54}Mn transferred, irreversibly for the time scale considered, to the solid phase. Concerning incubation with only residual solid phases, it can be noted that the percentage of radioactive particulate manganese desorbed is higher than without pretreatment and similar to the one observed with inhibition of bacterial activity.

Conclusions

The present investigation demonstrates that the use of radiochemistry together with the simultaneous determination of corresponding stable isotope concentration by GF-AAS can serve as a useful tool to study the biogeochemical behaviour of trace metals in an aquatic system which is not at equilibrium.

The influence on the availability and accessibility to rapid isotopic exchange, of amorphous oxihydroxides and organic matter coating of river particles entering the estuary, is illustrated by comparing the results obtained for solids with and without pre-chemical treatment. Only 10% of total particulate manganese is available to fast isotopic exchange, at easily accessible sites on the surface of solids without pretreatment. This percentage reaches a value close to 50% after a chemical treatment of the solid phases, eliminating carbonates, amorphous oxihydroxides and organic matter, and leaving only the residual fraction. The increase in fast isotopic exchange for the residual particulate phase is also shown by the higher percentage desorbed, 50% for chemically treated particles compared to 20% for non-treated solids.

The role of bacterial activity on the manganese transfer was also quantified. A bacterial uptake in the dark of $0.40\ \mu\text{M}$ of manganese in 50 hours at 6°C , corresponding to an uptake rate of $8\ \text{nM}\cdot\text{h}^{-1}$, was measured for this winter condition. This value is of the same order of magnitude as that detected by Vojak¹⁵ ($25.5\ \text{nM}\cdot\text{h}^{-1}$ at 1.5 psu of salinity) in the Tamar estuary, U.K., by Sunda and Huntsman¹⁶ (1.3 to $7.0\ \text{nM}\cdot\text{h}^{-1}$ at high salinity) in the Lower Newport River estuary, North Carolina, and by Tebo and Emerson¹⁷ (0 to $11\ \text{nM}\cdot\text{h}^{-1}$) in Saanich Inlet, British Columbia. Comparison of results obtained during desorption experiments with and without bacterial inhibition demonstrates the importance of microbial metabolisms in the transfer of dissolved manganese to the particulate phase and its subsequent immobilisation. But the biological uptake represents only 60% of the decrease in stable dissolved manganese concentration after 50 hours. Other processes, inducing the precipitation of manganese in the form of particulate MnO_2 and MnOOH , as coating on particles, or as adsorbed Mn^{2+} on organic matter, must be occurring in this low salinity estuarine zone.

Acknowledgments

We express our thanks to Lei Chou for her kind and useful comments on this work. The authors are also grateful to Pr. Roland Wollast for his help. This study was supported by the Impulse Program in Marine Sciences of the Belgian State, Prime Minister's Services, Science Policy Office (Contract N° MS/II/060).

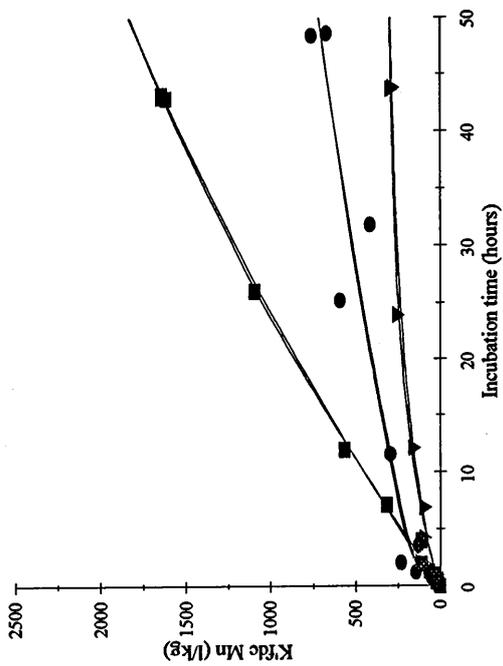
References

- 1 J.D. BURTON, P.S. LISS, Estuarine chemistry, Academic Press, USA, 1976.
- 2 E. OLAUSSON, I. CATO, Chemistry and biogeochemistry of estuaries, Wiley and sons, USA, 1980.
- 3 L. YAN, R.F. STALLARD, R.M. KEY, D.A. CRERAR, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55 (1991), 3647.
- 4 G.E. MILLWARD, *Analyst*, 120 (1995), 609.
- 5 S. EMERSON, S. KALHORN, L. JACOBS, B.M. TEBO, K.H. NEALSON, R.A. ROSSON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 (1982) 1073.
- 6 J.P. COWEN, K.W. BRULAND, *Deep-Sea Res.*, 32-3 (1985), 253.
- 7 J.M. WOOD, H.K. WANG, Chemical processes in lakes, Wiley & sons, USA, 1985.
- 8 P.J. WANGERSKI, *Mar. Chem.*, 18 (1986), 269.
- 9 B.-G. LEE, N.S. FISHER, *Limnol. Oceanogr.*, 38-8 (1993), 1593.
- 10 F. BALDI, Chemistry of aquatic systems: local and global perspectives, Kluwer Academic, 1994.
- 11 A. TESSIER, P.G.C. CAMPBELL, M. BISSON, *Analytical Chemistry*, 50-7 (1979), 844.
- 12 Y.H. LI, L. BURKHARDT, M. BUCHHOLTZ, P. O'HARA, P. SANTSCI, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984), 2011.
- 13 H.W. JANNASCH, B. D. HONEYMAN, L.S. BALISTRERI, J.W. MURRAY, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (1988), 567.
- 14 J.W. MOFFET, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58-2 (1994), 695.
- 15 P.W.L. VOJAK, C. EDWARDS, M.V. JONES, *Est., Coast. and Shelf Sci.*, 20 (1985), 661.
- 16 W.G. SUNDA, S.A. HUNTSMAN, *Limnol. Oceanogr.*, 32-3 (1987), 552.
- 17 B.M. TEBO, S. EMERSON, *Applied and environmental microbiology*, 50-5 (1985), 1268.

Figure Legends

- Figure 1 Fast distribution coefficients as a function of incubation time for a) total transfer and b) transfer related to non-fast isotopic exchange. Three incubation conditions were carried out: without pretreatment of the initial sample (■), with addition of antibiotics to inhibit microbial activity (▼) and with partial dissolution of initial solids (●). The curves are model outputs with two reversible reactions, either sequential or in parallel.
- Figure 2 Modelling of bacterial assimilation of dissolved manganese.
- Figure 3 Percentage of radioactive manganese released during the desorption experiments. Results obtained for incubation without pretreatment are represented by ■, that with bacterial inhibition by ▼ and that with partial dissolution of initial solids by ●.

b)



a)

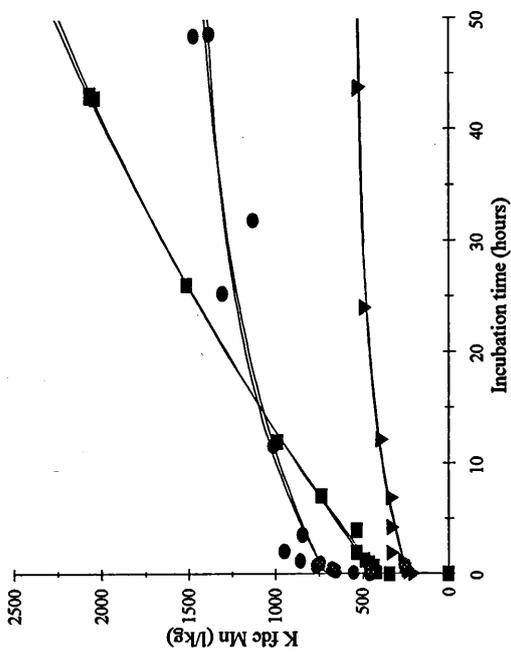


Figure 1

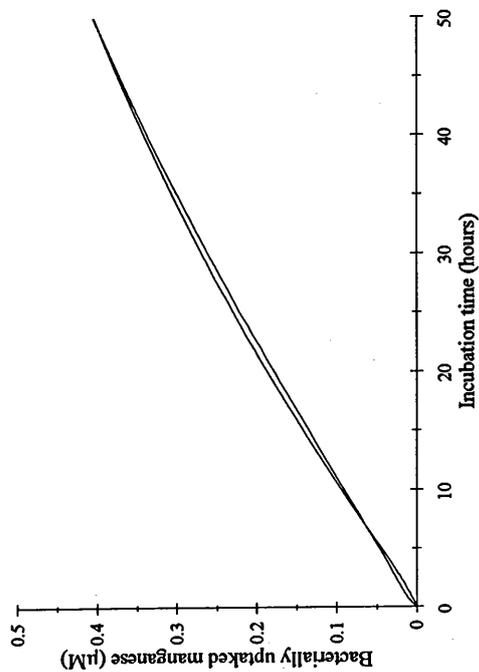


Figure 2

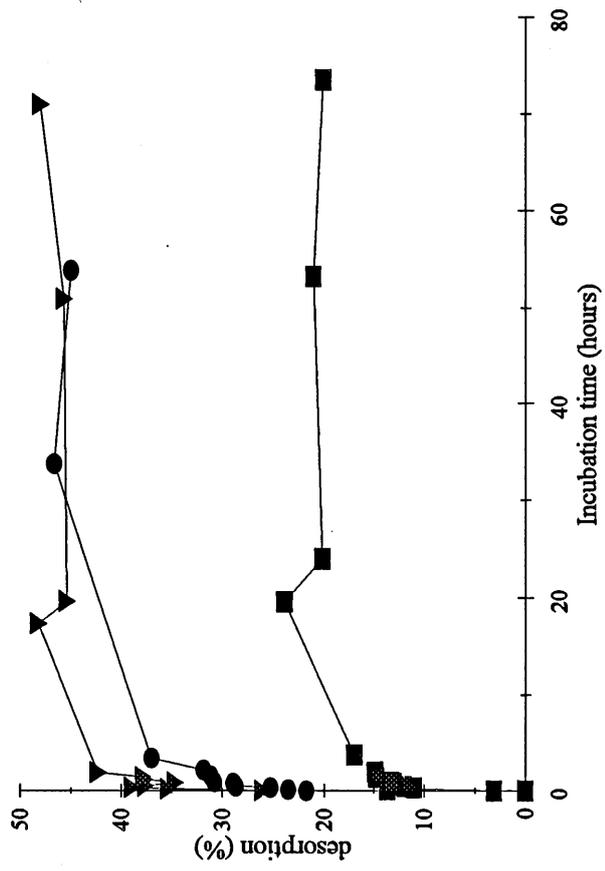


Figure 3

V.5 MECHANISMS AND RATE OF IRON TRANSFER BETWEEN THE DISSOLVED AND PARTICULATE PHASE IN THE SCHELDT ESTUARY

Soumis pour publication à Marine Chemistry, 1997.

MECHANISMS AND RATE OF IRON TRANSFER BETWEEN THE DISSOLVED AND PARTICULATE PHASE IN THE SCHELDT ESTUARY

Véronique HERZL and Roland WOLLAST

*Laboratory of Chemical Oceanography, University of Brussels,
Campus Plaine, CP 208, Bd. du Triomphe, 1050 Brussels, Belgium.*

ABSTRACT

The kinetics and mechanisms of transfer of iron between the dissolved and particulate phase were studied in the Scheldt estuary. Four size-fractions of iron were determined: total dissolved ($< 0.45 \mu\text{m}$), truly dissolved ($< 0.05 \mu\text{m}$), colloidal of high molecular weight (between 0.05 and $0.45 \mu\text{m}$) and particulate ($> 0.45 \mu\text{m}$), using graphite furnace atomic absorption spectrometry. Incorporation experiments with the corresponding radioisotope (^{59}Fe) were also carried out in natural samples to investigate its transfer to the particulate phase. Our results show that most of the iron (90 to 95%) reaching the mouth of the estuary is in the form of particulate. If, in the upstream zone of the Scheldt, the total dissolved iron is composed of a mixture of truly dissolved and colloidal iron, this is no more the case in the downstream zone, where the proportion of colloidal iron is much lower, due to the flocculation processes occurring during the early mixing stage. The kinetic transfer of ^{59}Fe to the particulate phase can be well modelised by a two-stage reversible sorption, either sequentially or in parallel. The relative importance of colloidal material, photochemical and biological (bacterial and phytoplanktonic) activity, and the concentration of suspended matter on the transfer of iron to the particulate phase were also investigated. Our results show that no photoreduction of particulate iron can be detected through the estuary. Concerning the biological transfer, the importance of bacterial processes, ranging from more than 30 % in the upstream region to a few percent at the mouth of the estuary, does not show a seasonal variation if the microbially-mediated sorbed iron concentrations are taken into account, although the percentage of iron transfer to the particulate phase due to bacterial metabolism is higher in summer than in winter. On the other hand, the phytoplanktonic activity has a much lower influence on the transfer of iron to the particulate phase, up to 5 % in the upstream region in April. The importance of the presence of colloidal matter in the water column of the estuary was exemplified by a much higher partition coefficient found when lowering the porosity of the filter. In addition, an inverse linear relationship of this partition coefficient with the suspended matter concentration was detected, which can be probably accounted for by the "particle concentration effect". Finally, selective sequential leaching of particles from the upstream zone of the estuary shows that 86% of the ^{59}Fe transferred to the particulate phase after 24 hours incubation is dissolved back by acetic acid 1 M (55%) and hydroxylamine hydrochloride 0.04 M (31 %), showing the importance of the carbonate and the amorphous iron oxyhydroxides particulate phases in this transfer.

INTRODUCTION

The estuaries, representing the land-ocean interface, are important and extremely reactive sites for the transport of chemical species to the marine system. The estuary itself can be considered as a transitional aquatic system in which the dissolved and particulate phases of the chemical species interact. This zone is characterised by strong fluctuations of the physico-chemical parameters, by a high biological activity and by high sedimentation rate (Burton, 1976; Gordon, 1980; Wollast, 1980; Wollast and Duinker, 1982).

The estuarine system is a natural and highly complex system, due to the presence of gradients in the ionic strength, to the generally high concentration and variable composition of the suspended matter, to the possible resuspension of sediments, and to the generally high biological activity of its water column (le B. Williams, 1980). Furthermore, it is often surrounded by a highly industrialised zone where the anthropogenic perturbations have a significant influence.

In such an environment, the flux of riverine materials to the marine system can be strongly affected by man activities, in magnitude as well as in form. This is particularly the case for many trace metals (see for example: Duinker *et al.*, 1979; Bowers and Yeats, 1980; Regnier *et al.*, 1990; Yeats, 1993; Chiffoleau *et al.*, 1994). The aim of this study is to present the results obtained on the biogeochemical behaviour of iron in a macrotidal estuary: the Western Scheldt. We focused the present work on the behaviour of iron because it is an important element in geochemical processes since the various oxide and hydroxide species of this element act as scavengers for the other trace metals (Duinker, 1980; Förstner, 1980). However, the biogeochemical behaviour of iron in estuaries is complicated by the fact that this element is often present as colloids which are removed as the salinity increases (Sholkovitz, 1976; Boyle *et al.*, 1977; Sholkovitz, 1978; Sholkovitz and Copland, 1981; Fox and Wofsy, 1983).

In order to gain a better understanding of the behaviour of this element in the Scheldt, we have determined its longitudinal distribution in the estuarine zone by distinguishing the truly dissolved phase ($< 0.05 \mu\text{m}$) from the colloidal form ($> 0.05 \mu\text{m} - 0.45 \mu\text{m}$) and the particulate phase ($> 0.45 \mu\text{m}$). In addition, we have performed a series of laboratory experiments where water samples collected in the estuarine zone were spiked with dissolved ^{59}Fe in order to evaluate the rate of transfer between the total dissolved ($< 0.45 \mu\text{m}$) and the solid phases.

MATERIAL AND METHODS

Sampling of the samples

Field sampling was conducted during ten campaigns on board of the R.V. Belgica (February 1991, March 1992, September 1992, March 1993, May 1993, June 1993, March 1994, November 1994 and January 1995) and the R.V. Luctor (August 1994). This allowed to cover periods of low river discharge ($35 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) during the summer to high river discharge ($430 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) at the end of the winter. The water samples were collected at subsurface depths with a Niskin bottle, previously cleaned with a HCl solution ($\approx 1 \text{ N}$) and thoroughly rinsed with MQ water.

All labwares used for sample treatment and storage were also first acid-cleaned and then thoroughly rinsed with MQ-water and dried in a class 100 laminar flow hood to avoid any contamination.

The samples were immediately treated on board of the ship for all campaigns except in August 1994. During that cruise, the samples for the ^{59}Fe experiments were kept in the dark at the temperature of the water, and spiked with radioactive dissolved iron only when they arrived at the laboratory (a maximum of ten hours after their collection).

Occasionally, water samples were taken from the banks of the estuary using a polyethylene container. In that case, the samples were treated as soon as they arrived at the laboratory (1 hour for the upstream samples to 4 hours for the downstream samples).

Total dissolved, truly dissolved, colloidal and particulate iron

Approximately 250 ml samples were filtered on Millipore cellulose nitrate membrane filters of 0.45 μm porosity with a polyethylene Sartorius filtration unit. The filters, were stored at -4°C , and the filtrate was acidified to pH 1 with 65% HNO_3 suprapur and stored in polyethylene vials until analysis.

For the three 1994 campaigns (March, August and November), an aliquot of the $< 0.45 \mu\text{m}$ filtrate (approximately 30 ml) was immediately filtered again with a Millipore cellulose nitrate membrane filter of 0.05 μm porosity to separate the colloidal fraction. The $< 0.05 \mu\text{m}$ filtrate was also acidified to pH 1 with 65% HNO_3 suprapur and stored in polyethylene vials until analysis. The amount of the colloidal fraction is obtained from the difference between the concentrations measured in the $< 0.45 \mu\text{m}$ and the $< 0.05 \mu\text{m}$ filtrates. The blanks tested during these campaigns showed no sign of detectable contamination for truly dissolved ($< 0.05 \mu\text{m}$) and total dissolved iron ($< 0.45 \mu\text{m}$).

The dissolved iron concentrations were analysed using a VARIAN SpectrAA-400 Zeeman atomic absorption spectrometer with a graphite furnace GTA-96 (for more information, see Paucot and Wollast, 1997). The analysis of the particulate phase was performed directly by using the slurry method with graphite furnace AA spectrometer (Hoenig *et al.*, 1989). Therefore, between 3 to 5 mg of suspended matter are mixed with 1 ml of Suprapur HNO_3 , mixed with an ultrasonic probe and injected in the furnace. No modifier was found necessary for the analysis of particulate iron. The reliability of the method was successfully tested with certified standard sediments supplied by the National Institute of Standard and Technology, the International Atomic Energy Agency and the National Research Council of Canada.

Incubation experiments with radioactive iron

The incorporation experiments were performed by adding 0.1 to 0.5 μCi of dissolved ^{59}Fe to 50 to 100 ml unfiltered water samples. According to the manufacturer, the maximum concentration of stable isotope added to our samples is 0.03 μM . A preliminary test was conducted in order to verify if any added ^{59}Fe may precipitate in filtered water. After an incubation time of two days, 96% of the spike was recovered, which confirm that no significant precipitation nor wall absorption of the radioisotope will interfere in our experiment.

The water samples were spiked directly after collection except for the August 1994 cruise as mentioned above. The incubations were conducted in the dark or under a constant artificial light condition ($\approx 150 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) and kept at the temperature of the water column. Directly after the spiking, two aliquots of 1 ml were withdrawn from the sample to measure the total radioactivity present in the sample. After a given time interval, the samples were filtered with Millipore cellulose nitrate membrane filters of $0.45 \mu\text{m}$ porosity. For one experiment, the $< 0.45 \mu\text{m}$ filtrate was then again filtered on a Nuclepore Polycarbonate filters of $0.05 \mu\text{m}$ porosity to check the influence of the colloidal iron in the transfer of dissolved iron to the particulate phase. Two aliquots of 1 ml of the filtrate were stored into polyethylene vials for the determination of their radioactivity. For all samples, 10 ml of liquid scintillation cocktail is added 2 hours before the counting by liquid scintillation (Packard Tri-carb 1600 TR). The radioactivity in the samples were counted until the standard deviation of the measurement was inferior to 3%. Losses on the walls were checked for all experiments by comparing the radioactivity of the standard with the sum of the radioactivity of the filter and filtrate, but no differences superior to 5% were detected.

Occasionally, to inhibit specifically the bacterial activity, the following antibiotics were added two hours before the spiking and incubation:

1 ml of streptomycin sulfate $15 \mu\text{M}$ (Sigma) and 1 ml of polymyxin B sulfate 100 units l^{-1} (Sigma) for 100 ml of sample, to obtain a final concentration of $1.5 \mu\text{M}$ and 10 units l^{-1} respectively.

The photosynthetic activity of the eukaryots was inhibited by incubation the samples in the dark.

The effect of these inhibitors were checked with the uptake of ^3H -leucine and ^3H -thymidine in the dark for antibiotics and of H^{14}CO_3 in the dark. No bacterial activity or primary production were detected in the inhibited samples.

Sequential extraction of radioactive iron

Selective sequential extractions were also performed on filters containing ^{59}Fe following a slightly modified Tessier procedure (Tessier *et al.*, 1979) presented in Table 1. Five different phases were sequentially recovered: labile, carbonate, amorphous Fe-Mn oxyhydroxides, organic matter plus sulphides, and residual. The extractions were performed directly after the spiked incubated samples were filtered. The radioactivity present on the filter was calculated by subtracting the activity of the filtrate from the activity of the initial suspension.

STUDY AREA

The estuary studied is the Western Scheldt, situated in Belgium and in the Netherlands. It is a macrotidal estuary of coastal plain with a tidal range of four to five meters and a mean water depth of ten meters. This estuary is generally well mixed vertically in the lower zone but a weak salinity stratification can be detected in the upper zone during very high fresh water flow periods. The residence time of the water in the mixing zone varies from one to three months. This relatively long residence time is favorable for significant modifications of the chemically and biologically active species in the water column. The composition of the water at the mouth of the estuary

demonstrates that important physical, biological and chemical processes are occurring in the mixing zone, modifying considerably the transfer of many chemical species to the North Sea especially that of trace metals including iron (Zwolsman and Van Eck, 1993).

Furthermore, due to important anthropogenic inputs (Hoogweg and Colijn, 1992), the upper estuary is characterised by anaerobic conditions in the water column during most of the year (Wollast and Peters, 1978; Wollast, 1988).

The presence of these anaerobic water masses in the upstream zone of the Scheldt estuary plays an important role in the transfer of iron and other trace metals through the estuary (Duinker *et al.*, 1982; Somville and De Pauw, 1982; Zwolsman and Van Eck, 1993). In this region, a significant fraction of dissolved iron may be present as Fe^{2+} (Van Cappellen, 1981), and trace metals are likely to be precipitated as metal sulphide as showed by Zwolsman and Van Eck (1993). As soon as the oxic conditions are restored, the iron will be remobilised and rapidly precipitated as ferric oxyhydroxides. The physico-chemical characteristics of the Scheldt estuary are described in more details by Paucot and Wollast (1997) and Regnier and Wollast (1997).

Another important feature of this estuary is the fact that most of the riverine suspended matter is deposited upstream in the Antwerp harbour zone and is not delivered to the sea, except in case of high river flow. Also marine particles can be transported upstream by tides and may be found upstream at 100 km from the mouth of the estuary (J.M. Martin *et al.*, 1994).

RESULTS

Dissolved and particulate iron concentration in the water column

The profiles for the total dissolved ($< 0.45 \mu\text{m}$) iron concentration obtained at various periods of the year, show similar trends, with a rapid decrease of the concentration during the early stage of mixing (salinity < 10) followed by a much slower decline on progressing towards the mouth of the estuary (fig. 1). This can be explained by:

1. the destabilisation of iron colloids when the ionic strength is increasing, leading to the flocculation and the aggregation of colloidal iron (Holliday and Liss, 1976; Sholkovitz, 1976; Boyle *et al.*, 1977; Sholkovitz, 1978; Sholkovitz and Copland, 1981; Mayer, 1982a; 1982b; Fox and Wofsy, 1983; Hunter, 1983; Fox, 1988; Hunter and Leonard, 1988; Dai *et al.*, 1995).
2. the increase in the dissolved oxygen concentration in the water column (from less than $10 \mu\text{M}$ at salinity 2 to more than $300 \mu\text{M}$ at salinity 20), which results in the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and the subsequent precipitation of ferric oxyhydroxides (Stumm and Sulzberger, 1992; Barry *et al.*, 1994, Zwolsman and Van Eck, 1994).

A two years investigation of the upstream boundary of the estuary was conducted from 1994 to 1996, in order to correlate the dissolved iron concentrations in the fresh water with the river discharge. Although a progressive decrease in iron content can be noted from winter to summer, no clear relationship between the dissolved iron concentration and the fresh water flow was detected.

To get a better understanding of the importance of colloidal iron in the estuary, the dissolved fraction less than 0.05 μm (approximately 10^7 molecular weight) was also analysed and the colloidal iron inferred by subtraction of total dissolved ($< 0.45 \mu\text{m}$) and truly dissolved ($< 0.05 \mu\text{m}$) iron. The results show that there is a significant portion (up to 56%) of iron present in colloids of high molecular weight in the upper zone of the estuary (fig. 2). This fraction reaches almost zero at salinity greater than 10 to 15, except in the March 1994 cruise during which a very high fresh water discharge due to heavy rains was observed, reducing drastically the residence time of the water masses and leading to an important resuspension of the sediments.

The concentration of particulate iron fraction ($> 0.45 \mu\text{m}$) ranges from 3 to 6 % in weight in the upper estuary (fig. 3), and decreases with increasing salinity. This decrease is essentially due to the mixing of continental particles with iron poor marine particles (Regnier and Wollast, 1993). Considering the measured turbidities in the estuary during our cruises (Paucot and Wollast, 1997) it may be estimated that the particulate iron represents 90-95 % of the total load, which is not surprising for this poorly soluble element.

Radiotracer experiments

Incorporation experiments using radiotracer ^{59}Fe were performed on estuarine water samples in order to study the mechanisms and rate of transfer of iron between the dissolved and particulate phase. The results can be expressed in terms of two different parameters, the relative uptake of the particulate phase (R.U.) and the fast distribution coefficient of partitioning (K_{fdc}) :

$$\text{R.U. (\%)} = \frac{\text{Filter activity (desintegrations per minuts.l}^{-1}\text{)}}{\text{Total activity (desintegrations per minuts.l}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad (1)$$

$$K_{\text{fdc}} (\text{l.kg}^{-1}) = \frac{\text{Filter activity (desintegrations per minuts.l}^{-1}\text{)}}{\text{Filtrate activity (desintegrations per minuts.l}^{-1}\text{)}} \times \frac{\text{Filtrate volume (l)}}{\text{Particulate weight (kg)}} \quad (2)$$

Transfer along the estuary

The rate of transfer of ^{59}Fe , introduced as dissolved FeCl_3 , towards the particulate phase was first investigated. To maintain the physico-chemical parameters (pH, dissolved O_2 , ...) of the samples constant, the experiment were limited to 48 hours. Furthermore, to better simulate the conditions encountered in the Scheldt, samples were incubated in the dark because the light penetration is limited due to the high suspended matter concentration. During the November 1994 cruise, kinetic experiments were performed, in the upper, intermediate and lower zones of the estuary. The results shown in figure 4 indicate first that the transfer of iron from the dissolved to the particulate phase is in any case very rapid during the first few minutes. Furthermore, the total iron transfer after 48 hours is much more important at high salinity with a K_{fdc} of approximately $700 \times 10^3 \text{ l.kg}^{-1}$ at the mouth of the estuary compared to a K_{fdc} of approximately $140 \times 10^3 \text{ l.kg}^{-1}$ found in the fresh and anaerobic water of the upstream zone. It can also be noted that, if an apparent equilibrium is reached after only 24 hours at high salinity, this is not the case at the low salinity sation

where it is not detectable after more than 60 hours.

Iron being strongly transferred to the particulate phase, as shown by the high K_{fdc} values found, the turbidity present in the water column may play an important role in the magnitude of this transfer. Numerous studies suggest that a common feature of different estuaries is a decrease of K_{fdc} as the mass of available adsorbent per unit volume increases (see for example: G. Benoit *et al.*, 1994; G.E. Millward, 1995; G.E. Millward and A. Turner, 1995). When looking at the profile along the salinity gradient of the K_{fdc} of iron, what we can see is, by example for the August 1994 cruise, an augmentation of this K_{fdc} when the salinity increases, followed by a drop after a salinity of 25 (fig. 5). However, when we plot the K_{fdc} versus the turbidity of our samples, an inverse relationship is detected between the K_{fdc} and the suspended matter concentration as reported in the literature. This can be attributed to the different types of suspended matter present in the estuary, ranging from sands to clays and humic acids, or also to the different concentrations of dissolved iron. However, one of the key parameters explaining this inverse relationship found could be the different proportion of colloids present in the water column, which is higher when the suspended matter concentration is higher.

Influence of colloidal matter

By using different filter porosities, it is possible to evaluate the contribution of the colloidal (> 0.05 μm - 0.45 μm) iron to the transfer to the particulate phase. As can be seen in the figure 6, the distribution coefficient is higher for material collected on a 0.05 μm filter. Although the suspended matter concentration on the fraction 0.45-0.05 μm is small (< 0.1 mg/l), the apparent K_{fdc} is 25% higher when compared to the K_{fdc} obtained when the porosity cut-off is 0.45 μm .

A different type of experiment was also performed where we diluted unfiltered samples with water collected at the same station but previously filtered on filters of porosity of respectively 0.45 μm for the March 1994 sample and 0.20 μm for the November 1994. In both cases, the concentrations of truly dissolved iron remain constant but the proportion of colloids with regards to particulate matter is reduced in the second case. The results show that the K_{fdc} obtained are lower when the suspended matter concentration is higher (fig. 7). A linear relationship can be found between the K_{fdc} and the inverse of the suspended matter concentration in the two cases.

Sequential selective extraction

In order to examine how this ^{59}Fe is distributed amongst the different solid phases, we have used a sequential selective extraction, following the Tessier method (Tessier *et al.*, 1979). The extractants and the phases that they are supposed to dissolve are listed in Table 1. The results show that, for a sample from the upper zone collected in March 1994, 55% of the radioactive iron transferred to the particulate phase after 24 hours, is dissolved back by acetic acid 1 M considered as specific to the carbonate phase. Another 31% of the ^{59}Fe is released by hydroxylamine hydrochloride 0.04 M, specific of amorphous oxyhydroxides of iron and manganese. The presence of iron carbonate phases is in fact possible in the upper zone of the Scheldt estuary,

due to the anoxic conditions that prevails in the water column and sediments of that region (Van Cappellen, 1981).

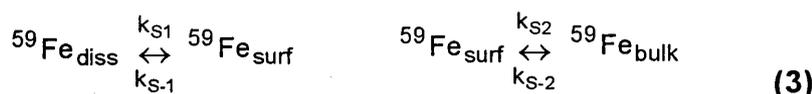
Photochemical and bacterial activity

To examine in more details the transfer mechanism of ^{59}Fe to the particulate phase, we have submitted the samples spiked to different incubation conditions:

1. incubation under dark condition (fig. 8). In this case, the transfer of ^{59}Fe to the particulate phase is somewhat reduced after 24 hours with respect to incubation under light conditions. However, when looking at the percentage of transfer to the particulate phase induce by the presence of light, only a slight increase is obtained, from 5 % in April to 1 % in December.
2. The addition of antibiotics, who inhibit the bacterial activity, lead to a lower transfer of ^{59}Fe to the particulate phase (fig. 9), implying that the bacterial activity has a significative influence on this transfer. The percentage of transfer (the percentage of relative uptake of the inhibited sample in regards to the relative uptake of the non-inhibited sample) to the particulate phase due to bacterially mediated processes is extremely important (fig. 10) in the upper zone (up to more than 30 %). This importance of the bacteria for the transfer of iron to the particulate phase is detected in for different seasons, from May to December, and if the percentage of bacterially-mediated transfer to the particulate phase is compared, higher values are always found upstream and the maximum are during the summer months. However, if the total dissolved iron concentrations are taken into account, then a different picture emerges, with no significant difference between the concentrations of iron sorbed due to microbial metabolism in August 1995 and in November 1995.

DISCUSSION

Studies of the kinetics and sorption mechanism of radionuclides in various natural systems have show the existence of two (or more) first-order reversible reactions (Nyffeler *et al.*, 1984; Honeyman and Santschi, 1988; Jannasch *et al.*, 1988; Millward, 1995; Millward and Turner, 1995). The overall sorption mechanism observed in our case can be described by sequential reactions which are characterised by a first adsorption on the surface of the particles followed by a migration of the radionuclides in the bulk of the particles.

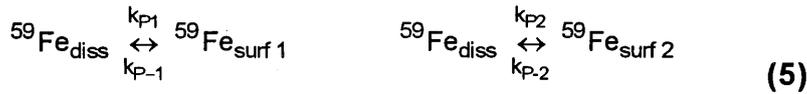


At any time, the partitioning coefficient can be expressed as:

$$K_{\text{fdc}} (\text{l.kg}^{-1}) = \frac{[{}^{59}\text{Fe}_{\text{surf}}] + [{}^{59}\text{Fe}_{\text{bulk}}]}{[{}^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}]} \times \frac{1}{\text{S.M.} (\text{kg.l}^{-1})} \quad (4)$$

where S.M. is the suspended matter concentration of the sample in kg l^{-1} ,
 $([{}^{59}\text{Fe}_{\text{surf}}] + [{}^{59}\text{Fe}_{\text{bulk}}])$ represents the radioactivity of the particulate phase in dpm/l , and

$[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}]$ corresponds to the radioactivity of the dissolved phase in dpm/l. Alternatively, the kinetics can also be accounted by parallel reactions involving the reaction of the dissolved phase with two different kinds of binding sites.



In that case, the partitioning coefficient is expressed as:

$$K_{\text{fdc}} (\text{l.kg}^{-1}) = \frac{[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 1}] + [^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 2}]}{[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}]} \times \frac{1}{\text{S.M. (kg.l}^{-1})} \quad (6)$$

where $([^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 1}] + [^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 2}])$ represents the radioactivity of the particulate phase in dpm/l.

These mechanisms are characterised in each case by four kinetic constants which can be determined by curve fitting of the K_{fdc} found experimentally with that expected from deriving equations (3) and (5) as follow (Frost and Pearson, 1958):

$$\begin{aligned} \frac{d[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}]}{dt} &= -k_{S1}[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}] + k_{S-1}[^{59}\text{Fe}_{\text{surf}}] \\ \frac{d[^{59}\text{Fe}_{\text{surf}}]}{dt} &= k_{S1}[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}] - (k_{S-1} + k_{S2})[^{59}\text{Fe}_{\text{surf}}] + k_{S-2}[^{59}\text{Fe}_{\text{bulk}}] \\ \frac{d[^{59}\text{Fe}_{\text{bulk}}]}{dt} &= k_{S2}[^{59}\text{Fe}_{\text{surf}}] - k_{S-2}[^{59}\text{Fe}_{\text{bulk}}] \end{aligned} \quad (7)$$

and

$$\begin{aligned} \frac{d[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}]}{dt} &= -(k_{P1} + k_{P2})[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}] + k_{P-1}[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 1}] + k_{P-2}[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 2}] \\ \frac{d[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 1}]}{dt} &= k_{P1}[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}] - k_{P-1}[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 1}] \\ \frac{d[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 2}]}{dt} &= k_{P2}[^{59}\text{Fe}_{\text{diss}}] - k_{P-2}[^{59}\text{Fe}_{\text{surf } 2}] \end{aligned} \quad (8)$$

where the kinetic constants are expressed in h^{-1} , and t represent the time in h. The equations (7) and (8) are solved by introducing the initial condition that at $t = 0$, all the radioactivity is present under the dissolved form.

The results obtained for the three different samples (upper, intermediate and lower estuary) collected during the November 1994 cruise are listed in Table 2. We can observe that the values of k_1 and k_{-1} , representing the first rapid sorption either on the surface of the particles or on site 1, show an increase with salinity, as do the values of k_2 and k_{-2} , representing either the slower migration in the bulk of the particles or the sorption onto site 2. The difference observed between the upstream and downstream station are of one order of magnitude for all four kinetic constants.

If we look more closely at the first rapid reaction, representing thus only either the reaction of exchange with the iron present on the surface of the particles or with iron present on sites of type 1, which can be described as very reactive ones, then,

knowing k_1 and k_{-1} , it is possible to calculate, at equilibrium, the partitioning coefficient, K_{fdc} , representing only this part of equation (3):

$$\text{equilibrium } K_{\text{fdc}}^{\text{exch.}} (\text{l.kg}^{-1}) = \frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{1}{\text{S.M. (kg.l}^{-1})} \quad (9)$$

We called this parameter $K_{\text{fdc}}^{\text{exch.}}$ because it characterised the sorption of easily exchangeable iron which could still be remobilised quickly when the ambient conditions are varying (Millward et al., 1990). This $K_{\text{fdc}}^{\text{exch.}}$ shows an increase of approximately one order of magnitude when going to the mouth of the estuary, mainly due to the decrease in suspended, as the ratio of k_1 over k_{-1} fluctuate between 2.6 at the mouth of the estuary to 3.5 at the upstream station. By multiplying this parameter with the total (water column concentration plus the concentration added with the radionuclide) concentration of dissolved iron in the sample, the concentration of iron present in an easily exchangeable position can be obtained. This quantity (expressed in % of weight) is higher in the upper zone (0.13 %) than in the lower zone (0.0039 %). Nevertheless, this quantity stays negligible when looking at the total quantity of iron in the particulate phase (3 to 6 %). If on the other hand, we look at the time required to reach an apparent equilibrium for the all reaction, then this time vary from 300 to 400 hours at low salinity to 10 to 20 hours at high salinity, showing that the equilibration is much more rapid downstream than upstream, and that the hypothesis currently made of an equilibrium between the dissolved and particulate phases (as the one made when using the K_d parameter) should first be verified.

In the case of iron transfer from the river to the sea, the presence of colloidal phase is a very important factor that influence the biogeochemical behaviour of this trace metal. As show by the measurements of the truly dissolved and the colloidal iron, the last fraction can be quite important in the upstream zone of the estuary (up to 56%). The kinetic study of the transfer of ^{59}Fe using filters of two different porosities shows that, even if the concentration of the particulate fraction comprised between 0.45 and 0.05 μm of porosity is not important, its influence on the sorption is significant and should not be overlooked. Furthermore, when looking at the variation of the partition coefficient, K_{fdc} , with increasing turbidity (fig. 7), we can detect an inverse relationship, as illustrated in abundant literature references (O'Connor and Connolly, 1980; Voice et al., 1983; Curl and Keoleian, 1984; Gschwend and Wu, 1985; Di Toro et al., 1986; McKinley and Jenne, 1991; Benoit et al., 1994). This feature can be attributed to the "particle concentration effect". In fact, we increase the proportion of colloidal matter over suspended matter when we dilute the unfiltered sample with filtered water containing truly dissolved and colloidal iron. However, numerous other factors can account for this inverse relationship as listed by McKinley and Jenne (1991), and even if some evidences (importance of the colloidal iron in the upstream zone, different kinetic of transfer when using filters of different porosity) suggest that the colloidal fraction can explain the inverse relationship, further work are clearly needed to draw any clear conclusion.

Another important factor in the transfer of iron between the particulate and the dissolved phase is the impact of the biological activity (Westbroek and De Jong, 1983). Experiments were conducted using biological inhibitors specific to the bacterial activity and different type of incubation procedure (with a constant and saturating light or under dark conditions) to separate the influence of the photosynthetic activity as no

photoreduction occurred. Our results shows that the bacterial activity have an important impact on the transfer of iron to the particulate phase which is reduced of about one third in the upstream zone of the estuary when using antibiotics to inhibit all the bacterial processes. No seasonal effect can be detected in the transfer of iron to the particulate phase due to bacterially-mediated processes. But we can observe in all case a decrease in the percentage of transfer to the particulate phase when going downstream, representing only a few percent at the mouth of the estuary. The influence of bacterial activity on the transfer of iron to the particulate phase could be due to biomineralisation in the bacterial cells, or to an indirect influence of the bacterial activity by changing the external environmental condition as the dissolved oxygen concentration (Rosson and Nealson, 1984; Cowen and Bruland, 1985; Baldi, 1994). The phytoplanktonic fraction seems to play a less important role in the transfer, accounting for 5 % of the transfer to the particulate phase in the upstream region to less than 1 % in the downstream zone.

CONCLUSIONS

The understanding of the mechanisms behind the sorption processes of iron in estuaries is necessary to gain insight in the iron biogeochemical cycling and to refine the river-ocean flux calculation. The application of radiochemical experiments in addition to measurements of the concentration of iron in the various phases is therefore proven very useful for the study of the Scheldt estuary, especially because it allows us to investigate in much more detail the importance of the biological activity on these processes, and enables us to look at it from a kinetic point of view.

Most of the iron that reaches the mouth of the estuary is in the form of particulate. The dissolved iron is free from the high molecular weight colloidal fraction due to the flocculation processes occurring during the early mixing stage, unless the residence time of the water mass is too low due to high flow rate. The ^{59}Fe , added in the sample under a dissolved form, is removed rapidly, at high salinity, from the water column within two days by the suspended matter present in the Scheldt. However, in the upstream zone, the equilibrium is only reach after 300 to 40 days. This removal process can be modelize by a double reversible reaction, either sequential with a first rapid adsorption on the surface of the particles followed by a slower integration into the bulk of the particles, or in parallel with the exchange of the dissolved radioactive iron with two different types of particles. The ^{59}Fe will equilibrate with the suspended matter but also with the high molecular weight colloidal iron. Sorbed ^{59}Fe is nearly fully reversible (86 %) when attacked by 1M acetic acid and 0.04M hydroxylamine hydrochloride. No photoreduction of particulate iron was detected in the estuary. The bacterial biomass present in the Scheldt estuary is extremely important for the transfer of iron from the dissolved to the particulate phase in the upper estuary. This influence decreases when going to the mouth of the estuary as does the bacteria biomass. Phytoplankton seems to also play a role in the transfer to the particulate phase, but it less important than the bacteria. The role of the biological fraction in the sorption processes of iron was clearly put in evidence by the use of radioactive spiking techniques and of inhibitors. More works are still needed to better understand the impact of bacteria and phytoplankton on the active transfer of iron to the particulate phase.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Impulse Programme in Marine Science of the Belgian State (contract n°MS/II/060), and V. Herzi by a grant from the F.R.I.A. n° 930574. We would like to thank the officers and the crew of the R.V. Belgica and R.V. Luctor for their assistance during the cruises in the Scheldt estuary. Special thanks go to P. Regnier and G. Jamin for constructive remarks and discussions concerning the kinetics of transfer and to H. Paucot for his help with the analyses of dissolved and particulate iron.

REFERENCE

- Baldi F., 1994. Microbial transformations of metals in relation to the biogeochemical cycle. In *Water Research*, 28 : 323-333.
- Barry R.C., J.L. Schnoor, B. Sulzberger, L. Sigg and W. Stumm, 1994. Iron oxidation kinetics in an acidic alpine lake. In: "Chemistry of aquatic systems: Local and global perspectives", G. Bidoglio and W. Stumm (eds): 121-152.
- Benoit G., S.D. Oktay-Marshall, A. Cantu II, E.M. Hood, C.H. Coleman, M.O. Corapcioglu, P.H. Santschi, 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry*, 45: 307-336.
- Bewers J.M. and P.A. Yeats, 1980. Behaviour of trace metals during estuarine mixing. In *Proceedings of a review workshop (Rome, Italy) : "River input to ocean systems"* Unep and Unesco, 103-115.
- Boyle E.A., J.M. Edmond and E.R. Sholkovitz, 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 1313-1324.
- Burton J.D., 1976. Basic properties and processes in estuarine chemistry. In J.D. Burton and P.S. Liss (Editors), *Estuarine Chemistry* : 1-36, Academic Press.
- Chiffolleau J-F, D. Cossa, D. Auger and I. Truquet, 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47 : 145-158.
- Cowen J.P., K.W. Bruland, 1985. Metal deposits associated with bacteria: implications for Fe and Mn marine biogeochemistry. *Deep-Sea Research*, 32 n°3 : 253-272.
- Curl Rane L. and Gregory A. Keoleian, 1984. Implicit adsorbate model for apparent anomalies with organic adsorption on natural adsorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 18(12) : 916-922.
- Dai M.H., J.M. Martin and G. Cauwet, 1995. Significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and trace metals in the Rhone Delta, France. *Marine Chemistry*, 51: 159-175.
- Di Toro Dominic M., John D. Mahony, Paul R. Kirchgraber, Ann L. O'Bryne, Louis R. Pasquale and Dora C. Piccirilli, 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration,, and ionic strength on heavy metal sorption. In *Environ. Sci. Technol.*, 20(1) : 55-61.
- Duinker J.C., 1980. Suspended matter in estuaries : adsorption and desorption processes. In E. Olausson and I. Cato (Editors), *Chemistry and geochemistry of estuaries* : 121-151, John Wiley and Sons.

- Duinker J.C., R. Wollast and G. Billen, 1979. Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. II. Geochemical cycling. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 9 : 727-738.
- Duinker J.C., R.F. Nolting and D. Michel, 1982. Effects of salinity, pH and redox conditions on the behaviour of Cd, Zn, Ni and Mn in the Scheldt estuary. *Thalassia Jugosl.*, 18 : 191-201.
- Förstner U., 1980. Inorganic pollutants, particularly heavy metals in estuaries. In E. Olausson and I. Cato (Editors), *Chemistry and biogeochemistry of estuaries* : 307-348, John Wiley and Sons.
- Fox Lewis E., 1988. The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 : 771-777.
- Fox Lewis E. and Steven C. Wofsy, 1983. Kinetics of removal of iron colloids from estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47 : 211-216.
- Frost Arthur A. and Pearson Ralph G., 1958. Kinetics and mechanism. A study of homogeneous chemical reactions, John Wiley & Sons.
- Gschwend Philip M. and Shian-chee Wu, 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 19(1) : 90-96.
- Gordon R.B., 1980. Estuarine power and trapping efficiency. In proceedings of a review workshop (Rome, Italy) : "River input to ocean systems" Unep and Unesco : 86-91.
- Hoenig M., P. Regnier and R. Wollast, 1989. Automated trace metal analyses of slurried solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with application to sediments and suspended matter collected in natural waters. *J. Anal. Atom. Spect.*, 4: 631-634.
- Holliday L.M. and P.S. Liss, 1976. The behaviour of dissolved iron, manganese and zinc in the Beaulieu estuary, S. England. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 4: 349-353.
- Hoogweg P.H.A. and F. Colijn, 1992. Management of Dutch estuaries in the Ems-Dollard and the Western Scheldt. *Water Science and Technology*, 26: 1887-1896.
- Honeyman, B.D. and P.H. Santschi, 1988. Metals in aquatic systems. *Environmental Science and Technology*, 22: 862-870.
- Hunter K.A., 1983. On the estuarine mixing of dissolved substances in relation to colloid stability and surface properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 467-473.
- Hunter K.A. and M.W. Leonard, 1988. Colloid stability and aggregation in estuaries : 1. Aggregation kinetics of riverine dissolved iron after mixing with seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 : 1123-1130.
- Martin J.M., R. Wollast, M. Loijens, A. Thomas, J.M. Mouchel and J. Nieuwenhuize, 1994. Origin and fate of artificial radionuclides in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry*, 46 : 189-202.
- Mayer L., 1982a. Retention of riverine iron in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 : 1003-1009.
- Mayer L., 1982b. Aggregation of colloidal iron during estuarine mixing: kinetics, mechanism, and seasonality. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 : 2527-2535.
- McKinley James P. and Everett A. Jenne, 1991. Experimental investigation and review of the "Solid concentration" effect in adsorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (12) : 2082-2087.

- Millward G.E., A. Turner, D.R. Glasson and G.A. Glegg, 1990. Intra- et inter-estuarine variability of particle microstructure. *The Science of the Total Environment*, 97-98: 289-300.
- Millward G.E., 1995. Processes affecting trace element speciation in estuaries A review. *Analyst*, 120: 609-614.
- Millward G.E. and A. Turner, 1995. Trace metals in estuaries. In B. Salbu and E. Steinnes (Editors) *Trace elements in natural waters*, CRC Press: 223-245.
- O'Connor Donald J. and John P. Connolly, 1980. The effect of the concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14 : 1517-1523.
- Paucot H. and R. Wollast, 1997. Transformation and transport of trace metals in the Scheldt estuary. *Mar. Chem.* In press.
- Regnier P., M. Hoenig, L. Chou and R. Wollast, 1990. Trace metals in the suspended matter collected in the mixing zone of the Rhone estuary. In *Water Pollution Research Reports, CEC EROS 2000 2nd Workshop (Blanes, Spain, 6-8 February 1990)* : 1-12.
- Regnier P., ... 1993. ??
- Regnier P. and R. Wollast. This issue
- Rosson R.A., B.M. Tebo, K.H. Nealson, 1984. Use of poisons in determination of microbial manganese binding rates in seawater. *Applied and Environmental Microbiology*, 47 n°4: 740-745.
- Somville M. and N. De Pauw, 1982. Influence of temperature and river discharge on water quality of the Western Scheldt estuary. *Water Research*, 16 : 1349-1356.
- Sholkovitz E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40 : 831-845.
- Sholkovitz E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41 : 77-86.
- Sholkovitz E.R. and D. Copland, 1981. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 : 181-189.
- Stumm W. and B. Sulzberger, 1992. The cycling of iron in natural environments : considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 : 3233-3257.
- Tessier A., P.G.C. Campbell and M. Bisson, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7) : 844-851.
- Van Cappellen P., 1981. Contribution à l'étude géochimique du fer dans l'estuaire de l'Escaut (in French). Thesis presented at the Université Libre de Bruxelles, Belgium.
- Voice Thomas C., Clifford P. Rice and Walter J. Weber Jr., 1983. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 17 : 513-518.
- Westbroek P. and E.W. De Jong (Editors), 1983. *Biomining and biological metal accumulation*. D. Reidel Publishing company.
- Williams P.J. le B., 1980. Primary productivity and heterotrophic activity in estuaries. In *Proceedings of a review workshop (Rome, Italy) : "River input to ocean systems"* Unep and Unesco : 243-258.
- Wollast R., 1980. Redox processes in estuaries. In *Proceedings of a review workshop (Rome, Italy) : "River input to ocean systems"* Unep and Unesco : 211-222.

- Wollast R., 1988. The Scheldt estuary. In W. Salomons, B.L. Bayne, E.K. Duursma and U. Förstner (Editors), Pollution of the North Sea. An assessment : 183-193, Springer-Verlag.
- Wollast R. and J.C. Duinker, 1982. General methodology and sampling strategy for studies on the behaviour of chemicals in estuaries. *Thalassia Jugoslavica*, 18 : 471-491.
- Wollast R. and J.J. Peters, 1978. Biogeochemical properties of an estuarine system : the River Scheldt. In Proceeding of a Unesco/SCOR workshop (Melreux, Belgium), Biogeochemical of estuarine sediments : 279-293..
- Yeats P.A., 1993. Input of metals to the North Atlantic from two large Canadian estuaries. *Marine Chemistry*, 43 : 201-209.
- Zwolsman J.J.G. and G.T.M. Van Eck, 1993. Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands (water column and sediments). *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, 27 : 287-300.

Table 1. Scheme of the sequential selective extraction procedure

Extractant	Procedure	Phases expected to be mobilised
Ammonium acetate 1 M	100 ml for 2 hours at room temperature	Surface "exchangeable" metals
Acetic acid 1 M	100 ml for 2 hours at room temperature	Carbonates
Hydroxylamine hydrochloride 0.04 M in 24% (v/v) acetic acid	100 ml for 2 hours at room temperature	Amorphous and poorly crystallised oxyhydroxides of Fe and Mn
H ₂ O ₂ 30% and ammonium acetate 1M at pH 3.5	16 ml of H ₂ O ₂ for 5 hours at 70°C, followed by the addition of 84 ml of ammonium acetate at room temperature.	Metals associated with the organic matter and sulphides

Table 2. Salinity, suspended matter concentrations, kinetic constants, K_{fdc} and concentrations in exchangeable particulate iron found for three samples collected during the November 1994 cruise.

Salinity (psu)	0.66		15.7		30.1	
S.M. (mg l ⁻¹)	86.4		42.0		10.2	
	Seq.	Para.	Seq.	Para.	Seq.	Para.
k_1 (h ⁻¹)	11	14	31	43	155	212
k_{-1} (h ⁻¹)	3.3	4.1	6.7	9.3	60	78
k_2 (h ⁻¹)	0.042	0.12	0.064	0.21	0.37	0.65
k_{-2} (h ⁻¹)	0.011	0.0090	0.053	0.036	0.22	0.15
Equilibrium $K_{fdc}^{exch.}$ (10 ³ l kg ⁻¹)	37.9	38.5	109	111	254	265
^{60 h} K_{fdc} (10 ³ l kg ⁻¹)	146	147	240	246	675	673
^{exch.} [Fe] _{particulate} (% w/w)	0.13	0.13	0.032	0.033	0.0039	0.0041

FIGURE CAPTIONS

- Figure 1. Profiles of the total dissolved ($< 0.45 \mu\text{m}$) iron concentrations (units in μM) along the salinity gradient (units in psu) for the cruises of 1991, 1992, 1993 and 1994.
- Figure 2. Profiles of the colloidal and truly dissolved iron concentrations (units in μM) along the salinity gradient for the three cruises of 1994: March, August and November.
- Figure 3. Profiles of the particulate ($> 0.45 \mu\text{m}$) iron concentrations (percent of w/w) along the salinity gradient for the cruises of 1991, 1992 and 1993.
- Figure 4. Variation of the K_{fdc} (units in l kg^{-1}) with the time of incubation (units in hours) for three samples collected during the November 1994 cruise. The points are the experimental results, and the lines are the result of the curve fitting of the K_{fdc} with time when using equations (3) and (5).
a) Lower estuary with a salinity of 30.1 and suspended matter concentration of 10.2 mg l^{-1} .
b) Intermediate estuary with a salinity of 15.7 and suspended matter concentration of 42.0 mg l^{-1} .
c) Upper estuary with a salinity of 0.66 and suspended matter concentration of 86.4 mg l^{-1} .
- Figure 5. Variation of the K_{fdc} (units in l kg^{-1}) of iron during the August 1994 cruise along:
a) the salinity gradient (units in psu)
b) the suspended matter concentrations (units in mg/l).
- Figure 6. Variation of the K_{fdc} (units in l kg^{-1}) with the time of incubation (units in hours) for a sample collected at Hemiksem (upper estuary) December 7, 1994, for two types of filters used: $0.45 \mu\text{m}$ and $0.05 \mu\text{m}$ porosity.
- Figure 7. Linear relationship between the K_{fdc} (units in l kg^{-1}) found after 24 hours of incubation and the inverse of the suspended matter concentrations (units in l kg^{-1}) for two samples from the upper estuary collected during the March 1994 and the November 1994 cruises. The sample collected during March was diluted several times with the water of the point previously filtrated on $0.45 \mu\text{m}$ porosity. The sample collected during November was diluted several times with the water of the point previously filtrated on $0.20 \mu\text{m}$ porosity.
- Figure 8. Variation of the K_{fdc} (units in l kg^{-1}) with the time of incubation (units in hours) for two types of incubation: under a saturating light and under dark conditions for two samples collected at
a) the upstream zone (salinity : 3) in April 1993, and
b) the downstream zone (salinity : 21) in December 1993.
The points are the experimental results, and the lines are the result of the curve fitting of the K_{fdc} with time when using equations (3) and (5).

- Figure 9. Variation of the K_{fdc} (units in l kg^{-1}) with the time of incubation (units in hours) for a sample collected at Linkeroever (salinity : 1.3) during spring 1994, for two types of incubation:
under a saturating light
with the presence of antibiotics added 1.5 hours prior the ^{59}Fe spiking.
The points are the experimental results, and the lines are the result of the curve fitting of the K_{fdc} with time when using equations (3) and (5).
- Figure 10. Variation of the percentage of transfer of iron to the particulate phase, along the salinity gradient (units in psu), due to bacterially-mediated processes for different cruises and discrete sampling.

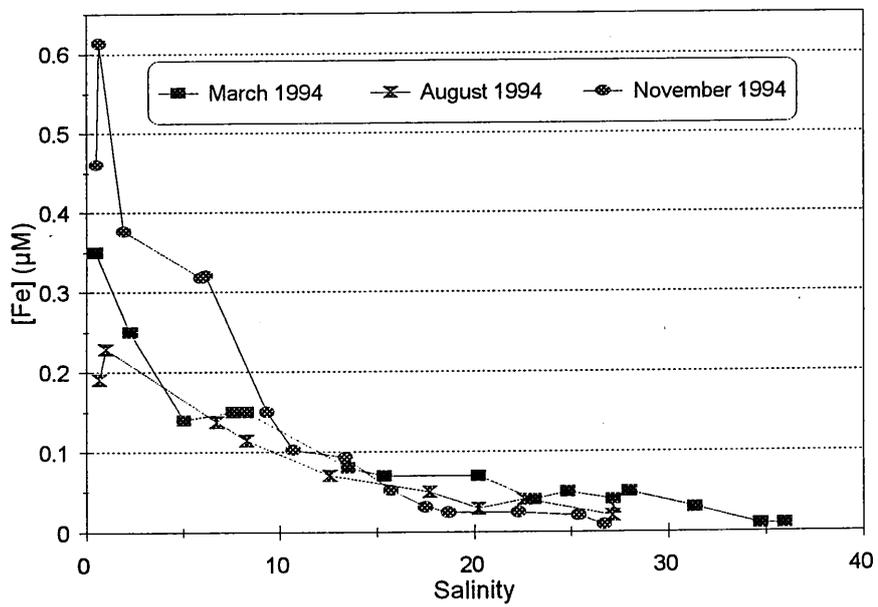
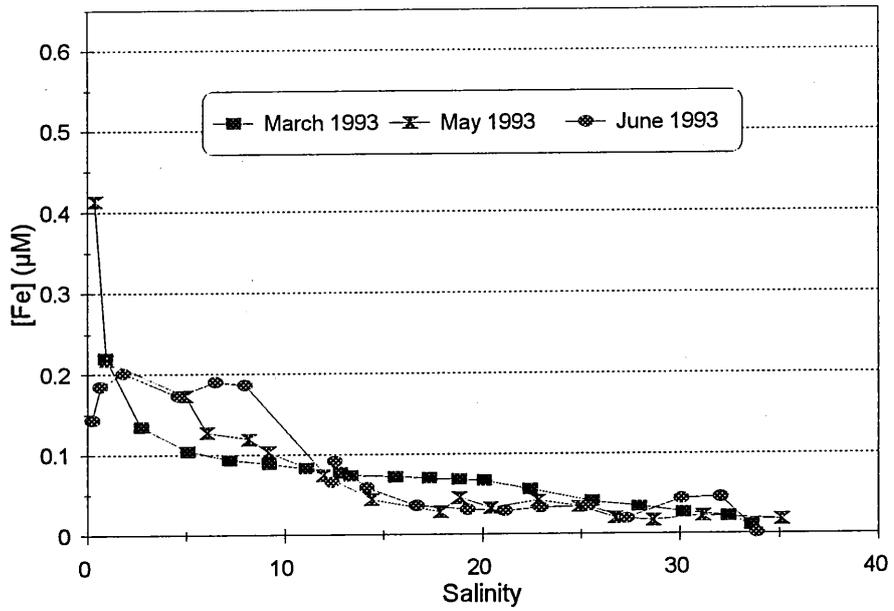
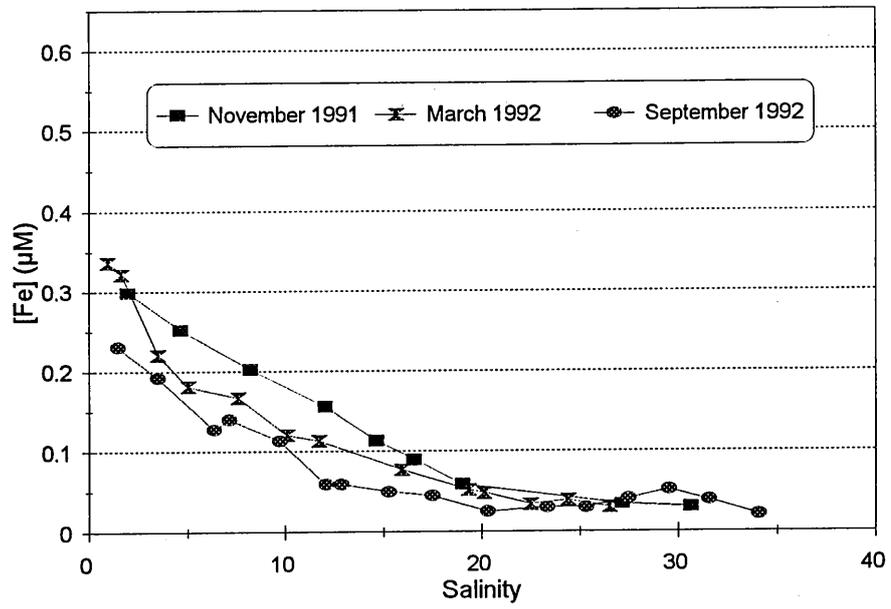


Figure 1

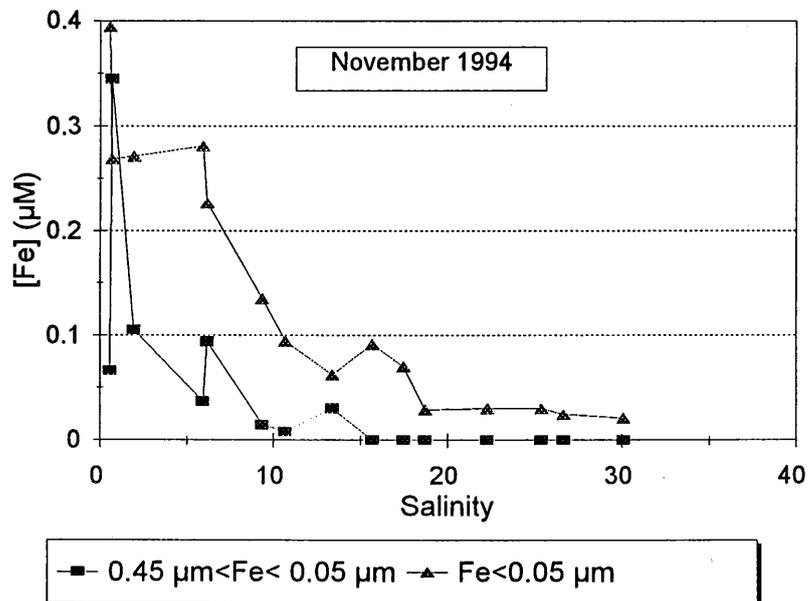
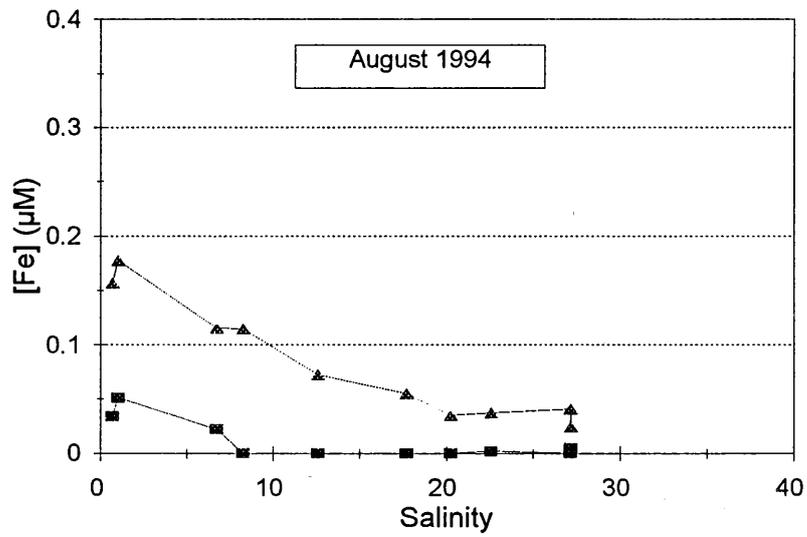
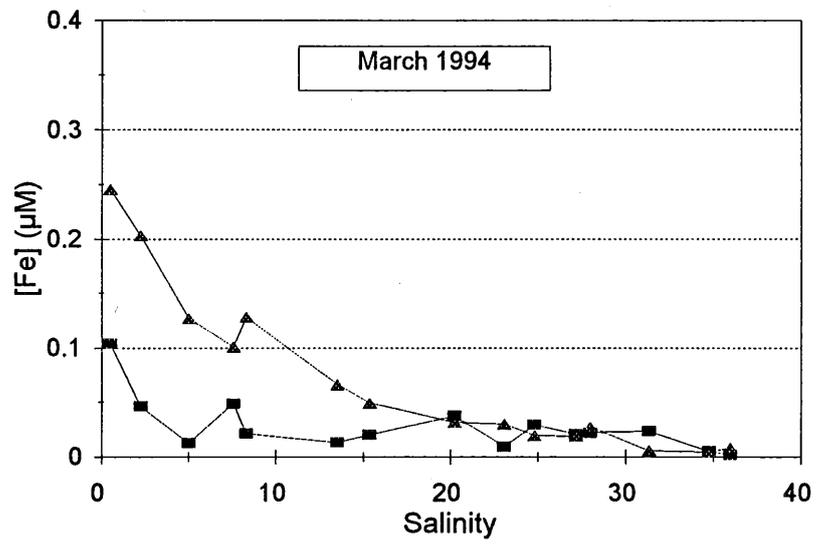


Figure 2

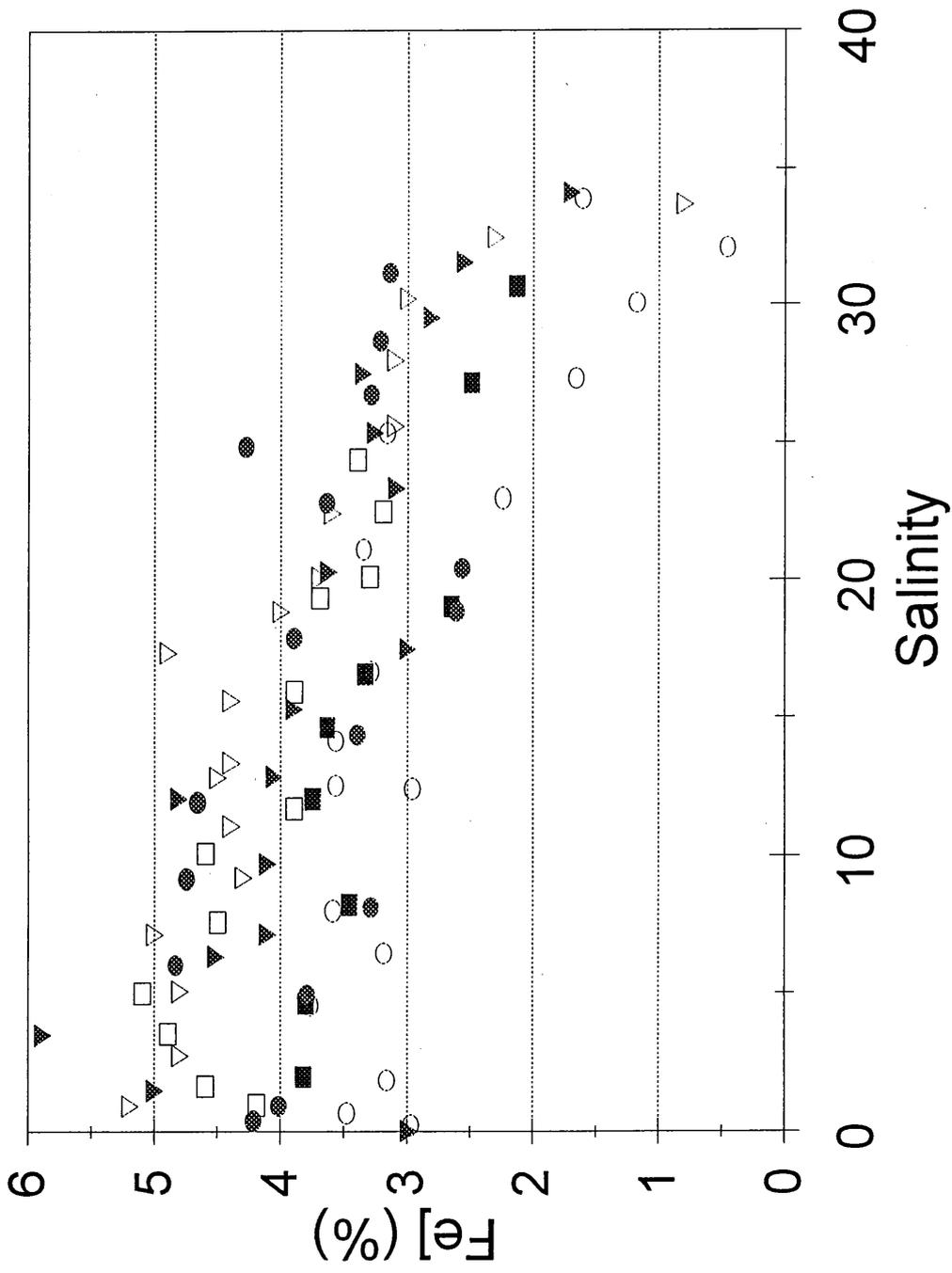
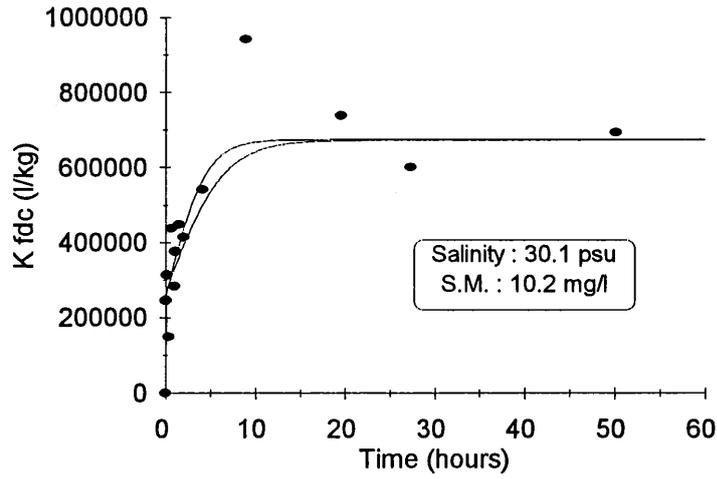
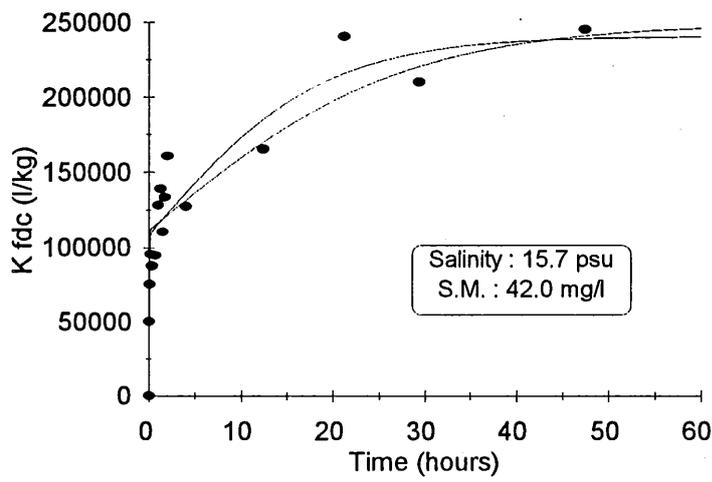


Figure 3

a. Lower Estuary



b. Middle Estuary



c. Upper Estuary

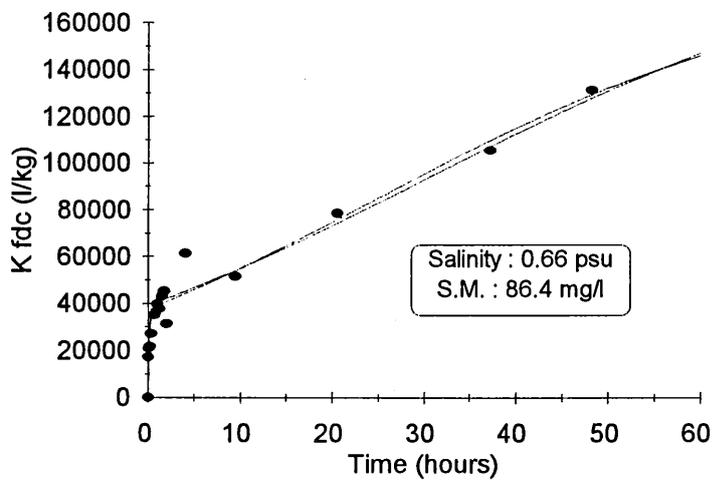


Figure 4

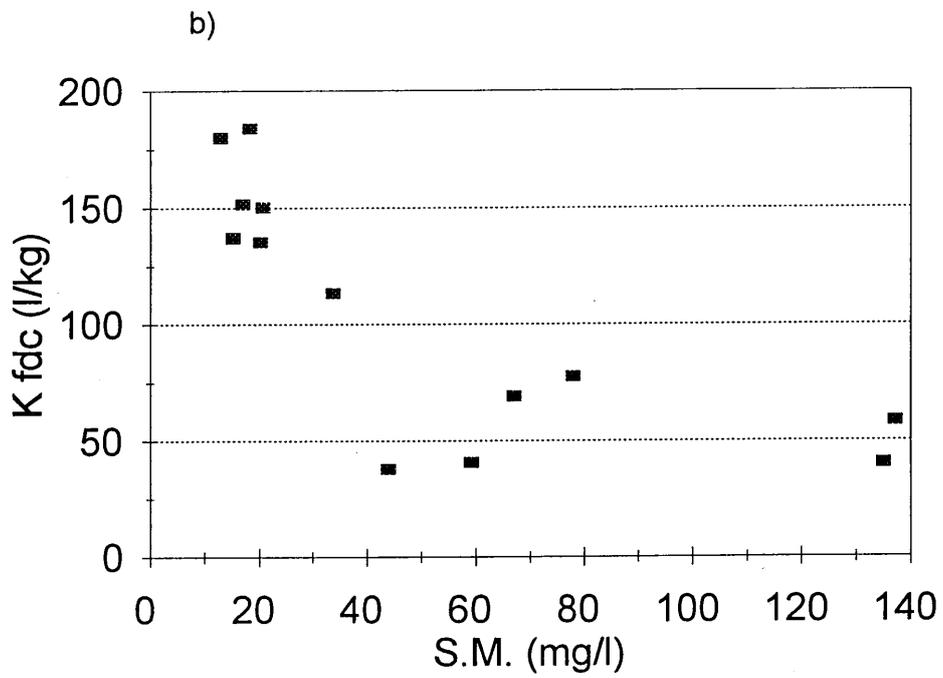
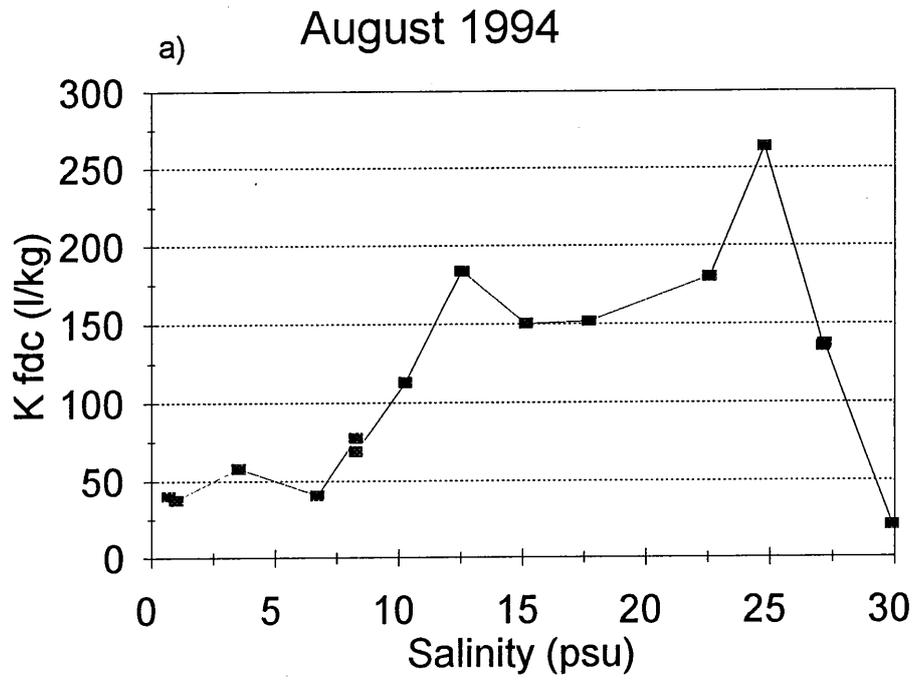
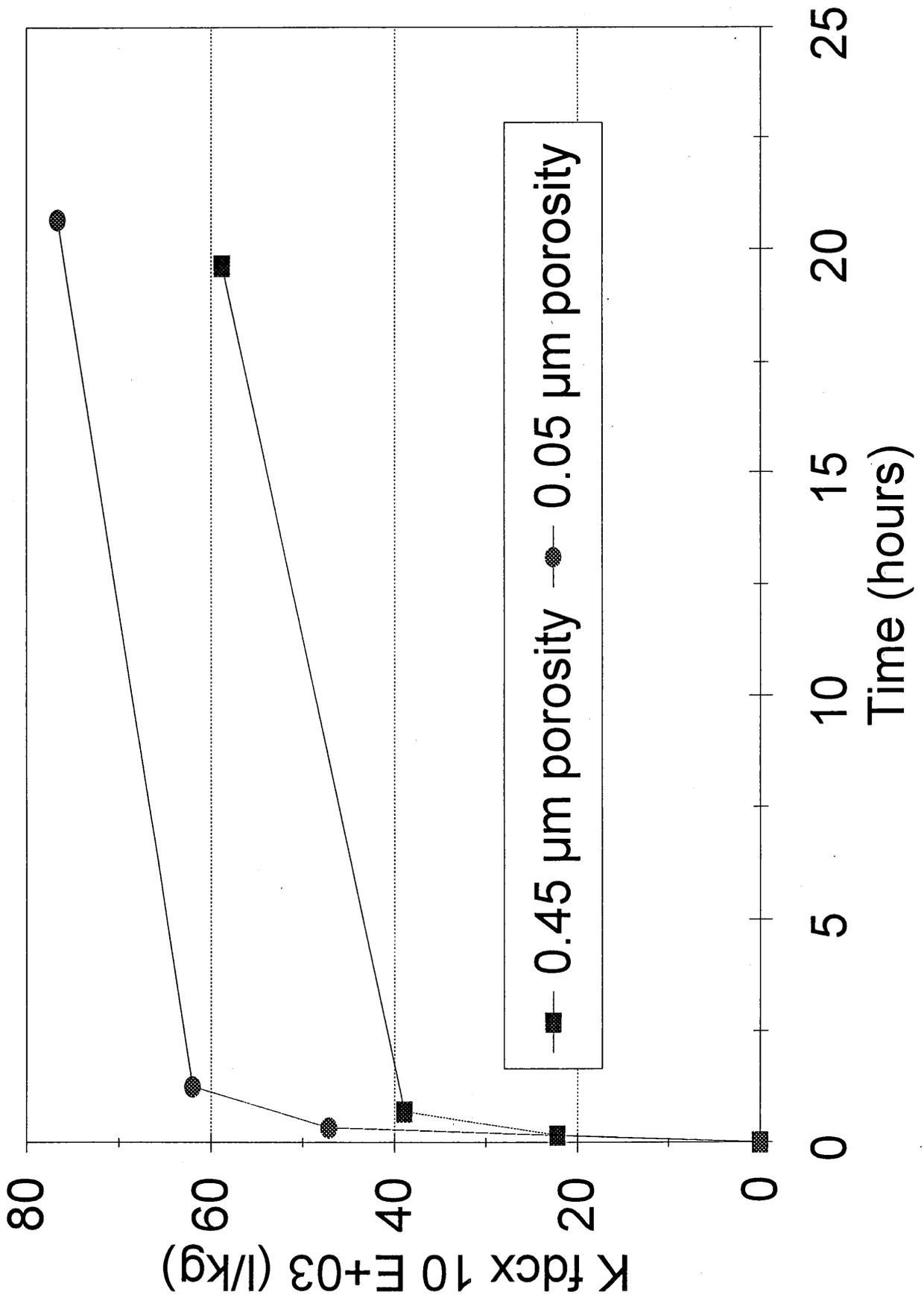
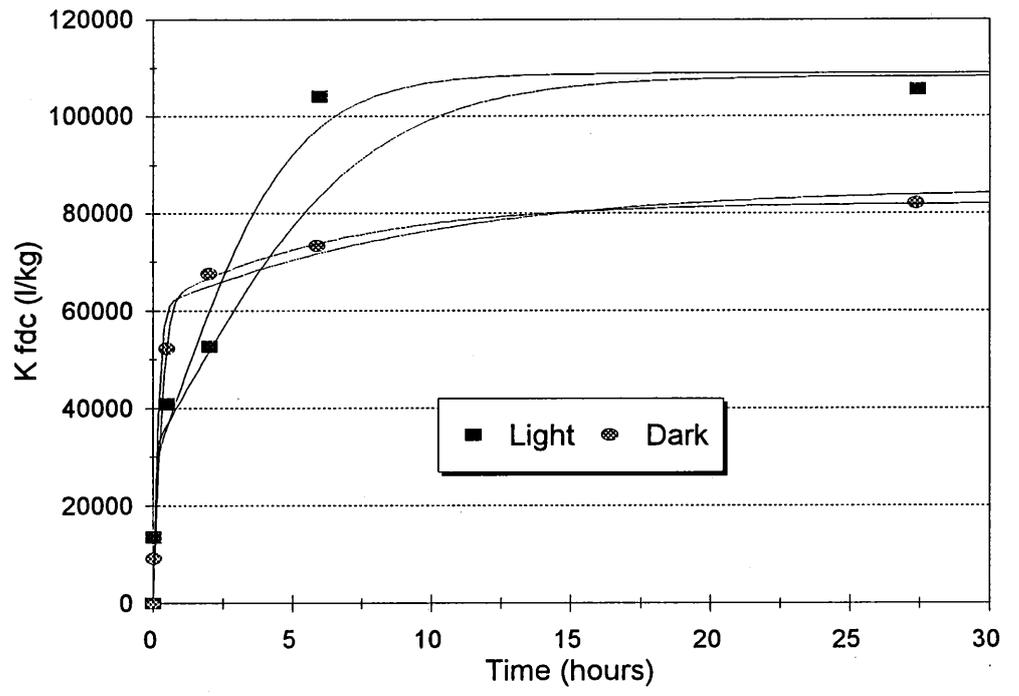


Figure 5



a)



b)

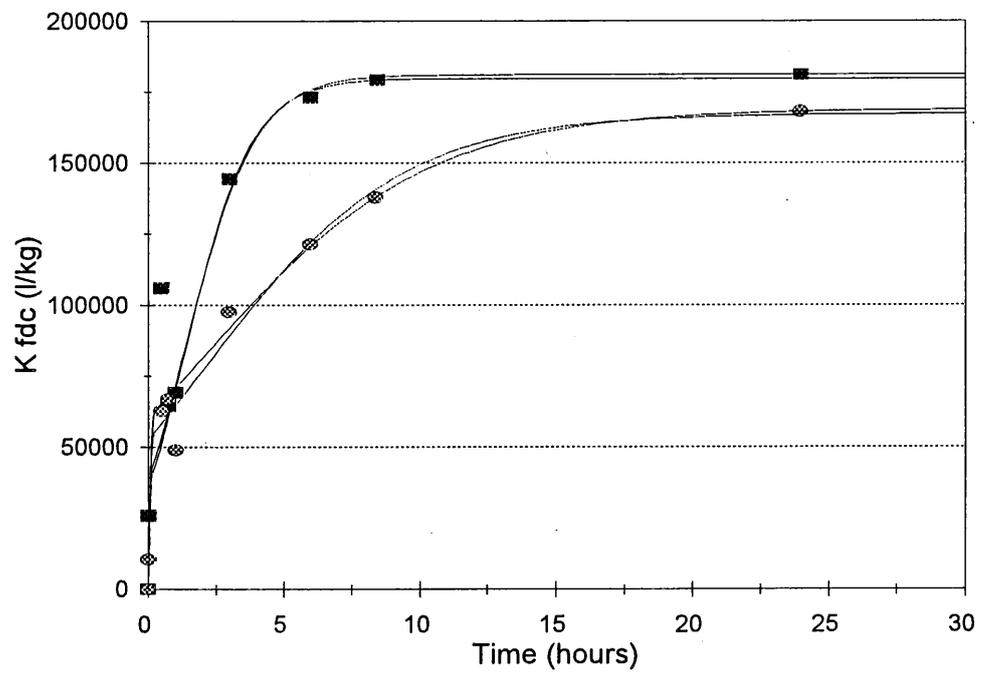
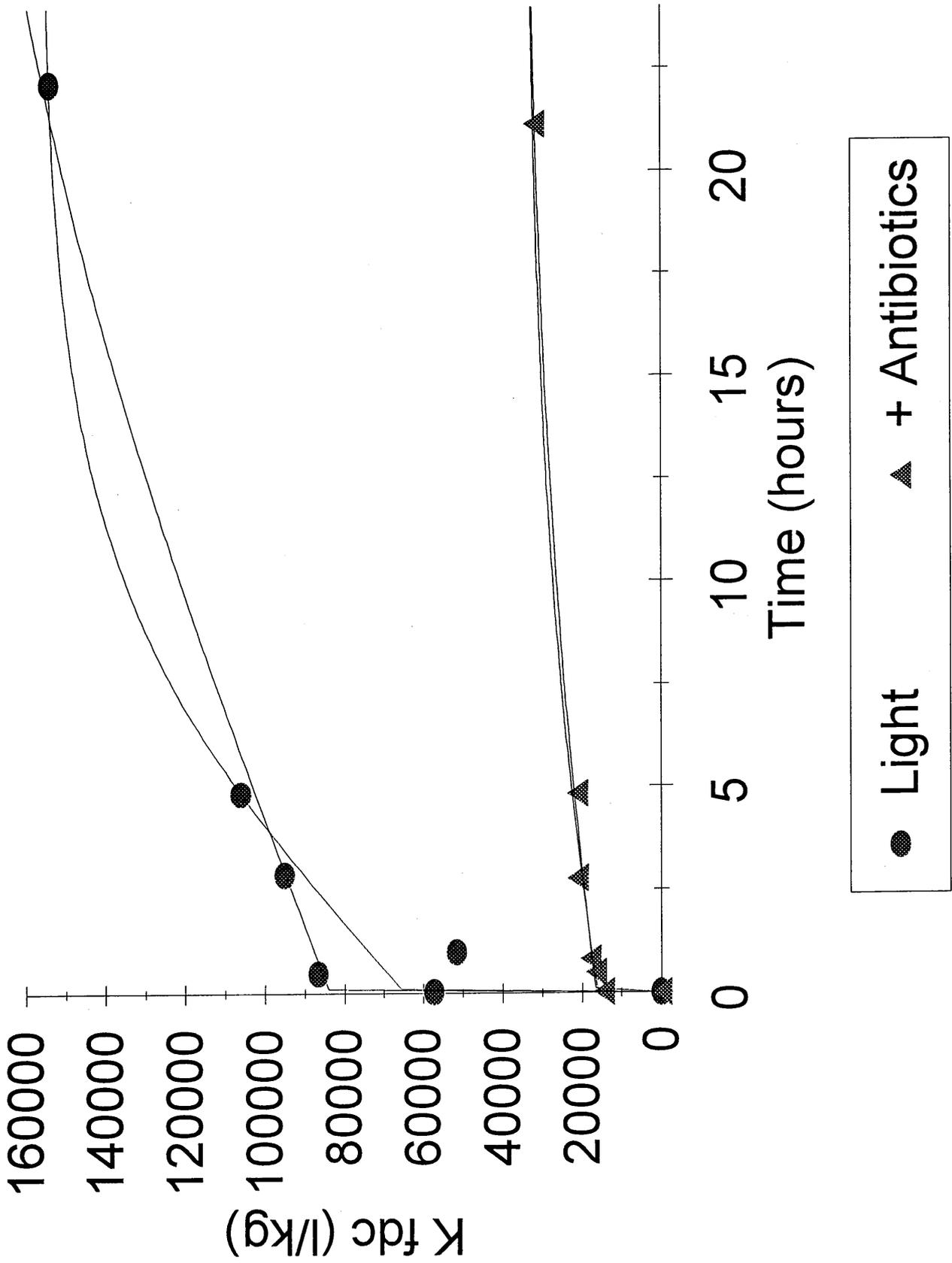
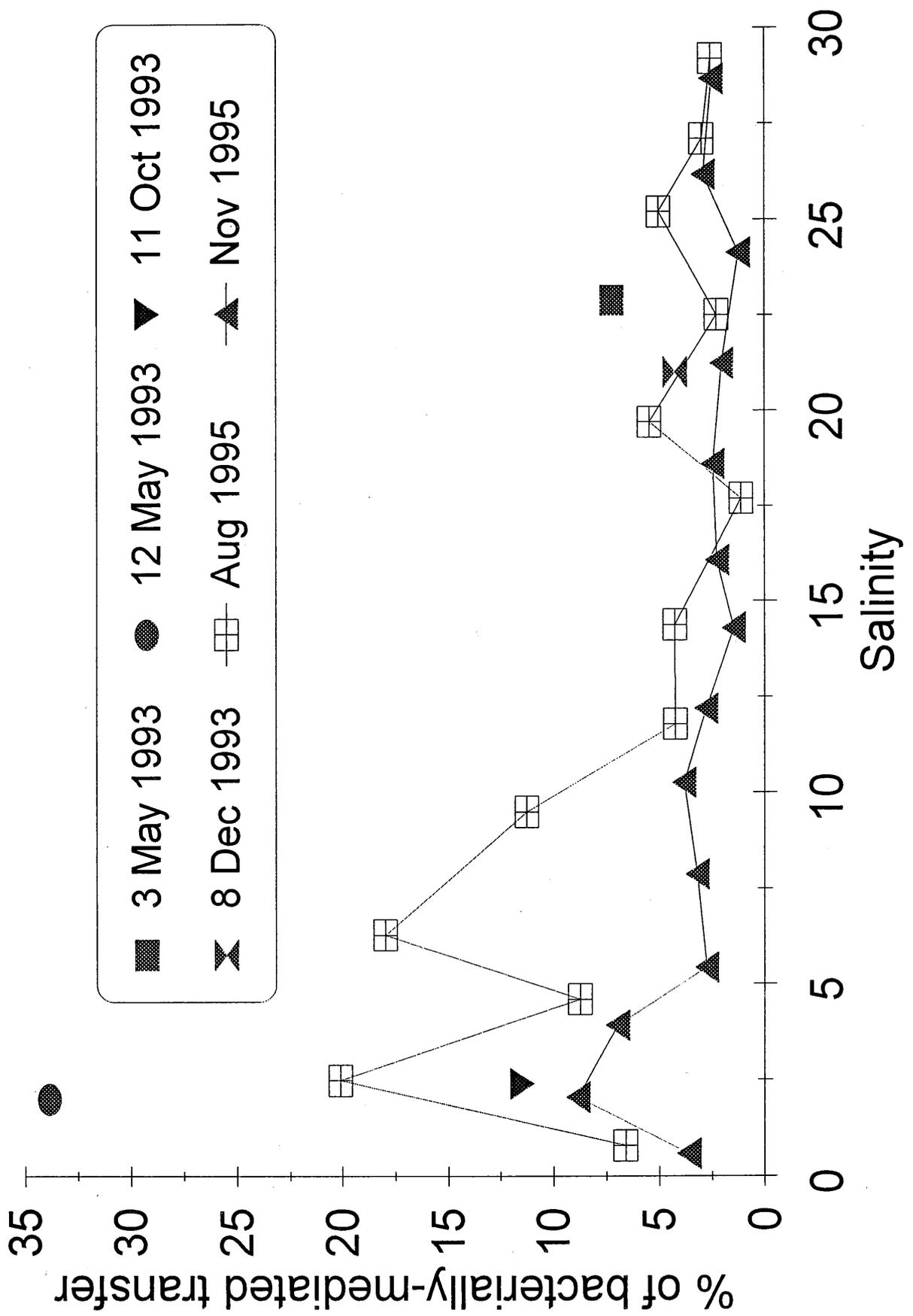


Figure 8





VI. MODÉLISATION

VI.1. INTRODUCTION

Dans le cadre des conventions Oslo-Paris (OSPARCOM) auxquelles la Belgique adhère, il est prévu d'évaluer les flux de divers contaminants, dont les métaux lourds apportés par les rivières à la Mer du Nord. Un effort particulier a été demandé aux participants en vue de résoudre le délicat problème de l'évaluation des flux dans les estuaires fortement influencés par la marée, dont l'Escaut est un exemple particulièrement remarquable.

Le modèle mathématique a été spécialement développé pour répondre à cette demande. Notons qu'il peut être adapté aisément à d'autres estuaires macro-tidaux.

Le modèle peut aussi simuler les modifications des concentrations et des flux de contaminants dans l'estuaire en fonction de différents scénarios de gestion.

La combinaison du modèle et de la base de données que nous avons élaborée permettra d'évaluer avec beaucoup plus de certitudes la contribution de l'Escaut aux flux de métaux mais aussi de substances nutritives et de matière organique d'origine continentale.

Ces travaux font l'objet de 3 articles repris dans les chapitres suivants. Ils constituent aussi la base de la thèse de doctorat de Mr. Pierre Regnier qui sera défendue dans le courant de cette année.

VI.2 TRANSIENT DYNAMICS OF REACTIVE SPECIES IN STRONG TIDAL ESTUARIES

Article publié dans les "Proceedings of the fourth international Symposium on the geochemistry of the earth surface". 1996. S. Bottrell, ed. Leeds University Press, Leeds. pp.147-150.

TRANSIENT DYNAMICS OF REACTIVE SPECIES IN STRONG TIDAL ESTUARIES

P. Regnier, Department of Oceanography, University of Brussels, Brussels, Belgium
C.I. Steefel, Department of Geology, University of South Florida, Tampa, Florida, USA

Introduction

Much of the nutrients which find their way into marine ecosystems are derived from rivers and terrestrial runoff. Large fluxes of nutrients into the sea may result in local eutrophication of the marine water mass, especially due to enhanced production of phytoplanktonic species. For example, large seasonal algal blooms have been noted in the Southern Bight of the North Sea close to the outlets of the Rhine, Meuse, and Scheldt rivers (Van Bennekom et al., 1975, Billen et al. 1991). In settings of this kind, the quantitative evaluation of nutrient influx into the sea is therefore an issue of major concern in coastal and estuarine studies. A number of models have been developed to predict chemical fluxes from estuaries into the sea. A common feature of these models, however, is their assumption of a steady-state estuarine system. A critical question is whether these steady-state models provide an accurate description of the nutrient fluxes in particular over the relatively short periods of time when enhanced productivity occurs.

In this paper, we describe a coupled, fully transient, multicomponent reaction-transport model which has been developed to estimate the fluxes of reactive compounds in strong tidal estuaries. The model is applied to the nutrient cycling in the Scheldt estuary in Belgium and the Netherlands over a period of 180 days between December 1, 1994 and June 30, 1995. The model uses a detailed dataset of concentrations at the upstream end of the Scheldt estuary as a time-varying boundary condition. In addition, daily runoff values and variations in the tidal amplitude are included in the model over the same period.

Transient Processes in Tidal Estuaries

In order to investigate the importance of transient phenomena, a comparison between the characteristic dimensions of transport and chemical reactions with those defining the system boundary conditions needs to be carried out. In general, steady-state will be approached over most of the spatial domain if the time needed to balance the input and output fluxes from advection, dispersion, and reaction is much less than the time variation of the external forcing (Lasaga and Rye, 1993). In estuarine systems, characterized by unsteady current fields and non-constant geometries, a careful description of the time evolution of the water flow is therefore of primary importance. Once performed, additional transient effects specifically related to the advective and dispersive transport of passive and reactive compounds may be considered.

In macrotidal estuaries, the strong mesoscale currents produced by tides and storm surges ($\sim 1 \text{ m.s}^{-1}$) are superimposed on small (one to two orders of magnitude lower), slowly varying macroscale or "residual" currents created by river inflow, atmospheric forcing, and nonlinear "long-wave" interactions. If one considers the characteristics of the forcing functions, it is obvious that the short-term stochastic and seasonal fluctuations of the freshwater discharge superimposed on the nonlinear interactions will generate a permanent unsteady residual circulation (Figure 1).

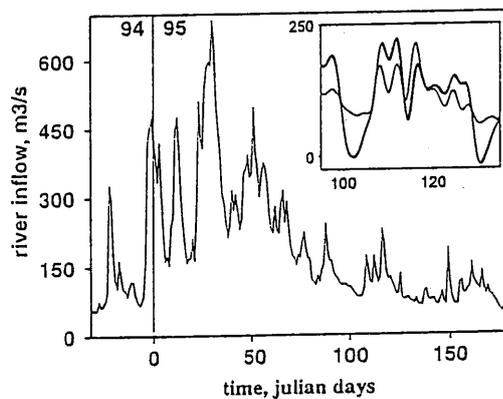


Figure 1: Daily runoff values for the Scheldt basin. In the sub-window, the early spring river inflows (thin line) are compared to the residual water flux at the estuarine mouth (thick line).

The residual circulation is also of fundamental importance from the biogeochemical point of view since it determines the residence time within the estuary. Due to the strong tidal influence, the transit time of solutes within the estuary may reach values as high as several months. This value should be compared with the amplitude and frequencies of the boundary fluctuations. At the inland limit of the estuary where the fluctuations are the most important, the variations in fluxes is not only due to the change in river inflow but also to the change in solute concentration (Figure 2). Obviously, rapid and intense transient events affect the external forcing, and one may expect that the advective and dispersive distances associated with the characteristic time scales of the boundary fluctuations will be small compared to the characteristic length scale of estuarine systems. This feature should result in the development of important transient phenomena which could last for rather long periods of time within the estuarine domain.

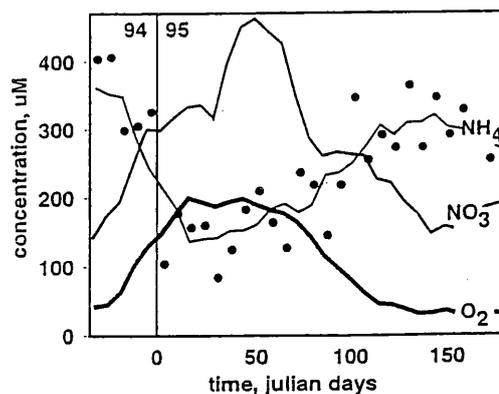


Figure 2: Boundary NH_4 concentrations observed at the inland limit of the Scheldt estuary (points). A moving average is also drawn for nitrogen and oxygen species (lines).

It is important to stress that for reactive species, the relaxation time necessary to remove transient fluctuations will also be controlled by the interaction process intensities. Any quantitative evaluation of fluxes in an estuarine system, therefore, requires that the various feedbacks between the reacting species be taken into account along with the forcing from the external boundary conditions.

Modeling of Chemical Fluxes in the Scheldt Estuary

In estuaries, the behaviors of the various nitrogen species are controlled simultaneously by the various heterotrophic organic matter mineralization pathways, by in-situ primary production, and by autotrophic oxidation of reduced compounds, especially ammonia (nitrification). The relative rates of these processes as well as the fluctuations at the boundaries and the transport processes determine the longitudinal profiles of NO_3 and NH_4 in the estuary. O_2 concentrations will be controlled both by these processes and by gas exchange with the atmosphere. Figure 3 compares the concentrations of these three species with the results from the fully transient model. These model fits of the data may be taken as a partial validation of the model, although the full validation of the transient model makes use of a far larger data set including both reactive and non-reactive species (Regnier et al., 1996). Due to the high oxygen levels observed during most of the simulation, nitrification is by far the most dominant process affecting the nitrogen speciation. Therefore, except for the very last part of the simulation where small amounts of nitrogen are lost to the atmosphere through denitrification, total dissolved nitrogen is a largely conserved quantity.

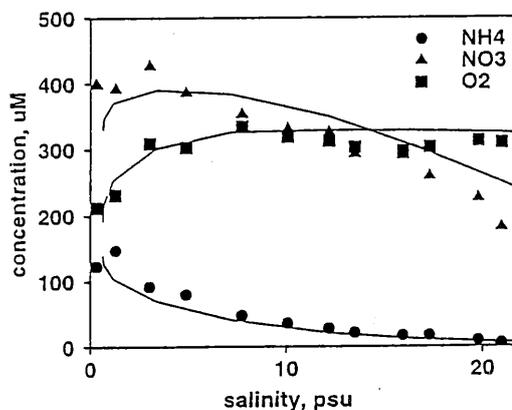


Figure 3: Concentrations of NH_4 , NO_3 and O_2 in water samples collected from the Scheldt in February 1995. Model results are shown as lines.

Figure 4 compares the input and output fluxes of total dissolved nitrogen in the Scheldt estuary for the 180 day period. The solid line represents the (largely advective) input flux from the drainage basin at the upstream end of the estuary. The dashed line represents the sum of the advective and dispersive fluxes passing through the estuarine mouth which are computed by the model. Figure 4 shows that the fairly slow response of the concentration field to the external hydrodynamic forcing generates significant imbalance between the input and output fluxes of total nitrogen. Since, as we have argued above, nitrogen is largely conserved in the estuary, the imbalance between the input and output total nitrogen fluxes must reflect non-steady-state behavior for this period of time. The discrepancy between the input and the output fluxes can in fact be viewed as the error involved in assuming steady-state.

One might argue, however, that if the input and output fluxes were averaged over sufficiently long periods of time, they should be approximately equal. While this will be true for passive tracers, it is meaningless to average over long periods of time (such as one year) for reactive species since the interaction processes intensities within the estuary may exhibit strong variations over much shorter time scales. This is typically the case for denitrification which has almost no effect during the winter time, but which contributes significantly to the nitrogen budget during the summer period. In addition, shorter term fluxes of reactive species may be extremely important. For example, the phytoplankton blooms which occur in the North Sea and which appear to depend on the nutrient fluxes from the major estuaries in the area are short-lived, explosive events lasting about one month (van Bennekom et al., 1975). When viewed in this context, it is clear that it is necessary to resolve the influence of estuarine nutrient influx into the sea over time scales less than those defining the phytoplankton blooms.

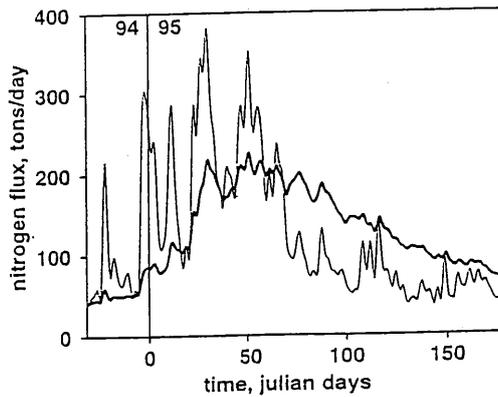


Figure 4: Residual input (thin line) and output (thick line) fluxes of total dissolved nitrogen.

References

- Billen, G, Lancelot, C, and Meybeck, M, 1991. N,P, and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. In *Ocean margin processes in global change*. Ed. by RFC Mantoura, JM Martin and R Wollast, Wiley, London, p19-44
- Lasaga, A C, and Rye, D, 1993. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems, *Am. J. Sci.*, Vol293, p361-404.
- Regnier, P, Wollast, R, and Steefel, C I, 1996. Long-term fluxes of reactive species in macrotidal estuaries: estimates from a fully-transient, multi-component reaction transport model *Mar. Chem.*, submitted.
- Van Bennekom, A J, W C Gieskes, and S B Tijesen, 1975. Eutrophication of Dutch coastal waters, *Proc. R. Soc. London*, VolB 189, p359-374.

Acknowledgments

PR is supported by the Impulse Program in Marine Sciences of the Belgian state (N°MS/II/060).

VI.3 LONG-TERM FLUXES OF REACTIVE SPECIES IN MACROTIDAL ESTUARIES : ESTIMATES FROM A FULLY TRANSIENT MULTICOMPONENT REACTION-TRANSPORT MODEL

Article soumis et accepté pour publication dans "Marine Chemistry". 1997

Abstract

A coupled, fully transient, multicomponent reaction-transport model has been developed to estimate long-term fluxes of reactive compounds in strong tidal estuaries. The model is applied to a preliminary analysis of the carbon cycle in the Scheldt estuary in Belgium and The Netherlands.

The model provides a realistic description of the residual circulation in a strong tidal estuary and includes the essential feedback mechanisms between interdependent chemical species. The model has been used to analyze the fundamentally transient nature of strong tidal estuaries and, in particular, the effect of these non-steady state conditions on the long-term fluxes of chemical species out of the estuary. The results indicate that flux estimation techniques based upon steady-state assumptions may result in significant errors. The model has also been used to investigate biogeochemical interactions characterized by a large spectrum of time scales, which it does by including simultaneous equilibrium reactions and kinetically-mediated processes. Simulations carried out with the model suggest that a formulation based upon microbially-mediated, kinetically-controlled reactions provides a superior description of solute profiles in the Scheldt estuary than does a global equilibrium redox formulation. The mixed equilibrium-kinetic formulation also makes it possible to track simultaneously two master variables: the redox state of the system and the pH. By providing strong constraints on the system, these two master variables can be used to test the model's self-consistency. The simulations carried out with the model suggest the pH profile in the Scheldt estuary is the result of a balance of biogeochemical reactions which produce H^+ and degassing which consumes H^+ , and not the result of simple mixing between seawater and freshwater.

INTRODUCTION

The evaluation of riverine fluxes to the oceans and the fate of chemical compounds in estuarine environments are both major issues in coastal and estuarine studies. Estuaries are open systems characterized by non-equilibrium conditions. Their dynamics are driven by such external forces as river inflow and sea-level changes which are responsible for the long residence time of the freshwater masses in strong tidal estuaries [Regnier *et al.*, 1996]. Biogeochemical transformations and transport processes are thus strongly coupled phenomena. During the mixing of freshwater with seawater, the speciation of most elements is strongly affected by sharp physico-chemical gradients, intense biological activity, and complex sediment dynamics. Furthermore, many estuaries support an unusually high organic and nutrient load as a result of the large number of inhabitants in the drainage basin and of the development of agricultural, industrial and shipping activities [Wollast, 1988]. An oxygen depleted zone is therefore typically observed in estuaries located in developed countries.

Two important difficulties arise when addressing the important issue of estimating fluxes of reactive compounds in strong tidal estuaries. First, the multiple effects of time varying hydrodynamic conditions create a complex (long-term) residual circulation which needs to be resolved [Regnier *et al.*, 1996]. Ideally, the water flow evolution should be included as an essential component of the entire set of processes driving the biogeochemical transformations. The current field and transport processes occurring within the estuary, however, are not considered quantitatively in most biogeochemical models and fluxes estimations. A steady-state with respect to the hydrodynamics is usually assumed and the dynamic evolution of the estuarine environment is assumed to be controlled solely by biological or chemical transformations, e.g. [Boyle *et al.*, 1974; Liss, 1976; Bowers and Yeats, 1978; Knox *et al.*, 1981; Kaul and Froelich, 1984; Mills and Quinn, 1984; Billen *et al.*, 1985;

Keeney-Kennicutt and Presley, 1986; GESAMP, 1987; Yeats, 1993; Chiffoleau et al., 1994. These models neglect the important effect of time varying boundary conditions (in water flow) on the state of the system.

The second difficulty arises from the large number of related processes occurring in the estuarine zone. A significant number of formal relationships links the various chemical species, ranging from fast reactions where the local equilibrium approximation is justified to slower processes like enzymatic reactions or mineral dissolution and precipitation. The nonlinearity of the system, particularly that which is associated with the multicomponent chemical reactions between the various chemical species, generates complex feedback mechanisms that control the dynamic behavior of the system. Furthermore, because transport and reaction are coupled, mass transfer at any point in a reaction-flow system is influenced by reactions taking place elsewhere in the flowfield. Any quantitative model for estuarine environments (or any other open system), therefore, needs to account in some way for this coupling [*Steeffel and Lasaga, 1994*].

The one-dimensional model developed in this work is based on a continuum representation of transport and reaction in estuaries and could easily be adapted to any tidal system. The code solves the nonlinear set of partial differential equations describing coupled reaction and transport in a multicomponent system by using finite difference techniques. It is applied to a preliminary analysis of the carbon cycle in the Scheldt estuary in Belgium and The Netherlands.

COUPLING: CONCEPTUAL ASPECTS

Before proceeding with the mathematical and numerical formulation of the coupled reaction-transport equations, it is appropriate to consider some of the basic features of open systems and how they can be described quantitatively. An important consideration in constructing a model for coupled reaction and transport is whether to assume that the species are in local equilibrium with each other or whether to use a kinetic formulation [*Steeffel and Lasaga, 1994*]. In the latter case, the steady-state approximation is often used. However, this may result in a poor description of the system dynamics if important transient phenomena arise from changes in process intensities within the estuary or from time dependencies in the forcing functions. The concepts of local equilibrium, steady-state and transient behavior are now discussed in the framework of the characteristic time and space scales associated with transport and biogeochemical reactions.

Interaction processes are characterized by specific time scales [*Morgan and Stone, 1985*] and the comparison between these time scales and those of the hydrodynamic phenomena indicates which processes are actually in competition in the system [*Nihoul, 1993*]. In macrotidal estuaries, strong mesoscale currents produced by tides and storm surges ($\sim 1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) are superimposed on small, (\sim one to two orders of magnitude lower) slowly varying macroscale or "residual" currents created by river inflow, atmospheric forcing and non-linear "long-wave" interactions. The "residual" circulation is of fundamental importance from the biogeochemical point of view. This small net contribution to the water circulation determines the residence time within the estuary and therefore defines the nature and extent of the chemical transformations which occur during transport from land to sea. A knowledge of the residence time allows one to identify which chemical and biological processes interact strongly with hydrodynamic phenomena.

The residence time, τ , is defined as the average lifetime of a particle in a given volume of

the estuary [Officer, 1976]. Assuming steady-state conditions, it can readily be calculated from the freshwater discharge Q_f and the volume of the estuary V_f according to

$$\tau = \frac{V_f}{Q_f} = \frac{\bar{V}}{Q_f} \frac{s_0 - \bar{s}}{s_0} \quad (1)$$

where s_0 is the sea-water salinity at the mouth, \bar{V} the tidally averaged basin volume, and \bar{s} the tidally and basin volume averaged salinity.

In macrotidal estuaries, strong kinetic effects are expected for transformations characterized by effective rates on the order of $1/\tau$. This can be clearly shown using the typical range of transport and interaction scales that can be encountered in strong tidal estuaries.

In the simple simulation shown in Figure 1, the transformation process R is assumed to follow a classical reversible linear rate law. If k denotes the rate constant (time^{-1}) and C_{eq} the equilibrium concentration of the chemical species C , we may write

$$R = k(C - C_{eq}); \quad (2)$$

the transport-reaction equation being constrained by the following boundary conditions:

$$C = C_{eq} \quad \text{at } x = 0; \quad (3)$$

$$C = 0 \quad \text{at } x = L \quad (4)$$

where x is the distance along the estuarine axis and L is the inland limit of the dispersion model (see below).

The range of values selected for the rate constant k may be compared to the water residence times resulting from the river discharges used in the simulation. The residence times can be readily calculated from the estuarine geometry and known steady-state salinity profiles [Regnier *et al.*, 1996] using equation 1. For the narrow range of freshwater discharges considered ($40\text{-}100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), the values calculated for the residence time, τ , approximately range from 2 to 3 months. Values of the rate constant k between 0.1 and 0.01 days^{-1} are therefore comparable to $1/\tau$.

At interaction scales larger than the seasonal scale, therefore, chemical compounds behave essentially like passive tracers. In contrast, at interaction scales much shorter than the synoptic scale, biogeochemical transformations are weakly affected by transport, allowing the system to approach equilibrium in most of the spatial domain (Figure 1). Note, nevertheless, that in open systems, no matter how large the rate constant, there will *always* be a region of deviation from equilibrium the magnitude of which is determined by the relative rates of transport and chemical reactions [Lasaga and Rye, 1993].

Another very important concern in estuarine modelling is to know whether the kinetic steady-state described above is approached, given the system boundary conditions. Due to their intrinsically variable nature, the short-term stochastic and seasonal fluctuations of the freshwater discharge superimposed on the nonlinear interactions within the estuary will generate a permanent unsteady residual circulation. Furthermore, additional transient effects related to solute transport are superimposed on the transient behavior of the water flow itself. In the case of residual solute fluxes, the variations at the estuarine limits may be due to both changes in water flow and solute boundary concentrations. Obviously, rapid and intense transient events affect the external forcing and, therefore, true steady-state is *never* achieved in strong tidal estuaries. This fundamental conclusion requires discussion because a number of widely used methods for estimating long-term chemical

fluxes rely implicitly on the assumption that transient effects are minor in strong tidal estuaries. Steady-state will be approached in most of the spatial domain if the time needed to balance the input and output fluxes from advection, dispersion and reaction is much less than the time variation of the external forcing [Lasaga and Rye, 1993].

Due to the long estuarine residence time, one expects that for passive tracers, the advective and dispersive distances associated with the characteristic time scales of the boundary fluctuations will be small compared to the characteristic length scale of estuarine systems. As we will show below, this results in significant departures from steady-state. However, for reactive species, the relaxation time necessary to remove transient fluctuations will also be controlled by the interaction process intensities. In this respect, species controlled by very fast interaction processes will exhibit a relaxation time sufficiently short that significant spatial spreading of the transient fluctuations does not occur. On the other hand, any species affected by slow interactions (with time scales comparable to or smaller than the residence time) will spread out significantly since the advective and dispersive distances traversed during the characteristic time scale associated to the reaction rate are comparable to the length scale of estuarine systems.

The time scales of individual interaction processes may be readily defined for simple chemical systems [Morgan and Stone, 1985]. In nature, however, the geochemical cycles of many elements are interdependent and relevant time scales are imbedded in the complex (non-linear) collective behavior of the system. An important consequence of this nonlinear coupling is that significant transient features may arise because of interactions between state variables. For example, complexation reactions between cadmium and chloride are sufficiently fast that the cadmium remains in equilibrium with the chloride ion. The Cd distribution, however, will still be affected by the slow hydrodynamic forcing because of its link to the dynamics of Cl, a passive tracer.

The importance of transient phenomena in estuarine environments, therefore, calls into question the applicability of the simpler steady-state models often used to quantify fluxes. In this work, we present a coupled multicomponent reaction model which allows for modelling of the entire range of both transient and steady-state phenomena, including advective and dispersive transport. The model is also able to handle simultaneous equilibrium reactions and kinetically mediated processes, including nonlinear reactions. Most previously described biogeochemical models are essentially simple "thermodynamic" models (like those based on the distribution coefficient concept) or fully kinetic approaches (like ecological models). With the inclusion of mixed equilibrium and kinetic reactions, our model formulation makes it possible to track simultaneously two *master variables*: the redox state of the system and pH. These variables are typically sensitive to all of the coupled processes (physical, biological, and geochemical) occurring in the estuary.

MATHEMATICAL FORMULATION

The hydrodynamical model

The hydrodynamical model is one-dimensional and covers the entire length of the Scheldt influenced by the tide, extending up to 150 km from the river mouth (Figure 2). The integrated forms of continuity and momentum equations for a channel with an arbitrary geometry are given by [Regnier *et al.*, 1996]:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x} \quad (5)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{QQ}{A} \right) + Ag \frac{\partial \xi}{\partial x} + k \frac{Q^2 L}{A^2} = 0 \quad (6)$$

where:

- t time, [s];
- x distance along the river axis, [m];
- A cross-section, $A(x, t)$, [m^2];
- Q instantaneous flow, $Q(x, t) = A(x, t) \cdot U(x, t)$, [$m^3 s^{-1}$];
- U cross-section-averaged velocity, $U(x, t)$, [$m s^{-1}$];
- g gravitational acceleration, [$m s^{-2}$];
- ξ elevation, $\xi(x, t)$, [m];
- k dimensionless friction coefficient; and
- L estuarine width, [m].

The details of the cross-sectional integration may be found in *Regnier et al.* [1996]. In particular, it is shown that the baroclinic contribution to the momentum balance is small ($\approx 5\%$). In our barotropic model, the baroclinic effects related to density gradients have been parametrized by means of variable friction coefficients: one longitudinal profile of k for the flood and one for the ebb regime. These coefficients are control parameters and are deduced from the model calibration which involve a comparison between computed and observed tidal heights and instantaneous water fluxes. A study of tidal propagation in strongly convergent channels was recently carried out by *Friedrichs and Aubrey* [1994]. A scaling of the governing equations appropriate to these channels indicates that at first order, gradients in cross-sectional area dominate velocity gradients in the continuity equation and the friction term dominates acceleration in the momentum equation. The first-order balance of forces is therefore between pressure gradients and friction (the last two terms in equation 6), the local and advective acceleration contributing only as a second order effect (the first two terms in equation 6).

The governing nonlinear partial differential equations are solved by a finite difference scheme, using an elemental spatial discretization of 2 km. The 116 grid points considered include all the major tributaries while the conservative form of the continuity equation takes into account the irregular variations of the estuarine width.

The boundary conditions that must be provided to the hydrodynamic model are the water elevation at the estuarine mouth and the discharge at upstream nodes. The river inflow (denoted by Q in Figure 2) is characterized by an extremely high variability ($63 \pm 47 m^3 \cdot s^{-1}$, Figure 3).

The open-sea tidal forcing, $\xi(1, t)$, is represented by a sum of harmonics of the form [*Dronkers*, 1964]:

$$\xi(1, t) = \sum_{k=1}^M H_k f_k \cos[2\pi(\nu_k t + V_k + \mu_k - K_k)] \quad (7)$$

where H_k is the amplitude of the k_{th} tidal constituent or astronomical component and where K_k , V_k , f_k , μ_k , and ν_k respectively denote the phase lag of the equilibrium tide, the astronomical argument, the nodal corrections on the amplitude and phase and the frequency.

Conservation of solute mass

A continuum representation of coupled mass transport and chemical reactions can be described mathematically by a set of partial differential equations in time and space of the form

$$\frac{\partial(AC_j)}{\partial t} + \frac{\partial(QC_j)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(AK \frac{\partial C_j}{\partial x} \right) + AR_j \quad (j = 1 \dots N_{tot}) \quad (8)$$

where

- C_j concentration of the species j , $C_j(x, t)$, [$kg m^{-3}$];
- K dispersion coefficient, [$m^2 s^{-1}$];
- R_j internal or external transfer processes of C_j , $R_j(x, t)$, [$kg m^{-3} s^{-1}$]; and
- N_{tot} total number of species.

The main contribution to the effective longitudinal eddy diffusion arises from the fluctuations in velocities and concentrations around their respective cross-section integrated values.

The reaction-transport model is restricted to the mixing zone of fresh water with sea water situated between Vlissingen (km 0) and the confluence of the Rupel (km 92) where boundary conditions need to be provided (Figure 2).

Numerical methods

One of the principal reasons that multicomponent reactive transport models have not been applied to estuaries is the large size of the system of equations which must be solved. In order to make the problem tractable, very efficient numerical methods are indeed necessary.

The finite volume formulation corresponding to equation 8 may be written as

$$\left[\frac{\partial(VC)}{\partial t} \right]_{i,j} = \left[QC \right]_{i-\frac{1}{2},j} - \left[QC \right]_{i+\frac{1}{2},j} + \left[AK \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{i+\frac{1}{2},j} - \left[AK \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{i-\frac{1}{2},j} + V_i R_{i,j} \quad (9)$$

with i is the node number and $i + \frac{1}{2}$ is the index for the cell interface. Equation 9 states that for a conservative tracer ($R = 0$), any mass change within a single grid cell of volume V is due to the gradient in advective and dispersive fluxes between elemental meshes. As these fluxes are uniquely defined for adjacent cells, global mass conservation is guaranteed.

A two step numerical method is selected here which consists of solving first the transport and then the reaction terms in sequence for a single time step. This method is appropriate as long as the time steps remain small, a condition in any case required for the numerical stability of the hydrodynamic scheme (time step used ~ 150 seconds).

The numerical formulation corresponding to the transport part of equation 9 is given by:

$$\frac{(V_i^{n+1} C_{j,i}^{transp} - V_i^n C_{j,i}^n)}{\Delta t} = L(J_j)^n, \quad (j = 1, \dots, N_{tot}), \quad (10)$$

where n and $n + 1$ refer to the present and future time level respectively, C_j^{transp} to the concentrations of the individual species at the end of the transport step, J to the sum of advective and dispersive fluxes of the species j , and L to the spatial differential operator.

In this work, we applied the third order Leonard total variation diminishing (TVD) scheme to solve the advective term [Leonard, 1984; Datta-Gupta et al., 1991; Regnier et al.,

1996]. Such a scheme is particularly appropriate for advection-dominated flows when sharp resolution of discontinuities and fronts are needed. The dynamic evolution of the redox system at the tidal time scale is a typical example of such problems. A semi-implicit Crank-Nicholson algorithm was used for the dispersive term [Press *et al.*, 1986].

Once the transport part is completed, one proceeds with the reaction step according to:

$$\frac{(C_{j,i}^{n+1} - C_{j,i}^{transp})}{\Delta t} = R_{j,i} \quad (j = 1, \dots, N_{tot}). \quad (11)$$

A fully implicit finite difference formulation is used to solve the reactive part of equation 9 and can be written as

$$f_{j,i} = \frac{C_{j,i}^{n+1} - C_{j,i}^{transp}}{\Delta t} - R_{j,i}^{n+1} = 0 \quad (12)$$

Since the reaction terms, R_j , are nonlinear functions of the species concentrations, an iterative method is required to solve equation 12. The equations are solved with Newton's algorithm which makes use of a Taylor series expansion to linearize the problem. Since the concentration of a species potentially depends on all the other chemical species in the system, each function, $f_{j,i}$, is expanded in terms of all the concentrations, giving:

$$\sum_{j'=1}^{N_{tot}} \frac{\partial f_{j,i}}{\partial C_{j',i}} \delta C_{j',i} = -f_{j,i} \quad (13)$$

where the derivatives $\partial f_{j,i} / \partial C_{j',i}$ form the elements of the Jacobian matrix.

Once the $\delta C_{j'}$ are computed, they are used to update the concentrations of the species according to

$$C_{j',i}^{k+1} = C_{j',i}^k + \delta C_{j',i} \quad (14)$$

where the superscript k refers to the iteration level. This completes a single Newton iteration. The procedure is repeated until convergence of the function residual $f_{j,i}$'s, i.e. until the residuals are reduced below a desired tolerance.

The reactions (both equilibrium and kinetic) are formulated using a slightly modified version of a preprocessor developed by *Chilakapati* [1995] which is based on the MAPLE symbolic programming language. The MAPLE preprocessor constructs a series of functions which include both mass balance equations and, if equilibrium reactions are present, mass action equations. The preprocessor also determines the derivatives of the functions with respect to the unknown concentrations (i.e., the Jacobian matrix) and both the functions and Jacobian matrix are then written out by the preprocessor in the FORTRAN programming language. The MAPLE preprocessor allows one to construct reaction systems with arbitrary combinations of equilibrium and kinetic reactions which may take almost any form and thus offers an extremely flexible way to treat multicomponent reaction systems.

MIXING DYNAMICS

In-situ salinity data were used to calibrate the transport model. A comparison between long time series of field data and model results at two specific locations along the Scheldt estuary is used as a model validation (Figure 4a). The slow evolution in salt content is very sensitive to the seasonal change in river discharge and to a lesser extent to the fortnight tidal oscillation which is of smaller amplitude.

The range of salinity observed at a given point along the estuarine axis is very large and depends strongly on the history of the water discharge, leading to a complex relationship between river inflow and salinity. Such behavior, which results from the fairly slow response of the concentration field to an external forcing, is demonstrated by our model results (Figure 4b).

Figure 5 compares residual input and output fluxes of a conservative tracer moving in a strong tidal estuary. The solid line represents the total (advective and dispersive) flux passing through the estuarine mouth which is computed by the model; the dotted line represents the river input flux from the drainage basin. In a system at steady-state, a balance between the input and output fluxes should be observed at all time scales. However, a detailed analysis of Figure 5 shows that for this specific simulation (year 1990), steady-state is only approached during the fall, after a fairly dry summer characterized by rather constant freshwater conditions. Mass imbalance at the monthly to seasonal time scale (arrows in Figure 5) is therefore significant.

It may be instructive to compare the output flux predicted by the model with an estimate based on the "Apparent Zero End-member" (AZE) methodology.² The boundary conditions used to carry out our calculation (i.e. constant concentrations and variable water fluxes at the limits of the estuarine system) produce a linear solute concentration-salinity relationship over the mixing range. Under conditions where the time variation in the boundary condition is due only to hydrodynamic forcing and not to the change in solute concentration, the effective concentration interpolated from the high salinity range of the mixing zone (C_{AZE}) is equal to the fixed inland concentration and, therefore, the output flux predicted by the AZE method is equal to the input flux, as required by the steady-state assumption on which the method relies (Figure 5, dotted curve) [Regnier *et al.*, 1996]. In contrast to the AZE method, the fully transient model predicts that the output flux *will not equal* the input flux over much of the year (Figure 5). Obviously the differences are large and, on a seasonal scale basis (arrows), the AZE results in errors as high as 100 %.

It is important to point out that the integrated input and output fluxes of non-reactive species should be approximately equal if averaged over longer periods, typically one year. For reactive species, however, it is not meaningful to average over such long periods, when the interaction processes intensities within the estuary exhibit strong variations over shorter time scales.

Finally, it should be noted that higher frequency oscillations specific to the water flow are superimposed on the slow fluctuation of the concentration field. Regnier *et al.* [1996] have shown that, due to nonlinear interactions, the residual water flux (i.e. filtered flux over one day) through any cross-section along the estuarine axis differs significantly from the fresh water discharge. Therefore, instantaneous flux estimates based on the AZE method will not only include errors resulting from the long-term transient behavior characteristic of solute transport, but also errors resulting from the rapid oscillation of the water flow itself.

²In this case, the output flux is computed according to: $F_{out} = C_{AZE} \times Q_{riv}$, where Q_{riv} is the freshwater discharge and C_{AZE} is the intersection of the tangent $\frac{dC}{dS}$ to the concentration-salinity curve at $S = 0$. C_{AZE} represents the river concentration that would explain the concentration at that salinity if only conservative mixing were occurring [Kaul and Froelich, 1984]. The product of C_{AZE} by the river discharge is believed to represent the net flux of the dissolved constituent to the coastal zone. A more detailed discussion of the AZE method may be found in Regnier *et al.* [1996]

A DISCUSSION ON PROCESSES FORMULATION

The carbon cycle at the earth surface is a complex combination of organic and inorganic processes acting on different time and space scales [Wollast and Vanderborght, 1994]. In estuaries, the organic carbon fluxes result from a balance between autotrophic processes such as photosynthesis³ and oxidation of reduced compounds on one hand, and the heterotrophic mineralization of organic matter on the other hand [Billen *et al.*, 1988; Soetaert *et al.*, 1994]. The inorganic carbon speciation is controlled by acid-base reactions and by the exchange of carbon dioxide at the air-water interface. Furthermore, the carbon cycle is indirectly affected by the gaseous transfer of oxygen with the atmosphere [Frankignoulle *et al.*, 1996]. While the carbon fluxes affected by biological processes are sufficiently slow that kinetic descriptions are necessary, the abiotic processes involving the inorganic carbon species are rapid and are generally not far from equilibrium at the time scales considered. The only noteworthy exception to a quasi-equilibrium behavior is the potential precipitation of carbonate minerals⁴. The carbon cycle constitutes therefore a particularly appropriate system to investigate geochemical dynamics in macrotidal estuaries.

The full mathematical description of our model is given in appendix. It includes all the processes described above except primary production which has little effect on the carbon cycle during the time periods considered in this paper (with the possible exception of the summer period). All the model parameters were determined independently on the basis of data available in the literature (see appendix for references), most of them determined from experiments carried out in the Scheldt estuary. The only exception was the temperature dependence used for the nitrification rate for which various Q_{10} values were considered. The range selected as well as the value for the nitrification rate at low temperature fits nevertheless within the range determined by Soetaert and Herman [1995] on the basis of a statistical automatic calibration procedure performed on a large set of data available for the Scheldt estuary.

Before proceeding with an analysis of the ecosystem behavior, a short discussion on some aspects of the rate formulations may be useful. Most kinetic models for organic matter degradation derive from the first-order kinetic model proposed by Streeter and Phelps [1925]. This approach is also widely used in early diagenetic models [Berner, 1980] and assumes that the principal control on the rate of oxidation of organic matter is the amount of biodegradable material itself. In the Scheldt however, respiratory activities $R(t)$ determined from *in-situ* laboratory incubation experiments are characterized by constant rates during fairly long times (100-150 hours, Figure 6a), a behavior which cannot be explained with the exponential model proposed by Streeter and Phelps [1925].

The stock of rapidly biodegradable organic matter S_0 converted during the experiment may be roughly estimated by integration from the start of the experiment to the time at which the heterotrophic activity associated with this biodegradable pool is equal to zero [Somville, 1980]

$$S_0 = \int_0^{t_{end}} R(t) dt \quad (15)$$

³Phytoplankton growth exhibits a strong seasonal fluctuation and contributes significantly to the organic load during summer time [Billen *et al.*, 1988]. During that short period, it produces large amounts of readily oxidized dead algal biomass. In this respect, photosynthesis enhances the heterotrophic activity and the carbon recycling efficiency.

⁴Even though significant oversaturation levels with respect to calcite and aragonite solubility are observed in the Scheldt estuary, kinetic factors inhibit precipitation significantly. Until now, any direct evidence for precipitation of the carbonate phases is still lacking.

The remaining stock $S(t)$ at time t is given by:

$$S(t) = S_0 - \int_0^t R(t)dt \quad (16)$$

We now may plot the rate of oxidation $R(t)$ versus the amount of biodegradable material $S(t)$. Figure 6b shows that for high organic loads ($> 200\mu M$ O.M.), the rate is independent of the substrate concentration. In the Scheldt estuary where concentrations of biodegradable *DOC* reach values as high as $250\mu M$ [Servais *et al.*, 1987], a first-order kinetic model is no longer an adequate representation of heterotrophic activity, and a Michaelis-Menten dependence of the organic load on the rate is more realistic:

$$R = k_{ox} \frac{S}{S + K_m} \quad (17)$$

where k_{ox} is the maximum rate observed when there is no substrate limitation. S is the substrate concentration, and K_m is the half-saturation constant, i.e. the concentration for which the rate is decreased by a factor of 2.

Such a relationship is in good agreement with the physiological models proposed for the hydrolysis of large biopolymers [Billen *et al.*, 1988] which produces the smaller, soluble molecules (amino acids, sugars, fatty acids, ...) that can be taken up by bacteria [Van Cappellen *et al.*, 1993]. It is interesting to compare our formulation with a typical equation in which bacterial biomass is explicitly taken into account [Billen *et al.*, 1988]. In this case,

$$R_{hydrolysis} = \epsilon_{max} \frac{S}{S + K_m} B(t) \quad (18)$$

where ϵ_{max} is the maximum rate of substrate hydrolysis per unit bacterial biomass and $B(t)$ is the bacterial biomass. One sees that

$$k_{ox} = \epsilon_{max} B(t) \quad (19)$$

In the "geochemical approach" we have adopted here, the bacterial biomass is therefore assumed to be at steady-state:

$$\frac{\partial B(t)}{\partial t} = 0 \quad (20)$$

A similar assumption is imbedded in the formulation describing the nitrification process. Nitrification is a chemoautotrophic bacterial reaction in which the organisms obtain their energy from the oxidation of ammonia to nitrate (nitrite being an intermediate product). The energy produced is used to fix inorganic carbon into organic carbon. Despite a fairly low energetic efficiency (i.e., the number of moles of N oxidized per mole of C assimilated), the process of nitrification is important because it is the ultimate step in the self-purification of the organic load through the regeneration of oxidized forms of nitrogen from ammonium produced by the decomposition of organic matter [Billen, 1975].

The autotrophic activity is very intense in the Scheldt as a result of the very high ammonium concentrations observed in the upstream part of the estuary [Somville, 1980]. Nitrification is strongly controlled by the redox state of the system and is only possible above a given potential for which the oxidation of ammonia becomes thermodynamically favored. However, due to its biological nature, a strong kinetic limitation may be expected for the nitrification process.

The various state variables involved in the carbon cycle are not only constrained by the fluxes at the system boundaries, but also by exchange at the air-sea and sediment-water interfaces. The flux of gases across the air-sea interface is usually described by [Liss, 1983]:

$$F = K\Delta C \quad (21)$$

where F is the flux of gas in $\text{moles.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, K is the gas exchange coefficient ("piston velocity") in m.s^{-1} and ΔC is the concentration difference between air and surface waters. Since the exchange coefficients of O_2 and CO_2 at the air-sea interface are similar [Wanninkhof, 1992], an identical K value may be selected for both gases.

The piston velocity depends on many parameters such as wind speed, turbulence, bubbles and temperature [Liss, 1983]. The gas exchange rate is therefore poorly constrained and highly variable on short time scales. Transient effects are expected to appear through this fluctuating exchange process. Despite this very high variability, most biogeochemical models developed for the Scheldt estuary rely on constant gas-exchange coefficients [Billen and Smits, 1978; Billen et al., 1990; Soetaert and Herman, 1993; Van Gils et al., 1993]. These coefficients should be compared with piston velocities determined experimentally from in-situ CO_2 fluxes measurements. For example, Frankignoulle (*pers.com.*) reports experimental values which vary roughly by one order of magnitude ($\sim 3 - 30\text{cm.h}^{-1}$).

The early diagenetic behavior of most chemical species of interest is associated with even larger uncertainties than are the gas exchange coefficients. This is partly due to the complex succession of deposition-resuspension events that affects the estuarine sediments. Dredging activities also perturb the system significantly. The representation of the burial as a constant, purely advective process in the diagenetic equation is therefore a very crude approximation. Also, the steady-state assumption on which most models rely is valid only for constant depositional fluxes, a situation which certainly does not occur in strong tidal estuaries.

Due to the lack of reliable data and time series available for the Scheldt sediments, a simple diagenetic model that relates the fluxes of oxygen, nitrate, ammonia, total dissolved inorganic carbon, and carbonate alkalinity to the organic depositional flux is used here as a first approximation. This approach is inspired by the idealized model of nitrogen recycling in sediments of the North Sea developed by Vanderborght et al. [1977]; Billen [1982]; Lancelot and Billen [1985]. This analytical model is based on the following assumptions:

- the advective (burial) term is small compared to the diffusive term,
- the concentration profiles are at steady-state,
- two layers within the sediments are sufficient to describe the various profiles: an aerobic layer and an anaerobic layer; the maximum depth of oxygen penetration z_n being determined only from the oxic respiration of organic matter (i.e., nitrification is not taken into account),
- heterotrophic activity is controlled by the oxygen concentration in the upper layer and by the sulfate concentration in the lower layer. Because nitrification is an obligate aerobic process, it is assumed to occur in the upper oxygenated layer while denitrification is only possible in the lower anaerobic layer.

Under such conditions, the behavior of solid (s) and dissolved (i) species can be described by the general equation

$$D_{s,i} \frac{\partial^2 C_{s,i}}{\partial z^2} = r \quad (22)$$

where $C_{s,i}$ is the concentration of a state variable expressed per unit sediment volume, r is the rate of production or consumption ($M.l^{-1}.s^{-1}$), z is the depth and $D_{s,i}$ stands for the diffusional mass transfer coefficient. This mixing term takes different values depending on whether $C_{s,i}$ is a solid or a dissolved compound.

The flux of a specific compound ($J_{s,i}^{\circ}$) can be determined from the concentration gradient at the sediment-water interface according to

$$J_{s,i}^{\circ} = -D_{s,i} \left[\frac{\partial C_{s,i}}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (23)$$

In particular, equation 23 is used to determine the flux of sedimenting organic material J_{org}° . Using a first-order rate law for the organic matter degradation rate, one can readily show that J_{org}° depends on the biodegradable organic carbon concentration, on the rate constant used for the mineralization rate, as well as on the value chosen for the solid diffusivities [Billen, 1982].

REDOX KINETICS AND EQUILIBRIA

Global Redox Equilibrium Case

Most reactions taking place between aqueous species (i.e., homogeneous reactions) are much faster than the solute transport rates observed in estuaries, so the assumption of local equilibrium can be readily justified. This may not be true for various oxidation-reduction reactions (and for most heterogeneous processes in general), despite the efficient mediation of bacterial activity. It is interesting to compare the results of simulations, carried out with the assumption of global equilibrium among all the redox couples in the system, to data collected in the Scheldt estuary. The calculations assuming redox equilibrium are essentially the same as those described in the kinetic model, except for the fact that in the "equilibrium" case, we require that the redox species O_2 , NO_3 , and NH_4 all be in equilibrium with each other. The model, however, does use a kinetic rate law to describe organic matter degradation and the aeration of the water column.

Figure 7a shows a comparison of the redox equilibrium simulation with data collected during the summer in the Scheldt. The model captures the broad features of the observed concentration profiles, although one can see that the data shows overlapping values which are absent in the model. In particular, the model predicts that in the presence of measurable ammonia, molecular oxygen concentrations should be very low (effectively zero) and vice-versa. The data, however, show at least minor overlap at the interface between the oxidizing and reducing portions of the estuary. The reasonable fit obtained with the equilibrium model in this case is the result of the fairly rapid nitrification rates observed in the summer months. The inclusion of primary production, which was neglected in this simulation, might have improved the agreement between the observed and computed oxygen profiles, but would have reduced the agreement between the modelled and observed nitrogen profiles through the redox equilibrium constraint.

In contrast, the ability of the redox equilibrium model to describe the concentration profiles in the winter months is much more limited (Figure 7b). In the winter, the data indicate a very substantial zone where significant amounts of both NH_4 and O_2 are present. These overlapping zones are not possible with a model which assumes equilibrium among the various redox species. Moreover, the boundary conditions themselves can be readily shown to be significantly out of equilibrium. The poor performance of the redox equilibrium model

in this case is presumably chiefly the result of the much slower biological rates observed in the winter months. One may conclude, therefore, that under certain conditions, the equilibrium approximation may yield reasonable results (i.e., in the summer where nitrification rates are high), but poor results at other times of the year.

Kinetic Redox Case

Spring Conditions

The more general kinetic redox formulation gives a consistently better (i.e., more universally applicable) description of the data than does a model based on the assumption of redox equilibrium among the aqueous species. Figure 8a compares modelled redox profiles with data collected during the spring season in the Scheldt. In this case, the deficit in dissolved oxygen with respect to the atmospheric equilibrium observed in the upper estuary is primarily related to the oxidation of ammonia. Nitrogen transformation is very intense and is mainly due to nitrification, as demonstrated by the conservative behavior of total nitrogen (denitrification produces N_2 which is lost to the atmosphere, leading to non-conservative total nitrogen profiles). The modelled rates in the Scheldt are shown in Figure 8b for the various kinetic processes prevailing during these early spring conditions. The results demonstrate that in the upper estuary, oxygen consumption by degradation of organic matter is much lower ($\sim 20 \mu M O_2 \cdot l^{-1} \cdot day^{-1}$) than oxygen uptake by the nitrification reaction ($\sim 100 \mu M O_2 \cdot l^{-1} \cdot day^{-1}$). Similar conclusions were found for organic-rich sediments, where O_2 consumption by aerobic respiration is far less important than O_2 utilization by autotrophic oxidation of reduced species [Van Cappellen and Wang, 1995; Van Cappellen and Wang, 1996].

The total dissolved inorganic carbon (DIC) and the total alkalinity (A_t) can be used to test the self-consistency of the model. On the one hand, the total dissolved inorganic carbon profile is the result of a dynamic balance between heterotrophic activity and degassing of CO_2 to the atmosphere. Figure 9a shows that the departure from conservative behavior observed for DIC is remarkably well reproduced by our model results. In this case, physical exchange with the atmosphere ($\sim 100 \mu M CO_2 \cdot l^{-1} \cdot day^{-1}$) explains most of the deviation from conservative behavior, a result which confirms that CO_2 produced (and O_2 consumed) by respiration ($\sim 20 \mu M CO_2 \cdot l^{-1} \cdot day^{-1}$) is minor (Figure 8b). On the other hand, nitrification exerts a strong control on the alkalinity profile. In the absence of carbonate precipitation, nitrification, which consumes 2 equivalents of alkalinity per nitrogen transformed, must be responsible for the non-conservative behavior of A_t . This is well described by the kinetic model and confirms therefore that the nitrification process must be intense in the Scheldt (Figure 9). Solution pH , which is controlled by the values of A_t and DIC , will also have its profile in the Scheldt estuary determined by the relative rates of *all* the various interaction processes. The proton balance shown in Figure 8b is discussed in more detail below.

Winter Conditions

An important objective of our work is to test whether it is possible to provide a unique and minimal set of model parameters that would be able to reproduce all data, regardless of the specific conditions prevailing in the estuarine system. A hypothesis of this kind, however, is not easy to test because any profile may exhibit transient features related either to changes at the boundaries or to changes in process intensities.

The set of data collected during the winter months exhibit such transient features (Figure

10). The slight decrease in nitrate observed at the inland limit of the estuarine system most likely results from denitrification, a process that should be inhibited by the high oxygen levels measured in the same area. Dynamics of this kind are typically transient features. In order to resolve such transient features, boundary concentrations should be carefully constrained. In this respect, long-time series of field data are essential [Regnier and Steefel, 1996]. Nevertheless, if we ignore the potential transient effects and apply the model parameters obtained for spring conditions to the winter case, a good fit between field data and model results (Figure 10, model a) requires a strong dependence on water temperature ($Q_{10} \approx 5$). This strong dependence on the nitrification rate may be the consequence of various factors; respectively the physiological influence of temperature on a given bacterial population, the change in the bacterial biomass itself, or the development of a new population better adapted to a specific temperature, all of which being folded into the same effective rate constant (equation 15). Note that this implies that the characteristic time scale for the development of the bacterial biomass in response to a change in temperature is much shorter than the typical residence time encountered in strong tidal estuaries). In a similar fashion, Somville [1980] has shown that heterotrophic activities measured in the upstream reach of the Scheldt estuary were characterized by a much stronger dependence on water temperature ($Q_{10} \approx 5$) than the temperature dependence determined from short-term experiments conducted on a single sample ($Q_{10} \approx 2$) where the bacterial population and biomass remain constant.

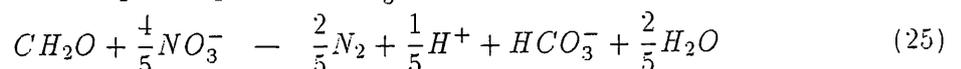
If a smaller temperature dependence is used for the the nitrification rate ($Q_{10} \approx 2$), the model fails in reproducing winter field data, as shown by the exponential decrease computed for ammonia as well as by the marked maximum predicted for nitrate (figure 10, model b). The strong departure from conservative behavior computed for the alkalinity profile confirms this hypothesis and suggests that the autotrophic bacterial population is changing significantly throughout the year.

pH AS A MASTER VARIABLE

The pH in the water column is essentially buffered by the carbonate system whose distribution of dissolved species is governed by the dissociation of carbonic acid. The apparent dissociation constants, which are given in the appendix, take into account the variation in ionic strength of the solution, but also possible complex formation with the major cations dissolved in seawater.

The rapid increase of the first and second dissociation constants of carbonic acid with salinity results in a remarkable pH distribution in an estuary. Moek and Koene [1975] found that when mixing of fresh water with sea water occurs, the pH shows a minimum at a specific mixing ratio. This observation led them to suggest that the pH minimum observed in estuaries is related to the complex dilution of the dissolved inorganic species. An analysis of this kind, however, assumes that estuaries are closed systems in which DIC and A_t are conservative quantities.

In the following discussion, we relax the closed system assumption and investigate the effects of the main interaction and exchange processes on the pH distribution. Using simplified stoichiometries (see appendix for a more detailed version), the oxidation of organic matter by aerobic and denitrifying pathways is formalized as



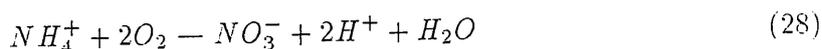
which shows that aerobic respiration (and to a lesser extent denitrification) acidifies the system at a rate respectively given by

$$\frac{dH^+}{dt} = +R_1 \quad (26)$$

$$\frac{dH^+}{dt} = +\frac{1}{5}R_2 \quad (27)$$

where R_i denotes the rate i , as defined in the appendix. Photosynthesis, which drives equation 24 from the right to the left using light as the energy source will have the reverse effect, i.e. the pH will rise as the phytoplanktonic activity increases.

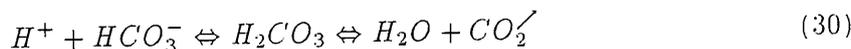
Nitrification produces two protons per nitrogen transformed



at a rate given by:

$$\frac{dH^+}{dt} = +2R_4 \quad (29)$$

Therefore, in a system isolated from the atmosphere, the pH will drop very quickly. However, carbon dioxide exchange at the air-sea interface buffers this effect efficiently by consuming protons according to the reaction



at a rate approximately given by:

$$\frac{dH^+}{dt} \approx -R_6 \quad (31)$$

The pH distribution is therefore determined by the thermodynamic distribution of inorganic carbon species, but also by the dynamic balance between biological and physical exchange processes (Figure 11). It demonstrates that the effect of salinity on the dissociation constants of carbonate ions is much weaker in an open (dotted line) than in a closed (solid line) system and that the minimum pH observed in the upper estuary results essentially from autotrophic and heterotrophic activities in the water column (triangles). Presumably, the sediments act as an additional proton source which enhances the pH minimum (circles). The relative intensities of these driving processes are compared in Figure 8b, illustrating that the rapid decrease in pH obtained at low salinity is due to bacterial rates becoming faster than degassing rates. Further downstream, the pH is increased by a net proton consumption resulting from degassing (equation 30) which overcome proton production by biological processes.

CONCLUSIONS

The estuarine geochemical cycles of many elements are interdependent. Their dynamics are driven by complex processes characterized by a wide range of time scales. Furthermore, the time variation of the external forcing at the system boundaries and the changes in processes intensities lead to strong and persistent transient features within macrotidal estuaries. The evaluation of seaward fluxes of reactive compounds needs to take into account the fundamental transient character of estuarine systems as well as the important feedback mechanisms between interdependent species. The coupled multicomponent reaction-transport model presented in this work is particularly appropriate to handle these problems. It provides a satisfactory description of the residual circulation (including daily

freshwater discharge and a detailed description of tidal forcing) and a flexible implementation of the various biological or chemical transformations which make it possible to resolve the complex, nonlinear collective behavior of the system. It can also be extended in its geochemical complexity, by including additional elements and species which may be governed by either kinetically-controlled or equilibrium reactions. The code provides therefore the opportunity to test and compare equilibrium versus kinetic formulations. It is furthermore a powerful tool to investigate the major non-steady-state phenomena which govern the estuarine dynamics.

Simulations carried out with the model indicate that for passive continental tracers, the assumption of steady-state in determining seaward fluxes may result in errors of up to 100%. The model has also been used to show that a "kinetic redox" approach, in which microbially-mediated electron transfer reactions are kinetically controlled, provides a superior description of solute profiles in the Scheldt estuary than does a "simple equilibrium redox" model. Finally, the model has been used to simulate *pH* profiles in the Scheldt and the simulations suggest that the observed *pH* profile is the result of a dynamic interplay between a number of biogeochemical reactions which produce H^+ and degassing processes which consume H^+ . These dynamic features appear to give a more likely explanation for the marked *pH* minimum observed within the seawater-fresh water mixing zone than does a simple mixing scenario.

Acknowledgments

We express our special thanks to F. Ronday, J.P. O'Kane and G. Billen for helpful discussions. We are grateful to the Ministry of the Flemish Community, Department of Environment and Infrastructure, Antwerp Harbour Service, for the data on Scheldt river discharge. This study was supported by the Commission of the European Communities STEP Program TTT "Transport, Transfer and Transformation of Particulate Material in Estuaries" (Contract N°CT90-0065) and by the Impulse Program in Marine Sciences of the Belgian State, Prime Minister's Services, Science Policy Office (Contract N°MS/II/060).

References

- Berner, R., 1980, *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, New Jersey.
- Bewers, J., and P. Yeats, 1978, Trace metals in the waters of a partially mixed estuary, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 7, 147-162.
- Billen, G., 1975, Nitrification in the Scheldt Estuary (Belgium and the Netherlands), *Est. Coast. Shelf Sci.*, 3, 79-89.
- Billen, G., 1982, An idealized model for nitrogen recycling in marine sediments, *Am. J. Sci.*, 282, 512-541.
- Billen, G., M. Somville, E. De Becker, and P. Servais, 1985, A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin, *Neth. J. Sea Res.*, 19, 223-230.
- Billen, G., C. Lancelot, E. De Becker, and P. Servais, 1988, Modelling microbial processes (phyto- and bacterioplankton) in the Schelde estuary, *Hydrobiol. Bull.*, 22, 43-55.
- Billen, G., P. Servais, C. Lancelot, V. Rousseau, A. Anzil, and J.-M. Dandois, 1990, *Modèle mathématique de l'estuaire de l'Escaut (MODESTY)*. Ministère de la Santé Publique et de l'Environnement, U.G.M.M. Internal Report BH/88/26.

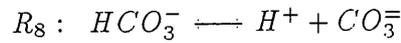
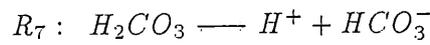
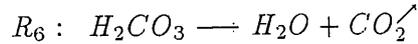
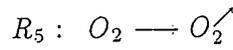
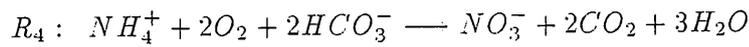
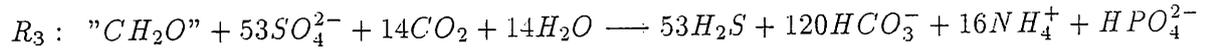
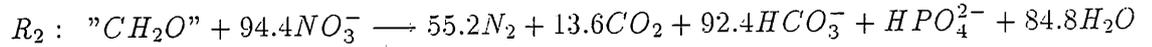
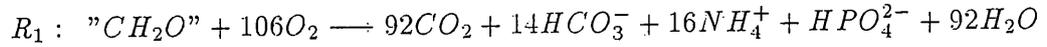
- Billen, G., and J. Smitz, 1978, Mathematical model of water quality in a highly polluted estuary, in *Hydrodynamics of Estuaries and Fjords*, Vol. 23, edited by J. Nihoul, Elsevier Oceanography Series, Amsterdam, 55-62.
- Boyle, E., R. Collier, A. Dengler, J. Edmond, A. Ng, and R. Stallard, 1974, On the chemical mass-balance in estuaries, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1719-1728.
- Chiffolleau, J., D. Cossa, D. Auger, and I. Truquet, 1994, Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime, *Mar. Chem.*, 47, 145-158.
- Chilakapati, A., 1995, *RAFT: A Simulator for Reactive Flow and Transport of Groundwater Contaminants*. Pacific Northwest Laboratory Internal Report 10636.
- Datta-Gupta, A., L. Lake, G. Pope, K. Sepehrnoori, and M. King, 1991, High-resolution monotonic schemes for reservoir fluid flow simulation, *In Situ*, 15, 289-317.
- Dickson, A., and F. Millero, 1987, A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Res.*, 34, 1733-1743.
- Dronkers, J., 1964, *Tidal computation in rivers and coastal waters*. North-Holland, New-York.
- Frankignoulle, M., I. Bourge, and R. Wollast, 1996, Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (The Scheldt), *Limnol. Oceanogr.*, 41.
- Friedrichs, C., and D. Aubrey, 1994, Tidal propagation in strongly convergent channels. *J. Geophys. Res.*, 99, 3321-3336.
- GESAMP, 1987, Land/sea boundary flux of contaminants: Contributions from rivers, *Rep. Stud. GESAMP*, 32, 172.
- Humphrey, A., 1972, The kinetics of biosystems: a review, in *Chemical reactor engineering*, Vol. 109, edited by R. Gould, ACS Adv. Chem. Series, 630-650.
- Kaul, L., and P. Froelich, 1984, Modeling estuarine nutrient geochemistry in a simple system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1417-1433.
- Keeney-Kennicutt, W., and B. Presley, 1986, The geochemistry of trace metals in the Brazos river estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 22, 459-477.
- Knox, S., D. Turner, A. Dickson, M. Liddicoat, M. Whitfield, and E. Butler, 1981, Statistical analysis of estuarine profiles: application to manganese and ammonium in the Tamar estuary, *Est. Coast. Shelf Sci.*, 13, 357-371.
- Lancelot, C., and G. Billen, 1985, Carbon-nitrogen relationships in nutrient metabolism of coastal marine ecosystems, in *Adv. Aquatic Microbiol.*, Vol. 3, edited by H. Jannash and P. LeB Williams, Academic Press, London, 263-321.
- Lasaga, A., and D. Rye, 1993, Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems, *Am. J. Sci.*, 293, 361-404.
- Leonard, B., 1984, *Third-Order Upwinding as a Rational Basis for Computational Fluid Dynamics*. Elsevier Science Publishers, North-Holland.
- Liss, P., 1976, Conservative and non-conservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing, in *Estuarine Chemistry*, edited by J. Burton and P. Liss. Academic Press, London, 93-130.
- Liss, P., 1983, Gas transfer: experiments and geochemical implications, in *Air-sea exchange of gases and particles*, edited by P. Liss and W. Slinn, Reidel, Dordrecht, 241-298.
- Millero, F., and M. Sohn, 1992, *Chemical oceanography*. CRC Press, Boca Raton.
- Mills, G., and J. Quinn, 1984, Dissolved copper and copper-organic complexes in the Narragansett bay estuary, *Mar. Chem.*, 15, 151-172.
- Moek, W., and B. Koene, 1975, Chemistry of dissolved inorganic carbon in estuarine and coastal brackish waters, *Est. Coast. Shelf Sci.*, 3, 325-336.

- Morgan, J., and Stone, 1985, Kinetics of chemical processes of importance in lacustrine environments, in *Chemical Processes in lakes*, edited by W. Stumm, Wiley, New York, 389-426.
- Nihoul, J., 1993, *Application of mathematical modelling to the marine environment*. E. Riga, Liège.
- Officer, C., 1976, *Physical oceanography of estuaries*. Wiley, New-York.
- O'Kane, J., 1980, *Estuarine Water-Quality Management*. Pitman, London.
- Press, W., B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, 1986, *Numerical Recipes: the art of Scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Regnier, P., A. Mouchet, F. Ronday, and R. Wollast, 1996, A model for computing long-term fluxes in strong tidal estuaries, *Cont. Shelf Res.*, submitted.
- Regnier, P., and C. Steefel, 1996, Transient dynamics of reactive species in strong tidal estuaries, in *Proceedings of the fourth international symposium on the geochemistry of the earth surface- 22-28 july 1996*, edited by S. Bottrell, Leeds University Press, Leeds. 147-150.
- Servais, P., G. Billen, and M.-C. Hascoet. 1987, Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters, *Wat. Res.*, 21, 445-450.
- Soetaert, K., P. Herman, and J. Kromkamp, 1994, Living in the twilight: estimating net phytoplankton growth in the Westerschelde estuary (the Netherlands) by means of an ecosystem model (MOSES), *J. Plankton Res.*, 16, 1277-1301.
- Soetaert, K., and P. Herman, 1993, *MOSES-model of the Scheldt estuary- Ecosystem model development under SENECA*. Report NIOO-Yerseke.
- Soetaert, K., and P. Herman, 1995, Nitrogen dynamics in the Westerschelde estuary (SW Netherlands) estimated by means of the ecosystem model MOSES, *Hydrobiologia*, 311, 225-246.
- Somville. M., 1980, Etude écophysiological des métabolismes bactériens dans l'estuaire de l'Escaut, Ph.D. thesis, Université Libre de Bruxelles.
- Steefel, C., and A. Lasaga, 1994, A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Am. J. Sci.*, 294, 529-592.
- Streeter, H., and E. Phelps, 1925, Study of the pollution and natural purification of the Ohio river. III factors concerned in the phenomena of oxidation and reaeration, *Bull. U.S. Publ. Health Serv.* 116.
- Van Cappellen, P., J.-F. Gaillard, and C. Rabouille, 1993, Biogeochemical transformations in sediments: kinetic models of early diagenesis, in *Interactions of C,N,P and S biogeochemical cycles and Global Change*, edited by R. Wollast, F. Mackenzie, and L. Chou, Springer-Verlag, Berlin, 401-446.
- Van Cappellen, P., and Y. Wang, 1995, Metal cycling in surface sediments: modeling the interplay of transport and reaction, in *metal contaminated sediments*, edited by H. Allen, Ann Arbor Press, Chelsea, MI, 21-64.
- Van Cappellen, P., and Y. Wang, 1996, Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese, *Amer. J. Sci.*, 296, 197-243.
- Van Gils, J., M. Ouboter, and N. De Rooij, 1993, Modelling of water and sediment quality in the Scheldt estuary, *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 27, 257-265.
- Vanderborght, J.-P., R. Wollast, and G. Billen, 1977, Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2 Nitrogen diagenesis, *Limnol. Oceanogr.*, 22, 794-803.
- Wanninkhof, R., 1992, Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 96, 7373-7382.

- Wollast, R., 1988, The Scheldt estuary, in *Pollution of the North Sea: an assessment*, edited by W. Salomons, B. Bayne, E. Duursma, and Ü. Förstner, Springer, Berlin, 183-193.
- Wollast, R., and J.-P. Vanderborcht, 1994, Aquatic carbonate systems: chemical processes in natural waters and global cycles, in *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*, edited by G. Bidoglio and W. Stumm, ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, 47-71.
- Yeats, P., 1993, Input of metals to the North Atlantic from two large Canadian estuaries, *Mar. Chem.*, 43, 201-209.

APPENDIX

The various species included in the model are related to each other by stoichiometric relationships:



where " CH_2O " stands for $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$ and refers to the biodegradable fraction of Total Organic Carbon (S_0) associated to the rate constant k_{ox} determined experimentally (see Figure 6). X' denotes that the species X is exchanged with the atmosphere.

R_1 to R_6 are described as kinetic processes according to:

$$R_1 = k_{ox} f(T) \frac{[CH_2O]}{[CH_2O] + K_{mCH_2O}} \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{mO_2}}$$

$$R_2 = k_{denit} f(T) \frac{[CH_2O]}{[CH_2O] + K_{mCH_2O}} \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-] + K_{mNO_3^-}} \frac{K_{inO_2}}{[O_2] + K_{inO_2}}$$

$$R_3 = k_{sulf} f(T) \frac{[CH_2O]}{[CH_2O] + K_{mCH_2O}} \frac{K_{inO_2}}{[O_2] + K_{inO_2}} \frac{K_{inNO_3^-}}{[NO_3^-] + K_{inNO_3^-}}$$

$$R_4 = k_{nit} f(T)_{nit} \frac{[NH_4^+]}{[NH_4^+] + K_{mNH_4^+}} \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{mO_2}}$$

$$R_5 = k_{aer} ([O_2]_{sat} - [O_2])$$

$$R_6 = k_{aer} ([CO_2]_{sat} - [CO_2])$$

where $\frac{K_{inX}}{[X] + K_{inX}}$ is an inhibition term of a specific process by the species X [Humphrey, 1972].

with the following model parameters:

$$k_{\text{ox}}^{(1)} = 7.5 \times 10^{-4} \mu M s^{-1} \quad \text{at } 278.15^\circ K$$

$$k_{\text{denit}}^{(1)} = 3.75 \times 10^{-4} \mu M s^{-1} \quad \text{at } 278.15^\circ K$$

$$k_{\text{sulf}}^{(1)} = 1.5 \times 10^{-4} \mu M s^{-1} \quad \text{at } 278.15^\circ K$$

$$k_{\text{nit}}^{(1)} = 3 \times 10^{-4} \mu M s^{-1} \quad \text{at } 278.15^\circ K$$

$$k_{\text{aer}}^{(2)} = v/\bar{d} \approx 1 \text{ to } 10 \times 10^{-6} s^{-1}$$

$$f(T)^{(1)} = 10^{\frac{T-T_0}{22.6}} \quad \text{where } T_0 = 278.15^\circ K$$

$$f(T)_{\text{nit}} = Q_{10} = 2 \text{ to } 5$$

$$K_{\text{mCH}_2\text{O}}^{(1)} = 60 \mu M$$

$$K_{\text{mO}_2}^{(3)} = 30 \mu M$$

$$K_{\text{mNO}_3}^{(3)} = 45 \mu M$$

$$K_{\text{mNH}_4}^{(3)} = 250 \mu M$$

$$K_{\text{inO}_2}^{(3)} = 15 \mu M$$

$$K_{\text{inNO}_3}^{(3)} = 15 \mu M$$

$$[O_2]_{\text{sat}}^{(4)} = 3.2 \times 10^{-5} \frac{475 - 2.65S}{33.5 + (T - 273.15)}$$

$$[CO_2]_{\text{sat}}^{(5)} = 3.55 \times 10^{-4} \alpha$$

$$\text{where } \ln \alpha = -60.2409 + 93.4517 \left[\frac{100}{T} \right] + 23.3585 \ln \left[\frac{T}{100} \right] + f(S)$$

$$\text{and } f(S) = S \left(0.023517 - 0.023656 \left[\frac{T}{100} \right] + 0.0047036 \left[\frac{T}{100} \right]^2 \right)$$

The species involved in reactions R_7 and R_8 are linked by thermodynamic equilibria, respectively:

$$\text{for } R_7 : K'_1 = \frac{a_{H^+} [HCO_3^-]}{[CO_2^*]}$$

$$\text{for } R_8 : K'_2 = \frac{a_{H^+} [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

where $[CO_2^*]$ is defined as $[(CO_2)_{aq}] + [H_2CO_3]$

and square brackets denote total concentrations (free + complexed species)

with ⁽⁶⁾:

$$\log K'_1 = \frac{6320.81}{T} - 126.3405 + 19.568 \ln T + \left(19.894 - \frac{840.39}{T} - 3.0189 \ln T \right) \sqrt{S} + 0.0068S$$

$$\log K'_2 = \frac{5143.69}{T} - 90.18329 + 14.613 \ln T + \left(17.176 - \frac{690.59}{T} - 2.6719 \ln T \right) \sqrt{S} + 0.0217S$$

with the following symbols:

v : piston velocity [$m \cdot s^{-1}$]; \bar{d} : mean water depth [m]; T : temperature [$^{\circ}K$]; and S : salinity [psu].

(1) *this work*; Somville [1980]

(2) *Franckignoulle, pers.com.*

(3) Somville [1980]

(4) O'Kane [1980]

(5) Millero and Sohn [1992]

(6) Dickson and Millero [1987]

Figure Captions

Figure 1: Steady-state curves showing the approach to equilibrium for a range of transport and interaction scales. The solid and dotted lines respectively correspond to intermediate ($100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and low ($40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) freshwater discharge conditions.

Figure 2: Area of the Western Scheldt estuary under strong tidal influence. Q represents the discharge at upstream nodes; ξ_1 , the water elevation at the estuarine mouth; S_1 and S_{45} the boundary dissolved concentrations of the solute transport model.

Figure 3: Daily runoff values for the Scheldt basin (including all major tributaries) in 1990.

Figure 4: a) Observed (filtered) salinity time series (thick line) at Prosperpolder (km 59) and Oosterweel (km 75) compared to model results (thin line); and b) Modelled temporal evolution of salinities at km 40 in the Scheldt as a function of freshwater discharge (year 1990) [Regnier *et al.*, 1996].

Figure 5: residual input (dotted line) and output (solid line) fluxes of a conservative tracer whose inland concentration is maintained constant. The dotted line represents also the output flux estimated by the AZE procedure. The arrows indicate that at the seasonal time scale, the input and output fluxes differ significantly. See text for further discussion.

Figure 6: Organic matter degradation rates obtained on two samples collected in the upstream reach of the Scheldt estuary (Andriantiatsaholiniana, *pers.com.*) . a) Temporal distribution. The solid lines are model results computed assuming a Michaelis-Menten dependence of the rate on the substrate concentration; and b) distribution versus substrate concentration $S(t)$. K_m indicates the half-saturation constant. See text for further discussion.

Figure 7: Redox conditions observed in the Scheldt estuary during the a) summer and b) winter months, compared to model results which assume internal equilibrium among the redox couples.

Figure 8: a) Distribution of oxygen (squares), nitrate (triangles), and ammonia (circles) observed through the Scheldt estuary. The dotted, dashed and solid lines represent the computed O_2 , NH_4 and NO_3 profiles, respectively; and b) Carbon dioxide (dashed line) and oxygen (dotted line) gas exchange rates compared to the rate of O_2 consumption and H^+ release by the nitrification process (solid line). The total heterotrophic activity is also drawn (dash-dotted line). Two zones may be distinguished: a domain of net H^+ production, where the effect of bacterial activity is greater than the degassing process; and a zone of net H^+ consumption where CO_2 exchange with the atmosphere is dominant.

Figure 9: a) distribution of total dissolved inorganic carbon versus salinity observed (circles) in the Scheldt estuary in april 1993. The solid line refers to model results; and b) Distribution of total alkalinity (circles) versus salinity in april 1993. The solid line is the model result.

Figure 10: Distribution profiles of a) oxygen (squares), nitrate (triangles) and ammonia (circles); b) dissolved inorganic carbon; and c) total alkalinity observed in march 1994. The model curves denoted by "a" represent the best fit of the field data. Model "b" are computed profiles using a smaller temperature correction for the nitrification rate. See text for further discussion.

Figure 11: pH distribution in the Scheldt estuary. The dotted and solid lines respectively

represent the dilution curves with and without CO_2 exchange with the atmosphere. The dashed line represents the pH distribution obtained when bacterial activity proceeds without degassing. The triangles represents the combined effects of gas exchange and biological processes while the circles include the additional potential effects of the sediments.

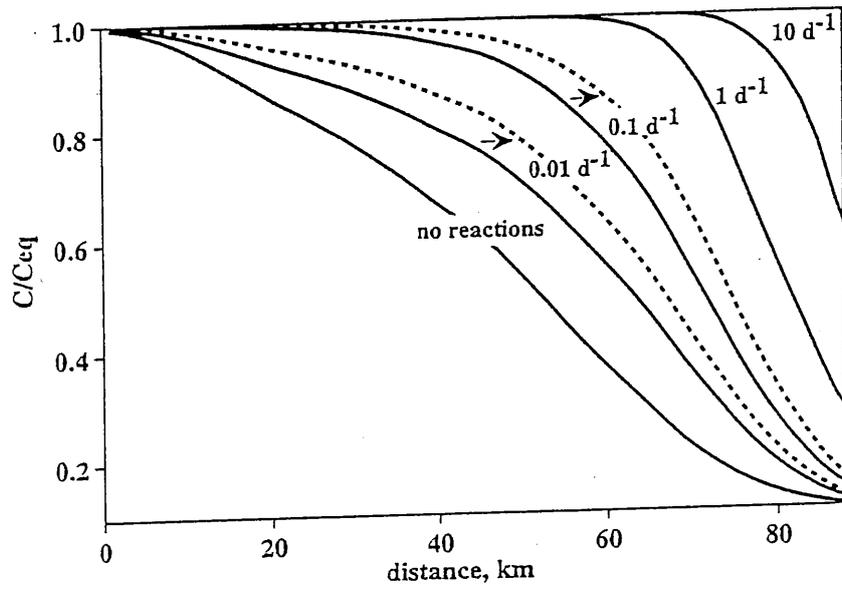


Fig 1

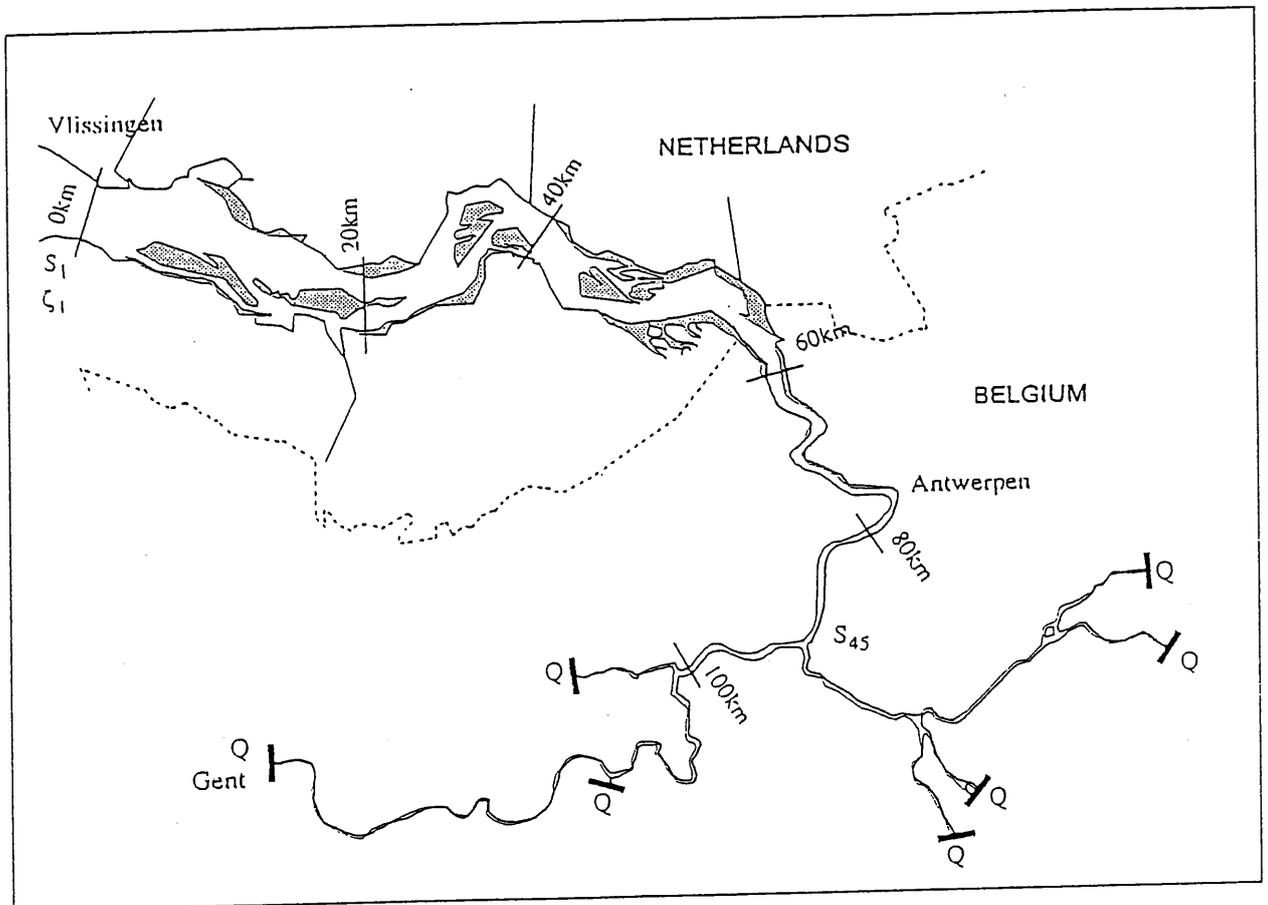


fig 2

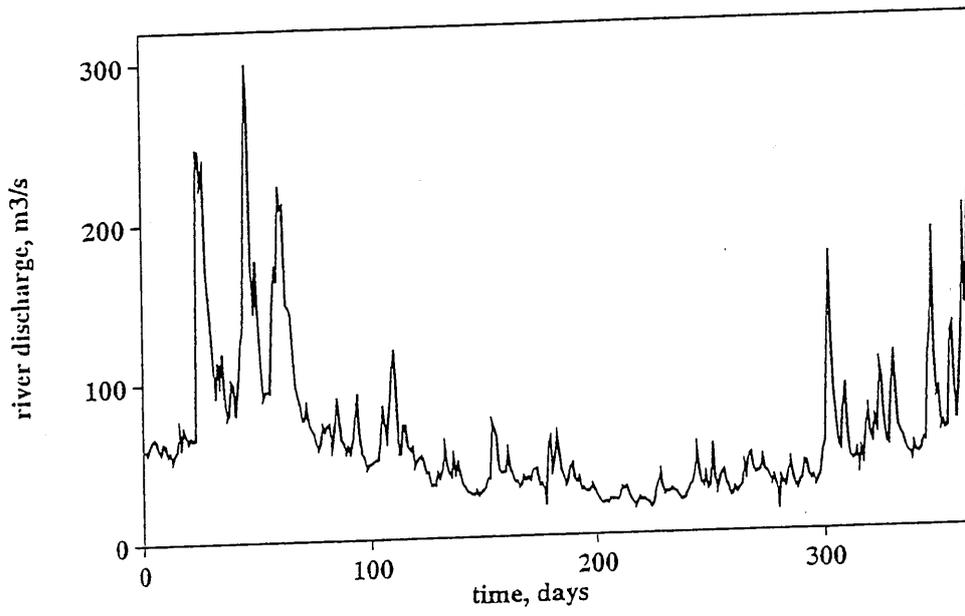


Fig 3

1920

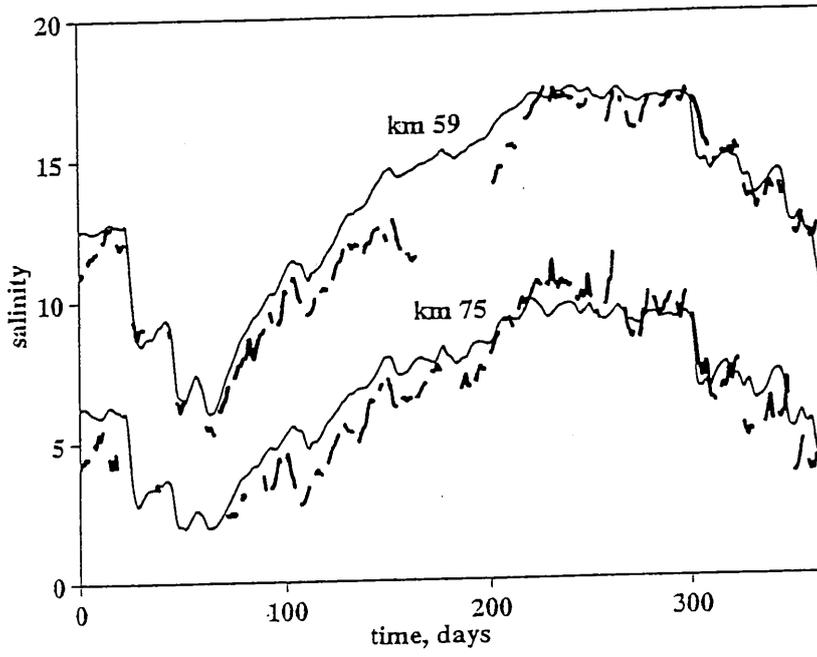
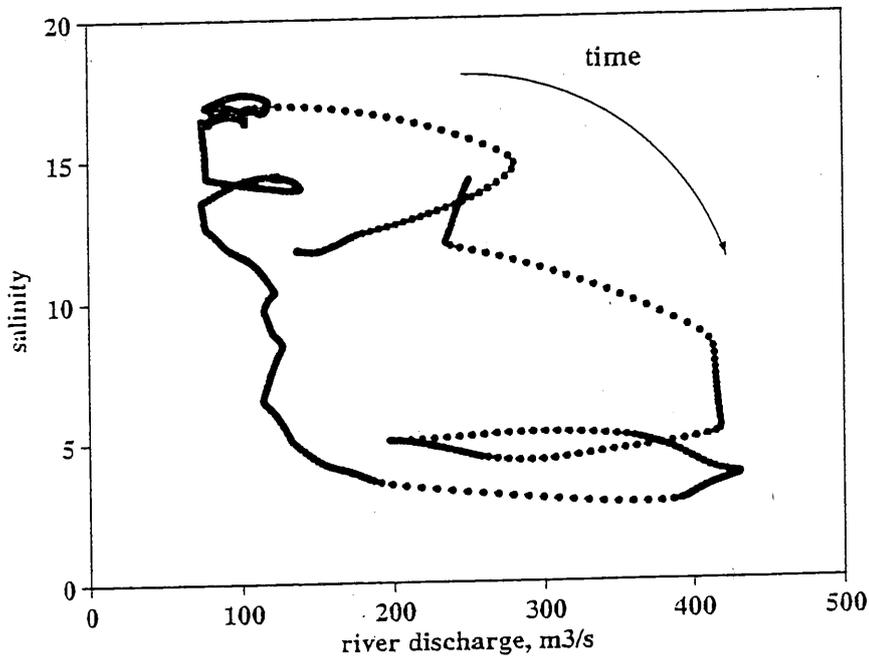


Fig 4
A



B

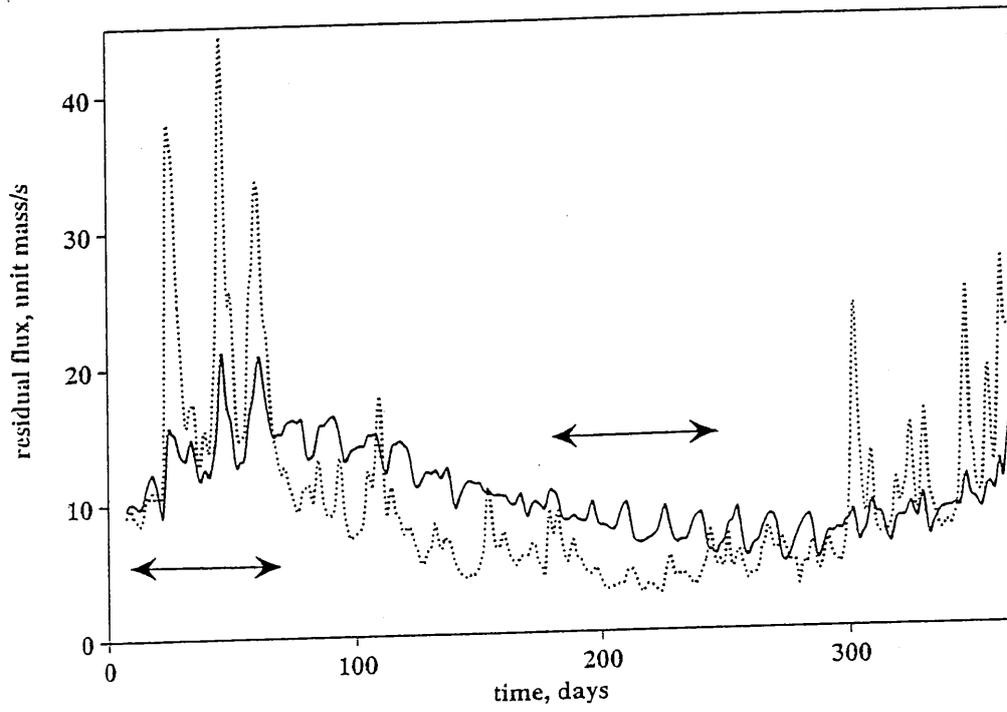
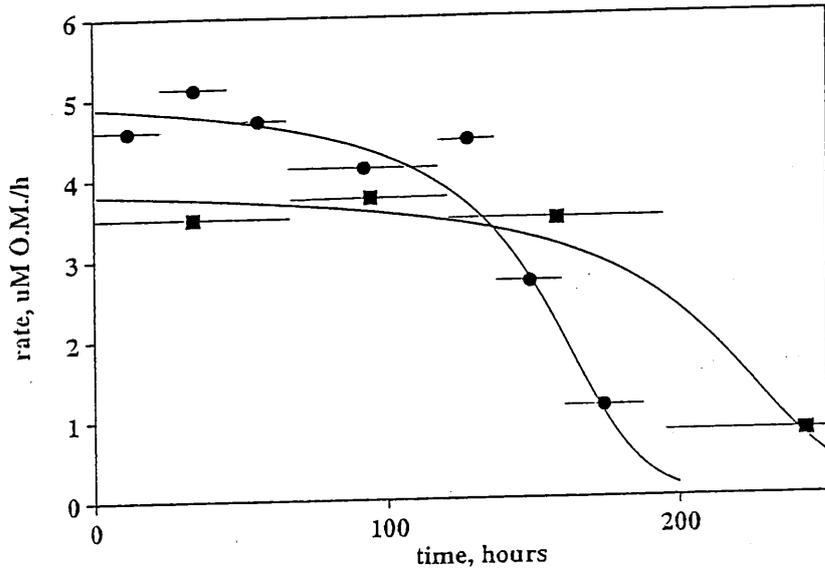
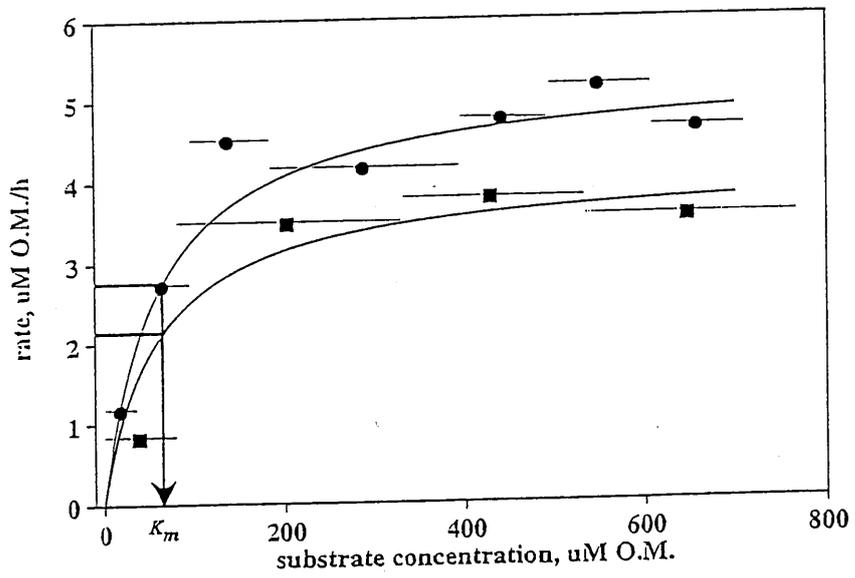


fig 2

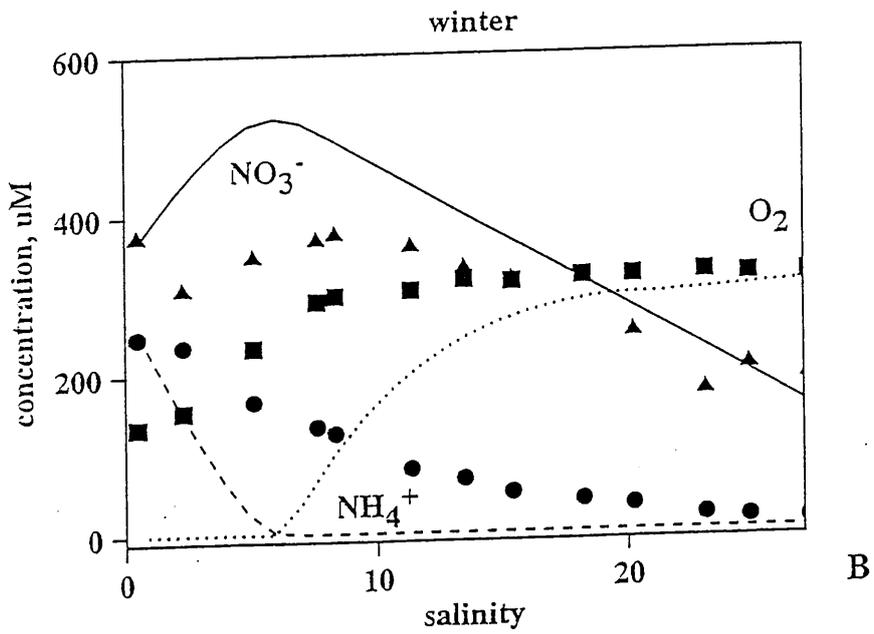
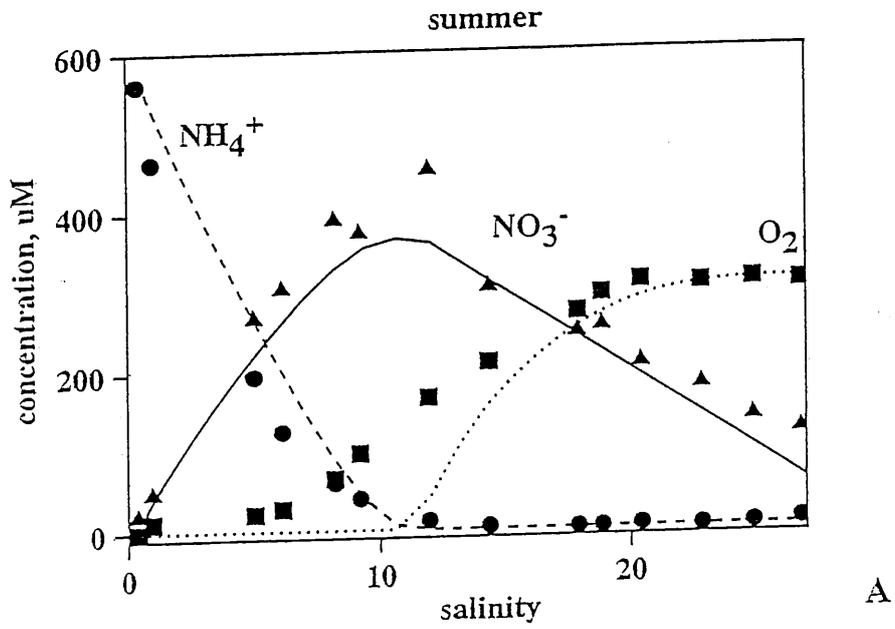


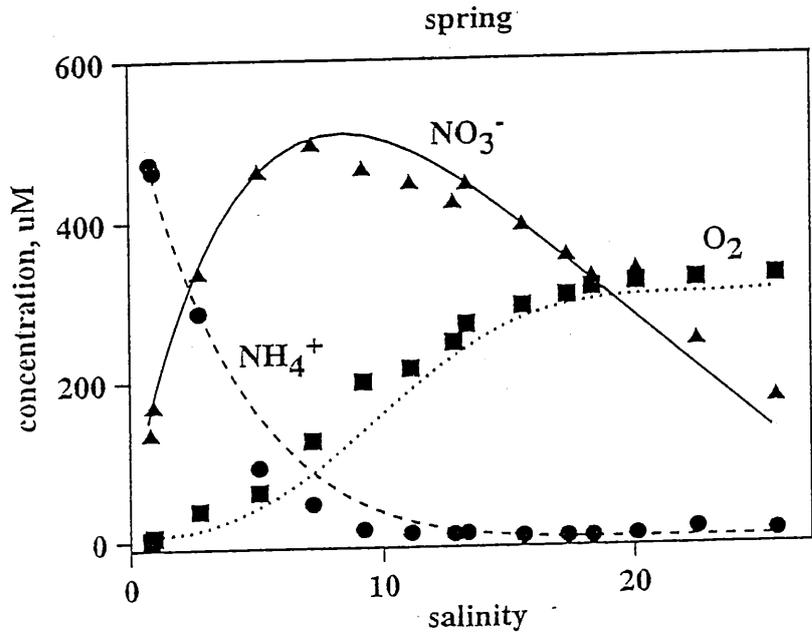
A



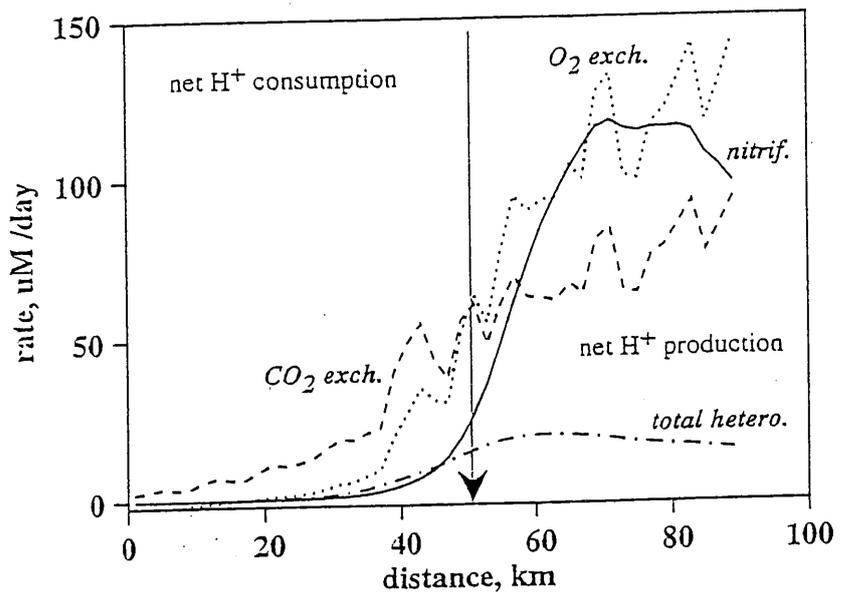
B

Fig 5



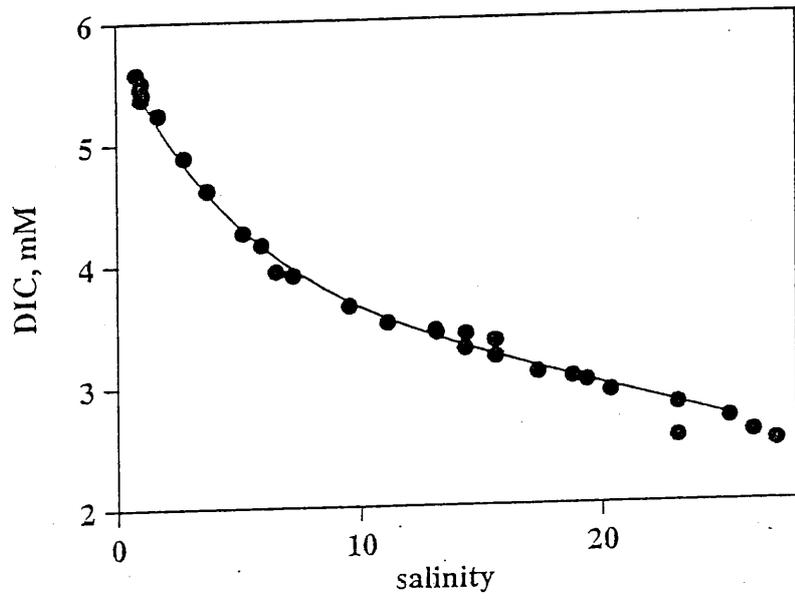


A

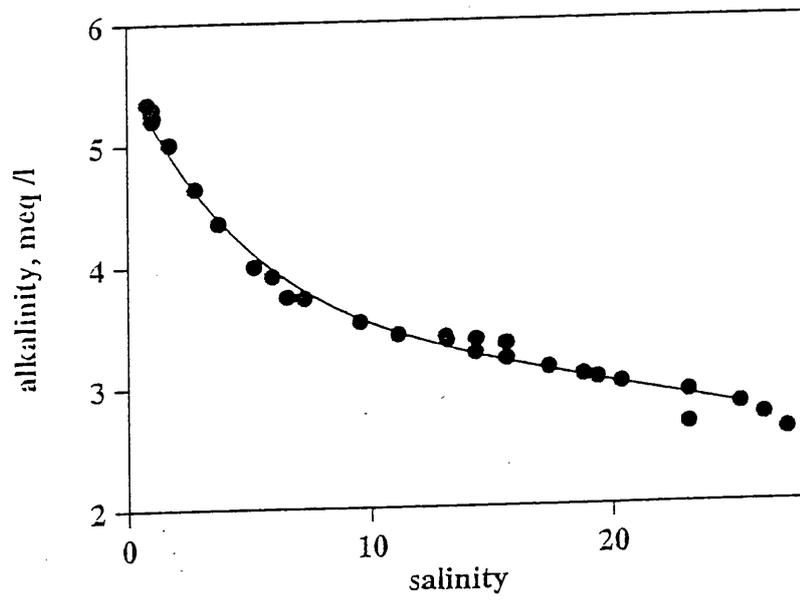


B

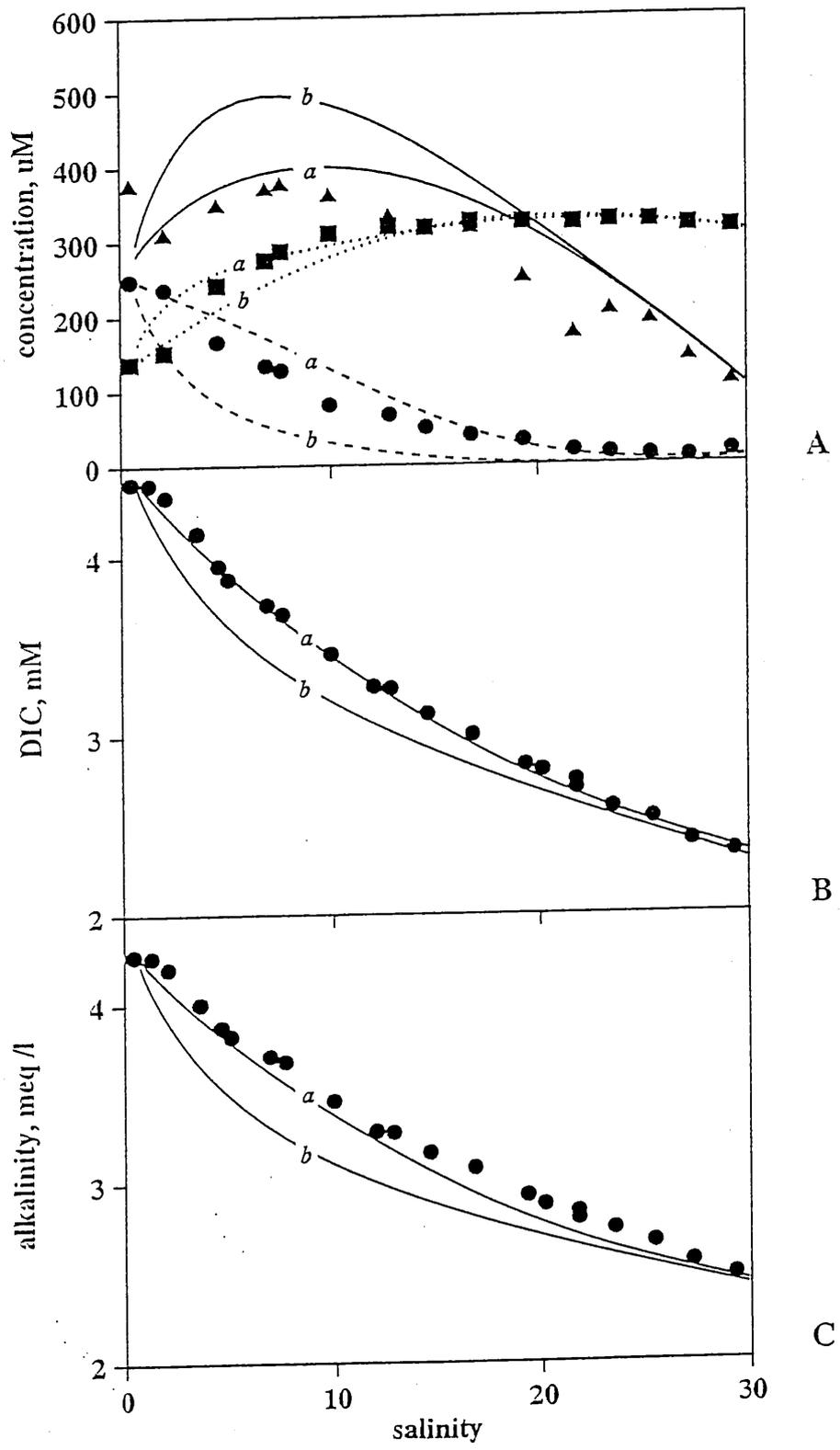
8
10
15

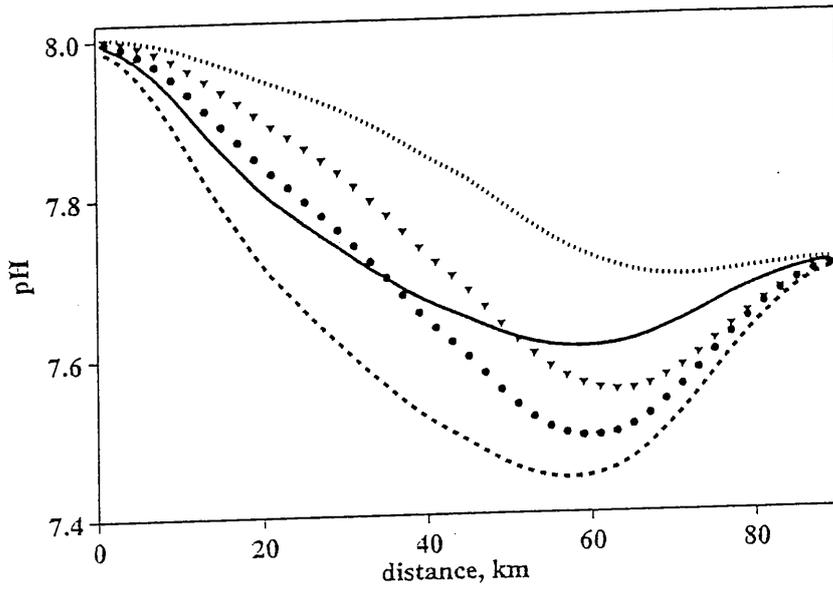


A



B





VI.4 ESTIMATING RESIDUAL FLUXES IN STRONG TIDAL ESTUARIES: DISCUSSION OF METHOD AND ILLUSTRATION BY MODEL RESULTS

Article soumis pour publication à la revue "Continental Shelf Research". Avril 1997.

Estimating residual fluxes in strong tidal estuaries: discussion of methods and illustration by model results

P. Regnier ⁽¹⁾, A. Mouchet ⁽²⁾, R. Wollast ⁽¹⁾ and F. Ronday ⁽³⁾

Submitted to Continental Shelf Research

⁽¹⁾ *Department of Oceanography, University of Brussels, Brussels, Belgium.*

⁽²⁾ *Department of Atmospheric and Planetary Physics, Astrophysics Institute, University of Liège, Liège, Belgium*

⁽³⁾ *Department of Meteorology, Institute of Physics, University of Liège, Liège, Belgium*

Introduction

The knowledge of continental inputs to the coastal marine environment is necessary for the understanding of biogeochemical cycles and for coastal seawater quality surveys. Continental inputs to the marine environment are strongly affected by the various processes occurring in the estuarine zone.

The dynamics of estuaries is driven by such external forces as freshwater inputs and sea-level change. The balance between these forcings determines the water residence time or flushing time and, therefore, influences the degree of chemical or biological transformations of terrigenous material within the estuary. As relevant environmental processes have characteristic time scales ranging from days to months, the fluxes towards the near ocean are expected to be significantly affected by fluctuations in the duration of the estuarine journey.

Internal biogeochemical transformations and transport processes are thus strongly coupled phenomena and a correct treatment of the behaviour of any chemical species requires, therefore, an explicit quantification of its transfer within the estuary.

Property-salinity plots and box-models are some of the most commonly used tools when estimating the seaward load of chemicals (e.g., *Kaul and Froelich, 1984; Mills and Quinn, 1984; Billen et al., 1985; Keeney-Kennicutt and Presley, 1986; GESAMP, 1987; Yeats, 1993; Chiffolleau et al., 1994; Shiller, 1996*). Previous studies already pointed out some of the limits of these standard models. Time variations in river concentrations may lead to a non-linear property-salinity plot for a conservative dissolved chemical (*Officer and Lynch, 1981*). When applied to systems with high salinity range, uncertainties inherent to the concentration-salinity regression method to zero salinity are very important (*Yeats, 1993*).

In such classical models, a steady-state situation with respect to the hydrodynamics is assumed and the temporal evolution of the estuarine environment is only constrained by biogeochemical transformation rates. In particular, the residence time is considered to be solely governed by the river flow. However, this assumption breaks down for systems in which non-linearities of the fluid motion yield significant spatial and temporal fluctuations of the mean flow and the mean mass transport. These departures from the mean river flow may be sufficiently efficient and persistent to have a great influence on the residence time of solute compounds within the estuary. Overlooking these contributions, in such systems, can lead to large errors when estimating material fluxes to the coastal zone.

A one-dimensional hydrodynamic and transport model of the Scheldt Estuary with realistic forcing at boundaries has hence been developed with the aim of estimating fluxes towards the North Sea. Application of this model to multi-component reaction problems confirm the potentiality of this approach and are presented in *Regnier et al.* (1997).

Although 3-D transport models would be more relevant for systems with complex geometries like the Scheldt, they are non-realistic solutions from the computational point of view when one aims to reproduce the long-term evolution of the biogeochemical state of an estuary. A first limitation arises from the large number of state-variables involved in this case as well as from the complex mechanisms responsible for the biogeochemical transformation rates. Furthermore, these models, in order to be valuable for environmental problems, need to be operated over long time period, at least one year, with a time step of less than one day. Finally, the lack of information at estuarine boundaries only adds to the difficulty of handling a 3-D model in such cases.

In this paper, the hydrodynamic and transport parts of the model are described in some details. In particular, the model is used to study the mass transport of passive tracers of continental origin both at the short-term and residual time scales. The pertinency of classical flux estimation methodologies, when applied to estuaries dominated by tidal motion, is then discussed on the basis of our model results.

Mathematical models

The cross-section integrated model

The dynamics of weakly stratified or well-mixed estuaries may be described by integrating the fluid equations over the cross-sectional area (*Uncles and Radford*, 1980; *Friedrichs and Aubrey*, 1988). The reduction to a one-dimensional problem relies on the following assumptions: hydrostatic pressure, narrow estuary with small aspect ratio (depth much smaller than width) and strong mixing between fresh and sea waters. In this case, it can be shown that the Coriolis and lateral pressure gradient terms may be neglected in a first approximation. Tidal flats and partial stratification during ebb in the upstream part of the estuary are some of the features which question the use of a 1-dimensional model. However, if violations to the above statements are local they only lead to second-order circulation

effects (*Speer and Aubrey, 1985*).

The mass and momentum conservation equations integrated over the cross-sectional area $A(x, t)$ [m^2] of a channel with arbitrary geometry, x [m] being the along-axis distance from sea, are therefore (*Nihoul and Ronday, 1976*):

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{QQ}{A} \right) = -A \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p_{atm}}{\rho} \right) - Ag \frac{\partial \xi}{\partial x} + F_t \quad (2)$$

$$\frac{\partial AC_i}{\partial t} + \frac{\partial QC_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(KA \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + AP_i \quad (3)$$

Where $U(x, t)$ = cross-section averaged velocity, [$m s^{-1}$], $Q(x, t)$ = cross-section flow, $Q = A.U$, [$m^3 s^{-1}$], g = gravitational acceleration, [$m s^{-2}$], $C_i(x, t)$ = cross-section averaged concentration of constituent i , [$mol m^{-3}$], $P_i(x, t)$ = internal and external transfer processes of C_i , [$mol m^{-3} s^{-1}$], ρ = water density, [$kg m^{-3}$], K = eddy diffusion coefficient, [$m^2 s^{-1}$], p_{atm} = atmospheric pressure, [$N m^{-2}$], and ξ = surface elevation, [m]. Contributions to momentum and mass due to wind stress and precipitation or evaporation are not included.

The friction term, F_t , contains contributions from the frictional stress on the sidewalls and from momentum fluxes generated by the quadratic products of the fluctuations in the velocity field around the average U . It is formulated as follows

$$F_t = -g \frac{U |U|}{Y^2 R} \quad (4)$$

where Y is the Chezy coefficient [$m^{1/2}$]. The hydraulic radius R [m] is the cross-sectional area divided by the wet perimeter. It may be approximated by the depth for estuaries with small aspect ratio.

Dominant terms in the momentum equation (2) are the barotropic pressure gradient and bottom friction, the advection term playing a significant role when the surface slope is weak (*Brown and Trask, 1980; Uncles and Jordan, 1980; Friedrichs and Aubrey, 1994*). The baroclinic term is only approximately 5 percent of the barotropic pressure term and is neglected in the present version of the model. It is parametrized by means of variable coefficients of friction: one longitudinal profile of Y for the flood and one for the ebb regime. In the future, this term will be explicitly taken into account.

Under the above assumptions, the momentum equation, with H the instantaneous water depth [m], becomes

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} = -g \frac{\partial \xi}{\partial x} - g \frac{U |U|}{Y^2 H} \quad (5)$$

The main contribution to the effective longitudinal eddy diffusion (first term on the right hand side of equation (3)) arises from the mean product of fluctuations in velocities and concentrations around their respective cross-section mean values. These variations in directions not explicitly handled by the model are responsible for a very efficient turbulent mixing (*Nihoul and Ronday, 1976*).

The set of non-linear partial differential equations (1), (3) and (5) is used for the computation of fluxes of chemical species in the Scheldt estuary. This approach simplifies drastically the model without a too large reduction of its scope.

Model of residual transport

Residual variables are defined as the slowly varying components of the signal with characteristic time scales from a few days to a few months. In tidally dominated estuaries such as the Scheldt, strong tidal currents are superimposed on weak (one to two orders of magnitude smaller) low frequency currents which are mainly driven by river inputs, sea-level changes due to meteorological forcing and non-linear interactions between short-term components.

If $\langle \cdot \rangle$ denotes an averaging operator such that the residual of any variable X is $\langle X \rangle$ one has

$$X = \langle X \rangle + X' \quad \text{and} \quad \langle X' \rangle = 0 \quad (6)$$

where X' contains only the short-term fluctuations of X . With the assumption that $\langle X \rangle$ is stationary over the averaging period it follows that

$$\begin{aligned} \langle X Y \rangle &= \langle X \rangle \langle Y \rangle + \langle X' Y' \rangle \\ \text{as } \langle \langle X \rangle Y' \rangle &= \langle X \rangle \langle Y' \rangle = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

The cut-off frequency of the averaging operator is chosen such that most of the variability due to tidal motion is cancelled out. If the averaging operator is linear, with constant length, it commutes with derivatives. The equations for residual transport are obtained by averaging equations (1) and (3). This leads to

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle Q \rangle}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \langle A \rangle \langle C_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle Q \rangle \langle C_i \rangle}{\partial x} = -\frac{\partial \langle Q' C_i' \rangle}{\partial x} - \frac{\partial \langle A' C_i' \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \langle A K \frac{\partial C_i}{\partial x} \rangle + \langle A P_i \rangle \quad (9)$$

Equation (9) indicates that short-term fluctuations effectively contribute, through non-linear interactions, to the long-term transport. The two first terms on the right hand side of (9) are fluxes due to the spatial and temporal fluctuations at the shorter time scale which contribute to the mixing at the residual scale.

An effective axial dispersion coefficient for the residual transport may be defined as follows:

$$\Gamma(x, t) = \frac{-\langle Q' S' \rangle + \langle K A (\partial S / \partial x) \rangle - \int_x (\partial \langle A' S' \rangle / \partial t) dx}{\langle A \rangle (\partial \langle S \rangle / \partial x)} \quad (10)$$

The salinity, S , is used as a conservative tracer. This equation is only valid if $S > 0$. The same dispersion coefficient applies to every tracer.

Dominant terms in Γ are those linked to shear processes (2^d term in (10)) (Uncles and Radford, 1980) and to fluctuating horizontal currents (Ronday, 1975; Nihoul, 1980).

Using the effective dispersion coefficient defined above, the resulting equation for solute transport is given by:

$$\frac{\partial \langle A \rangle \langle C_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle Q \rangle \langle C_i \rangle}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\langle A \rangle \Gamma(x, t) \frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial x} \right) + \langle A \rangle \langle P_i \rangle \quad (11)$$

This equation has the same form as (3). As explained further in the text, $\Gamma(x, t)$ is obtained by running the model at the short time scale while carrying up the calculation of the average of fluctuations product. Once performed, (8) and (11) can then be used for modeling the long-term (weekly, seasonal...) evolution of materials. Such procedure is valid for a non-conservative element only if its sink or source terms (P_i) have characteristic time scales (or e-folding time for a first order process) greater than the averaging length (in this case $\langle A P_i \rangle \approx \langle A \rangle \langle P_i \rangle$). If very fast (instantaneous) reactions occur, then the model should focuss on the products rather than on the reactants.

The flow in (8) may be separated in two components: $\langle Q \rangle = Q_r + Q_{RES}$ with Q_r the freshwater discharge, such that equation (8) reduces to:

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} + \frac{\partial Q_{RES}}{\partial x} = 0 \quad (12)$$

In most work related to estuaries, it is considered that tidally averaged quantities represent quasi-steady-state values. The validity of this assumption is however restricted to cases for which the tide is made of at most one significant constituent.

If the tide at the open-sea boundary contains a single frequency, non-linearities in the friction and advection terms will generate harmonics of this primary wave (e.g. for the M_2 tide: M_4 , M_6 , M_8 , ...). If the length of the averaging operator is at least equal to the period of the incoming wave it is straightforward to show that, for constant Q_r , the residual values of A are constant with respect to time. Hence $\langle Q \rangle = Q_r$ at any location along the estuary.

If the sea-level forcing is made of several periodic components, non-linearities, besides generating harmonics of each components, create compound waves corresponding to the linear combination of the primary waves frequencies (*Heaps and Adam, 1975*). For example, the spring-neap cycle results from the subtraction of the M_2 and S_2 frequencies. Such non-linear generation may enhance existing waves (*Parker, 1991*). If these compound waves result in a non-negligible signal with greater period than the primary waves, then averaging over one tidal cycle does no longer produce stationary values. In this case the spatial derivative of $\langle Q \rangle$ does not vanish and significant contribution from Q_{RES} to the residual flow is expected.

Steady-state models

The classical methods used in estuarine studies rely on the assumption that averaged quantities are at steady-state or that non-linearities do not result in a significant motion at the longer time scale.

In order to avoid any confusion later in the text, a new notation is introduced in this section. An overbar (\bar{X}) denotes the mean value of X obtained under the assumption that the mean hydrodynamic

characteristics of the estuary are at steady-state. On the contrary $\langle X \rangle$ denotes the residual of X and is not associated to a time invariant residual hydrodynamic state.

If the averaged hydrodynamic variables are considered to be at steady-state then the time derivatives in equations (8) and (11) vanish; with (11) being written for salinity. One then gets:

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} = 0 \quad \text{or} \quad \bar{Q}(x) = Q_r \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (Q_r \bar{S} - \bar{D} \bar{A} \frac{\partial \bar{S}}{\partial x}) = 0 \quad \text{or} \quad \bar{D} = \frac{Q_r \bar{S}}{\bar{A} (\partial \bar{S} / \partial x)} \quad (14)$$

in which Γ is replaced by \bar{D} by a similar will of clarity.

Two important consequences arise from this simplification. First, at any location along the estuary the flow is given by the river inputs. Second, equation (14) shows that salinity may be considered as a conservative index of mixing: \bar{D} is completely determined if $\bar{S}(x)$ and Q_r are given.

Under these assumptions, the transport equation (11) for any dissolved element becomes

$$\bar{A} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (Q_r \bar{C}_i - \bar{D} \bar{A} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x}) = \bar{A} \bar{P}_i \quad (15)$$

Changing the independent variable from x to \bar{S} , $\partial \bar{C}_i / \partial x = (\partial \bar{C}_i / \partial \bar{S})(\partial \bar{S} / \partial x)$, and combining (14) with (15) leads to:

$$\bar{A} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} + Q_r \frac{\partial}{\partial x} (\bar{C}_i - \bar{S} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{S}}) = \bar{A} \bar{P}_i \quad (16)$$

$(\bar{C}_i - \bar{S} \partial \bar{C}_i / \partial \bar{S})$ in equation (16) corresponds to the intercept at zero salinity for the tangent to the concentration-salinity curve (*Officer and Lynch, 1981*).

Box models

The theoretical bases for box-modeling are the balance of fluxes and the conservation of mass on some time period. Applying these principles to estuaries one obtains a set of equations similar to the one made of (13) to (15) with the diffusion terms representing the up-estuary fluxes of salt or concentration which maintain the longitudinal gradients on such period. Box-models are frequently used to reproduce processes with high weekly or seasonal variability but rely on the assumption that the tidally averaged hydrodynamic characteristics of the estuary are at steady-state over such periods. The temporal evolution results either from internal processes or from varying values of Q_r or C_i at the landward boundary.

The implicit assumption underlying box modeling is that the freshwater flow completely determines the salinity profile in the estuary. $\bar{D}(x)$ is derived from field measurements by associating salinity values to the freshwater flow observed at the same time. Salinity values used in (14) are most often obtained from punctual measurements along the estuary axis (usually performed at low water slack) but may also represent tidally averaged values.

Apparent Zero End Member method

The AZE method goes one-step further in the simplification as it assumes that the distribution of any conservative dissolved element is completely determined by the dilution curve of river water with sea water (Boyle *et al.*, 1974; Liss, 1976).

For a conservative tracer at steady-state, equation (16) reduces to

$$\frac{\partial}{\partial x}(\overline{C}_i - \overline{S} \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial \overline{S}}) = 0 \quad \text{hence} \quad \frac{\partial^2 \overline{C}_i}{\partial \overline{S}^2} = 0 \quad (17)$$

meaning that under the preceding assumptions, \overline{C}_i is a linear function of salinity.

The AZE method (figure 1) is widely used in estuarine biogeochemistry for two reasons:

- deriving the net flux of dissolved elements through the estuarine mouth (e.g. Yeats, 1993; Martin and Whitfield, 1983). Measurements of C and S in the high salinity mixing range enable a regression toward zero salinity which gives the *Apparent Zero End Member* concentration or C_{AZE} . According to equation (16), the net seaward load is then given by $Q_r \cdot C_{AZE}$.
- deriving the behaviour of any chemical within the estuary (Salomons and Förstner, 1984). As a conservative element should plot linearly against salinity, curvilinear property-salinity plots indicate either an uptake or a release from the dissolved phase.

With respect to box models, the AZE method makes the additional assumption of steady-state for the concentration field.

Application to the Western Scheldt Estuary

The Scheldt Estuary

The Scheldt river and its tributaries drain 21580 km² in northwestern France, northern Belgium and southwestern Netherlands (figure 2). The hydrographic basin includes one of the most heavily populated regions of Europe, where highly diversified industrial activity has developed and as a consequence, large amounts of domestic and industrial wastes are carried towards the Scheldt estuary.

The tidal regime is semi-diurnal with mean neap and spring ranges of 2.7 and 4.5 m respectively (figure 3a). The average freshwater discharge is 107 m³s⁻¹ (Antwerpse Zeediensten, 1991) which represents 4.8 10⁶ m³ during one M_2 tidal period, while the volume of the sea-water flowing up the estuary during the flood is about 1 10⁹ m³ (Wollast, 1988). The Scheldt estuary may hence be considered as a macrotidal system, with an average residence time in brackish waters of 1 to 3 months. The mixing zone of fresh and salt waters extends over a distance of 70 to 100 km.

On the basis of geometrical and dynamical criteria, the Scheldt estuary can be divided into three zones (Peters and Sterling, 1976). The first, downstream of Waalsoorden (km 40) is characterized by a complicated system of ebb and flood channels; the tidal motion is large and the mixing important

with weak vertical shear stress. From Waalsoorden up to Rupelmonde (km 90), the river is reduced to a single well defined channel in which mixing is partial with longitudinal and vertical salinity gradients being observed during a tidal cycle. The third zone, upstream of the Rupel mouth (km 90) may be considered as the fluvial system of the Scheldt estuary with its network of tributaries.

The numerical model

The one-dimensional hydrodynamical model covers the whole area of the Scheldt where significant tidal influence is observed. It extends up to 150 km from the river mouth and includes all the major tributaries (figure 2). The solute transport model is restricted to the mixing zone of fresh water with sea water situated between Vlissingen and the confluence of the Rupel (km 90) and is run off-line.

The continuity and mass transport are discretized on a staggered grid by the finite volume method so that mass conservation is ensured. The governing non-linear partial differential equations (1) and (5) are solved by a finite difference scheme for 116 meshes using a spatial discretization of 2 km and a time step of 100 s. The unknowns are $A(x, t)$ and $Q(x, t)$. The irregular geometry is explicitly taken into account in the hydrodynamic model. Measured values of width and cross-section area for specific water heights are used to derive $\xi(x, t)$ at mesh centers and $Q(x, t)$ at mesh interfaces from the calculated $A(x, t)$ and $U(x, t)$ respectively (Borgerhout, 1977).

As the equations of motion are applied to the unsteady flow propagation in a network of open channels special care needs to be devoted to the various conditions prevailing at the junctions. A more complete discussion may be found in Muir (1978). Momentum conservation requires equal elevations at junction nodes. The computed water level in the main river provides then a boundary condition for the downstream end of the tributary. Furthermore, continuity requirement gives a relationship between the inflow and the outflow at the junction. With a double precision algorithm, mass conservation over long runs was found to be good.

The boundary conditions that must be provided to the hydrodynamic model are the water elevation at Vlissingen and the river input at upstream nodes. The various river flows (denoted by Q in figure 2) are characterized by an extremely high variability. Fast transient fluctuations (on the order of a few days) in freshwater discharge (figure 3b) are superimposed onto the seasonal evolution and therefore a near steady-state situation with respect to the freshwater flow is rarely reached.

The open-sea tidal forcing, $\xi(1, t)$, is represented by a sum of harmonics of the form

$$\xi(1, t) = \sum_{k=1}^M H_k f_k \cos[2\pi(\nu_k t + V_k + \mu_k - K_k)] \quad (18)$$

where H_k is the amplitude of the k_{th} tidal constituent or astronomical component and where K_k , V_k , f_k , μ_k and ν_k respectively denote the phase lag of the equilibrium tide, the astronomical argument, the nodal corrections on the amplitude and phase and the frequency. Harmonic analysis of the available tide-gauge records at Vlissingen (Mouchet, 1993) provided the relevant values of H_k and V_k ; 24 tidal

constituents are used in (18). Reconstructed and observed tidal elevations at Vlissingen in 1985 are shown in figure 3c. Fluctuations in the meteorological forcing in the North Sea, and to a lower extent in the freshwater discharge, are responsible for shifts in the mean surface level. The reconstructed time serie does not include such processes which explain most of the difference between the observed and predicted elevations (figure 3d).

Equation (3) for short-term or (11) for residual transport are solved on 45 grid points. Open-sea boundary conditions depend on the flow direction: a no flux condition is imposed when the motion is seaward while in the case of landward flow a fixed concentration is specified. The up-estuary boundary condition is discussed further in the text.

A more complete discussion of the numerical scheme used for solute transport is given in Appendix. For the analysis of long-term fluxes, the high frequency components of the tide need to be removed from the original signal. A classical averaging method is not suitable when the tidal forcing has contributions at relatively close frequencies (e.g. M_2 , S_2 and N_2). To avoid aliasing, the averaging operator must consist in a filter with a cut-off frequency less than 1 day^{-1} . We use a symmetric finite impulse response filter which is a linear operator and ensures that no phase shift occur in the filtered sequence (Rabiner and Gold, 1975).

The computed hydrodynamic fields are therefore filtered and decimated such that the resulting output signal contains only contributions with period longer than 1 day. Using the filtered fields and provided that we know the dispersion coefficient $\Gamma(x, t)$, the residual solute transport model (equation (11)) can then be run with a larger time step.

Residual quantities may be obtained either by filtering the output of the tidal transport model or by running the residual model. For convenience, the transport model when forced by the hydrodynamic fields containing short-term fluctuations will be called the *tidal transport model* while we will refer to the *residual transport model* when the forcing is provided by the residual hydrodynamic transport and cross-sections.

Calibration and validation

The Chezy coefficient (equation (5)) is adjusted so as to reproduce at best the observed tidal curves for different location along the estuary. Observed and computed extrema of elevations along the main river are displayed in figure 4b. Direct flow measurements are not feasible, but, on the other hand, can be estimated from the volume of water entering and leaving the estuary during the different phases of one tidal cycle (*cubature* method). In the course of one spring-neap tide cycle our model predicts that at Vlissingen the maximum water transport during flood is in the range 71.410^3 to $107.310^3 m^3 s^{-1}$ while ebb values are comprised between $56.710^3 m^3 s^{-1}$ and $83.610^3 m^3 s^{-1}$. These figures compare favourably with the corresponding values of $95.310^3 m^3 s^{-1}$ and $71.510^3 m^3 s^{-1}$ obtained by the cubature method for an *average tide* (Bestuur der Waterwegen, 1966).

In-situ salinity data were used to calibrate the *tidal transport model*. The dispersion coefficient K

appearing in equation (3) was first calibrated for different ranges of river discharge conditions. For each imposed freshwater flow an average salinity distribution was computed under constant tidal forcing. Figure 4a compares the computed profiles with the mean salinity distribution obtained for 3 different Q_r ranges. For each range, a large set of in-situ measurements were used to determine the mean salinity values and their associated standard deviation (*Wollast and Marijns, 1981*). The tidally averaged salinity distribution is strongly dependent on the freshwater flow value, the maximum gradient being shifted seaward as the river flow increases. The best fit of the salinity profiles is obtained for K being equal to $80 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ from km 0 to km 40 and increasing regularly up to $140 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ from km 40 to km 90. This transition roughly corresponds to the area where the complicated system of ebb and flood channels turns into a single, well defined channel.

The effective residual dispersion coefficient, $\Gamma(x, t)$, is obtained by filtering the different quantities present in equation (10), after their computation by the *tidal transport model* (the term $\partial_t \langle A'c' \rangle$ is not included in this work).

In order to provide meaningful results, the computation of the various averages must imperatively be consistent with the discretization scheme. Values of Γ obtained by this method are about 2 times larger than those of K .

The transport models may be validated against time-series of residual salinity data. Residual salinity fields observed at various locations along the estuary are reproduced in figure (5). The long-term salinity evolution is strongly sensitive to the seasonal change in river discharge and, to a lesser extent, to the fortnightly tidal oscillation which has a smaller amplitude. The curves superimposed on the data were obtained respectively by filtering the salinity computed by the *tidal transport model* (figure 5a) or by running the *residual transport model* along with the relevant Γ field obtained as described above (figure 5b). Data and model values were submitted to the same filtering procedure.

Discussion

In most work related to estuaries, it is assumed that tidally averaged quantities represent quasi steady-state values. Box-models rely on the assumption that the residual hydrodynamic characteristics of the estuary are steady, while in the AZE method the additional condition of a steady-state concentration field is required. The quasi steady-state approximation is now discussed on the basis of model results. The errors in flux estimates which arise from such hypothesis are also considered.

Transient dynamics

Time dependencies appear both in solute transport and in the equations driving the water flow itself. In order to investigate the importance of these transient phenomena, a comparison between the characteristic dimensions of water circulation and solute transport with those defining the system boundary conditions needs to be carried out.

The water flow

The relative magnitude of the departure of the local mean flow value from that of the freshwater discharge depends on the physical characteristics of the estuary and on the external forcing. In the Scheldt estuary sea-level fluctuations are dominated by the M_2 , S_2 and N_2 tidal components. The combinations of these constituents result in the spring-neap tidal cycle ($M_2 - S_2$) and its monthly modulation ($M_2 - N_2$). Both features are important characteristics of the sea level change at the residual time scale (figure 3a) and markedly influence the motion within the estuary. These low-frequency compound waves result in non-negligible fluctuations in the residual flow field (figure 6a). The variability and the departures of $\langle Q \rangle$ from Q_r increase seaward and are noticeable even for high freshwater discharge. Changes due to these fluctuations of tidal origin dominate the residual flow in the marine part of the Scheldt (from 0 to 50 km) for low and average freshwater discharge. If a low river flow coincides with a spring tide, the residual flow is directed toward the land (positive values) within a significant portion of the estuary. This situation may last for several days and results in an higher flushing time.

“Snapshots” of Q_{RES} at different dates along the estuarine transect are shown in figure 6b. It is seen that significant spatial gradients in Q_{RES} are far from being occasional events and are more pronounced in the marine part of the Scheldt (from 0 to 50km). It is obvious that the assumption of steady residual hydrodynamic quantities, which requires that $\partial\langle Q \rangle/\partial x = 0$, is never met in the Scheldt estuary.

The concentration field

Additional time dependencies related to solute transport are superimposed on the transient behaviour of the water flow itself. These transient features are particularly important to consider because dispersion coefficients in box-modeling (\bar{D}) are obtained under the implicit assumption that the mean hydrodynamic characteristics of the estuary are at steady-state (equation(14)) or simply because the concentration field in the AZE method is considered steady. In the latter case, the whole concentration field evolves instantaneously from one steady-state to another.

The validity of such approximations can easily be investigated on the basis of salinity (S) versus river discharge (Q_r) relationships. Indeed, at any position along a steady-state estuarine system, the solution of S versus Q_r should be unique, as shown by the solid curve in figure 7a. On the contrary, the observed yearly evolution of salinity at a given point in the Scheldt estuary (figure 7a) indicates that very large differences in concentration are observed for the same river flow (*Wollast and Duinker, 1982*). The salinity distribution strongly reflects the history of the water discharge. This observation is reproduced by the *tidal transport model*, using measured tidal heights and daily freshwater discharges to compute the hydrodynamic fields (figure 7b).

The constituent flux

At any specific location along the estuary, time-dependencies in water flow and solute transport markedly influence the cross-sectional average residual salt flux F_x^S . If $F_x^S(t)$ is defined according to

$$F_x^S(t) = \left[\langle Q \rangle \langle S \rangle - A\Gamma \frac{\partial \langle S \rangle}{\partial x} \right]_x \quad (19)$$

one obtains by integrating equation(11) from the landward ($x = r$) to the seaward ($x = s$) limit of the estuary that

$$F_s^S - F_r^S = \int_r^s \frac{\partial}{\partial x} \left[\langle Q \rangle \langle S \rangle - A\Gamma \frac{\partial \langle S \rangle}{\partial x} \right] dx = - \int_r^s \frac{\partial \langle A \rangle \langle S \rangle}{\partial t} dx \quad (20)$$

Therefore, the residual salt flux at the estuarine mouth is given by

$$F_s^S = - \int_r^s \frac{\partial \langle A \rangle \langle S \rangle}{\partial t} dx \quad (21)$$

because the estuarine landward limit is defined at the location where $F_r^S \sim 0$. Figure 8 shows that the combined effect of spring-neap tides and the long relaxation time of the concentration field creates significant mass imbalances at all time scales. Indeed, for full steady-state conditions, the tidally averaged salt flux at the estuarine mouth should be equal to zero. In this case, the down-estuary advective flux $\langle Q \rangle \langle S \rangle = Q_r \langle S \rangle$ associated with the freshwater discharge would be balanced everywhere in space by the up-estuary dispersive flow $A\Gamma \partial \langle S \rangle / \partial x$. Therefore, the extent of which F_s^S differs from zero gives an indication of the importance of transient features in the estimation of residual fluxes.

Mixing dynamics

Most data concerning reactive species are still interpreted on the basis of property-salinity plots only. In a large number of estuarine studies, dilution curves are not solely used to characterize and assess the extent of geochemical transformations but also to provide seaward flux estimates.

Previous studies on the dynamics of solute mixing already pointed out some of the limits of these standard models. In particular, time variations in river concentrations under steady hydrodynamic conditions were investigated in details by *Officer and Lynch* (1981). In this paper, we extend the study to the general case of fully transient conditions and consider the relationship between along-channel constituent fluxes and property-salinity plots.

The solute-salinity relationship is first investigated at a fixed position along the estuary, using a periodical function to simulate the seasonal fluctuation in river flow. For constant riverine concentrations ($C_r = \text{constant}$; $F_r^C = Q_r C_r = \text{variable}$), the respective time evolution path for salt and riverine elements are symmetrical (figure 9a). The temporal variation produces a local linear relationship between salinity and the element of continental origin (figure 9b). In this case, the salinity and solute residual movements are driven by identical boundary conditions, resulting in symmetrical temporal fluctuations (i.e. dilution is identical for C and S).

If α and β are two constants containing the boundary conditions, defined according to

$$\alpha = \frac{C_s - C_r}{S_s - S_r}; \quad \beta = C_r \quad (22)$$

it is indeed straightforward to show that a linear $C - S$ relationship of the form

$$C = \alpha S + \beta \quad (23)$$

is consistent with an equation similar to (11) for C and S , provided that $P = 0$. Therefore, linear C-S profiles are neither tight to the steady-state assumption nor to the hypothesis of equal residual constituent fluxes through any cross-section along an estuarine transect. If linear C-S profiles are always obtained in a steady-state system for which $P=0$, the converse is not true: in an estuary forced by constant landward boundary concentrations, the C-S profiles in a system exhibiting transient behaviour are linear.

On the other hand, time varying boundary concentrations ($C_r = \text{variable}$; $F_r^C = Q_r C_r = \text{constant}$) produce a strong additional oscillation specific to the element of riverine source which markedly influences the shape of the dissolved content evolution path (figure 9c). This situation produces a "residual" riverine element-salinity hysteresis (figure 9d).

As already pointed out by *Officer and Lynch* (1981) in the restricted case of steady hydrodynamic conditions, this non identical mixing leads to non-linear transient profiles within the estuary even though the riverine element exhibits a classical conservative behaviour. The results of our numerical model illustrate such behaviour for the case of constant upstream flux conditions (figure 10). As one could expect, the observed non-linearities are important even for slowly changing boundary conditions and are especially significant in strong tidal systems. Therefore, in estuaries with long residence times like the Scheldt, the use of mixing curves for the interpretation of biogeochemical processes must be performed with an understanding of the river and ocean seasonal variability.

Flux estimates

In a system driven by landward Dirichlet boundary conditions, a linear C-S profile is consistent with the equation driving the transient motion of solute compounds. In this case, the input and output fluxes predicted by the AZE procedure are always equal since the regressions of the data observed (or computed) at the high salinity end of the estuary to $S=0$ uniformly gives $C_{AZE} = C_r$. Figure 11 shows however that the output flux predicted by the *tidal transport model* differs markedly from the riverine input (or AZE output) flux. The discrepancy is significant and is a precise measure of the error inherent to the AZE method.

Using a linear C-S relationship ($C = \alpha S + \beta$) and an equation similar to (19) for the flux of a continental passive tracer F_x^C , one gets for the gradient in fluxes between estuarine boundaries:

$$F_s^C - F_r^C = -\alpha \int_r^s \frac{\partial \langle A \rangle \langle S \rangle}{\partial t} dx + \beta \int_r^s \frac{\partial \langle Q \rangle}{\partial x} dx \quad (24)$$

with a change in variables such that $C(x, t)$ is expressed as $C(S(x, t))$.

At the landward limit of the estuary, $F_r^S \sim 0$ and $F_r^C = \beta Q_r$. Therefore, for a passive tracer, the residual constituent flux at the estuarine mouth is given by:

$$F_s^C = \alpha F_s^S + \beta \langle Q \rangle = -\alpha \int_r^s \langle A \rangle \frac{\partial \langle S \rangle}{\partial t} dx - \alpha \int_r^s \langle S \rangle \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} dx + \beta Q_{RES} + \beta Q_r \quad (25)$$

where $\langle Q \rangle$ and F_s^S are respectively shown in figures 6a and 8.

In box modeling, $\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = Q_{RES} = 0$ such that F_s^C reduces to:

$$F_s^C = -\alpha \int_r^s \bar{A} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} dx + \beta Q_r \quad (26)$$

In flux estimates based on property-salinity plots (f.i. in the AZE method), the concentration field is considered steady and one simply gets for the constituent flux at the estuarine mouth:

$$F_s^C = \beta Q_r \quad (27)$$

The various flux estimates are compared in figure 11 and clearly demonstrates that all terms on the right hand side of (25) are significant. Therefore, flux estimates based on mixing curves produce meaningless results.

Conclusions

Physical processes which contribute significantly to the constituent flux are overlooked by various classical flux estimation methodologies. In particular, the effects of time-varying hydrodynamic conditions on the long-term fluxes estimates are not taken into account. However, in estuaries dominated by tidal motion, the non-linear and unsteady circulation of water masses result in a significant motion at the residual time scale. In this case, the application of classical flux estimation methods, implicitly based on the assumption of equal residual flow through any cross-section along the estuary axis, has no value for strong tidal systems. Furthermore, the long relaxation time of the concentration field to changing hydrodynamic conditions is not taken into account in flux estimates based on property-salinity plots. Time-dependencies in water flow and solute transport markedly influence the cross-sectionally average constituent fluxes towards the sea. At the residual time scale, significant transient features result from the seasonal change in freshwater discharge or from the spring-neap tidal oscillation at the estuarine mouth. Therefore, flux estimates based on steady-state approximations are relevant only if carried out over very long characteristic time scales (typically one year) such as to roughly average shorter term time-dependencies. This conclusion clearly emphasizes the weakness of the AZE flux estimation procedure (implicitly based on the steady-state assumption) which only provides (wrong) instantaneous fluxes. Furthermore, a method based on mixing curves will be useless for any element affected by biological or chemical processes of seasonal variable intensity or simply if a flux estimate at a time resolution higher than one year is needed. Thus, long-term contaminant flux estimates need

REFERENCES

to take into account the major fluctuations pertaining to the synoptic scale and to the mesoscale. The numerical modeling approach developed in this paper is particularly well-suited to handle such a large spectrum of processes with different time scales.

Acknowledgments. We express our special thanks to Prof. J.P. O'Kane who provided constant advises during this research. We are grateful to the Ministry of the Flemish Community, Department of Environment and Infrastructure, Antwerp Harbour Service, for the data of Scheldt river discharge. Thanks are also adressed to the Management Unit of the Mathematical Model of the North Sea (MUMM - Health Ministry, Belgium) which helped in getting the necessary continuous data records. This study was supported by the Comission of the European Communities STEP Program TTT "Transport, Transfer and Transformation of Particulate Material in Estuaries" (Contract N°CT90-0065) and by the Impulse Program in Marine Sciences of the Belgian State, Prime Minister's Services, Science Policy Office (Contract N°MS/II/060).

References

- Antwerpse Zeediensten, *De afvoer van de Schelde in 1990*, Ministerie van Openbare Werken, Antwerpen, Belgique, 1991.
- Beckers, J. M., Modélisation mathématique et numérique de la Méditerranée occidentale, Ph.D. thesis, University of Liège, Liège, Belgium, 1992.
- Bestuur der Waterwegen, *Stormvloeden op de Schelde*, Ministerie van Openbare Werken, Bruxelles, Belgique, 1966.
- Billen, G., M. Somville, E. De Becker, and P. Servais, A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin, *Netherlands Jour. Sea Res.*, 19, 223-230, 1985.
- Borgerhout, *Matematisch model van het tijdgebied der Schelde*, Waterbouwkundig Laboratorium, Min. des Travaux Publics, Bruxelles, Belgique, 1977.
- Boyle, E., R. Collier, A. Dengler, J. Edmond, A. Ng, and R. Stallard, On the chemical mass-balance in estuaries, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1719-1728, 1974.
- Brown, W. S., and R. P. Trask, A study of tidal energy dissipation and bottom stress in an estuary, *J. Phys. Oceanogr.*, 10, 1742-1754, 1980.
- Chiffolleau, J., D. Cossa, D. Auger, and I. Truquet, Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime, *Mar. Chem.*, 47, 145-158, 1994.
- Datta-Gupta, A., L. Lake, G. Pope, K. Sepehrnoori, and M. King, High-resolution monotonic schemes for reservoir fluid flow simulation, *In Situ*, 15, 289-317, 1991.
- Friedrichs, C., and D. G. Aubrey, Non-linear tidal distorsion in shallow well-mixed estuaries: a synthesis, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 27, 521-545, 1988.
- Friedrichs, C., and D. G. Aubrey, Tidal propagation in strongly convergent channels, *J. Geophys. Res.*, 99, 3321-3336, 1994.
- GESAMP, Land/sea boundary flux of contaminants: Contributions from rivers, *Rep. Stud. GESAMP*, 32, 172, 1987.
- Heaps, N., and Y. Adam, Non-linearities associated with physical and biochemical processes in the sea, in *Modelling of Marine Systems*, edited by J. Nihoul, vol. 10, pp. 113-126, Elsevier Oceanography Series, Amsterdam, 1975.

- Hills, R., K. Fisher, M. Kirkland, and P. Wierenga, Application of flux corrected transport to the Las Cruces Trench site, *Water Resource Research*, *30*, 2377–2385, 1994.
- Hirsh, C., *Numerical computation of internal and external flows*, Wiley, New-York, 1988.
- Kaul, L., and P. Froelich, Modeling estuarine nutrient geochemistry in a simple system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *48*, 1417–1433, 1984.
- Keeney-Kennicutt, W., and B. Presley, The geochemistry of trace metals in the Brazos river estuary, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, *22*, 459–477, 1986.
- Leonard, B., *Third-Order Upwinding as a Rational Basis for Computational Fluid Dynamics*, Computational Techniques and Applications, Elsevier Science Publishers, North-Holland, 1984.
- Liss, P., Conservative and non-conservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing, in *Estuarine Chemistry*, edited by J. Burton, and P. Liss, pp. 93–130, Academic Press, London, 1976.
- Martin, J.-M., and J. Brun-Cottan, Estuaries, in *Pollution of the North Sea: an assessment*, edited by W. Salomons, B. Bayne, E. Duursma, and Ü. Förstner, Springer, Berlin, 1988.
- Martin, J.-M., and M. Whitfield, The significance of the river input of chemical elements to the ocean, in *Trace metals in sea water*, edited by C. Wong, E. Boyle, K. Bruland, J. Burton, and E. Goldberg, pp. 265–296, Plenum, 1983.
- Mills, G., and J. Quinn, Dissolved copper and copper-organic complexes in the Narrangasset bay estuary, *Mar. Chem.*, *15*, 151–172, 1984.
- Mouchet, A., Méthodologie de calcul de la dispersion résiduelle dans un estuaire soumis à une forte marée; application à l'Escaut occidental, Master's thesis, University of Liège, Liège, Belgium, 1993.
- Muir, L., A one-dimensional tidal model for estuarine networks, in *Hydrodynamics of Estuaries and Fjords*, edited by J. Nihoul, vol. 23, pp. 243–260, Elsevier Oceanography Series, Amsterdam, 1978.
- Nihoul, J. C. J., Residual circulation, long waves and mesoscale eddies in the North Sea, *Oceanologica Acta*, *3*, 309–316, 1980.
- Nihoul, J. C. J., and F. Ronday, Modèles d'estuaires partiellement stratifiés, in *Projet Mer*, vol. 10, pp. 71–98, Min. Prog. Politique Scientifique, Bruxelles, Belgium, 1976.
- Officer, C. B., and D. R. Lynch, Dynamics of mixing in estuaries, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *12*, 525–533, 1981.
- Parker, B. B., The relative importance of the various nonlinear mechanisms in a wide range of tidal interactions (a review), in *Tidal Hydrodynamics*, edited by B. B. Parker, pp. 237–268, Wiley, New-York, 1991.
- Peters, J. J., and A. Sterling, Hydrodynamique et transport de sédiments de l'estuaire de l'Escaut, in *Projet Mer*, vol. 10, pp. 1–95, Min. Prog. Politique Scientifique, Bruxelles, Belgium, 1976.
- Rabiner, L. R., and B. Gold, *Theory and application of digital signal processing*, Prentice-Hall, London, 1975.
- Regnier, P., R. Wollast, and C. Steefel, Long-term fluxes of reactive species in macrotidal estuaries: estimates from a fully transient, multi-component reaction transport model, *Mar. Chem.*, 1997, in press.

REFERENCES

- Ronday, F., Etude de l'envasement et de la variation longitudinale du coefficient de dispersion dans des estuaires partiellement stratifiés, *Annales des travaux publics de Belgique*, 4, 1975.
- Salomons, W., and U. Förstner, *Metals in the hydrocycle*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- Shiller, A. M., The effect of recycling traps and upwelling on estuarine chemical flux estimates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3177-3185, 1996.
- Speer, P. E., and D. G. Aubrey, A study of non-linear tidal propagation in shallow inlet/estuarine systems. Part II: theory, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21, 207-224, 1985.
- Steeffel, C., and A. Lasaga, A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems, *American Journal of Science*, 294, 529-592, 1994.
- Uncles, R. J., and M. B. Jordan, A one-dimensional representation of residual currents in the Severn Estuary and associated observations, *Estuarine and Coastal Mar. Sc.*, 10, 39-60, 1980.
- Uncles, R. J., and P. J. Radford, Seasonal and spring-neap tidal dependence of axial dispersion coefficients in the Severn - a wide, vertically mixed estuary, *J. Fluid Mech.*, 98, 703-726, 1980.
- Wollast, R., The Scheldt estuary, in *Pollution of the North Sea: an assessment*, edited by W. Salomons, B. Bayne, E. Duursma, and U. Förstner, pp. 183-193, Springer, Berlin, 1988.
- Wollast, R., and J. Duinker, General methodology and sampling strategy for studies on the behaviour of chemicals in estuaries, *Thalassia Jugosl.*, 18, 471-491, 1982.
- Wollast, R., and A. Marijns, *Evaluation des contributions des différentes sources de matière en suspension à l'envasement de l'Escaut*, Ministère de la Santé Publique et de l'Environnement, Bruxelles, Belgique, 1981.
- Yeats, P. A., Input of metals to the North Atlantic from two large Canadian estuaries, *Marine Chemistry*, 43, 201-209, 1993.
- Zalesak, S., Fully multidimensional flux-corrected transport algorithms for fluids, *J. Comp. Phys.*, 31, 335-362, 1978.
- Zalesak, S., Very high pseudospectral flux-corrected transport (FCT) algorithms for conservation laws, in *Advances in computer methods for partial differential equations*, edited by R. Vichnevetsky, and R. Stepleman, vol. 4, IMACS, 1981.

A Numerical algorithm for advection dominated problems

Typically, the greatest difficulty in using Eulerian or fixed grid methods to represent solute transport occurs when advective transport is dominant (*Steeffel and Lasaga, 1994*). The movement of chemical species at the tidal time scale is a typical example of this kind. Indeed, under such conditions, standard central-difference methods, when applied to the advection operator may result in oscillatory solutions. For a conservative tracer ($P = 0$), the finite volume formulation corresponding to equation (3) may be written

$$\left[\frac{\partial(VC)}{\partial t} \right]_i = \left[QC \right]_{i-\frac{1}{2}} - \left[QC \right]_{i+\frac{1}{2}} + \left[AK \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{i+\frac{1}{2}} - \left[AK \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{i-\frac{1}{2}} \quad (28)$$

where i is the node number and $i + \frac{1}{2}$ is the index for the cell interface. Equation (28) states that any mass change within a single grid cell of volume V is due to the gradient in advective and dispersive fluxes between elemental meshes. As these fluxes are uniquely defined for adjacent cells, global mass conservation is guaranteed. The reliability of a particular finite difference scheme formulation depends in part on the ratio of the advective flux to the dispersive flux given by the dimensionless grid Peclet number

$$Pe = \frac{Q\Delta x}{AK} \quad (29)$$

where Δx refers to the mesh size. One may readily show (*Hirsh, 1988*) that the centrally discretized formulation becomes unconditionally unstable when $K \rightarrow 0$. In contrast, an upwind finite difference representation may yield smooth and stable solutions; however, when applied to problems that entail propagating sharp or unstable fronts, it produces unacceptably smeared results. To remedy these inaccuracies, high resolution numerical schemes -at least second-order accurate in the smooth regions of the concentration field - are proposed to handle advection dominated problems. In this work, we applied an hybrid upwind-Lax-Wendroff scheme (*Beckers, 1992*), the third order Leonard total variation diminishing (TVD) scheme (*Leonard, 1984; Datta-Gupta et al., 1991*) and the fourth order flux corrected transport (FCT) scheme (*Hills et al., 1994; Zalesak, 1978, 1981*) to solve the advection in strong tidal estuaries. The high-resolution algorithms were applied to the test case of a propagating discontinuity at infinite Peclet and small Courant numbers. The numerical solutions corresponding to the various schemes are shown in figure 12. Of the three discretization considered, the FCT gives the best results for a tracer experiment. However, as stated in the introduction, this model is ultimately aimed to handle coupled transport and multi-component reactive problems. When applied to complex reactive systems (such as redox problems) both the hybrid and FCT schemes gave oscillatory solutions. Therefore, the TVD method, despite being slightly more dispersive than the FCT, was found to be the most reliable for multi-component reaction problems.

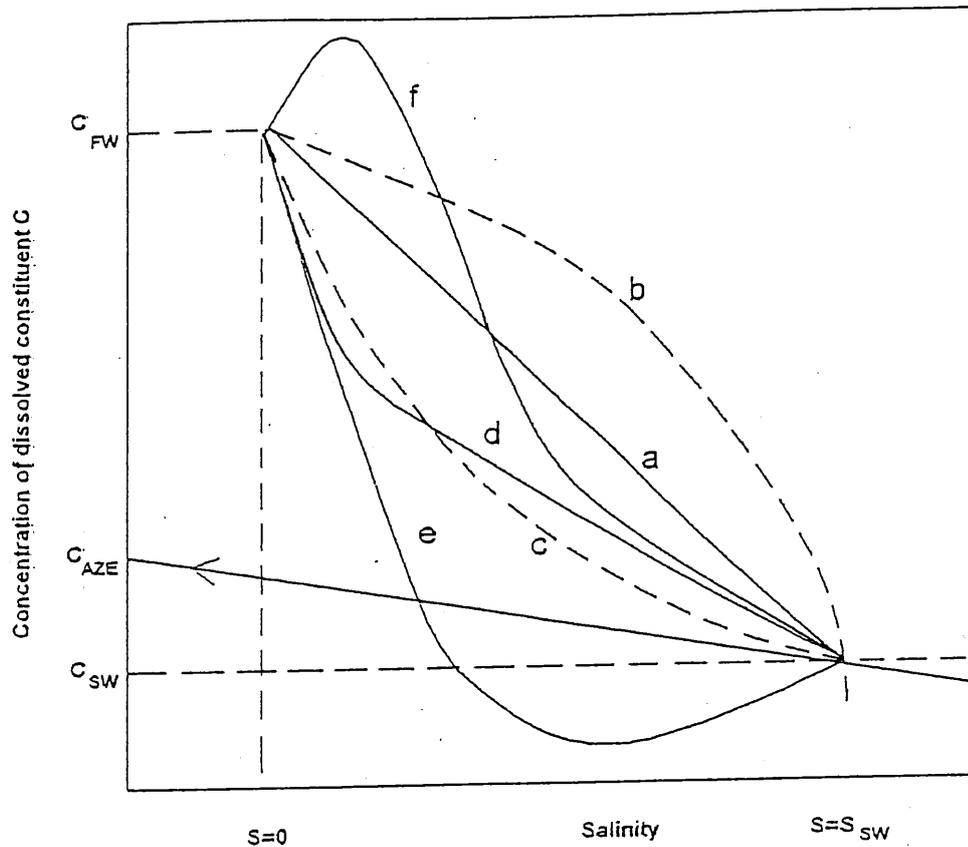


Figure 1: Model dissolved constituent-salinity relationships in an estuary under steady-state conditions. C_{FW} and C_{SW} are the concentrations of constituent C in the freshwater and seawater mixing component, respectively. Line a defines the theoretical dilution line for a non-interactive constituent. Curves b and c indicate relatively widespread estuarine input and removal of C , respectively. Curve d is typical of removal occurring only in the upper estuary. Curve e is generated when the rate of removal of C in mid-estuary exceeds the riverine input. Curve f indicates net input of C to the upper estuary coupled with net removal further seaward. C_{AZE} indicates the apparent zero-salinity end-member concentration obtained by regression of the data obtained in the high salinity range in the case of estuarine removal of C (Curve c). Modified from *Martin and Brun-Cottan (1988)*.

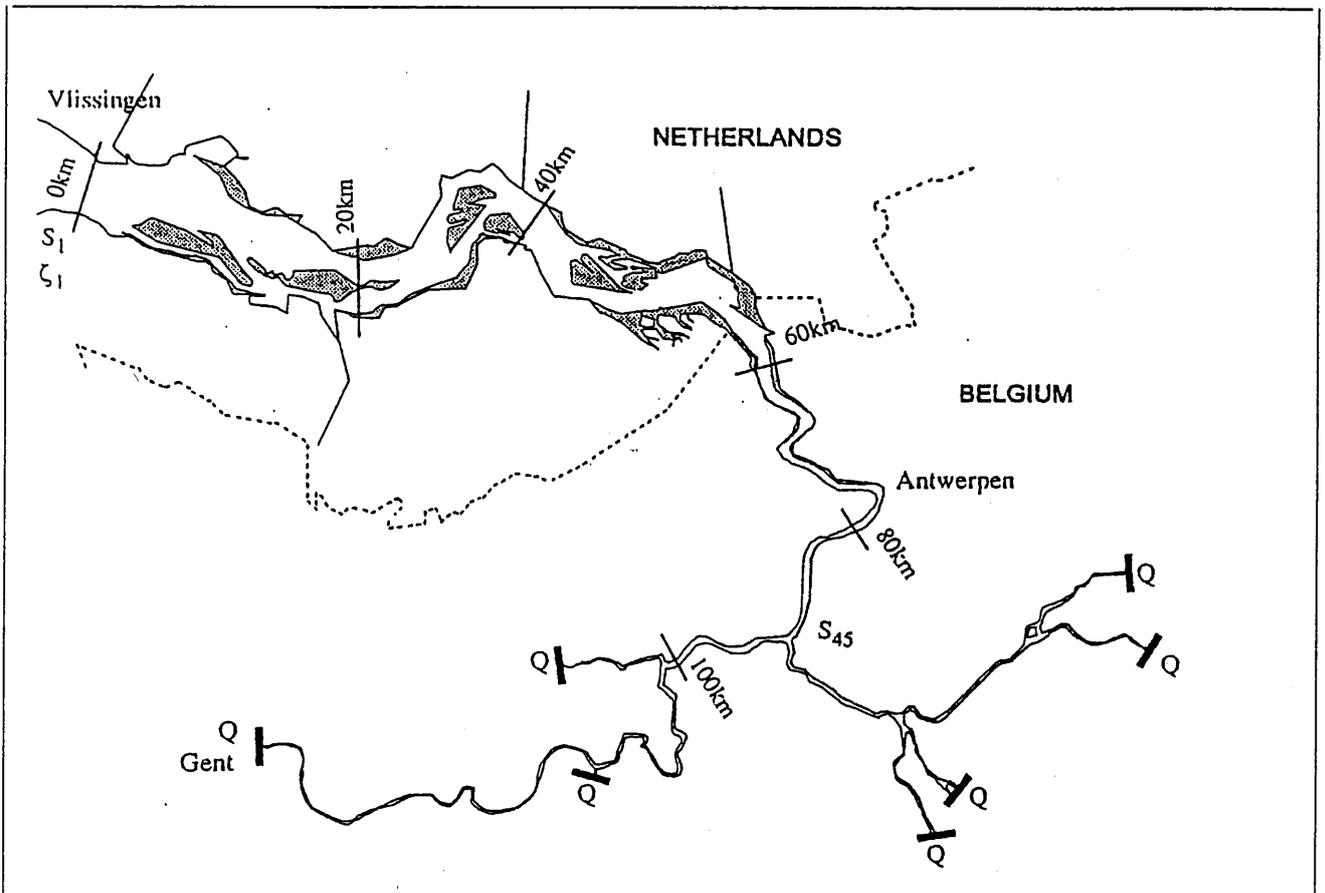


Figure 2: Area of the Western Scheldt estuary under strong tidal influence. Q represents the discharge at upstream nodes; ξ_1 , the water elevation at the estuarine mouth; S_1 and S_{45} the boundary dissolved concentrations of the solute transport model.

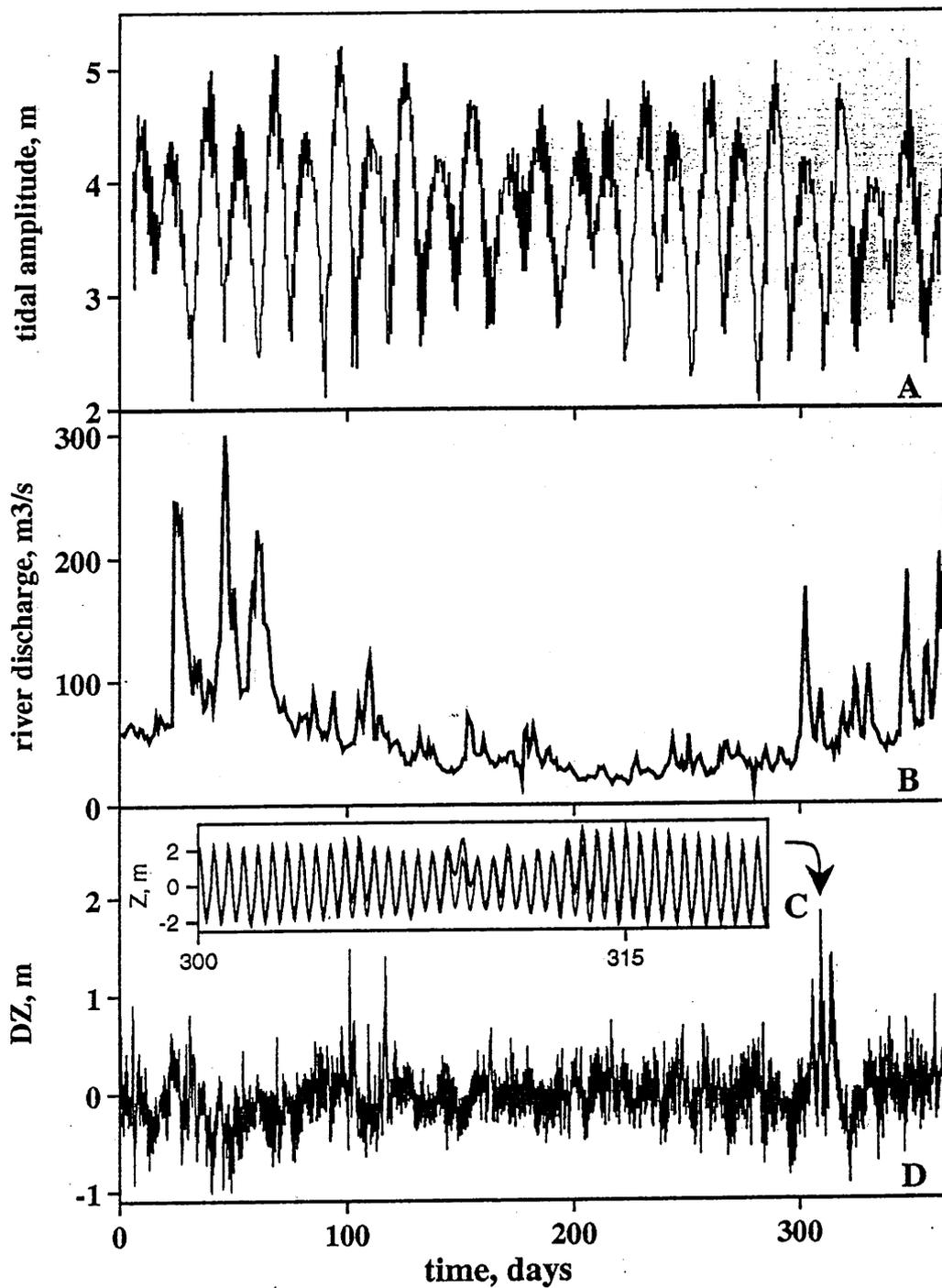


Figure 3: Hydrodynamic forcing at the estuarine boundaries. A. Tidal amplitude at the estuarine mouth; B. Runoff values for the Scheldt basin (including all major tributaries) in 1990; C. Time series of observed (thick line) and computed (thin line) tidal heights at Vlissingen; and D. Difference between measured and computed elevations. See text for further discussion.

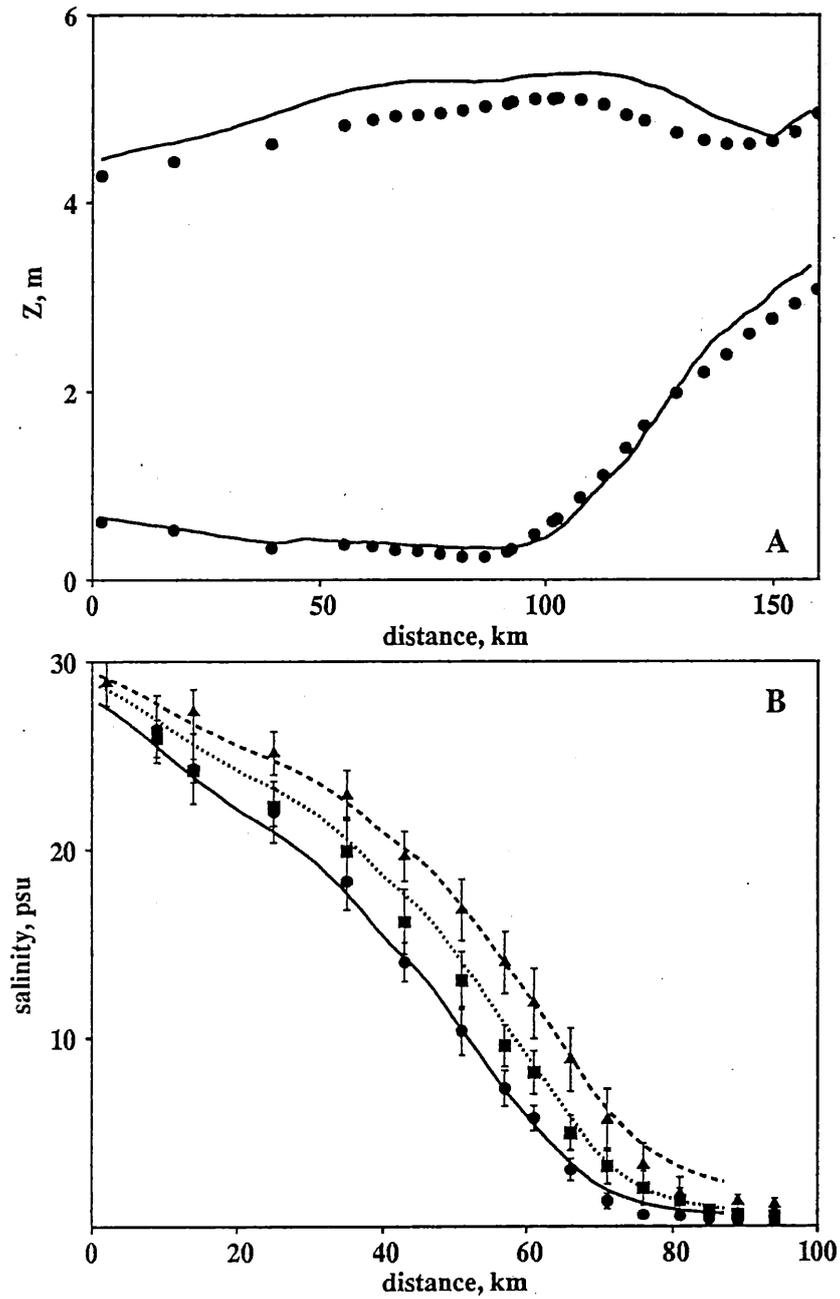


Figure 4: Model calibration. A. Comparison between observed (points) and computed (lines) maximal elevations along the estuarine transect. The model results were obtained using an average freshwater discharge of $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and a tide made of M_2 and its harmonic constituents; and B. Observed (points) and computed (lines) salinity profiles for a mean river discharge respectively equal to 39 (triangles, dashed line), 60 (squares, dotted line) and 95 (circles, solid line) $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The error bars are standard deviations from the mean measured values.

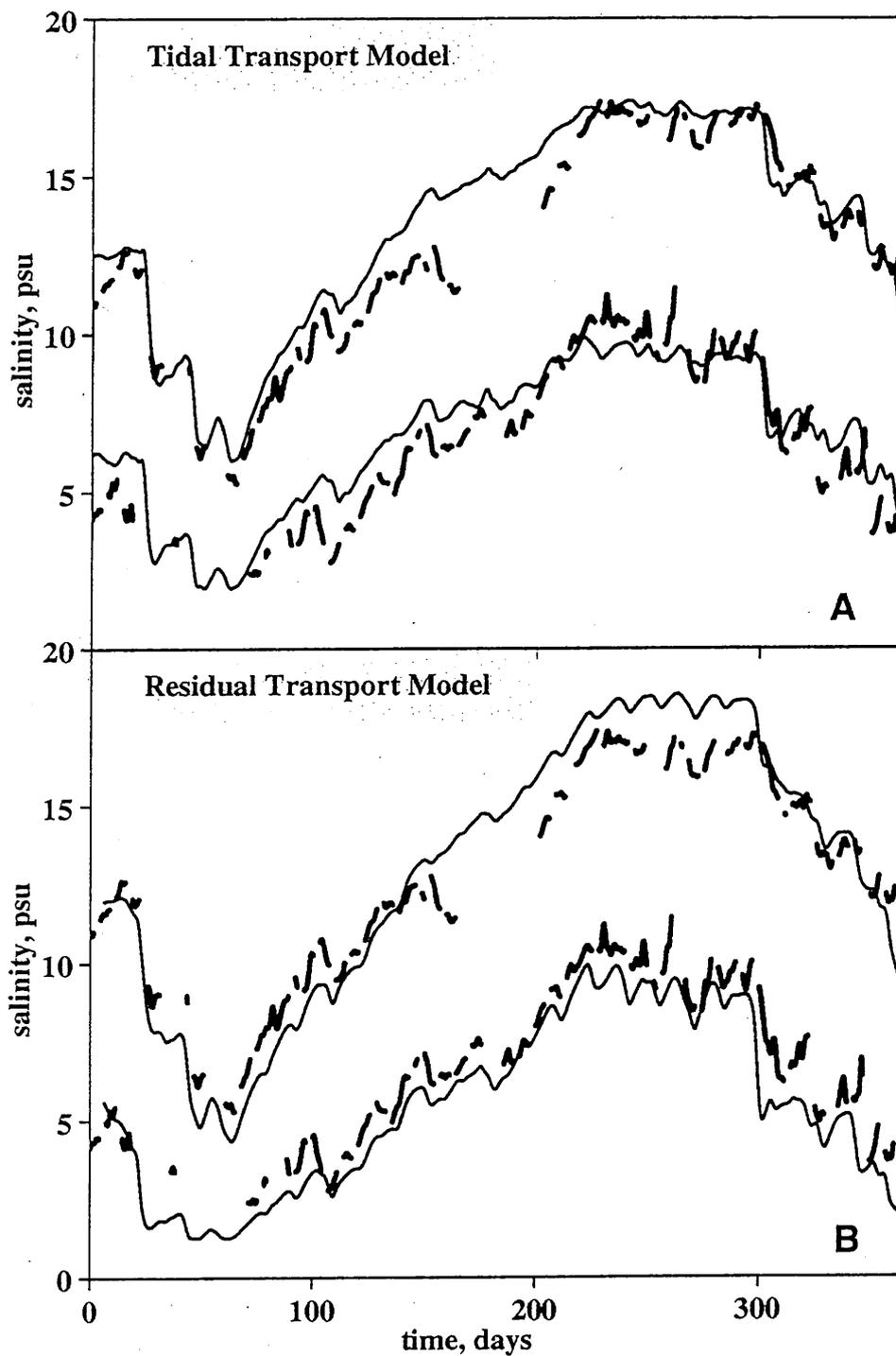


Figure 5: Model validation. A. Observed (filtered) salinity time series (thick line) at Prosperpolder (km 59) and Oosterweel (km 75) in 1990 compared to the results obtained with the *Tidal Transport Model*; and B. same data compared with the results obtained with the *Residual Transport Model*.

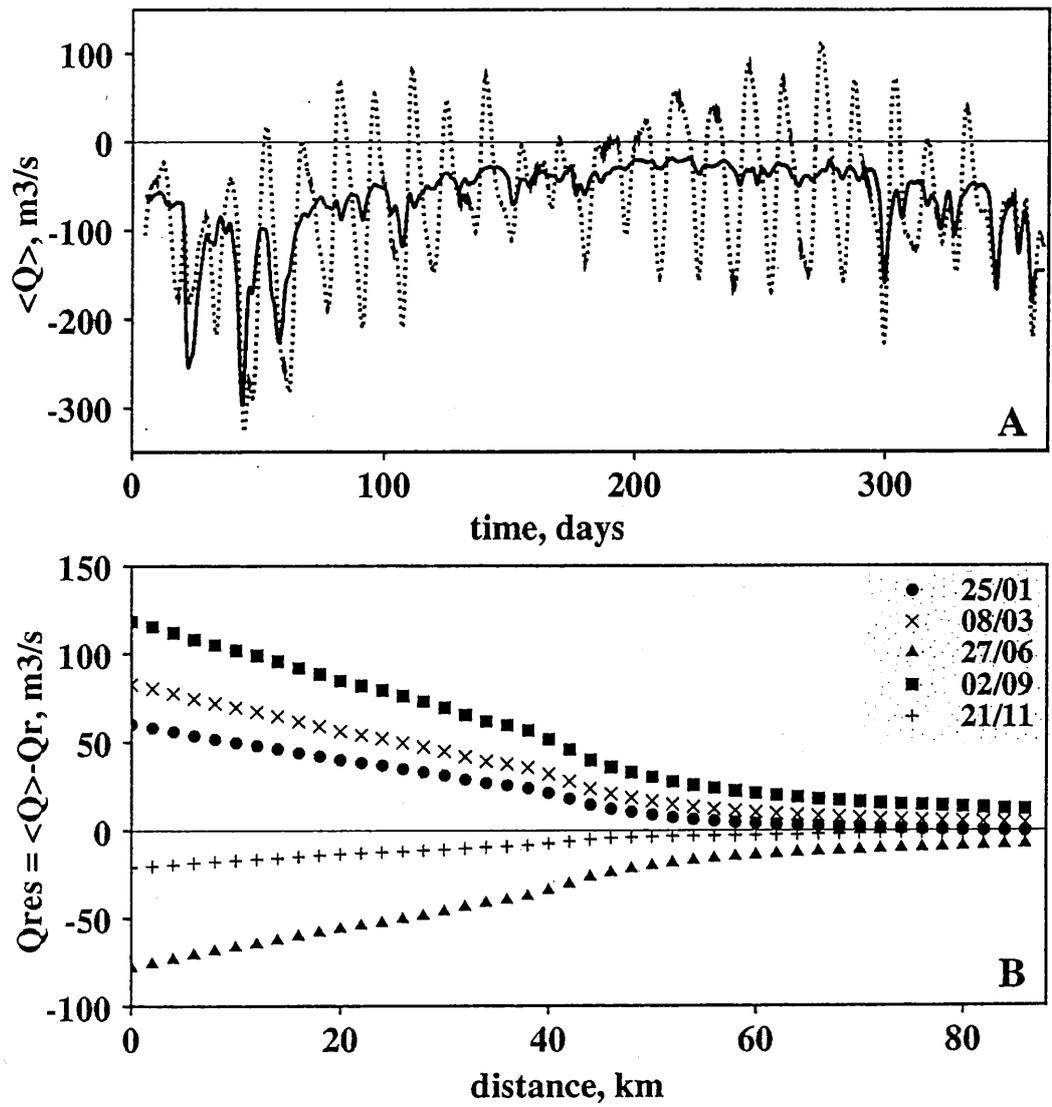


Figure 6: A. Residual flow computed at Vlissingen (km 0; dotted curve) and Schelle (km 90; solid curve) for the year 1990; and B. Longitudinal distribution of Q_{RES} computed at different times of the year.

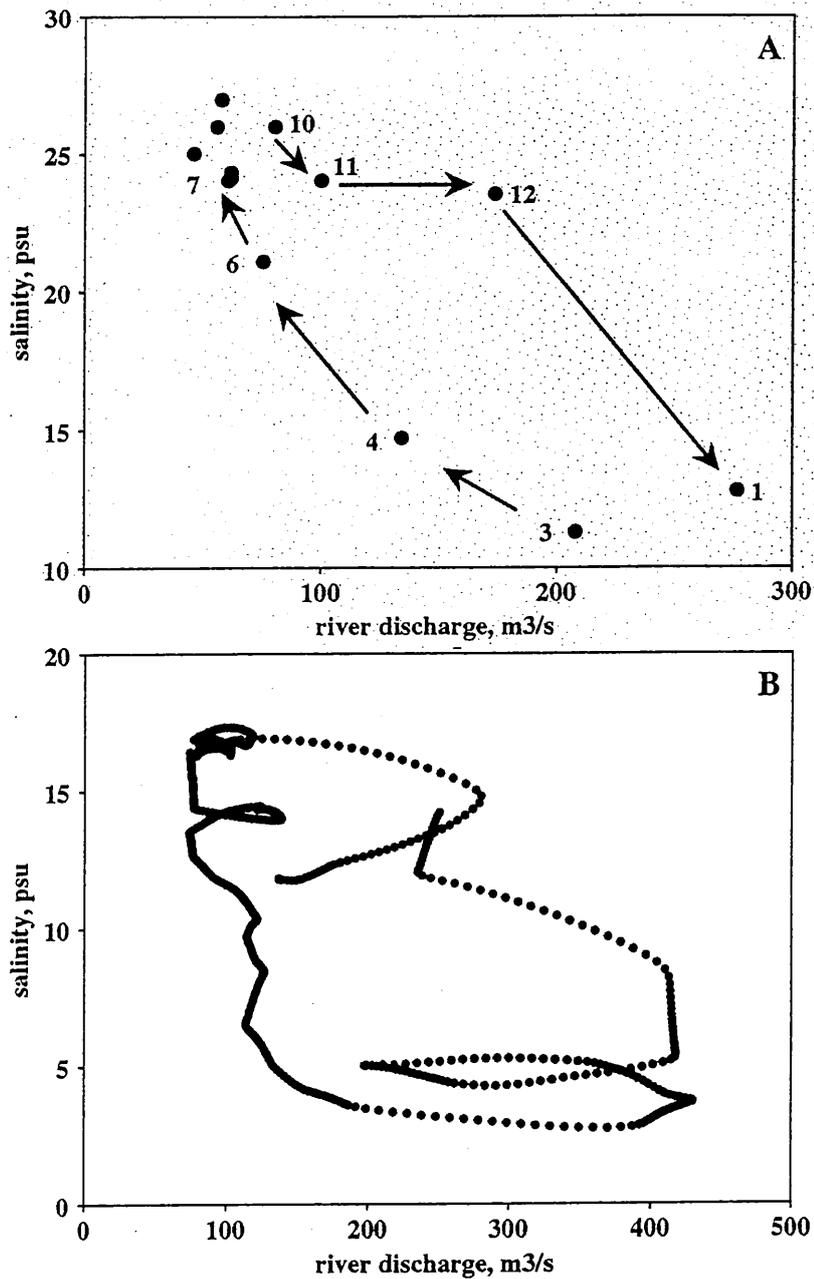


Figure 7: Salinities at km 40 in the Scheldt as a function of freshwater discharge. A. observed data. The solid line represents the salinity computed using a 1D-stationary model. The numbers indicate specific months along the time evolution path (e.g. 4= April) ; B. modelled salinities. Measured elevations at the estuarine mouth and daily runoff values were used to simulate the fluctuation in water height and river flow.

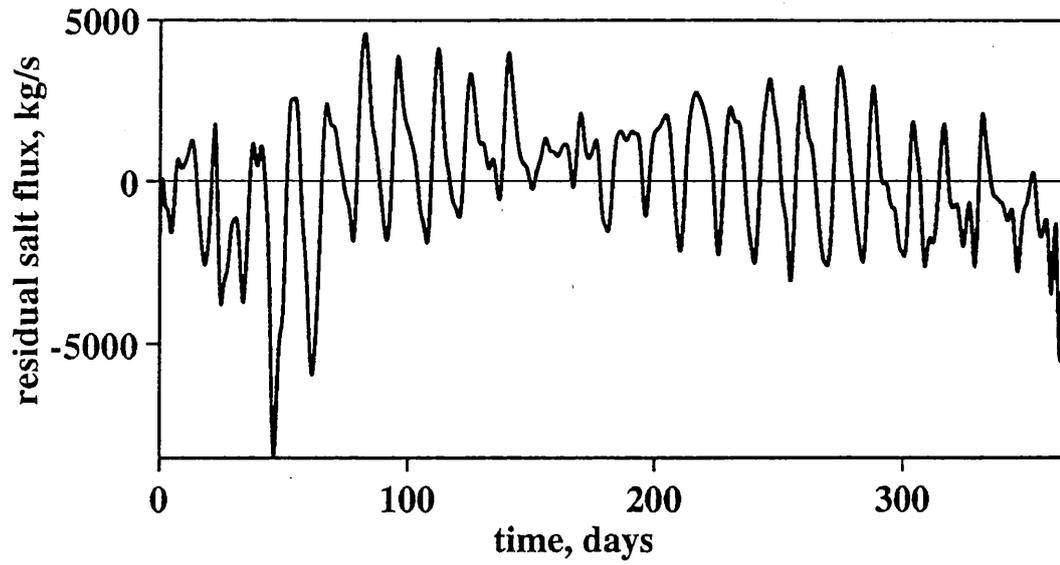


Figure 8: Cross-sectional average residual salt flux at the estuarine mouth F_s^S in 1990. At steady-state $F_s^S = 0$ (thin line).

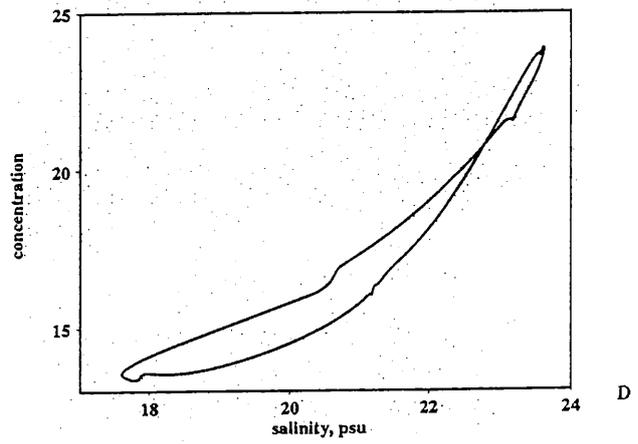
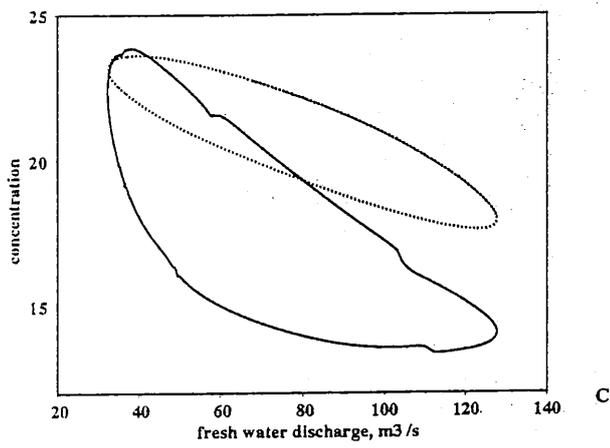
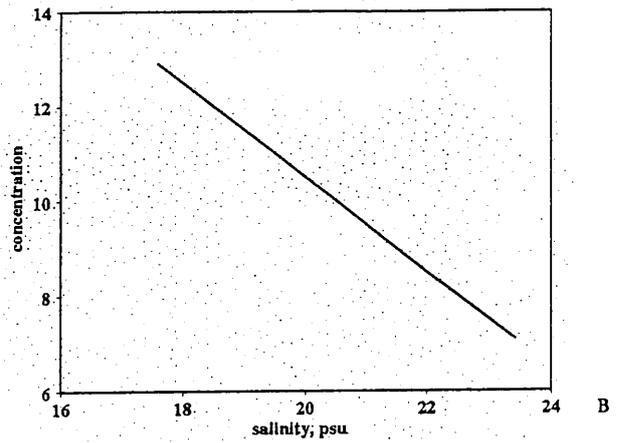
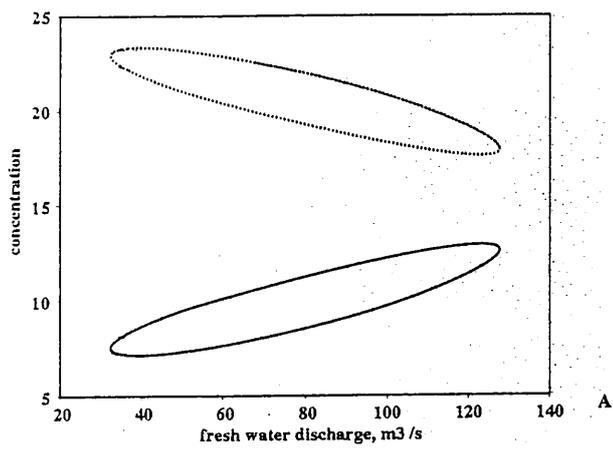


Figure 9: Local (km 40) conservative solute-salinity relationship computed for constant (A. and B.) and variable (C. and D.) end-member concentrations. See text for further discussion.

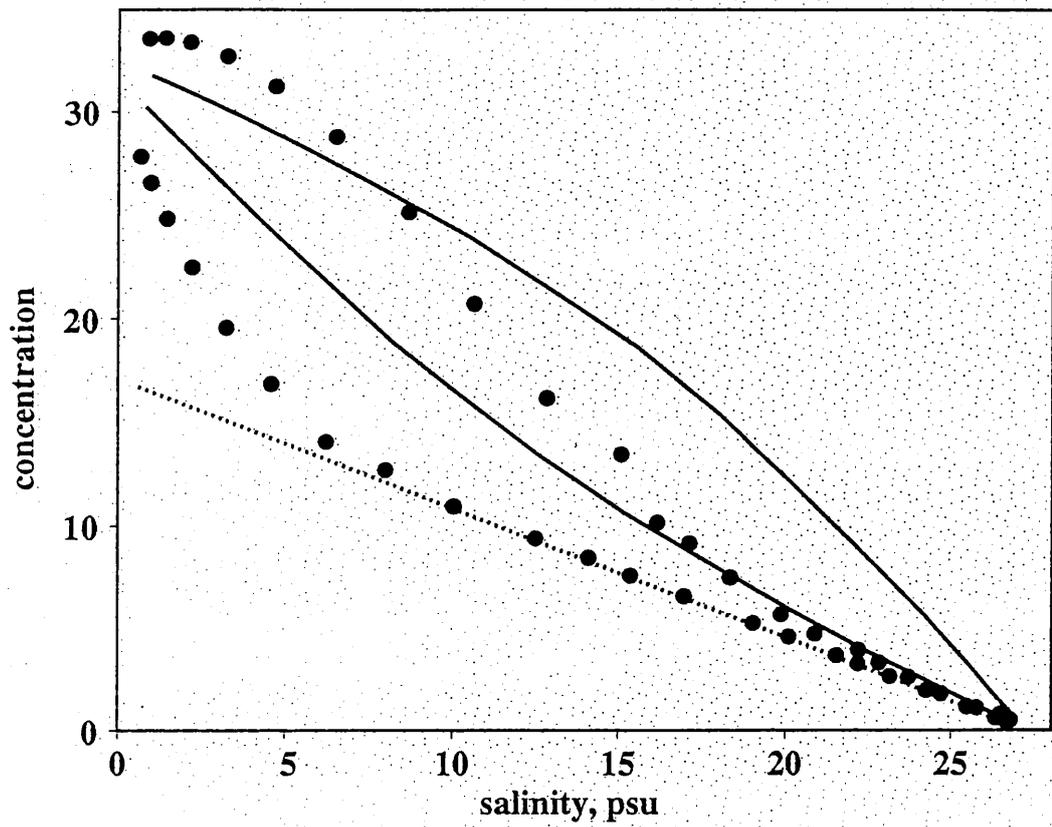


Figure 10: Along-channel solute-salinity relationship for a variable source concentration such that the riverine flux is maintained constant. An initial steady-state is given by the dotted line. Transient profiles were obtained using either a yearly (solid curves) or a monthly (points) fluctuation in end-member concentration.

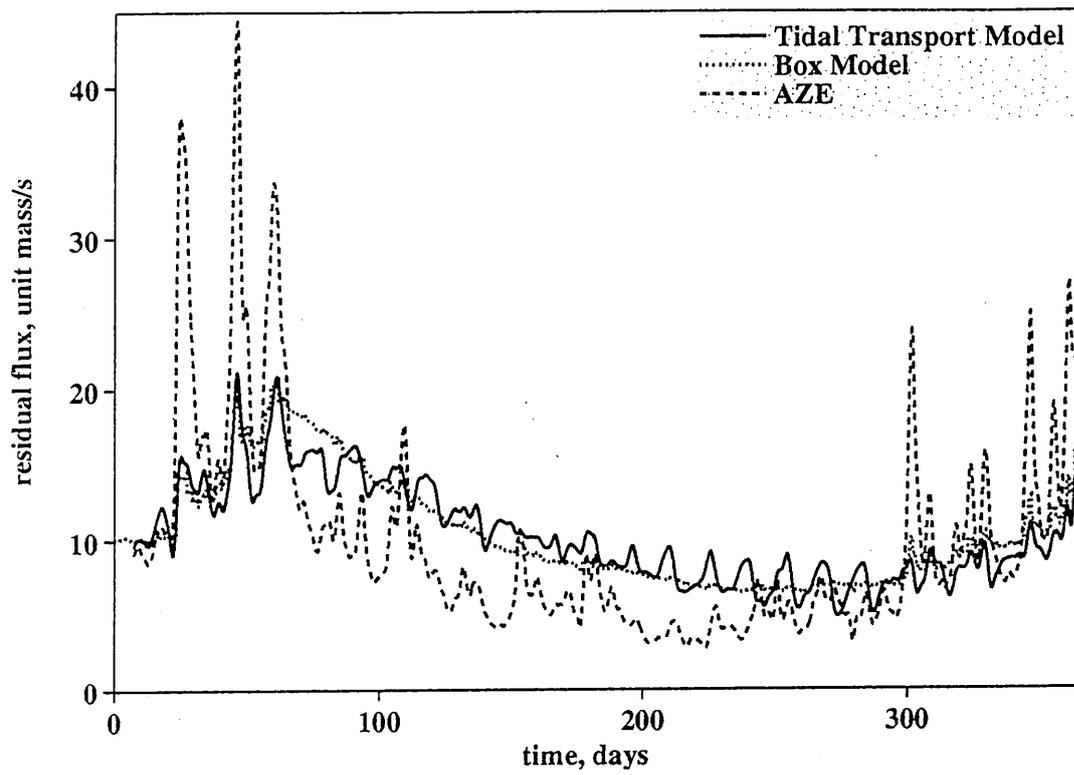


Figure 11: Comparison between different residual constituent flux estimates at the estuarine mouth F_s^C (year 1990). In this case, the riverine concentration C_r of the continental tracer was maintained constant. The dashed line represents also the riverine input flux flowing into the estuary

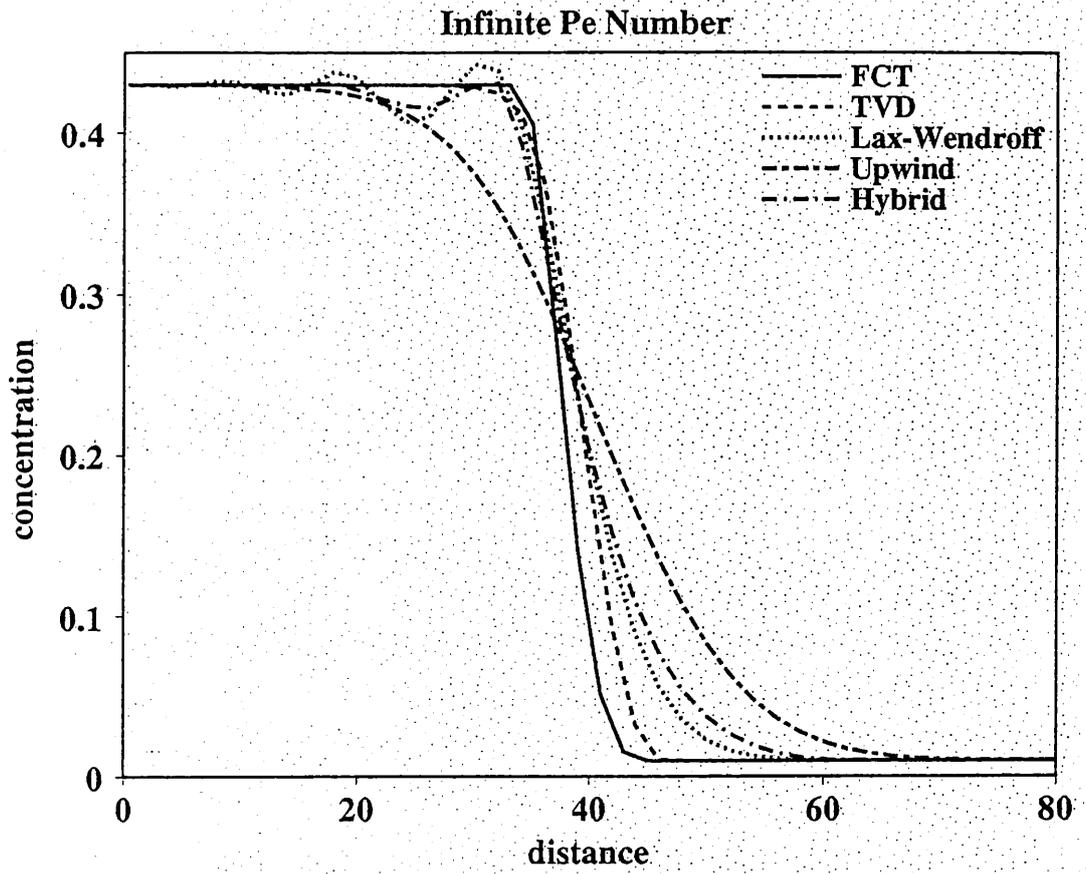


Figure 12: Comparison of five schemes on the advection equation for a propagating discontinuity. See text for further discussion.

V.II BIBLIOGRAPHIE

- Aminot, A., de Boer, J., Cofino, W., Kirkwood, D., Pedersen, B. and Wells, D.E., 1994. Quasimeme Report on the intercomparison exercises 1993. D.E.Wells, Eds, Aberdeen.
- Anonyme, 1966. Stormvloed op de Schelde - Deel 4. Ministerie van Openbare Werken - Bestuur der Waterwegen, 153pp.
- Baeyens, W., 1996. Trace Metals in the Scheldt Estuary and the North Sea: Export, Transformation or Storage? In: Dialogue between Scientists and Users of the Sea - Proceedings of a Symposium held on the Occasion of the 10th Anniversary of the R/V Belgica, Federal office for Scientific, Technical and Cultural Affairs, Eds, Bruxelles, pp. 113-123.
- Baeyens, W. and Monteny, F., 1988. Study of the Degree of Contamination of Dredge in the Scheldt Estuary (in Dutch). Synthesis Report. Vrije Universiteit van Brussel, Brussels.
- Baeyens, W., Gillain, G., Decadt, G. and Elskens, I., 1987. Trace Metals in the Eastern Part of the North Sea. I: Analyses and short-term distributions. *Oceanologica Acta*, **10**: 169-179.
- Baeyens, W., Van Rijssen, R. and Monteny, F., 1993. Metalen in de Schelde-Sedimenten 1991-1994; Tussentijds rapport fase 2-3-4, 1993. Laboratorium voor Analytische Scheikunde en Geochemie - Vrije Universiteit van Brussel, Brussel.
- Billen, G., Lancelot, C., Debecker, E. and Servais, P., 1986. The Terrestrial-marine Interface: Modeling Nitrogen Transformations during its transfer through the Scheldt river system and its estuarine zone. In: Marine Interfaces Ecohydrodynamics, J. Nihoul, Elsevier Oceanography, Eds, pp. 429-452.
- Billen G. *et al.* 1991. N, P and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. In Ocean Margin Process in Global change. Edited by R.F.C. Mantoura, J.-M. Martin and R. Wollast. Published by J. Wiley & Sons.
- Bogaerts, R., 1992. Analyse du cadmium en traces dans de l'eau à teneur variable en sels par preconcentration et spectrométrie d'absorption atomique (GFAAS). Ingeneer Thesis, ISIB - ULB, Brussels, 88pp.
- Boulegue, J., 1977. Equilibria in a Sulfide Rich Water from Enghien-les-Bains, France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 1751-1758.
- Boyle, E.A., Husted, S.S. and Grant, B., 1982. The Chemical Mass Balance of the Amazon Plume - II. Copper, Nickel and Cadmium. *Deep-Sea Res.*, **29**: 1355-1364.
- Breck, W.G., 1972. Redox Potentials by Equilibration. *J. Mar. Res.*, **30**: 121-139.
- Brooks, R.R., Presley, B.J. and Kaplan, I.R., 1968. Trace Elements in the Interstitial Waters of Marine Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**: 397-414.
- Campbell, J.A., Whitelaw, K., Riley, J.P., Head, P.C. and Jones, P.D., 1988. Constrating Behaviour of Dissolved and Particulate Nickel and Zinc in a Polluted Estuary. *Sci. Tot. Environ.*, **71**: 141-155.
- Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Auger, D. and Truquet, I., 1994. Trace Metal Distribution, Partition and Fluxes in the Seine Estuary (France) in Low Discharge Regime. *Mar. Chem.*, **47**: 145-158.
- Church, T.M., 1986. Biogeochemical Factors Influencing the Residence Time of Microconstituents in a Large Tidal Estuary, Delaware Bay. *Mar. Chem.*, **18**: 393-406.
- Comans, R.N.J. and Van Dijk, P.J., 1988. Role of Complexation Processes in Cadmium Mobilization during Estuarine Mixing. *Nature*, **336**: 151-154.
- Daï, M.H., 1995. Rôle des colloïdes dans le transfert du carbone organique et des éléments métalliques associés en milieu estuarien et côtier. Thèse de Doctorat - Paris VI, 295pp.
- Daï, M., Martin, J.M. and Cauwet, G., 1995. The Significant Role of Colloids in the Transport and Transformation of Organic Carbon and Associated Trace Metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône Delta (France). *Mar. Chem.*, **51**: 159-175.

- Danielsson, L., Magnusson, B., Westerlund, S. and Zhang, K., 1982. Trace Metal Determinations in Estuarine Waters by electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Extraction of Dithiocarbamate Complexes into Freon. *Anal. Chim. Acta*, **144**: 183-188.
- Danielsson, L., Magnusson, B., Westerlund, S. and Zhang, K., 1983. Trace Metals in the Göta River Estuary. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **17**: 73-85.
- Davies-Colley, R.J., Nelson, P.O. and Williamson, K.J., 1985. Sulfide Control of Cadmium and Copper Concentrations in Anaerobic Estuarine Sediments. *Mar. Chem.*, **16**: 173-186.
- Davis, J. and Zobrist, J., 1978. *Progr. Water Technol.*, **10**: 65.
- Dorten, W.S., Elbaz-Poulichet, F., Mart, L.R. and Martin, J.M., 1991. Reassessment of the River Input of Trace Metals into the Mediterranean Sea. *Ambio*, **20**: 2-6.
- Duchart, P., Calvert, S.E. and Price, N.B., 1973. Distribution of Trace Metals in the Pore Waters of Shallow Water Marine Sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **18(4)**: 605-610.
- Duinker, J.C., Wollast, R. and Billen, G., 1979. Behaviour of Manganese in the Rhine and Scheldt Estuaries. II Geochemical Cycling. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **9**: 727-738.
- Duinker, J.C., Nolting, R.F. and Michel, D., 1982. Effects of Salinity, pH and Redox Conditions on the Behaviour of Cd, Zn, Ni and Mn in the Scheldt Estuary. *Thalassia Jugoslavica*, **18**: 191-202.
- El Hajjami, M., 1995. Mise au Point d'un modèle a réacteurs mélangés de l'estuaire de l'Escaut: Application aux éléments métalliques. Mémoire de Licence - U.L.B., Bruxelles, 129pp.
- Elbaz-Poulichet, F., Martin, J.M., Huang, W.W. and Zhu, J.X., 1987. Dissolved Cd Behaviour in some Selected French and Chinese Estuaries. Consequences on Cd Supply to the Ocean. *Mar. Chem.*, **22**: 125-136.
- Emerson, S., Kalthorn, S., Jacobs, B.M., Tebo, B.M., Nealson, K.H. and Rosson, R.A., 1982. Environmental Oxidation Rate of Manganese (II) : Bacterial Catalysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1073-1079.
- Förstner, U. and Wittman, G.T.W., 1981. Metal pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Eds, Berlin.
- GESAMP, 1987. Final Report of working Group 22 Land-Sea Boundary Flux of Pollutants. UNESCO, 225pp.
- Gobeil, C., Silverberg, N., Sundby, B. and Cossa, D., 1987. Cadmium Diagenesis in Laurentian Trough Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 589-596.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K., 1983. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie 2nd Edition, Eds, Weinheim, 419pp.
- Guieu, C., Mouchel, J.M., Noel, M.H., Guan, D.M. and Martin, J.M., 1992. Flux and Behaviour of Trace Metals in the Ebro Delta, Spain. *Wat. Pol. Res. Rep.*, **28**: 293-320.
- Herzl, V. and Wollast, R., 1997. Mechanisms and Rate of Iron Transfer between the Dissolved and Particulate Phase in the Scheldt Estuary. *Mar. Chem.* In press.
- Herzl, V., Loijens, M. and Wollast, R., 1997. Biogeochemical Behaviour of Four Trace Metals (Co, Fe, Mn and Zn) during Estuarine Mixing using a Radioactive Spiking Technique. In: Proceedings of the Symposium: "Radionuclides in the Ocean" - Cherbourg, 7 to 11 October 1996. In press.
- Hoenig, M. and de Kersabiec, A.M., 1989. L'Atomisation électrothermique en spectrométrie d'Absorption Atomique. Masson, Eds, Paris, 296pp.
- Hoenig, M., Regnier, P. and Wollast, R., 1989. Automated Trace Metal Analyses of Slurried Solid Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Application to Sediments and Suspended Matter Collected in Natural Waters. *J. Anal. Atom. Spectr.*, **4**: 631-634.
- Hoenig, M., Puskaric, E., Choisy, P. and Wartel, M., 1991a. Direct Determination of High and Mid-volatile Elements (Cd,Pb,Mn) in Seawater by Electrothermal Atomic Absorption

- Spectrometry: Existing Approaches and Critical Parameters. *Analisis*, **19**: 285-291.
- Hoening, M., Regnier, P. and Chou, L., 1991b. Determination of the High Aluminium Content in Suspended Matter Samples Collected in Natural Waters by Slurry Sampling - Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. Atom. Spec.*, **6**: 273-275.
- Jacob, L. and Emerson, S., 1982. Trace Metal Solubility in an Anoxic Fjord. *Earth Planet. Sci. Let.*, **60**: 237-252.
- Kempe S. 1982. Valdivia cruise, october 1981: Carbonate equilibria in the estuaries of Elbe, Weser, Ems and in the Southern German Bight. In Transport of major carbon and minerals in major world rivers. Part 1. Egon T. Degens Ed. pp.719-742.
- Kingston, H.M. and Jassie, L.B., 1988. Introduction to Microwave Sample Preparation. ACS Professional Reference Book, Eds, Washington, 263pp.
- Laane, R.W.P.M., 1992. Background Concentrations of Natural Compounds in Rivers, Sea Water, Atmosphere and Mussels. Ministry of Transport, Public Works and Water Management - Directorate General of Public Works and Water Management - Tidal Waters Division Summary of the Group Reports Written during the International Workshop on Background Concentrations of Natural Compounds held in The Hague, 6-10/04/1992, The Hague, 84pp.
- Ladner, F., 1996. Spéciation des métaux lourds dans la matière en suspension de l'estuaire de l'Escaut. Mémoire de Licence - ULB, Bruxelles, 120pp.
- Lancelot C. 1995. The mucilage phenomenon in the continental coastal waters of the North Sea. *The Science of the Total Environment*. Vol. 165. 83-102.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended particulate Matter. *Earth-Sci. Rev.*, **32**: 235-283.
- Martin, J.M. and Meybeck, M., 1979. Elemental Mass-Balance of Material Carried by Major World Rivers. *Mar. Chem.*, **7**: 173-206.
- Martin, J.M. and Windom, H.L., 1991. Present and Future Roles of Ocean Margins in Regulating Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements. In: Ocean Margin Processes in Global Change. R. F. C. Mantoura, J. M. Martin and R. Wollast, Eds, J. Wiley & Sons, pp. 45-67.
- Martin, J.M. and Whitfield, M., 1983. The Significance of the River Input of Chemical Elements to the Ocean. In: Trace Metals in Sea Water. C. S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E. D. Goldberg, Eds, Plenum Press, New York and London, pp. 265-296.
- Martin, J.M., Guan, D.M., Elbaz-Poulichet, F., Thomas, A.J. and Gordeev, V.V., 1993a. Preliminary Assessment of the Distributions of some Trace Elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a Pristine Aquatic Environment: the Lena River Estuary (Russia). *Mar. Chem.*, **43**: 185-199.
- Martin, J.M., Wollast, R., Loijens, M., Thomas, A., Mouchel, J.M. and Nieuwenhuize, J., 1994. Origin and Fate of Artificial Radionuclides in the Scheldt Estuary. *Mar. Chem.*, **46**: 189-202.
- Monteny, F., Elskens, M. and Baeyens, W., 1993. The Behaviour of Copper and Zinc in the Scheldt Estuary. *Neth. J. Aqua. Ecol.*, **27**: 279-286.
- Mook, W.G. and Koene, B.K.S., 1975. Chemistry of Dissolved Inorganic Carbon in Estuarine and Coastal Brackish Waters. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **3**: 325-336.
- Morris, A.W., Bale, A.J. and Howland, R.J.M., 1982. The Dynamics of Estuarine Manganese Cycling. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **14**: 175-192.
- North Sea Task Force, 1993. North Sea Quality Assessment Report 1993 - Subregion 4. International Council for the Exploration of the Sea Oslo and Paris Commissions, Eds, London, 195pp.
- Ouddane, B., Fischer, J.C. et Wartel, M., 1992. Evaluation statistique de le répartition des métaux en traces Cd, Pb, Cu, Zn et Mn dans la Seine et son estuaire. *Oceanologica Acta*, **15**: 347-354.

- Oztürk, M., 1995. Trends of Trace Metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) Distributions at the Oxidic-anoxic Interface and in Sulfidic Water of the Drammensfjord. *Mar. Chem.*, **48**: 329-342.
- Paucot, H. and Wollast, R., 1997. Transformation and Transport of Trace Metals in the Scheldt Estuary. *Mar. Chem.* In press.
- Paucot, H. and Wollast, R., 1997. Biogeochemical Behaviour of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in the Scheldt Estuary in the Period 1991-1994. Submitted to *Hydrobiologia*.
- Regnier, P. and Wollast, R., 1993. Distribution of Trace Metals in Suspended Matter of the Scheldt Estuary. *Mar. Chem.*, **43**: 3-19.
- Regnier, P., Mouchet, A. and Ronday, F., 1997a. A Model for Computing Long-term Fluxes in Strong Tidal Estuaries. Submitted to *Cont. Shelf Res.*
- Regnier, P., Wollast, R. and Steefel, C.I., 1997b. Long-term Fluxes of Reactive Species in Macrotidal Estuaries: Estimates from a Fully transient, Multicomponent Reaction Transport Model. *Mar. Chem.*, In press.
- Salomons *et al.* 1978. Mixing of marine and fluvial sediments in estuaries. Abstract to 16th Coastal Engineering Conference in Hamburg, 1978.
- Salomons, W., Eijssink, W.D. and Kerdijk, H.N., 1981. Inventory and Geochemical Behaviour of heavy metals in the Scheldt Estuary (in Dutch). Delft Hydraulics Laboratory Report M 1640/M 1736, Delft, 61pp.
- Shiller, A.M. and Boyle, E.A., 1991. Trace Elements in the Mississippi River Delta Outflow Region: Behavior at High Discharge. *Geo. Cosmochim. Acta*, **55**: 3241-3251.
- Soetart K. et Van Rijswijk P. 1993. Spatial and temporal patterns of zooplankton in the Westerschelde estuary (The Netherlands). Marine Ecology Progress Series. Vol. 105. 19-29.
- Somville, M. and De Pauw, N., 1982. Influence of Temperature and River Discharge on Water Quality of the Western Scheldt Estuary. *Water Res.*, **16**: 1349-1356.
- Spencer, D.W. and Brewer, P.G., 1971. Vertical Advection Diffusion and Redox Potentials as Controls on the Distribution of Manganese and Other Trace Metals Dissolved in Waters of the Black Sea. *J. Geophys. Res.*, **76**: 5877-5892.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural waters - 3rd Ed. Wiley-Interscience Publication, New-York, 1022pp.
- Vale, C., Cortesao, C., Castro, O. and Ferreira, A., 1993. Suspended-sediment Response to Pulses in River Flow and Semidiurnal and Fortnightly Tidal Variations in a Mesotidal Estuary. *Mar. Chem.*, **43**: 21-31.
- Valenta P. *et al.* 1986. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. The Science of the Total Environment. Vol. 53. 41-76.
- Van Alsenoy, V., 1993. Concentration and Partitioning of heavy metals in the Scheldt Estuary. Thèse de Doctorat, Universiteit Instelling Antwerpen, Anvers, 290pp.
- Van Maldegem, D.C., Mulder, H.P.J. and Langerak, A., 1993. A Cohesive Sediment Balance for the Scheldt Estuary. *Neth. J. Aqua. Ecol.*, **27**: 247-256.
- Windom, H. and Smith, R.G., 1985. Factors influencing the Concentration and Distribution of Trace Metals in the South Atlantic Bight. In: Oceanography of the Southeastern U.S. Continental Shelf. American Geophysical Union. L. P. Atkinson, D.W. Menzel and K. A. Bush, Eds, Washington, pp. 141-152.
- Windom, H., Smith Jr, R., Rawlinson, C., Hungpreugs, M., Dharmvanij, S. and Wattayakorn, G., 1988. Trace Metal Transport in a Tropical Estuary. *Mar. Chem.*, **24**: 293-305.
- Windom, H., Byrd, J., Smith, R., Jr and Huan, F., 1991a. Inadequacy of NASQAN Data for Assessing Metal Trend in the Nation's Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 1137-1142.
- Windom, H., Byrd, J., Smith R., Jr, Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Thumtrakul, W. and Yeats, P., 1991b. Trace-metal Nutrient Relationships in Estuaries. *Mar. Chem.*, **32**:

177-194.

- Wollast R. 1974. The silica problem. In *The Sea*. Edited by D. Edward and D. Goldberg. Published by J. Wiley & Sons. Vol. 5.
- Wollast, R., 1976. Transport et Accumulation de Polluants dans l'estuaire de l'Escaut. In: *Projet Mer - Rapport Final - Vol 10: l'Estuaire de l'Escaut*. J. Nihoul and R. Wollast, Eds, Service du premier ministre, S.P.P.S., Bruxelles, pp. 191-218.
- Wollast, R., 1978. Oxydo - Reduction Potential and Bacteriological Activity in the Interstitial Water. *Thalassia Jugoslavia*, **14**: 209-212.
- Wollast R. 1982. Behaviour of organic carbon, nitrogen and phosphorus in the Scheldt estuary. Conference paper for the VII International Symposium "Chemistry of the Mediterranean". *Thalassia Jugoslavica*.
- Wollast, R., 1983. Behaviour of Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus in the Scheldt Estuary and the Adjacent Coastal Zone. In: *Hydrodynamic and Dispersion Models Boundary Fluxes and Boundary Conditions*. J. Nihoul and R. Wollast, Eds, ICES, pp. 199-257.
- Wollast, R., 1988. The Scheldt Estuary. In: *Pollution of the North Sea; An Assessment*. W. Salomons, B. L. Bayne, E. K. Duursma and U. Förstner, Eds, Springer-Verlag, Berlin, pp. 183-193.
- Wollast, R. and Peters, J.J., 1978. Biogeochemical Properties of an Estuarine System : the River Scheldt. In: *Biogeochemical of Estuarine Sediments - Proceeding of a UNESCO/SCOR Workshop - Melreux, 1976*. UNESCO, Eds, pp. 279-293.
- Wollast, R. and Peters, J.J., 1980. Transfer of Materials in Estuarine Zones. Symposium on Transport Processes in Estuarine and Near-Shore Zones - International Council for the Exploration of the Sea 68th Statutory Meeting, Copenhagen (Denmarck), 20pp.
- Wollast, R., Billen, G. and Duinker, J.C., 1979. Behaviour of Manganese in the Rhine and Scheldt Estuaries. I. Physico-chemical Aspects. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **9**: 161-169.
- Wollast, R. and Duinker, J.C., 1982. General Methodology and Sampling Strategy for Studies on the Behaviour of Chemicals in Estuaries. *Thalassia Jugoslavia*, **18**: 471-491.
- Wollast, R., Devos, G. and Hoenig, M., 1985. Distribution of Heavy Metals in the Sediments of the Scheldt Estuary. In: *Progress in Belgian Oceanographic Research - Brussels, 3-5 March 1985*. R. Van Grieken and R. Wollast, Eds, Brussels, pp. 147-159.
- Zhang, H., Wollast, R., Vire, J.C. and Patriarche, G.J., 1989. Simultaneous Determination of Cobalt and Nickel in Sea Water by Adsorptive Cathodic Stripping Square-Wave Voltammetry. *Analyst*, **114**: 1597-1602.
- Zwolsman, J.J.G. and Van Eck, G.T.M., 1993. Dissolved and Particulate Trace Metals Geochemistry in the Scheldt Estuary, S.W.Netherlands (Water Column and Sediments). *Neth. J. Aqua. Ecol.*, **27**: 287-300.
- Zwolsman, J.J.G., Berger, G.W. and Van Eck, G.T.M., 1993. Sediment Accumulation Rates, Historical Input, Postdepositional Mobility and Retention of Major Elements and Trace Metals in Salt Marsh Sediments of the Scheldt estuary, S.W. Netherlands. *Mar. Chem.*, **44**: 73-94.

VIII VALORISATION DE LA RECHERCHE

VIII.1. PUBLICATIONS

- Regnier, P., F. Ronday and R. Wollast (1993). High Performance Model for Predicting Water and Dissolved Material Movement in a Strong Tidal Estuary. EOS, American Geophysical Union, vol. 74, 43, 349 p.
- Regnier, P. and R. Wollast (1993). Distribution of trace metals in the Scheldt estuary. Mar. Chem., N° 43, pp. 3-19.
- Barbeau, K. and R. Wollast. (1994) Microautoradiography and liquid scintillation combined in study of Ni-63 partitioning in surface waters. Limnol. and Oceanog. 39 (5), 1211-1222.
- Martin, J.M., Wollast, R., Loijens, M., Thomas, A., Mouchel, J.M. and Nieuwenhuize, J. (1994). Origin and Fate of artificial Radionuclides in the Scheldt estuary. Marine Chemistry, 46, 189-202.
- Wollast, R. and J.P. Vanderborght. (1994) Aquatic carbonate systems: chemical processes in natural waters and global cycles. In: Bodiglio, G. and W. Stumm, eds. "Chemistry of Aquatic Systems: local and global perspectives". Chemical and Environmental Sciences, vol. 5. Kluwer Acad. Pub. 47-71.
- Herzl, V., M. Loijens and R. Wollast. (1996). The use of radionuclides in the study of the biogeochemical behaviour of trace metals during estuarine mixing. Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Belgium (National Committee of Oceanology), pp.99-102.
- Regnier, P. and C. Steefel. (1996). Transient dynamics of reactive species in strong tidal estuaries. "Proceedings of the fourth international Symposium on the geochemistry of the earth surface". S. Bottrell, ed. Leeds University Press, Leeds. pp.147-150.
- Regnier, P., A. Mouchel, F. Ronday and R. Wollast (1996). On the estimation of estuarine contaminant fluxes. Proceeding of the North Sea Quality Status Report 1993, Ebeltoft 1994. J. Andersen, K. Henning and U. Nielsen eds. Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Agency, Copenhagen. pp. 41-45.
- Wollast, R., I. Bourge and M. Frankignoulle (1996). Atmospheric CO₂ Fluxes in Highly disturbed estuary. Limnology and Oceanog., 41 (2), 365-369.
- Herzl, V. and R. Wollast (1997). Mechanisms and rate of iron transfer between the dissolved and particulate phase in the scheldt estuary. *Marine Chemistry*, submitted in April 97.
- Herzl, V., M. Loijens and R. Wollast. (1997) Biogeochemical behaviour of four trace metals (Co, Fe, Mn and Zn) during estuarine mixing using a radioactive spiking technique Radionuclides in the Oceans, RADOc 96-97, Proceedings Part 1. Germain, P. J.P. Guary, P. Guéguénat and H. Metévier, eds. Revue de la Société Française de Radioprotection, volume 32, C2.
- Herzl, V. and N. Roevros. (1997). Kinetic study of manganese behaviour in the scheldt estuary. J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (special issue). Soumis pour publication.
- Paucot, H. and R. Wollast (1997). Transformation and Transport of Trace Metals in the Scheldt Estuary. Marine Chemistry, accepted for publication, in press.
- Regnier, P., R. Wollast and C.I. Steefel (1997). Long-Term Fluxes of Reactive Species in Macrotidal Estuaries. Estimates from a Fully Transient, Multi Component Reaction-Transport Model. Marine Chemistry, accepted for publication, in press.
- Regnier, P., A. Mouchel and F. Ronday (1997). A Model for Predicting Long-Term Fluxes in Strong Tidal Estuaries. Cont. Shelf Res., submitted.

VIII.2. PARTICIPATIONS A DES CONGRÈS ET COMMUNICATIONS

- Regnier P., Runday F. and Wollast R. (1993). A numerical model for predicting water and dissolved material movement in a strong tidal estuary. European Research Conference on Rates in Natural Waters and Water Technology. November 20-25, 1993, Acquafredda di Maratea, Italy.
- Regnier, P., Runday, F. and Wollast R. (1993). High performance model for predicting water and dissolved material movement in a strong tidal estuary. American Geophysical Union, 1993 Fall Meeting, December 6-10, San Francisco, USA.
- Wollast, R. (1993). Influence of biological activity on the rate of transfer of cobalt and manganese between the solid and the liquid phase. European Research Conference on "Natural Waters and Water Technology: Rates in natural waters and water technology" Acquafredda di Maratea (Italy). 20-25 novembre 1993.
- Wollast, R. (1993). Heavy metal Behaviour in the Scheldt Estuary. 3rd. Int. Symposium on "Geochemistry of the Earth Surface", Penn State University (USA) August 1993.
- Regnier P., Mouchet A., Runday F. and Wollast R. (1994). On the estimation of estuarine contaminant fluxes. North Sea Task Force Quality Status Report Scientific Symposium. April 18-21, 1994, Ebeltoft, Denmark.
- Regnier P. (1994). A model for predicting long-term contaminant fluxes in strong tidal estuaries. Netherlands Institute of Ecology, Centre for Estuarine and Coastal Ecology. June 24, 1994, Yerseke, The Netherlands.
- Gordeev, Viatcheslav V., H.Paucot, R.Wollast and N.A.Aibulatov (1995) Geochemical Investigations of suspended Sediments and bottom Sediments in the Estuaries of the great Arctic Rivers Ob and Yenisey. IFREMER - Institut de Biogéochimie Marine, ENS. 4th International Symposium on Model Estuaries, Nantes, France.
- Herzl, V., M. Loijens and R. Wollast. (1995). Mechanisms and rate of transfer of trace metals between the dissolved and the particulate phase in the Scheldt Estuary. 4th International Symposium on Model Estuaries, March 21-24, 1995, Nantes, France.
- Paucot, H and R.Wollast (1995) Transformation and Transport of trace Metals in the Scheldt Estuary. 4th International Symposium on Model Estuaries, March 21-24, 1995, Nantes, France.
- Regnier P. and Wollast R. (1995). Mixing dynamics and interaction process in strong tidal estuaries. 4th International Symposium on Model Estuaries. March 21-24, 1995, Nantes, France.
- Herzl, V., M. Loijens and R. Wollast. (1996) Biogeochemical behaviour of four trace metals (Co, Fe, Mn and Zn) during estuarine mixing using a radioactive spiking technique "RADOX 96-97 Conférence : Radionuclides in the Oceans". Part 1 : Inventories, Behaviour and Processes, Cherbourg-Octeville (France), 7-11 Octobre 1996.
- Paucot, H. (1996). International Symposium on Groundwater Discharge in the Coastal Zone. LOICZ-IGBP. Moscou, 5-12 July 1996.
- Paucot, H. and R.Wollast (1996). Distribution and Behaviour of trace Metals in the Scheldt Estuary. Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Belgium - National Committee of Oceanology. Brussels, Belgium.
- Regnier P. (1996). Transient Dynamics of Reactive Species in strong Tidal Estuary. 4th Int. Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface. 22-28 July 1996. Leeds, U.K.
- Regnier P. (1996). Applications of Reactive Transport Modeling to Natural Systems. Geological Society of America. Denver, USA, October 1996. Invited Conference.
- Wollast, R., V. Herzl and M. Loijens. (1996). The use of radionuclides in the study of the

behaviour of trace elements in marine systems. Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Belgium - National Committee of Oceanology. Brussels, Belgium. Bruxelles, 8-9 Janvier 1996.

Herzl, V. and N. Roevros. (1997) Kinetic study of manganese behaviour in the scheldt estuary. "MARC IV : Fourth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry", Kailua-Kona (USA), 6-11 Avril 1997.

VIII.3. POSTERS

Regnier, P. "A numerical model for predicting water and dissolved material movement in a strong tidal estuary". European Research Conference on "Natural Waters and Water Technology : Rates in natural waters and water technology". Acquafredda di Maratea (Italy). 20-25 novembre 1993.

Paucot, H. and R. Wollast. "Fluxes of Trace Elements from the Scheldt : Importance of non conservative behaviour" au "North Sea Quality Status Report Scientific Symposium" Ebeltoft (Danemark), 18-21 avril 1994.

Herzl, V. M. Loijens, H Paucot and R. Wollast. " Distribution and behaviour of trace metals in the Scheldt estuary" and "The use of radionuclides in the study of the behaviour of trace element in marine systems". Symposium 10 ans du Belgica Ostende du 17 au 19 octobre 1994.

M. Frankignoulle, M. Loijens, I. Bourges, C. Canon and R. Wollast. (1995). "Behaviour of inorganic and organic carbon in the Scheldt estuary" "4th International Symposium on Model Estuaries". Nantes 21-24 mars 1995.

Regnier P. (1995). Fluxes of reactive compounds in macrotidal estuaries. European Research Conferences on Modelling of Properties and Processes Aquatic Systems. November 3-8, 1995, Lenggries, Germany.

Paucot, H. and R. Wollast (1996) Biogeochemical behaviour of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in the Scheldt estuary in the period 1991-1994. Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Belgium - National Committee of Oceanology. Brussels, Belgium.

Wollast, R., V. Herzl and M. Loijens. (1996). The use of radionuclides in the study of the behaviour of trace elements in marine systems. Progress in Belgian Oceanographic Research, Royal Academy of Belgium - National Committee of Oceanology. Brussels, Belgium.

VIII.4. COLLABORATIONS

- Netherlands Institute of Ecology, Centre for Estuarine and Coastal Ecology à Yerseke, The Netherland, Dr. J. Middelburg.
- Université de Liège, Département de Météorologie - Professeur Ronday
- Université de Cork, Department of Civil Engineering - Professeur Ph.O'Kane.
- Pacific Northwest Laboratories, Interfacial Geochemistry Group, Batelle Richland, Washington (USA) - Dr. C.I. Steefel
- Dans le cadre de la Coopération avec l'Europe de l'Est, le Dr. V.V. Gordeev (Russie) a bénéficié d'une bourse des services de Programmation de la Politique Scientifique et a séjourné dans notre laboratoire pendant six mois (de janvier à août 1994).

VIII.5. COURS D'ÉTÉ

R. Wollast a participé au cours d'été "Biogeochemical Processes in Estuaries and Shelf Seas" qui a été organisé à l'Université de Plymouth du 29 août au 10 septembre 1993 dans le cadre de l'European Institute for Advances studies in Oceanography" organisé par la CEE. Il y a donné 5 leçons ayant pour thème "Biogeochemical Models".

VIII.6. MEMOIRE DE LICENCES ET TRAVAIL DE FIN D'ETUDES

BOGAERTS Ralf, 1992. Analyse du cadmium en trace dans de l'eau à teneur variable en sels par préconcentration et spectrométrie d'absorption atomique (GFAAS). Travail de fin d'études. Ingénieur industriel en Chimie industrielle.

DOBBELAERE Anne, 1992. Etude de la matière organique détritique dissoute et particulaire dans l'estuaire de l'Escaut. Travail de fin d'études. Ingénieur biochimiste et des Industries alimentaires.

SALMON Renaud, 1992. Conception d'un piège à sédiments pour la collecte de matières particulaires en suspension dans un estuaire. Travail de fin d'études. Ingénieur technicien électromécanicien.

HAINAUT Olivier, 1993. Distribution et comportement du phosphore dans l'estuaire de l'Escaut. Travail de fin d'études. Ingénieur chimiste et des Industries agricoles.

ABOGSO Jean-Marie, 1994. Distribution et comportement du plomb dans l'estuaire de l'Escaut. Travail de fin d'études. Ingénieur industriel.

ANDRIANTIATSAHOLINIAINA Luc Aurélien, 1995. Autoépuration biologique naturelle de l'estuaire de l'Escaut par les bactéries hétérotrophes : Etude de la constante cinétique de dégradation aérobique de la matière organique. Travail de fin d'études. Grade complémentaire d'Ingénieur en Hydrologie (D.S.I.H.).

DOTANSI Kinh Trang, 1995. Origine et composition des particules en suspension dans l'estuaire de l'Escaut : Teneurs en carbone, azote, phosphore et soufre. Travail de fin d'études. Ingénieur agronome.

EL HAJJAMI Mohamed, 1995. Mise au point d'un modèle à réacteurs mélangés de l'estuaire de l'Escaut : Application aux éléments métalliques. Travail de fin d'études. Grade complémentaire d'Ingénieur en Hydrologie (D.S.I.H.).

LADNER Florence. 1996. Spéciation des métaux lourds dans la matière en suspension de l'estuaire de l'Escaut. Mémoire de fin d'étude. Licencié en Géologie.

CHAHID Ali. 1996. Contribution à l'étude du comportement de l'azote dans l'estuaire de l'Escaut. Travail de fin d'études. Grade complémentaire d'Ingénieur en Hydrologie (D.S.I.H.).

POELLAER S. 1996. Evaluation de l'activité photosynthétique dans l'estuaire de l'Escaut : un exemple de pollution organique indirecte. Travail de fin d'études. Ingénieur civil chimiste.

VIII.7. THÈSE DE DOCTORAT

PAUCOT Hugues. 1997. Distribution et comportement biogéochimique des métaux traces dans la matière particulaire des systèmes marins.

Thèse en cours de rédaction

HERZL Véronique, " Etude du comportement biogéochimique du fer et des métaux lourds associés (Mn, Co, Cd et Zn) dans le système estuarien de l'Escaut".

REGNIER Pierre, "A coupled Transport-Reaction Model for Strong Tidal Estuaries"