# *Généralisation d'une méthode de détermination du carbone minéral total par pH-métrie dans les eaux*

## *Son application à l'étude du métabolisme aérobie et anaérobie d'une lagune tropicale*

Jean-Pierre CARMOUZE (1)

RÉSUMÉ

*Une méthode pHmétrique de détermination du carbone minéral total dans les eaux est décrite. Elle est applicable à la plupart des eaux naturelles (marines, saumâtres, douces) grâce à l'emploi de deux modèles l'un portant sur les équilibres ioniques, l'autre sur l'alcalinité. Deux applications relatives à des processus biochimiques (photosynthèse/respiration en milieu oxique et fermentation sulfato-réduction en milieu anoxique) sont développées. Dans ces deux exemples les transformations globales de matière sont exprimées par des équations steochiométriques qui rendent possible l'interprétation des changements d'alcalinité, ce qui permet de préciser dans le premier exemple la forme dominante d'assimilation d'azote et dans le second cas le mode de minéralisation de la matière organique.*

MOTS-CLÉS : Carbone minéral total — Méthode de mesure — Eaux douces et marines — Lagune tropicale — Phénomènes biochimiques.

SUMMARY

GENERALIZATION OF A pHMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE TOTAL INORGANIC CARBON IN WATERS. ITS APPLICATION TO THE STUDY OF THE AEROBIC AND ANAEROBIC METABOLISM IN A TROPICAL LAGOON

*A pHmetric method for determining the total inorganic carbon in natural waters is described. By using an ionic equilibrium model and an alkalinity model this method is available for marine brakish and fresh waters. Two applications relative to biogeochemical processes (photosynthesis/respiration in oxic waters and fermentation/sulfato reduction in anoxic waters) are given. In these examples the global transformation of matter is expressed in term of steochiometric equations which make possible the interpretation of alkalinity changes. In the first example it is possible to precise the predominant form of nitrogen assimilation and in the second the mode of the organic matter mineralization.*

KEY WORDS : Total inorganic carbon — Analytical method — Fresh and marine waters — Tropical lagoon — Biochemical process.

RESUMEN

GENERALISACIÓN DE UN METODO pHMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CARBONO MINERAL TOTAL EN LAS AGUAS. SU APLICACIÓN AL ESTUDIO DEL METABOLISMO AEROBIO Y ANAEROBIO DE UNA LAGUNA TROPICAL

*Se describe un método pHmétrico para determinar el carbono mineral total en las aguas. Este se puede aplicar a la mayoría de las aguas naturales (marinas, salinas, dulces) gracias al uso de dos modelos, el primero sobre los equilibrios iónicos y el segundo sobre la alcalinidad. Se desarrollan dos aplicaciones relativas a procesos bioquímicos (fotosintesis/respiración en medio óxico y fermentación sulfato-reducción en medio anóxico). En estos dos ejemplos*

(1) *Escola de Engenharia de São Carlos, CRHEA. Av. C. Botelho 1465. 13560 São Carlos, SP Brésil.*

*las transformaciones globales de materia están expresadas mediante ecuaciones esteoquiométricas que hacen posible la interpretación de los cambios de alcalinidad, lo que permite precisar en el primer ejemplo la forma dominante de asimilación de nitrógeno y en el segundo el modo de mineralización de la materia orgánica.*

PALABRAS CLAVES : Carbono mineral total — Metodo de medida — Aguas dulces y marinas — Laguna tropical — Fenómeno bioquímico.

Dans un écosystème aquatique, les échanges de gaz carbonique entre les organismes et le milieu sont des informations de première importance pour comprendre son métabolisme de base étant donné que le gaz carbonique est le précurseur des photosynthèses algales et bactériennes et des chimiosynthèses bactériennes et le produit des différents types de respirations (aérobie et anaérobie) et de certaines fermentations. Ils permettent de suivre directement l'évolution de l'état trophique d'un milieu puisqu'ils expriment soit des taux de production nette de matière organique soit des taux de minéralisation nette. Le cas idéal correspond à l'établissement de tels bilans à l'échelle de l'écosystème et/ou de ses subdivisions. Cela est possible lorsque les échanges de $CO_2$ de nature non métabolique (à savoir les processus de transport et les processus géochimiques) sont négligeables. L'hypolimnion des milieux stratifiés remplit fréquemment cette condition (HUTCHINSON, 1957). Les couches d'eau superficielles sont au contraire souvent affectées par des processus de diffusion/dispersion et des échanges gazeux avec l'atmosphère ; dans ce cas il est plus simple d'utiliser la voie in vitro qui consiste à suivre l'évolution d'échantillons mis à incuber dans le lieu même du prélèvement ; l'incubation est simultanément effectuée dans des flacons clairs et sombres de façon à distinguer grosso modo les processus cataboliques des processus anaboliques.

En réalité cette approche, que ce soit à l'échelle de l'écosystème pris dans son ensemble ou à l'échelle de l'échantillon, est peu employée en raison des difficultés analytiques, bien que son intérêt ait souvent été souligné (OHLE, 1952 ; TEAL et KANWISHER, 1966 ; WOOD, 1972 ; JOHNSON. PYTKOWICZ et WONG, 1979). Il s'agit en effet de mesurer le carbone minéral total $C_T$ (souvent dénommé $CO_2$ total) et non le $CO_2$ dissous, car toute augmentation ou absorbtion de $CO_2$ provoque une redistribution des espèces carbonatées. Or, à l'exception de la chromatographie en phase gazeuse (PARK, 1965 ; OUDOT et WAUTHY, 1978) qui a l'inconvénient de faire appel à un appareillage lourd, coûteux et difficilement utilisable hors du laboratoire, il n'existe guère de méthodes de mesures précises applicables à n'importe quel type d'eau. Les méthodes pH-métriques qui ont l'avantage de la simplicité ne peuvent être utilisées que dans des conditions particulières. Ainsi, le $C_T$ peut être calculé à partir de la courbe de neutralisation de l'échantillon par un acide fort ; il est équivalent à la quantité d'acide nécessaire pour passer du premier point d'inflexion de la courbe (point équivalent correspondant au pH d'une solution pure de $HCO_3^-$) au second (point correspondant au pH d'une solution pure de $H_2CO_3$) (GOLTERMAN et CLYMO, 1969 ; STUMM et MORGAN, 1970). Mais lorsque l'échantillon contient des bases étrangères au système $CO_2$-$H_2O$, ces bases qui sont également dosées, ont pour effet de déplacer les deux points équivalents et la mesure de $C_T$ en est faussée d'autant. Par ailleurs le premier des deux points est affecté par les échanges de $CO_2$ entre l'échantillon et l'atmosphère au cours du stockage ou du dosage. Toutefois ce dernier inconvénient est supprimé grâce à une variante, reposant sur une mesure de pH et d'alcalinité (2e point d'inflexion), qui permet de calculer le $C_T$ avec l'aide de relations d'équilibre entre les différentes espèces carbonatées et les ions $H^+$ et $OH^-$ (1). Mais cette variante présente un inconvénient majeur : les valeurs des constantes d'équilibres sur lesquelles repose le calcul de $C_T$ sont fonction de la quantité et de la nature des sels dissous. On peut en première approximation utiliser les valeurs fournies par la littérature, par exemple celles de DYE (1952) ou de RELDSSDORF (1972) pour les eaux douces, celles de GIESKES (1974) pour les eaux de mer. Mais cette technique, prise telle quelle, ne présente guère d'intérêt lorsque l'on a affaire à des milieux à salinités très variables (lagunes côtières, estuaires...).

(1) Théoriquement, la résolution complète du système des sels de l'acide carbonique en terme de concentration d'équilibre des 5 composants $H^+$, $OH^-$, $CO_3H_2$, $HCO_3^-$ et $CO_3^{--}$, est possible à condition de connaître au minimum soit les concentrations de deux composants, soit deux combinaisons des concentrations de ces composants, soit encore une concentration et une combinaison de concentrations. Pour des raisons de convenance analytique ce sont le pH et l'alcalanité carbonatée ($HCO_3^- + 2\ CO_3^{--}$) qui sont retenus généralement (STUMM et MORGAN, 1970).

En raison de ces diverses difficultés analytiques liées à la détermination de $C_T$, deux méthodes de substitution sont largement employées :

— l'une est fondée sur l'utilisation du $C^{14}$ permettant une étude directe du métabolisme du carbone par voie expérimentale. L'assimilation du $CO_2$ est évaluée en inoculant du $^{14}CO_3H^-$ dans l'échantillon ; après incubation on mesure le $C^{14}$ incorporé dans la matière organique. L'emploi de flacons clairs et sombres permet de distinguer l'assimilation de $CO_2$ par voie photochimique et par voie purement biochimique (STEEMANN-NIELSEN, 1952). Pour la respiration c'est un substrat organique marqué qui est utilisé $^{14}C_6H_{12}O_6$ généralement) ; on mesure alors la quantité de carbone oxidée mais aussi celle assimilée par les organismes hétérotrophes (HOBBIE et WRIGH, 1965). Cette technique fournit des résultats d'interprétation délicate car ils expriment davantage une activité potentielle des organismes relativement au substrat introduit qu'une activité réelle ;

— l'autre technique, qui utilise le fait que $O_2$ joue un rôle métabolique antagoniste de celui du $CO_2$, repose sur des bilans de $O_2$, en milieu aérobie évidemment (GAARDER et GRAN, 1927). Mais la conversion des résultats en termes de taux d'assimilation ou de libération du $CO_2$ reste problématique car les quotients photosynthétiques et respiratoires (Q.P. et Q.R.) sont fonction de la nature des substances organiques synthétisées et respirées ainsi que de l'état d'oxydation de l'azote minéral intervenant dans les processus de photosynthèse/respiration (GOLTERMAN, 1975).

Devant les sérieux problèmes que posent ces deux techniques de substitution, il est tentant de revenir à la technique originale. C'est la raison pour laquelle nous avons reconsidéré la méthode de détermination du $C_T$ par pH et alcalinité pour la réexaminer au niveau du calcul de façon à généraliser son emploi à toute eau quel que soit son faciès chimique. Les deux limitations majeures, à savoir les modifications des constantes d'équilibre par l'environnement ionique du milieu et l'interférence des bases étrangères au système $CO_2$-$H_2O$ sur la mesure de l'alcalinité peuvent être levées, la première à l'aide d'un modèle thermodynamique permettant de prendre en compte les associations ioniques, la seconde à l'aide d'un autre modèle sur l'alcalinité permettant de distinguer l'alcalinité carbonatée de l'alcalinité totale donnée par la mesure. Ce sont donc ces deux problèmes que nous allons successivement aborder ici pour généraliser la méthode.

Pour illustrer l'emploi de cette méthode et démontrer son intérêt dans l'étude métabolique d'un écosystème aquatique, deux exemples ont été retenus, ayant trait à une lagune tropicale : la baie de Biétri de la lagune Ébrié en Côte d'Ivoire :

— le premier porte sur le métabolisme aérobie des eaux superficielles. Un modèle de photosynthèse/respiration est utilisé pour préciser les formes prédominantes d'azote minéral mises en jeu en fonction de l'évolution de l'alcalinité ;

— le second est consacré au métabolisme anaérobie des eaux profondes. Un modèle de minéralisation de la matière organique par fermentation et sulfatoréduction et un modèle de précipitation de sulfures sont élaborés qui vont permettre de préciser la nature des processus.

## 1. GÉNÉRALISATION DE LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU CARBONE MINÉRAL TOTAL PAR pH-MÉTRIE

### 1.1. Calcul de $C_T$ avec prise en compte des interactions ioniques sur les équilibres du système $CO_2$-$H_2O$ à l'aide d'un modèle thermodynamique

Pour tenir compte des modifications des relations d'équilibre ionique d'un système thermodynamique donné sous l'influence d'ions étrangers à ce système, on peut, soit définir des constantes apparentes d'équilibre « liées au milieu », soit définir des concentrations apparentes de sorte à conserver les mêmes valeurs de constantes quelle que soit la salure du milieu. Cette dernière méthode est la mieux appropriée ; elle consiste donc à introduire des coefficients d'activité, $f_i$ : $f_i = \{i\}/[i]$ ; $\{i\}$ et $[i]$ étant respectivement l'activité et la concentration de l'élément i. Le problème revient alors à définir des coefficients d'activité appropriés.

Dans le cas d'un milieu dilué (c'est celui de la plupart des eaux douces) les modifications des relations d'équilibre sont principalement causées par des interactions électrostatiques à long rayon d'action. DEBYE et HÜCKEL ont élaboré un modèle qui en donne une description très satisfaisante et qui permet de calculer les coefficients d'activité individuels des ions. L'équation proposée comporte un paramètre ajustable « le rayon ionique en solution » qui est évalué à partir de données expérimentales. Ces données portent sur l'activité moyenne de l'électrolyte envisagé. Les coefficients d'activité individuels sont obtenus en admettant que pour une solution de KCl, quelle que soit sa force ionique, on a $f_{Cl^-} = f_{K^+} = f_{(K\text{-}Cl)}$. En admettant par ailleurs qu'il y a additivité des coefficients d'activité pour un sel dissous contenant $K^+$ (ou $Cl^+$) on mesure son coefficient d'activité moyen $f_{(K\text{-}A)}$ (ou $f_{(M\text{-}Cl)}$) et on en déduit $f_{A^-} = f_{(K\text{-}A)} - f_{K^+}$ ou ($f_{M^+} = f_{(M\text{-}Cl)} - f_{Cl^-}$). Ainsi on calcule de proche en proche les coefficients d'activités des ions à partir de ces deux conventions formulées par MAC INNES (1919).

Les coefficients d'activité décroissent lorsque la concentration ionique de la solution croît mais lorsque cette dernière dépasse 0.02 M ils se mettent également à croître car les molécules d'eau par leur nature polaire sont attirées par les ions, ce qui a pour effet d'isoler chaque ion de son entourage ionique (SOUCHAY, 1961). ROBINSON et STOCKES (1959) ont modifié l'équation de DEBYE et HÜCKEL en introduisant un terme empirique supplémentaire de façon à étendre son champ d'application.

Les coefficients d'activité individuels des ions sont calculés à partir de mesures expérimentales faites sur des solutions de sels uniques, ce qui sous-entend que, pour une température donnée, les valeurs trouvées pour des solutions simples ne sont pas modifiées lorsque l'on a affaire à des solutions complexes, à force ionique égale. En réalité les résultats expérimentaux montrent que pour des solutions de concentrations supérieures à 0,1 M cela n'est plus vrai. BJERRUM (1927) a attribué les déviations enregistrées à des forces interioniques de court rayon d'action engendrant des associations d'ions de charges opposées.

GARRELS et THOMPSON (1962) ont adapté cette hypothèse des associations ioniques pour l'étude du comportement de l'eau de mer. Ils ont calculé les coefficients d'activité individuels des ions à partir de mélanges d'électrolytes peu susceptibles d'engendrer des associations ioniques tels que les chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux tout en utilisant les hypothèses de MACINNES. Ils ont constaté que les coefficients ainsi obtenus diffèrent de ceux qui doivent être appliqués aux eaux de mer et ils ont interprété les écarts en terme d'associations ioniques pour lesquelles ils ont déduit des constantes d'associations (1). Ainsi ils ont introduit de nouveaux équilibres rendant compte de ces associations. Au total 17 équilibres simultanés ont été envisagés qui ont permis par une méthode de calcul par itération d'établir la distribution des différentes espèces dissoutes majeures libres et associées. La méthode est expliquée en détail dans GARRELS et CHRIST (1965).

Des études ultérieures sur les solutions d'électrolytes ont permis d'acquérir des données supplémentaires sur les coefficients d'activité individuels des ions et sur les constantes d'associations ioniques et par suite ce type de modèle a été consolidé, élargi à d'autres composés d'intérêt biogéochimiques et étendu à des solutions 2 à 3 fois plus salées que l'eau de mer (HELGUESON, 1969 ; TRUESDALL et JONES, 1974 ; AL DROUBI, 1976).

Nous avons nous-même élaboré un modèle d'équilibre chimique du système [$CO_2$, $H_2O$, ions majeurs] (CARMOUZE *et al.*, 1979) (cf. annexe). Les données d'entrées de ce modèle sont :

pH, θ
$[Na]_T$ (2) $[Ca]_T$ $[Mg]_T$ $[K]_T$
$[HCO_3+2\,CO_3^{--}]_T$ $[SO_4]_T$ $[Cl]_T$

Les données de sortie sont :

$[Na^+]$ $[Ca^{++}]$ $[Mg^{++}]$ $[K^+]$ (3)
$[Cl^-]$ $[SO_4^{--}]$
$[HCO_3^-]$ $[NaHCO_3^0]$ $[CaHCO_3^+]$ $[MgHCO_3^+]$
$[CO_3^{--}]$ $[NaCO_3^-]$ $[CaCO_3^0]$ $[MgCO_3^0]$ $[H_2CO_3]$
$[NaSO_4^-]$ $[CaSO_4^0]$ $[MgSO_4^0]$ $[KSO_4^-]$
$C_T = \Sigma$ des espèces carbonatées $= [HCO_3^-]+[NaHCO_3^0]+[CaHCO_3^+]+[MgHCO_3^+]+[CO_3^{--}]+[NaCO_3^-]+[CaCO_3^0]+[MgCO_3^0]$

Ainsi il faut connaître au départ les concentrations en ions majeurs, la combinaison $[HCO_3^-]+2[CO_3^{--}]$ qui correspond à l'alcalinité carbonatée, la température et le pH. Dans les eaux lagunaires et estuariennes qui peuvent être assimilées à de l'eau de mer diluée il suffit de connaître leur salinité et de calculer les concentrations ioniques en fonction de celles de l'eau de mer. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de connaître ces concentrations avec grande exactitude car elles sont introduites pour établir des termes correctifs au système étudié. En revanche, le pH et l'alcalinité carbonatée qui sont des paramètres de base doivent être connus de façon précise. Cette dernière, lorsque sont présentes des bases étrangères au système des espèces carbonatées, doit être calculée à partir des mesures de pH et d'alcalinité totale et à l'aide d'un modèle d'alcalinité que nous allons présenter.

(1) Cette démarche n'est pas exempte de critiques puisque le calcul des constantes de formation de ces associations est directement relié aux hypothèses de départ de MACINNES (BATES *et al.*, 1970 ; WHITFIELD, 1973). Aussi est-il préférable de considérer les associations ioniques comme un concept phénoménologique (STUMM et MORGAN, 1981) bien que des paires d'ions aient été mises en évidence (FISHER, 1967). L'ambiguïté des associations ioniques a été contournée par WHITFIELD (1973, 1975) qui propose un modèle sur les ions majeurs en mer basé sur l'hypothèse des interactions ioniques spécifiques de BRØNSTED et GUGGENHEIM. Toutefois ce modèle qui a l'avantage de développer des calculs plus simples est pour l'instant moins bien adapté pour l'étude du système des sels de l'acide carbonique (STUMM et MORGAN, 1981).

(2) L'analyse fournit la somme des formes libres et associées des ions d'où le symbole T.

(3) $[NA^+]$, $[Ca^{++}]$ ... représentent les formes ioniques libres, $[NaHCO_3^0]$, $[CaHCO_3^+]$ ... représentent les associations ioniques ou paires d'ions.

### 1.2. Calcul de l'alcalinité carbonatée avec prise en compte des bases étrangères au système $CO_2$-$H_2O$ à l'aide d'un modèle d'alcalinité

Rappelons que, dans une solution ne contenant pas de bases autres que celles conjuguées à l'acide carbonique, l'alcalinité peut être définie comme le nombre d'équivalents en ions $H^+$ nécessaires pour neutraliser les ions $OH^-$, $CO_3^{--}$ et $HCO_3^-$ contenus dans 1 litre de solution et aboutir à une solution pure de $H_2CO_3$. A ce point de neutralisation pour lequel $[H^+] = 2[CO_3^{--}]+[HCO_3^-]+[OH^-]$, l'alcalinité prend l'expression suivante :

$$A = 2[CO_3^{--}]+[HCO_3^-]+[OH^-] - [H^+] \quad [1]$$

Mais dans les eaux naturelles d'autres bases d'acides faibles sont susceptibles d'être présentes en quantité non négligeable, telles que les borates, les silicates, les phosphates, les sulfures, l'ammoniaque. Au cours du dosage ces bases sont neutralisées au même titre que celles de l'acide carbonique. Pour des eaux de pH compris entre 10 et 5, ce sont principalement $BO(OH)_3^-$, $SiO(OH)_3^-$, $HPO_4^{--}$, $NH_3$ et $SH^-$ qui sont des accepteurs de protons. L'alcalinité qui dans ce cas est une mesure de l'ensemble des bases carbonatées et non carbonatées est dite totale et prend la forme suivante :

$$A_T = 2[CO_3^{--}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + [SiO(OH)_3^-] + [HPO_4^{--}] + [NH_3] + \ldots - [H^+] \quad [2]$$

Ainsi pour le calcul de l'alcalinité des espèces carbonatées ($A_C = [2CO_3^{--}+HCO^-]$ qui intervient dans celui de $C_T$ il faut déterminer l'alcalinité totale, $A_T$, puis déduire de cette dernière la contribution des bases non carbonatées.

$$A_C = A_T - [OH^-] - [SiO(OH)_3^-] - [SH^-] - [HPO_4^{--}] - [NH_3] \ldots + [H^+] \quad [3]$$

Les différentes bases non carbonatées ($A^-$) ne sont pas directement données par le dosage car ce dernier inclut leur forme acide conjuguée (AH) et fournit : $[A_T] = [A^-]+[AH]$. $[A^-]$ est alors calculé d'après l'équilibre $AH \leftrightharpoons A^- + H^+$ caractérisé par la constante $K = f_{A^-}.[A^-].\{H^+\}/f_{AH}.[A]$ en utilisant l'expression :

$$[A^-] = \frac{A_T}{\frac{f_{A^-}.\{H^+\}}{f_{AH}.K}+1} \quad [4]$$

Ainsi sont déterminées les différentes bases non carbonatées incluses dans le dosage de l'alcalinité. Le tableau I regroupe leur relation d'équilibre et la valeur de leur constante d'équilibre en fonction de la température.

Les coefficients d'activité qui entrent dans [4] sont déduits de la formule de DEBYE et HÜCKEL explicitée en annexe (1).

$$Si(OH)_4 \leftrightharpoons SiO(OH)_3^- + H^+$$
$$\text{Log } K_T = 6{,}368 - 0{,}016346\ T - 3405{,}9/T$$
$$H_2PO_4^- \leftrightharpoons HPO_4^{--} + H^+$$
$$\text{Log } K_T = -7{,}207 - 0{,}00073\ T + 0{,}2166/T$$
$$H_2S \leftrightharpoons SH^- + H^+$$
$$\text{Log } K_T = 11{,}09 - 0{,}02386\ T - 3279/T$$
$$NH_4^+ \leftrightharpoons NH_3 + H^+$$
$$\text{Log } K_T = 0{,}6322 - 0{,}001225\ T - 2835{,}76/T$$
$$B(OH)_3 + H_2O \leftrightharpoons B(OH)_4^- + H^+$$
$$= 1573{,}21/T + 28{,}6059 + 0{,}012078\ T - 13{,}2258 \text{ Log } T + \text{Log } K_w$$

La mesure de $A_T$ nécessaire au calcul de $A_C$ est une acidimétrie dont le fin de titrage est obtenue lorsque le pH de la solution devient égal au pH correspondant au point de neutralisation (ou pH équivalent). Mais cette valeur varie en fonction de la concentration en espèces carbonatées mais aussi en fonction de la nature et de la concentration des autres bases faibles. Aussi pour obtenir des mesures précises d'alcalinité la méthode la plus sûre consiste à établir la courbe complète de neutralisation. La fin de titrage est indiquée par le point d'inflexion de cette courbe situé au voisinage de pH 4,4 (le point de neutralisation coïncide avec le minimum de pouvoir tampon de la solution dosée). Une autre méthode plus rapide et tout aussi précise pour localiser le point a été développée par GRAN (1952) ; elle revient à effectuer 3 mesures de pH au-delà de la neutralisation (2). En employant une microburette précise

(1) Les rayons apparents $a_i$ qui apparaissent dans la formule sont tirés de KIELLAND (1937 : $a_{NH_4^+} = 2{,}5$ ; $a_{SH^-} = a_{OH^-} = 3{,}5$ ; $a_{SiO(OH)_3^-} = 4{,}0$ ; $a_{HPO_4^{--}} = a_{H_2PO_4^-} = 5{,}0$.

(2) Dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 4, on peut définir une quantité d'acide en excès égale à la quantité d'acide versée au cours du titrage diminuée de celle utilisée pour la neutralisation :

$[H^+]_{exc.} \times (v_0+v) = v \times N - v_2 \times N$ (N = normalité de l'acide ; v = volume d'acide versé ; $v_2$ = volume d'acide versé au point de neutralisation ; $v_0$ = prise d'essai ; $[H^+]_{exc.}$ = concentration d'ion $H^+$ en excès).

L'ionisation de $H_2CO_3$ est faible dans cette région de pH d'où $[H^+]_{exc.} = [H^+] = \{H^+\}/f_{H^+}.f_H$ étant constant, $\{H^+\}$ mesuré par le pH-mètre est proprotionnel à v : $v = v_2 + \frac{v_0+v}{N}.\frac{\{H^+\}}{f_{H^+}}$. Cette droite est déterminée par 3 mesures de pH en fonction de v ; son ordonnée à l'origine définit $v_2$.

Ajoutons que dans cette région de pH, dans le cas des eaux riches en $SO_4^-$, il faut tenir compte de l'équilibre $HSO_4^- \leftrightharpoons H^+ + SO_4^{--}$ dont le pK est voisin de 2. Ainsi $[H^+]_{exc.} = [H^+]+[HSO_4^-]$. Mais en pratique le rapport $[HSO_4^-]/[H^+]$ est à peu près constant (EDMOND, 1970), par conséquent v reste proportionnel à la lecture du pH-mètre.

au 1/100e de ml et un pH-mètre précis au 1/1.000e de pH (1) on peut mesurer les alcalinités à 0,2 % près avec cette dernière méthode.

### 1.3. Conditions d'utilisation de la méthode

Les données de base pour le calcul de $C_T$ sont la température, le pH et l'alcalinité carbonatée. Les deux premiers paramètres sont directement donnés par la mesure ; le troisième l'est également dans le seul cas où le pH est proche de la neutralité acido-basique et lorsque les bases étrangères au système $CO_2$-$H_2O$ sont négligeables. Sinon, il s'agit de déduire l'alcalinité due aux ions hydroxyles (estimée à partir de la mesure de pH) et celle due aux bases non carbonatées. Ces dernières sont issues d'un dosage qui inclut leur forme acide conjuguée. Aussi doivent-elles être calculées à partir du résultat analytique à l'aide de leur propre relation d'équilibre acido-basique.

Disposant de ces trois grandeurs de base, le programme de calcul de $C_T$ fait par ailleurs intervenir les concentrations des ions majeurs pour corriger les relations d'équilibre des espèces carbonatées modifiées par l'environnement ionique. Les corrections apportées sont d'autant plus importantes que la solution est concentrée. Le programme proposé s'applique pour des eaux de concentration ionique atteignant 3M (CARMOUZE *et al.*, 1979).

Dans la pratique le nombre de données peut être réduit. En effet lorsque l'on suit l'évolution d'un milieu ou d'un échantillon, il est fréquent que l'alcalinité et les concentrations ioniques ne changent pas de façon notable au cours de la période d'observation. Aussi ne sont-elles mesurées qu'au départ. Il suffit alors de procéder à de simples mesures de θ et de pH, deux paramètres qui ont l'avantage de pouvoir être enregistrés en continu. Dans le cas particulier des milieux lagunaires et estuariens aux salinités fort variables, les eaux peuvent être considérées comme des eaux de mer plus ou moins diluées. Les mesures de salinité permettent alors de calculer les concentrations ioniques et ainsi d'éviter leur dosage.

Cette méthode est principalement destinée à évaluer des variations de concentrations de $C_T$. C'est donc la variation minimale de $C_T$ significativement mesurable, $\Delta C_{Tm}$, qui nous intéresse ici, de sorte que ce n'est pas tant l'exactitude du résultat qui nous importe que sa précision (2). $\Delta C_{Tm}$ est fonction de la précision même de la mesure du pH, $\Delta pH_m$, et de la tendance de ce dernier à être modifié par la production ou l'absorbtion de $CO_2$, $\frac{dpH}{dC_T}$ (l'inverse de ce rapport représente le pouvoir tampon du milieu sur le pH pour toute modification de $C_T$ à $A_T = C^{te}$, $\beta_A^{CT} = \left(\frac{dC_T}{dpH}\right)_{A'}$) :

$$\Delta C_{Tm} = \Delta pH_m \times \frac{dpH}{dC_T} = \Delta pH_m \times \frac{1}{\beta_A^{CT}} \qquad [5]$$

Ainsi pour un $\Delta pH_m$ donné, $\Delta C_{Tm}$ est d'autant plus faible que le milieu est plus tamponné ($\beta_A^{CT}$ élevé) ou encore que la solution est plus concentrée. La figure 1 donne $1/\beta_A^{CT}$ d'eau de mer à différents degrés de dilution en fonction du pH. Notons à titre d'exemple que si l'on est en mesure d'atteindre $\Delta pH_m = 0{,}003$, il est possible d'après [5] et la valeur de $1/\beta_A^{CT}$ tirée de cette figure de détecter dans le cas d'une eau de mer de pH = 8,100 et de S = 35,5 ‰, $\Delta C_{Tm} = 2$ µM/l ou encore dans le cas d'une eau de mer diluée de même pH et de S = 5 ‰, $\Delta C_{Tm} = 0{,}1$ µM/l. D'une façon générale, à l'aide d'un pH-mètre sensible au 1/1.000e d'unité de pH, il est possible d'obtenir selon le pouvoir tampon du milieu des valeurs de $\Delta C_{Tm}$ comprises entre 0,15 et 5 µM/l.

Ces évaluations supposent $A_T = C^{te}$. Or il se peut que l'alcalinité soit affectée de façon non négligeable par les processus de photosynthèse/respiration, de nitrification/dénitrification, ou encore de sulfoxydation/sulfatoréduction (STUMM et MORGAN, 1981) (3) ; dans ce cas $\Delta A_T$ doit être pris en compte et l'erreur portant sur cette grandeur se répercute sur le calcul de $\Delta C_T$. Mais elle n'est jamais très élevée car $A_T$ peut être obtenue à 0,20 % près.

## 2. APPLICATIONS A L'ÉTUDE MÉTABOLIQUE D'UN ÉCOSYSTÈME AQUATIQUE

### 2.1. Photosynthèse et respiration en condition aérobie (forme prédominante de N minéral assimilé ou dissimilé)

En condition aérobie les deux processus de base, photosynthèse (P) et respiration (R), sont souvent

(1) Il s'agit ici de la précision de la mesure et non de son exactitude. Cette dernière est limitée par les solutions tampons de calibrage du pH qui sont au mieux données à 1/100e d'unité de pH.

(2) Ainsi les erreurs systématiques sur les mesures de pH et d'alcalinité ne se répercutent pas de façon notable sur les déterminations de $\Delta C_T$.

(3) Bien d'autres processus biogéochimiques modifient $A_T$ notamment lorsque la méthode est appliquée à l'échelle du milieu : dissolution des tests de diatomées... dégradation/aggradation de minéraux silicatés, précipitation/dissolution de calcite...

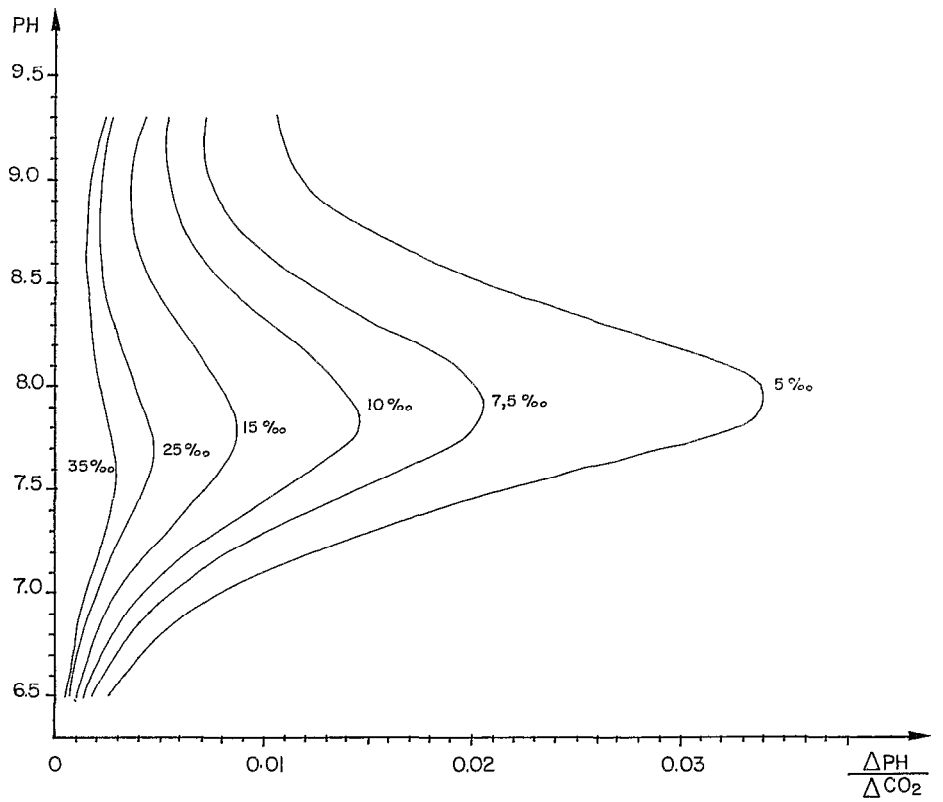


FIG. 1. — Variations de l'inverse du pouvoir tampon : $1/\beta_{AT}^{CT} = \frac{\Delta\, pH_2}{\Delta\, CO_2}$ dans des solutions d'eau de mer diluées en fonction du pH et de la salinité

représentés par l'équation du bilan métabolique du carbone.

$$nCO_2 + nH_2O \underset{R}{\overset{P}{\rightleftharpoons}} (CH_2O)_n + nO_2 \quad . \qquad [6]$$

Selon cette expression, il y a soit production soit absorption de $CO_2$ de sorte que $A_T$ ne change pas. Ainsi pour évaluer $\Delta CO_2$ d'un échantillon mis en incubation, selon la méthode proposée, on mesure au départ ses teneurs ioniques, son alcalinité, son pH et sa température puis à la fin de l'incubation ces deux derniers paramètres.

Prenons un exemple : évaluons la production primaire brute d'une eau de mer diluée ayant une salinité de 20 ‰, une alcalinité de 1,300 mé/l (cette dernière est attribuée ici aux seules bases du système $CO_2$-$H_2O$) et un pH initial de 8,325, sachant qu'après incubation à la lumière à 25 °C cette eau prend une valeur de pH égale à 8,675. On calcule au préalable les concentrations en ions majeurs à partir de la salinité, puis l'alcalinité carbonatée, $A_C$, d'après l'alcalinité totale et le pH (1). Par application du modèle d'équilibre ($CO_2$, $H_2O$, $\Sigma$ ions majeurs), on obtient :

$C_{Ti} = 1165$ µatg/l

$\Delta C_T = \Delta CO_2 = -113{,}5$ µM/l

$C_{Tf} = 1051{,}5$ µatg/l

(i et f indiquent les valeurs avant et après incubation).

En fait, si $A_T$ demeure constant eu égard au seul métabolisme de C, il reste à savoir ce qu'il en est lorsque l'on envisage ceux de N et P, les deux autres constituants majeurs de la matière organique. Pour cela, il s'agit de considérer une équation analogue à [6] intégrant ces deux éléments. La matière orga-

(1) $A_C = A_T - [OH^-]$ avec $[OH^-] = \frac{K_W}{f_{OH^-}} \times \{H^+\}$ ; $K_w$ = Cte de dissociation de $H_2O \simeq 10^{-14}$ à 25 °C ; $f_{OH^-}$ est calculé d'après la formule de DEBYE et HÜCKEL = 0,655 (cf. annexe pour le calcul).

nique mise en jeu est déterminée en utilisant les valeurs de C N et P données par l'analyse élémentaire et en supposant que C est coordonné sous forme de carbohydrate, N sous forme de $NH_3$ et $HPO_4^{--}$ sous forme de $H_3PO_4$. Ainsi pour N/C = a et P/C = b on obtient : $(CH_2O)\,(NH_3)_a(H_3PO_4)_b$. L'azote minéral pouvant se présenter sous trois formes principales $NO_3^-$, $N_2$ et $NH_4^+$, trois équations sont à envisager :

$$CO_2 + aNO_3^- + bHPO_4^{--} + (a+2b)H^+ + (1+a)H_2O \leftrightharpoons (CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + (1+2a)O_2 \quad [7]$$

$$CO_2 + \frac{a}{2}N_2 + bHPO_4^{--} + 2bH^+ + \left(1+\frac{3}{2}a\right)H_2O \leftrightharpoons (CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + \left(1+\frac{3}{4}a\right)O_2 \quad [8]$$

$$CO_2 + aNH_4^+ + bHPO_4^{--} + H_2O \leftrightharpoons (CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + (a-2b)H^+ + O_2 \quad [9]$$

D'après ces équations on constate que les assimilations ou dissimilations de $N_2$ et $HPO_4^{--}$ ne modifient pas $A_T$ ; il n'en est pas de même pour $NO_3^-$ et $NH_4^+$. Dans le cas de la photosynthèse, $A_T$ augmente ou diminue selon qu'il s'agit de $NO_3^-$ ou de $NH_4^+$ sa variation par unité de $CO_2$ assimilé est égale à N/C :

$$\left(\frac{\Delta A_T}{\Delta CO_2}\right)^{(1)}_{NO_3} = +\frac{N}{C}\ [10] \text{ et } \left(\frac{\Delta A_T}{\Delta CO_2}\right)_{NH_4} = -\frac{N}{C} \quad [11]$$

Lorsqu'il s'agit de la respiration, ces variations changent de signe (2).

Les équations [7] et [9] illustrent les deux cas où la modification de $A_T$ est maximale lors des processus photosynthèse/respiration. Mais en milieu naturel, il est peu probable que ces processus n'empruntent qu'une seule forme de N. Toutefois envisageons les conséquences des modifications maximales de $A_T$ sur le calcul de $\Delta CO_2$ de façon à évaluer le degré d'incertitude qui pèse sur l'hypothèse $A_T = C^t$. Pour cela reprenons l'exemple précédent qui illustre une photosynthèse. Le rapport N/C de microseston impliqué est égal à 0,138 (Lemasson *et al.*, 1981). D'après [10] et [11] on obtient : $(\Delta A_T)_{NO_3} = +0{,}38 \times \Delta CO_2$ et $(\Delta A_T)_{NH_4} = -0{,}138 \times \Delta CO_2$. On en déduit $(A_{Tf})_{NO_3}$ et $(A_{Tf})_{NH_4}$ et par suite, en appliquant le programme de calcul, $(C_{Tf})_{NO_3}$ et $(C_{Tf})_{NH_4}$. Finalement on trouve : $(\Delta CO_2)_{NO_3} = -103\ \mu M/l$ et $(\Delta CO_2)_{NH_4} = -127\ \mu M/l$. Ces valeurs, comparées à celles calculées à partir de l'hypothèse $A_T = C^+$ montrent que si l'on ne tient pas compte des éventuelles variations de $A_T$, les résultats sont connus à $\pm 10$ % près. Pour réduire cet intervalle d'incertitude, si besoin est, il faut évaluer $\Delta A_T$. Cette évaluation a une autre utilité ; on peut en effet en tirer des informations sur les formes de N minéral engagées dans les processus photosynthèse/respiration. En effet si $\Delta A_T$ est $< 0$ dans le cas d'une photosynthèse, l'assimilation de $NO_3^-$ est supérieure à celle de $NH_4^+$ et elle devient prédominante lorsque $\Delta A_T/|\Delta CO_2|$ se rapproche de $+\frac{N}{C}$ ; si $\Delta A_T$ est $< 0$ c'est l'assimilation de $NH_4^+$ qui devient supérieure à celle de $NO_3^-$ et lorsque $\Delta A_T/|\Delta CO_2| = -\frac{N}{C}$, $NH_4^+$ est la seule forme assimilée. Ainsi les variations de $A_T$, $\Delta A_T$, enregistrées pour une valeur N/C donnée permettent non pas de donner les % exacts de $NO_3^-$ $N_2$ et $NH_4^+$ assimilés mais l'intervalle de variation possible de chacun de ces % :

$$\Delta A_T/|\Delta CO_2| = N/C.X_{NO_3} - N/C.Z_{NH_4}\ (3) \quad [12]$$

$$X_{NO_3} + Y_{N_2} + Z_{NH_4} = 1 \quad [13]$$

($X_{NO_3}$, $Y_{N_2}$ et $Z_{NH_4}$ représentent dans l'ordre les % de $NO_3^-$, $N_2$, $NH_4^+$ assimilés).

Dans l'exemple retenu, $A_T$ a augmenté au cours de l'incubation de +8 µé/l. Compte tenu de cette augmentation, $C_{Tf}$ devient égal à 1.058 µM/l, ce qui correspond à une assimilation de 107 µM/l de $CO_2$. Ainsi sachant que $\Delta A_T/|\Delta CO_2| = 0{,}0747$ et que N/C = 0,138, on peut définir la gamme des combinaisons possibles de $X_{NO_3}$ $Y_{N_2}$ et $Z_{NH_4}$ et l'on trouve les deux pôles suivants :

| | $X_{NO_3}$ | $Y_{N_2}$ | $Z_{NH_4}$ |
|---|---|---|---|
| A | 75 % | 0 % | 25 % |
| B | 50 % | 50 % | 0 % |

(cf. fig. 2)

(1) Explicitons cette valeur : pour une mole de $CO_2$ consommé, il disparaît b moles de $HPO_4^{--}$ et l'alocalinité diminue de $b \times 2$ éq ; mais il disparaît aussi (a+2b) moles de $H^+$ ce qui a pour effet d'augmenter l'alacalinité de a+2b éq. Donc, globalement l'alacalinité augmente de a, soit N/C.

(2) Pour être plus complet, il faudrait introduire l'élément S dont la teneur dans la matière organique est du même ordre de grandeur que celle de P. En admettant que S y est coordonné sous forme de $SH_2$ selon un rapport S/C = c, on peut écrire en prenant par exemple le cas d'une photosynthèse dans laquelle $N_2$ est utilisé :

$$CO_2 + \frac{a}{2}N_2 + bHPO_4^{--} + CSO_4^{--} + (2b+2c)H^+ + \left(1+\frac{3}{2}a\right)H_2O \rightarrow (CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b(SH_2)_c + \left(1+\frac{3}{4}a+2c\right)O_2$$

Cette équation montre que l'assimilation de $SO_4$ provoque un accroissement de $A_T$ par unité de $CO_2$ assimilé égal à 2c. Dans le cas d'une respiration, $\Delta A_T/|\Delta CO_2| = -2c$.

(3) Dans le cas de la respiration $\Delta A_T/|\Delta CO_2| = N/C.Z_{NH_4} - N/C.X_{NO_3}$.

Ainsi l'on peut préciser que l'assimilation de $N_2$, si elle a été effective, elle n'a pas dépassé 50 % de la source de N minéral, celle de $NO_3^-$ n'a été ni inférieure à 50 % ni supérieure à 75 % tandis que celle de $NH_4^+$ est restée en dessous de 25 %.

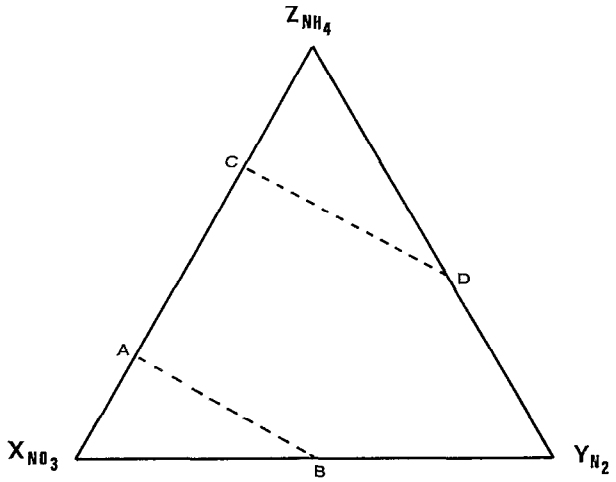


FIG. 2. — Représentation ternaire de combinaisons possibles des trois formes de l'azote minéral assimilé au cours de la photosynthèse dans les deux exemples présentés (AB et CD). Composition des mélanges limites : pour A, $X_{NO_3}$ = 75 %, $Y_{N_2}$ = 0 %, $Z_{NH_4}$ = 25 % ; pour B, $X_{NO_3}$ = 50 %, $Y_{N_2}$ = 50 %, $Z_{NH_4}$ = 0 % ; pour C, $X_{NO_3}$ = 29 %, $Y_{N_2}$ = 0 %, $Z_{NH_4}$ = 71 % ; pour D, $X_{NO_3}$ = 0 %, $Y_{N_2}$ = 58 %, $Z_{NH_4}$ = 42 %

Prenons un second exemple d'incubation faite toujours en baie de Biétri mais à une autre époque pour illustrer cette fois une diminution de l'alcalinité. Les données sont les suivantes :

au départ : $\theta_i = 26°8$ ; $S_i = 26$ ‰ ; $A_{Ti} = 1783$ µé/l, $pH_i = 8{,}385$

au bout de 5 h : $\theta_f = 27°9$ ; $S_f = 26$ ‰ ; $A_{Tf} = 1768$ µé/l, $pH_f = 8{,}817$

on en déduit $\Delta A_T = -15$ µé/l et $\Delta CO_2 = -235$ µM/l et par suite $\Delta A_T/|\Delta CO_2| = -0{,}0638$.

Toujours à l'aide de [12] et [13] et sachant que N/C = 0,138, on obtient :

| | $X_{NO_3}$ | $Y_{N_2}$ | $Z_{NH_4}$ |
|---|---|---|---|
| C | 29 % | 0 % | 71 % |
| D | 0 % | 58 % | 42 % |

(cf. fig. 2)

Dans cette incubation l'assimilation de $N_2$ a pu représenter au maximum 58 % de la source de N minéral, celle de $NO_3^-$ n'a pas dépassé 29 % celle de $NH_4^+$ a été comprise entre 42 et 71 %.

Ainsi ces deux exemples illustrent l'intérêt que peut présenter dans certains cas le suivi de l'alcalinité au cours d'une incubation ; il permet non seulement d'établir des évaluations plus précises de taux d'assimilation et de dissimilation du gaz carbonique mais aussi de renseigner sur la forme d'azote minéral mise en jeu (1).

### 2.2. **Minéralisation de la matière organique en condition anaérobie par fermentation et sulfatoréduction** (modèles de minéralisation et de précipitation de sulfures)

La méthode de détermination de $C_T$ est appliquée maintenant à l'étude de la minéralisation de la matière organique en voie anaérobie dans la couche profonde du même site que celui retenu dans le premier exemple. Dans ce milieu saumâtre marin les processus minéralisateurs sont essentiellement la fermentation et la sulfatoréduction. La minéralisation est susceptible d'être plus ou moins complète selon que les produits de la fermentation sont totalement ou partiellement oxydés sous forme de $CO_2$ par sulfatoréduction. Diverses dégradations sont envisageables. Elles peuvent être traduites en équations stoechiométriques à l'aide desquelles il est possible dans certains cas de préciser celles qui sont prédominantes d'après l'évolution de $C_T$ $A_T$ de $NH_4^+$ et de $SH^-$. Dans ce but, avant d'aborder l'exemple retenu, explicitons les principales voies de minéralisation. Il s'agit de :

(1) Théoriquement l'indétermination sur $X_{NO_3}$ $Y_{N_2}$ et $Z_{NH_4}$ peut être levée si un bilan de $O_2$ est établi concomitamment à celui de $CO_2$. En effet d'après [2], [3] et [4] on peut écrire : $\Delta O_2/\Delta CO_2 = 1{,}276X_{NO_3}+1{,}103Y_{N_2}+1{,}00Z_{NH_4}$ qui vient compléter [12] et [13]. En pratique pour résoudre ce système d'équation il faut des évaluations très précises de $\Delta CO_2$, $\Delta A_T$ et surtout de $\Delta O_2$ car le rapport $\Delta O_2/\Delta CO_2$ associé à $N_2$ (équ. [8]) est très voisin de celui associé à $NH_4$ (équ. [9]). Dans le premier exemple on a obtenu $\Delta O_2/\Delta CO_2 = 1{,}18$ ; selon les combinaisons A et B on aurait dû trouver respectivement 1,207 et 1,189. Dans le second exemple $\Delta O_2/\Delta CO_2 = 1{,}01$ ; or selon les combinaisons C et D on aurait dû obtenir 1,08 et 1,06. Dans chacun des exemples la valeur $\Delta O_2/\Delta CO_2$ ne se trouve pas à l'intérieur de l'intervalle prévu par le calcul, l'indétermination sur $X_{NO_3}$, $Y_{N_2}$ et $Z_{NH_4}$ ne peut être levée. Toutefois elle se trouve très proche des valeurs théoriques possibles de sorte qu'elle étaye la validité du modèle exprimé par [7] [8] et [9].

*(a)* La fermentation lactique et la sulfato-réduction

$$(CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + (a-2b)\,H^+ \rightarrow \frac{1}{3}C_2H_4OHCO_2H + aNH_4^+ + bHPO_4^{--} \quad [14]$$

$$\frac{1}{3}C_2H_4OHCO_2H + \frac{1}{2}2SO_4^{--} + \frac{1}{2}H^+ \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}SH^- + H_2O \quad [15]$$

*(b)* La fermentation propionique-acétique et la sulfatoréduction

$$(CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + (a-2b)H^+ \rightarrow \frac{1}{6}C_2H_5OH + \frac{1}{6}CH_3CO_2H + \frac{1}{6}CO_2 + aNH_4^+ + bHPO_4^{--} + \frac{1}{6}H_2 \quad [16]$$

$$\frac{1}{6}C_2H_5OH + \frac{7}{24}SO_4^{--} + \frac{7}{24}H^+ \rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + \frac{7}{24}SH^- + \frac{1}{2}H_2O \quad [17]$$

$$\frac{1}{6}CH_3CO_2H + \frac{1}{6}SO_4^{--} + \frac{1}{6}H^+ \rightarrow \frac{1}{3}CO_2 + \frac{1}{3}SH^- + \frac{1}{3}H_2O \quad [18]$$

$$\frac{1}{6}H_2 + \frac{1}{24}H^+ + \frac{1}{24}SO_4^{--} \rightarrow \frac{1}{24}SH^- + \frac{1}{6}H_2O \quad [19]$$

*(c)* La fermentation butyrique et la sulfato-réduction

$$(CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + (a-2b)H^+ \rightarrow \frac{1}{6}C_3H_7CO_2H + \frac{1}{3}CO_2 + \frac{1}{3}H_2 + aNH_4^+ + bHPO_4^{--} \quad [20]$$

$$\frac{1}{6}C_3H_7CO_2H + \frac{5}{12}SO_4^{--} + \frac{5}{12}H^+ \rightarrow \frac{2}{3}CO_2 + \frac{5}{12}SH^- + \frac{3}{2}H_2O \quad [21]$$

$$\frac{1}{3}H_2 + \frac{1}{12}H^+ + \frac{1}{12}SO_4^{--} \rightarrow \frac{1}{12}SH^- + \frac{1}{3}H_2O \quad [22]$$

D'où le bilan de ces différentes voies aboutissant à la minéralisation complète :

$$(CH_2O)(NH_3)_a(H_3PO_4)_b + \left(a - 2b + \frac{1}{2}\right)H^+ + \frac{1}{2}SO_4^{--} \rightarrow CO_2 + aNH_4^+ + bHPO_4^{--} + \frac{1}{2}SH^- + H_2O \quad [23]$$

On en déduit principalement que :

— la fermentation lactique ne produit pas de $CO_2$, tandis que les fermentations propionique-acétique et butyrique sont caractérisées par des rapports $\Delta CO_2/\Delta A_T$ respectivement égaux à $\frac{a}{6}$ et à $\frac{a}{3}$ ;

— lorsque la fermentation est accompagnée de l'oxydation de ses produits (à l'exception de $H_2$) par sulfatoréduction, $\Delta CO_2/\Delta A_T$ est égal à $1/(1+a)$ dans le cas de la fermentation lactique, à $1/(0{,}91+a)$ dans celui de la fermentation propionique-acétique et à $1/(0{,}83+a)$ dans celui de la fermentation butyrique. Enfin dans ces trois cas pris dans l'ordre, $\Delta CO_2/\Delta SH^-$ est égal à 2, 2,18 et 2,40 (ceci indépendamment de la composition de la matière organique) ;

— lorsque la fermentation est accompagnée de l'oxydation de tous ses produits (y compris $H_2$, le cas échéant), quel que soit le type envisagé, $\Delta CO_2/\Delta A_T = 1/(1+a)$ et $\Delta CO_2/\Delta SH^- = 2$.

L'hydrogène sulfuré produit par la sulfato-réduction est susceptible de former un sulfure métallique insoluble avec certains métaux. En présence de fer, il précipite sous forme de pyrrhotite :

$$Fe(OH)_2 + SH^- + H^+ \rightarrow FeS\downarrow + 2H_2O \quad [24]$$

ce sulfure peut se transformer en pyrite :

$$FeS + SH^- + H^+ \rightarrow FeS_2\downarrow + H_2 \quad [25]$$

L'hydrogène moléculaire libéré est généralement oxydé par sulfatoréduction.

$$H_2 + \frac{1}{4}SO_4^{--} + \frac{1}{4}H^+ \rightarrow \frac{1}{4}SH^- + H_2O \quad [26]$$

Le bilan de la formation de pyrite est :

$$Fe(OH)_2 + \frac{7}{4}SH^- + \frac{9}{4}H^+ + \frac{1}{4}SO_4^{--} \rightarrow FeS_2 + 3H_2O \quad [27]$$

$A_T$, qui n'est pas affecté par la production de pyrrhotite, augmente lors de la formation de pyrite si l'$H_2$ libéré est oxydé selon [26] ; dans ce cas $\Delta A_T/|\Delta SH^-| = 2/7$.

A la suite de ces considérations théoriques auxquelles nous allons nous référer pour l'interprétation des résultats, abordons l'exemple retenu. Il porte sur le suivi de la phase anoxique de la baie de Biétri entre le 1er mars 1983 (date du début du développement de l'anoxie des couches profondes) et le 1er décembre 1983 (époque proche de la réoxydation complète de la colonne d'eau).

Les données de base de cette évolution sont les suivantes :

| | θ (°C) | S (‰) | pH | $A_T$ (µé/l) | $[SH_2]_T$ (µM/l) | $[NH_4]_T$ (µM/l) | $[PO_4H_3]_T$ (µM/l) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1er mars.... | 25 | 30 | 7,790 | 1990 | 0.00 | 42 | 4 |
| 1er août.... | 25 | 30 | 7,392 | 3284 | 558 | 178 | 14,5 |
| 1er décembre. | 25 | 30 | 7,443 | 3862 | 525 | 232 | 21 |

$C_T$ est calculé à l'aide du programme de calcul après avoir déterminé les concentrations ioniques et $A_C$. Les premières sont déduites de la valeur de S, la seconde, définie par [3], est obtenue à partir des estimations de $[SH^-]$ $[NH_4^+]$ et $[HPO_4^{--}]$ (issues des dosages de $[SH_2]_T$, $[NH_4]_T$ et $[H_3PO_4]_T$ et de la relation [4]) et des mesures de pH et de $A_T$.

On trouve : $C_T = 1.912$ µM/l en mars, 3.010 µM/l en août et 3.466 µM/l en décembre.

D'où l'évolution des eaux :

| | $\Delta CO_2$ (µM/l) | $\Delta NH_4$ (µM/l) | $\Delta A_T$ (µM/l) | $\Delta[SH^-]$ (µM/l) |
|---|---|---|---|---|
| 1er mars-1er août..... | 1098 | 136 | 1294 | 558 |
| 1er août-1er décembre..... | 456 | 55 | 578 | −33 |

*(a)* Période du 1er mars au 1er août

Le rapport du $CO_2$ et de $NH_4^+$ libéré, $\Delta CO_2/\Delta NH_4^+$ est égal à 8,05. Selon que la valeur de C/N (ou 1/a) de la matière dégradée est égale ou inférieure à cette valeur la minéralisation est complète ou partielle. Comme données sur C/N nous ne disposons que de celle sur le microseston de surface qui est de 7,25. Il apparaît donc probable que la minéralisation aboutisse en grande partie à la production de $CO_2$, car dans le cas contraire il faudrait envisager la dégradation d'un substrat de C/N > 8,05, substrat qui aurait donc une composition encore plus éloignée de celle du microseston de surface. Ainsi, si l'on retient l'hypothèse d'une minéralisation complète, les rapports $\Delta CO_2/\Delta A_T$ et $\Delta CO_2/\Delta SH^-$ doivent être, d'après [23] respectivement égaux à 0,889 et 2. Or, pour ces deux rapports pris dans le même ordre, on trouve 0,851 et 1,97. Ces valeurs sont proches de celles prévues par le modèle et renforce cette hypothèse. En somme, au cours de cette première période de l'anoxie, il semble bien qu'il y ait un recyclage optimum de la matière organique, sans accumulation notable d'acide gras et, le cas échéant, d'hydrogène moléculaire.

*(b)* Période du 1er août au 1er décembre

Le rapport $\Delta CO_2/\Delta NH_4$ au cours de cette seconde période d'anoxie est égal à 8,29. Cette valeur est proche de celle obtenue entre le 1er mars et le 1er août. L'hypothèse d'une minéralisation complète est donc reprise. Dans ces conditions, $\Delta CO_2/\Delta A_T$ et $\Delta CO_2/\Delta SH^-$ devraient dans l'ordre être égaux à 0,892 et à 2. Or le premier de ces deux rapports est égal à 0,789, le second à − 13,8. Cette dernière valeur met en évidence la précipitation de sulfure, tandis que la précédente indique que l'accroissement de $A_T$ est supérieur à celui prévu par la minéralisation complète.

On a tout lieu de penser que cet accroissement supplémentaire de $A_T$ est associé à la formation de pyrite (celle de pyrrhotite également envisageable n'affecte pas $A_T$).

La quantité de sulfure qui a précipité peut être évaluée car on connaît la diminution de $[SO_4^{--}]$ entre le 1er mars et le 1er décembre : $\Delta[SO_4^{--}] = -820$ µM/l. La production de $SH^-$ qui aurait dû être égale à cette valeur n'est que de 525 µM/l. D'où 295 µM/l ont précipité sous forme de sulfure au cours de cette seconde période.

D'après l'évolution de $A_T$ il est théoriquement possible d'évaluer les pourcentages de pyrite et de pyrrhotite. Pour cela distinguons les accroissements de $A_T$ dus respectivement à la minéralisation et à la précipitation de sulfure, $(\Delta A_T)_M$ et $(\Delta A_T)_P$ : $\Delta A_T = (\Delta A_T)_M + (\Delta A_T)_P$. D'après l'hypothèse de la minéralisation complète $(\Delta A_T)_M = (1+N/C).\Delta CO_2$ d'où $(\Delta A_T)_M = 511$ µé/l et par suite $(\Delta A_T)_P = 578\text{-}511 = 67$ µé/l. De cette valeur on en déduit d'après [27] la quantité de $SH^-$ qui a précipité sous forme de pyrite : $(\Delta SH^-)_{FeS_2} = (\Delta A_T)_P \times 2 = 234{,}5$ µM/l ; ce qui correspond à la formation de 117 µmoles de $FeS_2$. On peut penser que le restant de $SH^-$ qui a précipité se retrouve sous forme de pyrrhotite. On en déduit alors que 60,5 µmoles de FeS se sont formées et par suite que la production de pyrite a été deux fois supérieure à celle de pyrrhotite.

La précipitation de pyrite est accompagnée d'une libération de $SH^-$ qui d'après [27] est égale à 234,5/8 = 29,3 µM/l. Ainsi la production de $SH^-$ associée à la seule minéralisation devient égale à 232,7 µM/l. On peut alors calculer le rapport des productions de $CO_2$ et de $SH^-$ provenant de la minéralisation $\left(\frac{\Delta CO_2}{\Delta SH^-}\right)M = \frac{456}{232{,}7} = 1{,}96$. Cette valeur est proche de 2. Ce résultat étaie l'hypothèse de la minéralisation complète de la matière organique formulée au départ.

## 3. CONCLUSIONS

La méthode pHmétrique de détermination du carbone minéral total, basée sur une mesure de pH, d'alcalinité et de température, a été généralisée de façon à être utilisable pour la plupart des eaux habituellement rencontrées dans les milieux naturels grâce à l'application :

— d'un modèle d'association ionique qui permet de tenir compte des modifications des constantes des équilibres du système $[CO_2, H_2O]$, sous l'effet de l'environnement ionique (les corrections portent sur des solutions de molarité < à 3M) ;

— et d'un modèle d'alcalinité permettant de calculer, en présence de bases étrangères au système $[CO_2, H_2O]$, l'alcalinité carbonatée à partir des mesures de l'alcalinité totale et de ces bases non carbonatées.

Deux exemples ont été retenus, l'un portant sur la photosynthèse en milieu aérobie, l'autre sur la minéralisation de la matière organique en milieu anaérobie.

L'application de cette méthode nous a conduit à exprimer les processus mis en jeu (la photosynthèse aérobie et la respiration associée dans le premier cas,

la fermentation, la sulfato-réduction et la précipitation de sulfure dans le second cas) en terme d'équations simplifiées traduisant des bilans de transformation de la matière. Ces équations permettent de définir les rapports stoechiométriques entre précurseurs et produits associés et par là leurs taux mutuels de production ou de consommation lors du déroulement des processus ; elles permettent aussi de prévoir l'évolution de l'alcalinité. Ainsi, en comparant l'évolution effective d'un milieu avec les diverses évolutions théoriques envisageables par combinaisons des processus retenus, il est souvent possible de dégager ceux qui sont prédominants :

— dans les deux exemples pris pour illustrer la photosynthèse, l'évolution de l'alcalinité a permis de mettre en évidence une assimilation prédominante en $NO_3^-$ dans l'un d'eux, une assimilation prédominante de $NH_4^+$ dans l'autre. Ces résultats ont été corroborés dans les deux cas par les valeurs obtenues sur les rapports entre la production de $O_2$ et la consommation associée de $CO_2$ ;

— enfin, dans l'exemple sur la minéralisation de la matière organique en milieu anaérobie, les évolutions simultanées de $CO_2$, $NH_4^+$, $A_T$ ; $SH^-$ et $SO_4^{--}$ ont permis de conclure — en fonction du modèle proposé de fermentation, de sulfato-réduction et de précipitation de sulfure — à une minéralisation complète de la matière organique aboutissant à la production de $CO_2$ (sans accumulation d'acide gras ni d'hydrogène moléculaire) et à une précipitation partielle de sulfure produit par la sulfato-réduction sous forme de pyrite et de pyrrhotite selon un rapport de deux pour un. L'alcalinité, à travers ces résultats, apparaît comme une grandeur de première importance. Ce paramètre qui fait souvent partie des données de base en limnologie et en océanographie ne reçoit généralement pas tout l'intérêt qu'il représente pour l'interprétation d'un grand nombre de processus biogéochimiques.

Ceci étant, il apparaît que la méthode proposée remplace très avantageusement la méthode à l'oxygène qui ne donne qu'une évaluation indirecte du métabolisme du carbone. Sa précision est du même ordre de grandeur (sur des incubations de 3-4 h, des taux minimums d'assimilation ou de dissimilation de $CO_2$ de 1 $\mu M/l/h$ peuvent être mesurés) et sa procédure analytique est tout aussi simple puisque dans de nombreux cas elle se réduit à de simples mesures de pH et de températures. Elle est par ailleurs plus facilement applicable pour l'estimation *in situ* de l'activité biologique (c'est-à-dire au niveau de l'écosystème ou de sa partie oxygénée) car à l'interface eau-atmosphère les échanges de $CO_2$, qui sont beaucoup plus lents que ceux de $O_2$, peuvent souvent être négligés en première approximation (Teal et Kanwisher, 1966). Les bilans de $CO_2$ sont alors établis à partir de profils de température et de pH. Mais lorsque ces échanges de $CO_2$ ne peuvent être négligés — dans le cas de milieux où apparaissent de fortes sursaturation et sous-saturation à la suite d'une intense activité biologique —, ils peuvent être évalués en comparant les bilans de $CO_2$ et de $O_2$ établis simultanément (Johnson *et al.*, 1979). D'une façon générale, il devrait être plus fréquemment fait appel à ces estimations *in situ* d'assimilation et de dissimilation nettes alternées de $CO_2$ à l'échelle diurne et saisonnière, étant donné les facilités dont on dispose maintenant pour l'acquisition de données telles que la température, le pH et l'oxygène dissous et leur traitement, de façon à éviter les inconvénients des mesures *in vitro*. Ces dernières pourraient toutefois être utilisées à titre complémentaire pour évaluer l'importance relative de la respiration et de la photosynthèse au cours d'un cycle de 24 heures.

En milieu anaérobie, cette méthode a été appliquée pour l'étude de la minéralisation de la matière organique. Mais elle peut également être utilisée pour suivre toute activité assimilatrice de $CO_2$. Par voie expérimentale, il est possible, comme cela a été fait en milieu aérobie, de différencier les processus nécessitant une énergie lumineuse de ceux se déroulant à l'obscurité en procédant à des incubations « claires et sombres ». Il est encore possible de bloquer certains processus en employant des inhibiteurs bactériens spécifiques. Toutefois cette démarche n'est pas toujours applicable car la méthode est parfois insuffisamment sensible eu égard à l'intensité des processus (des incubations prolongées ne sont pas conseillées en raison des artefacts qui peuvent s'introduire). Les estimations d'activité biologique *in situ* qui ne souffrent pas de cet inconvénient sont généralement aisées à établir car elles concernent souvent les eaux profondes de milieux stratifiés. Elles sont donc isolées et les échanges de matière à ses frontières y sont réduits.

En somme cette méthode de détermination du carbone minéral total dont l'application a été généralisée est tout à fait adaptée pour l'étude du métabolisme de base des écosystèmes aquatiques par les échanges de $CO_2$ entre les organismes et le milieu, tant en condition *in situ* qu'*in vitro*. On peut notamment penser aux milieux aquatiques qui sont soumis à des processus accélérés d'eutrophisation ou (cas beaucoup plus rare !) d'oligotrophisation.

*Manuscrit reçu au Service des Éditions de l'ORSTOM le 12 octobre 1984*

## ANNEXE

Le modèle est présenté en détail dans (CARMOUZE *et al.*, 1979) ainsi que les sources des données thermodynamiques. Les valeurs de ces dernières sont rappelées ici ainsi que les étapes successives de l'établissement du modèle :

*a)* la caractérisation des constituants ioniques àprendre en considération et leur relation d'équilibre :

$H_2CO_3^- \leftrightharpoons H^+ + HCO_3^-$ (1) $NaHCO_3^0 \leftrightharpoons Na^+ + HCO_3^-$ (5) $CaSO_4^0 \leftrightharpoons Ca^{++} + SO_4^{--}$ (9)
$HCO_3^- \leftrightharpoons H^+ + CO_3^{--}$ (2) $CaCO_3^0 \leftrightharpoons Ca^{++} + CO_3^{--}$ (6) $MgSO_4^0 \leftrightharpoons Mg^{++} + SO_4^{--}$ (10)
$CaHCO_3^+ \leftrightharpoons Ca^{++} + HCO_3^-$ (3) $MgCO_3^0 \leftrightharpoons Mg^{++} + CO_3^{--}$ (7) $NaSO_4^- \leftrightharpoons Na^+ + SO_4^{--}$ (11)
$MgHCO_3^+ \leftrightharpoons Mg^{++} + HCO_3^-$ (4) $NaCO_3^- \leftrightharpoons Na^+ + CO_3^{--}$ (8) $KSO_4 \leftrightharpoons K^+ + SO_4^{--}$ (12)

*b)* le calcul des constantes d'équilibre K :

Elles sont données à 25 °C. Pour toute autre température, il faut connaître la variation d'enthalpie standard de la réaction, $H_T^0$ et appliquer la loi de Van t'Hoof : $d\text{Log } K/dt = \Delta H_T^0/RT^2$; R = C^te des gaz parfaits ou des solutions parfaites; T = température en ≙ K.

| Équations | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| − Log K..... | 6,35 | 10,33 | 1,10 | 0,90 | −0,25 | 3,15 | 2,88 | 1,23 | 2,31 | 2,24 | 0,82 | 0-85 |
| ΔH°(cal/M)..... | | | − 6331 | − 10370 | | − 3130 | − 58 | − 8911 | − 1650 | − 4920 | − 2229 | − 3082 |

Les sources de ces valeurs sont dans (CARMOUZE *et al.*, 1979).

*c)* le calcul de la force ionique de la solution et des coefficients d'activités individuels :

Force ionique $= I = \frac{1}{2} \Sigma_i [i].Z_i^2$; [i] = concentration du constituant i et $Z_i$ sa valence.

Pour $K^+$ $Ca^{++}$ $Mg^{++}$ $Na^+$ et $SO_4^-$ on emploie la formule modifiée de Debye et Hückel $\log. f_i = \frac{-A\, Z_i^2 \sqrt{I}}{1+B.a_i \sqrt{I}} + b_i\, I.a_i$ est le rayon ionique de i en solution. $b_i$ est un terme correctif empirique. Pour $MgHCO_3^+$ $HCO_3^{--}$ $CO_3^{--}$ $NACO_3^-$ $CaHCO_3^+$ $NaSO_4^-$ et $KSO_4^-$ on utilise la même formule avec $b_i = 0$. Pour $MgCO_3^0$ $CaCO_3^0$ $MgSO_4^0$ $CaSO_4^0$ et $NaHCO_3^+$ on a utilisé : $f_{CaCO_3^0} \simeq f_{MgSO_4^0} \simeq 10^{-0,541}$; $f_{MgCO_3^0} = 10^{-0,631}$; $f_{CaSO_4^0} = 10^{-0,451}$ et $f_{NaHCO_3^0} = f_{HCO_3^-}$.

A et B ont été pris respectivement égaux à 0,500 et $0,3265 \times 10^{-8}$.

| | $Ca^{++}$ | $Mg^{++}$ | $Na^+$ | $K^+$ | $SO_4^{--}$ | $HCO_3^-$ | $CO_3^{--}$ | $MgHCO_3^+$ | $NaCO_3^-$ | $NaSO_4^-$ | $KSO_4^-$ | $CaHCO_3^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a \times 10^8$.... | 5,0 | 5,5 | 4,0 | 3,5 | 5,0 | 5,4 | 5,4 | 4,0 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 6,0 |
| b..... | 0,165 | 0,20 | 0,075 | 0,015 | 0,04 | — | — | — | — | — | — | — |

*d)* à partir de l'ensemble de ces données la relation d'équilibre est entièrement définie. Ainsi pour $AB \leftrightharpoons A^+ + B^-$ on a :

$K_{AB} = \frac{f_{A^+}.[A^+] \times f_{B^-}\,[B^-]}{f_{AB}\,[AB]}$; le calcul s'applique aux équations de (1) à (12) ;

*e)* il reste à déterminer toutes les espèces chimiques introduites dans le modèle. Nous disposons des 12 équations d'équilibres et des données analytiques suivantes :

$[Ca]_T = [Ca^{++}] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0] + [CaSO_4^0]$ (13)
$[Mg]_T = [Mg^{++}] + [MgHCO_3^+] + [MgCO_3^0] + [MgSO_4^0]$ (14)
$[Na]_T = [Na^+] + [NaHCO_3^0] + [NaCO_3^-] + [NaSO_4^-]$ (15)
$[K]_T = [K^+] + [KSO_4^-]$ (16)
$[HCO_3]_T = [HCO_3^-] + [CaHCO_3^+] + [MgHCO_3^+] + [NaHCO_3^0]$ (17)
$[CO_3]_T = [CO_3^{--}] + [CaCO_3^0] + [MgCO_3^0] + [NaCO_3^-]$ (18)
$[SO_4]_T = [SO_4^{--}] + [CaSO_4^0] + [MgSO_4^0] + [NaSO_4^-] + [KSO_4^-]$ (19)

Cet ensemble d'équations est résolu par approximation successive. On pose au départ : $[Na^+] = [Na]_T$, $[Ca^{++}] = [Ca]_T$, $[Mg^{++}] = [Mg]_T$ et $[K^+] = [K]_T$ la résolution est alors effectuée à l'aide des équations de (1) à (12). Puis les concentrations des cations libres sont recalculées à l'aide de (13), (14), (15) et (16). Si les différences entre les nouvelles valeurs de concentration et celles qui ont été introduites pour développer le calcul précédent excèdent 1 % le même calcul est recommencé avec les nouvelles valeurs autant de fois qu'il est nécessaire pour que les différences deviennent inférieures à cet écart.

## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


AL DROUBI (A.), 1976. — Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique et simulation. *Sc. Geol. Strasbourg., Mémoire N° 46*, 177 p.

BATES (R. G.), STAPLES (B. R.) et ROBINSON (R. A.), 1970. — Ionic hydratation and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. *Anal. Chem.*, 42 : 867-871.

BJERRUM (N.), 1927. — Comments in discussion. *Trans. Faraday Soc.*, 23 : 433.

CARMOUZE (J.-P.), LAZZARO (X.) et LLANOS (G.), 1979. — Les associations ioniques dans les eaux continentales. *Cah. ORSTOM, sér. Hydrobiol.*, vol. XIII, nos 1-2 : 3-34.

CARMOUZE (J.-P.) et CAUMETTE (P.), 1984. — Activité photosynthétique et production bactérienne dans la lagune Ébrié en Côte d'Ivoire *(sous presse)*.

DYE (J. F.), 1952. — Calculation of effects of temperature of pH, free carbon dioxide and the three forms on alcalinity. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 44 : 141-143.

EDMOND (J.), 1970. — High precision determinations of titration alcalinity and total carbon dioxide contend of sea water by potentiometric titration. *Deep Sea Research*, 17 : 737-750.

FISCHER (F. M.), 1967. — *Sciences*, 1957 : 283.

GAARDER (T.) et GRAN (H. H.), 1927. — Investigations of the production of plancton in the Oslo Fjord. *Rapp. P.V. Réun. Cons. Perm. Int. Explor. Mer*, 42 : 3.

GARRELS (R. M.) et CHRIST (C. L.), 1965. — Équilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villard, Paris, 335 p.

GARRELS (R. M.) et THOMPSON (M. E.), 1962. — A chemical model for sea water at 25° C and one atmosphere total pressures. *Amer. J. Sci.*, 260 : 57-66.

GIESKES (J. M.), 1974. — *dans* the sea. *vol. 5 E. D. Goldberg Ed., Wiley-Interscience*, New York, p. 125.

GOLTERMAN (H. L.) et CLYMO (R. S.), 1969. — Methods for chemical analysis of fresh waters. *IBP Handbook N° 8 Blackwell Scientific Publication*, Oxford.

GOLTERMAN (H. L.), 1975. — Physiological Limnology. An approach to the physiology of lake ecosystem. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, Oxford, New York, 489 p.

GRAN (G.), 1952. — Determination of equivalence point in potentiometric titration. *Analyst*, 77 : 661-671.

HELGUESON (H. C.), 1969. — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267 : 724-804.

HOBBIE (J. E.) et WRIGH (R. T.), 1965. — Bioessay with bacterial uptake kinetics : glucose in freshwater. *Limnol. Oceanogr.*, 10 : 471-474.

HUTCHINSON (G. E.), 1957. — A treatise on limnology, vol. I : Geography, Physics and Chemistry. J. Wiley and sons, N.Y., 1015 p.

JOHNSON (K. S.), PYTKOWICZ (R. M.) et WONG (C. S.), 1979. — Biological production and the exchange of oxygen and carbon dioxyde across the sea surface in Stuart Channel. *Limnol. Oceanogr.*, 24 (3) : 474-482.

KIELLAND (J.), 1937. — Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *Am. Chem. Soc. Jour.*, v. 59 : 1675-1678.

LEMASSON (L.), PAGÈS (J.), DUFOUR (P.) et CREMOUX (J. L.), 1981. — Matière organique particulaire et biomasse dans une lagune tropicale. *Rev. Hydrobiol. trop.*, 14 (3) : 191-212.

MACINNES (D. A.), 1919. — The activities of the ions of strong electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 41 : 1036-1092.

OHLE (W.), 1952. — Die hypolimnische Kolhen dioxyd akkumulations als produktions biologischer Indikator. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 31 : 51-66.

OUDOT (C.) et WAUTHY (B.), 1978. — Adaptation d'un chromatographe en phase gazeuse pour le dosage en mer des gaz dissous : azote, oxygène et gaz carbonique total. *Cah. ORSTOM, Sér. Océanogr.*, vol. XVI, n° 1 : 89-102.

PARK (K.), 1965. — Gas chromatographic determination of dissolved oxygen nitrogen and total carbon oxyde in sea water. *Journ. Oceanogr. Soc. Japan*, 21 : 28-29.

RELDSSFORD (A.), 1972. — The carbon dioxyde system in fresh water. A set of tables for easy computation of total carbon dioxyde and other components of the carbon dioxyde system (printed booklet : Fresh water Biological Laboratory Hillerød Denmark).

ROBINSON (R. S.) et STOCKES (R. H.), 1959. — Electrolytes solutions. Butterwoth, London, 559 p.

SOUCHAY (P.), 1961. — Chimie générale. Thermodynamique chimique. Masson et Cie, Paris, 427 p.

STEEMANN-NIELSEN (E.), 1952. — The use of radioactive carbone ($C^{14}$) for measuring organic production in sea. *J. cons. Int. Explor. Mer*, 18 : 117-140.

STUMM (W.) et MORGAN (Y. Y.), 1970. — Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York, 583 p.

STUMM (W.) et MORGAN (Y. Y.), 1981. — Aquatic Chemistry. 2nd. Ed. Wiley Interscience, New York, 780 p.

TEAL (J. M.) et KANWISHER (J.), 1966. — The use of $pCO_2$ for the calculation of biological production, with examples from waters off Massachussetts. *J. Mar. Res.*, 24 (1) : 4-14.

TRUESDALL (A. H.) et JONES (B. I.), 1974. — Wateq, a computer for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. Geol. Survey*, 2, 2 : 233-248.

WHITFIELD (M.), 1973. — A chemical model for the major electrolyte components of sea water based on the Brønsted-Guggenheim hypothesis. *Mar. Chem.*, 1 : 251-266.

WHITFIELD (M.), 1975. — An improved specific interaction model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Mar. Chem.*, 3 : 197-213.

WOOD (K. G.), 1972. — Correlation between $CO_2$ and $O_2$ concentrations in lake Erie, *U.S.A. Arch. Hydrobiol.*, 71, 1 : 1-16.