

35 **Onderzoek Milieu-effecten Sigmapijan
(OMES)**

AMIS DS 6.3:

**“Studie van de interactie tussen
waterkolom en het intertidaal in de
Zeeschelde: Biogeochemische cycli van
koolstof en stikstof”**

(Verlenging januari – december 1999)

23698

L. Hellings, W. Baeyens en F. Dehairs

Vrije Universiteit Brussel

Laboratorium voor Analytische Chemie

Pleinlaan 2, 1050 Brussel

(fdehairs@vub.ac.be)



Eindverslag

A

Inleiding

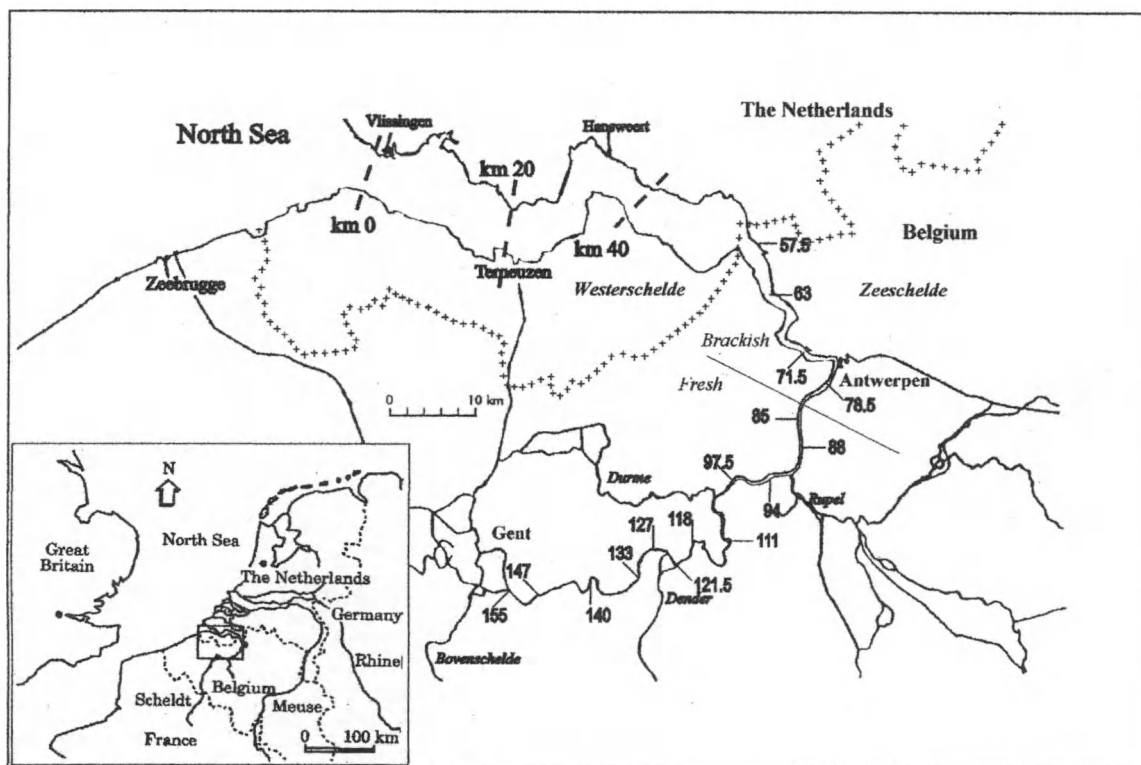
De biogeochemische cyclus van koolstof en stikstof in de Bovenschelde werd uitvoerig beschreven in het eindverslag van Deelstudie DS 7.3 (Hellings et al., 1999). Dat onderzoek berustte vnl. op de karakterisatie van de belangrijkste koolstofreservoirs via analyse van de stabiele isotopensamenstelling. Het huidige verslag rapporteert over de resultaten bekomen tijdens de verlenging voor één jaar (jan. – dec. 1999) van het OMES contract. Tijdens deze verlenging werd vooral aandacht besteed aan de fysische, chemische en biologische processen die de balans van inorganisch koolstof bepalen in de Schelde.

In rivieren kan de partiële druk van CO₂ (pCO₂) 10 tot 15 keer groter zijn dan de atmosferische pCO₂ (Kemp et al., 1991). Hieruit volgt dat rivieren niet enkel koolstof afvoeren naar zee, maar ook een aanzienlijke bron van CO₂ kunnen zijn voor de atmosfeer (Frankignoulle et al., 1998). De grote hoeveelheden organisch koolstof die jaarlijks terecht komen in de Schelde (290 10³ t j⁻¹; Wollast, 1983; 1988) worden in grote mate bacterieel afgebroken (Soetaert and Herman, 1995), wat kan leiden tot zuurstofdepletie en de productie van grote hoeveelheden CO₂. Het inorganisch koolstofsysteem werd eerder reeds bestudeerd in het Scheldeëstuarium (km 0 tot 90) door Frankignoulle et al., 1996; 1998). Voor het Scheldeëstuarium werden door voornoemde vorsers pCO₂-waarden gerapporteerd van 9400 µatm, wat 26 keer groter is dan de huidige atmosferische CO₂-concentratie (360 µatm) en een aanzienlijke efflux van CO₂ naar de atmosfeer als gevolg heeft. Per oppervlakteëenheid uitgedrukt is deze efflux het grootst voor de Schelde in vergelijking met andere Europese estuaria. De geïntegreerde CO₂-efflux voor de voornaamste Europese estuaria zou aldus 5 tot 10% van de anthropogene CO₂ vrijzetting in West Europa vertegenwoordigen (Frankignoulle et al. 1998).

Tijdens de huidige studie werd aandacht besteed aan de fysico-chemische en biologische processen die het inorganisch koolstofbudget bepalen. Hierbij ging specifieke aandacht naar het inschatten van koolstofluxen, met inbegrip van bronnen en sinks en werden CO₂-efflux berekeningen uitgebreid tot de Bovenschelde, waarvoor nog geen efflux gegevens bestonden.

Materiaal en methode

De bemonstering greep essentieel plaats in de Zeeschelde, met 16 staalnamepunten, waarvan 4 gelegen in Zone 1 (km 55, Belgisch-Nederlandse grens tot km 80; brakwatergedeelte) en 12 in Zone 2 (km 80 tot km 155; zoetwatergedeelte). De Schelde stroomafwaarts van Zone 1, wordt als Zone 0 aangeduid (Figuur 1).



Figuur 1: Kaart van de Schelde met aanduiding van de 16 bemonsteringsstations en de bijrivieren Rupel (Ru), Dender (De) en Bovenschelde (BS). Cijfers komen overeen met afstand in km t.o.v. Vlissingen.

In februari en april 1999 werden daarenboven twee bijkomende bemonsteringscampagnes uitgevoerd tijdens dewelke het estuarium tussen Vlissingen en km 55 bemonsterd werd. Metingen werden uitgevoerd voor pH; temperatuur; opgeloste zuurstof; totale alkaliniteit (TALK) en $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -isotopenratio van opgelost inorganisch koolstof (= $\delta^{13}\text{C}$ van DIC of ook $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). De analysemethoden werden eerder beschreven in het eindverslag m.b.o. de periode 1996-1998, alsook in Hellings et al. (1999; 2000) en Hellings (2000) en er zal hier slechts kort op ingegaan worden. pH-metingen werden uitgevoerd met een draagbare pH-meter (Hanna instruments) waarbij twee NBS-buffers gebruikt werden voor de ijking (pH van 7.01 en 9.18). De

precisie der metingen werd geschat op 0.05. Temperatuur en opgelost O₂ werden opgemeten via een Datasonde 3 Multiprobe logger (S. Van Damme). Aan watermonsters voor TALK en δ¹³C, opgevangen in resp. PE en gasdichte glazen flesjes, werd HgCl₂ als bewaringsmiddel toegevoegd. TALK werd bepaald binnen de 24 uur met een automatische titrator (Mettler-Toledo) via een eindpunttitratie met 0.01 M HCl (Merck, Titrisol). Reproduceerbaarheid van deze analyses was ≤15 μM. DIC en pCO₂ werden afgeleid van de TALK en pH-metingen (Millero, 1996). Hiervoor dienen de eerste en tweede dissociatieconstante (K₁ en K₂), die het oplossen en de dissociatie van CO₂ in water beschrijven, gekend te zijn. K₁ en K₂ werden afgeleid met de vergelijkingen van Cai and Wang (1998) en de CO₂-oplosbaarheidsconstante van Weiss (1974). De totale fout op pCO₂ (in hoofdzaak te wijten aan de precisie van de pH-metingen) wordt geschat op 12%. De CO₂-efflux werd berekend m.b.v. volgende vergelijking (e.g. Frankignoulle et al., 1996; Cai and Wang, 1998):

$$F(\text{CO}_2) = K K_{\text{CO}_2} [\Delta p\text{CO}_2] \quad (1)$$

met: $F(\text{CO}_2) = \text{CO}_2$ flux in mol m⁻² s⁻¹

$K =$ gas uitwisselingscoëfficiënt, in m s⁻¹; (= waterkolomhoogte die in evenwicht komt met de atmosfeer per tijdseenheid)

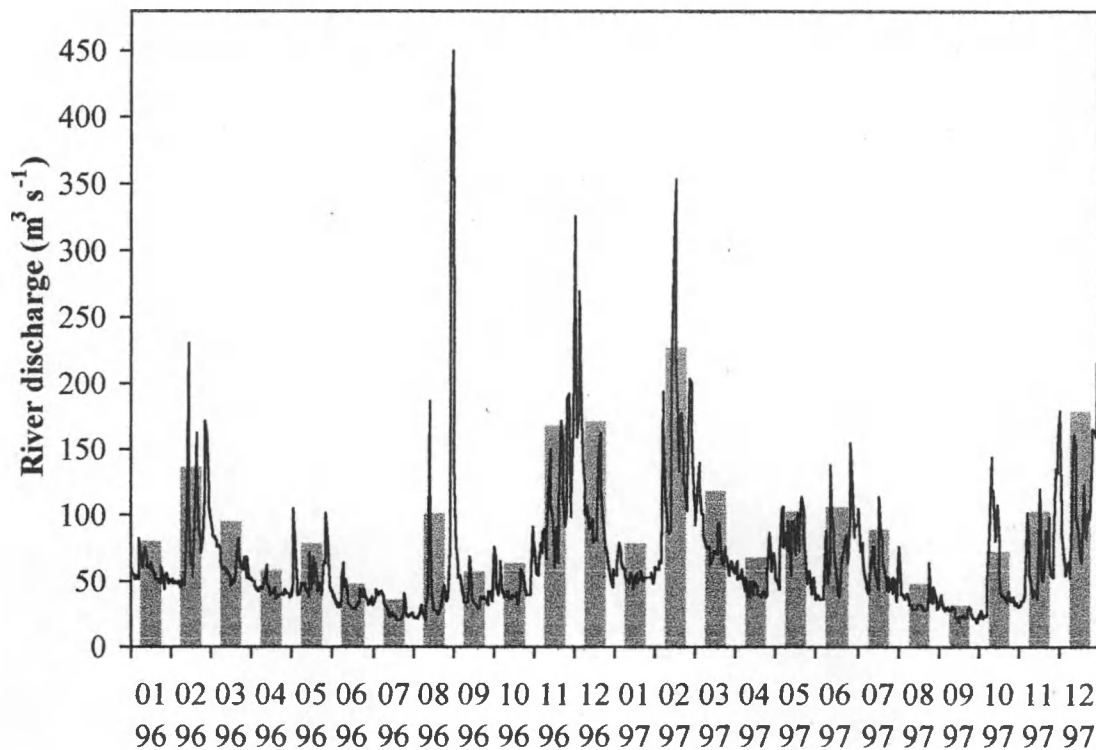
$K_{\text{CO}_2} =$ CO₂ oplosbaarheidsconstante, in mol m⁻³ atm⁻¹ (Weiss, 1974)

K is afhankelijk van meerdere factoren zoals windsnelheid, turbulentie in lucht en water, de organische microfilm op het wateroppervlak, ... (Liss, 1983). Daar windsnelheid in de bestudeerde regio in het algemeen tussen 0 en 5 m s⁻¹ schommelt (KMI, Brussel) is het vooral turbulentie in de waterkolom die de waarde van K bepaalt. Op basis van gemeten pCO₂-gradiënten tussen waterkolom en atmosfeer en van gemeten CO₂ effluxen (via drijvende klokken) leidden Frankignoulle et al. (1996) een K waarde af van $2.33 \cdot 10^{-5} \pm 0.86$ m s⁻¹, waarbij normalisatie van het Schmidtgetal (Sc) tot Sc_{600} , het Schmidtgetal voor zoetwater bij 20°C ($K \propto Sc/Sc_{600}^{-2/3}$). De K -waarde afgeleid door Frankignoulle werd hier overgenomen met correctie voor de temperatuursafhankelijkheid van K via (Wanninkhof, 1992): $Sc = 191.1 - 118.11 t + 3.4527 t^2 - 0.04132 t^3$, met $t =$ temp. in °C. Voor een temperatuursrange van 0 tot 25°C blijkt de gasuitwisselingscoëfficiënt te schommelen tussen 1.07 en $2.78 \cdot 10^{-5}$ m

s^{-1} . Als gevolg van een sterke afhankelijkheid van K ook van de windsnelheid, die lokaal aan grote variatie kan onderhevig zijn, zal elke inschatting van water-lucht CO_2 -efflux een vrij grote onzekerheid inhouden (Wanninkhof, 1992; Nightingale et al., 2000).

Voor de methode der isotopenanalyse wordt verwezen naar het eindverslag 1996-1998.

Debeten van Schelde en bijrivieren tijdens de bestudeerde periode (1 januari 1996 tot 31 december 1997) zijn weergegeven in Figuur 2, zoals bekomen van de Administratie Waterwegen en Zeewezen (1997).



Figuur 2: Evolutie van de debieten ($m^3 s^{-1}$) in de Schelde tussen 1 januari 1996 en 31 december 1997 (alle bijrivieren beschouwd; Administratie Waterwegen en Zeewezen, 1997).

Resultaten

Seizonale fluctuatie van de gemeten parameters voor Zones 1 en 2

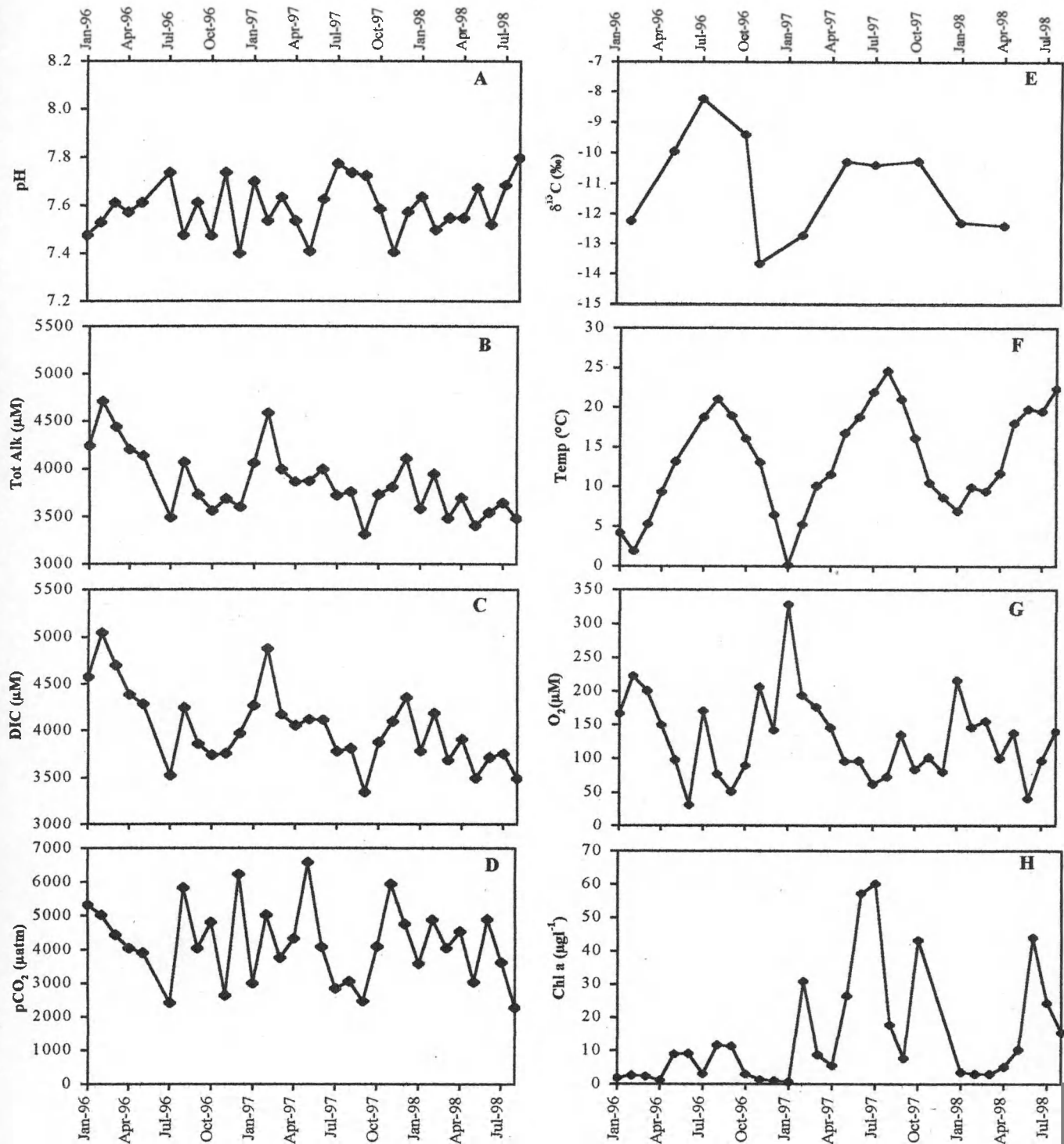
De maandelijkse fluctuaties der zonaal uitgemiddelde waarden voor temperatuur, opgeloste zuurstof (S. Van Damme pers. mededeling), chlorofylle a (Tackx et al., 1999), TALK, DIC, pCO_2 en $\delta^{13}C_{DIC}$ voor Zones 1 en 2 zijn in Figuren 3 en 4

weergegeven (januari 1996 tot augustus 1998). Temperaturen waren het hoogst in augustus 1996, 1997 en 1998 (Figuren 3F en 4F), terwijl in januari 1997 de temperatuur onder de 0°C ging en de Schelde toevroor. De laagste temperaturen komen overeen met de hoogste concentraties aan zuurstof (Figuren 3, 4 F en G). Zuurstof vertoont een uitgesproken seizonaal patroon met hoogste waarden (150 tot 250 μM) tijdens de winter (Figuren 3, 4 G). Van april tot november kunnen aanzienlijke zuurstofdepleties optreden met zonale gemiddelden die dalen tot 30 μM voor Zone 1 en 15 μM voor Zone 2. Uit Figuren 3, 4 G en H blijkt ook dat zuurstof omgekeerd gecorreleerd is met Chl-a.

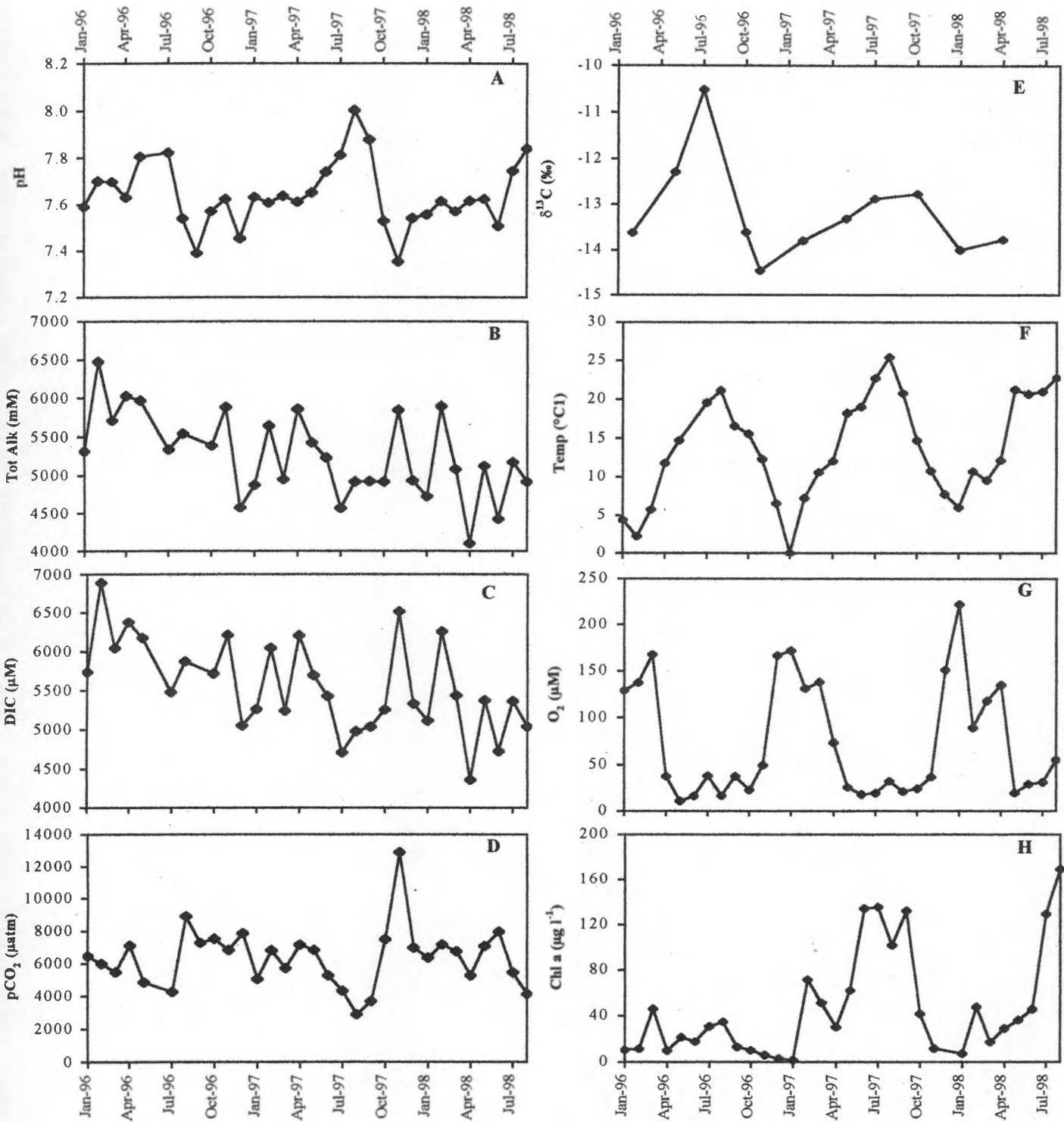
Seizonale evoluties van TALK en DIC zijn complex en vertonen piekwaarden voor juli en september alsook voor december en januari (Figuren 3, 4 B & C). Voor Zone 1 schommelen gemiddelde DIC-waarden tussen 3300 en 5050 μM , terwijl Zone 2 in het algemeen hogere DIC-waarden vertoont, schommelend tussen 4400 en 6900 μM . In het algemeen worden de laagste pCO_2 -waarden waargenomen tijdens de zomer, terwijl de hoogste waarden voorkomen tijdens herfst en winter, tot vroege lente. Gemiddelde pCO_2 -waarden voor Zone 1 schommelen tussen 2200 en 6600 μatm (Figuur 3D), met laagste waarden tijdens de zomer (2400 μatm voor juli 1996 en september 1997; 2200 μatm voor augustus 1998) en hoogste waarden van winter tot lente (bijv. 6300 μatm in december 1996; 6600 μatm in mei 1997 en 5900 μatm in november 1997). Deze pCO_2 -waarden zijn vergelijkbaar met waarden vermeld door Frankignoulle et al. (1996 en 1998) voor het brakwatergedeelte van de Schelde. Voor Zone 2 schommelen gemiddelde pCO_2 -waarden tussen 2900 μatm (augustus 1997) en een maximum van 12900 μatm (november 1997; Figuur 3D). Neemt men voor de huidige atmosfeer een pCO_2 -waarde aan van 360 μatm , dan bereikt de CO_2 -oververzadiging van het Scheldewater 600 tot 3600%.

Gemiddelde $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -waarden vertonen een duidelijke seizonale trend voor beide zones. De meest negatieve $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -waarden voor Zone 1 komen voor tijdens herfst en winter (-12.2‰ voor februari 1996; -13.7‰ voor november 1996; -12.7‰ voor februari 1997 en -12.3‰ voor januari 1998; Figuur 3E). Minder negatieve $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -waarden komen voor tijdens lente en zomer (-8.2‰ voor juli 1996 en -10.4‰ voor juli 1997). Een vergelijkbare evolutie wordt waargenomen voor Zone 2, maar ^{13}C -depletie is hier groter (Figuur 4E). Winter $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -waarden bereiken hier -14.5‰ (november 1996) en zomerwaarden stijgen tot maximaal -10.5‰ (juli 1996). Voor

beide zones blijkt dat de seizonale verschillen minder uitgesproken zijn in 1997
vergeleken met 1998.

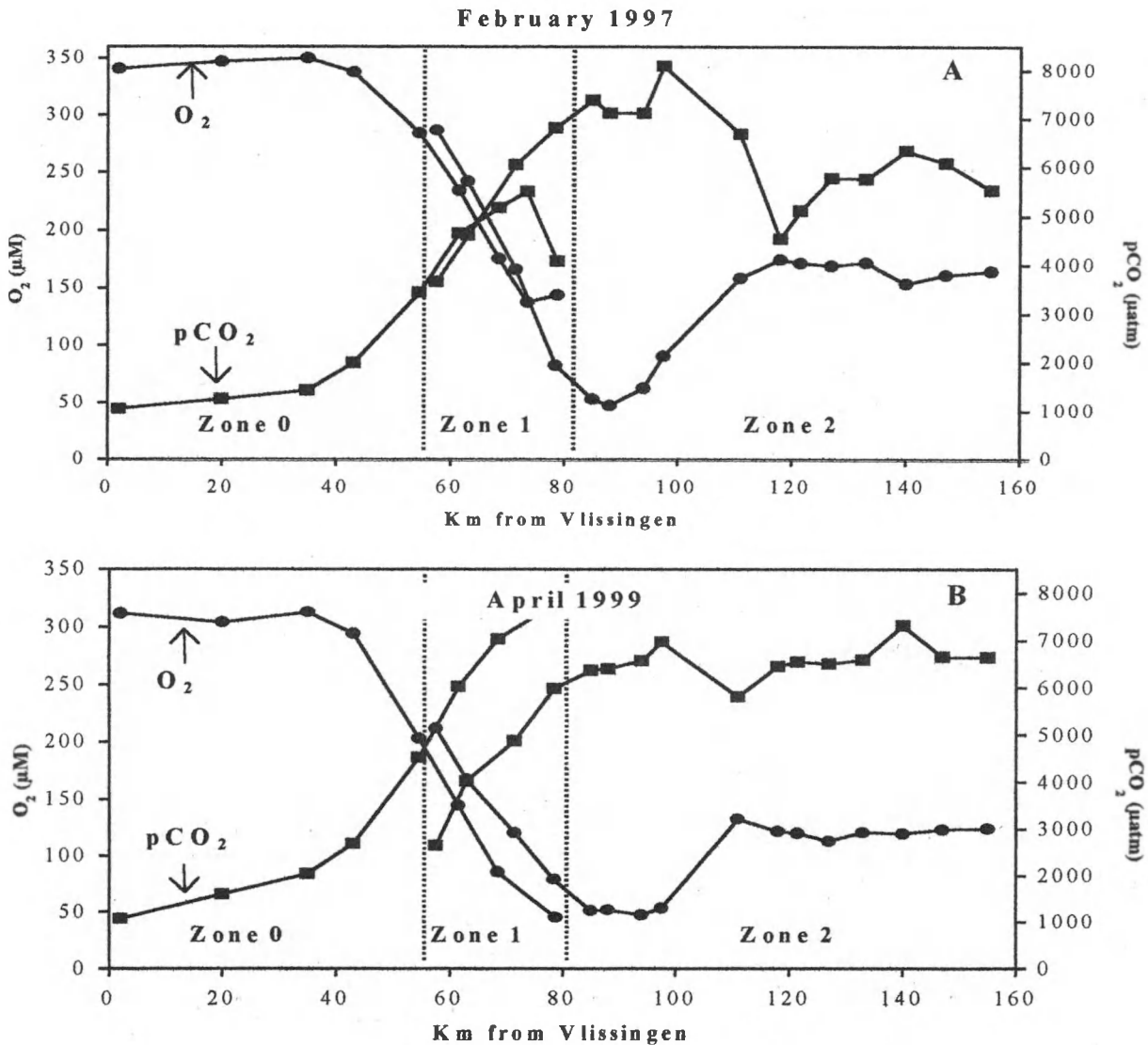


Figuur 3: Zone 1 (km 57.5 tot 78.5; 4 stations); maandelijkse waarden (januari 1996 tot augustus 1998) der zonale gemiddelden voor (A) pH; (B) TAlk (μM); (C) DIC (μM); (D) pCO₂ (μatm); (E) δ¹³C_{DIC} (‰); (F) temperatuur (°C); (G) opgeloste O₂ (μM); and (H) Chlorophylle a (μg l⁻¹; van Tackx et al., 1999).



Figuur 4: Zone 2 (km 85 to 155; 12 stations); maandelijkse waarden (januari 1996 tot augustus 1998) der zonale gemiddelden voor (A) pH; (B) TALK (μM); (C) DIC (μM); (D) pCO₂ (μatm); (E) δ¹³C_{DIC} (‰); (F) temperatuur (°C); (G) opgeloste O₂ (μM); and (H) Chlorophylle a (μg l⁻¹; van Tackx et al., 1999).

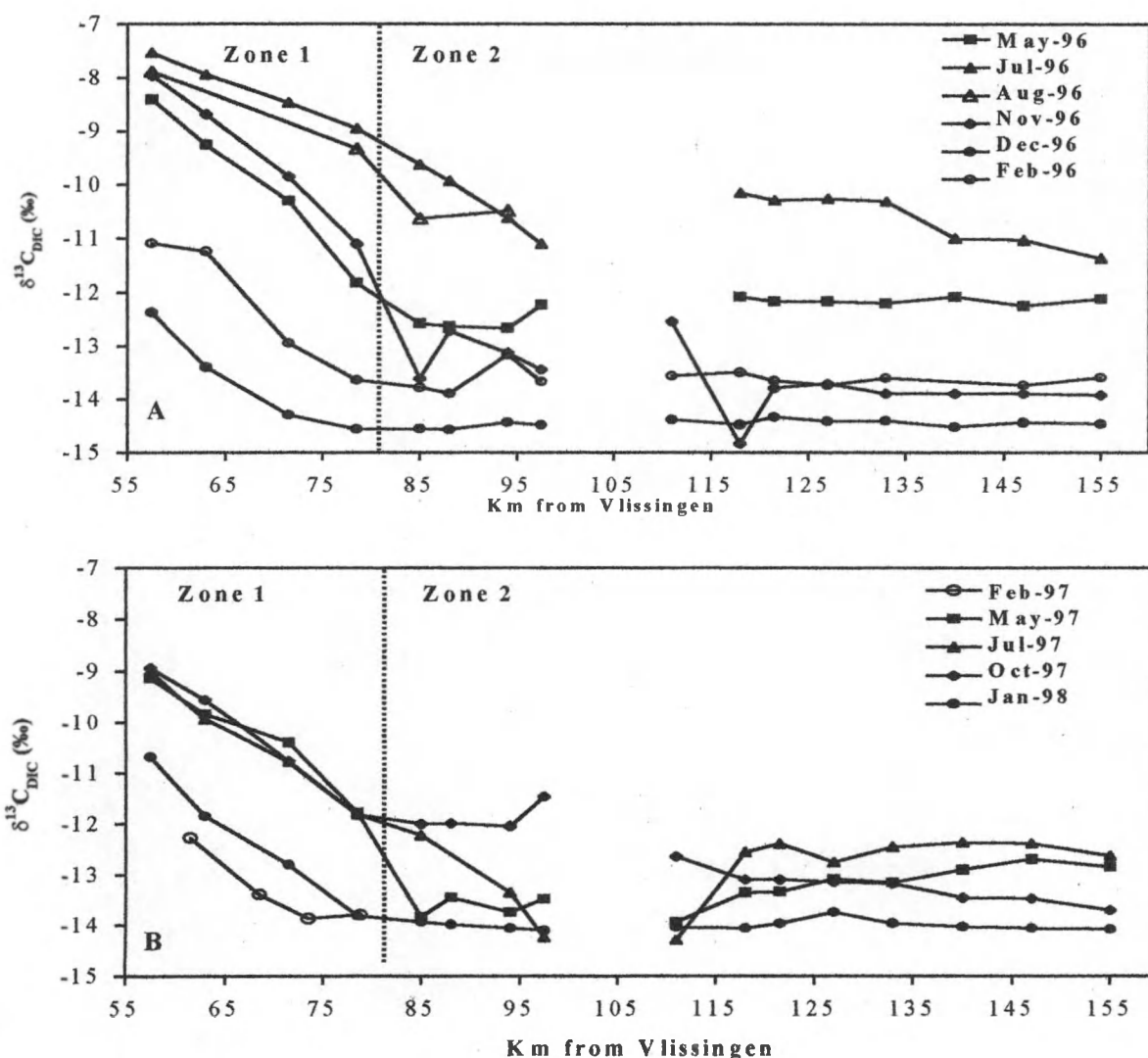
Figuur 5 toont de profielen voor opgelost O_2 en pCO_2 voor februari 1997 en april 1999 voor de Westerschelde en de Zeeschelde (km 0 tot km 155).



Figuur 5: Westerschelde en Zeeschelde. Profielen van pCO_2 (vierkanten; μatm) en opgeloste O_2 (cirkels; μM); aftsand in km t.o.v. Vlissingen; (A) februari 1997 and (B) april 1999.

Opgeloste zuurstof bereikt waarden van 310 μM (april 1999) tot 350 μM (februari 1997) in de regio met hoge saliniteit (km 0 tot km 40). Tussen km 40 en km 90 daalt het zuurstofgehalte aanzienlijk en bereikt een minimale waarde van 50 μM (voor februari 1997 en april 1999) tussen Antwerpen (km 78.5) en km 100 aan de monding van de Rupel. Stroomopwaarts van km 100 stijgen de zuurstofconcentraties opnieuw

en bereiken een plateau (120 tot 160 μM) vanaf km 111. De laagste pCO_2 -waarden (tot 1000 μatm) komen voor in het zeewaartse deel van het estuarium. Stroomopwaarts, naar Antwerpen toe, stijgen de pCO_2 -waarden en bereiken een maximum tussen km 80 en 100 (tot 8000 μatm) samenvallend met het zuurstofminimum. Verder stroomopwaarts van km 100 dalen pCO_2 -waarden opnieuw tot 3000 à 4000 μatm .



Figuur 6: Zones 1 en 2: Profielen van $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰); afstand in km t.o.v. Vlissingen; (A) 1996 and (B) 1997 - 1998.

Longitudinale profielen van $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vertonen een scherpe daling der waarden tussen km 57.5 en km 78.5, en blijven vervolgens laag en vrij constant, stroomopwaarts van

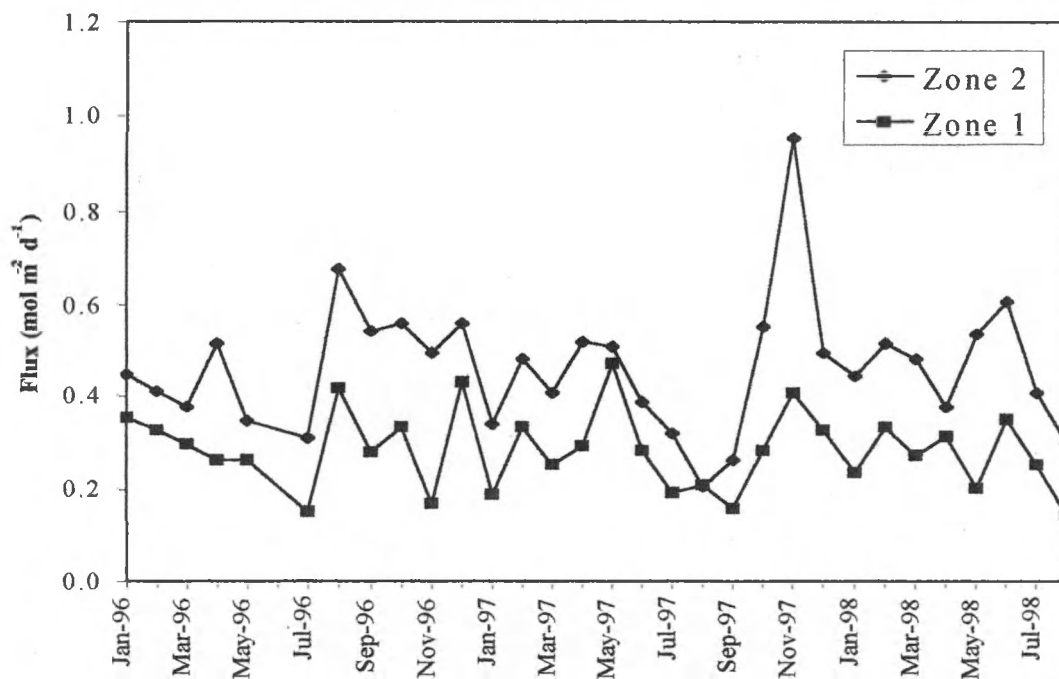
km 111 (Figuur 6). Seizonale variatie van $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ stroomopwaarts van km 111 was minder uitgesproken in 1997 en 1998 in vergelijking met 1996. De meest negatieve $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ waarden gaan niet lager dan -14.5‰ . Dit is ook de laagste waarde die wordt waargenomen voor rioolwater in de Brusselse regio (Fisseha, 2000) en waarvoor bacteriële afbraak van organisch detritus (met gemiddelde $\delta^{13}\text{C}$ waarde van -25‰) als voornaamste bron kan beschouwd worden. Indien een fractionering van ongeveer 10‰ in acht wordt genomen (Mook et al., 1974) bij de dissociatie van CO_2 tot HCO_3^- (de voornaamste component van DIC in zoetwater), dan blijkt dat het $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -signaal voor de Bovenschelde in grote mate bepaald wordt door heterotrofe respiratie op organisch detritus.

Discussie

pCO₂. Over het geheel van de Schelde is de waterkolom oververzadigd aan CO_2 t.o.v. de atmosfeer (individuele meetwaarden reiken van 1100 tot 15500 μatm , wat 3 tot 43 keer hoger is dan in de atmosfeer) zodat de netto CO_2 -flux overal van water naar atmosfeer gericht is. Deze situatie vloeit voort uit de hoge belasting van het systeem met organisch detritus (jaarlijkse input $290 \cdot 10^9$ g C; Wollast, 1983 & 1988) en de bacteriële afbraak hiervan. Daarenboven speelt de hoge verblijftijd van het water in het estuarium (50 tot 75 dagen; Soetaert en Herman, 1994) de opbouw van hoge pCO_2 -waarden in de kaart.

CO₂-fluxen. De efflux van CO_2 uit Schelde werd berekend aan de hand van vergelijking (1); zonale gemiddelde waarden voor Zone 1 en 2 worden in Figuur 7 weergegeven. Zone 2 wordt gekenmerkt door hogere fluxen (van 0.20 tot 0.95 $\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) dan voor Zone 1 (van 0.15 tot 0.47 $\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). De CO_2 -fluxen voor Zone 1 zijn vergelijkbaar met deze eerder gerapporteerd door Frankignoulle et al. (1998) voor de brakwaterzone van de Schelde (van 0.29 tot 0.66 $\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Voor beide zones, maar vooral voor Zone 2 is er seizonale variatie, met hogere effluxen tijdens de winter in vergelijking tot de zomer. Worden de oppervlakten van Zones 1 en 2 in rekening gebracht (resp. 20.77 km^2 en 11.64 km^2) dan schommelen de zonaal geïntegreerde effluxen van 140 tot 430 10^8 g C j^{-1} (= 37 tot 117 t C d^{-1}) voor Zone 1 (saliniteit 2 – 10) en van 100 tot 480 10^8 g C j^{-1} (= 28 tot 33 t C d^{-1}) voor Zone 2 (saliniteit <2).

CO₂-efflux uit Zones 1 en 2 samen kan dus toch oplopen tot 1/3 van de input organisch materiaal ($290 \cdot 10^9 \text{ g C j}^{-1}$).



Figuur 7: Zones 1 en 2: maandelijkse waarden (januari 1996 tot augustus 1998) voor zonale gemiddelde CO₂-flux naar de atmosfeer ($\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$); Zone 1, ruiten; Zone 2, vierkanten.

DIC massabalans

DIC in de waterkolom kan afkomstig zijn van een aantal bronnen waaronder CO₂ water-lucht uitwisseling; grondwaterinstroming; oplossen van calcium carbonaat; input vanuit intertidale zones en biologische afbraak en fixatie. Zoals in het eindverslag voor de periode 1996-1998 besproken, is de netto uitwisseling tussen rivier en intertidaal voor DIC niet significant en zijn intertidale gebieden in het Scheldebekken hoogstwaarschijnlijk geen belangrijke bron van DIC. Ook het oplossen van calcium carbonaat lijkt geen belangrijke DIC-bron te kunnen zijn, in beschouwing genomen dat bij oplossen van alle inorganische particuliere koolstof in suspensie het DIC gehalte met slechts één % zou stijgen (Hellings, 2000). Bacteriële respiratie van organisch detritus alsook biologische C-fixatie zijn daarom vermoedelijk wel degelijk de belangrijkste processen die het DIC-gehalte en de $\delta^{13}\text{C}$ -signatuur ervan bepalen.

Zoals eerder beschreven door Quay et al. (1986), Herczeg and Fairbanks (1987) en Yang et al. (1996) werd een massabalans voor DIC opgesteld, met dit verschil dat hier voor de uitwisseling tussen Zones 1 en 0, ook rekening gehouden werd met dispersieve vermenging (Soetaert and Herman, 1995; De Smedt et al., 1998). De massabalans voor DIC in Zones 1 en 2 kan geschreven worden als:

$$V_{Z1} \left(\frac{\Delta DIC_{Z1}}{\Delta t} \right) = Q_{21} \cdot DIC_{Z2} - Q_{10} \cdot DIC_{Z1} - A_{10} E_{10} \left(\frac{\Delta DIC_{10}}{\Delta x} \right) - F_{Z1} \cdot S_{Z1} + J_{DICZ1} \quad (2)$$

$$V_{Z2} \left(\frac{\Delta DIC_{Z2}}{\Delta t} \right) = Q_{BS} \cdot DIC_{BS} + Q_{DE} \cdot DIC_{DE} + Q_{RU} \cdot DIC_{RU} - Q_{21} \cdot DIC_{Z2} - F_{Z2} \cdot S_{Z2} + J_{DICZ2} \quad (3)$$

Hierin zijn V_{Z1} ($\Delta DIC_{Z1}/\Delta t$) en V_{Z2} ($\Delta DIC_{Z2}/\Delta t$) de toename/afname van de DIC-gehaltenes in Zones 1 en 2 over een bepaald tijdsinterval. Dit werd berekend op basis van de verschillen tussen zonaal uitgemiddelde winter en zomer DIC-gehaltenes, het beschouwde tijdsinterval en de volumes van Zones 1 en 2 ($V_{Z1} = 219 \cdot 10^6 \text{ m}^3$; $V_{Z2} = 79 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, Muylaert 1999).

$Q_{21} \cdot DIC_{Z2}$ en $Q_{10} \cdot DIC_{Z1}$ stellen het DIC-transport voor ($\text{mol m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) via advectie van Zone 2 naar Zone 1 en van Zone 1 naar Zone 0. De gebruikte debieten werden bekomen van de Administratie Waterwegen en Zeewezen, Antwerpen (1997).

$Q_i \cdot DIC_i$ stelt de DIC-aanvoer via bijrivieren voor ($\text{mol m}^{-3} \text{ d}^{-1}$); BS = Bovenschelde, DE = Dender; RU = Rupel; De DIC-gehaltenes voor de bijrivieren, zoals in Hellings et al. (1999) en Hellings (2000); debieten van de bijrivieren van Administratie Waterwegen en Zeewezen, Antwerpen (1997).

$A_{10} E_{10}$ ($\Delta DIC_{10}/\Delta x$) is de dispersieterm, waarin ΔDIC_{10} = concentratiegradiënt doorheen het grensvlak tussen Zones 1 and 0 (mol m^{-3}); Δx = dispersielengte (m); A_{10} = oppervlakte van de sectie op de scheiding tussen Zones 1 en 0 (m^2) en E_{10} = getijde dispersiecoëfficiënt op de scheiding tussen beide zones ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$).

$F_{Z1} \cdot S_{Z1}$ and $F_{Z2} \cdot S_{Z2}$ zijn de CO_2 -fluxen tussen rivier en atmosfeer ($\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), berekend met behulp van vergelijking 1 en integratie over de oppervlakten van Zones 1 and 2 ($S_{Z1} = 20.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ and $S_{Z2} = 11.64 \cdot 10^6 \text{ m}^2$).

J_{DICZi} = netto conversie van organisch koolstof tot DIC (mol d^{-1}); dit stelt de DIC-productie voor te wijten aan respiratie verminderd met de opname van inorganisch koolstof door fotosynthese. Deze waarde wordt zo gekozen dat de massabalans sluitend is.

Voor de inkom in Zone 2 werd geen dispersieterm in rekening gebracht daar de DIC-gradiënten hier praktisch onbestaand zijn en de dispersiecoëfficiënt klein is (Soetaert and Herman, 1995). Voor de overgang tussen Zone 2 en Zone 1 is de dispersie klein ($\leq 0.32 \cdot 10^6 \text{ mol C d}^{-1}$) als gevolg van een betrekkelijk kleine cross-sectie (4000 m^2) en

een kleine dispersiecoëfficiënt ($E=16 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; Soetaert and Herman, 1995). Deze term werd daarom eveneens verwaarloosd en dispersie werd dus enkel in rekening gebracht voor de DIC-flux tussen Zones 1 en 0. Hier werd voor de dispersiecoëfficiënt, E , een waarde van $130 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gebruikt zoals in Soetaert and Herman (1995) en werd een oppervlak van 12000 m^2 beschouwd voor het scheidingsvlak (A_{10}) tussen Zone 1 en 0 (Soetaert and Herman, 1995; Muylaert, 1999).

Tabel 1: Massabalans termen voor DIC in Zone 1 (km 57.5 tot 78.5) en Zone 2 (km 85 tot 155); in $10^6 \text{ mol C d}^{-1}$

DIC flux term	ZONE 1 (km 57.5 tot km 78.5)					
	feb 97	nov 97	Winter	juli 96	juli 97	Zomer
$V_{z1}(\Delta \text{DIC}_{z1}/\Delta t)$	1.36	0.60	0.98	-2.21	-1.51	-1.86
DIC inflow (vanuit Zone 2)	82.28	40.27	61.28	14.07	28.65	21.36
DIC outflow	66.40	25.32	45.86	9.05	22.73	15.89
Dispersie term	5.96	4.50	5.23	7.59	0.09	3.84
CO ₂ efflux	6.96	8.47	7.71	3.16	3.98	3.57
Netto conversie organisch C naar DIC	-4.33	-2.57	-3.45	7.93	-0.34	3.80

DIC flux term	ZONE 2 (km 85 tot km 155)					
	feb 97	nov 97	Winter	juli 96	juli 97	Zomer
$V_{z2}(\Delta \text{DIC}_{z2}/\Delta t)$	0.22	1.18	0.70	-0.67	-0.66	-0.67
DIC inflow (vanuit Rupel, Dender, Bovenschelde)	77.61	34.44	56.03	12.26	22.99	17.62
DIC outflow	82.28	40.27	61.28	14.1	28.65	21.36
CO ₂ efflux	5.60	11.09	8.34	3.59	3.72	3.66
Netto conversie organisch C naar DIC	10.05	15.74	12.89	6.07	10.04	8.05

In Tabel 1 worden de massabalanswaarden gegeven voor typische herfst/wintersituaties (februari 1997 – november 1997) en zomersituaties (juli 1996 en 1997). Veranderingen van DIC-concentraties in beide zones zijn klein, maar systematisch

positief voor de herst/winter periode en negatief voor de zomer, in overeenkomst met de temporele DIC-evoluties in Figuren 3, 4 C. Voor beide zones is de CO₂-efflux tijdens de winter ongeveer tweemaal zo groot als tijdens de zomer. Voor Zone 1 tijdens de winter stellen DIC-outflow, DIC-dispersie en CO₂-efflux samen $58.8 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹ voor, wat overeenkomt met 94.3% van DIC-inflow plus DIC-concentratietoename bij overgang van zomer naar herfst/winter ($\Sigma = 62.3 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹). Het sluiten van de balans vereist hier een kleine ($3.5 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹) netto conversie van organisch koolstof in DIC. Voor de Zone 1 zomersituatie is de gemiddelde output ($15.89 + 3.84 + 3.57 = 23.3 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹) een factor 1.19 groter dan de som van gemiddelde DIC-inflow en DIC-concentratieafname ($21.36 - 1.86 = 19.50 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹) maar er zijn grote verschillen tussen 1996 en 1997. Terwijl netto conversie van organisch koolstof in DIC positief en vrij groot is voor juli 1996 ($7.9 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹) is deze zeer klein voor juli 1997 ($-0.34 \cdot 10^6$ mol C d⁻¹). Voor Zone 2 overtreft DIC-output (= DIC-outflow + CO₂-efflux) DIC-input met een factor 1.23 (winter) tot 1.48 (zomer), wat een aanzienlijke netto-conversie van organisch koolstof in DIC impliceert. Deze resultaten bevestigen het feit dat voor de Zeeschelde heterotrofe ademhaling steeds groter is dan primaire productie (Billen et al., 1988; Goosen et al., 1995, 1997; Soetaert and Herman, 1995; Frankignoulle et al., 1996). Toch is het effect van phytoplanktongroei (CO₂-fixatie) tijdens de zomer duidelijk merkbaar aan een daling van de CO₂-efflux in beide zones. Voor de hier bestudeerde periode nam Muylaert et al. (1997) twee phytoplanktonbloeien waar, stroomopwaarts van Antwerpen. Een eerste bloei tijdens de overgang van winter naar lente met een maximum tussen km 100 en km 155 die vervolgens snel afnam stroomafwaarts. Een tweede bloei werd waargenomen tijdens de zomer tussen km 78.5 en km 125. In beide situaties nam de phytoplanktonbiomassa snel af doorheen de brakwaterzone.

Niet-conservatief gedrag van DIC en $\delta^{13}C$

Meestal worden alkaliniteit en DIC verondersteld zich conservatief te gedragen in estuaria (zie bijv. Cai and Wang, 1998). Zo ook wordt aangenomen dat het $\delta^{13}C$ signaal van DIC bepaald wordt door de verhouding zoet- en zeewater bij vermenging (Mook, 1970). In het licht van de waargenomen intensieve biogeochemische verwerking van organisch koolstof is zuivere conservatieve vermenging onwaarschijnlijk voor het Scheldesysteem. Variabiliteit van $\delta^{13}C_{DIC}$ kan veroorzaakt

zijn door een combinatie van verschillende effecten zoals fotosynthese, ademhaling, vermenging en gasdiffusie. Fotosynthese leidt tot preferentiële opname van ^{12}C in planktonbiomassa en opstapeling van ^{13}C in DIC (dus stijging van $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$); vrijzetting van CO_2 bij verademing van allochtoon organisch detritus en autochtoon plankton leidt tot aanrijking van het DIC met ^{12}C (dus daling van $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$); tijdens diffusief transport van CO_2 tussen waterkolom en lucht ontstaat kinetische fractionering tussen ^{13}C en ^{12}C . Terwijl voor diffusie van lucht naar water een betrekkelijk kleine fractionatie optreedt (ongeveer 2‰), loopt fractionering bij diffusie van water naar lucht op tot ongeveer 10‰ afhankelijk van de heersende temperatuur (Gruber et al., 1999; Mook et al., 1974). In situaties gekenmerkt door een netto CO_2 -efflux naar de atmosfeer ontstaat hierdoor een aanrijking van ^{13}C in het achterblijvende DIC (dus $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ stijgt). $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -waarden zijn het meest negatief in winter wanneer hogere DIC-concentraties, hogere pCO_2 -waarden en hogere CO_2 -effluxen worden vastgesteld (Figuren 3, 4, 6 en 7). Zij zijn het netto resultaat van een verminderde autotrofe koolstoffixatie (= verminderde discriminatie tegen $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) en een onverminderde productie van CO_2 door heterotrofe ademhaling op organisch detritus (aanvoer van ^{13}C -arm CO_2). Deze effecten worden slechts gedeeltelijk gecompenseerd door de impact van CO_2 -efflux op $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (^{13}C aanrijking van DIC). Tijdens de zomer (juli) wordt $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ minder negatief (Figuur 6), samenvallend met een afname van DIC, pCO_2 en CO_2 -efflux en een toename van chlorofylle a (Figuren 3, 4 en 7) wat duidt op autotrofe koolstoffixatie als het regulerende proces. Een vergelijkbare situatie werd eerder vastgesteld door Mook (1970) voor Nederlandse waterwegen, met dit verschil dat de meer negatieve $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ waarden in winter toegeschreven werden aan input via regenval en grondwater.

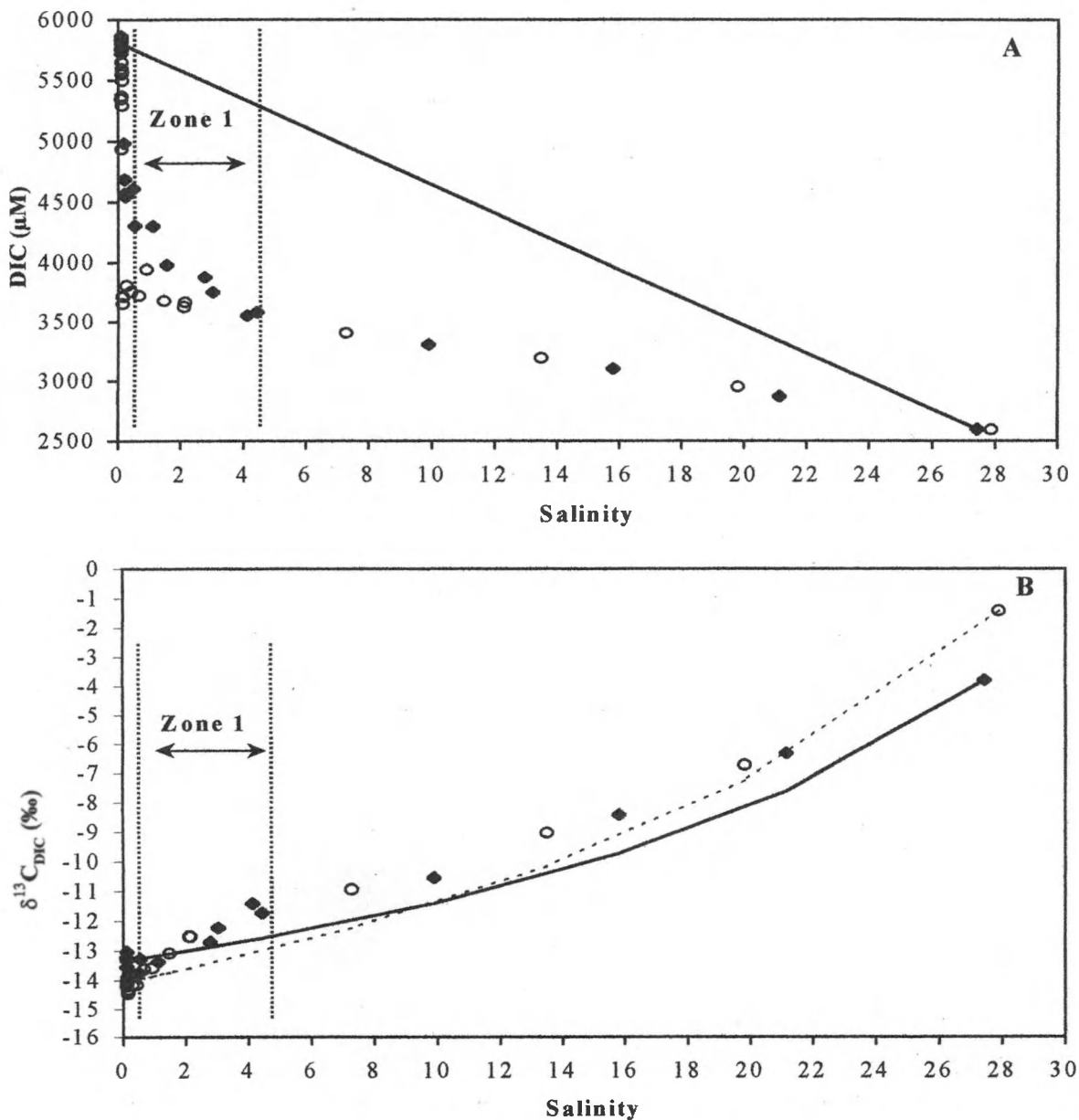
In het volgende worden de waargenomen DIC en $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -profielen langheen Westerschelde en Zeeschelde vergeleken met de berekende profielen voor een situatie met zuiver conservatieve vermenging van rivier- en zeewater. Deze vergelijking kan enkel uitgevoerd worden voor februari en april 1999 wanneer ook Zone 0 in de Westerschelde bemonsterd werd. Conservatieve vermenging van het $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ signaal wordt uitgedrukt als volgt (Mook and Tan, 1991):

$$\delta^{13}C = \frac{Sal(DIC_F \delta^{13}C_F - DIC_M \delta^{13}C_M) + Sal_F DIC_M \delta^{13}C_M - Sal_M DIC_F \delta^{13}C_F}{Sal(DIC_F - DIC_M) + Sal_F DIC_M - Sal_M DIC_F} \quad (4)$$

Met Sal = saliniteit en indices F en M resp. voor de zoetwater en mariene end-member.

Het DIC-gehalte van de zoetwater end-member is bepalend voor de vorm van de vermengingscurve. Indien het DIC-gehalte in rivier en zee gelijk zijn wordt een rechte bekomen, indien DIC in rivier groter is dan in zee (huidige situatie) wordt een concave curve bekomen (Figuur 8b). Voor de mariene end-member condities werden volgende waarden gebruikt: februari 1999, $DIC_M = 2.59$ mM, $\delta^{13}C_M = -1.4\text{‰}$ en $Sal_M = 27.9$; april 1999, $DIC_M = 2.59$ mM, $\delta^{13}C_M = -3.8\text{‰}$ en $Sal_M = 27.4$. Voor de rivier end-member condities (zone tussen km 85 en 155) werden de volgende waarden gebruikt: februari 1999, $DIC_F = 5.42$ mM, $\delta^{13}C_F = -14.1\text{‰}$ en $Sal_F = 0.13$; april 1999, $DIC_F = 5.80$ mM, $\delta^{13}C_F = -13.3\text{‰}$ en $Sal_F = 0.11$. Uit Figuur 8a,b blijkt duidelijk dat voor DIC en $\delta^{13}C_{DIC}$ in Zone 1 geen conservatieve vermenging geldt. Deze afwijking kan verklaard worden door biologische opname van CO_2 en CO_2 -efflux, maar aangezien voor februari en april 1999 Chl-a concentraties nog laag waren en vergelijkbaar met de wintersituatie (M. Tackx, pers. mededeling) is het waarschijnlijk dat CO_2 -efflux in belangrijke mate verantwoordelijk is voor de waargenomen afwijking van een conservatief vermengingspatroon voor $\delta^{13}C_{DIC}$.

In het volgende wordt getracht specifiek de impact van CO_2 -efflux op het $\delta^{13}C_{DIC}$ signaal in te schatten. Volgens Mook et al. (1974) schommelt de $^{13}C/^{12}C$ fractionering tijdens de diffusie van CO_2 van water naar lucht tussen 7.39‰ (bij 30°C) en 10.83‰ (bij 0°C), met als gevolg een ^{13}C aanrijking van de achterblijvende DIC-pool. Er wordt verondersteld dat tijdens advectie van watermassa's doorheen Zone 1 deze zich



Figuur 8: Westerschelde en Zeeschelde. DIC, in μM (A) en $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, in ‰ (B) versus saliniteit voor februari (open cirkels) en april (gesloten ruiten) 1999. Lijnen stellen de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ waarden voor berekend volgens vgl. 4; gebroken lijn = februari 1999 en volle lijn = april 1999. Vertikale gebroken lijnen = grenzen van Zone 1.

gedragen als semi-gesloten systemen met CO_2 -efflux als enige proces dat de balans maakt tussen input en output. Onder deze omstandigheden kan de evolutie van het isotopensignaal in de DIC-pool beschreven worden met behulp van een Rayleigh distillatie vergelijking:

$$\frac{R_{DIC0}}{R_{DIC1}} = f^{(\alpha - 1)} \quad (5)$$

Met: R_{DIC0} = $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio (= $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + 1000$) van DIC aan uitgang Zone 1

R_{DIC1} = $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio van DIC aan ingang Zone 1

f = fractie oorspronkelijk DIC dat overblijft aan uitgang Zone 1

α = $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionatiefactor tussen HCO_3^- and $\text{CO}_2(\text{gas})$

De waarden voor de verschillende termen in vgl. 5 zijn in Tabel 2 weergegeven. De fractie oorspronkelijk DIC overblijvend aan de uitgang van Zone 1 wordt berekend als de verhouding tussen DIC-output (= advectie uit Zone 1 + dispersie) over DIC-input (= advectie uit Zone 2 + DIC-aangroei). De fractioneringsfactor α wordt berekend volgens Mook et al. (1974): $(\alpha - 1) \cdot 1000 = -9.483 \cdot 10^3 / T + 23.89\%$, met T = absolute temperatuur in K. Bij oplossen van vgl. 5 naar R_{DIC0} wordt voor de uitgang van Zone 1 een $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ waarde van -11.77% berekend voor april 1999 (Tabel 2), vergelijkbaar met de waargenomen waarde van -11.42% . Deze goede overeenkomst wijst in de richting van CO_2 -efflux als belangrijkste mechanisme verantwoordelijk voor de ^{13}C -aanrijking van DIC tijdens verblijf in Zone 1. Voor februari 1999 is de situatie minder eenduidig, met een berekende $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ waarde van -11.62% die 0.9% hoger is dan de waargenomen waarde (-12.53%). Deze afwijking is moeilijk te verklaren want roept een bijkomend proces in dat enerzijds DIC aan het systeem ontrekt en anderzijds discrimineert tegen ^{12}C , een onwaarschijnlijke situatie. Een verklaring kan liggen in het feit dat voor februari 1999 de bemonstering van het volledige Scheldetransect over twee weken uitgespreid was, in tegenstelling tot april 1999 waar de bemonstering in twee dagen werd uitgevoerd. De verschillende processen die de DIC-pool beïnvloeden kunnen aanzienlijk veranderd zijn in een periode van twee weken.

Tabel 2: Februari en april 1999; waargenomen en berekende $\delta^{13}\text{C}$ -waarde voor DIC aan uitgang van Zone 1: impact van CO_2 -efflux; f en α zijn termen van de Rayleigh distillatie vergelijking (vgl. 5)

Input, output term	Debiet	Water temp.	C input	C output	f	α	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DICin}}$ gemeten	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DICuit}}$ gemeten	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DICuit}}$ berekend
	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	10^6 mol d^{-1}	10^6 mol d^{-1}	$(\Sigma\text{C}_{\text{uit}} / \Sigma\text{C}_{\text{in}})$		‰	‰	‰
<i>februari 1999</i>	122	6.19			0.775	0.9899	-14.16	-12.53	-11.62
$V_{z1}(\Delta\text{DIC}_{z1}/\Delta t)$			0.28						
Advectie			68.54	50.57					
Dispersie				1.38					
<i>april 1999</i>	53	12.20			0.849	0.9906	-13.28	-11.42	-11.77
$V_{z1}(\Delta\text{DIC}_{z1}/\Delta t)$			0.46						
Advectie			25.60	17.96					
Dispersie				4.17					

Besluit

Het onderzoek bevestigt het uitgesproken heterotrofe karakter van de Zeeschelde. In de Bovenschelde worden hogere DIC-concentraties, hogere pCO_2 -waarden en CO_2 -effluxen waargenomen, alsook een ^{13}C -depletie in de DIC-pool vergeleken met het brakke gedeelte van Zeeschelde en Westerschelde. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ voor Bovenschelde benadert de waarde (ongeveer -15‰) die theoretisch behaald kan worden vanaf oxidatie van organisch detritus met een $\delta^{13}\text{C}$ -signaal van -25‰ . Als gevolg van een voortgaande bacteriële respiratie en een verminderde autotrofe koolstoffixatie worden tijdens de winter verhoogde DIC-, pCO_2 -waarden en een depletie van DIC in ^{13}C vastgesteld. Tijdens de zomer induceert phytoplanktonbloei een lagere pCO_2 -waarde,

een lagere CO₂-efflux en een ¹³C aanrijking in DIC. Massabalansberekeningen tonen aan dat voor het zoetwatergebied netto conversie van organisch koolstof in DIC aanzienlijk is gedurende winter en zomer. Voor het brakwatergebied van de Zeeschelde is deze netto conversie kleiner en kan koolstoffixatie zelfs respiratie overtreffen. Voor het brakwatergebied van de Zeeschelde en de Westerschelde is CO₂-efflux een belangrijk proces verantwoordelijk voor de daling van het DIC-gehalte en de aanrijking van ¹³C in het DIC.

Referenties

- Administratie Waterwegen en Zeewezen. 1997. Zeescheldebekken: De afvoer van de Schelde in 1996. Verslag AMS-97.02. Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Departement Leefmilieu en Infrastructuur, Antwerpen, 7pp.
- Billen G., C. Lancelot, E. De Becker and P. Servais. 1988. Modelling microbial processes (phyto-and bacterioplankton) in the Schelde estuary. *Hydrobiological Bulletin* 22: 43-55.
- Cai W.J. and Y. Wang. 1998. The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnology and Oceanography* 43: 657 – 668.
- Desmedt F., V. Vuksanovic, S. Van Meerbeek and D. Reyns 1998. A time-dependent flow model for heavy metals in the Scheldt estuary. *Hydrobiologia* 366:143-155
- Fisseha Derseh R., 2000. Use of stable isotopes as tracers of domestic sewage pollution in the Woluwe Brook – Woluwe sewer collector system, Masters in Environmental Science & Technology thesis, Vrije Universiteit Brussel, 80pp.
- Frankignoulle M., L. Bourge and R. Wollast. 1996. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnology and Oceanography* 41(2): 365-369.
- Frankignoulle M., G. Abril, A. Borges, I. Bourge, C. Canon, B. Delille, E. Libert and J.M. Théate. 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science* 282: 434-436.
- Goosen N., van Rijswijk P. and U. Brockmann. 1995. Comparison of heterotrophic bacterial production rates in early spring in the turbid estuaries of the Scheldt and the Elbe. *Hydrobiologia* 311: 31-42.
- Goosen N., P. van Rijswijk, J. Kromkamp and J. Peene. 1997. Regulation of annual variation in heterotrophic bacterial production in the Schelde estuary (SW Netherlands). *Aquatic Microbial Ecology* 12:223-232.
- Gruber N., C.D. Keeling, R.B. Bacastow, P.R. Guenther, T.J. Lueker, M. Wahlen, H.A.J. Meijer, W.G. Mook and T.F. Stocker. 1999. Spatiotemporal patterns of

- carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. *Global Biogeochemical Cycles* 13 (2): 307-335.
- Hellings L. 2000. Origin and fate of dissolved inorganic and particulate organic carbon in a highly polluted estuary (The Scheldt) as traced by stable carbon isotopes. Doctoral Thesis, Vrije Universiteit Brussel, Brussels, 210pp.
- Hellings L., F. Dehairs, M. Tackx, E. Keppens and W. Baeyens. 1999. Origin and fate of organic carbon in the freshwater part of the Scheldt Estuary as traced by stable carbon isotope composition. *Biogeochemistry* 47: 167-186.
- Hellings L., K. Van den Driessche, W. Baeyens, E. Keppens and F. Dehairs. 2000. Origin and fate of dissolved inorganic carbon in interstitial waters of two freshwater intertidal areas: A case study of the Scheldt Estuary, Belgium, *Biogeochemistry*, 51: 141-160.
- Herczeg A.L. and R.G. Fairbanks. 1987. Anomalous carbon isotope fractionation between atmospheric CO₂ and dissolved inorganic carbon induced by intense photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 895-899.
- Kempe S., M. Pettine and G. Cauwet. 1991. Biogeochemistry of European rivers, p169 – 211. In E.T. Degens, S. Kempe and J.E. Richey [eds], *Biogeochemistry of major world rivers*, Wiley.
- Liss P.S. 1983. Gas transfer: experiments and geochemical implications. In air-sea exchange of gases and particles, p 241-298. In P.S. Liss and W.G. Slinn [eds], *Air-sea exchange of gases and particles*. Reidel.
- Millero F. J. 1996. *Chemical Oceanography*, CRC Press, 2nd edition, 469 pp.
- Mook W.G. 1970. Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in The Netherlands. Proceedings IAEA Conference on Isotopes in Hydrology Vienna, 160-190.
- Mook W.G., J.C. Bommerson and W.H. Staverman. 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22: 169-176.
- Mook W.G. and T.C. Tan. 1991. Stable carbon isotopes in rivers and estuaries, p.245-264. In E.T. Degens, S. Kempe and J.E. Richey [eds]. *Biogeochemistry of major world rivers*. SCOPE, John Wiley and sons Ltd.
- Muylaert K., A. Van Kerckvoorde, W. Vijverman and K. Sabbe. 1997. Structural characteristics of phytoplankton assemblages in tidal and non-tidal freshwater systems: a case study from the Schelde basin, Belgium. *Freshwater Biology* 38: 263-276.
- Muylaert K. 1999. Distribution and dynamics of protist communities in a freshwater tidal estuary. Doctoral thesis, Universiteit Gent, pp. 192.
- Nightingale P.D. G. Malin, C.S. Law, A.J. Watson, P.S. Liss, M.I. Liddicoat, J. Boutin and R.C. Upstill-Goddard. 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles* 14 (1): 373-387.
- Quay P.D., S.R. Emerson, B.M. Quay and A.H. Devol. 1986. The carbon cycle for Lake Washington-A stable isotope study. *Limnology and Oceanography* 31(3): 596-611.
- Soetaert K. and P. Herman. 1995. Nitrogen dynamics in the Westerschelde estuary (SW Netherlands) estimated by means of the ecosystem model MOSES. *Hydrobiologia* 311: 225-246.
- Tackx M., R. Billiones, A.Hannouti, H. Yu, R. Van Mieghem and N. Daro. 1999. Studie van de interactie tussen de waterkolom en het intertidaal in de Zeeschelde:

- partim kwalificatie en kwantificatie van organischmateriaal en plankton. *In*: OMES: Onderzoek Milieu-effecten Sigmaplan, Final report. 30 pp (In Dutch)
- Wanninkhof R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97: 7373-7382.
- Weiss R.F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* 2: 203-215.
- Wollast R. 1983. Interactions in estuaries and coastal waters, p 385-407. *In* Bolin B. and Cook R.B. [eds] The major biogeochemical cycles and their interactions. SCOPE 21. Wiley-Interscience.
- Wollast R. 1988. The Scheldt estuary, p.185-193. *In* W. Salomons et al. [eds.], Pollution of the North Sea: An assessment. Springer.
- Yang C., K. Telmer and J. Veizer. 1996. Chemical dynamics of the "St. Lawrence" riverine system: δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{sulfate}$, and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(5): 851-866.

