

CHAPITRE I

Eau saumâtre, définition, classifications

Comparativement au grand nombre de travaux élaborés au sujet de l'eau de mer et de l'eau douce, l'étude de l'eau saumâtre a été négligée pendant longtemps, apparemment du fait du nombre et de la complexité des problèmes posés aux biologistes. Ces questions sont loin d'avoir reçu une réponse satisfaisante, malgré le grand nombre de données très diverses qu'on possède déjà et il est malaisé d'en dégager une vue d'ensemble qui puisse donner satisfaction.

« Les êtres aquatiques se répartissent entre deux milieux bien distincts et à première vue biologiquement incompatibles pour les espèces, l'eau douce et l'eau de mer. Cependant, on intercale entre ces deux milieux extrêmes, un milieu considéré a priori comme intermédiaire, celui des eaux saumâtres, lesquelles sont parfois encore grossièrement définies comme de l'eau douce concentrée ou de l'eau de mer diluée » (G. PETIT & D. SCHACHTER, 1950).

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, les anciens auteurs considéraient l'eau saumâtre comme de l'eau de mer diluée. On comprendra tout de suite que cette dilution peut être grande ou minime et peut varier entre des limites extrêmes : eau de mer-eau douce. Plusieurs chercheurs ont senti le besoin de fixer des limites. Ils se sont basés uniquement sur la concentration du chlorure de sodium.

Aux Pays-Bas, où on s'est activement occupé d'eau saumâtre, plus que chez nous, H. C. REDEKE a donné comme définition de l'eau saumâtre : un mélange d'eau douce et d'eau de mer. Il a pris l'eau de mer d'une concentration en sels dissous de ± 35 grammes par kilogramme et a proposé une subdivision. Plus tard, dans sa Monographie du Zuiderzee, il a apporté des subdivisions supplémentaires. De leur côté, des auteurs comme A. REMANE (1958), I. VALIKANGAS (1958), S.G. SEGERSTRALE (1959) ont contribué à des essais de classification.

Il est toutefois très difficile de déterminer avec précision à quel moment l'eau douce cesse de l'être et devient saumâtre et que l'eau de mer ne l'est plus, en d'autres termes de déterminer avec exactitude les limites entre ces trois types d'eau à propriétés réellement différentes.

C'est pourquoi nous estimons indispensable, avant d'essayer de définir l'eau saumâtre, d'étudier d'abord les propriétés de l'eau de mer et de l'eau douce, pour nous rendre compte ensuite de la situation créée par le mélange progressif de ces deux types.

Nous voulons partir de l'hypothèse que l'eau saumâtre serait beaucoup plus qu'un simple mélange, nous la définirions volontiers comme la « résultante » de l'interaction de ces deux substances, si nous pouvons nous exprimer ainsi.

Il faut admettre, toutefois, qu'il s'agit ici de recherches longues et compliquées exigeant une instrumentation importante, sans faire mention des difficultés au point de vue de la chimie analytique, inhérentes aux eaux marines et saumâtres.

A notre avis, la plus grande difficulté consiste dans le fait que le biologiste qui se risque sur le terrain, botanique ou zoologique, de l'eau de mer, de l'eau saumâtre ou de l'eau douce, aurait besoin d'une base particulièrement solide en chimie générale et analytique.

Il ne suffit pas, en effet, d'exécuter ou de faire exécuter, des dosages et d'obtenir des chiffres, il faut savoir les interpréter en tenant compte de l'exactitude plus ou moins grande des méthodes adoptées, de leur reproductibilité et de leur signification dans un contexte chimique.

On ne saurait assez mettre l'accent sur cette condition fondamentale.

Il pourrait sembler superflu d'insister sur la vérification régulière des appareils de mesure. Les solutions standard, rigoureusement préparées avec tous les soins prescrits par la chimie analytique, si longs et si fastidieux qu'ils puissent paraître, sont d'une importance qui est loin d'être négligeable. **ON N'A PAS LE DROIT D'EXECUTER N'IMPORTE QUELLE ANALYSE DE N'IMPORTE QUELLE FAÇON.** Tel résultat qu'on croit extrêmement exact, ne l'est peut-être plus par manque de soins préliminaires.

En plus, faut-il avoir le courage d'exécuter des analyses complètes : le calcul du bilan ionique, seul, permet de vérifier si les dosages ont été exécutés correctement. Contrôle indispensable. Ces travaux sont longs et peuvent sembler fastidieux, nous en convenons, mais quelle joie pour le chercheur de se savoir d'aplomb sur une base solide et de pouvoir étayer son étude sur des représentations graphiques des divers paramètres, à tout point de vue impeccables, grâce à son scrupule scientifique.

Il semble que ce soit M. MOBIUS qui, dans son travail sur la faune de la Baie de Kiel, ait attiré l'attention sur les problèmes spécifiques de cette zone de transition (A. REMANE & C. SCHLIEPER, 1971).

A l'heure actuelle on est arrivé au résultat très important : la reconnaissance que l'eau saumâtre constitue

davantage qu'une simple zone de transition entre l'eau douce et l'eau de mer. Elle groupe, en effet, un certain nombre de phénomènes distincts exigeant une étude spéciale de ces régions. Le nombre d'études convergeant vers ces eaux a augmenté considérablement au cours des dernières années.

Comme critère pour une définition plus approchée, on a adopté la concentration en sels dissous, la salinité.

La question qui se pose est de savoir entre quelles limites une eau doit être considérée comme saumâtre.

On constate de grandes divergences dans les appréciations à ce sujet. Comme les auteurs ont exprimé leurs résultats aussi bien en grammes de chlorures par litre, qu'en salinité ou nombre de grammes de sels totaux par litre, la comparaison et les conclusions qu'on peut en tirer ne sont pas aisées.

Il existe une différence d'opinion sur la question de savoir si le terme eau saumâtre doit rester restreint à l'eau douce mélangée à l'eau de mer ou bien s'il faut y introduire en même temps les eaux moyennement salées de l'intérieur des terres ayant une autre origine. D'après H.C. REDEKE (1935), l'eau saumâtre est un mélange d'eau de mer et d'eau douce dans le sens le plus strict.

Pour certains, une eau saumâtre est une eau très légèrement salée au goût, ayant une salinité approximative de 1 à 1,5 ‰. A. STEUER fixe la limite supérieure à 30 ‰.

U. d'ANCONA (1931) estimait qu'on pouvait qualifier une eau de saumâtre jusqu'à une concentration en sels de 20 à 25 ‰.

Le point de congélation, la température de densité maximum ($-1^{\circ}332$) coïncident pour une salinité de 24,695 suivant les recherches de N.W. KNIPOWITZSCH (1932). Au-dessus de cette salinité, la température, à la densité maximale, est inférieure à la température de congélation. Ce qui montrerait que les eaux saumâtres seraient comprises entre 1 à 2,5 ‰ et 24,695 ‰. Il existe donc là un seuil au-delà et en deçà duquel les propriétés ou les qualités physico-chimiques de ces eaux sont différentes.

Pour K. MOLDER (1943), une eau marine est une eau qui contient de 30 à 40 ‰ de sels. Une eau est dite saumâtre lorsque sa concentration en sels varie entre 0,2 et 30 ‰. Ces eaux peuvent ensuite être subdivisées entre :

α-meiohalines ou β-mésosalines 2 à 8 ‰

pleiohalines ou

α -mésosalines 8 à 16 ‰ oligohalines 0,2 à 2 ‰

Par rapport aux organismes vivants, le gradient de la salinité s'étend depuis zéro jusque 27 ‰ (30 ‰) environ. D'après E. NAUMANN, on subdivise habituellement un tel gradient en trois types : oligo, méso et polytype. Pour beaucoup d'autres facteurs tels la température, le pH etc., le type méso d'un facteur écologique semble contenir la majorité des organismes, ce nombre décroissant vers les extrêmes. Une classification semblable des eaux salées dans le sens le plus large, pour la concentration en sels, montre que plus de 99 % de tous les organismes

vivants appartiennent à l'oligotype. Cette classification contient deux optima entre lesquels est situé le milieu si particulier constitué par les eaux saumâtres.

S'il est essentiel d'essayer de définir cette dernière, n'oublions pas, cependant, que les définitions constituent davantage une aide scientifique et que convention et mise en pratique sont des considérations très importantes.

A. REMANE & C. SCHLIEPER (1971) désignent toutes les eaux à salinité moyenne comme des eaux saumâtres. Etablir une démarcation bien nette entre celles-ci est loin d'être aisée : toutes les gradations sont possibles et toute limite, quelle qu'elle soit, est artificielle et celles qui ont été appliquées varient d'ailleurs énormément.

En 1883, K. MOBIUS et E. HEINCKE, estiment la limite entre l'eau saumâtre et l'eau de mer à 7,5 ‰. P. VAN OYE, H.C. REDEKE, E. DAHL et beaucoup d'autres encore, à 30 ‰ puisque à ce point des différences biologiques apparaissent comparativement à la vraie eau de mer (30 ‰).

Des auteurs comme S. EKMAN (1953), H. HILTMANN (1949), A. REMANE (1934), W. SCHLIENZ (1927) préfèrent une délimitation à 17-18 ‰. A.C. JOHANSEN (1918) donne la limite entre l'eau saumâtre et l'eau douce à 0,5 et A. REMANE à 3 ‰.

On n'a pas désiré établir simplement des limites arbitraires dans la continuité d'un facteur hydrographique, mais bien tendre à trouver des limites naturelles, c'est-à-dire celles auxquelles correspondent des changements dans la composition biologique ou le comportement des organismes. Ce qui fut souligné plus particulièrement par I. VALIKANGAS. De telles limites naturelles ne se révéleront d'ailleurs que très lentement.

Il reste certain que les degrés de salinité depuis l'eau de mer jusqu'à l'eau douce ne sont pas continus, ils peuvent être subdivisés en degrés distincts.

La classification de H.C. REDEKE est celle qui a été la plus largement acceptée et adoptée jusqu'ici.

	Cl g ‰	S ‰
Eau douce	0,1	-0,21
Eau oligohaline	0,1- 1,0	0,21- 1,84
Eau mésohaline (saumâtre)	1,0-10,0	1,84-18,0
Eau polyhaline	10,0-17,0	18,0 -30,0
Eau de mer	17,0	30 ‰

Comme unité de mesure, H.C. REDEKE s'est basé sur la chlorinité, non sur la salinité. Parler en effet de salinité d'une eau conduirait fatalement à des erreurs considérables, ne se calculant absolument pas de la même manière. Puisque l'eau douce contient quelques mg au litre de Cl, il est logique de parler chlorinité, comparativement à celle de l'eau de mer.

Le contenu total en sels, en eau mer, se trouve en relation constante avec la chlorinité telle qu'elle est exprimée dans la formule de M. KNUDSEN :

$$S = 0,030 + 1.806 \times Cl$$

L'eau limnique contenant la plupart du temps Ca, Mg et SO_3 en proportions différentes, son addition à l'eau de mer bouleverse complètement cette relation entre la chlorinité et la concentration en sels. Celle-ci est par conséquent plus élevée dans ce cas que celle calculée d'après la chlorinité. Quant à l'eau saumâtre marine, la déviation de la formule de M. KNUDSEN est minime et, d'après W.E. RINGER (1907), serait à peine plus de 01, ‰.

La région mésohaline, dans la conception de H.C. REDEKE, est la région à formes autochtones de l'eau saumâtre.

En 1926, I. VALIKANGAS a subdivisé cette région en deux sous-zones : meio- ou α - mésohaline 2-8 ‰ et pleio- ou β - mésohaline 8-16,5 ‰. H.C. REDEKE, de son côté, a proposé une subdivision analogue mais il désigne la zone inférieure de 1,8-10 ‰ comme α -mésos et la zone supérieure 10-18 ‰ comme β -mésohaline.

Du fait même de la salinité, il existe ainsi diverses catégories d'eaux saumâtres, catégories qui se retrouvent souvent dans les différentes parties d'une même eau. De nombreuses tentatives ont d'ailleurs été faites dans le but de parvenir à une classification appliquée à différents milieux saumâtres dans des régions géographiques distinctes.

Chez H.C. REDEKE, qui étudia les eaux saumâtres hollandaises, les eaux oligohalines contiennent de 0,185 à 1,85 g de NaCl ‰. Les eaux mésohalines ou eaux saumâtres, sensu stricto, comprennent deux catégories : 1,85 à 8,25 ‰ (meiomésohalines), de 8,25 à 18,5 ‰ (pleiomésohalines), de 18,5 à 30 ‰ se situent les eaux polyhalines.

A. REMANE (1934) se base à son tour sur la classification de A.C. REDEKE et s'efforce d'indiquer les différentes catégories d'animaux en relation avec le degré de salinité. La partie polyhaline (15 à 35 ‰) représente un habitat marin, de 15 à 10,8 ‰ s'étend l'habitat marin-saumâtre, de 5 à 3 ‰ l'habitat saumâtre-limnique.

Entre 35 et 14 ou 15 ‰, le nombre de formes marines semble diminuer, diminution qui s'accroît de 15 à 10,8 ‰ au profit des formes saumâtres : à partir de 6 ‰, le nombre de formes limniques augmente.

De ce qui précède on conclut aisément aux divergences d'appréciation assez sensibles dans les limites supérieures et inférieures entre lesquelles les auteurs ont classé les différentes catégories d'eaux saumâtres. Ces classifications ne valent d'ailleurs que pour les milieux où elles ont été effectuées. Une des caractéristiques des eaux saumâtres est leur grande diversité.

Il suffit de connaître la concentration en Cl d'une eau marine et par application de la table de KNUDSEN on calcule la totalité des sels. Cet équilibre ne se présente pas chez les eaux saumâtres : leur diversité n'est d'ailleurs non seulement quantitative, elle est également qualitative.

D'une station à l'autre, à l'intérieur d'une même région, le rapport entre les divers éléments constituants peut varier d'après les périodes de l'année. Ce n'est

d'ailleurs pas le seul caractère essentiel. Dans un étang donné, au cours d'une durée assez longue, en un même point, la salinité peut passer successivement d'une catégorie à l'autre. Bien plus, selon la classification adoptée, cette catégorie change de nom. Par analyse, on peut estimer les variations de salinité globale, par station. Néanmoins, entre les extrêmes, des fluctuations plus fines ou beaucoup plus prononcées, sur des étendues parfois conséquentes, peuvent se produire et sont d'ailleurs d'une grande importance dans l'attribution d'une caractérisation de l'eau saumâtre sous analyse. Certains étangs littoraux, par exemple, peuvent subir des transgressions amenant des eaux plus salées dans des eaux moins salées et réciproquement. C'est le cas notamment lors de ruptures de digues dans la section maritime d'un fleuve. La salinité peut être bouleversée, inversée, dans l'espace d'un jour, modification profonde dont la répercussion se prolonge bien plus longtemps que le phénomène qui en est à l'origine.

C'est généralement sous l'influence des vents, dans des eaux peu profondes, que ces transgressions se produisent. Les eaux sont alors brassées dans toute leur épaisseur. Elles ne sont pas saisonnières et régulières comme les apports d'eau douce par les fleuves, mais brusques et souvent violentes.

Comme nous l'avons déjà souligné, la diversité quantitative et qualitative de leurs éléments physico-chimiques, constitue un des traits caractéristiques des eaux saumâtres, instabilité, autre élément caractéristique essentiel, sans aucun doute très important dans l'établissement et le maintien de la faune.

Définir les eaux saumâtres, d'après le critère physico-chimique, devient dès lors particulièrement délicat. On pourrait essayer de tourner la difficulté en établissant une classification basée sur la faune. Pour ce faire, il faudrait pouvoir disposer d'analyses particulièrement nombreuses et d'une exactitude extrême.

H. HILTERMANN (1949-1966) retient les démarcations précédentes. Il apporte toutefois des subdivisions supplémentaires et introduit des termes techniques spécifiques, se basant sur les considérations suivantes :

1. - entre les deux maxima se présentant dans l'eau douce et l'eau de mer, se situe une zone à minimum prononcé d'espèces,

2. - cette zone, déterminée par la concentration en sels, ne se trouve pas, comme on pourrait le penser, au milieu entre l'eau océanique et l'eau limnique, mais beaucoup plus près de cette dernière,

3. - au-dessus de la moyenne arithmétique (env. 17 ‰), entre l'eau océanique et l'eau limnique, les espèces limniques et d'eau saumâtre font défaut. Le biotope d'eau saumâtre polyhaline, au point de vue biologique, n'est plus de l'eau saumâtre, mais bien une zone de mer à concentration en sels plus basse,

4. - d'après les zones oligo- et mésohalines de l'eau saumâtre d'après la répartition des espèces, on peut distinguer plusieurs zones dont les limites suivent plus ou moins la courbe dressée par A. REMANE (Fig. 1).

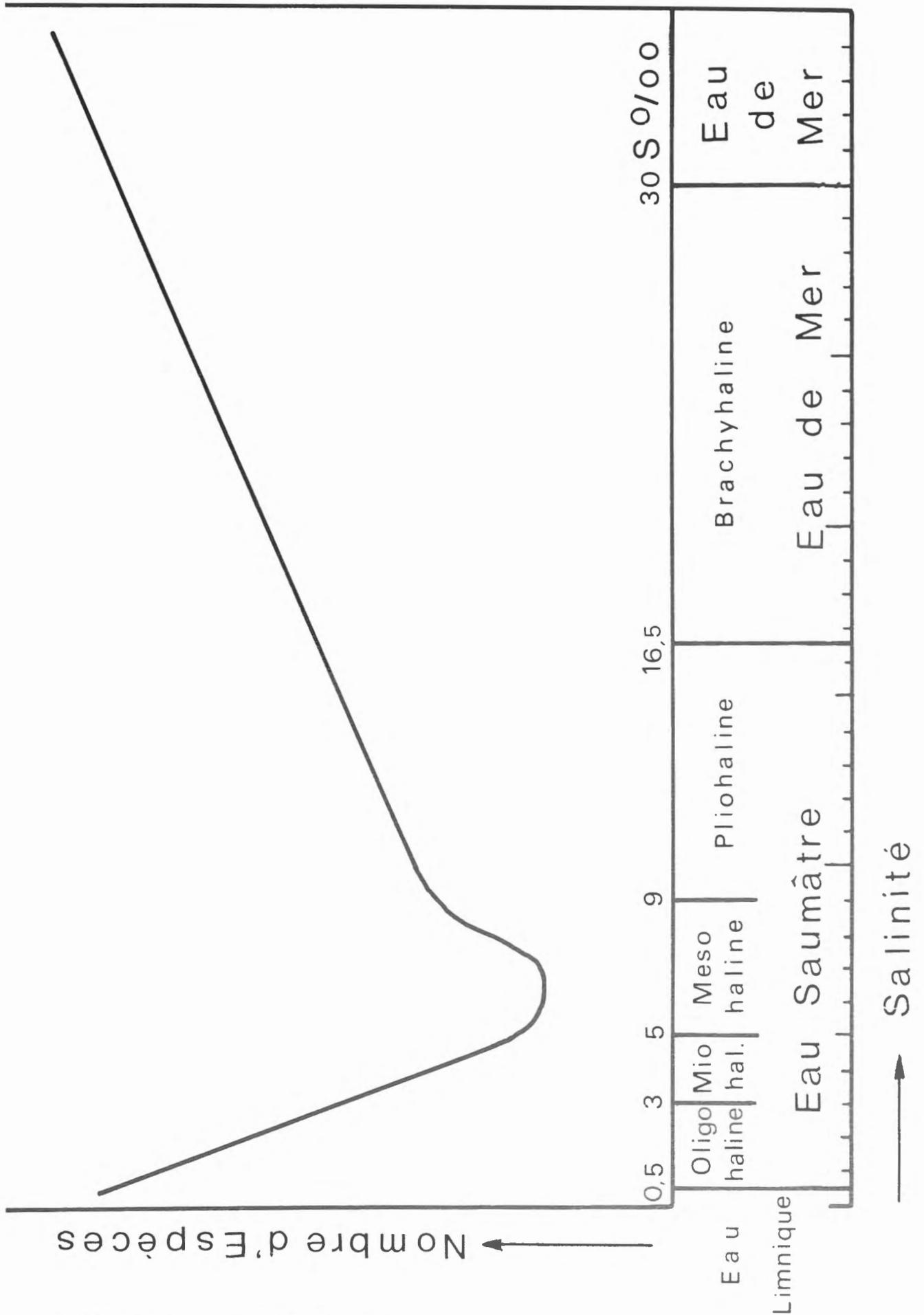


FIG. 1. — Subdivision des régions à eau saumâtre basée sur la répartition des espèces marines, saumâtres et limniques, d'après A. REMANE. La courbe donne le nombre total de toutes les espèces observées; (in H. HILTMANN, 1949).

Ainsi, la chute brusque à environ 9‰, correspond à la subdivision mésohaline. Le minimum s'étend depuis 5 à 9‰ environ. D'après E. REMANE, cette zone serait à considérer comme strictement saumâtre. En dessous de 5‰, il s'agit plutôt, du point de vue biologie, d'une zone saumâtre limnique et, au-dessus de 9‰, d'une zone saumâtre marine.

Dans la figure 1, le terme « eau saumâtre » est réservé à la biocénose de l'eau saumâtre proprement dite avec une salinité de 0,5 à 16,5‰ environ.

L'expression eau saumâtre polyhaline est remplacée par « eau de mer brachyhaline » (brachyhalin et non oligohalin afin d'éviter des interversions pour la zone de l'eau saumâtre oligohaline). En outre, l'ancien terme d'eau saumâtre mésohaline de H.C. REDEKE, I. VALIKANGAS, A. REMANE et d'autres encore, est subdivisé en trois zones : meio-, méso- et pliohaline. L'eau saumâtre mésohaline correspond ainsi à l'eau saumâtre dans le sens strict d'après A. REMANE.

Dans l'application de ces subdivisions, il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici d'une abstraction idéale qui ne se retrouve pas nécessairement en pratique.

TABLEAU 1

Subdivision des zones d'eau saumâtre

d'après H. HILTERMANN (1949)

d'après A. REMANE	d'après H. HILTERMANN	Salinité ‰
Zone d'eau limnique à nombre d'organismes croissant	Saumâtre oligohaline	0,0 à 0,5
Eau saumâtre limnique	Saumâtre meiohaline	0,5 à 3,0
Eau saumâtre typique	Saumâtre mésohaline	0,5 à ± 9,0
Eau saumâtre marine	Saumâtre pliohaline	9,0 à 16,5
Zone marine à nombre d'espèces décroissant et dépérissant	<i>Eau de mer</i> <i>Brachyhaline</i> Eau de mer	16,5 à 30,0 30,0‰

L'adoption de la salinité comme base de classification dans la nature ne peut être envisagée qu'en supposant les autres facteurs écologiques — température, chimie, lumière, etc. — comme plus ou moins stables.

Il s'agit toujours de valeurs variables pouvant même être approchées seulement ou dépassées, lors de situations écologiques critiques. Une condition reste essentielle : que les plantes et les animaux soient résistants aux grandes oscillations de la salinité et de la température. Ces organismes en présence constituent un ensemble d'espèces qui, malgré tout, sont viables. Les biocénoses de l'eau saumâtre constituent ainsi les moyennes, suivant les cas, des facteurs variables. Elles nous donnent des

points d'attache certains pour l'appréciation des exigences écologiques. Effectuées régulièrement et durant de longues périodes, le plus exactement suivant les possibilités analytiques, parallèlement à des recherches biologiques et physiologiques, ces analyses physiques et chimiques nous permettront de pénétrer plus avant.

S. LOFFLER (1961) fait usage du terme hyperlimnique pour la zone 0,05 à 1‰, région de 0,05 à 0,5‰ : région limnohaline.

S. EKMAN préconise une classification spéciale :

TABLEAU 2

	Salinité
Eau douce	0,0 à 0,5 ‰
Eau saumâtre oligohaline	0,5 3,0
mésohaline	3,0 10,0
polyhaline	10,0 17,0 (20,0)
Eau de mer oligohaline	17,0 30,0
mésohaline	30,0 34,0 (?)
polyhaline	34,0 (?)

Lors du symposium sur la classification des eaux saumâtres tenu à Venise en 1958, la classification suivante a été proposée (The Venise System) :

TABLEAU 3

Zone	Salinité ‰
Hyperhaline	± 40,0
Euhaline	+ 40,0 — ± 30,0
Mixohaline	± 30,0 — ± 0,5
Mixoeuhaline (adjacent euhaline sea)	± 30,0
Mixopolyhaline	± 30,0 — ± 18,0
Mixomésohaline	± 18,0 — ± 0,5
α-Mésohaline (Pliomésohaline)	± 18,0 — ± 10,0
β-Mésohaline (Miomésohaline)	± 10,0 — ± 5,0
Mixooligohaline	± 5,0 — ± 0,5
α-Oligohaline (Pliooligohaline)	± 5,0 — ± 3,0
β-Oligohaline (Miooligohaline)	± 3,0 — ± 0,5
Limnétique (Eau douce)	± 0,5

Suivant C. DEN HARTOG (1964), cette classification des eaux saumâtres basée sur un seul facteur — la salinité — ne convient pas pour des classements effectifs biologiques. L'auteur a amendé le système en définissant les différentes subdivisions par rapport à leurs propriétés biologiques (1960). La zone de transition entre l'eau limnique et l'eau marine montre généralement une tripartition. Dans les différents types d'eau saumâtre, celle-ci est déterminée par différents facteurs joints à la salinité. Les fluctuations journalières énormes, dans les estuaires, exercent une influence considérable sur les

	KOLBE	REDEKE	BROCKMANN	REMANE	HILTMANN				
Salinité totale en ‰	30	Eau de mer		Region marine	Eau marine				
		Euhalobes	polyhaline		Eau saumâtre	Eau du large	Eau de mer	Eau de mer	
	Eau de mer côtière saumâtre			Eau saumâtre					brachyhaline
						Mesohalobes	b mesohaline	Eau saumâtre inférieure	
	Oligohalobes			a oligohaline					Eau saumâtre supérieure
Eau douce		Eau douce	Eau douce		Eau douce - saumâtre	oligohaline	Eau douce		
	0,2								

FIG. 2. — Différentes classifications des régions intermédiaires entre l'eau de mer et l'eau douce. (d'après D. ROTTGARDT, 1952).

propriétés osmotiques de nombreuses espèces et forment ainsi une barrière effective pour elles.

Dans des lagunes ou des pièces d'eau isolées et saumâtres, le minimum et maximum de la salinité sont décisifs pour l'absence ou la présence de mainte espèce. Cependant, dans toutes ces eaux, si la subdivision en oligohaline, a-mésohaline et a-polyhaline est évidente, il n'y a aucune raison de supposer que les degrés des sous-types correspondants puissent coïncider, d'autant plus que leurs limites sont déterminées par différents facteurs écologiques. Pour ces raisons, C. DEN HARTOG a proposé un système typologique pour les eaux saumâtres, basé sur la continuité ou la discontinuité de la transition entre l'eau limnique et l'eau marine et sur la périodicité des fluctuations salines. Dans plusieurs des huit types reconnus, des subdivisions correspondant au système de Venise amendé restent possibles.

Parmi les types proposés par C. DEN HARTOG, il n'y en a que deux qui nous intéressent directement ici :

A. — Transition continue entre l'eau de mer et l'eau limnique.

Une transition continue avec des variations considérables de la salinité dans les estuaires. Sous l'influence des marées, des modifications dans la salinité se produisent à des intervalles de 12 1/2 heures. Le gradient de la salinité montre des discontinuités qui ne sont cependant pas permanentes.

B. — Suppression temporaire semipermanente ou définitive du passage entre l'eau de mer et l'eau limnique.

Beaucoup de pièces d'eau voient l'influence directe de l'eau de mer supprimée ou régularisée. Ainsi le cas des

étangs et des eaux saumâtres situés à l'intérieur des digues. Le cycle annuel de la salinité peut être très différent, même dans des étangs très proches l'un de l'autre. Ici, l'apport d'eau salée et les conditions climatiques ne sont pas les seuls facteurs déterminants, le rapport entre le volume d'eau et la superficie joue un rôle très important. Dans des étangs peu profonds, la salinité peut même atteindre un niveau supérieur à celui de la mer au cours de l'été.

Les autres types proposés par C. DEN HARTOG ne sont pas représentés dans notre pays.

Au point de vue biologique,

1. - l'Oligohalinikum est caractérisé par quelques formes euryhalines d'eau limnique, peu de représentants euryhalins de l'élément marin et un très petit nombre d'espèces d'eau saumâtre. Salinité moyenne : 0,3 à 1,8 ‰ Cl,

2. - le Mésohalinikum, caractérisé par de nombreux organismes d'eau saumâtre, peu d'espèces euryhalines marines et pratiquement aucun représentant de l'eau limnique. Salinité moyenne : 1,8 jusque 10 ‰ Cl,

3. - le Polyhalinikum, avec des biocénoses renfermant avant tout des organismes marins euryhalins et très peu d'espèces saumâtres. Salinité moyenne : environ 10 à 16,5 ‰.

Cette subdivision n'est pas seulement en corrélation avec la salinité moyenne, mais les limites constituent en même temps la transition des régions à fluctuations salines. A ce point de vue, le Mésohalinikum subit les fluctuations salines les plus marquantes. Dans l'Oligo-

halinikum et le Polyhalinikum, ces modifications sont beaucoup moins importantes.

En ce qui concerne les eaux saumâtres situées à l'intérieur des digues, dresser un système pour les biocénoses d'eaux saumâtres semblables est en réalité une question de statistique. Contrairement aux estuaires, il ne s'agit pas du tout ici d'une continuité qu'on peut subdiviser par l'application des concentrations aux frontières des différentes zones.

Chaque masse d'eau, au contraire, est en réalité une entité écologique, avec un cycle annuel de salinité qui lui est propre, avec ses maxima et minima bien à elle, son évolution de la température, sa concentration en oxygène, ses flore et faune particulières. C'est pourquoi, aucun étang ne se ressemble et ne possède des caractéristiques semblables.

Il n'est pas difficile de trouver une relation entre les biocénoses de ces eaux en ce qui concerne la concentration en sels, et dans les grandes lignes, une subdivision en trois types demeure possible :

1. - les eaux oligohalines sont surtout la biocénose d'organismes limniques à l'exclusion d'éléments saumâtres. Salinité moyenne : 0,3 à 2 ‰,

2. - les eaux mésohalines contiennent avant tout des espèces saumâtres, encore un assez grand nombre d'espèces limniques euryhalines, alors que les espèces euryhalines marines sont sans signification au point de vue numérique. Salinité moyenne : 2 à 7 (9) ‰ Cl,

3. - les eaux polyhalines possèdent une flore, et une faune consistant en beaucoup de formes saumâtres et marines euryhalines. Elles ne contiennent que fort peu d'organismes limniques. Salinité moyenne : 7 (8) à 15 ‰ Cl.

Il est évidemment possible d'observer des transitions entre ces trois types. Dans presque toutes ces eaux, il existe des variations plus ou moins importantes de la salinité, surtout sous l'influence des pluies, de l'évaporation de l'eau qui s'infiltre au travers des digues et l'apport d'eau douce par l'intermédiaire de fossés de drainage des terres poldériennes. La composition des biocénoses subit de telles influences que toutes les espèces sténohalines font défaut et que les valeurs extrêmes supérieures ou inférieures peuvent être léthales pour des espèces euryhalines bien déterminées.

Dans cet ordre d'idées, la durée des conditions extrêmes et la saison durant laquelle elles se présentent ont une importance énorme. Dans les eaux les plus faibles, des conditions extrêmes peuvent se présenter chaque année ; pour cette raison, leurs biocénoses seront, elles, pauvres. Dans d'autres cuvettes, dans lesquelles de telles valeurs extrêmes de la salinité ne se produisent qu'incidemment, celles-ci peuvent cependant, malgré tout, causer l'absence d'espèces déterminées dont on aurait pu supposer la présence dans ce biotope étant donné la concentration saline moyenne et d'autres paramètres écologiques. Les espèces d'un tel milieu sont évidemment euryhalines à un degré très élevé.

Le terme « poikilohalin » (F. DAHL) a été proposé pour des zones à fluctuations marquées de la salinité. Dans ce système, mixohalin se rapporte à des eaux dans lesquelles l'eau salée est apportée par la mer. Il est souhaitable d'attribuer le terme de mixohalin à la zone de mélange d'eau de mer et d'eau limnique depuis $\pm 30\%$ (40‰) à 0,5‰ et de réserver le terme « eau saumâtre » à la région biologique spécifique de 18 à 5‰.

C'est aux biologistes de décider où les limites de l'eau limnique devraient être fixées. J. PRICE & G. GUNTER (1964) préfèrent 0,15 ‰, H. LOFFLER (1956) 1 ‰. A. REMANE utilise les termes euhalin pour 30-40 ‰, polyhalin pour 8 à 18 ‰, miohalin pour 8 à 3 ‰, oligohalin pour 3 à 0,5 ‰.

Meiohalin groupe pliohalin + miohalin. I. HILTMANN (1966) suggère que mésohalinikum devrait être subdivisé en trois zones. La désignation de meiohalin pour la zone intermédiaire entre plio- et miohalin pourrait donner lieu à des malentendus. Interhalin serait un terme plus indiqué.

Les biologistes éprouvent le besoin de classer non seulement les zones aquatiques mais encore les organismes suivant leur réaction à la concentration saline. Fréquemment les termes indiquant ces régions (oligohaline, mésohaline, polyhaline) ont simplement été appliqués aux organismes. Cependant, eu égard aux réactions spécifiques des organismes vivants, ceci pourrait conduire à des malversations. Une même espèce pourrait se voir appliquer un autre nom si elle se trouvait dans une zone voisine. Un organisme vivant dans une zone oligohaline pourrait être un organisme d'eau douce « halophile » ou bien un animal extrêmement euryhalin ou spécifiquement saumâtre oligohalin.

Il est préférable, pour cette raison, de garder les termes oligohalin, mésohalin, etc. uniquement pour l'eau ou les eaux et de nommer les organismes qui y habitent ; halobiontes (réellement en eau salée), limnobiontes (eau limnique), hyphalmyrobiontes (eau saumâtre). Tous ces groupes peuvent être observés à l'intérieur d'un gradient de salinité large ou étroit, c'est-à-dire qu'ils sont alors sténohalins ou euryhalins.

Notons en passant que A. STEUER s'est déjà servi du terme hyphalmyroplankton dans son ouvrage « Planktonkunde » paru en 1910.

Utilisé dans son sens le plus large, le terme « eau saumâtre » désigne les eaux rencontrées partout où se produit une entrée d'eau marine et d'eau limnique, se balançant, produisant ainsi des salinités intermédiaires.

Dans des bassins fermés, toute eau saumâtre est surtout sujette à l'évaporation. Il y a une perte d'eau constante. Toute eau semblable dans laquelle cette perte n'est pas constamment compensée par une amenée externe d'eau limnique, peut voir sa salinité s'accroître rapidement et tourner d'eau saumâtre à eau salée d'une concentration parfois élevée.

L'apport des deux composantes, eau limnique-eau marine, peut avoir lieu de plusieurs manières différentes.

1. - L'eau de mer pénètre dans la masse limnique. C'est la voie la plus habituelle dans la formation d'une eau saumâtre. Les nombreuses pièces d'eau des estuaires en sont des exemples.

Pour les eaux saumâtres d'origine marine, la constance dans la composition chimique est significative.

2. - L'apport d'eau douce dans l'eau saumâtre peut avoir lieu :

a. - directement par l'eau de pluie, fait important dans les climats humides. La perte d'eau par évaporation peut être compensée de cette manière,

b. - directement encore par l'apport d'eau limnique fluviale en surface,

c. - par infiltration d'eau phréatique.

En résumé, le tableau suivant illustre l'origine de l'eau saumâtre (Tableau 4)

TABLEAU 4

Augmentation de la salinité	Diminution de la salinité
Apport d'eau de mer direct ou par infiltration	Apport d'eau limnique fluviale en surface Eau des précipitations Infiltration d'eau phréatique
Evaporation	

Une salinité intermédiaire de l'eau saumâtre résulte d'un certain équilibre dans l'apport de sels, l'évaporation et les apports d'eau limnique. Cette balance est nécessairement labile, tous les facteurs appartenant au domaine météorologique : tempêtes, fortes marées, précipitation, intensité de la lumière, etc.

L'eau saumâtre diffère de l'eau marine non seulement par sa salinité ; des conditions hydrographiques la différencient également de l'eau limnique et de l'eau marine. Ces conditions spéciales ont une grande répercussion biologique.

On constate très souvent d'abord une stratification de la salinité et des fluctuations dans la composition des sels. De sérieux déficits de la saturation en oxygène se manifestent avec accumulation de sulfure d'hydrogène dans les couches inférieures. L'origine de l'eau saumâtre est déterminante.

Stratification saline. — A température égale, une eau à salinité plus élevée sera plus dense que celle pauvre en sels. Au contact l'une de l'autre, l'eau riche en sels descend vers le fond. Cette stratification et l'isolement qui en découle, est contrariée par la turbulence et l'action lente de la diffusion. Fréquemment toutefois, ces deux facteurs déterminent la formation de nouvelles couches intermédiaires d'une salinité moyenne. Différentes couches d'eau de salinité variable peuvent ainsi s'étager l'une au-dessus de l'autre.

En dehors du thermocline qu'on peut rencontrer en mer aussi bien qu'en eau douce, on peut trouver, en eau saumâtre, une ou plusieurs stratifications, souvent d'une grande intensité, causées par la concentration des sels : la stratification saline.

Celle-ci est bien plus prononcée en eau saumâtre qu'en mer, où elle peut cependant se manifester. Dans les océans, les différences de salinité de 1 ‰ pour chaque 1.000 m représentent des valeurs au-dessus de la moyenne, les gradients de salinité dans les eaux saumâtres, au contraire, atteignent jusque 10 à 70 fois cette valeur. Localement ils peuvent même être supérieurs.

Dans les régions de transition entre les eaux saumâtres et la mer proprement dite, la stratification saline est très faible, dégradée en hiver, elle se reproduit au printemps. Elle peut apparaître et disparaître également plusieurs fois par an. L'effet des vents violents est un facteur important dans la dégradation ou la prévention de la stratification saline. Dans les estuaires les marées empêchent la formation de stratifications stables.

Variations de la salinité. — L'apport d'eau limnique et d'eau marine dans les eaux saumâtres n'est jamais constant : il est soumis aux précipitations, aux effets du vent et, partiellement, aux marées. Cette variabilité, de pair avec l'évaporation — celle-ci dépend également du climat — exerce une influence certaine sur les fluctuations dans une même région. Dans les océans, ces variations locales sont minimes. Il en est de même des eaux limniques. Les eaux saumâtres, au contraire, constituent une région particulière dans laquelle ces variations peuvent, à certaines époques, être énormes et variables.

Elles diffèrent considérablement de région à région et sont les plus prononcées lorsque le flux et le reflux sont importants. En outre, dans l'estuaire se produisent de grandes fluctuations de la salinité avec les variations du volume des eaux, surtout lorsque cet estuaire se trouve sous l'influence directe des marées.

Les fluctuations dépendent aussi, et surtout, du temps, elles sont très irrégulières. Par rapport aux saisons : fortes précipitations en hiver, évaporation réduite et des décharges plus fréquentes, on peut distinguer un rythme additionnel de variations, dans la région des estuaires où le flux des fortes marées produit un rythme supplémentaire.

Les larges zones d'eau saumâtre ne montrent cependant que peu de fluctuations. Il existe, dans les zones de transition mentionnées plus haut, une tendance à former des masses d'eau à salinité moyenne, séparées les unes des autres par certaines limites (H. WATTENBERG, 1949). Ces masses d'eau peuvent être scindées d'après les changements du flux et du reflux et les lignes de démarcation, généralement obliques, redressées.

Les organismes planctoniques sont aptes à suivre ces déplacements. Ils demeurent ainsi dans un milieu à variations plus réduites, alors que la région géographique, dans son ensemble, est soumise à des variations extrêmes. On observe souvent de ces masses d'eaux aux embouchures des rivières. Elles peuvent constituer des habitats homogènes.

Déficiences de l'oxygène dissous. — La déficience de l'oxygène dissous ainsi que les grandes quantités de H_2S ,

dans les couches plus profondes, constituent une autre caractéristique secondaire dans les eaux saumâtres. Ces deux phénomènes sont plus prononcés que dans les eaux marines et les eaux limniques, d'une structure morphologique analogue. Tous deux dépendent de l'existence d'une stratification saline. Ce n'est que lorsque cette stratification est permanente ou persiste durant de longues périodes, qu'on constate leur présence.

La stratification saline s'établit simultanément avec une stratification thermique habituelle. De très petites différences de salinité suffisent à l'occasionner. Des stratifications semblables peuvent conduire à l'accumulation de détritits et d'organismes planctoniques de sorte que la transparence devient minime (H. WATTENBERG, 1938).

Lorsque l'échange horizontal est très réduit, dans des bassins avec ou sans communication avec la mer, l'eau profonde permanente subit une déplétion de l'oxygène. Des restes d'organismes sédimentent depuis les couches supérieures de sorte que ce milieu est bientôt apte à un développement de bactéries aérobies ou d'anaérobies obligées. La production de H_2S est due partiellement à des processus de décomposition d'organismes tombés vers le fond, en partie à la décomposition des sulfates. La concentration en hydrogène sulfuré constitue également un milieu favorable pour les bactéries sulfureuses (*Chromatium*, *Beggiatoa*, etc.). Dès que H_2S monte vers la surface, dans la zone illuminée, il y a tendance à la formation de zone à Rhodobactériacées pourpres abondantes. Elles dépendent de la lumière pour leur assimilation. Il n'est pas rare de voir se développer, dans cette zone, une couche de couleur rougeâtre, causée par un développement massif de *Chromatium*.

Tous ces organismes sont capables d'oxyder H_2S . K. DERGUSJIN (1925) fait mention d'un film bactérien analogue protecteur pour les organismes se trouvant dans les couches supérieures, les préservant ainsi d'extinction. En fait, le transport, lors de tempêtes, de couches inférieures riches en H_2S , vers des régions supérieures, peut occasionner la mort de tous les animaux qui s'y tiennent, y compris les poissons.

Les couches inférieures sont également enrichies en gaz carbonique.

Les eaux saumâtres présentent ainsi certaines conditions défavorables au développement d'organismes, comparativement aux eaux limniques et marines. Elles ne sont pas liées à un degré de salinité comme tel, mais dépendent de l'intensité et du genre d'échange de masses d'eau — fluctuations de la salinité, stratification saline — et de la morphologie du bassin d'eau (zone profonde stagnante avec déplétion en oxygène et abondance de sulfure d'hydrogène).

On n'ignore plus, depuis longtemps, que les eaux saumâtres sont relativement pauvres en espèces et que le nombre de celles qui y vivent est de beaucoup inférieur à celles des eaux limniques. Ceci s'applique aussi bien aux eaux saumâtres, qu'aux eaux continentales saumâtres, qu'aux estuaires, etc.

Un aperçu général mais très clair des relations entre le nombre d'espèces et la salinité est donné par le diagramme de A. REMANE (1934) (Fig. 1). Le nombre d'espèces le plus petit ne se trouve nullement à mi-chemin entre la salinité de l'eau de mer et de l'eau limnique mais est déplacé très près vers cette dernière à un point d'environ 5 à 7‰ de salinité. Cette position asymétrique du minimum est due aux propriétés différentes de l'eau limnique et des animaux marins. Alors que le nombre d'espèces limniques décroît rapidement même à un accroissement léger de la salinité, la réduction des espèces marines est plus longue. Vers une salinité de 17-18‰, on trouve encore environ la moitié des espèces marines. La réduction semble être la plus forte à 10‰ environ.

Dans un étang saumâtre, l'augmentation de la salinité doit se résoudre, en définitive, par des modifications faunistiques en plus ou en moins : en plus, par la pénétration des espèces marines ou l'extension des espèces euryhalines ; en moins, par la régression d'espèces sténohalines ou la suppression d'espèces limniques.

Des espèces s'installent parce qu'elles trouvent des conditions écologiques qui leur permettent de se maintenir et d'étendre leur répartition dans des eaux à salinité encore inférieure à celles des eaux marines qui sont leur habitat normal. Bien plus, sur le chemin qu'elles suivent, avant de pénétrer dans les étangs, ces espèces marines sont soumises, du fait des courants, à des variations renouvelées de la salinité.

Une nouvelle constatation se dégage de ce qui précède : c'est la notion du triage des espèces, en relation avec la compartimentation de la salinité facilement contrôlable dans une étendue donnée. Se rattachant à cette donnée de triage faunistique, il faut noter que la résistance à la dessalure n'est pas égale pour une même espèce, en ce qui concerne l'adulte et ses pontes.

On a pensé que l'étude des estuaires apporterait des données plus satisfaisantes, en ce sens que les modifications de la salinité, dues au jeu des marées, préciseraient le degré de tolérance à la dessalure des organismes fixés depuis l'embouchure vers l'amont.

En réalité, à ce point de vue, un estuaire est un ensemble d'une complexité extrême. La salinité varie selon le moment et l'ampleur de la marée, la largeur du fleuve, son régime hydrologique, la direction des vents, etc. : il s'y établit un gradient de salinité réparti sur une grande étendue.

D'autres facteurs que la salinité interviennent encore. Il est clair que la nature du substratum joue un rôle essentiel. Eu égard au problème de la répartition des espèces de l'aval vers l'amont d'un estuaire, se rattache aussi la résistance à la dessiccation.

Les variations brusques de la salinité, déjà notées, et qui se manifestent dans beaucoup d'étangs littoraux, n'ont rien de rythmique ; elles sont bien plutôt accidentelles. D'ailleurs, les animaux marins capables de supporter des variations de salinité sont sans doute plus nombreux que nous le croyons en général. C'est surtout la stabilité relative vis-à-vis de la salinité qui importe

dans la pénétration de formes marines dans une eau saumâtre donnée, ou le maintien dans une telle eau. Être capable de vivre dans un milieu éminemment instable, de résister à des variations accidentelles de salinité, constitue un des caractères de cette faune pauvre en espèces.

Dans ces conditions, faut-il se demander s'il y a un critère faunistique, s'il existe des espèces indicatrices de ces eaux, si, comme l'a écrit Th. MONOD (1926), il y a des espèces qui ne se rencontrent jamais, ni dans l'eau limnique, ni dans l'eau marine, en des faciès identiques. En vérité, le confinement strict en eau saumâtre paraît tout à fait exceptionnel. Mais la question vaut d'être posée d'une manière différente. Il s'agit de savoir si, morphologiquement, les espèces immigrées dans les eaux saumâtres, sont réellement identiques à celles qui vivent dans le milieu d'où elles proviennent. La réponse implique de patientes recherches biométriques à peine esquissées.

Une des caractéristiques les plus connues des eaux saumâtres est leur pauvreté en espèces. Cette pauvreté, conséquence d'un triage très sévère, s'accroît avec le caractère extrême des conditions écologiques. Par contre, il est bien connu que cette pauvreté est pour ainsi dire compensée par l'abondance des individus. Plus la composition faunistique se raréfie du point de vue qualitatif, plus quantitativement s'accroissent les individus. Et parmi eux apparaît un polymorphisme qui peut conduire à la formation de sous-espèces.

Des milieux saumâtres en pleine évolution, caractérisant le type de la lagune morte, portent parfois la marque d'un déséquilibre biologique, conséquence non seulement des facteurs physico-chimiques, mais de facteurs biotiques dus en particulier aux bactéries.

L'abondance d'espèces anaérobies sulfato-réductrices dégageant du sulfure d'hydrogène aux dépens des sulfates, joue un rôle très important.

Le milieu saumâtre se caractérise donc par la diversité et l'instabilité de ses facteurs physico-chimiques.

L'instabilité de certaines étendues saumâtres, souvent très accusée tout en révélant un caractère sporadique et accidentel, constitue, plus qu'une salinité inférieure à celle de la mer et oscillant elle-même entre des écarts limités et relativement constants, le véritable obstacle à la pénétration et au maintien des espèces marines.

Aux conditions les plus marquées d'instabilité, auxquelles peut s'ajouter un déséquilibre biologique général, notamment dû à l'action périodique de bactéries anaérobies sulfato-réductrices, correspond la diminution la plus accusée du nombre des espèces.

Les variations qualitatives des éléments constituant les eaux saumâtres doivent être, de même, envisagées dans l'étude de la faune saumâtre et dans la physiologie des espèces. Le confinement strict en eau saumâtre paraît exceptionnel. Des recherches biométriques montreront, par contre, pour beaucoup d'espèces, des caractères morphologiques particuliers, ayant la valeur de caractères subsppécifiques. Le polymorphisme général des formes saumâtres peut apparaître comme autant d'essais morphologiques pouvant conduire à des sous-espèces.

Les actions et réactions réciproques des espèces dites saumâtres vis-à-vis du milieu, en raison de la diversité et de l'instabilité qui le caractérisent d'une manière générale, ont lieu selon un degré intensif et un mode heurté qui ne se retrouvent pas dans les milieux stables.

Le nanisme des espèces saumâtres correspond, dans beaucoup de cas, à une réalité dont l'explication véritable n'est pas encore fournie.

Les problèmes que soulève l'adaptation à la vie dans les eaux saumâtres sont un des meilleurs exemples de la nécessité d'une collaboration étroite entre l'écologiste et le physiologiste.

En conclusion, la zone mésohaline, qui n'est pas très nettement séparée des zones adjacentes, représente l'eau saumâtre, sensu strictiori (H.C. REDEKE, 1933) et renferme une communauté d'animaux et de végétaux bien définie. Pour autant qu'on le sache à l'heure actuelle, cette communauté saumâtre peut être retrouvée dans toutes les régions mésohalines du Nord-Ouest de l'Europe, et consiste généralement en les mêmes espèces. Ainsi la faune et la flore d'une vraie eau saumâtre ne doivent pas être regardées comme un mélange d'espèces marines et limniques euryhalines. Au cours des dernières années, cette théorie a été très appuyée par la découverte d'espèces dans différentes régions mésohalines, espèces connues comme habitant d'autres eaux saumâtres, mais échappées à l'observation dans des recherches antérieures.

CHAPITRE II

Les méthodes d'analyse appliquées au cours des recherches

Au cours de nos études sur les eaux saumâtres, il y a plus de 20 ans, nous avons été amené à envisager l'application de plusieurs méthodes analytiques propres à donner les résultats présentant la meilleure approximation. Les affinités étroites de ces eaux avec les eaux marines nous firent adopter finalement, à de rares exceptions près, les méthodes mises en œuvre généralement par les principaux chercheurs étudiant l'eau de mer.

Comme il fallait opérer sur un nombre d'échantillons parfois considérable, en un minimum de temps après le prélèvement, nous avons donné la préférence, dans la plupart des cas, aux modes opératoires permettant le travail en série, c'est-à-dire la colorimétrie et la volumétrie. Nous sommes convaincu cependant que les méthodes gravimétriques sont, et restent, les plus sûres. Nous n'aurions cependant jamais pu examiner des séries consécutives d'échantillons par cette voie, car le volume des eaux à transporter et le temps à consacrer aux opérations analytiques longues et minutieuses se seraient rapidement révélés prohibitifs.

L'exactitude et la reproductibilité des méthodes adoptées ont été vérifiées régulièrement et judicieusement; avec chaque série de déterminations nous avons opéré simultanément sur une ou plusieurs solutions étalon de concentration connue, préparées avec le plus de soin possible.

On voudra bien prendre en considération qu'à l'époque où nous avons commencé nos recherches, les laboratoires où nous avons travaillé ne disposaient pas de l'outillage que nous connaissons actuellement. Nous avons dû nous contenter d'un pH-mètre portatif, d'un bon spectrophotomètre puis, plus tard, d'un photomètre à flamme.

Afin d'éviter des recherches inutiles, nous avons rassemblé, à l'intention de ceux qui voudraient entreprendre des travaux analogues, et compilé, au début de cette publication, le mode opératoire, in extenso, des méthodes suivies à l'époque.

1. — La réserve alcaline.

La détermination de la réserve alcaline étant très importante, celle-ci a toujours été effectuée très minutieusement, de préférence même sur le terrain. La précision des résultats dépend non seulement de l'habileté de l'opérateur, mais encore de la propreté rigoureuse des récipients et des pipettes utilisés.

Solutions nécessaires.

- a. — Acide chlorhydrique N/10 ou N/100.
- b. — Indicateur. Comme indicateur, le méthylorange pur n'a plus été adopté, mais bien un mélange de méthylorange et de vert de bromocrésol dans les proportions suivantes :

Méthylorange	0,02 g
Vert de Bromocrésol	0,1 g
NaOH N	1 ml
Eau distillée	q.s. pour faire 100 ml.

Cet indicateur mixte présente l'avantage de virer du bleu au jaune orange, ce qui facilite grandement l'appréciation du virage.

Plus tard, lorsque des mesures nocturnes furent envisagées, le virage exact a été mesuré par potentiométrie au pH-mètre et on a adopté la valeur de pH = 3,6 comme virage.

De cette manière les opérations ont toujours été faites dans des conditions identiques. On laisse couler directement l'acide titrant dans le vase contenant l'eau à examiner et les électrodes du pH-mètre. Il est superflu d'insister sur la vérification préalable du pH-mètre au moyen de solutions tampon, avant chaque série d'opérations.

Mode opératoire.

On pipette 50 ou 100 ml d'eau à analyser dans un vase de Berlin de 200 ml, ajoute 2 ou 3 gouttes d'indicateur (d'après le volume adopté, et titre au moyen de HCl N/10 jusqu'à virage orange tout juste perceptible; ou bien jusque pH = 3,6.

Le nombre de ml de HCl N/10 par 100 ml d'eau ou de HCl N par litre exprime la réserve alcaline ou alcalinité.

Il est admis généralement, surtout en ce qui concerne l'eau de mer, d'exprimer les résultats en milliéquivalents par litre, depuis les propositions de K. BUCH. Cette alcalinité est définie comme étant la différence entre les équivalents positifs et négatifs d'un litre d'eau supposée libérée de CO₂, multipliée par 1000.

Les milliéquivalents s'obtiennent aisément, dans ce cas particulier. En effet, on multiplie le nombre de ml de HCl au litre, représentant la réserve alcaline, par 30. On obtient ainsi les mg de CO₃. En effet, ce corps étant bivalent, le quotient poids moléculaire/valence ou

60 : 2 = 30. C'est-à-dire qu'ici, le nombre de ml HCl N/litre donne directement les milliéquivalents cherchés.

Titration potentiométrique.

On obtient une détermination de l'alcalinité particulièrement rigoureuse en appliquant la titration potentiométrique.

Principe.

On cherche la force électromotrice qui est mise en graphique en fonction du nombre de ml d'acide titrant. L'endroit où la courbe subit une inflexion brusque est le point équivalent de la titration. Au lieu d'un potentiomètre, on peut aisément se servir d'un pH-mètre. Au lieu de lire la FEM, on lit le pH.

Mode opératoire.

Dans un vase de Berlin de 100 ml, on pipette 50 ml d'eau à analyser. On mesure d'abord le pH avant toute ajout d'acide. Ensuite on laisse couler HCl N/10 jusqu'au moment où le pH est descendu à environ pH = 6,0. Ensuite on laisse couler chaque fois 0,05 ml, agite convenablement et lit la valeur du pH après une attente de 30 secondes.

Exemple :

ml HCl N/10 ajoutés	pH obtenu	différence
0	8,23	
1,20	4,86	41
1,25	4,45	45
<hr/>		$\frac{4}{25} \frac{4}{29}$
1,30	4,00	20
1,35	3,80	

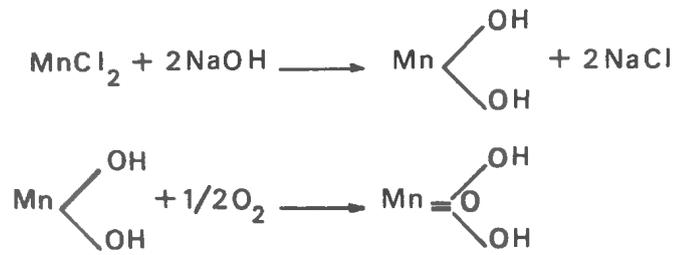
$[1,250 + (0,050 \times \frac{4}{29})] \times 2 = 2,514$ alcalinité
45 étant la plus grande différence obtenue, est le point d'équivalence.

2. — Oxygène dissous.

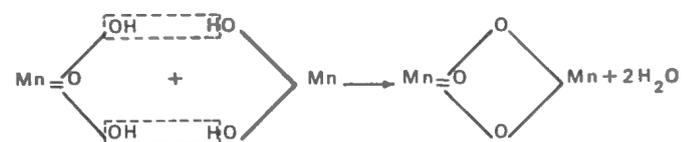
Malgré le nombre assez grand de modifications apportées à la méthode originale, nous tenons celle de WINKLER comme la plus sûre à condition de l'appliquer intégralement comme son auteur l'a décrite autrefois.

Principe.

La méthode de Winkler est basée sur les réactions suivantes : la chlorure (II) de manganèse et l'hydroxyde de sodium (ou de potassium) donnent un précipité d'hydrate de manganèse (II) qui absorbe l'oxygène dissous dans l'eau et s'oxyde en acide manganique.



Cet acide manganique en présence d'un excès d'hydroxyde (II) de manganèse se transforme en manganite (II) de manganèse brun. Les deux substances sont insolubles et se déposent. En présence d'oxygène, l'hydroxyde de manganèse (II) blanc est formé en proportion de l'oxygène présent. Le précipité en présence d'oxygène et d'après la concentration est plus ou moins coloré en brun. En absence d'oxygène, il demeure blanc.



Par solution en milieu très acide, il se forme :



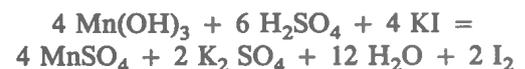
Ions manganique (III) stables, qui ont cependant la propriété d'oxyder des substances à potentiel Redox bas. Ainsi, par exemple, l'iodure de potassium et d'en libérer l'iode.

En simplifiant on peut aussi écrire :

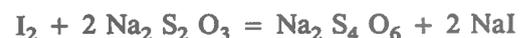


D'une molécule O₂ (4 équivalents d'oxygène), il se forme 4 molécules de Mn(OH)₃, c'est-à-dire que d'un équivalent d'oxygène, il se forme une molécule Mn(OH)₃.

En acidifiant en présence de KI, il se forme :



L'iode libéré est titré par le thiosulfate :



Mode opératoire.

Remplir, en évitant la turbulence, un flacon spécialement taré à dosage d'oxygène et soigneusement numéroté, aussi bien sur le bouchon que sur le corps du flacon. Ajouter au moyen d'une pipette de 1 ml, de la solution de soude iodurée et 1 ml de la solution de chlorure de manganèse (**changer de pipette !**). Noter la température « in situ ».

Reboucher, sans bulle d'air. Bien mélanger en retournant le flacon plusieurs fois, pour que le précipité puisse bien se former, et laisser reposer pendant une heure au moins. Éviter surtout de placer les flacons traités ainsi, à la lumière solaire directe.

Précautions.

Pour le travail « sur le terrain », se munir d'une solution acide (HCl) aux fins de nettoyer les pipettes pour le cas où on les aurait interverties par inadvertance et provoqué ainsi un dépôt d'hydroxyde de manganèse le long des parois. Bien laisser agir l'acide et rincer.

Pour la solution alcaline iodurée, utiliser toujours des pipettes à boule de sécurité, l'aspiration en bouche étant très pénible. Se munir d'une solution vinaigrée et rincer plusieurs fois, abondamment, la bouche.

Réactifs nécessaires.

a. — Solution de chlorure de manganèse. Dissoudre 400 g de chlorure de manganèse p.a. dans 1 litre d'eau distillée.

b. — Solution de soude iodurée. Dissoudre 300 g de NaOH p.a. et 100 g de KI dans 1 litre d'eau distillée. Iodure de potassium pro analysi.

c. — Solution de sulfate acide de potassium ou de sodium. Solution à 50 % environ dans l'eau distillée. Remplace avantageusement la solution de HCl, surtout en voyage.

d. — Thiosulfate de sodium N/100. Solution stabilisée au moyen de 1 % d'isobutanol. Ce dernier est à ajouter durant la préparation de la solution de thiosulfate N/100 avant la mise au volume.

Note.

Le moyen le plus simple d'obtenir des solutions de thiosulfate exactes est de partir d'ampoules contenant une solution concentrée qu'il suffit de porter au volume dans un flacon jaugé d'un litre. Plusieurs marques se trouvent dans le commerce.

La titration du thiosulfate N/100 s'effectue au moyen de KBr₃ N/100.

e. — Empois d'amidon. Préparer extemporanément et stabiliser éventuellement au moyen de 1 % d'isobutanol. On dispose maintenant d'amidons spécialement prévus, d'un usage commode, ne demandant pas de préparation préalable.

Titration.

Déboucher le flacon doucement, afin de ne pas créer de remous. Ajouter au moyen d'une pipette 15 ml de la solution de sulfate acide de potassium ou de sodium. Mélanger avec la pipette jusqu'à l'obtention d'une solution limpide brune. Transvaser dans un vase de Berlin de 600 ou de 200 ml d'après le flacon utilisé.

On peut aussi ouvrir le flacon et laisser couler une partie du liquide surnageant le précipité, en prenant toutefois soin que le précipité ne soit jamais exposé à l'air. Ajouter le sulfate acide ensuite.

Rincer le flacon au moyen d'eau distillée, ajouter ce liquide à la solution acide.

Titrer au moyen de thiosulfate N/10 ou N/100 jusque teinte jaune-paille.

Ajouter alors ± 1 ml de la solution d'empois d'amidon et continuer la titration jusqu'à décoloration. Au cas où on ne verrait pas ou pratiquement pas de coloration brune à l'acidification, ajouter immédiatement l'empois d'amidon avant de commencer la titration.

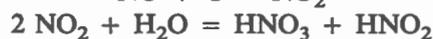
Remarque.

Il arrive parfois qu'après décoloration au moyen de la solution de thiosulfate, le liquide rebleuit légèrement. Les nitrites présents en quantités mesurables sont la cause de ce phénomène. En effet, l'acide nitreux libère l'iode de l'iodure :



iodure qui est titré par thiosulfate.

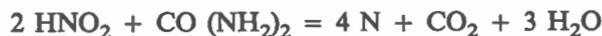
L'oxyde d'azote formé se combine à l'oxygène :



de sorte que le bleuissement peut se répéter et que les résultats sont complètement faussés.

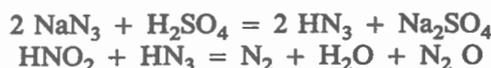
Dans le cas d'eaux d'estuaires qui, par leur potentiel de réduction peuvent contenir des nitrites, il est prudent de faire usage du mode opératoire suivant.

K.B. LIBMANN et FITZAU (1901) ont préconisé une variante basée sur le fait que l'urée est décomposée par l'acide nitreux en azote, anhydride carbonique et eau.



Dans les cas où on prévoit la présence de nitrites, on peut opérer comme suit. A l'échantillon d'eau prélevé comme indiqué plus haut, on ajoute 1 ml d'une solution d'urée à 10 % contenant 25 % d'acide sulfurique ou de sulfate acide de potassium ou de sodium, agiter prudemment, boucher et laisser reposer 3 à 4 heures. Au bout de ce temps, il n'y a plus de nitrites. On peut alors ajouter les réactifs prévus et suivre la méthode normale.

K. HOLL (1958) ajoute 20 gouttes d'une solution à 5 % de nitrure de sodium (Natriumazide) immédiatement après les réactifs précipitants. On peut aussi introduire le nitrure dans le réactif alcalin ioduré. La réaction a lieu comme suit :



Calculs pour déterminer la concentration en oxygène.

$$\text{Oxygène en mg/litre} = \frac{n \times T \times 0,08 \times 1000}{v - 2}$$

$$\text{Oxygène en ml/litre} = \frac{n \times T \times 0,05598 \times 1000}{v - 2}$$

$$\text{Oxygène O/O de la saturation} = \frac{n \times T \times 0,05598 \times 1000}{(v - 2) \times a}$$

Formules dans lesquelles :

n = le nombre de ml de thiosulfate N/100 utilisés.
T = titre du thiosulfate N/100.

v = la capacité du flacon (en déduisant le nombre de ml de réactifs précipitants introduits.)

a = la quantité d'oxygène théorique en solution en ml/litre à la température du prélèvement. Cette quantité est donnée dans des tables.

Divers auteurs ont assemblé de telles tables, dites de saturation. Citons en premier lieu E. A. BIRGE et C. JUDAY (1911). Leur table est la plus généralement utilisée, mais se rapporte uniquement à l'eau douce, reprise par A. SPLITTBERGER et F. NOLTE (1931), également conçue pour les eaux douces ou légèrement salées.

Le coefficient de solubilité de l'oxygène étant différent en eau de mer et dépendant de la température et de la salinité, J.F. JACOBSEN (1905) a publié une table permettant de trouver ce coefficient, en fonction des paramètres. C.F. FOX a publié en 1907 une table analogue donnant le nombre de ml d'oxygène dissous dans 1 litre d'eau de mer saturée d'air à la température indiquée et à 760 mm de pression. Le Cl contenu dans l'eau de mer est exprimé en grammes de Cl pour 1000 g d'eau.

Enfin, une nouvelle table et un monogramme par E.J. GREEN et D.E. CARRITT (1967). Mentionnons encore les monogrammes établis par K. KALLE pour l'eau de mer, publiés en 1939.

Volume du flacon.

Pour ceux qui éprouveraient des difficultés à s'approvisionner en flacons tarés exactement, nous donnons ci-après une méthode simple pour obtenir cette donnée.

Le flacon de ± 100 ml, bien nettoyé et rigoureusement sec, est pesé avec son bouchon, taillé en biseau. Il est ensuite rempli d'eau distillée à une température donnée et pesé. La différence entre les deux pesées donne le poids de l'eau à la température de l'expérience. On cherche alors p/d , formule dans laquelle p est le poids trouvé et d la densité donnée par les tables.

On grave alors le volume exact sur le corps du flacon en même temps que son numéro d'ordre qui doit figurer également sur le bouchon.

3. — Les chlorures. Salinité.

a. Cas de l'eau de mer ou d'une eau saumâtre à salinité élevée.

Détermination par la méthode de F. MOHR-M. KNUDSEN.

Nous renvoyons aux publications suivantes :

KNUDSEN M., 1901. Hydrographische Tabellen. Kopenhagen. 63 p.

OXNER M., 1920. Manuel pratique de l'analyse de l'eau de mer. 1. Chloruration par la méthode de KNUDSEN. (Bull. Comm. intern. expl. scient. Mer Médit./III. 36 p.)

STRICKLAND J.D.H. et PARSONS T.R., 1960. A manual of sea water analysis. (Fish. Res. Bd. Can. Bull. n° 125. 11-21.

U.S.A. Hydrographic Office. 1959. Instruction Manual for oceanographic observations. Publ. n° 607. p. 121.

Solutions nécessaires.

Nitrate d'argent. On obtient la solution de nitrate d'argent en ajoutant par litre d'eau distillée 37,11 g de nitrate d'argent pour analyse.

Chromate de potassium. Dissoudre 20 g de chromate dans 250 ml d'eau distillée.

Mode opératoire.

On ajoute à l'échantillon d'eau de mer (généralement 15 ml), 50 ml d'eau distillée et 4 gouttes de la solution de chromate.

On titre au moyen de la solution de nitrate d'argent jusque teinte finalement rougeâtre en secouant ou en plaçant le vase à titration sur un agitateur magnétique. On effectue, exactement après 2,5 min. après le début de la titration, la lecture de la burette.

Pour les calculs des résultats, on se sert des tables hydrographiques de M. KNUDSEN, Kopenhagen, 1901. Pour chaque titration, effectuer une titration analogue sur un échantillon « d'eau normale », eau de mer synthétique préparée et vendue par le « Conseil permanent international pour l'exploration de la mer » à Kopenhagen. On calcule la valeur a , définie par la formule :

$$a = N - A$$

dans laquelle A est la lecture à la burette de titration de l'eau normale; N la chloruration indiquée sur le tube d'eau normale. On trouve ensuite dans la table de M. KNUDSEN la valeur la plus proche du chiffre calculé et, par une table annexe correspondante, également de M. KNUDSEN, la correction K qui, additionnée à la lecture de la burette, donne la chloruration de l'eau.

La salinité S correspond à une chloruration trouvée, est calculée à l'aide des mêmes tables. Elle est définie par l'équation :

$$S = 0,030 + 1,8050 \times Cl$$

et est sensiblement identique au poids en grammes de sel dissous dans 1 kg d'eau de mer lorsque tout le carbonate est transformé en oxyde, le brome et l'iode étant remplacés par le volume équivalent de Cl.

Note importante.

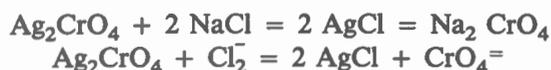
Cette méthode ne vaut que pour les eaux de mer et les eaux saumâtres à salinité élevée. Elle ne peut être utilisée sous aucun prétexte pour des eaux à salinité inférieure.

b. Cas des eaux à chlorinité inférieure à celle de l'eau de mer.

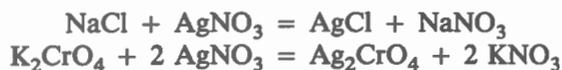
1° Dosage en présence de chromate de potassium d'après MOHR.

Lorsqu'on traite la solution neutre de chromate de potassium et qu'on verse ensuite une solution de nitrate d'argent, à l'endroit où touche la goutte, il se forme un précipité de chromate d'argent, lequel disparaît immé-

atement par agitation, car le chromate d'argent est décomposé par le chlorure alcalin en chlorure d'argent et chromate alcalin.



Le produit de solubilité du chlorure d'argent étant inférieur à celui du chromate d'argent.



Lorsque tout le chlorure est transformé en chlorure d'argent, une goutte d'argent provoque une coloration rougeâtre persistante.

Pour de petites quantités d'anions chlore en solution concentrée, cette méthode fournit des résultats très précis. Si, au contraire, les solutions sont étendues, les résultats ne sont pas exacts.

On diminue un peu cette erreur en déterminant par un essai à blanc combien il faut de solution d'argent pour obtenir une nuance rouge en l'ajoutant à une solution de chromate de concentration équivalente à celle qu'on utilise et on retranche la quantité ainsi trouvée de celle qui est mise en œuvre pour la titration proprement dite.

Note.

Déterminer d'abord la réaction de l'eau (rouge de phénol, rouge neutre, pH-mètre). Ajouter NaHCO_3 , Borax ou CaCO_3 , si elle est acide. Au-dessus de $\text{pH} = 6,8$, on utilise l'eau telle quelle. D'après I. M. KOLTHOFF, appliquer toujours une correction en retranchant 0,6 ml de AgNO_3 0,01 mis en œuvre.

Pour les échantillons fortement colorés par des matières organiques, traiter d'abord par un excès de permanganate, après 1/4 heure, réduire l'excès de permanganate par $\text{H}_2 \text{O}_2$ exempte de Cl. Filtrer, doser Cl sur une partie aliquote.

$$\text{Ag NO}_3 \text{ 0,01N} = 1,69888 \text{ g par litre}$$

$$1 \text{ ml} = 1,7 \text{ mg AgNO}_3$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ 1,69888 g} = 0,35457 \text{ g Cl}$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ 0,01N 1 ml} = 0,35457 \text{ mg Cl}$$

2° Dosage en présence de fer d'après CHARPENTIER.

On traite d'abord la solution de chlorure à titrer par un excès de solution décimale de nitrate d'argent et, sans filtrer le précipité de chlorure d'argent, on ajoute 5 ml d'une solution d'alun de fer et d'ammonium saturée à froid, fraîchement préparée et acidifiée par de l'acide nitrique pur, jusqu'à ce que la solution se décolore, puis on tire l'excès de cation d'argent par une solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium jusque apparition de la couleur rouge de sulfocyanure ferrique.



Ce mode de dosage donne des résultats convenables lorsqu'il s'agit de grandes quantités de chlore, mais les résultats sont trop élevés avec de petites quantités. Le virage n'est pas net, le sulfocyanure ayant été absorbé

par le chlorure d'argent, il vaut mieux adopter alors la variante suivante.

On introduit la solution de chlorure dans une fiole jaugée de 250 ml, ajoute un excès de solution décimale d'argent, acidifie légèrement au moyen d'acide nitrique, bouche le ballon, agite jusqu'à ce que le précipité se soit rassemblé et que la solution surnageante soit devenue claire. On complète à 250 ml avec de l'eau distillée, mélange et verse la solution sur un filtre sec. On rejette les 10 premiers ml, prélève 50 ou 100 ml de la solution dans un vase de Berlin, ajoute 1 ou 2 ml de la solution d'alun de fer et d'ammonium et titre l'excès d'argent par une solution décimale de sulfocyanure. Les résultats obtenus ainsi sont exacts.

Note.

La solution de sulfocyanure d'ammonium. On utilise généralement du sulfocyanure d'ammonium au lieu de sulfocyanure de potassium, car le sel d'ammonium est toujours exempt de Cl ce qui n'est pas toujours le cas pour KSCN.

Comme les deux sels sont hygroscopiques et ne peuvent pas être desséchés sans décomposition, on ne peut pas préparer les solutions titrées par pesée directe du sel. On pèse approximativement 9 g de sulfocyanure d'ammonium, dissout dans 1 litre d'eau distillée et titre la solution par la solution décimale d'argent.

Pour effectuer cette titration, on introduit 20 ml de la solution d'argent dans un vase de Berlin, étend à environ 50 ml avec de l'eau distillée, ajoute 1 ml de la solution de fer et d'ammonium et, au moyen de la burette, en ayant soin d'agiter constamment, on y fait couler la solution de sulfocyanure, jusqu'à coloration rose persistante.

$$1000 \text{ ml de KSCN} = 107,88 : 10 = 10,778 \text{ Ag}$$

$$3 \text{ SCN}^- + \text{Fe}^{+++} = \text{Fe}(\text{SCN})_3$$

$$1000 \text{ ml de solution N/10 de NaCl correspondent}$$

$$\text{à } 0,5 \text{ Ag.}$$

On peut diminuer les petites erreurs de façon à les rendre négligeables :

1° en faisant bouillir la solution, ce qui change l'état physique du chlorure d'argent qui n'absorbe plus le sulfocyanure ferrique;

2° en agitant avec de l'éther qui est sans doute adsorbé et met ainsi le chlorure d'argent à l'abri d'une action ultérieure.

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \text{ N/10} = 3,546 \text{ mg Cl.}$$

3° Dosage en présence de fluorescéine.

Afin de faciliter l'observation du virage, on peut faire usage d'un indicateur d'adsorption.

FOYANS et I.M. KOLTHOFF ont mis en évidence l'importance des réactions d'adsorption colorées en vue de déterminer la fin de certaines réactions de précipitation. Dans le cas du chlorure d'argent, le précipité est susceptible d'adsorber soit des ions Cl^- , soit des ions

Ag⁺. En présence d'un excès de chlorure, ce sont les ions Cl⁻ qui sont adsorbés et dans le cas d'un excès de nitrate d'argent, ce sont les ions Ag⁺.

K⁺ et NO₃ peuvent être remplacés par des ions ou des molécules polaires colorées.

Soit une solution de AgNO₃ contenant un peu de fluorescéine: la coloration est jaune verdâtre. Lorsqu'on ajoute très peu de KCl, AgCl précipite et adsorbe des ions Ag en excès; ce précipité fixe alors la fluorescéine ou plutôt l'anion correspondant. La coloration devient rose. Le virage est réversible. En effet, ajoutons encore du chlorure, lorsque tous les ions Ag seront précipités, un excès de chlorure fera disparaître la coloration rose et la solution reprendra la teinte jaune de la fluorescéine.

Application au dosage des chlorures.

Réactifs : AgNO₃ N/10.

Fluorescéine 0,2 % en alcool ou bien Uranine 0,2 % dans l'eau distillée.

Mode opératoire.

A 10 ml de solution environ N/10, ajouter ± 20 ml d'eau distillée et 2 gouttes de colorant. Faire tomber le nitrate d'argent goutte à goutte en agitant. Au point équivalent, apparition d'une teinte rose. Le dosage doit être effectué à la lumière diffuse.

4^o Dosage au moyen de nitrate de mercure. (J.S. PARSONS et J.H. JOE. Anal. Chim. Acta. 1952, VI, 217-225).

La titration des chlorures au moyen de la méthode mercurimétrique est d'un intérêt pratique considérable, à condition d'utiliser un indicateur convenable. Le principe de la méthode remonte à J. VON LIEBIG (1853):



J.S. PARSONS et J.H. JOE ont pu montrer que seul l'acide disulfonique du diphenylcarbazon, produit d'oxydation du 1,5-bis (1-phenyl-4-acide sulfonique) carbohydrazide, donne satisfaction comme indicateur.

Ce dérivé donne une coloration jaune-orange et le complexe formé avec le mercure est violet.

Pour la mise au point du pH (environ pH = 4,6) et la formation d'un virage net, un second indicateur autre que le diphenylcarbazon n'est pas nécessaire vu que ce dernier est orange en milieu alcalin et incolore en milieu acide.

Réactifs.

Solution de nitrate mercurique. Solubiliser 3,1 g de HgO dans 30 ml d'acide nitrique. Chauffer aux fins d'aider la mise en solution. Amener à 1000 ml avec de l'eau distillée.

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ mg Cl}$$

Solution de diphenylcarbazon à 0,50 %. Dissoudre, 0,5 g de diphenylcarbazon dans 100 ml d'alcool isopropylique. (Ungar, Z. anal. Chem. 1955. 145-230).

Solution étalon I. NaCl N/10. Cette solution peut être préparée en partant de solutions concentrées vendues en ampoules.

Solution étalon II. NaCl N/400. 25 ml de la solution I sont portés à 1000 ml avec de l'eau distillée. Cette solution équivaut à

$$146,2 \text{ mg NaCl ou } 88,7 \text{ mg Cl} \\ \text{ou } 57,5 \text{ mg Na pour } 1000 \text{ ml.}$$

Mode opératoire.

A 100 ml d'eau à analyser, ajouter 0,5 ml de solution d'indicateur. La solution se colore en orangé, si le milieu est alcalin, elle reste incolore si le milieu est acide.

Ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique concentré jusqu'au moment où l'indicateur devient incolore (généralement 1 goutte). Ajouter alors, en excès, 2 gouttes d'acide nitrique.

Titrer avec la solution de nitrate mercurique jusqu'à une nette coloration violette correspondant à celle obtenue avec la solution étalon II de NaCl.

Le diphenylcarbazon étant instable en solution, il vaut mieux préparer cette dernière extemporanément. Une solution aqueuse à 2 % est stable tout au plus durant 2 mois.

D'après les auteurs, une série de 10 dosages, pour un même échantillon, donne une déviation de ± 0,16 %.

Remarques.

Ne gênent pas, les ions alcalins et alcalino-terreux Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, F⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃, CrO₄²⁻.

Gènent: Pb⁺⁺ 20 g/litre; Fe⁺⁺⁺ 10 g/litre; Cr⁺⁺⁺ 5 g/litre; Co⁺⁺ 2,5 g/litre; Cu⁺⁺ 1 g/litre; PO₄³⁻ 0,1 g/litre; Ni⁺⁺, Br⁻, I⁻, SO₃²⁻, SO₂ libre et CrO₄²⁻ 1 mg/litre.

(A. KAESS et H. NEUKIRCHER. Vom Wasser. 1957, 134).

4. — Les sulfates.

A. - DOSAGE GRAVIMETRIQUE A L'ETAT DE SULFATE DE BARYUM.

Principe.

Transformer les sulfates solubles en sulfate de Baryum insoluble qu'on sépare par filtration et pèse après calcination. La précipitation doit s'effectuer en milieu franchement acide.



Mode opératoire.

Sur une prise d'essai de 250 ml.

La prise est additionnée de 15 ml de HCl dilué et portée à l'ébullition. Si l'eau est initialement alcaline, on la neutralise préalablement, puis on ajoute l'excès de HCl de 15 ml. Si on n'acidifie pas, on précipite également les carbonates et les phosphates.

Dans la solution bouillante, on verse une solution également bouillante de 25 ml de BaCl₂ 2N diluée à environ 100 ml par de l'eau distillée. L'ébullition des deux solutions réunies est maintenue jusqu'à concentration du volume total à 200/250 ml.

On laisse reposer le précipité du jour au lendemain, puis on filtre la liqueur sur un filtre serré. On lave à fond à l'eau bouillante puis on calcine le filtre et on pèse le sulfate de baryum obtenu.

B. - DOSAGE VOLUMETRIQUE A LA BENZIDINE.

C'est la méthode qui, en eau saumâtre, a donné le plus de satisfaction.

Solutions nécessaires.

Solution de Benzidine. On triture soigneusement 40 g de Benzidine avec 40 ml d'eau distillée dans un mortier. On fait passer la bouillie dans un ballon jaugé de 1000 ml avec 750 ml d'eau distillée. On ajoute 50 ml de HCl concentré (dé = 1,19), complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée et on agite. Au bout de peu de temps, tout se dissout en donnant une solution légèrement brune. On filtre s'il y a lieu. On dilue à 20 fois son volume pour faire la solution d'emploi.

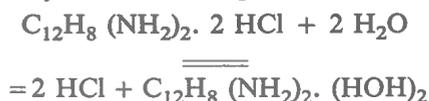
Principe de la méthode.

La Benzidine



forme un sulfate NH₂-C₆H₄--C₆H₄--SO₄H très peu soluble dans l'eau. C'est une base faible et les sels qu'elle forme avec les acides forts s'hydrolysent en se décomposant en acide et en benzidine qui est neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine.

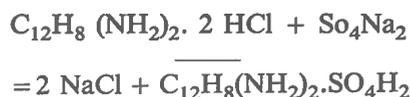
Le chlorhydrate se décompose :



en HCl et hydroxyde de benzidine, lequel, étant une base faible, se décompose ensuite en eau et en benzidine.

Une solution aqueuse de chlorhydrate de benzidine se comporte comme une solution de HCl et de benzidine et, comme cette dernière est neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine, on peut très bien doser la quantité totale de HCl en utilisant un alcali et un indicateur.

Lorsqu'on traite une solution de chlorhydrate de benzidine de titre connu par un sulfate alcalin, il se forme :



avec séparation de benzidine, c'est-à-dire qu'il disparaît une quantité HCl équivalente à celle de l'acide sulfurique.

Mode opératoire.

On ajoute à une quantité fixée (25 ml) d'eau à analyser neutre ou faiblement alcaline, une quantité de solution de benzidine déterminée expérimentalement (voir tableau 5). On utilise en principe pour la précipitation de chaque décigramme d'acide sulfurique, 15 ml de la solution de chlorure de benzidine, ce qui constitue un excès. Le sulfate de benzidine se sépare immédiatement à l'état de précipité alcalin, que l'on filtre au bout de 5 minutes sur un petit filtre de BUCHNER garni de papier filtre SCHLEICHER et SCHULL n° 589.

On essore l'eau mère le mieux possible, puis lave avec 10 à 15 ml d'eau distillée qu'on verse par petites portions et essore complètement chaque fois. On place ensuite le précipité et le papier filtre dans une fiole conique bouchée et on agite fortement pour que le papier s'étale et que le sulfate de benzidine se détache. On enlève le bouchon, on le rince ainsi que le col de la fiole, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine, chauffe à l'ébullition et titre l'acide sulfurique mis en liberté au moyen d'une solution de NaOH N/10.

Aussitôt que la coloration rose persistante est obtenue, le dosage est terminé. On peut aussi ajouter un excès de NaOH et titrer en retour par HCl N/10 jusque décoloration complète.

$$1000 \text{ ml NaOH N/10} = 4,8036 \text{ g SO}_4$$

TABLEAU 5.

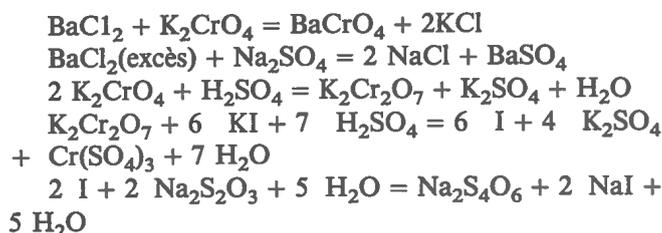
Dosage des sulfates par la benzidine.
Quantités de réactif à ajouter.

Concentrations en g SO ₄ /litre	ml de réactif
0,200	11
0,500	27,5
0,600	33
0,700	38,5
1,200	66
1,900	104,5
2,300	126,5
2,700	150

Cette méthode donne d'excellents résultats se montrant toujours reproductibles.

C. - DOSAGE VOLUMETRIQUE A L'ETAT DE SULFATE DE BARYUM EN PRESENCE DE CHROMATE DE POTASSIUM ET TITRATION IODOMETRIQUE.

Réactions de base.



Principe de la méthode.

A un échantillon d'eau on ajoute une quantité déterminée d'une solution de chlorure de baryum en excès, le sulfate est précipité; on ajoute ensuite une même quantité de chromate de potassium, l'excès de chlorure de baryum est précipité sous forme de chromate de baryum et le chromate de potassium non utilisé est titré par iodométrie. Le chromate titré en excès est égal à la quantité de sulfate.

Solutions nécessaires.

1. - Chlorure de baryum 1/30 mol = 8,1435 g BaCl₂. 2 H₂O ‰
2. - Chromate de potassium 1/30 mol = 6,473 g K₂CrO₄ ‰,
3. - Thiosulfate de sodium N/100 = 2,48 g Thiosulfate 5H₂O ‰,
4. - KI à 10‰,
5. - NaHSO₄ solution saturée (environ 50 ‰),
6. - Empois d'amidon.

Mode opératoire.

On prélève 50 ml d'eau à analyser à laquelle on ajoute les réactifs d'après le tableau 6.

TABEAU 6

Dosage des sulfates par iodométrie
Quantité de réactifs à ajouter

Concentration en SO ₄ mg/litre	Solution de BaCl ₂
480	5
960	10
1440	15
1920	20
2400	25
2880	30
3360	35

Après 5 minutes, on ajoute une quantité identique de solution de chromate. Après 5 autres minutes, on filtre sur filtre DURIEUX III ou SCHLEICHER et SCHULL 589₃ bande bleue. On prélève de la solution claire une quantité égale à la 1/2 somme des quantités mises en œuvre.

On ajoute 10 ml d'iodure ainsi que 10 ml de la solution acide et titre l'iode mis en liberté, par le thiosulfate N/100 en présence d'amidon.

10 ml de chromate M/30 = 100 ml de thiosulfate N/100.

1 ml de chromate M/30 = 3,202 mg SO₄.

Puisqu'on opère sur 50 ml, il faut multiplier le résultat par 20 soit :

1 ml chromate = 64,04 mg SO₄ ‰.

1 ml thiosulfate N/100 = 16,404 mg SO₄ ‰.

Note.

Il faut d'abord déterminer le titre du thiosulfate, puis le titre du chromate par rapport au thiosulfate et, enfin, du chlorure de baryum par rapport au chromate.

D. - DOSAGE VOLUMETRIQUE A L'AIDE DE PERCHLORATE DE BARYUM EN PRESENCE DE THORINE.

Principe.

On fait d'abord passer l'échantillon sur une colonne échangeuse d'ions (H⁺) afin d'éliminer les cations gênants, ce qui permet, par le fait même d'amener le pH dans la zone requise pour la titration.

A une partie d'échantillon qui s'écoule, on ajoute de l'alcool de manière à amener sa concentration à 80 ‰. On effectue ensuite la titration sur la solution résultante avec le perchlorate de baryum en présence de thorine comme indicateur et dans un intervalle de pH de 2,5 à 4,0.

Comme les eaux douces contiennent très peu de phosphate (maximum 1 mg PO₄ par litre environ), l'élimination de ces ions n'est pas nécessaire. Cependant il est à remarquer que cela dépendra du rapport PO₄/SO₄.

La méthode est applicable dans un intervalle de 5 à 500 mg SO₄ ‰. Quant à la précision : pour 10 mg/litre l'erreur est de ± 1 mg, pour une quantité supérieure à 10 mg/litre : 1 ‰ ou moins.

En absence de phosphates, le temps requis pour une simple détermination complète ne demande que 3 à 5 minutes.

Interférences.

Les anions F⁻, NO₃⁻ et Cl⁻, associés aux sulfates, interfèrent peu, l'erreur due aux phosphates est de loin la plus sérieuse. L'élimination dépendra du rapport PO₄/SO₄. Si ce rapport est supérieur à 1/20, les phosphates seront éliminés selon la méthode indiquée plus bas.

Colonne à échangeur.

La colonne à échangeur d'ions se compose d'un entonnoir de 10 cm de Ø à courte tige surmontant un tube de verre Ø 2,2 cm, de 14,5 cm de haut. On remplit le tube sur une hauteur de 8 cm de résine Dowex 50 × 8 20-50 mailles. Capacités 30 méq. Le tube se termine par un robinet de verre.

La colonne sera régénérée lorsque les 2/3 de la capacité auront été épuisés, comme indiqué par la progression de la bande supérieure colorée. La régénération est effectuée en faisant passer environ 100 ml d'acide chlorhydrique 2 à 3N à travers la colonne. Après un lavage complet avec de l'eau distillée, la colonne est prête à l'emploi.

Réactifs.

On utilise l'alcool éthylique p.a. Peuvent convenir l'alcool éthylique absolu, le 2-propanol, le méthanol ou un mélange d'alcool éthylique et méthanol. L'alcool dénaturé à l'éther n'est pas à conseiller, contenant parfois une certaine quantité de sulfates du fait de l'éther dit « sulfurique » étant donné sa fabrication.

Solution de perchlorate de baryum, 0,005 M.

Dissoudre 2,0 g de perchlorate de baryum trihydrate dans 200 ml d'eau et ajouter 800 ml de 2-propanol ou d'alcool éthylique. Ajuster le pH à environ 3,5 avec de l'acide perchlorique.

Solution de thiorine à 0,2 %.

Dissoudre 0,2 g de thiorine [2 (2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphtylazo) benzenearsenic acide] dans 100 ml d'eau distillée.

Mode opératoire.

Remplir le réservoir de la colonne avec l'échantillon d'eau (Note 1) et le faire passer à une vitesse rapide (Note 2).

Rejeter la première portion qui s'écoule (40 à 50 ml).

Pipeter 10 ml de la portion suivante dans un petit vase de Berlin, ajouter 40 ml d'alcool et une goutte d'indicateur.

Titrer avec le perchlorate de baryum 0,005 M en prenant comme terme du virage le premier changement permanent du jaune au jaune orange ou rose. Se référer à la coloration donnée par la solution obtenue en ajoutant à 10 ml d'eau distillée 40 ml d'alcool et une goutte d'indicateur. Ajouter le volume de solution titrante rapidement, mais laisser 2 ou 3 secondes entre l'addition des dernières portions.

Notes.

1. - S'il s'avère que la concentration en PO_4 est trop élevée, ceux-ci seront éliminés de la manière suivante :

Pipeter 25 ml d'eau dans un vase de Berlin de 100 ml. Ajouter 10 gouttes d'acide perchlorique et 0,3 de carbonate de magnésium. Faire bouillir doucement pendant 5 minutes, refroidir à 10 °C et filtrer (filtre SCHLEICHER et SCHULL n° 589) sur la colonne échangeuse d'ions. Effectuer la titration sur 10 ml suivant la méthode ci-dessus.

2. - Comme il est dit ci-dessus, la titration s'effectue dans un intervalle de pH apparent de 2,5 à 4,0. Le passage de l'échantillon sur colonne de résine apporte le pH dans cet intervalle après addition d'alcool en ayant éliminé les cations gênants.

La concentration totale en sels (sulfates et cations étrangers) de l'échantillon n'excédera pas 60 méq/litre (= pH de l'échantillon à la sortie = 1,5).

Si la concentration en sels n'est pas connue, déterminer le pH sur une petite quantité de filtrat. Éliminer cette portion car elle peut être contaminée avec KCl provenant de l'électrode au calomel. Un pH inférieur à 1,5 indique qu'une dilution doit être effectuée.

Étalonnage.

Solution étalon H_2SO_4 0,1 N. Amener à 1 litre le contenu d'une ampoule de solution titrée comme on peut s'en procurer sous diverses appellations.

Solution étalon diluée H_2SO_4 0,002 N. Amener à 500 ml, 10 ml de la solution étalon. Cette solution contient 96,1 mg SO_4 par litre.

L'étalonnage sera effectué sur 10 ml de la solution étalon diluée suivant la méthode ci-dessus mais sans passer par la colonne échangeuse d'ions.

Calculs.

Soient V ml de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ pour la solution étalon diluée,
x pour l'échantillon sans dilution,
concentration en sulfate de l'échantillon :

$$\text{SO}_4 \text{ mg/l} = \frac{96,1}{V} x$$

(J.S. FRITZ & S.S. YAMAMURA. Analit. Chem. XXVII.1955.1461).

E. - DETERMINATION DES SULFATES EN EAU SAUMATRE.

A cause de la forte concentration en chlorures, la méthode titrimétrique au perchlorure de baryum est à déconseiller. Une plus grande précision est obtenue avec la méthode de précipitation du sulfate de baryum.

Réactif.

Acide chlorhydrique 5N. Amener à 1 litre, 405 ml d'acide chlorhydrique concentré.

Chlorure de baryum à 10 %. Dissoudre dans 1 litre d'eau distillée 10 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
Rouge de méthyle. Solution alcoolique à 0,1 %.

Mode opératoire.

Placer dans un vase de Berlin de 250 ml, 100 ml d'eau saumâtre (ou 50 ml dans le cas d'eau de mer). Ajouter 2 gouttes de solution de rouge de méthyle. Ajouter goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique 5 N jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge-violet. Porter à l'ébullition et ajouter goutte à goutte 5 ml (10 ml dans le cas d'une eau de mer) d'une solution de chlorure de baryum à 10 %. Abandonner pendant 1 heure la solution contenant le précipité, au bain-marie.

Filtrer sur filtre SCHLEICHER & SCHULL 589₃ et laver à l'eau bouillante jusqu'à disparition des chlorures. La quantité des eaux (filtrat + lavage) sera d'environ 150 ml.

Sécher le précipité à l'étuve et calciner au four à 800 °C pendant 1/2 heure au moins. Le creuset est ensuite placé dans un dessiccateur et pesé après 20 minutes.

Calculs.

Soit p le poids de BaSO_4 obtenu, la concentration en SO_4 par litre sera :

$$\text{SO}_4 \text{ mg/l} = p \times 0,41157 \times 10$$

5 ml BaCl_2 correspondent à 100 mg SO_4 (limite eau saumâtre 1 g SO_4 par litre).

10 ml BaCl_2 correspondent à 200 mg SO_4 (limite eau de mer 4 g SO_4 par litre).

5. - Les nitrates.

Malgré le nombre assez élevé de méthodes permettant le dosage colorimétrique des nitrates, notamment à la diphénylamine, la diphénylbenzidine, à la strychnidine, nous avons appliqué, pour diverses raisons d'opportunité, l'ancienne méthode à la brucine acétique, qui a toujours donné des résultats comparables et reproductibles, à condition d'introduire de petites modifications à la composition du mélange de nitration, de la température, suffisantes pour influencer l'intensité de la coloration finale.

Réactifs.

Acide sulfurique concentré (exempt de nitrates!).

Solution de brucine à 5 %. 5 grammes de brucine finement broyée sont arrosés avec 100 ml d'acide acétique glacial et mis en solution en agitant. La solution est très stable en flacon brun.

Mode opératoire.

A 10 ml de solution à analyser contenant au maximum 4 mg de NO_3 par litre, on ajoute 0,3 ml de solution à 5 % de brucine et on laisse couler rapidement 20 ml d'acide sulfurique. Après refroidissement, on passe au spectrophotomètre, longueur d'onde μ 400.

La coloration est stable durant 24 heures. La lumière solaire « directe » diminue l'intensité. L'erreur de la détermination ne dépasse pas $\pm 0,05$ mg N- NO_3 par litre.

Solution étalon: KNO_3 à 0,16305 g %. 1 ml de cette solution correspond à 0,1 mg NO_3 .

Une autre méthode plus longue mais encore plus précise est celle d'après J.B. MULLIN et J.B. RILEY (Anal. Chim. Acta. XII, 464-480).

Principe.

Les nitrates sont réduits en nitrites par le sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de traces de cuivre comme catalyseur de réduction.

On élimine ensuite l'excès d'hydrazine par l'acétone et le nitrite formé est ensuite déterminé par la méthode de MELLON et RYDER.

Pour les réactions de base du dosage des nitrites ainsi obtenus, se reporter au paragraphe des nitrites.

Cette méthode permet d'éviter les inconvénients donnés par la méthode à la strychnidine dans laquelle il est très délicat de préparer un réactif de sensibilité constante; la réaction est de nature capricieuse, non spécifique, il peut y avoir interférence de la matière organique dissoute ou en suspension.

Réactifs.

1. - Tampon au phénate de sodium. Dissoudre 9,40 gr de phénol dans 200 ml d'eau distillée. Filtrer au travers d'un creuset de GOOCH n° 4. Diluer finalement à 250 ml. Prendre 50 ml de cette solution stock, 16 ml NaOH et eau en quantité suffisante pour faire 100 ml. Conserver en flacon brun. Rejeter la solution dès qu'elle se colore.

2. - Sulfate de cuivre. Dissoudre 0,0393 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml.

3. - Sulfate d'hydrazine. 1,2 g de sulfate d'hydrazine dans 240 ml d'eau distillée, faire un volume de 250 ml et filtrer par un filtre de GOOCH n° 4.

4. - Réactif réducteur hydrazine-cuivre. 25 ml de la solution stock de sulfate d'hydrazine et 5 ml de la solution de sulfate de cuivre. Diluer à 50 ml.

A renouveler quotidiennement.

5. - Acide sulfanilique. 0,30 g d'acide sulfanilique dans 80 ml d'eau distillée; 12,9 ml d'acide chlorhydrique concentré, diluer à 100 ml avec de l'eau distillée.

6. - Naphtylamine a. 0,60 g de naphtylamine a dans 80 ml d'eau distillée contenant 1 ml de HCl concentré. Diluer à 100 ml avec de l'eau distillée.

- 7. - Acétone p.a.
- 8. - Acétate de sodium 2M. Dissoudre 27,2 g d'acétate de sodium dans 100 ml d'eau.
- 9. - Solution standard de nitrate à 10 microgr. NO₃-N. Dissoudre 0,0722 g de nitrate de potassium par litre.

Traitement de la verrerie.

Nettoyer toute la verrerie graduée servant à cette détermination en la remplissant avec de l'acide sulfurique concentré. Après quelques heures, la vider, la rincer avec de l'eau puis avec de la soude 0,1N finalement avec de l'eau distillée.

Mode opératoire.

On filtre 50 ml d'eau de mer sur papier filtre serré. A 40 ml de cet échantillon filtré on ajoute :

- 2 ml tampon phénate ;
- 1 ml réactif hydrazine-cuivre.

Mélanger vigoureusement, laisser 24 heures à l'obscurité.

Ajouter alors 2 ml d'acétone pour complexer l'hydrazine restante et retarder la précipitation du diazoïque que l'on va former lorsqu'on a de fortes concentrations en nitrates 300-600 mg/m³.

Attendre 2 minutes.

Ajouter 2 ml d'acide sulfanilique. Agiter. Après au moins 5 minutes, ajouter 1 ml de solution de naphtylamine, 1 ml d'acétate de sodium 2M. Diluer à 50 ml, agiter fort. Au bout de 15 minutes mesurer la densité optique à 524 mμ.

Effet de sels.

Les sels présents diminuent la réduction du nitrate en nitrite. L'effet de sel est une fonction linéaire de la chlorinité indépendante de la concentration en nitrate jusque 3 ‰.

TABLEAU 7

Cl ‰	Effet de sel	Cl ‰	Effet de sel
0	1,00	17	0,80
5	0,94	18	0,78
10	0,88	19	0,77
15	0,82	20	0,76
16	0,81	21	0,75

Effet des nitrites.

Les nitrites présents dans l'eau de mer représentent presque toujours moins de 5 ‰ de la concentration en nitrates. De plus, la réduction par l'hydrazine entraîne la destruction partielle de ces nitrites originellement présents dans l'eau de mer à basse concentration. On peut donc négliger leur interférence dans la plupart des cas.

Voici cependant le rapport des densités optiques (en cellule de 7,62 cm) de solutions de nitrites avec et sans réduction par l'hydrazine.

TABLEAU 8

microgr. NO ₂ -N/l dans l'eau de mer		microgr. NO ₂ -N/l dans l'eau de mer	
1	0,04	15	0,42
2	0,08	17,5	0,44
3	0,14	20	0,44
4	0,22	25	0,45
5	0,30	30	0,46
7,5	0,37	35	0,46
10	0,40	40	0,47
12,5	0,41		

Blancs réactifs pour l'eau de mer.

Il est pratiquement impossible d'avoir de l'eau de mer sans nitrates, aussi opère-t-on de la façon suivante.

Densité optique d'un échantillon d'eau sans y ajouter la naphtylamine, soit B.

Densité optique d'un échantillon d'eau fraîchement distillée, soit A.

La valeur de B est indépendante de la nature de l'eau.

Le blanc réactif de l'eau de mer est :

$$B + (A-B) \times \text{effet de sel.}$$

On détermine cette valeur chaque jour.

Calculs.

1. - Concentration en nitrites basse.

Densité optique d'un échantillon ± Cl = 19 0,455

Eau distillée sans naphtylamine B 0,028

Eau distillée avec naphtylamine A 0,087.

Nitrate dans les réactifs :

$$0,087 - 0,028 = 0,059$$

Valeur du blanc eau de mer dû aux nitrates :

$$0,059 \times 0,077 = 0,045$$

Valeur blanc eau de mer total

$$0,045 + 0,028 = 0,073$$

(Valeur constante pour une série d'analyses)

Densité optique de l'échantillon :

$$0,455 - 0,073 = 0,382$$

Sa concentration est connue en se rapportant à la courbe étalon.

2. - Concentration en nitrites forte.

Densité de l'échantillon x 0,455

Blanc de l'eau distillée sans naphtylamine 0,028

Blanc de l'échantillon avec naphtylamine 0,087

Nitrate dans les réactifs 0,059

Blanc eau de mer total

$$0,028 + (0,059 \times 0,77) = 0,073$$

Echantillon x avec les réactifs corrigé du blanc

$$\text{réactif} \quad 0,162$$

Si un étalon contenant 25 micro at gr/l a une densité optique de 0,455, la concentration en nitrites de l'échantillon x est

$$\frac{25 \times 0,162}{0,455} = 8,9 \text{ micro at gr/l.}$$

Pour cette concentration en nitrites le rapport des densités optiques avec et sans traitement à l'hydrazine est 0,39.

Donc la concentration du nitrite à l'absorption de la solution réduite est :

$$0,162 \times 0,39 = 0,063$$

La densité optique du blanc réactif total + nitrite dans l'eau de mer est :

$$0,073 + 0,063 = 0,136$$

Donc l'absorption due aux nitrates est :

$$0,455 - 0,136 = 0,319$$

TABLE DE CONVERSION DES NITRATES.

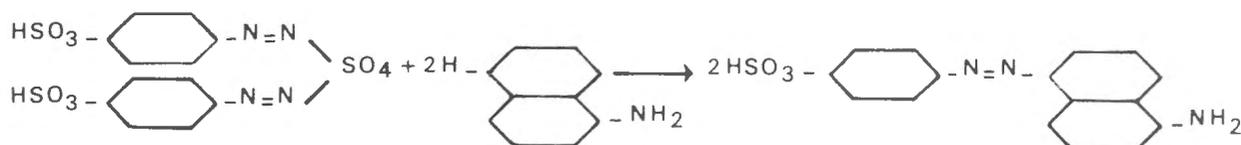
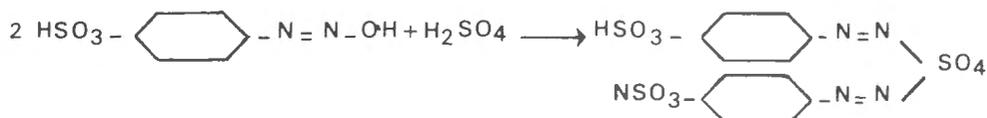
1 mg	mg N	mg N ₂ O ₃	mg NO ₂ ⁻	mg N ₂ O ₅	mg NO ₃ ⁻	mg NH ₄ ⁺
N correspond à						
N ₂ O ₃	1,00	2,71	3,29	3,86	4,43	1,29
NO ₂ ⁻	0,37	1,00	1,21	1,42	1,63	0,47
N ₂ O ₅	0,30	0,83	1,00	1,17	1,35	0,39
NO ₃ ⁻	0,26	0,70	0,85	1,00	1,15	0,33
NH ₄ ⁺	0,23	0,61	0,74	0,87	1,00	0,29
	0,78	2,11	2,56	3,00	3,44	1,00

6. - Les nitrites.

La méthode est basée sur les réactions développées à l'origine par P. GRIESS, modifiées plus tard par ILOSVAY. Elle dépend de la diazotation des amines en solution acide par les nitrites de l'eau. Le produit de cette réaction est un colorant rose dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de nitrites en présence.

Réactions de base.

L'acide nitreux diazote l'acide sulfanilique en milieu acide. Le sel de diazonium est copulé avec l'a-naphtylamine avec production d'un colorant azoïque.



Réactifs.

On dissout 8 g d'acide sulfanilique dans 1 litre d'acide acétique 5N (soit 300,25 g d'acide cristallisable %).

On dissout 5 g de naphtylamine dans 1 litre d'acide acétique = 5N.

Mode opératoire.

On porte 100 ml d'eau à analyser dans un Erlenmeyer de 250 ml. On ajoute 1 ml de la solution d'acide sulfanilique et, après 10 minutes, 1 ml de la solution de naphtylamine.

On attend 20 minutes et mesure l'extinction à 523 mμ (pour l'eau douce on attend 55 minutes).

Solutions étalon.

Solution stock. On prépare une solution contenant 0,150 g NaNO₂ %.

Cette solution contient 100 mg NO₂ au litre.

Solution d'emploi.

10 ml de la solution stock sont d'abord portés à 100 ml = 0,4 mg NO₂/l.

On détermine le blanc en mesurant l'extinction de l'eau distillée + la naphtylamine (coloration par le réactif lui-même).

le blanc de l'eau à analyser (sans réactif)

l'extinction de la solution standard à 0,4 mg de

NO₂.

Cette méthode n'est valable que jusque 0,6 mg/litre.

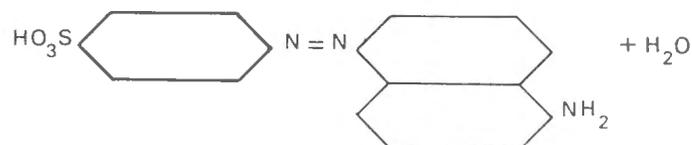
A des concentrations supérieures on n'obtient plus une droite.

7. - Les phosphates.

La réaction peut s'effectuer pour un intervalle de 0,008 à 0,5 mg PO₄/litre.

Principe de la méthode.

On laisse réagir l'eau de mer ou l'eau saumâtre avec le molybdate d'ammonium dans des conditions d'acidité permettant la formation de l'acide phosphorique. Le complexe phosphomolybdate est ensuite réduit par le



chlorure stanneux pour donner un complexe réduit bleu. L'extinction de la solution résultante est alors mesurée.

Conservation.

On peut conserver les échantillons pendant plusieurs mois en les soumettant à un refroidissement rapide dans un bain de glycol à 40 % à 20 °C.

1. - Solution de molybdate. Préparer H_2SO_4 50 % en volume en versant 300 ml d'acide sulfurique concentré (dé 1,82) dans 300 ml d'eau distillée. Refroidir à la température ordinaire et amener le volume à 600 ml avec un peu d'eau.

Dissoudre 20 g de paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$ (de préférence finement cristallisé) dans 200 ml d'eau distillée. Ajouter cette solution à 600 ml d'acide sulfurique 50 % en volume, agiter vigoureusement. La solution est stable pendant quelques mois si on la conserve dans une bouteille foncée. Elle doit être rejetée si une coloration bleue prononcée se manifeste.

2. - Solution de stock de chlorure stanneux. Dissoudre 4,3 g de chlorure stanneux $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 40 ml de HCl concentré (dé 1,18). Chauffer un peu pour activer la mise en solution. Verser 160 ml d'eau distillée dans un flacon en polyéthylène pendant que l'eau est encore près du point d'ébullition.

Ajouter à la solution chlorhydrique de chlorure stanneux quelques granules d'étain métallique et recouvrir la solution d'une mince couche de paraffine liquide. La solution, sous huile, est stable pendant quelques mois.

Solution diluée de chlorure stanneux. Diluer 10 ml de la solution stock jusque 50 ml avec une solution de HCl à 5 % en volume.

Cette solution peut être conservée quelques jours sous huile minérale. Si elle n'est pas conservée sous huile, la solution sera fraîchement préparée chaque jour.

Mode opératoire.

1. - Chauffer les échantillons à une température comprise entre 18 et 23 °C dans un bain thermostatique et mesurer l'extinction des échantillons pour la correction d'opacité.

2. - Ajouter 1,0 ml de solution de molybdate à 100 ml d'échantillon et mélanger. Laisser reposer 3 minutes. Ajouter 0,5 ml de solution diluée de $SnCl_2$ tout en agitant l'échantillon pour assurer le mélange rapide.

3. - Exactement 7 minutes après l'addition de $SnCl_2$, mesurer l'extinction de la solution dans une cellule de 20 cm vis-à-vis de l'eau distillée à 700 $m\mu$.

4. - Détermination du témoin de réactif. Exécuter la méthode ci-dessus en employant 100 ml d'eau distillée. L'extinction n'excédera pas 0,02 (pour une cellule de 20 cm). Si elle excède, utiliser de l'eau bidistillée. S'il y a persistance, le molybdate est suspect.

5. - Corriger l'extinction mesurée en 3 en soustrayant l'opacité et le témoin du réactif. Calculer la concentration en phosphate à partir de l'expression :

$$mg PO_4/l = \text{extinction corrigée} \times F$$

F = facteur pour chaque série d'échantillons obtenu comme il est décrit plus loin.

Méthode pour des quantités inférieures à 0,05 mg PO_4/l dans une eau opaque.

1. - Chauffer les échantillons et ajouter le molybdate comme ci-dessus.

2. - Verser la solution dans une cellule et 3 minutes après l'addition du molybdate mesurer l'extinction de la solution à 700 $m\mu$, soit Em.

3. - Verser la solution, contenue dans la cellule, dans le récipient contenant l'échantillon. Egoutter la cellule mais pas la laver.

Ajouter 0,5 ml de solution diluée de $SnCl_2$ à l'échantillon.

Remplir de nouveau la cellule avec la solution réduite, la rincer une fois et exactement 7 min. après l'addition de $SnCl_2$ mesurer l'extinction, soit Er. Calculer (Er-Em) échantillon.

4. - Détermination du témoin du réactif : mener la méthode sur 100 ml d'eau distillée à la place de l'échantillon. Calculer (Er-Em) eau distillée.

5. - Calculer la concentration en phosphate à partir de l'expression :

$$mg PO_4/l = (Er-Em) \text{ échant.} - (Er-Em) \text{ eau dist.} \times F$$

F = le même facteur utilisé dans la méthode générale.

Notes.

a. L'extinction augmente environ de 1 % pour chaque augmentation de 1 °C.

b. Si l'extinction d'opacité excède 0,05 (cellule 10 cm), filtrer l'échantillon.

c. Les résultats sont nettement plus reproductibles si le molybdate et le phosphate réagissent pendant quelques minutes avant d'ajouter le réducteur.

d. L'extinction du complexe bleu n'est pas constante avec le temps. Il atteint rapidement un maximum, reste constant et alors décroît lentement.

Interférences.

La silice présente dans l'eau de mer n'interfère pas (2 mg SiO_2/l).

L'arsenic pentavalent interfère mais cette action est négligeable, moins que 5 % du phosphate.

Etalonnage.

Solution étalon de phosphate. Dissoudre 1,4330 g de phosphate potassique dihydrogène anhydre KH_2PO_4 dans 1000 ml d'eau distillée.

Conserver dans une bouteille foncée avec 1 ml de chloroforme. La solution est stable pour plusieurs mois.

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ mg } PO_4$$

Diluer 10 ml de cette solution à 1000 ml avec de l'eau de mer synthétique. Conserver dans un flacon foncé avec 1 ml de chloroforme. La solution est stable pendant

quelques semaines mais, pour plus de sûreté, elle sera préparée environ tous les 10 jours.

$$1 \text{ ml} = 0,01 / \text{g PO}_4$$

Eau de mer synthétique. $S = 20\text{‰}$.

Dissoudre 25 g de NaCl et 8 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un litre d'eau distillée. Cette solution est de préférence préparée en quantité de 5 à 20 litres en une fois et conservée dans un flacon en polyéthylène.

Initialement l'extinction du témoin de cette solution n'excédera pas 0,2 à 0,25 (cellule de 10 cm).

Lors de la conservation de la solution, une diminution de cette extinction est observée, due à l'élimination du phosphate organique par des organismes vivants. Ceci est un avantage et il est recommandé de préparer l'eau de mer synthétique quelques semaines avant son emploi c'est-à-dire quand un témoin donnera une extinction aussi basse que 0,05 à 0,1 (cellule 10 cm). Si l'extinction est satisfaisante, la solution peut être filtrée et l'action bactérienne sera inhibée par l'addition de quelques cristaux de thymol.

Avec chaque série d'échantillons, préparer :

a. - 3 solutions étalon en amenant exactement 3,0 ml de solution diluée de phosphate avec de l'eau de mer synthétique (équivalent à 0,3 mg de PO_4/l).

b. - 2 fois 100 ml d'eau de mer synthétique. Mener la détermination du phosphate comme décrit dans la partie étalonnage. Les étalons et témoins d'eau de mer synthétique seront placés au milieu de chaque série d'échantillons.

Calculer le facteur F d'après l'expression :

$$F = \frac{0,300}{E_s - E_b}$$

E_s = extinction moyenne des 3 étalons.

E_b = extinction moyenne des 2 témoins.

Notes.

Le facteur F dépend des conditions décrites dans les notes de la partie Etalonnage.

F est fonction positive de la salinité des échantillons d'eau de mer.

Salinités 20‰ et supérieures : l'eau de mer synthétique ci-dessus peut être utilisée.

Salinités comprises entre 10 et 20‰ : le facteur sera 5 % trop élevé. Si les échantillons sont situés dans cet intervalle de salinité, F sera déterminé sur une eau de mer synthétique préparée par dilution de l'eau de mer synthétique ci-dessus.

Salinités inférieures à 10‰ : F change rapidement et se détermine en utilisant une solution avec + quelques mg de salinité.

Le facteur obtenu avec de l'eau pure est de 18 % moindre que celui appartenant à l'eau de salinité 25‰ (J.D.H. STRICKLAND Fish. Res. Bd. Can. Bull. 125.1960. Man Sea wat. Anal).

Comme réducteurs on peut utiliser aussi :

a. - L'acide 1.2.4. Aminonaphtol sulfurique (W. SHENNA. Ind. Chem. Anal. Ed. XIV.182-185).

Solutions nécessaires.

1. - Molybdate d'ammonium à 5 %.

2. - 1.2.4. Acide aminonaphtol sulfonique, 0,125 g sont dissous dans 44 ml d'une solution de bisulfite de sodium à 15 %.

Mode opératoire.

Ajouter goutte à goutte de sulfite de sodium à 20 % jusqu'à ce que la solution réductrice soit claire.

A 100 ml d'eau à analyser, ajouter 3 ml de réducteur et 8 ml de solution molybdique.

b. - L'acide ascorbique d'après E.R. AUTENBERG et H. OSSENBERG-NEUHAUS, 1958. Pfl. Ernär. Dung. LXXXII, 46-49.

A 50 ml d'eau à examiner, on ajoute 20 ml d'une solution 2N d'acide sulfurique, 2,5 ml d'une solution fraîche de molybdate d'ammonium à 2 % et 1 ml d'acide ascorbique 0,04 N (= 7,045 g par litre) préparée fraîchement.

On porte à 100 ml. On chauffe au bain-marie bouillant durant 15 minutes et on mesure la couleur obtenue au colorimètre. Celle-ci est stable durant 24 heures.

Dans ces conditions, la silice n'interfère pas et on peut mesurer des concentrations en P_2O_5 de 10µg/litre.

8. - La Silice.

Solutions nécessaires.

1. - Solution de molybdate d'ammonium à 10 % fraîchement préparée. Filtrer si nécessaire.

2. - Acide sulfurique 6N.

Mode opératoire.

A 100 ml d'eau à examiner, ajouter 1 ml de la solution de molybdate et 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique 6N. Passer au colorimètre après 10 minutes. La couleur jaune se maintient durant plusieurs heures.

Examiner à 390 mµ.

Solution de comparaison. On compare à une solution de chromate de potassium dont 5 ml équivalent à 0,5 mg Si.

En ce qui concerne les eaux très salées, la salinité ayant une influence sur le développement de la coloration, il faut, d'après H. WATTENBERG et H. MEYER, apporter une correction d'après le tableau suivant.

TABLEAU 9
Tableau de correction

Salinité ‰	Correction H. WATTENBERG & H. MEYER	Facteur
0	100	1.00
5	95	1.052
10	92	1.086
20	85	1.176
35	74	1.351

Facteurs de conversion : $\text{mg/l SiO}_2 \times 0,4672 = \text{mg/l Si}$
 $\text{mg/l Si} \times 2,14 = \text{Mg/l SiO}_2$

Cette réaction, très délicate, a été étudiée par M. ARMAND et J. BERTHOMA (*Anal. Chim. Acta. V.*, 1951, 380-395): Etude de la formation du complexe silico-molybdique.

Nous n'en empruntons que quelques considérations :

1. - Conditions de développement de la coloration :

a. - Acidité.

Le développement du complexe est total à froid, en moins de 10 minutes entre $\text{pH} = 4,0$ et $\text{pH} = 1,0$, quelle que soit la nature de l'acide utilisé ; en dessous de ce pH , le temps nécessaire est plus long et dépend de la nature de l'acide.

b. - Concentration en molybdate.

La vitesse de développement croît avec la concentration en molybdate ; il y a donc intérêt en principe à augmenter cette dernière ; il est cependant inutile de dépasser environ 5 mg par ml, le gain de temps devenant alors inappréciable.

c. - Température.

L'élévation de la température favorise le développement de la coloration, mais au-delà de 45° , l'absorption passe par un maximum puis décroît nettement. Il est donc essentiel de ne pas dépasser cette température.

2. - Conditions de photométrie.

L'absorption croissant constamment lorsque la longueur d'onde diminue de 5000 \AA à 3650 \AA , la loi de LAMBERT-BEER n'est suivie dans cet intervalle qu'en lumière rigoureusement monochromatique. Il y a d'autre part intérêt à opérer au-dessus de 4000° , car les molybdates condensés ne sont pas encore absorbants. Le dosage est cependant possible au-dessous de cette longueur d'onde en prenant quelques précautions supplémentaires, c'est-à-dire en se plaçant soit : 3,0 pH 4,0 zone dans laquelle les molybdates condensés ne sont pas encore formés, soit 0,8 pH 1,40 en mesurant très rigoureusement les quantités de molybdate apportées.

9. - Calcium.

Mode opératoire.

On précipite le calcium à l'état d'oxalate. La solution légèrement acide (pH plus grand que 4,0), neutre ou très faiblement alcaline, qui, en dehors des alcalins ne doit contenir aucun cation autre, est traitée par le chlorure d'ammonium, chauffée à l'ébullition et précipitée par une solution bouillante d'oxalate d'ammonium. Il se forme un précipité grenu cristallin et on s'assure par une nouvelle addition d'oxalate, que la précipitation est complète.

Après 12 heures de repos, on verse sur un filtre la solution claire surnageante, on lave le précipité avec de

l'eau chaude sur un filtre. On répète cette opération trois ou quatre fois. Avec de l'eau on fait tomber le précipité encore humide dans un vase à précipiter, on lave parfaitement le filtre à l'eau chaude pour entraîner les traces d'oxalate de calcium encore adhérentes. A la solution trouble on ajoute encore 20 ml d'acide sulfurique concentré. On étend à 300 ou 400 ml avec de l'eau distillée chaude et titre à chaud avec une solution permanganate N/10.

1 ml de permanganate N/10 = 0,02005 g de Ca.

Les résultats sont souvent un peu faibles. On peut aussi exécuter les opérations de précipitation dans de larges tubes à centrifuger et remplacer les lavages, toujours pénibles, sur filtre, par des centrifugations répétées au moyen d'eau chaude. On termine par titration dans le tube même.

10. - Magnésium.

Dosage par alcalimétrie.

On prélève 100 ml d'eau à analyser que l'on place dans un ballon jaugé de 200 ml. On neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique N/10 et ajoute une goutte d'acide titré en excès. Cette opération terminée, on ajoute au moins 50 ml (a_1), suivant les cas, d'eau de chaux dont on a au préalable vérifié le titre par rapport à HCl N/10 (titre = Y).

On porte le volume à 200 ml au moyen d'eau distillée et exempte de CO_2 .

On mélange et on filtre en ayant soin de couvrir l'entonnoir afin d'éviter la carbonatation. On prélève 100 ml du filtrat dans lequel on titre l'excès d'eau de chaux au moyen de HCl N/10 (a_2)

1 ml eau de chaux = 1 ml HCl N/10 = 1,216 mg Mg.

Calculs.

Pour un prélèvement de 100 ml d'eau à analyser :

$$a_1 \times Y = 2a_2 = A \times 1,216 \times 10 = \text{mg Mg. } \text{‰}$$

Pour un prélèvement de 50 ml :

$$a_1 \times Y = 2a_2 = 1,216 \times 20 = \text{mg Mg. } \text{‰}$$

Pour un prélèvement de 25 ml :

$$a_1 \times Y = 2a_2 = A \times 1,216 \times 40 = \text{mg Mg. } \text{‰}$$

Pour un prélèvement de 10 ml :

$$a_1 \times Y = 2a_2 = A \times 1,216 \times 100 = \text{mg Mg. } \text{‰}$$

A = la différence entre $a_1 \times Y = 2a_2$.

11. - Ammonium.

La détermination de l'ammonium devant s'effectuer en milieu alcalin, les eaux marines et saumâtres présentent le gros inconvénient de se troubler fortement lors de l'introduction d'alcalis forts : il se forme des précipités surtout d'hydrate de magnésium.

Solutions nécessaires.

1. - Réactif de Nessler. On dissout 6 g de chlorure mercurique dans 50 ml d'eau exempte d'ammonium, portée à 80 °C dans une capsule de porcelaine. On ajoute 7,4 g de KI dissous dans 50 ml d'eau. Laisser refroidir. On décante le liquide surnageant et lave le précipité d'iodure de mercure trois fois avec 20 ml chaque fois d'eau distillée froide pour éliminer le chlorure mercurique superflu.

On ajoute maintenant 5 g de KI et un peu d'eau. L'iodure de mercure se dissout. On verse la solution obtenue dans un ballon de 100 ml, ajoute 20 g de NaOH dissous dans un peu d'eau. On laisse refroidir et porte au volume de 100 ml. Après éclaircissement, on siphonne prudemment le liquide surnageant dans une bouteille brune. On conserve à l'obscurité.

Variante d'après GRIGAUT.

Dans une petite portion d'eau on fait dissoudre 1,5 g de biiodure de mercure p.a. dans 1,2 g de KI. Après dissolution, on ajoute 18 cc de NaOH à 400 ‰. On complète à 100 ml avec de l'eau distillée.

2. - Chlorure de baryum. Dissoudre 200 g BaCl₂, dans environ 1 1/3 litre d'eau distillée. Evaporer à 1 litre pour éliminer les traces éventuelles d'ammonium.

3. - Solution alcaline. On prépare de la même façon une solution contenant 200 g NaOH et 69 g de NaHCO₃.

Mode opératoire.

Dans des flacons à col étroit, on introduit 100 ml de l'eau à examiner, 10 ml de la solution de BaCl₂ et 20 ml de la solution alcaline.

On agite et laisse reposer pendant 2 jours. Après ce temps, on filtre et prélève 100 ml du filtrat. Aux 100 ml on ajoute 5 ml d'une solution de Sel de Seignette à 300 ‰, 10 ml d'une solution de NaOH à 200 ‰ en agitant constamment. La solution doit rester limpide. On ajoute alors 2 ml de réactif de Nessler et examine au colorimètre après 1/4 heure à une 1/2 heure.

Dans le cas d'eaux moins salées, on peut réduire la quantité de réactifs à introduire, par exemple, pour une salinité de 11 ‰, on ne prendrait que 5 ml de solution de chlorure de baryum et 10 ml de la solution alcaline.

Afin d'éviter les inconvénients dus à la présence d'alcalino-terreux précipitant en milieu alcalin, on peut faire usage de la distillation.

Principe.

L'eau à analyser est distillée en présence d'oxyde de magnésium (MgO) libérant l'ammonium de ses sels. L'ammonium est reçu dans un excès de solution H₂SO₄ de titre connu. L'excès est déterminé et on en déduit la quantité d'ammonium ou d'azote ammoniacal.

Réactifs.

1. - H₂SO₄ N/100 1 ml = 0,00017 g NH₃ ou 0,00014 g N.
2. - NaOH N/100.
3. - Rouge de méthyle 0,02 ‰.
4. - Oxyde de magnésium MgO.

Mode opératoire.

Dans un ballon à distiller de 500 ml, on introduit 5 g MgO et, ensuite, 250 ml d'eau à analyser.

On ferme l'appareil immédiatement afin d'éviter des pertes; l'extrémité du réfrigérant porte un tube plongeant dans un Erlenmeyer contenant 50 ml de H₂SO₄ N/100.

Porter lentement à ébullition et distiller jusqu'à l'obtention d'environ 150 ml de distillat. Enlever d'abord l'Erlenmeyer, laver l'extrémité du tube plongeant en n'enlever la flamme qu'ensuite (afin d'éviter les rentrées).

Le distillat est recouvert d'un verre de montre (afin d'éviter l'absorption de CO₂ atmosphérique. On ajoute ensuite 50 ml de NaOH N/100, de titre exactement connu (de préférence un peu plus grand que 1, sinon on ajoute un peu plus de 50 ml).

On dose l'excès de NaOH par H₂SO₄, en présence de rouge de méthyle. L'indicateur vire du bleu au rouge. On peut effectuer aussi, de préférence même, une titration potentiométrique.

Remarque.

Afin de libérer l'ammonium, on utilise une base faible comme MgO et non des alcalins forts comme KOH ou NaOH qui hydrolisent l'urée éventuelle et pourraient libérer ainsi des quantités supplémentaires d'ammonium.

Alcalins.

Avant d'avoir pu disposer d'un photomètre à flamme, nous avons utilisé deux méthodes gravimétriques pour le dosage du potassium et du sodium.

Ces dosages ont été exécutés dans le seul but de pouvoir établir des balances ioniques correctes.

12. - Potassium.

Méthode au Tétraphényl-Bore (Kalignost).

On a pu montrer que le potassium peut être précipité quantitativement comme K [B(C₆H₅)₄], méthode très pratique pour sa détermination. Dans de bonnes conditions, seuls l'ammonium, le caesium et le rubidium et quelques autres ions comme le mercure et le tellure peuvent interférer (R. BELCHER & C.L. WILSON, 1956).

Technique opératoire.

La solution aqueuse contenant environ 20 mg de K, est traitée par 2 ml HCl concentré, le volume est porté

à 50 ml et le liquide refroidi dans de l'eau glacée durant \pm 10 minutes.

On ajoute 25 ml d'une solution de Kalignost 1 % dans NaOH 0,01/N. Le mélange est maintenu à 0 °C pendant 10 minutes. On recueille le précipité sur filtre JENA/1G4.

On lave trois fois avec 10 ml d'eau distillée fraîchement saturée de potassiumtétraphényl-bore, sans refroidissement.

On sèche à 110-120 °C pendant 1 heure.

1000 mg de précipité = 109,0 mgK.

On peut déterminer avec exactitude des quantités de K de l'ordre de 20 mg en présence d'environ 100 fois plus de Na. Au-dessus de ce rapport, les résultats deviennent trop forts. Les ions NH₄ réagissent comme K.

Interférences : sont précipités : Ce, Cu, Hg, Ag et Tl. La diphénylamine, la pyridine, la quinaldine et la quino- léine donnent des précipitations.

Pour l'eau de mer, 50 ml sont additionnés de 2 ml HCl concentré dans une fiole bouchée et refroidie dans l'eau glacée. Continuer comme ci-dessus. Une prise d'échantillon de 50 ml d'eau de mer contient moins de 20 mg de K (R. SPORK, *The Analyst*, LXXXI, 1956.540).

13. - Sodium.

Principe.

La détermination à l'état d'acétate triple en présence des autres cations alcalins à l'exception de Li est basée sur sa précipitation comme acétate triple avec le cation uranyle, précipité qui répond à la formule générale :

$\text{Na} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{M} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
dans laquelle M symbolise Zn, Mg, Ni ou un autre métal bivalent.

On a constaté que les acétates triples formés avec Zn et Mg constituaient les formes de précipités les plus satisfaisants de Na.

Réactifs.

1. - Acétate double de Zn et d'uranyle.

Solution a. — Mélanger et chauffer jusqu'à dissolution :

10 d'acétate d'uranyle
6 ml d'acide acétique 30 %
50 ml d'eau distillée.

Solution b. — Mélanger et chauffer jusqu'à dissolution :

30 g acétate de zinc
3 ml acide acétique 30 %
50 ml d'eau distillée

Mélanger des volumes égaux des solutions a et b, puis laisser reposer 24 heures. Par suite de la présence de traces de Na dans les réactifs, il se forme généralement un peu de précipité d'acétate triple qu'il convient d'éliminer par filtration.

S'il ne se forme pas, ajouter un peu de NaCl afin de saturer la solution précipitante en acétate triple, puis filtrer la solution qu'il faudra, par la suite, utiliser à la même température (20 °C environ), ceci afin d'éviter les erreurs dues à des variations de température. La solution obtenue se conserve en flacons Pyrex.

2. - Alcool éthylique saturé en acétate triple. Secouer de l'alcool à 95° avec de l'acétate triple pur obtenu par addition de NaCl à une portion de réactifs (1½ heure pour parvenir à la saturation). Filtrer. Il convient d'en préparer du frais tous les jours.

3. - Ether sulfurique.

Préparation. La prise d'essai ne peut contenir plus de 8 mg de Na et 25 mg de K. Elle doit être exempte de Li, d'acide oxalique et tartique, de phosphates et de sulfates qui interfèrent.

Prise d'essai	25 ml	Na max.	320 mg/l
	50		160
	100		80

Evaporer à sec dans un petit Berlin de 25 ou 50 ml d'eau à analyser, puis reprendre le résidu par 1 ml d'acide acétique.

Technique opératoire.

1. - Ajouter 10 ml du réactif 1 au résidu acidifié, mélanger et laisser reposer 1 heure en recouvrant le vase d'un verre de montre. Agiter de temps en temps afin d'assurer une précipitation complète, le sel triple ayant tendance à former une solution sursaturée.

2. - Filtrer le précipité jaune obtenu dans un creuset filtrant, puis essorer complètement.

3. - Laver le vase de précipitation et le précipité avec successivement :

8 fois 2 ml de réactif 1, puis essorer complètement,
5 fois 2 ml de » 2,
5 fois 2 ml de » 3

4. - Placer le creuset dans la cage de la balance et peser après ¼ d'heure.

5. - Repeser ¼ d'heure plus tard pour s'assurer de la constance du poids.

Le poids est généralement constant après 1 heure.

Calculs.

Poids moléculaire de l'acétate triple hexahydraté : 1538,079.

Facteur analytique :

$$\frac{\text{Na}}{\text{acétate triple}} = \frac{22,997}{1538,079} = 0,01495 = 0,015$$

Na en mg/litre : $\frac{\text{mg précipité} \times 15,0}{\text{ml prise d'essai}}$

Si on a opéré sur une prise d'essai de 50 ml

Na mg/l = 0,3 mg précipité
Na mg/l = 0,6 mg précipité lorsque la prise d'essai n'est que de 25 ml.

Notes.

(Colorimetric determination of traces of metals. E.B. SANDELL, 1950, 2^e éd.)

Ce n'est qu'en prenant des précautions spéciales que le sodium peut être précipité quantitativement par l'acétate double de Mg et d'uranyle ou d'acétate double de Zn et d'uranyle.

1. - La solution de réactif doit être concentrée.

2. - Cette solution doit être saturée par l'acétate triple à la même température que celle régnant au moment de la précipitation.

3. - La solution de l'échantillon doit être de faible volume.

4. - Les lavages doivent s'opérer avec de l'alcool saturé d'acétate triple.

5. - La précipitation se réalise parfois en solution alcoolique, mais alors la quantité de K que l'on peut admettre à côté de Na doit être inférieure en solution aqueuse, à moins d'opérer une précipitation double.

Le K en effet, s'il ne forme pas d'acétate triple, peut cependant précipiter comme acétate double d'uranyle et de K, dès qu'il se trouve en quantité importante.

6. - Le Li doit être absent de l'échantillon car il peut former un acétate triple très peu soluble ou bien coprecipiter avec Na.

(I.M. KOLTHOFF & E.B. SANDELL, 1956) (R.B. BELCHER & WILSON, 1956.)

D'après R.B. BELCHER & A.J. MULLER, on peut effectuer une titration.

La solution de départ ne peut contenir plus de 1-8 mg de Na par ml. Le précipité de sel triple est lavé 5 à 8 fois avec 2 ml de réactif, puis 5 fois avec 2 ml d'alcool saturé d'acétate triple et, enfin, lentement avec quelques ml d'éther ou d'acétone.

Dissoudre ensuite dans le minimum d'eau et titrer avec de la soude N/10 en utilisant la phénolphthaléine et le bleu de bromothymol comme indicateurs. Le point est atteint lorsque la première teinte rose apparaît après une teinte de fond verte.

$$1 \text{ ml NaOH N/10} \times 0,259 = \text{mg Na}$$

Quantité des indicateurs	Phénolphthaléine	Bromothymol
Pour 1-5 mg Na	2 gouttes	2 gouttes
5-8	2 gouttes	3 gouttes

14. - Sulfure d'hydrogène.**Réactifs.**

1. - Solution ammoniacale d'acétate de plomb.

10 g de Sel de Seignette crist. ou 7,446 g de sel anhydre, 10 g de chlorure d'ammonium et 0,1 g d'acétate de plomb sont dissous dans une solution d'ammoniaque à 5 %. On ajuste à 100 ml.

2. - Solution titrée de Na₂S. On place dans un pèse-filtre un cristal pesant ± 0,1 g de sulfure de sodium. On bouche hermétiquement et pèse

exactement. On dissout juste avant l'emploi en ajoutant 1 à 2 gouttes de solution d'ammoniaque dans une solution fraîchement bouillie de nitrate de sodium au 1/3. Ajuster à 100 ml.

Mode opératoire.

On prélève l'échantillon d'eau dans un flacon jaugé bouché à l'émeri de ± 100 ml. On ajoute à l'aide d'une pipette plongeant jusqu'au fond du flacon, 5 ml d'une solution ammoniacale d'acétate de plomb. Verser dans un vase de Berlin de 200 ml, 100 ml d'eau distillée exempte de H₂S et y ajouter 5 ml de la solution ammoniacale d'acétate de plomb.

Laisser couler goutte à goutte d'une burette une solution connue de Na₂S jusqu'à ce qu'on obtienne la même teinte dans les deux vases.

Calcul des résultats.

Si la contenance de la bouteille est de 102,5 ml, on a un échantillon d'eau de 102,5 - 5 = 97,5 ml d'eau.

Supposons que 1,23 ml de solution de Na₂S ont été employés pour cet échantillon. Dans ce cas, on aurait utilisé pour 1 litre d'eau :

$$\frac{1,23}{97,5} \times 1000 = 12,61 \text{ ml de solution Na}_2\text{S}$$

Si le poids du cristal dissous est par exemple 0,128 g, alors chaque ml de la solution contient 1,28 mg Na₂S.9H₂O.

Chaque mg de sulfure correspond à 0,1419 mg de H₂S qui, réduit au volume normal, égale 0,0932 ml.

Ainsi, chaque ml de solution =

$$1,28 \times 0,1419 = 0,181 \text{ ou}$$

$$1,28 \times 0,0932 = 0,119 \text{ ml H}_2\text{S.}$$

Il s'ensuit que, dans 1 litre d'eau à analyser, il y a :

$$12,61 \times 0,181 = 2,28 \text{ mg H}_2\text{S ou à } 0^\circ \text{ et } 760 \text{ mm Hg}$$

$$12,61 \times 0,119 = 1,50 \text{ ml H}_2\text{S.}$$

Vérification des solutions.

On prend une solution contenant ± 1 mg H₂S‰

$$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 240,19 \text{ P.M.}$$

$$\text{Na}_2\text{S} + 2 \text{ HCl} = \text{H}_2\text{S} + 2 \text{ NaCl} \quad (\text{H}_2\text{S} = \text{P.M. } 34,0756).$$

On prend ensuite un cristal de ± 7 mg de Na₂S.9H₂O que l'on dissout dans 1000 ml d'eau. On ajoute 10 gouttes de HCl 1,19.

$$\frac{34,0756 \times \text{poids du cristal}}{240,19} = x \text{ mg/litre}$$

15. - Oxydabilité.

En milieu alcalin d'après SCHULZE-TROMMSDORF. A 250 ml d'eau à examiner, on ajoute une tablette de NaOH, 5 ml d'une solution de permanganate N/10 et fait bouillir exactement 10 minutes à partir du début de l'ébullition. On retire du feu, ajoute 5 ml d'acide oxali-

que N/10 (1,3024 g acide oxalique‰) et 5 ml d'acide sulfurique 1/3 et titre la solution décolorée au moyen de permanganate N/10 ou N/100 jusqu'au rose.

En multipliant le résultat par 63,2, on obtient le permanganate utilisé par litre d'eau.

16. - Hydrates de carbone.

Réactifs.

Solution d'Anthrone. Dissoudre 1 g d'Anthrone (recristallisé de benzol et d'éther de pétrole) dans 1 litre de H₂SO₄ concentré. Conserver dans une bouteille émeri foncée, en glacière, lorsque le réactif n'est pas utilisé.

La solution fraîchement préparée doit reposer 4 heures avant l'emploi. Elle est stable tout ou plus pendant 1 semaine.

Solution standard de sucrose. Dissoudre 500 mg de sucrose (saccharose Merck n° 7652) dans un litre d'eau distillée. Diluer 10 ml de cette solution à 1 litre pour obtenir une solution d'emploi de 0 à 5 mg/litre. Ajouter quelques gouttes d'une solution saturée de chlorure mercurique et conserver en glacière.

Mode opératoire.

Pour 10 ml d'eau filtrée dans un flacon de 50 ml, ajouter lentement 20 ml de réactif, de manière à mélanger le moins possible et à produire deux couches bien stratifiées. Mélanger bien ensuite et placer immédiatement dans un vase rempli d'eau maintenue à la température ambiante.

Après 15 à 20 minutes, placer l'échantillon dans une cellule d'absorption de 100 mm ; lire la densité optique à 627 mμ.

Etablir journallement des graphiques standard en diluant avec de l'eau bidistillée. Dans une cellule de 100 mm, on peut lire des concentrations de 0 à 0,5 mg/litre.

Faire un essai à blanc au moyen de 10 ml d'eau bidistillée et de 20 ml de réactif.

17. - Acides aminés.

Réactif.

Solution de p-diméthylaminobenzaldéhyde 5 % dans de l'acide sulfurique 1/9.

Mode opératoire.

A 0,1 ml d'eau contenant 0,006 à 0,06 mg de tryptophane, ajouter 0,1 ml de réactif. Ajouter 0,04 ml d'une solution de nitrate de sodium à 2 % et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré.

Chauffer à 56 °C durant 1 minute et laisser reposer durant 15 minutes. Diluer à 10 ml avec de l'acide chlorhydrique 1:1 et laisser reposer encore 15 minutes à la température ambiante.

Lire à 560 mμ. Faire la lecture d'un blanc.

F.D. SNELL & C.T. SNELL, 1954. Colorimetric methods of analysis. IV.2.135.

18. - Détermination des pigments phytoplanctoniques.

A. - Principe de la méthode.

La plus grande partie du zooplancton est éliminée en filtrant l'échantillon d'eau à travers un filet en nylon dont les mailles ont 0,3 mm de dimension.

Le phytoplancton est ensuite filtré sur une membrane filtrante du type Millipore AA. La membrane filtrante est ensuite dissoute dans de l'acétone à 90 % en volume et les pigments sont extraits des cellules végétales pour la détermination spectrophotométrique.

B. - Appareillage.

Membranes filtrantes ø47 mm Millipore type AA
Réf. AAWP04700.

Flacons en polyéthylène.

Tubes gradués à centrifuger de 15 ml bouchés.

Cellules spectrophotométriques pouvant contenir au maximum 10 ml de solution.

C. - Echantillonnage et conservation.

Une fois obtenu, l'échantillon est filtré à travers un filet en nylon (0,3 mm). Le volume requis de ce filtrat sera conservé dans un flacon en polyéthylène.

On ajoute 2 à 3 gouttes (environ 1,1 à 0,2 ml) d'une solution de carbonaté de magnésium en suspension afin d'éviter l'acidification et subséquemment la formation de phéophytine. L'échantillon peut être conservé alors à l'abri de la lumière et dans un endroit frais pendant 8 heures maximum. Cependant, il est préférable de filtrer l'échantillon sur membrane lors de sa prise.

Il est à remarquer qu'on peut conserver la membrane contenant le plancton, et ce pendant une période maximum de 6 semaines, de la manière suivante :

- plier en deux la membrane filtrante (le plancton à l'intérieur) ;
- la placer à l'intérieur d'un filtre Whatman n° 1 (S & S n° 595) de 5 cm, plié de la même façon ;
- maintenir les deux filtres ensemble à l'aide d'une pince en papier ;
- conserver les membranes filtrantes dans un exsiccateur contenant du silicagel fraîchement déshydraté. L'exsiccateur doit être gardé à l'abri de la lumière et à -20 °C au moins.

D. - Réactifs.

1. - Acétone à 90 % en volume.

Distiller l'acétone p.a. sur environ 1 % de carbonate de sodium anhydre et 1 % de sulfite de sodium anhydre. Recueillir la fraction passant à une température constante voisine de 56,5 °C.

L'acétone redistillée sera conservée en bouteille foncée et bouchée hermétiquement.

On pipette 100 ml d'eau distillée dans un ballon jaugé d'un litre et on amène exactement au volume avec de l'acétone redistillée.

L'acétone à 90 % sera préparée en petites quantités (1 litre). Ce réactif sera conservé dans un flacon en polyéthylène.

2. - Solution de carbonate de magnésium en suspension. Ajouter approximativement 1 g de carbonate de magnésium p.a. à 100 ml d'eau distillée dans un Erlenmeyer bouché. Secouer vigoureusement pour mettre en suspension la poudre, **immédiatement** avant l'emploi.

E. - Partie expérimentale.

1. - Filtrer l'échantillon sous vide. Il n'est pas nécessaire de rincer le flacon mais le contenu sera secoué vigoureusement avant la filtration.

Si l'échantillon n'a pas été conservé, on ajoutera 2 à 3 gouttes de solution de carbonate de magnésium en suspension.

2. - Retirer le filtre de son support et enlever l'excès périphérique de la membrane inutilisée au moyen de ciseaux propres. Soit conserver le filtre (voir C), soit continuer comme il est décrit ci-dessous.

Si un peu d'humidité superficielle adhère au filtre, celle-ci sera éliminée en maintenant le filtre à l'abri de la lumière dans un exsiccateur contenant du silicagel, pendant une à trois heures.

3. - Placer le filtre sec contenant le phytoplancton dans un tube à centrifuger bouché de 15 ml. Ajouter approximativement 8 ml d'acétone à 90 %, boucher et dissoudre le filtre en secouant le tube vigoureusement.

Abandonner le tube pendant 20 heures dans un réfrigérateur ou pendant 24 heures à la température ambiante dans l'obscurité totale.

4. - Amener à 10 ml exactement avec de l'acétone à 90 %, mélanger en secouant le tube bouché et alors centrifuger le contenu pendant 10 minutes (4000 t/m).

5. - Décanter le liquide surnageant dans une cellule d'épaisseur telle que l'extinction ne dépasse pas 1,4.

6. - Mesurer l'extinction de la solution vis-à-vis d'une cellule contenant de l'acétone, à 750, 665, 645 et 630 m μ .

F. - Corrections.

1. - Cellule-cellule (c-c)

Remplir les deux cellules avec de l'acétone à 90 % et mesurer l'extinction de la cellule servant aux échantillons vis-à-vis de la cellule de référence à **toutes les longueurs d'onde utilisées dans la méthode.**

Corriger les valeurs des extinctions par ce « cellule-cellule » qui peut s'élever à 0,01 ou plus (cellule de 10 cm).

2. - Témoin d'opacité. E_{750}

Il est caractérisé par l'extinction à 750 m μ (E'_{750}). Cette extinction est corrigée du cellule-cellule pris à 750 m μ et de l'extinction de la membrane filtrante.

L'enlèvement de l'excès périphérique de la membrane filtrante aide à réduire le témoin.

Témoin d'opacité :

$$E_{750} = E'_{750} - (c-c)_{750}$$

Correction totale pour une longueur d'onde, à retirer du chiffre obtenu pour l'extinction :

$[(c-c)_{\lambda} + (f_{\lambda} \times E_{750})]$ dans laquelle f a les valeurs suivantes :

long. d'onde $_{\lambda}$	f
630	1
645	1
665	1

G. - Calculs.

Les résultats seront facilement calculés en utilisant les nomographes de DUXBURY & YENTSCH (1956) mais établis selon les équations de T.R. Parsons & J.D.H. STRICKLAND (1963). Les nomographes et les équations donnent les concentrations des pigments en mg par litre d'acétone lorsque les mesures sont prises dans une cellule de 1 cm.

Equations pour la détermination des chlorophylles a, b et c :

$$C_a = 11,60 E_{665} - 0,14 E_{630} - 1,31 E_{645} \quad (1)$$

$$C_b = 20,70 E_{645} - 4,34 E_{665} - 4,42 E_{630} \quad (2)$$

$$C_c = 55,00 E_{630} - 16,30 E_{645} - 4,64 E_{665} \quad (3)$$

Concentration des chlorophylles dans une eau de mer :

$$\text{mg chlorophylle a, b ou c/m}^3 = \frac{C(a, b \text{ ou } c) \times v}{l \times V}$$

dans laquelle :

$C(a, b, c)$ est la concentration de la chlorophylle respective déterminée à partir des équations (1), (2) et (3).

v = volume d'acétone utilisé pour l'extraction en ml,

V = volume d'échantillon d'eau de mer en litre,

l = épaisseur de la cuvette en cm.

Remarques.

1. - Les calculs ci-dessus ne sont pas valables lorsque l'échantillon contient des pigments de phycobiline provenant de Myxophycées ou de Cryptophycées. Si la quantité de ces pigments est élevée, une teinte bleue sera observée dans l'acétone. Leur présence est suspecte si l'extinction à 630 m μ est plus élevée que la moitié de l'extinction à 665 m μ . En présence de Myxophycées, une valeur approchée pour la chlorophylle a peut être obtenue à partir de :

$$C_a = E_{665} \times 15$$

2. - La précision de la détermination de la chlorophylle c par la méthode décrite ci-dessus est variable et très faible. Elle est améliorée par la méthode de PARSONS (1965).

CHAPITRE III

Eau de mer. Eau de la Mer du Nord

Dans les chapitres III et IV, nous décrivons succinctement les propriétés chimiques de l'eau de la Mer du Nord et d'une eau douce, celle du Canal Albert, aux fins de servir de base à l'étude de l'estuaire scaldisien.

Nous empruntons l'essentiel de ce chapitre à notre publication : « La Mer du Nord méridionale, le Pas-de-Calais et la Manche. Essai d'écologie marine. I. Etude du milieu » (1972) et aux conclusions du volume II. (Manuscrit déposé à la bibliothèque de l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique (1977).

On peut subdiviser les substances dissoutes dans l'eau de mer en deux groupes : certaines qui subissent des variations quantitatives sous l'action des facteurs biologiques et d'autres pour qui cette influence est négligeable. Au premier groupe appartiennent l'iode, le brome, l'acide carbonique, l'oxygène, l'azote, les phosphates; au second, le sodium, le chlore et l'ion sulfurique; le calcium et le magnésium occupent une place intermédiaire entre ces deux groupes. Ceci ne signifie nullement que les organismes vivants n'auraient aucune influence sur les substances formant ce second groupe; les concentrations toutefois sont tellement élevées qu'il est fort difficile de déterminer avec quelque exactitude des variations très faibles. Ainsi la concentration en sulfates est-elle si élevée qu'une diminution par réduction, par exemple, est à peine sensible. C'est cependant le cas pour l'eau limnique.

Les substances variables forment une partie importante des cycles vitaux. Malgré qu'il soit possible de prévoir des cycles complets, on est encore loin de la réalisation d'une vue d'ensemble complète sur le rôle de toutes les composantes en mer. C'est ainsi que beaucoup de données font encore défaut en ce qui concerne l'azote. Les nitrates, les phosphates et les silicates varient en fonction de la lumière et de la quantité de plancton. Les deux premiers sont considérés comme substances limitantes puisque, par la croissance des organismes du plancton, leur concentration peut être réduite à zéro.

Mais le facteur biogénique dont le rôle est primordial est l'anhydride carbonique, fixé dans les couches supérieures par la fonction chlorophyllienne des cellules formant le plancton végétal.

1. - Salinité.

Sur de grands espaces et ce parfois même jusqu'à de grandes profondeurs, la Mer du Nord contient une eau à salinité presque uniforme : 34,5 ‰, inférieure ainsi à la salinité des eaux atlantiques. Les limites de cette eau, sont parallèles aux côtes, à des distances d'autant plus

grandes que l'apport d'eau limnique fluviale est plus conséquent, ainsi à 20-40 km devant les côtes hollandaises et belges.

Au Sud de la lat. 54°N, dans toute la partie étroite de la Mer du Nord, où s'opère le brassage intense des marées, cette salinité est constante sur l'épaisseur entière de la couche d'eau, depuis la surface jusqu'au fond. Autour de cette masse d'eau, s'étend la ceinture d'eau côtière, de salinité bien inférieure à 34 ‰, qui reste en contact avec les terres.

Dans ces mers intérieures les influences océaniques se reconnaissent partout. La Manche reçoit un fort contingent d'eau océanique. Sur une carte des salinités, on suit un axe de salinité maxima qui pousse une pointe vers l'Est au centre de la Manche jusque vers 4°30' de long W (35,4 ‰), jusque vers 2°50' (35,3 ‰) et jusqu'au Pas-de-Calais (35,2 ‰). Cette avancée d'eau atlantique semble subir les mêmes oscillations périodiques que le courant atlantique lui-même. La langue d'eau océanique qui s'insinue dans la Manche pénètre jusqu'en Mer du Nord.

La salinité moyenne de la Mer du Nord dépasse à peine 35 ‰ dans sa partie centrale. Elle est de 34 ‰ au voisinage des côtes britanniques, de 33 ‰ au voisinage des côtes hollandaises. Elle tombe à 20 ‰ et en dessous, dans les estuaires.

La variation annuelle de la salinité est assez faible. Elle est minimum en été et maximum en hiver. Cette variation annuelle est due aux fluctuations du débit des fleuves qui est maximum au printemps et au début de l'été, au moment de la fonte des neiges.

Les variations accidentelles, en surface, peuvent atteindre, en quelques jours, 10 unités dans les régions côtières orientales. Les apports des eaux de l'Atlantique par la Manche et surtout par le Nord des Iles britanniques, ne sont pas les mêmes tous les ans et il en résulte, d'une année à l'autre, d'importantes variations de la salinité.

Au bateau-feu « WEST-HINDER », la moyenne des salinités mensuelles en surface donne un maximum pour le mois de décembre de 34,65 ‰ et un minimum pour février de 33,80 ‰. Le maximum absolu s'est présenté en février 1903 avec 35,18 ‰, le minimum absolu en mars 1907 avec 33,05 ‰. D'après G. BOHNECKE (1922), février est le mois au cours duquel l'eau atlantique, c'est-à-dire celle ayant une salinité de 35 ‰ et plus, atteint sa plus forte extension à la surface de la Mer du Nord. En nous référant au graphique que nous avons construit pour les périodes 1902-1913 et 1951-1956

(L. VAN MEEL, 1972, p. 349, fig. 79), nous pouvons formuler les observations suivantes. De 1902 à 1913, la salinité moyenne en 1911 se trouvait très en dessous de la moyenne générale, tendant vers 35 ‰, au-dessus de la moyenne générale. Celle-ci est, pour les deux périodes, respectivement 34,29 et 344,30 ‰. La salinité la plus basse s'est manifestée en 1911 : 33,57 ‰ et la plus élevée, en 1959 : 34,96 ‰.

2. - Le pH.

L'eau de la Mer du Nord a un pH qui, au Nord s'étend de pH = 8,08 à 8,23, de pH 7,85 à 8,24 et, au Sud, de pH = 8,0 à 8,8, d'après les observateurs.

Dans la zone euphotique, la photosynthèse des plantes marines peut réduire la concentration en CO₂ de l'eau de mer de sorte que le pH de celle-ci peut atteindre ici pH = 8,3 à 8,5 pendant les heures d'insolation maximale.

De façon générale, les eaux littorales ont un pH beaucoup plus variable que les eaux du large. Le brassage effectué par les vagues, les remous, les courants tendent à uniformiser les résultats des facteurs de variation. Au contraire, et surtout dans la région intertidale, les équilibres de l'eau de mer sont influencés par des variables nombreuses et le pH oscille plus ou moins.

Nous avons pu tenter un premier essai de mesure du pH en zone littorale notamment le long de la côte à Wenduine au mois d'août 1954. Le pH a été mesuré sur place pendant plusieurs jours, chaque fois à marée basse et à marée haute en même temps que la réserve alcaline et la chlorinité (L. VAN MEEL, 1972, p. 174-175).

TABLEAU 10

pH			Réserve alcaline méq/l	
Marée	Max	Min	Max	Min
haute	8,18	8,12	2,46	2,31
basse	8,10	7,85	2,45	2,28
en fonction de l'heure				
pH à marée basse			pH à marée haute	
Matin	9,28 h	8,05		
Midi	12,29 h	8,10	14,25	8,18
Soir	22,29 h	8,10	18,07	8,15

3. - Réserve alcaline.

Alcalinité. Exprimée en ml HCl/N par litre, l'alcalinité oscille généralement entre 2,0 et 3,0.

L'observation de ce facteur est très importante en eau de mer. Sa mesure n'a donc pas été négligée au « West-Hinder » et constitue une des principales données recueillies ces dernières années. Le dépouillement de la littérature nous permet de disposer d'un assez grand nombre de chiffres d'alcalinité et de comparer ainsi les résultats obtenus au « West-Hinder » et d'ailleurs. Au bateau-feu, elle est en moyenne de 2,420 sur 207 observations; aux stations B, elle est en moyenne de 2,431 sur 15 observations.

Une remarque importante s'impose : il semble se dessiner une augmentation de l'alcalinité qui atteint son maximum probable en 1953. L'avenir montrera s'il s'agit là d'un phénomène régulier ou accidentel.

Dans des conditions normales, les concentrations en CO₂ varient en eau de mer sous l'influence de différents facteurs. Nous pouvons mentionner entre autres : l'absorption depuis l'atmosphère, la respiration des animaux, la décomposition de matières organiques, la dissolution de roches carbonatées, toutes conduisant à une augmentation.

Parmi les facteurs produisant une diminution de cette concentration : l'évasion de gaz carbonique vers l'atmosphère, la fonction chlorophyllienne, l'édification d'éléments du squelette, la précipitation de carbonate de calcium sous l'influence de facteurs physico-chimiques et biologiques. L'accroissement de ces variables détermine la concentration actuelle de l'acide carbonique en eau de mer.

En ce qui concerne la réserve alcaline, par toutes sortes de déterminations, on peut conclure que l'eau de mer est un mélange complexe de sels en solution, parmi lesquels les cations Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ et les anions Cl⁻, SO₄⁻ sont présents en proportions relatives bien déterminées.

En dehors de cations dont la somme est équivalente à celle des anions d'acides forts (Cl et SO₄), il existe un léger excès de bases vis-à-vis des acides forts. Cet excès est lié à des acides faibles, surtout des acides comme les acides phosphorique, borique et silicique.

Cet excès de bases, ou réserve alcaline, est très important, surtout en ce qui concerne le pouvoir tampon. On croit savoir, en effet, que l'acide carbonique et les acides faibles, ainsi que leurs sels respectifs, exercent un pouvoir déterminant la concentration des ions-H en gardant celle-ci à un niveau plus ou moins important. Ce pouvoir tampon de l'eau de mer augmente avec l'accroissement de la concentration en anhydride carbonique.

L'eau de mer possède, de même que le sang d'ailleurs, une régulation automatique; lors d'une augmentation du CO₂ celle-ci prévient des variations profondes. A une salinité élevée, ce pouvoir régulateur est très intense — par le fait même qu'il y a plus de substances tampon en présence — il décroît parallèlement à la décroissance de la salinité, et par le fait même aussi, le pouvoir tampon.

Les phénomènes dont la mer est ainsi le siège, dépendent directement de la répartition du CO₂ et de ses dérivés ainsi que de l'équilibre entre les diverses composantes.

Non seulement les caractères chimiques, mais les influences biologiques, elles aussi, sont ici d'une grande importance. La respiration des animaux marins et la photosynthèse peuvent influencer très fortement la répartition du CO₂ et de ses dérivés.

Cependant, comme l'eau de mer constitue une substance tampon et grâce à l'équilibre avec l'atmosphère, de grandes quantités de carbonate de calcium et de CO₂

sont mises en liberté au profit du phytoplancton et des organismes à squelette ou à carapace calcaire, sans que le pH du milieu subisse des changements appréciables.

L'importance du cycle de l'acide carbonique, aussi bien au point de vue biologique que géochimique retient depuis longtemps l'attention de beaucoup de chercheurs et les contributions à ce sujet sont particulièrement nombreuses. Signalons entre autres les noms de W.R.G. ATKINS (1919, 1923, 1924, 1928), K. S. DEFFEYES (1965), D. M. GREENBERG, C. G. MOBERG et E. C. ALLEN (1932), D. W. HOOD, K. PARK et J. SMITH (1957), L. IRVING, (1926), E. M. KREPS (1926), P. H. MITCHELL et N. W. RAKESTRAW (1933), E. G. MOBERG, D. M. GREENBERG, R. REVELLE et E. C. ALLEN (1934), N. W. RAKESTRAW (1949), E. RUPPIN (1910), B. SCHULTZ (1930),- T. G. THOMPSON et R. V. BONNAR (1931), T. G. THOMPSON et R. G. ROBINSON (1932), H. WATTENBERG (1930, 1933, 1936), H. WATTENBERG et H. WITTING (1939), L. E. WEST et R. J. ROBINSON (1941), F. ZORELL (1933).

4. - L'oxygène dissous.

Les eaux de surface ont une concentration voisine de la saturation et la distribution de l'oxygène dissous suit la répartition de la température.

Des variations diurnes ont été observées dans les couches superficielles, dues à l'activité chlorophyllienne qui détermine, pendant le jour, une augmentation de la concentration en oxygène. Près des côtes et dans les estuaires où la flore algologique est parfois importante, on a constaté des variations diurnes très nettes, surtout en été.

Les quelques mesures d'oxygène qu'on ait pu exécuter en zone intertidale à Wenduine en août 1954 ont donné : marée basse (21 h 08), 94,88 % de la saturation et, à marée haute (14 h 19), 104 %. Ces chiffres constituent respectivement le minimum et le maximum enregistrés.

Jusqu'à présent l'oxygène n'a pu être mesuré au bateau-feu « West-Hinder », pour des raisons d'ordre pratique en dehors de notre volonté. Toutefois, on peut admettre que ce gaz doit y suivre une évolution à peu près similaire à celle existant aux stations B₂, B₃, B₁₄ et B₁₅, situés de part et d'autre (pour la localisation exacte de ces points, L. VAN MEEL, 1972, Mer du Nord, p. 15 et p. 19). La saturation y atteint 100 % en moyenne (cfr id. p. 199, tabl. 64).

5. - Nitrates.

En mer, la grande réserve d'azote combiné est constituée par les nitrates. Elle varie de la même manière que les phosphates. Les variations saisonnières ont été étudiées durant plusieurs années de suite par différents auteurs. En règle générale, au cours des mois d'avril, mai et juillet, l'eau de surface est moins riche en phosphates qu'en nitrates; lorsqu'on considère la courbe des vingt premiers mètres, on ne trouve qu'une légère différence et, en juin, des valeurs de surface identiques.

En surface de la mer du Nord, la concentration moyenne en nitrates comporte, d'après les déterminations de E. RABEN, de 120 à 140 mg d'azote par mètre cube. On enregistre deux maxima (environ 200 mg NNO₃), l'un en février et mars, l'autre au début de septembre.

Les chiffres exprimés en N-NO₃ sont assez élevés et la moyenne de trois années au « West-Hinder » donne un minimum en septembre avec 95,8 mg/mètre cube et un maxima en janvier avec 363,3 mg/mètre cube.

6. - Phosphates.

On trouve en mer, pour autant que la chose ait été examinée, la plus grande partie du phosphore présent sous forme ionique comme phosphate et une petite quantité seulement comme phosphore sestonique dans les particules de matière flottante.

En Mer du Nord, les variations saisonnières sont très semblables à celles observées en Manche. Les valeurs maximales se présentent en juillet, au début d'août et de septembre. Il semble toutefois, que les mesures des phosphates pour la région de la Mer du Nord méridionale soient plus basses que celles de la Manche, et l'eau de surface peut en être totalement dépourvue.

En 1951, 1952 et 1953, les phosphates ont montré une diminution progressive, de sorte qu'on a observé depuis juillet 1953 une déplétion complète. Le maximum enregistré au cours de ces trois années a été de 89,76 mg P/mètre cube. En règle générale, le rapport N/P trouvé au « West-Hinder » est situé entre les limites à considérer comme normales.

7. - Sulfates.

Les sulfates ont été fort peu étudiés, sauf dans certains estuaires en relation avec l'action des bactéries réductrices des sulfates.

Leur concentration étant relativement élevée, de petites variations sous influence biologique, comme la réduction bactérienne, sont à peine perceptibles.

Pendant trois années, on a pu poursuivre la recherche hebdomadaire des sulfates. Les résultats obtenus signalent une stabilité relativement grande de ce paramètre; les moyennes annuelles sont très rapprochées: 2695,3 - 2680,7 - 2664,0 mg SO₄ par litre. En ce qui concerne le rapport SO₄/Cl, il est respectivement de 0,1412 - 0,1414 et 0,1418 pour les trois années, soit sur 137 analyses. Il est prématuré de conclure à des périodicités dans la concentration des sulfates, quoique des recherches sur ces trois années aient montré une diminution progressive de la concentration moyenne, parallèle d'ailleurs à celle de la salinité.

8. - Silice.

La concentration de la silice varie dans de larges proportions: dans les couches superficielles, où elle est utilisée par les diatomées, elle est fréquemment inférieure à 20 mg SiO₂ par mètre cube. On a observé des variations saisonnières en Manche. En hiver, celles-ci atteignent 200 à 400 mg SiO₂/mètre cube et s'abaissent,

au printemps, dans les couches superficielles, à 200 mg/mètre cube.

Durant l'été on constate de grandes variations, ayant une amplitude plus importante que celles des phosphates et des nitrates. La concentration en silicates est plus élevée près du fond que dans les couches immédiatement supérieures. Quoique ne tombant probablement jamais à zéro, elle atteint ses minima en juillet. Il existe, grosso modo, une corrélation entre les variations des phosphates et des silicates. La diminution relative de ces deux facteurs peut donner une image du développement d'un plancton à diatomées ou à algues silicieuses. En Mer du Nord E. RABEN (1905) a trouvé, en surface 0,63 à 1,02 mg de SiO₂ par litre; au fond, de ± 40 mg; la concentration a varié de 0,60 à 1,33 mg/litre.

Au « West-Hinder », en 1953, nous avons mesuré SiO₂ = 0 de juillet à novembre. Au début de l'année 1954, SiO₂ s'élève à 1,712 à 4,28 mg/litre, de janvier à la mi-mai; on mesure de mai à mi-décembre SiO₂ = 0, et, à la fin de l'année, on obtient 1,45 mg/litre.

9. - Calcium.

Le calcium est présent dans l'eau de mer en proportions beaucoup moindres que le sodium et le magnésium. Sa répartition et son comportement ont été particulièrement bien étudiés étant donné son importance comme matériau de construction dans le règne animal. Par sa précipitation, quelle que soit la forme sous laquelle ce phénomène se produit, du calcium est retiré continuellement de la solution. Ceci ne signifie nullement que l'eau de mer s'appauvrit en calcium car l'eau limnique en apporte continuellement des quantités considérables. On a cependant réussi à montrer quelques variations dans le rapport Ca/Cl.

La concentration en Ca est de l'ordre de 479 à 500 mg/litre. Les concentrations sont régies par un certain nombre de facteurs. Parmi ces derniers, c'est surtout la précipitation sous forme de carbonate de calcium, imputée à des phénomènes à la fois physiques et biologiques, comme l'assimilation chlorophyllienne, qui appauvrit le milieu en CO₂, et l'action particulière de certaines bactéries appartenant à la flore marine.

Au « West-Hinder », la concentration moyenne pour 1951 et 1952 est respectivement de 459,1 et 453,2 mg/litre, ce qui nous donne un rapport Ca/Cl moyen de 0,02388. Quant aux variations saisonnières, chaque année a montré une période à minima au mois d'avril pour 1952 et 1953 et au mois de juin pour 1951.

10. - Magnésium.

La concentration molaire du magnésium dans l'eau de mer est environ cinq fois celle du calcium, sous forme de carbonate, il jouerait un rôle dans le pouvoir tampon de l'eau de mer. Quand la concentration en ions hydrogène diminue, et que le pH atteint des valeurs de pH = 9,0, l'hydroxyde de magnésium se sépare et forme un précipité avec le carbonate de calcium.

Les concentrations du magnésium semblent être relativement stables au « West-Hinder » et ne varient que

fort peu au cours de l'année. On a mesuré en moyenne une concentration de 1321,5 mg/litre de Mg pour 1951 et 1306,6 pour 1952. Le rapport Mg/Cl est de 0,06890 et 0,06888, valeurs un peu supérieures au rapport publié par J. LYMAN et R. FLEMING, c'est-à-dire 0,06694.

En conclusion on a rassemblé en un tableau récapitulatif, les données numériques moyennes et les rapports au « West-Hinder » pour la période 1951-1953. Ce tableau représente le travail de quatre années d'analyses régulières exécutées dans les conditions les meilleures possible. Il constitue donc une contribution à la connaissance du milieu marin et de la Mer Flamande.

TABLEAU 11
Tableau récapitulatif des moyennes et des facteurs moyens

Eau du « West-Hinder », période 1951-1953

Salinité ‰	34,19
Alcalinité HCl/N/ml ‰	2,454
Sulfates SO ₄ mg/litre	2672,0
Rapport SO ₄ /Cl	0,1412
Ca mg/litre	452,3
Rapport Ca/Cl	0,02393
Mg mg/litre	1303,3
Rapport Mg/Cl	0,06895

Nous avons essayé ainsi de décrire très succinctement à l'aide de quelques données numériques la situation dans la Mer du Nord méridionale (Mer Flamande) afin de pouvoir mieux saisir ce qui se passe dans les estuaires le long de notre côte.

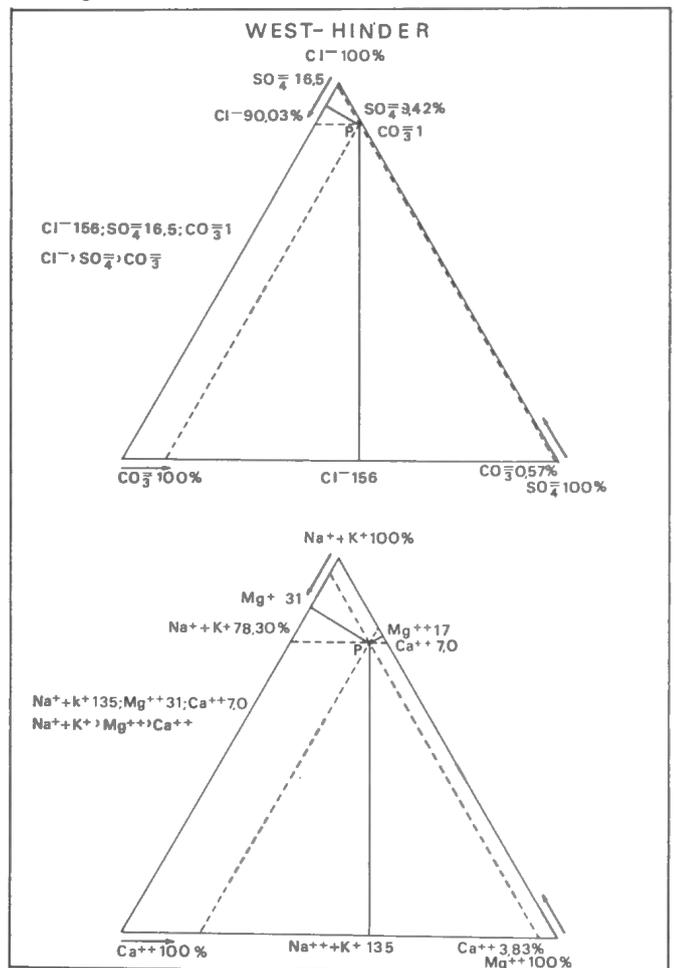


FIG. 3. — Diagramme de la composition ionique de l'eau de mer.

CHAPITRE IV

Eau douce. Eau du Canal Albert

C'est dans les estuaires que s'effectue le mélange eau de mer - eau limnique. De même que nous l'avons fait pour la première, nous procéderons également pour la seconde ; il est, en effet, important de parcourir succinctement les propriétés de l'eau limnique avant d'entamer l'étude du mélange saumâtre.

L'existence d'une eau chimiquement pure dans la nature est impensable : on ne la rencontre d'ailleurs jamais. De toutes les matières avec lesquelles elle entre en contact, elle dissout des quantités plus ou moins importantes, parfois seulement des traces, aussi a-t-on pu y déceler la plupart des corps simples.

Cette dissolution peut s'effectuer à partir de l'interface eau-atmosphère, du sol sur lequel elle coule ou repose, des organismes vivants, de leurs excréments ou de leurs restes.

L'oxygène, l'azote et l'anhydride carbonique proviennent principalement de l'atmosphère. L'eau de pluie apporte certaines substances azotées en solution, ainsi l'ammonium. Cet apport ne provoque cependant pas des différences particulièrement sensibles localement car, sauf en de rares exceptions, la composition de l'atmosphère est semblable partout.

En ce qui concerne le sous-sol et le sol, la situation est autre. L'eau puise à ces sources les électrolytes dont l'ensemble va constituer la concentration en sels dissous. Le genre et la quantité de ces derniers dépendront de la constitution géologique des roches ou des terrains en contact avec l'eau et de la solubilité plus ou moins élevée des minéraux constituants.

La composition des associations vivantes et la productivité en différentes eaux dépendent principalement de la concentration en substances nutritives, celles-ci produisant les différences régionales que nous constatons dans la nature.

H.C. REDEKE (1923-1948) entend par eau douce - eau limnique toute eau dont la concentration en Cl atteint tout au plus 100 mg/kg, soit 0,1 ‰. Cette concentration reste généralement inférieure car, sauf des influences locales, les minéraux rocheux et l'eau de pluie n'en apportent que des quantités très minimes.

On admet qu'en général, une eau limnique contient de 200 à 600 mg de sels dissous par litre et que ces sels se trouvent dans des proportions relatives. Au-delà de 600 mg, L.G.M. BAAS-BECKING considère une eau comme saumâtre (1934).

Le tableau suivant (Tableau 12) groupe les anions et les cations d'après leur importance dans les eaux douces et marines.

TABLEAU 12

	Cations	Anions
Eau limnique	Ca, Na, Mg, K	CO ₃ (+HCO ₃), Cl, SO ₄
Eau marine	Na, Mg, Ca, K	Cl SO ₄ , CO ₃ (+HCO ₃)

Différents gaz : oxygène, hydrogène, méthane, hydrogène sulfuré et ammonium sont d'une importance capitale pour le développement des systèmes vivants. Leur solubilité est cependant très différente : oxygène, azote, hydrogène et oxyde de carbone sont peu solubles, alors que l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré et l'ammonium ont un coefficient de solubilité très élevé.

Beaucoup d'autres facteurs déterminent d'ailleurs la quantité de gaz dissous dans une eau. En dehors du coefficient de solubilité spécifique, le facteur biologique a une influence non négligeable. La formation et l'absorption d'un gaz, donc sa collaboration au cycle de la matière, sont de la plus haute importance.

La température tient une place importante dans la solubilité des gaz ; en effet, celle-ci diminue avec l'accroissement de la température. En outre, les sels dissous sont également déterminants.

Les coefficients de solubilité tels qu'ils ont été calculés par les chimistes et les physiciens, ne sont qu'une phase pour le biologiste car des sursaturations et des déficits ne sont pas rares dans certains milieux ; l'eau peut contenir ainsi trois fois plus d'oxygène qu'à l'état d'équilibre.

Si l'échange gazeux ne se produisait que par diffusion, il ne se ferait que très lentement, surtout pour les gaz difficilement solubles.

On comprend dès lors que l'état gazeux d'une eau, dans beaucoup de cas, n'offre aucun rapport avec l'état gazeux de l'atmosphère. On a pu montrer cependant que, dans une eau courante, existe un équilibre entre elle et l'atmosphère, ce qui n'est pas le cas toutefois si une influence prépondérante d'organismes vivants s'y manifeste.

L'eau en équilibre avec l'atmosphère est plus riche en oxygène et en anhydride carbonique et plus pauvre en azote que l'atmosphère. En ce qui concerne l'échange gazeux, une eau déterminée peut être regardée comme une unité, comme une sorte d'organisme, dans lequel des cycles peuvent se manifester.

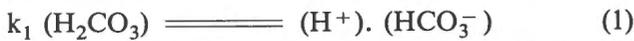
Des gaz comme l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré et l'ammonium sont d'autant plus solubles qu'ils

sont aptes à former des combinaisons avec la molécule d'eau.

On admet généralement que le CO₂ réagit avec l'eau :

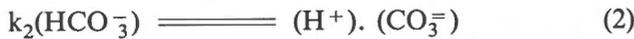


et que cette combinaison dissocie partiellement :



dans laquelle k₁ est la constante de dissociation de l'acide carbonique à 20 °C, environ 3,5 × 10⁻⁷.

Par cette première dissociation, il se forme du bicarbonate qui se dissocie plus loin en carbonate :



dans laquelle k₂ est la seconde constante de dissociation 4,7 × 10⁻¹¹.

Admettons qu'en général, le CO₂ est transformé complètement en H₂CO₃, on trouve alors que, dans l'eau, l'acide carbonique est présent sous trois formes : non dissocié, comme bicarbonate et comme carbonate. Dans les égalités (1) et (2), nous trouvons en outre la concentration en ions hydrogène. On peut en déduire que le degré d'acidité actuel aura une grande influence sur le rapport entre ces trois états de l'acide carbonique. Ce rapport peut être déterminé facilement suivant une méthode due à MICHAELIS.

Posons l'acide carbonique total = 100, il s'ensuit que :



d'où

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{100}{1 + \frac{k_1}{(\text{H}^+)} + \frac{k_1 k_2}{(\text{H}^+)^2}} \quad (4)$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{100}{1 + \frac{(\text{H}^+)}{k_1} + \frac{k_2}{(\text{H}^+)}} \quad (5)$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{100}{\frac{(\text{H}^+)}{k_2} + \frac{(\text{H}^+)^2}{k_1}} \quad (6)$$

Ces égalités ont permis de calculer les proportions des divers états de l'acide carbonique à un degré d'acidité déterminé (Tableau 13).

TABLEAU 13

Molarité de l'acide carbonique, bicarbonique et carbonate à des degrés d'acidité différents			
H ⁺	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼
10 ⁻⁴	99,6	0,4	0,0
10 ⁻⁵	96,6	3,4	0,0
10 ⁻⁶	74,1	25,9	0,0
10 ⁻⁷	22,2	77,8	0,0
10 ⁻⁸	2,8	96,7	0,5
10 ⁻⁹	0,3	95,2	4,5
10 ⁻¹⁰	0,0	67,9	32,1
10 ⁻¹¹	0,0	17,6	82,4
10 ⁻¹²	0,0	2,1	97,9

Ces chiffres conduisent logiquement à une représentation graphique (Figure 4) dont on peut dériver certains faits importants pour le biologiste.

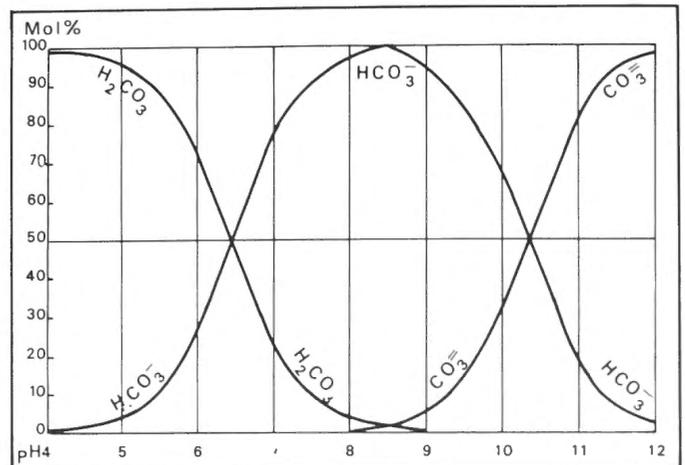


FIG. 4. — Formes sous lesquelles l'acide carbonique se présente dans les eaux douces.

1° l'acide carbonique libre n'est plus présent à un pH = 9,0 ;

2° la concentration maxima des bicarbonates se trouve à pH = 8,2 ;

3° à pH = 12,0, tout l'acide se trouve sous forme de carbonate.

Comme les organismes à chlorophylle, ainsi que les bactéries autotrophes d'ailleurs, utilisent l'acide carbonique dissous, est-il important de savoir sous quelle forme cet acide sera disponible à un degré d'acidité déterminé.

Le fait que beaucoup de plantes ne sont plus capables d'assimiler à un pH = 9,0 démontre que la forme sous laquelle l'acide carbonique se présente à elles est importante pour les processus biologiques.

Si durant l'assimilation, l'acide carbonique est absorbé, à quantité d'équivalents constants, le degré d'acidité diminue et l'équilibre CO₂ - bicarbonate - carbonate se déplacera de plus en plus vers le carbonate.

Lorsque l'acide carbonique est éliminé de l'eau, le bicarbonate dissocie plus loin :



mais, puisque la quantité totale d'acide a diminué, le rapport entre les trois formes est modifié. Inversement, lorsque la respiration domine, la concentration en acide de l'eau augmente. Une partie toutefois de l'acide expiré va se dissocier en bicarbonate, en carbonate même, mais l'accroissement de la concentration totale a pour effet que l'équilibre est déplacé en direction acide, avec abaissement du pH de l'eau, conséquence extrêmement importante pour le plancton diurne et nocturne.

On a pu démontrer que des variations de luminosité (alcalinisation par absorption et diminution de l'acide carbonique) se produisent beaucoup plus rapidement qu'à l'obscurité (acidification par production d'acide carbonique), par l'intermédiaire du pouvoir tampon de l'eau.

L'équilibre de l'acide carbonique est également très important dans le cycle du calcium, surtout en ce qui concerne le phénomène de la décalcification, comme nous le verrons plus loin (Chapitre XII).

Les considérations au sujet du rôle du Ca⁺⁺ dans l'eau sont inséparables de celles au sujet du CO₂ puisqu'il est lié à cet acide et se trouve en solution dans l'eau. Le Ca⁺⁺ est particulièrement important par sa place dans l'équilibre d'une eau naturelle. Une telle eau serait ainsi pauvre en CO₂ et du fait même en Ca⁺⁺ si la seule source était l'acide carbonique atmosphérique. Mais les processus biologiques, comme la dégradation de la matière organique morte, la respiration des animaux, apportent de grandes quantités d'acide carbonique qui provoquent la dissolution de carbonate de calcium.

L'acidité actuelle d'une eau étant déterminée par la concentration en ions H, le milieu chimique est particulièrement influencé par cette acidité qui constitue un facteur très important dans la vie des organismes. Certaines eaux présentent un degré d'acidité relativement constant, les eaux calcareuses toutefois ont des variations de pH très sensibles sous l'influence des organismes vivants de sorte que l'équilibre de l'acide carbonique peut être déplacé. Il en est de même dans le cas de l'influence de réactions chimiques.

Il nous semble intéressant de nous référer ici aux recherches de R. CZENSNY (1943). Cet auteur a montré l'importance du calcul du pH théorique d'une eau en partant de l'alcalinité. De ces calculs, on peut déduire : lorsque le pH calculé = le pH mesuré, il y a équilibre ; lorsque le pH calculé > le pH mesuré, il y a dissolution de CaCO₃ ; lorsque le pH calculé < le pH mesuré, il y a précipitation de CaCO₃.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous prendrons comme exemple d'une eau limnique de rivière, celle du Canal Albert, étant l'eau courante, sensu lato, la moins polluée en Basse-Belgique. Nous avons eu l'occasion d'étudier l'eau et le plancton de ce canal durant plusieurs années. Des analyses concernant les principaux ions furent effectuées mensuellement durant un an complet (1957-1958). La composition moyenne en mg/litre des ions totaux a été calculée du point de vue géochimique. Il s'agit toutefois ici d'une moyenne annuelle basée uniquement sur une seule mesure mensuelle (L. VAN MEEL, 1971).

TABLEAU 14

Eau du Canal Albert. Composition moyenne annuelle

	mg/l	méq.	%		mg/l	méq.	%
Alcalinité		2,226	48,09	Ca	57,6	2,874	62,18
Cl	36,0	1,015	21,93	Mg	7,3	0,6	12,98
SO ₄	52,17	1,086	23,47	Na	23,80	1,035	22,39
NO ₃	8,78	0,142	3,07	K	4,4	0,113	2,45
SiO ₂	4,782	0,159	3,44				

Comme on peut le remarquer par l'examen du tableau 14, les variations mensuelles des principaux ions sont parfois considérables.

TABLEAU 15

Eau du Canal Albert. Variations mensuelles des principaux ions. Résultats en mg/litre

	Max.	Min.		Max.	Min.
Alcalinité	2,682	1,832	Ca	67,7	38,0
Cl	46,2	23,0	Mg	11,3	3,31
SO ₄	60,8	43,8	Na	29,6	19,8
NO ₃	14,6	4,6	K	5,4	3,3

Donner un aperçu complet sur les variations des divers ions durant le parcours complet Liège-Antwerpen nous entraînerait beaucoup trop loin et sortirait d'ailleurs du cadre de ce travail. Nous renvoyons le lecteur à notre travail à ce sujet : Bull. Inst. R. Sci. Nat. Belg. 1971. XLVII. 27 et 28.

Néanmoins, en vue de faciliter les conclusions à tirer du mélange eau du Canal Albert et eau de mer, nous dressons ci-après un tableau renfermant quelques observations faites durant la période 1962-1968 sur l'eau du Canal à la fin de sa course à Wijnegem.

TABLEAU 16

Mesures effectuées sur l'eau du Canal Albert à Wijnegem

	Max.	Min.	Moy.
pH 1962	7,8		
pH 1967	8,0		
Oxygène % de la saturation	137	68	89
Matières organiques mg/litre	112	46	—
NH ₃ libre g/litre	1100	0	55
NH ₃ combiné g/litre	720	0	155
NO ₃ mg/litre	17,6	2,2	9,6
PO ₄ γ/litre	220	5	70
SO ₄ mg/litre	80	43	63,5

Pour les années 1956, 1957, 1958, 1959, nous avons extrait de nos données analytiques les moyennes annuelles et, le cas échéant, les maxima et minima pour un certain nombre de paramètres, en ce qui concerne le Canal Albert.

Alcalinité.

1956	1957	1958	1959
2,230	2,291	2,387	2,586

Remarquons, en passant, que l'alcalinité de l'eau du Canal a augmenté très légèrement de 1956 à 1958. Cette tendance à l'augmentation de la réserve alcaline continue apparemment à se manifester. En 1969, en effet, on a obtenu des mesures de l'ordre de 2,4 à 2,7 méq./litre CO₃.

pH.

Au moyen des mesures journalières du pH, on peut dresser le tableau des maxima et des minima mensuels. Nous pouvons en extraire les valeurs suivantes :

6,95 - 8,5 7,5 - 8,6 7,5 - 8,2

L'amplitude pour ces trois dernières années nous amène à l'histogramme suivant :

de pH 7,5 à 7,6	4,08 %	de pH 7,9 à 8,0	12,24 %
7,6	7,7	8,16	8,0
7,7	7,8	34,69	8,1
			8,2
			10,2

Les valeurs les plus fréquentes se trouvent ainsi dans 34,69 % des cas entre pH 7,7 et 7,8.

Oxygène dissous.

Pour le Canal Albert, il se produit, au cours de l'hiver, un déficit de la saturation. Les diverses influences des mois printaniers et estivaux provoquent des sur-saturations sauf en quelques rares exceptions. Le calcul de la fréquence donne :

100 %	Printemps	Eté
	46,8 %	53,2 %

Dans 40,36 % des cas, on a mesuré de 90 à 100 % de la saturation. On a rencontré un cas à minimum de 50 à 60 %.

Azote.

Une eau telle celle du Canal Albert contient de l'azote sous forme minérale et organique. On a pu mesurer l'ammoniaque libre, les nitrites et les nitrates. Les mesures les plus complètes ont pu être faites en 1958. On a obtenu ainsi les moyennes annuelles en mg/litre :

NH ₄ : 0,078	N-NH ₄ : 0,060
NO ₂ : 0,065	N-NO ₂ : 0,018
NO ₃ : 7,704	N-NO ₃ : 1,822
N total : 1,903	

La concentration maxima a été mesurée en janvier : 0,260 mg/l NH₄, le minimum en novembre-décembre : 0,020 mg/litre.

Les nitrites ont été maxima en novembre : 0,127 mg/litre NO₂ et minimum en mars : 0,031 mg/litre.

Les nitrates ont présenté un maximum en février : 10,9 mg NO₃/litre et un minimum en janvier :

5,415 mg/litre ce qui donne un maximum total pour l'azote en février avec 2,633 et un minimum en août avec 1,492 mg N/litre.

Les sulfates.

La concentration en sulfates varie de 43,8 à 65,95 mg SO₄/litre avec une moyenne de 52,31 mg/litre.

Les chlorures varient de 23,0 à 46,2 mg Cl/litre avec une moyenne de 35,9 mg/litre.

Les phosphates.

Le P est présent en concentrations qui ne dépassent pas quelques dizaines de mg. On trouve en moyenne 17,3 mg/litre. Les variations vont de 42 à 78 µg PO₄/litre, soit respectivement en décembre et en avril. On trouve une moyenne annuelle de 55,17 µg PO₄/litre, soit 17,35 µg P/litre.

Silice.

Etant donné l'importance de la silice dans les estuaires, le Canal Albert apporte : en janvier 9,709 mg SiO₂/litre, en août 1,305 mg/litre, soit en moyenne 4,782 mg/litre.

Calcium.

En ce qui concerne le calcium, les résultats permettent de déduire les points suivants :

1. - Le maximum a lieu en mars : 67,70 mg/litre Ca, le minimum en octobre : 47,5 mg/litre ;
2. - En octobre, la concentration passe par un minimum ;
3. - Le maximum a lieu en mars après dissolution progressive depuis les sédiments ;
4. - A partir de ce moment se dessine une décroissance, parallèlement à la production de phytoplancton durant le printemps ;
5. - La concentration croît jusque fin août, pour décroître vers un minimum ;
6. - Pendant les mois d'hiver, la concentration croît par dissolution depuis les sédiments.

Les renseignements réunis ci-dessus, aussi bien pour l'eau de mer que pour l'eau douce devront nous permettre de rechercher les incidences lors d'un mélange eau de mer - eau limnique.

CHAPITRE V

Les estuaires

A. - Généralités.

Le terme « estuaire » est malaisé à définir avec quelque précision. Il est généralement admis qu'on entend par estuaire l'endroit où, d'une manière appréciable, s'effectue le mélange d'eau de mer et d'eau douce fluviale provenant de l'intérieur des terres. Par conséquent, c'est donc là que se produit de l'eau saumâtre, mélange d'eau de mer et d'eau douce, quelle que soit l'origine de cette dernière. Si les estuaires sont des milieux à eau saumâtre, ceux-ci ne sont pas nécessairement des estuaires. C'est encore une masse d'eau, demi fermée, ayant une ouverture libre vers la mer et où le mélange des deux eaux est mesurable, ou encore, une pièce d'eau complètement isolée de la mer ou du fleuve, avec lesquels elle a été en relation autrefois, restée plus ou moins salée, et sujette uniquement aux influences de l'évaporation et des précipitations atmosphériques.

On peut encore les définir comme la partie inférieure d'un fleuve ou d'une rivière dans laquelle s'effectue le mélange des eaux douces d'origine continentale et des eaux salées d'origine marine, apportées par le flux. La plupart du temps, ils se présentent comme une embouchure unique, plus ou moins évasée, formant sur la ligne côtière des échancrures profondément pénétrées par la mer.

Les eaux fluviales chargées de suspensions, de sédiments, y atteignent la mer. Ces formes littorales, zones de transition entre le fleuve et la mer, sont le siège, en même temps, d'un antagonisme entre les influences marines et fluviales. La marée joue un rôle primordial dans les estuaires, d'abord par son rythme même, très sensible quoique déformé (inégalité du flot et du jusant), mais aussi par les conditions hydrodynamiques qui en découlent.

En fait, la pénétration de la marée dans un estuaire se manifeste dans deux directions : d'une part, propagation de l'onde de marée, avec les montées et les baisses alternées du niveau de l'eau qui en résultent, c'est la marée dynamique; d'autre part, pénétration des eaux salées ou marée de salinité.

La montée du niveau de l'eau dans un estuaire est liée au flux freinant ou arrêtant l'écoulement des eaux fluviales; ne pouvant poursuivre leur chemin vers la mer, celles-ci s'accumulent et refluent vers l'amont.

Au moment du flot, la remontée des eaux salées vers l'amont est plus ou moins rapide. L'importance du domaine saumâtre de l'estuaire dépend de la surface soumise à la marée dynamique; elle est d'autant plus grande que le débit du fleuve est plus faible et que le

marnage (élévation de la mer qui lors de certaines marées dépasse le niveau normal) est plus marqué. Dans le cas des grands fleuves, le domaine saumâtre ne correspond qu'à une faible partie de l'estuaire.

Lors du jusant, la baisse du niveau marin provoque le retrait des eaux de l'estuaire, retrait qui s'accompagne de courants violents : les courants de décharge, agents actifs de transport et d'érosion dans les chenaux.

En général, la zone d'affrontement de la marée et des eaux fluviales est caractérisée par des remous violents. Dans certains cas, la remontée rapide des eaux peut prendre l'allure d'une véritable vague déferlante se propageant vers l'amont et barrant l'estuaire.

Les variations de niveau dues à la propagation de l'onde de marée se font sentir très loin sur le cours d'eau vers l'amont, bien au-delà des limites de l'estuaire.

Néanmoins, la propagation de la marée s'effectue avec un certain retard par rapport à la mer libre et ce retard est d'autant plus important à mesure qu'on progresse vers l'amont, du fait de l'éloignement par rapport à l'embouchure mais aussi des difficultés de propagation dues à la forme de l'estuaire.

A ces variations de niveau dues à l'alternance du flux et du reflux, viennent s'ajouter les modifications liées aux conditions météorologiques. On a calculé ainsi que des pressions barométriques de 726 à 779 mm de Hg provoquent respectivement une élévation de 45 cm et une baisse de 25 cm par rapport au niveau d'eau correspondant à une pression normale de 760 mm de Hg.

Ainsi l'effet conjugué des vents et des baisses brutales de la pression barométrique peut déclencher de véritables catastrophes.

Malgré des variations très marquées dans l'apport d'eau douce, le système tend à être équilibré par rapport à des variations dans l'accumulation d'eau douce dans l'estuaire, fait important dans le système. Alors qu'une augmentation de l'eau de décharge peut conduire à un déplacement transitoire des isohalines de surface et un adoucissement à tous les niveaux, une action inverse se manifeste provenant d'une avance accrue d'eau de mer dans les couches profondes, avec une augmentation de la stratification verticale. On est conduit ainsi à concevoir un équilibre continu d'eau de rivière et d'eau de mer dans un estuaire, alors que simultanément l'eau salée s'introduit avec pression depuis la mer.

Des études antérieures se sont efforcées de souligner la répartition des propriétés à l'intérieur des estuaires.

Des recherches biologiques ont tenté de prouver une corrélation entre les organismes sessiles et la répartition

moyenne des salinités, l'oxygène dissous ou les sels nutritifs. L'échantillonnage des propriétés dues à la salinité a été une approche traditionnelle et pratique alors que la mesure des vitesses a reçu une attention moindre, due en partie, aux difficultés techniques.

Les appréciations plus récentes des estuaires comme systèmes dynamiques ont été associées à une étude accrue des mouvements de l'eau dans de tels systèmes. Des études au sujet de la circulation dans les estuaires, allant depuis celles dans des conditions de haute stratification jusqu'au mélange avec turbulence, ont reçu une attention appropriée.

Les auteurs ont décrit les circulations variées observées dans les estuaires depuis celles dans les conditions hautement stratifiées jusqu'aux types à homogénéisation verticale. On a souligné dans l'estuaire les processus cinématiques qui contrôlent la répartition de la salinité dans l'estuaire, indiquant les conditions auxquelles la diffusion par advection ou par turbulence est importante. (D. W. PRITCHARD, 1955).

Lorsque l'eau douce provenant de l'amont ne se mélange pas directement avec l'eau de mer qui se trouve à l'aval d'un estuaire, l'eau de mer peut former un coin pratiquement immobile, coin salé, directement au contact du fond, et l'eau douce, plus légère glissant jusqu'au large, par dessus.

La position et les dimensions du coin salé dans les estuaires à marée, dépendent directement de la hauteur d'eau. Il se déplace avec la marée, mais il lui est difficile de conserver sa stabilité dans de pareilles conditions, et on en arrive au mélange plutôt qu'à la superposition de deux sortes d'eaux (mélange d'origine purement cinématique, puisqu'il faudrait des mois pour que la diffusion mélange intimement deux eaux de salinité différente).

On appelle taux de mélange d'un estuaire, le rapport entre le volume moyen total des eaux (eaux salées, douces ou saumâtres) qui constituent l'estuaire, en calculant la moyenne sur la durée d'une marée et le volume moyen de l'eau douce qui pénètre dans l'estuaire pendant le même temps. Le taux de mélange diffère beaucoup d'un estuaire à l'autre, et d'un jour à l'autre dans un même estuaire.

Le mélange peut être localement plus intime par suite des mouvements tourbillonnaires qui résultent : des irrégularités de la section d'écoulement dues à des bras secondaires, des bancs couvrants ou découvrants, des anses, des saillants ou des promontoires, des sinuosités ou des coudes dans le tracé général du lit, des écoulements traversiers d'un chenal à l'autre, des changements de pente ou des obstacles sur le fond, les irrégularités de débit des arrivées d'eau limnique et du vent.

Le mélange peut être, par contre, localement moins intime par suite de la contraction des filets d'eau douce (ou d'eau salée) dans telle ou telle partie, généralement centrale du profil en travers.

On se trouve dès lors conduit à tracer les surfaces isohalines des eaux et leur étude peut fournir des indications précieuses sur le détail des échanges et des mouve-

ments d'eau dans l'estuaire, concurremment avec les mesures de vitesses.

Les surfaces isohalines oscillent constamment dans l'estuaire avec la marée. Elles sont presque horizontales pour de faibles taux de mélange, presque verticales pour de forts ou pour de très forts taux de mélange intermédiaires.

Le début du flot rapproche généralement les isohalines de l'horizontale, tandis que le début du jusant les redresse, ce qui montre que le flot pénètre généralement dans l'estuaire par le fond, tandis que le jusant s'échappe d'abord en surface.

On trouve que les eaux les plus légères coulent en surface dans un sens et que les eaux plus lourdes coulent en profondeur en sens contraire (courants de densité) (J. LARRAS, 1964).

L'interaction entre l'écoulement à sens unique du fleuve et les mouvements alternatifs de la mer y déterminent des rapports particuliers entre des masses d'eau et des formes spécifiques d'érosion et de sédimentation.

Les eaux fluviales, douces, turbulentes et turbides, débouchent en masse homogène dans les eaux marines salées et propres, animées de mouvements inconstants. Le mélange n'est pas instantané et il faudra maints heurts pour que les sédiments fluviaux soient pris en charge par la mer.

Un estuaire est une embouchure bordée par des anfractuosités colmatées. Les berges et les chenaux, calibrés par le jusant, que renforce le fleuve, ne tolèrent de dépôts nouveaux qu'au terme d'une lente évolution de l'équilibre, de sorte que les apports fluviaux excédentaires sont exportés.

Le chenal a en chaque point, une section mouillée en rapport avec le débit du fleuve, mais aussi avec les surfaces d'amont submergées à marée haute; plus on est à l'aval, plus ces surfaces sont grandes, de sorte que le chenal s'évase.

La circulation dans les estuaires dépend de plusieurs facteurs. La marée a une influence très importante sur cette circulation. Le volume de l'eau d'un estuaire entre marée haute et marée basse est connue sous l'appellation de « tidal prism ». Les courants engendrés par ce volume d'eau entrant et sortant dépendent de la géométrie du bassin et de l'étendue de la marée (distance parcourue par le niveau depuis le jusant jusqu'au flot). Dans les estuaires dans lesquels cette étendue est importante, les courants de marée sont capables d'effectuer le mélange des eaux fluviales et des eaux marines. Dans les estuaires à amplitude de marée plus étroite et des courants moins rapides, l'eau fluviale peut demeurer relativement non mélangée dans le bassin et former une couche de basse densité flottant à la surface d'une eau salée plus dense.

La quantité d'eau fraîche entrante est importante pour déterminer la nature de l'estuaire. Durant les périodes à décharge considérable, l'eau douce peut refouler la plus grande partie de l'eau salée hors de l'estuaire. Au cours des autres saisons, lorsque la décharge est inférieure, l'estuaire peut ressembler plus à un milieu marin qu'à

un milieu estuarien. Une décharge fluviale modérée peut stratifier l'estuaire, l'eau saumâtre surmontant l'eau salée, plus dense.

Le vent peut exercer une influence profonde sur le brassage des eaux de l'estuaire, créant des ondes locales provoquant la rupture de la stratification. En outre, par la violence du temps à la surface, il peut occasionner un transport d'eau superficielle et renforcer ainsi ou retarder le flux normal de la marée.

La glace aussi peut affecter la circulation dans l'estuaire, en différents sens. Lorsque de grandes surfaces sont couvertes de glace, les ondes locales provoquées par le vent n'ont que peu d'effet sur le brassage des eaux de la surface jusqu'au fond. Au contraire, des chenaux étroits occasionnés par le blocage des glaces peuvent augmenter localement les courants de marée et le brassage. Au printemps, la fonte des neiges et des glaces produit une eau à densité inférieure à l'eau normale de l'estuaire et peut conduire à une stratification.

Les dimensions physiques aussi sont très importantes au point de vue hydrologique. Des estuaires larges, peu profonds, sont plus susceptibles aux effets du vent sur le brassage des eaux, que les estuaires plus profonds. Il existe une certaine quantité de déplacements en va-et-vient des eaux, dans la plupart des estuaires, lorsque l'eau entre et sort du bassin. Il existe cependant un gabarit bien net de la circulation à l'intérieur des estuaires, fonction du brassage des eaux dans cette région complexe : la circulation estuarienne.

Les estuaires les plus fortement stratifiés sont situés dans les régions où l'amplitude de marée est petite et la décharge de l'eau de rivière, forte. Dans ces cas, l'eau moins dense de la rivière glisse au-dessus de l'eau salée plus dense, formant ainsi des stratifications ou des couches d'eau à l'intérieur des estuaires. L'eau de rivière se transforme progressivement en eau saumâtre à mesure que le brassage avec l'eau salée s'effectue.

Il est possible que des ondes internes se développent à l'interface entre l'eau limnique, l'eau saumâtre et l'eau salée sous-jacente. La formation de ces ondes internes peut occasionner le brassage d'une partie de l'eau salée sous-jacente avec l'eau saumâtre surnageante, plus légère. Ce qui signifie que de l'eau salée peut être transportée vers la mer dans les couches supérieures et qu'un courant lent d'eau salée, marine, peut s'établir vers l'amont, le long du fond de l'estuaire.

Avec l'augmentation du flot ou la diminution de la décharge de la rivière, un plus grand brassage a lieu entre les eaux supérieures et inférieures. Le fort gradient de salinité rencontré dans certains estuaires fortement stratifiés est plus diffus dans les estuaires à stratification modérée.

ESTUAIRES A HOMOGENEITE VERTICALE

Lorsque la marée et les vents sont à l'origine de l'augmentation du brassage, la stratification diminue en intensité et atteint un point où les propriétés depuis la surface jusqu'au fond, sont relativement constantes à

n'importe quel point de l'estuaire. Toutefois, lorsque le gradient vertical n'existe plus, il se produit néanmoins un fort gradient horizontal s'étendant depuis l'eau saumâtre jusqu'à l'eau réellement salée à l'entrée de l'estuaire.

L'origine des sédiments d'un estuaire est très controversée car, du fait des mouvements de va-et-vient de la marée, il est difficile de suivre leur devenir. Seule l'étude en laboratoire des minéraux présents dans les sables et les vases permet d'en préciser l'origine.

L'action érosive de la mer est compensée dans les estuaires par la capacité d'alluvionnement du fleuve, qui colmate ses rives et comble son estuaire créant des bancs de sable ou de vase qui tendent à affleurer.

B. - Milieu chimique.

Le milieu estuarien est très complexe et il n'existe pas ce que l'on pourrait envisager comme un estuaire-type. Les caractéristiques de chacun d'eux sont largement influencées par le genre d'eaux reçues. C'est ainsi que l'étude d'un estuaire déterminé nécessite l'étude préliminaire des eaux d'amont. A cause de la nature composite des estuaires, les limites biologiques du milieu sont très incertaines.

Les variations physico-chimiques y sont, en général, d'origine biologique. Le milieu vital est caractérisé, pour une large part, par son pH et son potentiel Eh.

Cette variabilité du milieu a été étudiée par beaucoup d'auteurs; elle dépend de plusieurs facteurs : l'introduction de l'eau de mer par la marée ou de l'eau douce par la décharge de la rivière lors du jusant, par la configuration, par le climat, l'influence d'une foule de facteurs biologiques, y compris les facteurs anthropobiotiques, pour ne mentionner que les principaux. Dans ce milieu, l'état du fond avec sa biocénose particulière, influence profondément l'eau surnageante. Alors que plusieurs processus non biologiques (oxydation, échange d'ions, absorption, etc.) se manifestent dans et à la surface de la vase, les réductions ont toutes une origine biologique. L'étude des oxydo-réductions biologiques, telles qu'elles se produisent dans la vase, est, dès lors, extrêmement importante.

La chlorinité est considérée comme le facteur le plus adéquat, dans ces systèmes, aux fins de déterminer le degré de brassage des éléments marins et fluviaux. Du point de vue écologique, la répartition de la chlorinité absolue est un élément majeur pour déterminer les limites d'invasion dans un tel système d'organismes marins et limniques. Les variations très rapides de cette chlorinité ont une part importante dans l'adaptation totale d'organismes à un niveau particulier de la concentration en NaCl.

Cette dernière est sujette à des variations beaucoup plus grandes par dilution et échanges par mélange, que d'autres facteurs hydrologiques. C'est pourquoi il est important de connaître sa répartition pour permettre la délimitation de certaines zonations. Les limites supérieure et inférieure du gradient peuvent être établies par la répartition du Cl ‰ encore que les limites qu'on parvient à établir ainsi entre des masses d'eau marines et nériti-

ques ne sont jamais très nettes. On trouve dans tout système estuarien une masse d'eau à gradient bien développé de salinité, se terminant par une eau homogène en direction de la mer. Dans les systèmes à marée, il n'existe qu'une faible stratification verticale de la chlorinité, sauf comme conséquence immédiate de la décharge lors du jusant.

Cependant, aux endroits où on ne rencontre que peu de brassage vertical dû à la marée, des poches d'eau à chlorinité élevée peuvent être séparées dans des parties plus profondes après les pluies d'hiver et persister occasionnellement jusqu'à l'hiver suivant avant qu'une homogénéisation verticale ne se produise.

Oxygène dissous.

Dans toute masse d'eau, la concentration en oxygène dissous est déterminée par des processus biologiques : libération par la photosynthèse et la respiration avec sa demande en oxygène par les organismes animaux vivants, l'absorption au cours des réactions de dégradation chimique de la matière organique. Au cours du jusant, la consommation par les matières colloïdales en suspension semble être maximum à proximité de la limite de l'eau limnique et les zones à gradient de chlorinité.

À la surface des zones marines et des eaux soumises aux effets de la marée, la concentration en oxygène est située normalement près de la saturation. Dans la zone à eau limnique, au contraire, règne un déficit de la saturation. Un gradient assez persistant s'installe également depuis l'extrémité marine jusqu'à la zone à eau limnique du système estuarien. Probablement sous l'effet de l'augmentation parallèle de la concentration en matières en suspension et de la matière organique en général.

Dans les eaux profondes de certains systèmes et particulièrement dans la zone marine, la matière organique s'accumule durant le printemps et au cours de la reproduction massive organique estivale.

La photosynthèse ne constitue qu'une des sources d'oxygène, l'air en est une seconde. Beaucoup d'estuaires, larges et peu profonds, sont aptes à absorber de grandes quantités d'oxygène indispensable, à l'interface eau-air, par la turbulence, et les courants de convection. Les conditions anaérobiques ne s'installent qu'au moment où ces échanges font défaut.

Le pourcentage élevé de matières organiques, aussi bien en suspension que sédimentées sous forme de boue noire, a été souligné par beaucoup d'auteurs. La décomposition bactérienne de cette matière absorbe de grandes quantités d'oxygène; aussi, une tension basse de l'oxygène s'établit dans ces vases organiques ou dans les eaux en contact direct avec elles. Des concentrations peu élevées, l'exhaure même d'oxygène peuvent se produire dans les eaux surmontant de tels dépôts de vase durant la nuit ou à marée basse, même si les valeurs sont élevées au cours de la journée. Il faut souligner toutefois que ces déficiences sont généralement locales et que les eaux estuariennes ouvertes possèdent généralement des concentrations élevées, inférieures à celles de l'eau de mer.

Alcalinité, réserve alcaline, pH.

Comme le pH et la concentration en oxygène dépendent partiellement de l'alcalinité, il convient de traiter d'abord de cette dernière. L'eau de mer tient en solution certains radicaux basiques en excès sur les radicaux acides équivalents. Cet excès est équivalent aux radicaux bicarbonate, carbonate et borate.

En Mer du Nord l'alcalinité normale est, en moyenne, 2,454, alors que les eaux de rivière montrent des valeurs beaucoup plus variables, généralement plus basses, de sorte que la valeur de l'alcalinité augmente avec la proportion d'eau de mer dans le mélange saumâtre, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la salinité. Les valeurs les plus élevées se rencontrent à l'embouchure de l'estuaire, à marée haute.

Par l'action conjuguée des radicaux d'acides faibles : bicarbonate, carbonate, et les radicaux basiques en excès, l'eau de mer acquiert un pouvoir tampon, de sorte que le pH reste relativement stable autour de 8,1-8,3. L'eau de rivière, au contraire, n'est que très rarement tamponnée. Il s'ensuit qu'à l'extrémité supérieure de l'estuaire, dans la partie limnique, on peut rencontrer des variations très importantes.

Il arrive fréquemment que l'eau de rivière contient un mélange complexe d'acides organiques mal définis sous le nom d'acides humiques. Colloïdes chargés négativement, avec un pH moyen de 6,5, ils sont coagulés au cours du brassage avec des eaux salées, surtout à l'extrémité supérieure de l'estuaire : le pH monte rapidement.

Les variations de pH sont dues généralement aux variations de la concentration du CO_2 en solution, un pH bas indiquant une forte concentration et vice versa. Dans les vases contenant beaucoup de matières organiques on notera des pH bas, l'acide carbonique étant produit par la décomposition bactérienne. Des pH élevés se rencontrent aux endroits où les plantes abondent, des valeurs jusque pH 9,6 y ont été enregistrées. La photosynthèse ne se manifestant qu'à la lumière solaire, il n'est pas surprenant qu'on ait trouvé une variation diurne et saisonnière, non seulement dans la concentration du CO_2 mais également pour le pH et la concentration en oxygène. On a pu démontrer ainsi des valeurs minima de pH avec des déficits de la saturation en début de matinée, et des maxima de pH avec des sursaturations de l'oxygène allant jusque 200 % en début d'après-midi.

En ce qui concerne la caractérisation du milieu par le pH et le Eh, les variations de ces deux facteurs sont régies par un grand nombre d'autres variables, telles la présence ou l'absence de dérivés organiques ionisés ou non, telles encore des facteurs physico-chimiques, la constante de dissociation de l'hydrogène sulfuré, l'acide phosphorique, l'acide carbonique, le produit de solubilité de substances comme FeS , CaCO_3 , FePO_4 , pour n'en citer que quelques-uns. Ajoutons à cela les processus biologiques et a-biologiques comme la réduction des sulfates, l'oxydation des sulfures, la photosynthèse, la sédimentation même.

En outre, plusieurs organismes estuariens secrètent des substances réductrices : des sels de sulphonium et leurs produits de décomposition, comme c'est le cas pour *Ulva*, *Enteromorpha*, *Fucus* et *Polysiphonia*. Il n'est pas impossible que des dérivés similaires soient excrétés par des bactéries réductrices des sulfates et des thiobactériacées.

On verra plus loin l'incidence de ces divers groupes sur la chimie des eaux d'estuaires.

Phosphore minéral.

La quantité de phosphore minéral entraînée depuis l'intérieur du pays vers les cours d'eau, dépend du volume des précipitations et des caractéristiques des sols. On peut s'attendre à trouver dans un système estuarien le maximum des phosphates dans la partie limnique avec un décroissement plutôt rapide vers la zone marine.

Phosphore organique.

La quantité de phosphore total des eaux estuariennes groupe outre le phosphore inorganique et organique comme tel, du phosphore dérivé du phosphate ferrique colloïdal et d'autres phosphates encore, insolubles. Ces derniers ne se trouvent pas immédiatement à la disposition pour l'assimilation de la faune et de la flore locales. On connaît également du phosphore engagé dans des particules détritiques provenant du plancton local ou introduites par turbulence lors du mélange de masses d'eau différentes.

Dans un estuaire à décharge minime, où le système marin domine par conséquent, ces formes de phosphore minéral colloïdal insoluble, provenant du lessivage des sols, ne se rencontrent qu'en quantités insignifiantes. Dans ces régions du système, les valeurs trouvées pour le phosphore organique proviennent du calcul de la différence entre le phosphore minéral soluble et le phosphore total. Elles sont considérées tout au plus comme un indice de la quantité de phosphore organique combiné à des détritiques ou du phosphore organique soluble dans la masse aquatique.

Sous cette réserve, on admet que des variations locales minimales dans la concentration du phosphore organique peuvent se manifester dans les eaux de surface de chaque système.

Un minimum se manifeste généralement dans les eaux profondes, vers l'extrémité supérieure de la zone marine du système, le maximum absolu variant largement de système à système, dans chaque cas particulier.

Dans la vase proprement dite, le rapport entre les quantités actuelles présentes comme phosphore interstitiel et adsorbé est déterminé par le pouvoir adsorbant de la vase, dépendant de la teneur en colloïdes argileux et de la présence de complexes organiques contenant du fer.

Les deux phosphores, interstitiel et adsorbé, sont utilisés dans les milieux biotiques de la vase avec transformation en phosphore organique. Leur absorption est une fonction du type d'organismes vivants prédominants dans la vase, type déterminé par le pH, le potentiel

redox, la concentration de l'oxygène, et d'autres propriétés encore de la vase elle-même. La dégradation locale de ce phosphore à la surface de la vase, est déterminée par la porosité de la vase et la circulation de l'eau au-dessus de la surface de celle-ci.

Le phosphore extrait est rendu à la disposition du plancton dans la masse d'eau surnageante. Lors de la précipitation du phosphore organique détritique, mis en liberté par la dégradation du plancton, une partie est transformée en phosphore organique dans l'eau même, une proportion cependant est sédimentée à la surface de la vase. Une dégradation ultérieure libre du phosphore dont une partie entre dans le cycle du phosphore dans la vase comme forme interstitielle.

La concentration du phosphore dans la vase, à n'importe quel moment, constitue une balance dynamique entre la libération et l'accroissement. Le phosphore interstitiel peut varier considérablement dans n'importe quel échantillon, d'une concentration moyenne. Cependant sa répartition est représentative des conditions existant à l'intérieur d'un système estuarien à des conditions moyennes. On enregistre la concentration maximale, en règle générale, vers la zone marine, une concentration relative dans la zone à marée. Pratiquement rien n'est observé dans la zone du gradient et la zone limnique.

La haute concentration en vases argileuses dans le gradient et la zone à marées, tend à adsorber le phosphore, de sorte que la moyenne en phosphore interstitiel est basse. Dans la zone marine, au contraire, la plus forte quantité de plancton et l'existence d'un sol sablonneux favorisent le maintien d'une concentration plus élevée en phosphore interstitiel.

Phosphore adsorbé.

Dans un système estuarien normal, la concentration de ce phosphore est liée à la répartition des dépôts dans lesquels les argiles colloïdales prédominent. Leur concentration maximale se situe dans les régions à marées et les régions supérieures du gradient.

Phosphore total.

Le phosphore détritique apporté à la surface de la vase par la dégradation du plancton est maximum dans la zone marine. Dans la partie limnique, les dépôts contiennent des quantités considérables de phosphore organique et minéral d'origine terrestre. Dans une section longitudinale d'un système estuarien normal, on trouve le phosphore total au maximum dans les deux zones, marine et limnique, malgré leur différence d'origine.

Azote nitrique.

Des quantités relativement élevées d'azote nitrique sont invariablement déchargées au cours d'une marée dans un estuaire. La répartition avec un maximum prononcé se trouve localisée vers la partie limnique du système. Elle est typique pour la plupart des systèmes. Il existe probablement une concentration analogue élevée d'azote ammoniacal, organique et même nitreux,

celui-ci parvenu dans le système, en quantités minimales, suivant le ruissellement depuis l'arrière-pays.

Certains organismes et plantes préfèrent souvent l'azote ammoniacal. Il est par conséquent probable que les nitrates ne représentent qu'une part de l'apport total et ne fonctionnent pas comme facteur limitant dans la productivité estuarienne.

C. - Milieu biologique.

Les organismes d'un estuaire doivent s'adapter à un milieu des plus variables. Alors que dans d'autres milieux règnent des conditions plus extrêmes de température, chaude ou froide, de salinité même, dans aucun les variations ne sont aussi rapides et ce à plusieurs points de vue, qu'à l'intérieur d'un estuaire. La salinité peut varier à n'importe quel point de son parcours depuis l'eau douce jusqu'à l'eau de mer, dans l'espace d'une seule marée. A un moment donné une masse d'eau s'avance dans l'estuaire, et, quelques heures plus tard, le calme revenu, les plus fines particules en suspension se sédimentent. Lorsque l'amplitude de la marée est forte, de grandes surfaces sont exposées à marée basse aux effets complets des radiations solaires à midi, aux gels, durant la nuit.

A l'intérieur de l'estuaire deux gradients majeurs se manifestent résultant de la marée périodique : un longitudinal, l'autre transversal. Ces deux gradients sont à l'origine d'une variété de biotopes. Chacun d'eux possède ses caractéristiques propres et ses animaux et plantes caractéristiques.

L'eau proprement dite recèle aussi sa faune et flore typiques. Le zooplancton est généralement restreint à un nombre d'espèces relativement petit, mais il peut être très abondant et largement répandu. Certains copépodes comme *Eurytemora* et *Acartia* se rencontrent dans un grand nombre d'estuaires de l'hémisphère nord. Parfois une espèce remplace l'autre, d'après les saisons.

Ainsi *Acartia tonsa* se rencontre dans les estuaires en été alors que l'espèce *Acartia clausi* est généralement plus abondante en hiver. Ces différences peuvent être attribuées à l'interaction de la température et de la salinité basse sur la survivance et la reproduction des deux espèces.

On a constaté l'absence de grandes productions de phytoplancton dans des parties importantes d'un estuaire, indice que cette production doit être régie par des facteurs, différents, en nature et en degré d'activité, de ceux qui se font sentir en pleine mer ou en eau douce.

Plusieurs travaux ont montré l'importance de l'adsorption des phosphates dans les dépôts vaseux comme un premier facteur influençant la productivité de l'eau surnageante. Il s'ensuit que les caractéristiques chimiques et physiques de la vase joueraient ainsi un rôle important dans la productivité estuarienne.

Cependant le genre de circulation et le développement extrême de la stratification parviennent à isoler les vases des eaux de surface à un degré plus ou moins important. La séquence des diverses réactions est due à

une succession des divers membres de la biocénose : bactéries réductrices des sulfates, thiobactériacées, rhodobactériacées, chlorobactériacées et algues.

Il semble bien (L. G. M. BAAS-BECKING et E. J. FERWOOD, 1955), qu'un point de départ adéquat dans l'étude de la biocénose des estuaires serait l'étude du cycle du soufre. Celui-ci comprend inévitablement une série d'oxydo-réductions, donnant naissance à une grande quantité de dérivés solubles et insolubles. Les divers organismes intervenant dans ces réactions sont assez bien connus.

La réduction des sulfates constitue d'ailleurs une des réactions dominantes dans les vases des estuaires.

La production de sels de sulphonium par des algues et des phanérogames sur les plages vaseuses, montre à quel point ces organismes font partie intégrante du cycle du soufre.

Une étude complète devrait également comporter les organismes à chlorophylle, ceux-ci influençant les caractères redox du milieu externe.

Certaines bactéries capables de réduire les sulfates possèdent une amplitude très grande. Elles sont thermotolérantes, psychrophiles et s'observent même dans des eaux acides et les eaux de salines.

L. G. M. BAAS-BECKING a effectué des séries de cultures de vases aux fins d'étudier la réduction des sulfates de plus près, dans différentes conditions.

Trois groupes de thiobactéries s'y rencontrent : le groupe des thiooxydantes oxydant le soufre et les thio-sulfates en acide sulfurique, ensuite les aérobies *Thiobacillus denitrificans* et *Thiobacillus thioparus*.

Le groupe moyen désigné comme thiooxydants montre une activité en milieu alcalin et, à un potentiel bas (au-dessus de -200 mV), conduit à une augmentation concomitante du pH et du Eh jusqu'à des pH finaux de 1 à 2.

De même que les bactéries réductrices des sulfates et les Thiobactériacées, les Rhodobactériacées tolèrent des milieux extrêmes. Les limites de pH observés semblent être 4,92 (mesures in vitro) et 10,4 (mesures in loco). Les Thiorhodacées sont les habitants réguliers de la surface de la vase noire. On trouvera des renseignements plus étendus plus loin dans ce travail, au chapitre XI.

Quant à certaines algues, en ce qui concerne le pH et le potentiel, elles forment un grand contraste avec les chlorobactériacées. Ces dernières sont sténobiontes, leur milieu est rigoureusement délimité par la nature, alors que les algues peuvent s'observer depuis des pH de 1,2 jusque 10,0 et plus dans les salines. Ni la salinité, ni la température ne paraissent inhiber leur développement. Dans les estuaires, leur répartition souvent exprimée par une augmentation concomitante du pH et du rH, peut se faire endéans l'heure, alors que la production de sels de sulphonium par *Enteromorpha*, produisant une diminution simultanée du pH et du rH, peut être indiquée après un couple d'heures seulement. Certaines algues secrètent des substances réductrices et produisent un abaissement du Eh en quelques heures dans les limites

nécessaires à la réduction des sulfates. *Enteromorpha* est un compagnon constant des réducteurs des sulfates. Des potentiels très bas sont tolérés par des algues bleues comme *Lyngbia*. Ces formes sont capables de se développer dans des milieux contenant 10^{-4} H₂S. Il serait important d'effectuer des recherches approfondies en ce sens sur les Cyanophycées.

Certains travaux ont montré que plusieurs formes sont à même de supporter de hautes concentrations de H₂S à un pH plutôt bas.

L. G. M. BAAS-BECKING a calculé le Eh de ces milieux en assignant à la tension du H₂S la cause première :

Concentration tolérée pour :	pH	pH ₂ S	Eh (calculé)
Respiration			
<i>Chlamydomonas</i>	4,1	3,0	-11 mV
<i>Euglena gracilis</i>	5,8	3,0	-113
<i>Hormidium flaccidum</i>	7,0	3,0	-186
Photosynthèse			
<i>Hormidium flaccidum</i>	6,5	2,5	-170

Il résulte de tous les faits observés que la coexistence de certaines bactéries pourrait être indicatrice d'une certaine relation pH/Eh et que, inversement, on pourrait prédire la nature de l'organisme actif si pH et Eh d'un certain milieu ont été fixés.

Il reste toutefois établi que plus de facteurs encore devraient être mesurés avant qu'on puisse donner une description complète de la biocénose microbienne d'un estuaire. Une étude des substances organiques est certainement requise. Il est hors de doute que les cycles et du carbone et de l'azote ont également une fonction très importante.

Les gradients pour *Enteromorpha* sont très étendus. Capable d'exister aussi bien en eau douce qu'à des concentrations en sel plus élevées qu'en eau de mer, hautement résistante à la dessiccation, c'est une des plantes principales colonisant les surfaces intertidales. Sa densité peut atteindre plusieurs kilogrammes au mètre carré.

L'algue secrète des composés acides hautement réducteurs. Un d'entre-eux est probablement identique à celui décrit par R. BYWOOD et F. CHALLENGER, 1953 : le Diméthyl-p-carboxyethylsulphonium chlorure. A la lumière, certains de ces composés sont ou réabsorbés ou détruits.

Grâce à ce processus, comme d'ailleurs à un pouvoir de photosynthèse intensif, les limites du Eh-pH de cette espèce sont très étendues : Eh + 600 à - 100 mV, pH 4,8 à 9,56.

Par la production de sels tels que ceux de sulphonium, les caractères du milieu ambiant sont aptes à subir une réduction des sulfates en un laps de temps très court. Il se pourrait bien qu'il y ait production directe de H₂S par *Enteromorpha*.

L'influence de ces substances sur l'alcalinité de l'eau de mer et des estuaires est profonde, les carbonates et les bicarbonates disparaissent généralement. Lors de la dé-

composition de *Enteromorpha*, le pouvoir tampon de la solution doit être attribué presque en totalité au système SH-H₂S. Il y a ainsi formation d'acides organiques. La question de savoir si le soufre organique dans la plante, ou la réduction des sulfates, sont les sources de sulfures inorganiques, reste encore une question ouverte.

La proportion de substance sèche, de cendres, de phosphore et de silice est exceptionnellement variable. Ceci est dû en premier lieu au fait que les matières minérales s'accumulent dans la membrane externe, pectique. Cette membrane se reforme continuellement durant la vie de l'algue.

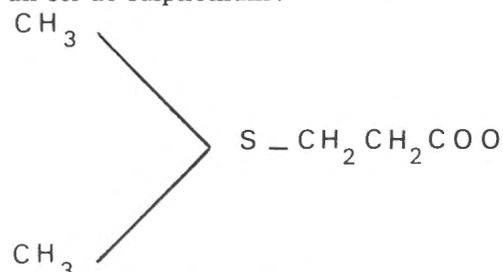
Des hydroxy-acides, spécialement des acides uroniques (présents dans la membrane) sont connus comme étant de puissants agents de chélation pour les phosphates. On est parvenu à démontrer la présence de phosphates et de fer en particules dans la membrane pectique.

C'est une des raisons pour lesquelles il est difficile de mesurer le taux d'accumulation. De plus, du phosphore est continuellement libéré par la plante, aussi bien sous forme soluble qu'insoluble en milieu acide.

Enteromorpha exerce une grande influence sur son milieu ambiant. En eau de mer bien éclairée, le pH augmente par la voie normale jusque 9,4-9,6 à cause du changement de l'équilibre du système bicarbonate-carbonate produit par la photosynthèse.

L'espèce semble préparer le milieu en vue de la réduction des sulfates en un laps de temps très court. De la vase noire se forme rapidement sous pression dans des masses d'*Enteromorpha* accumulées.

R. BYWOOD et F. CHALLENGER (1953) ont montré la formation de sulfure de diméthyle, apparemment produit d'un sel de sulphonium :



Des substances identiques ou similaires sont formées par d'autres algues supérieures, par *Desulphovibrio* et des Thiobactériacées. D'après F. CHALLENGER et ses collaborateurs, la methionine constituerait le point de départ.

La formation de H₂S a donc un rôle particulièrement important dans les cycles organiques et inorganiques de la matière dans le milieu estuarien. L'odeur particulière qu'on remarque dans la plupart des estuaires est d'ailleurs due à la présence de ces substances.

A côté du pouvoir de chélation des acides secrétés par *Enteromorpha* ou libérés lors de la décomposition, l'algue possède un autre mécanisme par lequel des phosphates peuvent être mis à la disposition.

A tout ce qui précède se rattache encore une autre question, celle relative aux produits organiques colorés,

connus, comme nous l'avons dit précédemment, sous le nom d'acides humiques.

L'eau limnique (J. PHILIPS, 1972) contient environ dix fois plus de matière organique en solution que l'eau de mer, généralement sous forme d'acides humiques dérivés des sols lavés par l'eau de ruissellement. Des substances semblables sont produites par des algues : les produits nommés substances jaunes, « Gelbstoff ».

Les dérivés organiques de ce type possèdent la propriété de lier des traces d'ions métalliques (R. J. BARSDATE, 1970). On connaît en particulier l'association fer-acides humiques (J. SHAPIRO, 1967), La structure de ce matériel humique est compliquée, mais il semble bien qu'il est constitué de polyanions à trois dimensions, très longs, composés de noyaux aromatiques avec des groupements fonctionnels phénoliques et carboxyliques, liés entre-eux par des liaisons variées, dont certaines contiennent de l'azote.

Ces acides humiques précipitent graduellement au contact de l'eau de mer (J. MCN. SIEBURTH et A. JENSEN, 1968) et il est certain qu'ils sont très importants en ce qui concerne la fertilité des estuaires.

T. C. NELSON (1947) a montré l'existence d'une corrélation entre de fortes pluies avec érosion du sol, et des fleurs d'eau de *Skeletonema costatum* dans certaines eaux côtières. Des espèces planctoniques néritiques demandent des quantités de fer plus grandes que les formes océaniques (J. H. RYTHER et D. D. KRAMER, 1961). On a pu démontrer que les dinoflagellates marins répondent à l'addition d'acides humiques ou à l'eau de rivière contenant des quantités appréciables de ces matériaux, avec un degré et une vitesse de croissance accrues (A. PRAKASH et M. A. RASHID, 1968).

Une vitamine du groupe B₁ la thiamine, essentielle pour certaines algues unicellulaires, proviendrait du drainage des terres. Mais le mécanisme de cette influence de composés organiques des rivières sur l'écologie des estuaires est loin d'être parfaitement connu.

Les estuaires sont, en outre, généralement riches en vitamines B₁₂, facteur de croissance essentiel pour beaucoup de micro-algues, agents importants dans la productivité primaire. En plus, thiamine et biotine sont requises, mais moins fréquemment (M. R. DROOP, 1962 et PROVASOLI, 1963).

STARR (1956) a montré que l'eau de drainage des schorres est particulièrement riche en vitamine B₁₂ produite en premier lieu par certaines bactéries et des cyanophycées. Dans les mers, les bactéries hétérotrophes sont probablement la source la plus importante de vitamines.

Au point de vue physiologique, un estuaire constitue certainement un milieu unique pour la vie aquatique. Il comprend en effet des zones de transition entre deux milieux totalement différents : eau de mer-eau limnique, des marées et des fluctuations dans la décharge d'eau douce, toutes conditions pouvant varier très souvent et dans une très large mesure (L. C. BEADLE, 1972). Dans les régions arides, de petites pièces d'eau subissent des

oscillations également grandes entre l'eau douce, l'eau à salinité particulièrement élevée et la dessiccation totale, mais les subissent d'une manière assez lente pour permettre à des séries d'organismes d'accomplir leur cycle vital complet dans des conditions plus ou moins totales. Il n'en est pas de même dans le cas des estuaires où, deux fois par jour, chaque organisme est soumis à des variations de marée. Aussi n'est-il pas surprenant que relativement peu d'espèces ont réussi à s'adapter à ces fluctuations rapides.

Du point de vue écologique, salinité et composition chimique de l'eau sont les facteurs à variation rapide ayant le plus d'influence. L'ensemble des variations : vitesses du courant, profondeur de l'estuaire et température est important pour l'impact sur la structure et la composition des sédiments. L'amplitude de ces oscillations en un point donné et sur toute la longueur de la rivière soumise aux conditions estuariennes, dépend du volume et de la vitesse du courant de décharge de cette rivière.

Beaucoup de terres bordant des estuaires sont suffisamment basses pour être submergées d'eau saumâtre lors de fortes marées. Ainsi les prés salés peuvent-ils devenir plus salés que la mer elle-même et les conditions d'existence y ressemblent alors à des eaux continentales hypersalées avec leurs faune et flore caractéristiques.

Un autre caractère d'importance biologique est constitué par l'apport de matières organiques particulées par le fleuve ou la rivière et déposées dans les sédiments. Elles viennent en contact ici avec une concentration en sels élevée, spécialement en sulfates, et fournissent ainsi des conditions pour une réduction bactérienne intense; aussi, en-dessous de la surface des sédiments règne-t-il un milieu anaérobie chargé d'hydrogène sulfuré.

Une adaptation à chacune de ces situations exige des modifications physiologiques, ne fût-ce que l'adaptation aux fluctuations du facteur dominant : la salinité. On peut étudier celle-ci à différents points de vue, depuis l'organisme entier comme tel, jusqu'aux constituants intracellulaires.

C'est surtout le cas pour les protozoaires, les micro-algues et pour beaucoup de coelentérés : leurs cellules sont la plupart du temps en contact direct avec le milieu aqueux externe. L'échange y est direct entre l'eau de mer ou l'eau saumâtre et le milieu interne.

Un transport actif ne constitue pas une faculté nouvelle associée à l'invasion d'eau saumâtre. Les animaux marins sont préadaptés à ce point de vue.

On sait que, jusqu'à un certain point, le degré de salinité, comme d'autres facteurs d'ailleurs, qu'un animal peut tolérer, peuvent augmenter et être supportés par une acclimatation progressive (O. KINNE, 1964).

La connaissance de la nature des mécanismes par lesquels les animaux sont capables de supporter des fluctuations des facteurs dominants d'un estuaire est indispensable pour comprendre leurs relations avec le milieu naturel environnant. La température constitue une variable particulièrement importante affectant les

animaux estuariens directement, en ce qui concerne leur développement et leur croissance, et indirectement par son influence sur les mécanismes réglant l'osmose.

Les effets séparés et combinés de la température et de la salinité sur les animaux marins et d'eau saumâtre ont été étudiés par O. KINNE (1963-1964).

L'établissement et le maintien d'une espèce dans un milieu donné dépend de l'adaptation complète de tous les stades du développement de l'organisme, malgré qu'un stade particulier puisse migrer temporairement vers un autre milieu auquel il est mieux adapté. Cette question a été étudiée jusqu'ici; il semble cependant que la tolérance aux variations de salinité chez les œufs et les stades juvéniles soit plus restreinte que chez les adultes.

Dans les estuaires (C. BROCKMANN, 1929), l'eau du flux est continuellement brassée avec de l'eau fluviale de sorte que les organismes sont soumis à une fluctuation continue de la salinité. C'est la raison pour laquelle on trouve dans les eaux stagnantes saumâtres des associations animales et végétales adaptées à un degré de salinité déterminé, alors que dans les estuaires ne peuvent survivre que des espèces supportant une salinité variant constamment.

La marée montante apportant chaque fois de l'eau de mer au sens strict, dans la zone de l'estuaire se meut donc une masse d'eau dont la composition ne demeure jamais semblable.

C. BROCKMANN, 1929, énonce par conséquent les faits suivants :

1. - Il est un fait que par suite des variations de la salinité le plancton meurt. C'est le cas principalement chez les espèces de haute mer à frustules très délicates. Elles n'entrent pas en considération pour la formation de sédiments.

2. - Des espèces d'eau limnique, entraînées par le courant vers l'eau salée, ne sont trouvées dans l'eau saumâtre qu'en nombre très restreint.

3. - Les diatomées des sédiments proviennent pour la plupart de formes néritiques à frustules épaisses, possédant un pouvoir d'adaptation à la salinité très étendu. Les frustules vides, qu'on rencontre si souvent en eau saumâtre, proviennent de la vase remuée et ne sont pas la preuve de la mort prématurée des cellules.

4. - Le phénomène le plus significatif en eau saumâtre n'est pas la mort massive des organismes, mais la production parfois intense de plancton. Au-dessus d'un champ de cadavres flotte une prairie de plancton florissant.

Citons, pour terminer cette partie biologique H. KUFFERATH (1970): « Les nécessités de précision exigent une analyse de plus en plus fouillée des conditions et des facteurs écologiques. Non seulement il y a lieu de s'informer du cycle vital des organismes, mais des observations dans la nature doivent fournir des renseignements sur leur périodicité. Celle-ci est un phénomène bien typique et instructif, indiquant qu'il y a, dans le cycle annuel, des moments de culmination, où il a une conjonction de facteurs favorables. Les déceler et les

mettre en évidence ne peut qu'exercer la sagacité des chercheurs ».

D. - Systèmes estuariens.

Un complexe estuarien est défini comme consistant typiquement en un compartiment dans lequel existe un système de zones (connu sous le nom de système estuarien) où s'opère le mélange des éléments marins et fluviaux. Ce complexe englobe les vases du fond aussi bien que les eaux de l'estuaire et procure des habitats aux ensembles d'organismes.

La limite supérieure dans les terres se trouve près de l'extrême limite de pénétration des traces ultimes des propriétés chimiques et physiques de l'eau de mer. Cette limite est prise comme le point de la zone d'eau limnique où le courant de décharge persiste toute l'année.

La limite inférieure, vers la mer, d'un pareil complexe est définie par une limite assez diffuse entre les eaux estuariennes et les eaux néritiques. Parfois, la limite s'étend depuis l'entrée géographique naturelle du système et la limite supérieure, d'après les régimes du courant, s'étend jusqu'à l'endroit où le comportement des marées s'éteint.

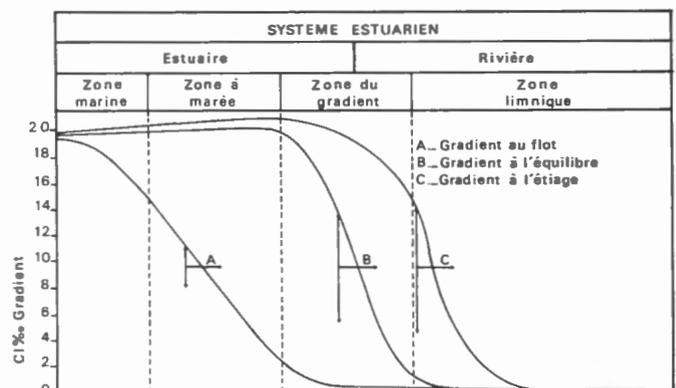


FIG. 6. — Exemple de système estuarien. (Suivant D.J. ROCHFORD, 1951). Explications dans le texte.

Dans un pareil système on peut distinguer les quatre zones suivantes :

a. - La zone marine.

Cette zone se trouve entre la limite un peu diffuse vers la mer et une limite un peu mieux définie de la zone à marée. Le terme de zone marine a été choisi à cause de la similitude de ses propriétés avec celles de la zone néritique toute proche.

b. - La zone à marée.

Ici se rencontrent normalement les pleines manifestations de la montée du niveau des eaux lors des phénomènes de marée. La minime profondeur relative, spécialement dans les baies et les entrées qu'on y rencontre le plus souvent, conduit vers une augmentation marquée de l'étendue des régions intertidales et des plages de boue molle qui y sont associées. Celles-ci sont exposées durant la marée descendante. Le terme de zone à marée (zone tidale, tidal zone) a été choisi à cause du rôle des marées montante et descendante.

c. - La zone à gradient.

Cette zone est limitée respectivement par la zone tidale et la zone limnique. Cette zone a été appelée ainsi à cause du gradient de salinité qu'on y rencontre depuis la chlorinité de l'eau généralement à peu près marine jusqu'à celle de l'eau limnique.

d. - La zone limnique.

Cette zone qui s'étend depuis la limite supérieure de la zone à gradient jusqu'au point où le courant de décharge fluvial persiste, a reçu cette appellation pour une raison évidente.

Dans le diagramme schématique (Fig. 6) d'un système d'estuaire, on a pointé trois courbes de répartition de la chlorinité (D. J. ROCHFORD, 1951), chacune présentant la répartition au cours de conditions différentes lors d'une décharge de la rivière. Les trois points A, B et C, se trouvant sur les courbes sont au même niveau de Cl ‰.

Lorsque ces courbes se déplacent, les points A, B et C sont supposés tels que chaque courbe subit un déplacement horizontal égal et retourne à sa position d'origine. Les lignes verticales passant au travers de ces points indiquent le degré de Cl ‰ que les organismes fixés aux points A, B et C devront supporter au cours de ce cycle qui se déplace. Ces variations dans les propriétés hydrologiques sous l'influence des mouvements oscillants des masses d'eau durant la marée, sont appelées : antagonismes (conflict).

Propriétés des zones.

a. - Zone marine.

1. - Propriétés hydrologiques : chlorinité, température et sels nutritifs, soumises aux mêmes cycles saisonniers que pour les eaux néritiques adjacentes. Une rotation printemps-été persistante des phosphates est un fait normal pour cette zone.

2. - Absence d'antagonisme diurne Cl ‰.

3. - Eau relativement profonde, zones plutôt étroites sujettes à l'exposition durant le jusant.

4. - Les sédiments composés surtout marins surmontant, dans certaines zones, de la boue noire.

5. - Boues du fond caractérisées par une concentration élevée en phosphore interstitiel et des quantités basses de phosphore adsorbé. Carbone et azote généralement élevés.

b. - Zone à flot.

1. - Les cycles des substances nutritives semblables à ceux de la zone marine à un taux de rotation moindre. Température et chlorinité subissant de fortes variations saisonnières mais avec des valeurs moyennes, non très différentes de la zone marine.

2. - Développement minime de l'antagonisme diurne Cl ‰.

3. - Eau relativement peu profonde avec un développement étendu des plages intertidales à vase molle et des échancrures peu profondes.

4. - Sédiments composés principalement de boue noire flocculeuse avec ou sans sable, sauf dans les chenaux affouillés.

5. - Boues caractérisées par une concentration élevée en phosphore adsorbé, fer ferrique, carbone organique et azote total. Rotation de la productivité largement concentrée dans la zone interface boue-eau.

c. - Zone du gradient.

1. - Cycles saisonniers des sels nutritifs peu exprimés. Chlorinité fortement influencée par la décharge d'eau limnique et variant depuis les valeurs au flot jusqu'à celles de l'eau fluviale. Région à instabilité du milieu, exprimée souvent par le déficit de la saturation de l'oxygène.

2. - Conflit diurne de Cl ‰ développé au maximum.

3. - Eau confinée dans des chenaux relativement étroits.

4. - Sédiments variant depuis le sable grossier jusqu'à des boues flocculentes.

5. - Boues caractérisées par des propriétés plutôt similaires à celles des boues de la zone à flot, mais avec un degré de variabilité plus grand.

d. - Zone à eau limnique.

1. - Cycles annuels des sels nutritifs du type zone marine ne constituant pas un trait caractéristique de cette zone à eau limnique. Normalement un excès de sels nutritifs, spécialement de nitrates est à attendre dans cette zone.

2. - Par définition, pas de conflit diurne présent dans cette zone, mais dans les régions à courant plus rapide, on rencontre souvent un cycle diurne de la température avec des valeurs maxima en début d'après-midi et un minimum durant la période avant l'aurore.

3. - Eau confinée dans des chenaux relativement étroits, avec développement de rapides et des bassins affouillés.

4. - Sédiments composés surtout de particules variant en dimensions depuis le sable très grossier jusqu'à des petits galets.

5. - Boue caractérisée par des concentrations de phosphore total et adsorbé assez élevées, mais déficientes en ion ferrique, carbone organique et azote total.

Un système d'estuaire particulier peut être défini ou classé par rapport à la zone occupant le plus grand volume de l'ensemble. Il est évidemment nécessaire de déterminer durant la phase d'équilibre d'un tel système, la position des limites ou bien les zones hydrologiques variées comme défini plus haut.

On calcule alors le volume d'eau entre des limites semblables. Malheureusement on ne dispose presque pas de données bathymétriques dans la plupart des cas de sorte que le calcul de ce volume devient impossible. Cependant là où aucun volume n'est disponible, la zone dominante peut cependant être tellement évidente, qu'elle permet une classification.

CHAPITRE VI

Aperçu géobotanique

Dans ce chapitre, nous voudrions tracer l'aspect de la flore ripicole des eaux tel que nous l'avons connu jusqu'il y a une vingtaine d'années environ. Depuis, les transformations sous l'influence humaine ont été telles que fort peu subsiste encore de la végétation primitive, surtout dans la région fluviale au sens strict. Aussi est-ce bien uniquement à l'intention de ceux qui viendront après que nous publions ces notes.

A. - Aperçu géographique.

Les descriptions géologique et hydrographique détaillées de cette grande plaine basse, dépasse le cadre de cet ouvrage. Plusieurs auteurs : R. BLANCHARD (1906), A. DE HOON (1853), J. DE LANGHE (1939), M. KUMMER (1844), W. LOPPENS (1932), J. MASSART (1908), L. VAN MEEL (1949) et d'autres encore, ont déjà traité la question à des points de vue divers.

Dans un chapitre de son « Esquisse de la géographie botanique de la Belgique », consacré aux conditions d'existence des végétaux, J. MASSART (1910) définit les parties qui intéressent plus spécialement le présent mémoire :

« Les polders sont des terrains situés en dessous du niveau des hautes mers et protégés par les dunes ou par des digues artificielles. Les plaines basses font partie de la grande plaine Cimbrique (ou Baltique), unie ou monotone, qui s'étend sur toute l'Europe continentale du Nord-Ouest, depuis Calais jusqu'en URSS, en suivant le littoral. Dans les Flandres et la Province d'Anvers, la plaine basse ne dépasse que de quelques mètres le niveau des eaux, elle se relève à l'Est de cette province et dans le Limbourg ».

Dans un autre ouvrage : « Essai de géographie botanique des districts littoraux et alluviaux de la Belgique », le même auteur (1908) a décrit les régions dans lesquelles sont situées les eaux étudiées dans les chapitres suivants.

« Dunes littorales. Elles font un bourrelet presque continu le long de la plage ; très larges entre la frontière française et Nieuport, elles se rétrécissent de plus en plus vers Ostende, pour devenir de nouveau plus étendues, au Coq. Depuis Wenduine jusqu'à Heist, elles manquent complètement et sont remplacées par la Digue du Comte Jean. A Heist, elles reprennent une certaine largeur jusqu'à la frontière néerlandaise. Dans les endroits où elles sont assez étendues, elles sont disposées en plusieurs rangées, entre lesquelles s'étendent des vallées plus ou moins profondes et humides : les pannes ».

« Alluvions fluvio-marines : slikkes et schorres. En trois points de la côte, la ligne des dunes est coupée pour

livrer passage à des cours d'eau, à Nieuport débouche l'Yser, à Ostende l'ancien Yperlee, à Knokke l'ancien Zwiijn. En ces endroits, la sédimentation des alluvions apportées par les rivières continue à s'accomplir, il s'y forme des couches d'argile, en tout semblables à l'argile poldérienne qui s'est déposée depuis le IV^e siècle sur les terrains successivement noyés par la mer.

» On appelle slikke, la portion qui est inondée à chaque marée haute, même lors de la morte-eau ; le schorre est la portion plus élevée que les eaux n'atteignent qu'aux marées de vive-eau.

» Sur la côte même, les slikkes et les schorres sont réduits à fort peu de chose. A Ostende, l'endiguement de la rivière est complet et l'on ne rencontre plus les plantes des alluvions saumâtres que çà et là dans le bassin de chasse. Les vases fluvio-marines les plus importantes sont celles du Bas-Escaut. En aval de Lillo, les eaux sont fortement salées à marée haute et le fleuve est bordé d'intéressantes alluvions où se retrouvent les plantes caractéristiques de ce district.

» Alluvions fluviales. En amont de Lillo, la salure n'est plus suffisante pour imprimer à la flore un cachet spécial ; pourtant, on comprend que la limite ne soit pas tranchée nettement ; il y a naturellement une région où les alluvions fluvio-marines et les alluvions fluviales se mélangent.

» Cette région indéfinie s'étend jusque vers Burght. En amont de ce point, on ne rencontre plus que d'une manière tout à fait exceptionnelle les plantes des slikkes et des schorres.

» Le district des alluvions fluviales remonte le long de l'Escaut et de ses affluents aussi haut que se fait sentir la marée. Pour plusieurs de ces rivières, la limite supérieure artificielle est constituée par une écluse ou un barrage ; il en est ainsi pour l'Escaut à Gand, pour la Dendre à Termonde.

» L'Yser ne possède plus d'alluvions fluviales, puisque le barrage est établi au niveau des slikkes et des schorres.

» Polders. Avant l'endiguement, les eaux de la mer et des rivières s'étaient chaque jour sur toute la région littorale et sur la plaine basse qui borde les rivières. L'argile qu'elles ont déposée est sensiblement la même

Note :

Dans les textes cités ici, nous avons gardé les verbes au temps présent, la plupart devraient se trouver au passé.

partout, qu'elle ait été transportée par les eaux saumâtres du littoral du Bas-Escaut, ou par les eaux douces, mais à courant très lent des rivières. La différence de salure qui existait lors de la construction des digues s'est effacée petit à petit et, actuellement, les polders marins ont les mêmes caractères que les polders fluviaux. Il n'y a donc pas de raison de séparer le district poldérien en une portion marine et une portion fluviale.

» Latéralement, le district poldérien s'étend jusqu'aux districts campinien, flandrien ou hesbayen. Lorsque la pente du sol est forte, ainsi que c'est le cas le long de petits affluents de l'Yser et aussi le long de la plupart des affluents de l'Escaut, le passage du poldérien au district voisin est net et précis. Mais, lorsque le pays est très plat et qu'il se continue à peu près horizontalement au-delà du poldérien aussi bien que sur celui-ci, la délimitation n'est possible que par l'examen de la terre et de la végétation. Il en est notamment ainsi dans le Nord des deux Flandres; l'affaissement du littoral a continué après que les polders eussent été complètement mis à l'abri des inondations derrière les digues, si la barrière des dunes et des digues était rompue à présent, l'inondation s'étendrait donc notablement plus loin qu'au IX^e siècle. Dans ces régions sablonneuses, qui sont au-dessous du niveau des marées de vive-eau, l'évacuation des eaux est aussi difficile que dans les polders argileux: ces pays sont rayés d'une infinité de petites rigoles, bordées d'Aulnes, et servent au drainage des eaux surabondantes.

» Sable à Cardium. Il reste encore un dernier district, peu important au point de vue de son étendue. Ce sont ces régions où s'est déposée, lors de la rupture des digues, une couche assez épaisse de sable à Cardium. Il n'y a qu'un petit nombre d'endroits où le dépôt de sable ait une puissance suffisante pour donner à la végétation un cachet particulier. Partout ailleurs, le sable existait en quantité assez minime et il a été mélangé intimement à l'argile sous-jacente ».

Pour les lecteurs qui s'intéresseraient plus particulièrement à la formation des sliques et les schorres, des détails sont à trouver chez: O. LEEGE (1935). *Werden des Land in der Nordsee*. (Schrift. Deutsch. Naturk. Ver. N.F. Bd. 2. Oehringen; Het Waddenboek, éd.: Nederlandsche Geologische Vereniging, Zutphen, 1964).

O. TULIPPE (1941) a traité d'une manière analogue, dans le « Nouveau manuel de la Flore de Belgique et des régions limitrophes » de J. GOFFART, les régions naturelles de la Basse-Belgique. Il brosse en grandes lignes successivement les régions de la zone sablonneuse et de la région poldérienne.

Les régions de la zone sablonneuse. « Entre la région de transition sablo-limoneuse au Sud et la région poldérienne au Nord, écrit-il, la zone sablonneuse étale ses plaines sur des espaces de plus en plus vastes à l'Ouest et à l'Est.

» L'extrême Ouest de cette zone est occupé par la Flandre intérieure, région de faible altitude, presque sans relief, au climat modéré. Ici le sous-sol est constitué

par de l'argile recouverte par endroits de sables ou d'argile sableuse. Tout cela ne constitue cependant pas le véritable sol de la Flandre; celui-ci est formé non pas de limon, mais d'une couverture quaternaire, d'épaisseur très variable, de sable fin, meuble et improductif. Là où cette couverture est épaisse, l'influence du sous-sol imperméable est nulle, d'où des aspects de landes et de pineraies, comme entre Bruges, Eeklo et Torhout; au contraire, là où elle est peu épaisse, l'eau sort de partout et les défoncements opérés par l'homme ont produit un mélange qui a donné des terres assez fertiles. Telle est la partie orientale de la Flandre intérieure ou Flandre sablonneuse. Dans le Pays de Waas, la présence d'un revêtement sableux plus limoneux confère au sol une fertilité plus grande. Enfin, dans les vallées, il y a des alluvions argileuses assez fertiles également. Au total, la Flandre intérieure est une région de cultures assez pauvres, si ce n'est dans les vallées où l'on pratique des cultures riches ».

La région poldérienne. « Entre la zone sablonneuse et la côte, écrit encore O. TULIPPE, s'étend la région poldérienne ou plaine maritime qu'un cordon de dunes sépare de la mer. C'est une bande assez étroite, horizontale qui s'étend dans les Moeres françaises, les polders belges et néerlandais jusqu'aux Marschen de l'Allemagne et du Jutland. Le sous-sol est constitué d'une épaisse nappe de terre argileuse, provenant des invasions marines, d'où un sol perméable, humide, mais extrêmement fertile contenant d'ailleurs un pourcentage élevé de calcaire ainsi que des matières organiques, constituant ainsi une terre de riches cultures et de pâturages luxuriants. La région poldérienne se prolonge à l'intérieur de la zone sablonneuse, le long des sections inférieures des grands fleuves, dans les vallées qui sont par endroits, des plaines très larges. Le sol argileux, d'origine fluviale, y est d'une grande fertilité. Vers l'aval, on passe d'ailleurs sans transition de ce Polderland aux Polders ».

Ces quelques détails suffiront, pensons-nous, à caractériser la région qui nous occupe.

En résumé, c'est une large plaine basse restant, dans son ensemble, à une hauteur de 20 mètres, les parties basses bordant les côtes étant à peine au niveau des hautes mers. Le sous-sol et parfois le sol sont imperméables, l'eau de pluie reste à la surface, s'écoule lentement ou reste à une faible profondeur. Ces deux caractères donnent à la région un aspect original: le réseau des cours d'eau, des ruisseaux et des rivières est très dense, à cours lent, débordant facilement. Les eaux stagnantes, mares et marécages ne sont pas rares. Le long des cours d'eau on rencontre fréquemment des étangs provenant, soit d'anciennes ruptures de digue, soit de rectifications du cours des rivières, soit encore d'exploitations de tourbe. La végétation est abondante et luxuriante. Cette plaine fait partie de la grande plaine baltique, unie et monotone, qui s'étend sur toute l'Europe continentale du NW, depuis Calais jusqu'en URSS, en suivant le littoral et se relevant progressivement vers l'Est. A l'origine, cette plaine, large et fertile, sujette à l'inondation

régulière due à la marée, était formée de Slikke, alluvions argileuses apportées par la mer ou le fleuve. J. MASSART (1908) qui s'est occupé de la géographie botanique des polders maritimes et fluviaux, suppose que l'affaissement du sol de la Belgique permit à l'Escaut et à la mer de déborder sur les terres voisines. Jusqu'au IX^e siècle, époque où les premières digues ont été construites, l'eau envahit chaque année des espaces de plus en plus considérables. C'étaient, dit-il, des contrées indécises où l'eau et la terre étaient perpétuellement en conflit, qui avaient le même aspect le long de l'Escaut et près du littoral, quoique celles de l'Escaut reçussent en partie de l'eau moins salée. Dans l'une et l'autre région les cours d'eau amenèrent une boue fine qui formait un sol sensiblement plat, coupé de marigots tortueux et dont les creux gardaient l'eau entre deux marées hautes. Ces vases ont été successivement endiguées, et, à l'heure actuelle, il ne reste plus qu'une étroite lisière d'alluvions entre la digue et la rivière. Inondées à chaque marée, les slikkes ou alluvions possèdent une flore clairsemée, halophile, à colonisation progressive, caractéristique des estuaires. A mesure cependant qu'on s'avance de la slikke vers l'intérieur du pays, la flore change d'aspect, une fois que les schorres (prairies inondables ou prés salés), d'abord à végétation rase, puis à végétation haute, s'étendent parfois à perte de vue. La marée ne les recouvre qu'aux vives-eaux et y abandonne un limon extrêmement fertile. Des marigots traversent le schorre et servent à l'écoulement des eaux. Ce n'est pas la place ici pour nous étendre davantage au sujet de la formation des slikkes et des schorres et leur biologie spéciale. J. MASSART (1908), P. VAN LANGENDONCK (1931, 1932) et un grand nombre d'auteurs, surtout néerlandais, peuvent être consultés à ce sujet.

Depuis des siècles, l'homme a tiré parti de cet état de choses, il a endigué progressivement les schorres en partant de l'intérieur du pays, au moyen de fortes digues et a reculé ainsi la limite d'invasion des eaux. J. SCHRAMME (1904), qui a étudié la question au point de vue juridique, remarque à juste titre que l'origine des polders se confond avec celle des wateringues, que les uns et les autres sont dus à la lutte séculaire soutenue contre les flots par les populations occupant le littoral de la mer ou les rives des fleuves : lutte tantôt défensive, pour protéger les terres d'un niveau inférieur contre les inondations et les marées, et tantôt offensive pour conquérir sur les eaux les terres submergées par elles.

Les terres gagnées de cette façon sur le fleuve sont devenues nos polders actuels, maritimes ou fluviaux, d'après leur origine. Les polders maritimes se rencontrent le long du littoral et au Nord d'Anvers, sur les deux rives du fleuve, depuis la frontière néerlandaise jusqu'aux environs de Kallo, plus haut, ce sont les polders argileux et les alluvions fluviales, qui s'étendent le long de l'Escaut. La plaine qui occupe le Nord-Ouest de la Belgique est tellement plate, que la marée remonte l'Escaut jusqu'à Gand à 168 km de l'embouchure.

Sur la côte même, les slikkes et les schorres sont réduits à fort peu de chose. A Ostende, l'endiguement de l'ancienne rivière est complet et on ne rencontre que les plantes des alluvions saumâtres que ça et là parfois dans le bassin de chasse. Les vases fluvio-marines les plus importantes sont celles du Bas-Escaut. En aval de Lillo, les eaux sont fortement salées à marée haute et le fleuve était bordé d'intéressantes alluvions où se retrouvaient quelques-unes des plantes caractéristiques de ce district.

Un fait important sur lequel nous désirons attirer l'attention dès à présent, est l'établissement d'un courant d'eau plus salé à marée haute, des rivières vers l'intérieur du polder, temporairement bien entendu, pour des raisons diverses, tels l'état défectueux ou non étanche des écluses, le niveau trop bas du polder, de sorte que dans certains cas la flore en subit nécessairement l'influence (L. VAN MEEL, 1949). La même remarque est applicable aux étangs qui sont eux aussi en communication directe ou indirecte, régulière ou irrégulière, avec le fleuve et peuvent recevoir ainsi des eaux plus ou moins salées. Il arrive souvent que des communications qui existèrent autrefois furent comblées au cours des temps, laissant les étangs isolés avec une salure plus ou moins haute ; le dessalement étant devenu impossible, la salure la plus haute correspond à l'époque d'évaporation la plus intense, tandis qu'elle est moindre lorsque les précipitations atmosphériques opèrent des dilutions appréciables.

B. - Les associations végétales. *

La végétation vasculaire des eaux poldériennes présente un aspect plutôt monotone : partout on rencontre la même flore aquatique à quelques exceptions près, mais elle est par contre d'une exubérance caractéristique.

District des alluvions marines.

Dans les polders du Bas-Escaut Belge et de l'Ijzer, les bords des canaux portent souvent une flore halophile comprenant certaines associations plus ou moins complètes de l'Alliance Puccinellio-Salicornion Br.Bl., 1936, notamment le long du Polderswaterloop à Zandvliet, adaptées à une concentration basse du sol en oxygène :

Salicornia europaea L., *Suaeda maritima* DUM ; *Puccinellia maritima* PARL, parmi les halophytes obligés, et

<i>Potentilla Anserina</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Rumex maritimus</i> L.	<i>Phragmites communis</i> TRIN.
<i>Atriplex littoralis</i> L.	

en ce qui concerne les halophytes facultatifs parmi lesquels on reconnaît comme nitrophiles :

<i>Potentilla Anserina</i> L.	<i>Rumex maritimus</i> L.
<i>Atriplex littoralis</i> L.	

le long des canaux dont les rives sont fréquemment piétinées par les troupeaux de moutons.

Signalons la présence d'une Chlorophycée : *Hydrodictyon reticulatum* (L) LAGERH., dans ce Polderswater-

* Dans les énumérations suivantes il n'a pas été possible de tenir compte de nomenclatures nouvelles et de synonymies éventuelles.

loop, en grandes quantités, à une chlorinité comprise entre 0,31 et 6,26 g ‰, de 1938 à 1945 (L. VAN MEEL, 1947).

Par endroits des pieds peu développés de *Aster Tripolium* L., surtout le long des prairies situées à un niveau légèrement supérieur à celui du canal d'évacuation et aussi le long de petites mares incluses dans ces prairies, mais en relation avec le canal.

Les botanistes néerlandais ont réalisé des études remarquables au sujet des halophytes surtout à l'occasion des travaux d'assèchement du Zuiderzee ; on trouve dans leurs publications une foule de détails concernant la colonisation des terrains récemment soustraits à l'action directe des eaux saumâtres ; L.J. ADRIANI (1938), W. FEEKES (1936), D. KOOPMANS (1931), J. VLIÉGER (1938) et V. WESTHOFF (1942) et d'autres encore.

Les étangs saumâtres de la Flandre zeelandaise, de Flandre occidentale et orientale sont entourés d'un large Phragmitetum et leurs bords plus ou moins marécageux offrent un terrain très favorable à un développement prodigieux de *Caltha palustris* L., notamment le long du Melkader à Kallo.

District des alluvions fluviales.

J. MASSART (1906) a donné une description très exacte de ces biotopes où les plantes sont adaptées à une inondation régulière deux fois par jour. Citons comme caractéristiques :

<i>Caltha palustris</i> L.	<i>Phragmites communis</i> TRIN.
<i>Epilobium hirsutum</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Heleocharis palustris</i> R. & S.	<i>Scirpus triquetus</i> L.
<i>Petasites hybridus</i> G, M, SCH,	

et d'autres. Le long de l'Escaut en amont de Antwerpen, on rencontre encore parfois des prairies inondables peu étendues toutefois et des Phragmitaies impénétrables.

a. - Rive droite du fleuve de Antwerpen à Ossendrechtse Gat.

Entre l'entrée du Bassin du Kattendijk et l'Ecluse Royers, existait autrefois une partie non munie de quais portant une végétation fort intéressante : slikke et schorre avec leurs associations particulières. Sur la slikke on rencontre *Scirpus maritimus* L., en association avec *Phragmites communis* TRIN et *Scirpus Tabernaemontani* GMEL. Ces derniers seuls à occuper, en paquets isolés et massifs, les parties les plus basses de la slikke. Sur les pierres et les scories déversées pour y consolider la digue : *Enteromorpha compressa* GREY.

Le schorre était couvert d'un tapis de :

<i>Glaux maritima</i> L.	<i>Juncus Gerardi</i> LOISL.
<i>Heleocharis palustris</i> L.	

et parmi les Phragmites, les *Scirpus maritimus* L. et *Scirpus Tabernaemontani* GMEL. :

<i>Alisma Plantago-aquatica</i> L.	<i>Matricaria inodora</i> L.
<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Nasturtium amphibium</i> R.Br.
<i>Butomus umbellatus</i> L.	<i>Oenanthe Lachenalii</i> GMEL.
<i>Carex vulpina</i> L.	<i>Plantago major</i> L.
<i>Convolvulus sepium</i> L.	<i>Polygonum amphibium</i> L.

<i>Coronopus squamatus</i> ASCHRS.	<i>Polygonum minus</i> HUDS.
<i>Iris pseudacorus</i> L.	<i>Ranunculus sceleratus</i> L.
<i>Juncus bufonius</i> L.	<i>Rumex obtusifolius</i> L.
<i>Juncus lamprocarpus</i> EHRH.	<i>Tussilago Farfara</i> L.
+ var. <i>stolonifera</i> ASCHERS.	

et même quelques pieds isolés de *Cochlearia officinalis* L. et de *Aster Tripolium* L. Plusieurs de ces plantes, *Matricaria inodora* L. et *Tussilago Farfara* L., s'avancèrent sur la slikke et étaient couvertes à chaque marée haute par de l'eau saumâtre.

En remontant vers la digue, mais encore en deçà de la laisse de marée :

<i>Carex vulpina</i> L.	<i>Potentilla tormentilla</i> NECK.
<i>Matricaria inodora</i> L.	<i>Sonchus oleraceus</i> L.
<i>Plantago media</i> L.	

de magnifiques pieds de *Festuca arundinacea* SCHREB. et d'*Agropyron repens* P.B. Sur la digue, outre les plantes déjà mentionnées :

<i>Achillea millefolium</i> L.	<i>Malva silvestris</i> L.
<i>Angelica silvestris</i> L.	<i>Plantago major</i> L.
<i>Arctium minus</i> BERNH.	<i>Polygonum amphibium</i> L.
<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Polygonum aviculare</i> L.
<i>Ballota nigra</i> L.	<i>Polygonum mite</i> SCHRANK.
<i>Bidens tripartitus</i> L.	<i>Ranunculus bulbosus</i> L.
<i>Capsella Bursa-pastoris</i> MED.	<i>Sisymbrium officinale</i> SCOP.
<i>Cirsium arvense</i> SCOP.	<i>Trifolium repens</i> L.
<i>Convolvulus sepium</i> L.	<i>Tussilago Farfara</i> L.
<i>Coronopus squamatus</i> ASCHRS.	<i>Urtica urens</i> L.
<i>Diplotaxis muralis</i> D.C.	<i>Rumex obtusifolius</i> L.
<i>Hordeum murinum</i> L.	
<i>Lolium perenne</i> L.	

et, même presque au haut de la digue, on trouve parfois une magnifique touffe de *Plantago maritima* L. La plupart de ces plantes généralement messicoles.

A côté de l'estacade de l'Ecluse Royers, la schorre se terminait brusquement, surplombant la slikke de un à deux mètres. Cette dernière n'est recouverte que par des masses brunes de Diatomées, des paquets de *Enteromorpha compressa* GREY, et plus près du schorre, par les pinceaux caractéristiques de *Vaucheria spec.* Le schorre portait presque exclusivement des Phragmites, *Scirpus maritimus* L., quelques *Rumex hydrolapathum* HUDS et des *Ranunculus sceleratus* L.

Entre la digue et l'estacade, dans les parties régulièrement couvertes par la marée haute et entre les pierres bleues consolidant la digue :

<i>Coronopus squamatus</i> ASCHRS.	<i>Rumex hydrolapathum</i> HUDS.
<i>Matricaria inodora</i> L.	<i>Rumex obtusifolius</i> L.
<i>Phragmites communis</i> TRIN.	<i>Rumex crispus</i> L.
<i>Plantago major</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Potentilla Anserina</i> L.	<i>Tussilago Farfara</i> L.
<i>Ranunculus sceleratus</i> L.	

des touffes de *Festuca arundinacea* SCHREB. et d'*Agropyron repens* P.B.,

<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Polygonum Persicaria</i> L.
<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Lycopus europaeus</i> L.
<i>Carex vulpina</i> L.	<i>Nasturtium amphibium</i> R.Br.
<i>Convolvulus sepium</i> L.	<i>Scirpus lacustris</i> L.
<i>Plantago lanceolata</i> L.	<i>Sonchus oleraceus</i> L.

et, au-delà de la laisse de marée :

<i>Arrhenaterum elatius</i>	<i>Salix spec.</i>
J. & C. PRESL.	<i>Trifolium repens</i> L.
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	<i>Tussilago Farfara</i> L.
<i>Diplotaxis tenuifolia</i> D.C.	
<i>Medicago sativa</i> L.	

L'autre côté de l'Ecluse Royers portait à peu près les mêmes associations. Au-dessus de la ligne des laisses de marée :

<i>Agropyrum repens</i> P.B.	<i>Salix spec.</i>
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	<i>Sonchus asper</i> HILL.
<i>Cirsium arvense</i> SCOP.	<i>Stachys palustris</i> L.
<i>Diplotaxis tenuifolia</i> D.C.	<i>Tussilago Farfara</i> L.
<i>Matricaria inodora</i> L.	

Dans la zone des laisses de marées on trouvait :

<i>Angelica silvestris</i> L.	<i>Polygonum aviculare</i> L.
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	<i>Polygonum lapathifolium</i> L.
<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Polygonum Persicaria</i> L.
<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Roripa islandica</i> BORBAS.
<i>Bidens tripartitus</i> L.	<i>Rumex crispus</i> L.
<i>Galium uliginosum</i> L.	<i>Rumex hydrolapathum</i> HUDS.
<i>Glaux maritima</i> L.	<i>Rumex obtusifolius</i> L.
<i>Iris Pseudacorus</i> L.	<i>Sium latifolium</i> L.
<i>Lycopus europaeus</i> L.	<i>Sonchus oleraceus</i> L.
<i>Nasturtium amphibium</i> R.Br.	

Plus bas :

<i>Cochlearia officinalis</i> L.	<i>Ranunculus sceleratus</i> L.
<i>Coronopus squamatus</i> ASHERS.	<i>ssp. eupalustris</i> BEAUV.
<i>Heleocharis palustris</i> R. & SCH.	<i>Scirpus lacustris</i> L.
<i>Phragmites communis</i> TRIN.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Plantago major</i> L.	

Un peu en aval de l'Ecluse Royers, point terminal, à l'époque, des quais portuaires, schorre et slikke s'avançaient jusque tout près de l'écluse militaire qui réglait l'entrée et la sortie des eaux du fossé principal des fortifications. Le bord nord de l'embouchure formé par des branchages portait :

<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Rumex obtusifolius</i> L.
<i>Plantago major</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Roripa islandica</i> BORBAS.	<i>Triglochin maritima</i> L.
<i>Rumex crispus</i> L.	

Le long du schorre, tout couvert de Phragmites, une sorte de marigot peu profond, avec la végétation caractéristique des lieux marécageux ordinaires :

<i>Acorus calamus</i> L.	<i>Roripa islandica</i> BORBAS.
<i>Alisma Plantago aquatica</i> L.	<i>Scirpus lacustris</i> L.
<i>Callitriche stagnalis</i> SCOP.	<i>Sium latifolium</i> L.
<i>Carex vulpina</i> L.	<i>Ranunculus repens</i> L.
<i>Glyceria maxima</i> HOLMBG.	<i>Ranunculus sceleratus</i> L.
<i>Nasturtium officinale</i> R.Br.	<i>Zannichellia palustris</i> L.
<i>Polygonum amphibium</i> L.	<i>ssp. pedicellata</i> HEGI.

Le schorre surplombant la slikke était couvert de *Phragmites communis* TRIN., parmi lesquels on rencontrait :

<i>Alopecurus pratensis</i> L.	<i>Heleocharis palustris</i> R. & SCH.
<i>Anthriscus silvestris</i> HOFFM.	<i>ssp. uniglumis</i> HARTM.
<i>Caltha palustris</i> L.	<i>Rumex hydrolapathum</i> HUDS.
<i>Convolvulus sepium</i> L.	

avec *Heleocharis palustris* R. & SCH., *ssp. eupalustris* BEAUV. plus développé que la sous-espèce précédente.

La slikke était parsemée des plaques caractéristiques d'*Euglena deses* EHRENBERG et *Vaucheria sp.* et, sur les bords du schorre, on trouvait *Glaux maritima* L. en longs festons.

Dans ce schorre on a observé de très nombreux exemplaires de *Cochlearia*, au milieu des Phragmites, des pieds d'*Ornithogalum umbellatum* L. et quelques exemplaires de *Leucojum aestivum* L.

Voici la seconde écluse militaire. Les bords sont formés de branchages. On y voyait *Aster Tripolium* en pieds très vigoureux, mesurant plus de 1 m de haut, à fleurons jaunes, à côté de spécimens beaucoup plus petits et en association avec :

<i>Carex riparia</i> CURTIS.	<i>Rumex crispus</i> L.
<i>Cochlearia officinalis</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Glaux maritima</i> L.	<i>Triglochin maritima</i> L.
<i>Plantago major</i> L.	
<i>Puccinellia maritima</i> PARL.	

Ce qui dominait absolument ici, c'est Phragmites. Cette phragmitaie s'étendait sur le schorre le long du fleuve, sans discontinuer, sur une distance de plusieurs kilomètres. L'aspect général, jusqu'au Grote Zeedijk, ne variait guère. Les changements de détail sont d'autant plus remarquables. Voici le long d'une petite crique formée du côté de la digue par une éclusette, tout près du village d'Austruweel, sur le bord extérieur du schorre, une association intéressante dans laquelle on rencontrait, à côté de Phragmites :

<i>Cochlearia officinalis</i> L.	<i>Roripa islandica</i> BORBAS.
<i>Glaux maritima</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Juncus Gerardi</i> LOISL.	
<i>Plantago major</i> L.	
<i>Ranunculus sceleratus</i> L.	

Jusqu'à la Boerinnenluis, les *Ranunculus sceleratus* L., particulièrement beaux, formant des touffes de 60 à 70 cm de haut. A l'écluse même, bordée des deux côtés de *Scirpus maritimus* L., dans la vase retenue par des branchages (fascines), au-dessus de l'écluse, donc très haut sur le schorre, presque sur la digue, on rencontrait encore *Aster Tripolium* L., en association avec *Scirpus maritimus* L., *Rumex crispus* L., *Juncus Gerardi* LOISL et *Ranunculus sceleratus* L.

Le schorre n'était pas large ici et pouvait mesurer vingt mètres de large ; mais la différence de niveau entre slikke et schorre était fort grande et l'eau mettait à nu les rhizômes des Phragmites, seule plante rencontrée à cette limite extrême du schorre. Sur la slikke et dans les marigots, en abondance, *Euglena deses* EHRENBG. et *Vaucheria spec.*

Plus en aval, le schorre devient encore plus étroit, mais la slikke l'élargit. Un certain nombre de plantes ont disparu :

<i>Acorus calamus</i> L.	<i>Rumex hydrolapathum</i> HUDS.
<i>Alisma plantago aquatica</i> L.	<i>Sium latifolium</i> L.
<i>Polygonum amphibium</i> M.	<i>Zannichellia palustris</i> L.

Sur la digue, les *Bellis perennis* L., ne descendent pas au-delà de la laisse de marée ou, du moins, il n'y a pas de fleurs dans la zone exposée aux inondations.

Sur la slikke, des plaques d'*Euglena deses* EHRENBURG; le schorre débutant toujours avec une brusque élévation de terrain portait ici une étroite bordure de *Scirpus maritimus*, puis le *Phragmitetum* réapparaît avec *Juncus Gerardi* LOISL., *Scirpus maritimus* L., *Plantago major* L., *Rumex crispus* L., *Puccinellia maritima* PARL. avec *Filipendula Ulmaria* MAXIM., *Caltha palustris* L., *Convolvulus sepium* L., plus près de la digue. Sur celle-ci, *Coronopus squamatus* ASCHERS en abondance. Notons parmi les disparus : *Heleocharis palustris* R. & SCH., ssp. *eupalustris* BEAUV. Cette plante qui, en amont, descend sur la slikke et paraît reculer vers la digue à mesure qu'on descend le fleuve, se trouvait ici dans le marigot qui sépare le schorre du pied de la digue.

On a cru pouvoir faire la même remarque pour *Juncus Gerardi* LOISL. qui, à Austruweel et à l'Écluse Royers, se trouve tout près de la slikke et qui, en aval, ne se rencontre plus que tout en haut du schorre. *Aster Tripolium* L. agit inversement : on l'a trouvé tantôt à la Boerinneluis au-dessus de l'écluse, le voici presque sur la slikke avec *Glaux maritima* L. et *Ranunculus sceleratus* L. Quelquefois on remarque *Scirpus maritimus* L. descendu sur la slikke et s'avançant vers le fleuve. Au même endroit on constatait la présence d'*Alopecurus geniculatus* L. sur le schorre avec *Coronopus squamatus* ASCHR., mais droit, tandis que sur la digue, l'espèce est appliquée contre le sol. Le long de la digue, *Festuca rubra* L.

Près de l'endroit « Blauwhoef », le schorre se rétrécissait sensiblement : on y trouvait en abondance :

<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Glaux maritima</i> L.
<i>Cochlearia officinalis</i> L.	<i>Juncus Gerardi</i> LOISL.

et, à la limite supérieure du schorre, au pied de la digue :

<i>Plantago major</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Ranunculus sceleratus</i> L.	

Cette dernière espèce s'étendait jusque sur la slikke.

Avant cet endroit, le schorre s'élargissait mais gardait le même aspect général.

Au Fort Philippe, c'était toujours le *Phragmitetum* qui s'étendait très dense avec dans les endroits où un peu de lumière le pénétrait, *Atriplex hastata* L., *Puccinellia maritima* PARL. et *Rumex crispus* L. Au Nord du Fort, en abondance, *Triglochin maritima* L., *Convolvulus sepium* L. et *Ranunculus sceleratus* L. avaient disparu.

A l'endroit dit « Meestooft » un schorre de belle superficie s'étendait autrefois. Il a disparu également par le développement des installations portuaires. Il était à peu près triangulaire entre l'Escaut et le Nieuwe grote Zeedijk. Sa plus grande largeur atteignait plus ou moins 600 mètres. On pouvait y observer de grandes étendues herbeuses gardées pour la fenaison :

<i>Agrostis stolonifera</i> L.	<i>Lolium perenne</i> L.
<i>Alopecurus geniculatus</i> L.	<i>Puccinellia maritima</i> PARL.

le tout entrecoupé de *Phragmites*. Au pied de la digue on a trouvé *Apium graveolens* L. et *Ranunculus sceleratus* L., puis, plus près du fleuve :

<i>Oenanthe Lachenalii</i> GMEL.	<i>Spergularia salina</i> J. & C. PRESL.
<i>Scirpus maritimus</i> L.	<i>Triglochin maritima</i> L.

mais surtout, en abondance, *Phragmites communis* TRIN.

Sur le bord du schorre, qui à certains endroits se trouvait à deux mètres au-dessus de la slikke, on observait des *Aster Tripolium* L., nains, qui, à l'époque de la floraison, ne dépassaient pas même dix centimètres de hauteur. Le long des marigots coupant le schorre, *Aster Tripolium* L., *Triglochin maritima* L., *Apium graveolens* L., quelquefois *Rumex hydrolapathum* HUDS.

La limite de la marée était indiquée par *Bellis perennis* L., *Taraxacum officinale* WEBER et *Trifolium repens* L. Sur la digue, *Ononis spinosa* L., très caractéristique, descendant parfois jusqu'à la laisse de marée.

A l'Oud-Kruisschans, en aval de l'écluse, on ne rencontrait que des *Phragmites*, remplacés depuis par *Scirpus maritimus* L. Sur le schorre et la slikke, *Verbena officinalis* L., très répandue et caractéristique surtout des digues. Dans les petites mares ; *Zannichellia pedicellata* R. & SCH. ssp. *eupalustris* BEAUV.

Plus en aval encore, le schorre se rétrécissait, portant abondamment *Scirpus maritimus* L. avec *Triglochin maritima* L., *Aster Tripolium* L., *Plantago maritima* L., *Glaux maritima* L. près de la digue : *Agropyrum junceum* P.B. Sur la digue et le long de la laisse de marée : *Ononis spinosa* L.

Près de l'ancien Fort de Lillo, le schorre s'élargissait et *Phragmites* réapparaissait. Immédiatement au Nord de ce fort on pouvait observer :

<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Plantago maritima</i> L.
<i>Festuca arundinacea</i> SCHR.B.	<i>Puccinellia maritima</i> PARL.
<i>Glaux maritima</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Juncus Gerardi</i> LOISL.	

Agrostis tenuis SIBTH en longs festons dans les marigots et *Festuca rubra* L. var. *dumetrorum* HACK. Plus loin, *Ranunculus sceleratus* L. et, sur une petite élévation, mais qu'atteignent cependant les marées extraordinaires, des tapis de *Potentilla Anserina* L.

Depuis quelques années *Spartina townsendii* H. & J. GROVES se rencontre çà et là introduite depuis 1926 sur les slikkes de la Zélande, aux fins de favoriser l'accroissement des terres.

Vers le schorre de Lillo, s'étendant à peu près jusqu'au Fort Frédéric, c'est-à-dire sur une longueur de près de trois kilomètres et une largeur qui atteignait quelquefois cinq cents mètres. Toute cette plaine était coupée de marigots, très profonds près de la slikke. En partant de la digue en direction du fleuve, on rencontre diverses zones caractérisées par des associations. Voici encore en deçà de la laisse de marée de vives eaux, *Taraxacum*, puis *Glaux maritima* L. en association avec *Agrostis tenuis* SIBTH et de *Puccinellia maritima* PARL ; voici des étendues énormes, des hectares, de *Triglochin maritima* L., seul ou en mélange avec *Alopecurus bulbosus* GOUAN.

Puis *Triglochin* se fait moins dense, il ne se présente plus qu'en petites touffes isolées, devenant comme des espèces de petites colonies s'avancant vers le fleuve sur le fond uniforme de *Puccinellia maritima* PARL., ou d'*Agrostis*.

Depuis quelque temps, *Aster Tripolium* L. avait fait son apparition, mais en plants presque isolés, devenant plus nombreux en progressant vers l'eau, mais n'atteignant pas ici le magnifique développement qu'on lui connaissait sur la rive gauche en aval de Ouden Doel. Ici, les exemplaires de *Aster tripolium* L. sont petits, de taille vraiment réduite, mais d'une précocité de floraison extraordinaire et apparemment à feuilles un peu plus larges au sommet. *Scirpus maritimus* L. se présente d'abord en paquets isolés dans les petits bas-fonds. Il augmente rapidement en nombre jusqu'à former, à lui seul, la bande extérieure du schorre et à descendre sur la slikke qui débute brusquement à 1,5 m en dessous du niveau du schorre. Dans les parties de ce dernier enlevées par les vagues et dispersées sur la slikke, on pouvait trouver des *Aster Tripolium* L., des *Plantago maritima* L. des *Glyceria*.

Le long des marigots dont les berges étaient couvertes de longs festons de *Glyceria* ou d'*Agrostis tenuis* SIBTH, les *Aster* et les *Scirpus* atteignaient la digue et sur l'argile, très éparpillées, les plages bronzées de *Euglena deses* EHRENBERG, miroitant au soleil, les *Vaucheria* y dressent leurs pinceaux d'un vert foncé presque noir.

En mai le schorre de Lillo est vraiment intéressant, les plantes en fleur lui prêtent toute une gamme de tonalités différentes et on distingue parfaitement d'un seul coup d'œil, toutes les associations. Ici les taches grises de *Puccinellia maritima* PARL, sur lesquelles tranche le vert clair d'*Agrostis tenuis* SIBTH; on remarque parfaitement le vert sombre avec reflet rougeâtre des fleurs de *Triglochin*, qu'on peut suivre jusqu'à sa dissolution en pieds isolés près du fleuve. *Alopecurus bulbosus* GOUAN en fleur se reconnaît facilement à la couleur claire, presque blanche, de ses anthères que balance le vent et là-bas, près du fleuve, les *Scirpus* trahissent leur présence par le reflet argenté de leurs longues feuilles mobiles.

A travers tout le schorre serpentait un petit chemin, une toute petite digue (digue d'été) de quelques centimètres à peine au-dessus du niveau du schorre. On pouvait le suivre parfaitement de loin, marqué sur le vert du tapis herbeux, par les points blancs des *Taraxacum* en fruit. On y trouvait en abondance *Bellis perennis* L., *Bromus mollis* L., *Poa annua* L., *Poa trivialis* L., *Festuca arundinacea* SCHREB., *Lolium perenne* L. *Trifolium repens* L.

Plus vers le Nord, le schorre se rétrécissait, conservant toujours sa bordure de *Scirpus* avec *Triglochin*, le long des marigots, *Aster Tripolium* L., *Puccinellia maritima* PARL, *Agrostis tenuis* SIBTH, *Scirpus* dans le bas, les stolons de *Scirpus maritimus* L., mis à nu par l'eau.

Avant de quitter les environs de Lillo, il nous faut mentionner encore la végétation autour des eaux saumâ-

tres de cette région, étudiées par W. CONRAD (1941) qui y a signalé d'ailleurs un certain nombre d'espèces nouvelles de Protistes.

Au point de vue phytosociologie, une grande eau saumâtre de Lillo était partagée en deux régions bien distinctes :

1° - La région Sud-Ouest, basse et fréquemment inondée, comprenant la berge proprement dite et la prairie marécageuse attenante. La première est occupée par une *Phragmitaie*, mais celle-ci offre un développement très inégal. Dans sa plus grande étendue, elle constitue une ceinture dense, mais peu large, donnant lieu, parfois, à un massif plus important, s'avancant de près de 10 mètres dans l'eau. A un autre coin par contre, le fourré de roseaux est épais et rend imprécises les limites de l'étang et transforment celui-ci, en cet endroit, en une portion très marécageuse, inaccessible même en dehors de la saison des pluies.

La prairie marécageuse constitue une association complexe où domine *Phleum pratense* L. var. *nodosa* (L.) DUM. Les *Phragmites* y sont très clairsemés et mal venus. Ils ne prospèrent que dans les espaces de la prairie où le gazon a été enlevé. Parmi les *Phleum*, très abondants, vivent *Triglochin maritima* L., *Glaux maritima* L., *Juncus Gerardi* LOISL., *Aster Tripolium* L. et la forme blanche de *Spergularia salina* J. et C. PRESL.

Au pied des roseaux s'étend, jusque contre la prairie marécageuse, un feutrage vert foncé plutôt vert jaunâtre, formé par un *Vaucheria*, qui s'y élève en d'innombrables petites touffes dressées en pinceaux. Il constitue la partie aérienne, mais toujours imprégnée d'eau, de l'immense *Vaucherietum* qui tapisse toute la cuvette de l'étang. La partie profonde de ce « feutre organique » abrite une foule de Sulfuraires qui la colorent parfois en rose ou en rougeâtre.

2° - La berge poldérienne comprend une sorte de plage vaseuse, une baie plus vaste portant, entre autres, une association formée de

<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Ranunculus sceleratus</i> L.
<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Triglochin maritima</i> L.
<i>Glaux maritima</i> L.	

Parmi les plantes aquatiques proprement dites, à organes végétatifs submergés, on note dans les eaux saumâtres des environs immédiats de Lillo, les espèces suivantes :

<i>Batrachium divaricatum</i> WIMM.	<i>Myriophyllum spicatum</i> L.
<i>Ceratophyllum submersum</i> L.	<i>Potamogeton pectinatus</i> L.
<i>Chara foetida</i> A.Br.	<i>Zannichellia palustris</i> L.
<i>Enteromorpha intestinalis</i> LINK.	var. <i>pedicellata</i> HEGI.

Le grand schorre de Zandvliet a été en grande partie endigué au cours des années 1940-1945. A proximité de l'Escaut, le nombre des *Aster Tripolium* L., de *Glyceria*, de *Scirpus* augmentait ; près du fleuve on n'observait que *Scirpus*. Sur la vase des quantités considérables d'*Euglena deses* EHRENBERG. Quand le terrain s'élève un peu, *Scirpus maritimus* L. disparaît.

Jusqu'à la frontière des Pays-Bas, l'aspect général de la végétation ne variait guère sauf quelques différences

de détail. *Phragmites communis* TRIN. manque toujours, il ne réapparaît que sur la berge Nord de Ossendrechtse Gat. Dans le schorre au Nord du Hollandse Zeedijk on trouvait *Juncus maritimus* LAM. parmi les *Aster* et les *Plantago maritima* L. Un peu plus loin, une collection intéressante dans un petit espace au pied de la digue se composait de :

<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Salicornia europaea</i> L.
<i>Atriplex hastata</i> L.	<i>Scirpus maritimus</i> L.
<i>Coronopus squamatus</i> ASCHRS.	<i>Spergularia marginata</i> KITTEL.
<i>Plantago maritima</i> L.	<i>Triglochin maritima</i> L.
<i>Puccinellia maritima</i> PARL.	

C'était l'endroit le plus en amont où *Salicornia* fut trouvée.

On a déjà mentionné la présence de *Phragmites* au Nord du Ossendrechtse Gat où il s'avance sur la slikke. Puis, il disparaît à nouveau, abandonnant la place aux *Aster Tripolium* L. et aux *Scirpus maritimus* L., sur la slikke ; sur le schorre on observait :

<i>Aster Tripolium</i> L.	<i>Spergularia marginata</i> KITTEL
<i>Glaux maritima</i> L.	<i>Triglochin maritima</i> L.
<i>Plantago maritima</i> L.	

et, plus près de la digue, un peu plus haut, *Agropyrum junceum* P.B. en abondance. Ici on trouvait également *Obione portulacoides* MOCQ., à la limite extrême du schorre entre les monceaux de granit formant le pied de la digue.

b. - Rive gauche d'Antwerpen à la frontière des Pays-Bas.

Sur la rive gauche, on trouvait les premières associations intéressantes à peu près en face du Pilotage (sur la rive droite). Les polders y ont été noyés sous une couche de sable provenant des dragages effectués dans le fleuve et toute la végétation primitive a été ensevelie. A l'endroit où l'Escaut se dirige vers l'Ouest par un coude brusque de 90°, un banc de sable s'avance dans le fleuve, rejetant le thalweg vers la rive droite. La terre y descendait doucement vers le fleuve et la limite entre schorre et slikke n'était pas aussi nette qu'ailleurs.

En face de la ville, *Phragmites communis*, magnifique et en abondance, de près de 3 mètres de haut, *Scirpus maritimus* L., plus près de l'eau et en plants plus ou moins isolés.

<i>Angelica silvestris</i> L. (2 mètres)	<i>Mentha aquatica</i> L.
<i>Apium nodiflorum</i> LAG	
<i>ssp. eunodiflorum</i> TH.	<i>Rumex hydrolapathum</i> HUDS.
<i>Epilobium parviflorum</i>	
SCHREB.	<i>Rumex obtusifolius</i> L.
<i>Eupatorium cannabinum</i> L.	<i>Solanum dulcamara</i> L.
<i>Heracleum Sphondilium</i> L.	
(1,5 m)	<i>Tussilago Farfara</i> L.
<i>Lycopus europaeus</i> L.	<i>Urtica urens</i> L.
<i>Lythrum salicaria</i> L.	

Un peu plus haut, hors de l'atteinte des eaux d'une marée ordinaire, il y avait des *Salix*, puis *Poa trivialis* L., *Festuca arundinacea* SCHREB, *Agrostis tenuis* SCHREB, et un peu plus haut encore, *Mnium hornum* L. *Hypnum sp.*, *Ceratodon purpureum* BRID en tapis sur le sol.

En face d'Austruweel, la flore avait subi un changement : le sable de dragage couvre les anciens polders, la bordure de *Salix* persiste, les *Phragmites* magnifiques continuaient à voisiner le fleuve, devenant cependant de moins en moins florissants à mesure qu'on s'éloigne de l'eau. Mais un certain nombre de plantes ont disparu et de nouvelles espèces font leur apparition : on ne trouve plus *Solanum Dulcamara* L. ni *Eupatorium cannabinum* L., *Mentha aquatica* L. devient rare. Par contre, des plantes caractéristiques des eaux saumâtres apparaissent : *Aster Tripolium* L., à fleurs jaunes (sans fleurs ligulées) et vigoureusement développés de 1 à 2 mètres, *Atriplex hastata* L., courbé sur la slikke, dressé sur le schorre, *Spergularia salina* J. & C. PRESL., *Glaux maritima* L., *Triglochin maritima* L., puis *Polygonum minus* HUDS., *Juncus Gerardi*, LOISL., *Juncus articulatus* L. var. *stolonifer* ASCHERS, et plus éloignés de l'Escaut : *Apium graveolens* L., *Lycopus europaeus* L., *Matricaria inodora* L., *Polygonum amphibium* L., et de magnifiques et nombreuses touffes de *Agropyrum junceum* P.B.

Ce qui dominait cependant c'était *Phragmites* souvent avec *Convolvulus sepium* L. et *Scirpus maritimus* L., avec de-ci, de-là sur la slikke des paquets de *Scirpus lacustris* L.

Un peu plus loin, on rencontrait :

<i>Cochlearia officinalis</i> L.	<i>Scirpus triquetus</i> PALLA
<i>Ranunculus sceleratus</i> L.	<i>Spergularia marina</i>
	J. & C. PRESL.

Près de l'Escaut, une bordure de *Scirpus maritimus* L., plus près de la digue *Tussilago Farfara* L., *Ononis spinosa* L., *Melilotus altissimus* THUILL., sur la digue, *Daucus carota* L., en abondance et parfois *Pastinaca sativa* L., en masses considérables.

A la hauteur de Pijp Tabak, sur une petite digue perpendiculaire au fleuve : *Armeria maritima* WILLD ; *Atriplex hastata* L., *Plantago lanceolata* L. Plus loin dans le schorre, outre les plantes déjà mentionnées : *Mentha aquatica asper* HILL. *Sonchus paluster* L., *Bidens tripartita* L., et dans un petit fossé : *Zannichellia palustris* L. ssp. *pedicellata* HEGI.

L'aspect général se maintenait un certain temps ; *Sium latifolium* L. se montrait avec *Roripa islandica* BORBAS, voici à nouveau *Cochlearia officinalis* L., puis des *Scirpus maritimus* L. et des *Phragmites* très mal venus. Sur la slikke, *Euglena deses* EHRENBERG et *Vaucheria spec.*

Slikke et schorre sont très étroits ici, la digue est fortifiée par endroits au moyen de blocs de scories, de pierres et la végétation s'en ressent. Quelquefois la slikke disparaît et le schorre ou ce qui en reste est fortement entamé par les vagues. Le long du Krankeloonpolder, on retrouvait sur la digue : *Armeria maritima* WILLD et *Coronopus squamatus* ASCHRS.

On arrive ainsi tout près du Fort Ste-Marie : il n'y a plus ni slikke, ni schorre, la digue est consolidée par des pierres. Sur celles-ci :

Agropyrum junceum P.B. *Plantago major* L.
Apium graveolens L. *Ranunculus sceleratus* L.
Atriplex hastata L. *Scirpus maritimus* L.
Glaux maritima L. *Spergularia marginata* KITTEL
Phragmites communis TRIN.

Près de l'embarcadère de Kallo : *Enteromorpha intestinalis* LINK, *Scirpus lacustris* L., *Glaux maritima* L.

Puis, la végétation devenait plus uniforme encore jusqu'au fort De Parel. On ne rencontrait pour ainsi dire que *Scirpus maritimus* L., *Glaux maritima* L., et, plus à l'intérieur, *Phragmites* disparaît complètement avec, de temps en temps, un paquet de *Triglochin maritima* L., *Plantago maritima* L., des pieds isolés de *Aster Tripolium* L.

Le même faciès continue ainsi jusque près du fort de Liefkenshoek, où le schorre devient plus large, avec même des pâturages. Mais l'aspect général de la végétation ne change pas : ce sont toujours les mêmes plantes, tantôt très abondantes, tantôt plus rares, tantôt magnifiquement développées, parfois mal venues. Ainsi, tout près de Liefkenshoek, les *Phragmites* étaient réellement extraordinairement longs. On constatait ici la présence de *Fucus vesiculosus* L., attaché aux pierres de consolidation.

De Liefkenshoek à Doel, le Zoeten Berm s'étend à l'extérieur de la digue. Ce sont des pâturages. L'absence de *Atriplex hastata* L. est curieuse ici ; les bords des marigots portent de longs festons d'*Agrostis tenuis* SIBTH., dans les marigots : *Enteromorpha intestinalis* LINK.

En aval de Doel, les *Phragmites* se font rares, *Scirpus maritimus* L. suit le bord du schorre, le nombre d'*Aster Tripolium* L. augmente et *Triglochin maritima* atteint un beau développement. Au Nord de Doel, on a mesuré un exemplaire dont les feuilles mesuraient 51 cm de long et la hampe fructifère 72 cm. Une autre plante au Sud de Doel avait une hampe de 87 cm.

Plus vers le Nord, on ne trouve pour ainsi dire plus que *Scirpus maritimus* L. et *Aster Tripolium* L. qui bordent le schorre et descendent même sur la slikke ; près de la frontière des Pays-Bas, de grandes étendues couvertes de ces deux plantes. Plus près de la digue on rencontre *Artemisia maritima* L. et, sur la digue, *Verbena officinalis* L.

Au-delà de la frontière néerlandaise, s'étend l'immense étendue du Pays de Saeftinge (Het Verdronken Land van Saafingen), slikke et schorre extrêmement étendus, qui ont donné lieu à un certain nombre d'études de géobotanique et d'écologie à des titres divers (*). Un

* cfr en outre :

KORT W., DE, 1954. *Plantenleven op de Schorren van de beneden Schelde*. (De Wielewaal XX, 5-10; 80-83).

LANGENDONCK H.J. VAN, 1931. *Inleiding tot de phytosociologische studie der schorren*. (Natuurw. Tijdschr. XIII, 203-229).

LANGENDONCK H.J. VAN, 1931. *De vegetatie en de ecologie der schorreplanten van Saaftinge*. (Botan. Jaarb. Dodonea, XXIII, 1-128).

LANGENDONCK H.J. VAN, 1933. *De vegetatie en de ecologie der schorreplanten van Saaftinge*. (Bull. Soc. roy. Bot. Belg., LXV, 112-136).

des derniers travaux a été publié par W.J. WOLFF en 1972 : Het Verdronken Land van Saafingen, grootste en laatste schorregebied van de Delta. (Natuurbehoud, 3^e Jaarg. n^o 4, 80 bl.) A consulter également sont les rapports de : Stichting het Zeeuwsche Landschap à Graauw.

En 1936, J.G. SLOFF a consacré une étude à la flore des berges de l'Escaut, depuis sa source près de Gouy-le-Chatelet en France jusqu'à son embouchure aux Pays-Bas.

Ce type de végétation tel que nous venons de l'esquisser se rencontre pratiquement autour de tous les étangs saumâtres de la Basse-Belgique, à quelques exceptions près. D'après la situation géographique et les variations de la salinité, il peut s'y produire une dominance de l'une ou de l'autre espèce.

Dans l'étude de la « Flore et de la Faune du bassin d'Ostende » par E. LELOUP (1940), la Flore terrestre a été relevée par F. STOCKMANS. Elle comprend les espèces suivantes réparties comme suit.

« Dévalant le talus, elle envahit la partie supérieure du mur en briques et sa limite inférieure est nettement horizontale ; les végétaux marins tapissent la base immergée du mur.

» En allant de haut en bas on remarque quatre zones horizontales, séparées par des lignes presque parallèles :

1^o - Une zone verdâtre de 3,50 m de hauteur formée d'un tapis d'herbes et de plantes nettement terrestres. Sur le pourtour du dessin, cette bande mesure 3,50 m de hauteur.

2^o - Une zone multicolore de 1,50 m de hauteur où les touffes sont rares et où les plantes grasses s'entremêlent avec des lichens brun-jaunâtre. Sur le pourtour, cette bande humectée par l'embrun des vagues, mesure 1,50 à 2,50 m de hauteur.

Parmi ces deux bandes, on rencontre, entre autres, les espèces suivantes :

<i>Achillea millefolium</i> L.	<i>Convolvulus arvensis</i> L.
<i>Allium vineale</i> L.	<i>Crepis vesicaria</i> L.
	ssp. <i>Taraxicifolia</i> .
	(Thuill.) THELL.
<i>Anthriscus vulgaris</i> PERS.	
<i>Arrhenaterum elatius</i>	<i>Crepis virens</i> L.
MERT. & KOCH	<i>Dactylis glomerata</i> L.
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	<i>Daucus carota</i> L.
<i>Avena pubescens</i> HUDS.	<i>Diploxys tenuifolia</i> L.
<i>Bellis perennis</i> L.	<i>Dipsacus silvester</i> (HUDS) MILL.
<i>Brassica spec.</i>	<i>Equisetum arvense</i> L.
<i>Bromus mollis</i> L.	<i>Fumaria officinalis</i> L.
<i>Bromus sterilis</i> L.	<i>Galium verum</i> L.
<i>Brunella vulgaris</i> L.	
<i>Capsella Bursa-pastoris</i>	<i>Geranium dissectum</i> L.
(L.) MEDIK.	<i>Geranium molle</i> L.
<i>Cardamine pratensis</i> L.	<i>Helminthia echinoïdes</i> GAERTN.
<i>Centaurea nigra</i> L.	<i>Hieracium pilosella</i> L.
<i>Cerastium triviale</i> LINK.	<i>Holcus lanatus</i> L.
<i>Cirsium arvense</i> (L.) SCOP.	<i>Hordeum murinum</i> L.
<i>Cirsium lanceolatum</i> (L.) HILL.	<i>Ranunculus Sardous</i> CRANTZ.
<i>Lactuca scariola</i> L.	<i>Raphanus Raphanistrum</i> L.
<i>Lathyrus pratensis</i> L.	<i>Rosa spec.</i>
<i>Leontodon hispidus</i> L.	<i>Rubus spec.</i>
<i>Lepidium draba</i> L.	

<i>Linaria vulgaris</i> MILL.	<i>Rumex Acetosa</i> L.
<i>Lolium perenne</i> L.	<i>Rumex conglomeratus</i> MURR.
<i>Lotus corniculatus</i> L.	<i>Sedum acre</i> L.
<i>Lotus uliginosus</i> SCHKUR.	<i>Senecio Jacobaea</i> L.
<i>Malva silvestris</i> L.	<i>Senecio vulgaris</i> L.
<i>Matricaria inodora</i> L.	<i>Sisymbrium officinale</i> (L.) SCOP.
<i>Medicago lupulina</i> L.	<i>Sonchus oleraceus</i> L.
<i>Nasturtium silvestre</i> (L.) P.BR.	<i>Stellaria holostea</i> L.
<i>Ononis spinosa</i> L.	<i>Taraxacum officinale</i> WEBER.
<i>Papaver Argemone</i> L.	<i>Torilis nodosa</i> (L.) GAERTN.
<i>Papaver dubium</i> L.	<i>Tragopogon pratensis</i> L.
<i>Papaver Rhoeas</i> L.	<i>Trifolium minus</i> RELAN.
<i>Phragmites communis</i> TRIN.	<i>Trifolium pratense</i> L.
<i>Plantago coronopus</i> L.	<i>Trifolium procumbens</i> L.
<i>Plantago lanceolata</i> L.	<i>Tussilago Farfara</i> L.
<i>Poa annua</i> L.	<i>Urtica dioeca</i> L.
<i>Poa pratensis</i> L.	<i>Veronica acinifolia</i> L.
<i>Ranunculus bulbosus</i> L.	<i>Veronica arvensis</i> L.
<i>Ranunculus repens</i> L.	<i>Vicia sativa</i> .

» Ces deux régions, séparées par une ligne parfois très nette, ne présentent pas la même flore sur toute leur superficie. Une partie Nord-Nord-Est du mur est puissamment battue par les vents forts dominants du Sud-Ouest et subit une forte insolation. Dans cette partie, les plantes charnues, les heliophiles et les lichens prédominent.

3° - Une zone brun-rougeâtre, de 2,75 m de hauteur, où les briques nues ne portent aucune trace de végétation. Dans cette zone, les plantes terrestres ne résistent pas aux arrosages répétés d'eau salée qui se produisent lors des tempêtes ou des vents violents et les plantes marines s'y dessèchent parce que l'humidité n'y est pas constante. Seul, un halophyte, *Aster Tripolium* L., s'accroche entre les briques.

» Vers les bords du bassin, à certains endroits, s'étaient des bancs de vase devenus schorres et colonisés par une végétation halophile typique. Dans ce schorre à végétation haute, les plantes disposent d'un mélange d'eau de mer et d'eau de pluie de concentrations variables.

» On peut établir une série de zones superposées qui, en partant de la partie supérieure, en allant du mur vers le centre du bassin, se caractérisent par :

<i>Arrhenaterum elatius</i>	
MERT & KOCK.	<i>Lolium perenne</i> L.
<i>Bromus mollis</i> L.	<i>Malva silvestris</i> L.
<i>Dactylis glomerata</i> L.	<i>Matricaria inodora</i> L.
<i>Geranium dissectum</i> L.	<i>Phragmites communis</i> TRIN.
<i>Helminthia echinoides</i> GAERTN.	<i>Ranunculus sardous</i> CRANTZ.
<i>Hordeum murinum</i> L.	<i>Tragopogon pratensis</i> L.
<i>Lepidium draba</i> L.	

Des plantes halophiles parmi lesquelles : *Glyceria distans* (L.) WAHLENB., *Aster Tripolium* L., *Spergularia salina* J. & C. PRESL, *Salicornia herbacea* L.

Quant aux aspects de la végétation des eaux saumâtres de l'estuaire de l'Ijzer ainsi que du Zwin, nous devons nous contenter de renseigner ici les travaux de J. MASSART (1908-1912), de J. LAWALREE et F. DEMARET (1953) et d'autres encore comme H.J. VAN LANGENDONCK (1931), C. SIPKES (1951).

Le lecteur trouvera dans ces divers travaux tous les renseignements sur les aspects de la végétation de ces biotopes particuliers.

Quant à la région poldérienne proprement dite, dans la plupart des étangs et des mares se développent les associations ordinaires des eaux eutrophes.

Le Pleuston (*Hydrophyta natantia*) abondamment représenté par *Lemna*, *Wolffia*, *Hydrocharis*, *Stratiotes* et *Riccia*.

Les Limnophytes (*Hydrophyta radicante*) comme *Elodea*, *Batrachium*, *Polygonum*, *Nuphar*, *Nymphaea*, *Limnanthemum*, se développent d'une manière extrêmement intense et envahissent parfois complètement le fond des cuvettes lacustres.

Les Hélophytes croissant dans la vase de la rive et soumis à des alternatives de submersion et d'exondation, entourent les étangs et les mares de leurs cordons ininterrompus sur une largeur pouvant atteindre plusieurs mètres et sont représentés par les associations : *Caricetum*, *Phragmitetum* et *Scirpetum*. Elles répondent à ces variations par une grande plasticité qui leur permet de supporter la vie aquatique aussi bien que la vie aérienne (A. REYNAUD-BEAUVERIE, 1936). Le *Phragmitetum* surtout joue un rôle prépondérant tant dans les eaux douces que dans les eaux saumâtres non seulement par le support qu'il présente à une multitude d'algues épiphytes, que par sa tendance à envahir progressivement toute la cuvette, comme on a pu le remarquer dans presque toutes les eaux examinées. Les débris végétaux tendent à élever progressivement le niveau du sol. La cuvette est peu à peu envahie ou desséchée. C'est le phénomène d'atterrissement. On assiste ici à l'acheminement vers le climax : prairie marécageuse avec l'association *Alnetum glutinosum typicum* adaptée aux terrains pauvres en oxygène à cause du niveau phréatique très élevé.

Les rives sont presque partout couvertes d'une végétation touffue adaptée aussi bien à une sécheresse prolongée qu'à des inondations intermittentes : *Phragmites communis* TRIN., *Epilobium hirsutum* L., *Typha latifolia* L. et *angustifolia* L., y dépassent couramment la hauteur d'homme et leur développement est tellement intense que c'est à peine si on parvient à s'y frayer un chemin. Il n'est pas rare de rencontrer des sujets de *Typha latifolia* de 2,5 à 3 mètres de haut, le diamètre à 10 cm au-dessus des racines étant de 6 cm et les stolons ayant une longueur de 1 mètre et plus.

I. - Ordre *Potametalia* W. KOCH, 1926.

Caractéristiques : *Ranunculus circinatus* SIBTH = *Batrachium divaricatum* WIMM, *Myriophyllum spicatum* L., *Potamogeton pectinatus* L., *Potamogeton pusillus* L.

Se rencontre dans la plupart des eaux courantes.

Alliance :

Potamion eurosibiricum, W. KOCH.

Caractéristiques :

<i>Hottonia palustris</i> L.	<i>Potamogeton crispus</i> L.
<i>Hydrocharis morsus-ranae</i> L.	<i>Potamogeton lucens</i> L.

Nuphar luteum SM.
Nymphaea alba L.
Nymphoides orbiculata GILIB.
 (= *Limnanthemum nymphaeoides*
 LINK)
Myriophyllum verticillatum L.
Polygonum amphibium L. *fa*
aquaticum LEYSEN.

Potamogeton natans L.
Potamogeton perfoliatus L.
Ranunculus fluitans LAM.
 (= *Batrachium fluitans* FR).
Stratiotes aloides L.

Carex gracilis CURT
 (= *Carex acuta* L.)
Carex paniculata L.
Carex pseudocyperus L.
Carex riparia CURT.
Lysimachia thyrsiflora L.
Oenanthe aquatica POIR
Scutellaria galericulata L.

Bords des étangs, des endroits marécageux moins ombragés que ceux du *Phragmitum*.

Associations :

Caricetum inflato-vesicariae W. KOCH.
Caricetum elatae W. KOCH.

A mesure que la situation des étangs acquiert un caractère plus maritime, par la proximité du fleuve maritime ou de la mer, la flore change un peu d'aspect et devient un mélange d'éléments provenant d'associations d'eau saumâtre de la Classe des *Astereto-Salicornietalia*. Ordre des *Puccinellio - Salicornietalia* BR-BL. et de L., 1936.

Les caractéristiques de l'alliance sont : *Cochlearia officinalis*, *Festuca rubra ssp. littoralis*, *Aster Tripodium*, *Triglochin maritima*, *Plantago maritima*. Des fragments de cette alliance, notamment *Cochlearia officinalis* et *Plantago maritima*, sont visibles aux environs de certains étangs à St-Jan in Eremo, à la Grande Crique de Moerbeke, au Grand Gat à Doel et à Zandvoorde près des Criques de Groote Keignaert, Zoute Magdalena et Kleine Keignaert.

A certains endroits (Grande Crique de Moerbeke), on trouve quelques représentants de l'association *Puccinellieto-distantis-Spergularietum salinae* FEEKES, 1936, VLIÉGER, 1938, avec surtout *Spergularia salina*.

En général, pour la majorité des eaux plus intérieures, l'ordre des *Alnetalia glutinosae* VLIÉGER, 1938 est prédominant avec l'Association *Saliceto Populetum* MEYER DREES 1936 et surtout l'Association *Alnetum glutinosae typicum* MEYER DREES 1936, et la sous-association *Alnetum glutinosae cardaminetosum* MEYER DREES 1936, dont certains éléments dominent à l'exclusion de toutes les autres. Les espèces qui acquièrent ici un développement prodigieux sont celles adaptées à un milieu alcalin, à plan d'eau très élevé, en terre généralement très lourde.

Elles sont toutefois mêlées à une grande quantité de plantes rudérales, les étangs étant situés le plus souvent dans des régions à culture intense ou bien au milieu de prairies.

Associations :

Potametum perfoliati potametosum lucentis W. KOCH.
Myriophylletum verticillati nupharetum W. KOCH.

Association à *Hydrocharis morsus-ranae* VAN LANGENDONCK.

Elles sont communes partout dans le district.

II. - Ordre *Phragmitetalia* W. KOCH.

Caractéristiques : *Alisma Plantago aquatica* L., *Iris pseudo-acorus* L., *Glyceria aquatica* WHLBG, *Phragmites communis* TRIN., *Phalaris arundinacea* L.

Constitue le groupement des Hélophytes des bords des étangs d'eau douce ou même faiblement salée.

Commun partout.

Alliance :

Phragmitum communis W. KOCH.

Caractéristiques :

<i>Acorus calamus</i> L.	<i>Roripa amphibia</i> BESSER (= <i>Nasturtium amphibium</i> R.BR.)
<i>Catabrosa aquatica</i> P.B.	<i>Rumex hydrolopathum</i> HUDS.
<i>Glyceria fluitans</i> R.BR.	<i>Schoenoplectes tabernaemontani</i> PALLAS
<i>Glyceria plicata</i> FR.	<i>Sium erectum</i> HUDS (= <i>Ferula augustifolia</i> M. & H.)
<i>Nasturtium officinalis</i> R.BR.	<i>Sium latifolium</i> L.
<i>Ranunculus Lingua</i> L.	<i>Sparganium erectum</i> L. (= <i>Sparganium ramosum</i> HUDS).

Commune partout avec prédominance nette, d'après les biotopes, d'une ou de plusieurs espèces.

Associations :

Scirpeto-Phragmitetum W. KOCH.
Glycereto-Phragmitetum neglecti W. KOCH.

Alliance :

Magnocaricionum elatae W. KOCH.

Caractéristiques :

Carex elata ALL
 (= *Carex stricta* GOOD) *Carex vesicaria*

