

Les sources de silice dans un réseau hydrographique: la Seine

Josette Garnier, Agata Sferratore, Amélie d'Ayguésvives & Séverine Pinault
UMR Sisyphé, UPMC, Tour 26, Etage 5, 4 place Jussieu, 75005 Paris
Josette.Garnier@ccr.jussieu.fr

Sommaire

1. Introduction

2. Méthodologie et stratégie d'étude

2.1. Dosage de la silice dissoute et biogénique

2.2. Stratégie d'échantillonnage

3. Résultats et discussion

3.1. Les apports diffus de silice : lessivage des roches

3.2. Les apports ponctuels

3.3. Flux de silice dans le bassin de la Seine

4. Conclusions

5. Références bibliographiques

1. Introduction

Sous forme dissoute, la silice est un nutriment important utilisé par les organismes aquatiques -d'eau douce ou marines- : les diatomées, les radiolaires et les silicoflagellés utilisent la silice pour constituer leur squelette siliceux (DeMaster, 1981 ; Anderson, 1986 ; Tréguer et al., 1995 ; Garnier et al., 1995). La silice dissoute est ainsi incorporée dans un certain rapport avec le phosphore et l'azote (rapport de Redfield et al., 1963) sous forme de silice biogénique. La silice dissoute est d'origine essentiellement diffuse ; elle dépend de la lithologie (nature des roches), du débit des cours d'eau, par conséquent du contexte climatique (Billen et al., 1998). Dans les bassins fortement anthropisés, comme c'est le cas de la Seine, l'azote et le phosphore (d'origine diffuse par l'agriculture, mais aussi de source ponctuelle domestique) sont en excès par rapport à la silice qui devient limitante, dans le réseau hydrographique (Garnier et al., 1995), mais aussi à la zone côtière (Conley et al., 1993 ; Humborg et al., 1997 ; Cugier et al., 2005). Les apports de silice n'ont en effet guère été modifiés jusqu'à présent (Conley et al., 1993).

Les silicates forment les feldspaths des roches cristallines, constituant la croûte terrestre, et secondairement les argiles d'origine marine des roches sédimentaires. C'est un élément abondant de la planète, soit 27 % de la lithosphère. La silice a été très étudiée par les géologues et géochimistes (Marshall, 1980 ; Tréguer et al., 1995), mais son étude systématique dans le cadre de l'eutrophisation des masses d'eau a été très tardive (1980-1990).

La silice biogénique incorporée par les organismes, ainsi alourdis, sédimente dans les réseaux hydrographiques, mais aussi dans les réservoirs quand le temps de séjour est assez long pour le développement des organismes (Garnier et al., 2002 ; Trifu, 2002 ;). Comme la redissolution de la silice biogénique est relativement lente, il peut se produire une immobilisation de la silice, la limitation étant donc ainsi amplifiée dans les réseaux hydrographiques eutrophisés et aménagés.

Si, dès la fin des années 1950, des études avaient montré que la silice biogénique pouvait aussi avoir une origine semi-aquatique ou même terrestre, par l'intermédiaire de plantes supérieures qui utilisent

la silice pour rigidifier leur squelette, c'est récemment que l'on a pu lui attribuer un rôle important dans les cycles biogéochimiques (Conley, 2002). Elle est connue sous le terme de phytolithes.

Dans la démarche de modélisation de la Seine, alors que l'on considérait la silice dissoute comme seule source de silice diffuse, avec une représentation simplifiée de sa transformation dans la colonne d'eau, nous avons cherché à mieux décrire ses sources et les compartiments dans lesquels elle circule, avec l'objectif de mieux comprendre les mécanismes de l'eutrophisation.

2. Méthodologie et stratégie d'étude

2.1. Dosage de la silice dissoute et biogénique

La *silice dissoute* (DSi) est déterminée par spectrophotométrie sur de l'eau filtrée sur des filter Whatman GF/F et conservée au réfrigérateur (Rodier, 1984).

La *silice biogénique* (BSi) a été déterminée selon deux méthodes qui ont été comparées : il s'agit d'abord de celle de Ragueneau et Tréguer (1994) qui utilise de la matière en suspension obtenue par centrifugation de grands volumes d'eau, puis à partir de 2002, de celle de Conley (2001), plus souple, qui utilise de la matière en suspension recueillie sur un filtre (polycarbonate, de 1µm de porosité, conservé sans contrainte particulière, au réfrigérateur ou à température ambiante).

L'extraction de la silice biogénique se fait dans les deux cas par une digestion alcaline à 60°C en fonction du temps. La première méthode utilise la soude chaude (puis neutralisation à l'acide), la seconde utilise du carbonate de sodium chaud (base moins forte que la soude). L'extrait de silice dissoute est dosé en fonction du temps par la méthode classique (Rodier, 1984), environ toutes les heures pendant 5-6 heures. La réalisation d'un plateau indique que la silice restante est moins soluble. Il s'agit de la silice minérale. L'intersection de cette droite avec l'ordonnée à l'origine est la fraction de la silice rapidement dissoute que l'on considère être la silice biogénique. Si la concentration en silice biogénique est obtenue en mg Si g⁻¹ MES, la concentration peut être exprimée en mg Si.L⁻¹ en multipliant par la quantité de MES par litre (mesurée). La silice biogénique est donc estimée à l'intersection de l'axe des ordonnées et de la droite de dissolution lente, extrapolée.

2.2. Stratégie d'échantillonnage

Afin de mieux décrire les sources de silice et transformations, nous avons échantillonné la silice aux principales stations de mesures au cours des cycles saisonniers de 2001, 2002 et 2003, dans des conditions hydrologiques particulièrement contrastées: l'exutoire de la Marne à St Maurice, les exutoires de la Seine et de l'Oise à Choisy et Méry et à Poses. Notons toutefois que la silice biogénique n'a été analysée systématiquement qu'à St Maurice et à Poses, les échantillonnages aux exutoires de la Seine et de l'Oise étant plus rares.

Afin de mieux rendre compte des *apports diffus* de silice particulaire, la silice biogénique a été mesurée dans une variété de sols du bassin de la Seine ainsi que dans des matières en suspension récoltées par des trappes à sédiments dans des petits bassins amont. Les apports de silice dissoute sont déterminés sur la base la carte lithologique d'Albinet (1958) et du travail initié par Meybeck (1987) associant à chaque type lithologique une concentration en silice. Les concentrations des eaux souterraines (de la base ONQUES) n'ont été que partiellement analysées.

Les **apports ponctuels** de silice sont connus pour être négligeables. Toutefois dans un contexte de réduction des polyphosphates des lessives et de leur substitution par des zéolithes (agents également séquestrant), les effluents bruts et traités de la station d'épuration d'Achères ont été analysés afin d'introduire une charge spécifique (g Si hab⁻¹ j⁻¹), au même titre que nous l'avons fait pour le phosphore et l'azote (Garnier *et al.*, submitted).

La silice dissoute a été enfin analysée dans des eaux de pluie, dans les eaux de distribution et dans des eaux de ruissellement urbain.

Les flux de silice ont été établis pour les trois années (2001 à 2003) à partir de mesures de concentrations en DSi et BSi et des débits. Les calculs ont été effectués à différentes échelles spatio-temporelles.

3. Résultats et discussion

3.1. Les apports diffus de silice : lessivage des roches

Les eaux de pluie sont peu chargées en silice dissoute, en moyenne de 0.2 mg DSi l⁻¹ avec des concentrations cependant plus faibles (0.1 mg DSi l⁻¹) dans le bassin amont (à partir de Paris) qu'en basse Seine (0.2-0.3 mg DSi l⁻¹). La concentration en silice biogénique est du même ordre de grandeur. Il apparaît donc clairement que les eaux de surface et souterraines tirent leur composition en silice du lessivage des roches.

Comme le modèle Riverstrahler comporte deux composantes de débit, 1) le débit hypodermique, comprenant le ruissellement de surface et de sub-surface, 2) le débit de base des eaux souterraines, les concentrations en silice de ces deux composantes doivent être renseignées.

Silice des eaux hypodermiques

L'altération de cette silice minérale par l'acide carbonique, présent dans les eaux de pluie, souterraines et fluviales, libère de la silice dissoute ou DSi (H₄SiO₄, acide ortho-silicique) qui enrichit les eaux de tête de bassin suivant la réaction :



Anorthite + dioxyde de carbone + eau => Gibbsite + cations + DSi + Hydrogénocarbonate

Pour déterminer les concentrations en silice des flux d'eau hypodermique, l'approche est basée sur l'attribution aux différents types lithologiques du bassin de la Seine (Carte d'Albinet, 1958) d'une concentration en silice dissoute déterminée sur des ruisseaux de petits bassins monolithiques non influencés par le prélèvement biologique (Meybeck, 1986), (Tab. 1).

Tableau 1. Influence de la lithologie du bassin versant (selon Albinet, 1958) sur la teneur en silice dissoute de petits bassins forestiers (d'après Meybeck, 1986 ; cf. aussi Billen et al., 1998)

Lithologie	% superficie dans le bassin de la Seine	Concentrations par type lithologique, mg Si/l
roches cristallines	3	3.36
roches sédimentaires ante Trias	1	2.52
sables	8	4.76
argiles et sables argileux	5	3.78
argiles et marnes non gypseuses	5	2.52
roches calcarogréseuses et alluvions récentes	21	4.67
calcaires purs non crayeux	30	1.68
craie	22	5.60
marnes gypseuses	1	4.48
roches marno-calcaires	3	0.00
gaize	1	9.01
% de la superficie totale prise en compte	100	
Moyenne pondérée par la superficie		3.7

Notons qu'en considérant une carte lithologique établie à l'échelle globale (Dürr, 2003 ; Dürr & Meybeck, in prep), on obtient des concentrations moyenne plus élevée d'environ 20 % (Tab. 2). Si l'objectif poursuivi s'inscrit dans une comparaison inter-bassins, la résolution globale peut être choisie, mais l'utilisation d'une résolution plus fine est toujours préférable pour une démarche intra-bassin.

Tableau 2. Influence de la lithologie du bassin versant (selon Dürr, 2003) sur la teneur en silice dissoute du bassin de la Seine.

Lithologie	% superficie dans le bassin de la Seine	Concentrations par type lithologique, mg Si/l
Roches cristallines	2.9	3.9
Craie et calcaire	66.6	5.6
Roche sédimentaire et alluvions récentes <i>semi-consolidées à consolidées</i>	30.5	2.8
% de la superficie totale prise en compte	100	
Moyenne pondérée par la superficie		4.70

Silice des eaux souterraines

Il existe plus de 3000 valeurs de concentrations des eaux souterraines dans le bassin de la Seine (Base de données ONQUES). Ces prélèvements sont essentiellement issues de puits, forages et sources destinées à la distribution publique (Figure 1).

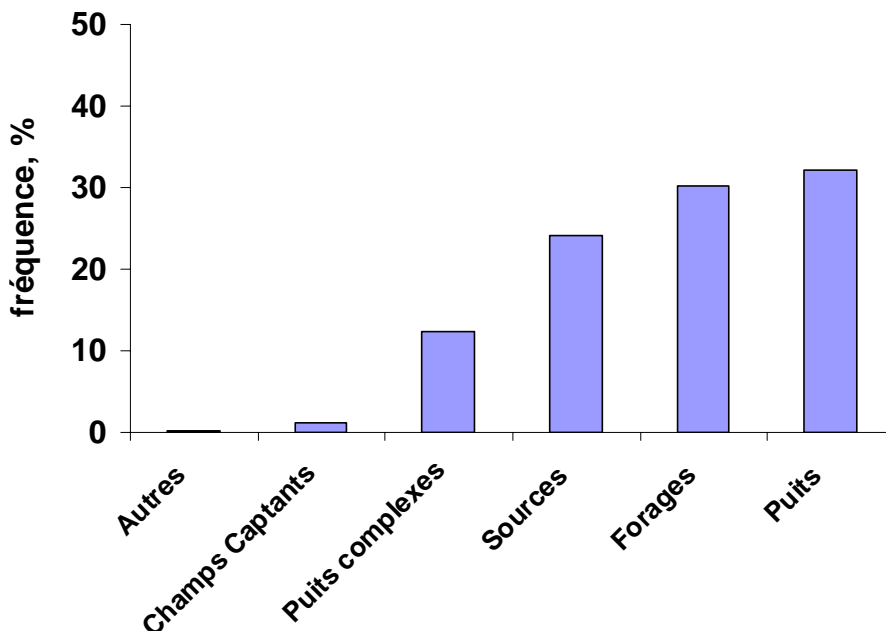


Figure 1. Répartition de la fréquences de l'échantillonnage des eaux souterraines dans le bassin de la Seine en fonction des sites de prélèvements.

Comme nous ne possédons pas encore les clés pour distribuer les données de silice de ces prélèvements et les associer à la lithologie dans le SIG du PIREN-Seine, nous avons dans un premier

temps classé les concentrations par classes (Figure 2). Les eaux souterraines ont en moyenne des concentrations plus élevées (5.7 mg Si l^{-1}) que la valeur moyenne de la silice dissoute obtenue en considérant la répartition de la lithologie (cf Tab. 1).

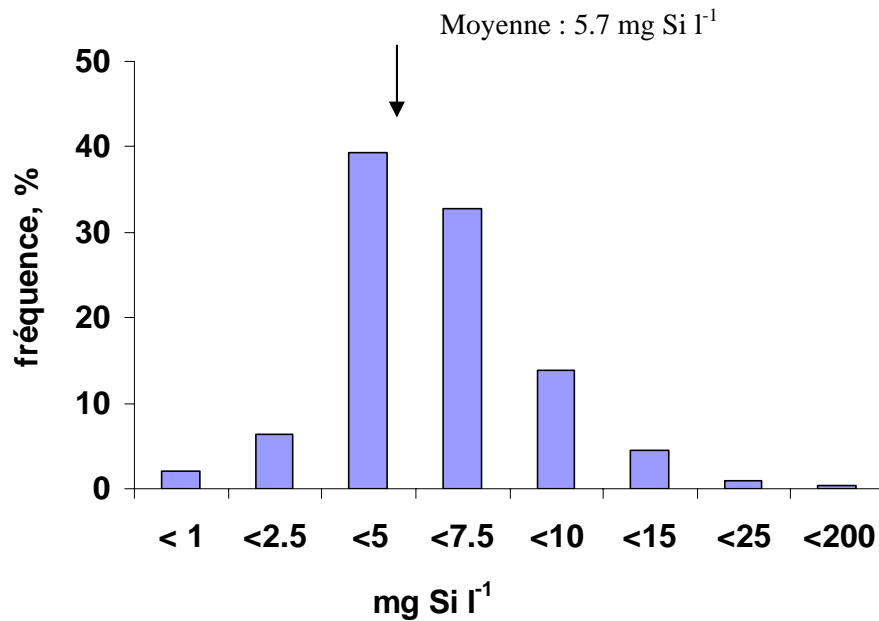


Figure 2. Répartition de la fréquences de l'échantillonnage des eaux souterraines dans le bassin de la Seine en fonction de leurs concentrations (par classes).

Silice des eaux mixtes de petites rivières

Dans les petites rivières, selon la lithologie, la gamme des valeurs de silice dissoute est relativement large, quelque soit la saison, les valeurs plus élevées pour la craie et les roches carbonatées (Figure 3 ; cf Tab. 1). Il est intéressant de montrer ici que les valeurs sont faibles au printemps lors du maximum d'activité des diatomées, essentiellement benthiques en amont ; elles sont élevés en hiver, quand la composante du débit est dominée par les flux hypodermiques, mais aussi en été quand le débit des rivières est alimenté par les eaux souterraines (Fig. 3).

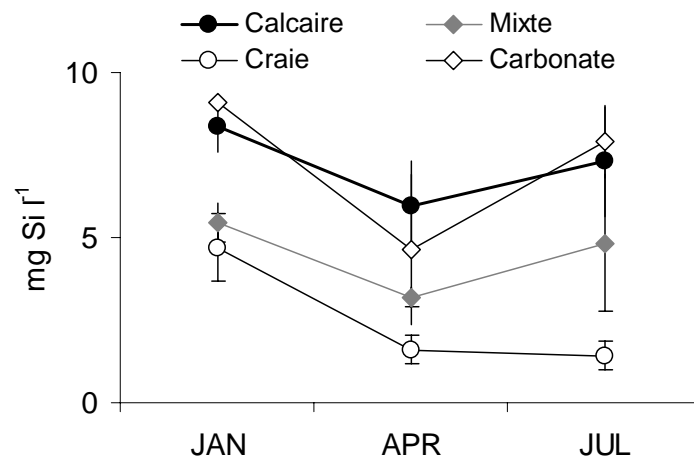


Figure 3. Variations spatio-temporelles des concentrations en silice dissoute (mg Si l^{-1}) dans les petits bassins amont de la Seine (ordres 1 à 3).

3.2. Les apports ponctuels

Silice des eaux potables

Les concentrations en silice des eaux potables ont été analysées sur des échantillons de Paris et de la région parisienne (Tab. 3). La silice dissoute est en moyenne de 4.4 mgDSi l⁻¹, valeur un peu plus élevée que la valeur moyenne des données de la SAGEP, beaucoup plus nombreuses. Ces valeurs sont un peu plus faibles que la concentration moyenne des eaux souterraines ; l'eau potable provient en effet d'eau de sources (assez peu riche en silice, cf. Avre), et des eaux de rivières dont la teneur en silice diminue lors des blooms algaux (Figure 4).

La concentration en silice biogénique (BSi) est évidemment plus de 100 fois plus faible, compte tenu de la faible concentration en particules des eaux potables.

Tableau 3. Valeurs moyennes des teneurs en silice dissoute (DSi, mg l⁻¹) des eaux de distribution provenant du réservoir de Montsouris, de la source d'Avre, de la Marne à Joinville et de la Seine à Orly. Les valeurs minimales et maximales sont également indiquées. Ces valeurs sont comparées à celles que nous avons mesurées, d'un échantillonnage varié.

DSi, mgSi l ⁻¹	Montsouris	Avre	Joinville	Orly	cette étude
Moyenne	4.8	2.7	3.4	3.3	4.4
Min	3.8	1.4	0.3	0.8	3.3
Max	5.6	3.2	6.7	4.5	6.1

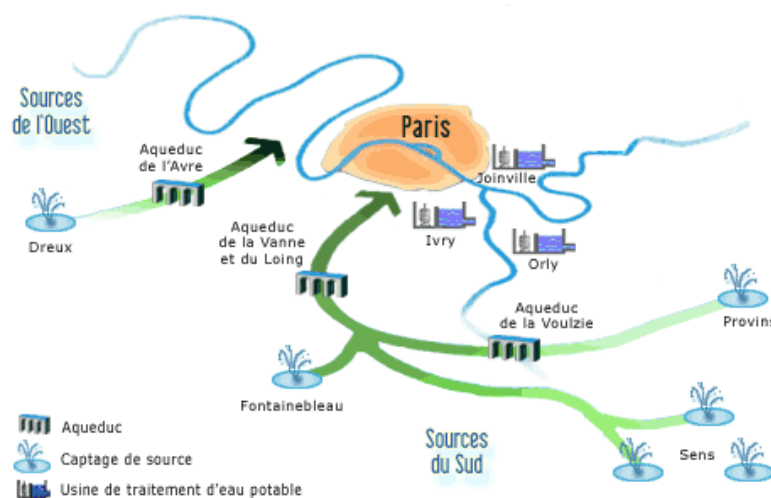


Figure 4. Origine des eaux de distribution de la Région Parisienne (Carte SAGEP)

Silice dans les effluents domestiques

La silice dans les eaux traitées et brutes des effluents de la STEP d'Achères traitant 6.5 10⁶ habitants par jour a été analysée. Compte tenu de la gamme des concentrations moyennes en silice (DSi + BSi) dans les eaux du robinet (4.4-3.4 mgSi l⁻¹) et des valeurs des concentration dans les eaux des effluents (7.1 et 6.4 mg Si l⁻¹ dans les eaux brutes et traitées respectivement), la charge spécifique additionnelle

(équivalent habitant) de silice est de 0.8-1.1 et 0.6-0.9 gSi hab⁻¹ j⁻¹ (brutes et traitées), une forte proportion étant de la silice biogénique.

La figure 5 synthétise l'évolution, sur une longue période, de la charge spécifique en silice et phosphore ainsi que l'utilisation des savons et détergents. Il apparaît une augmentation rapide de la charge spécifique en silice en même temps qu'une diminution de celle du phosphore au cours des 10 dernières années.

Au total, à l'échelle de la période, l'augmentation des charges spécifiques correspond bien à une augmentation de l'utilisation des détergents au détriment du savon, avec substitution des polyphosphates par les zéolithes (alumino-silicates hydratés), qui sont aussi des agents séquestrants, nécessaires pour les dépôts de calcaire en eaux dures.

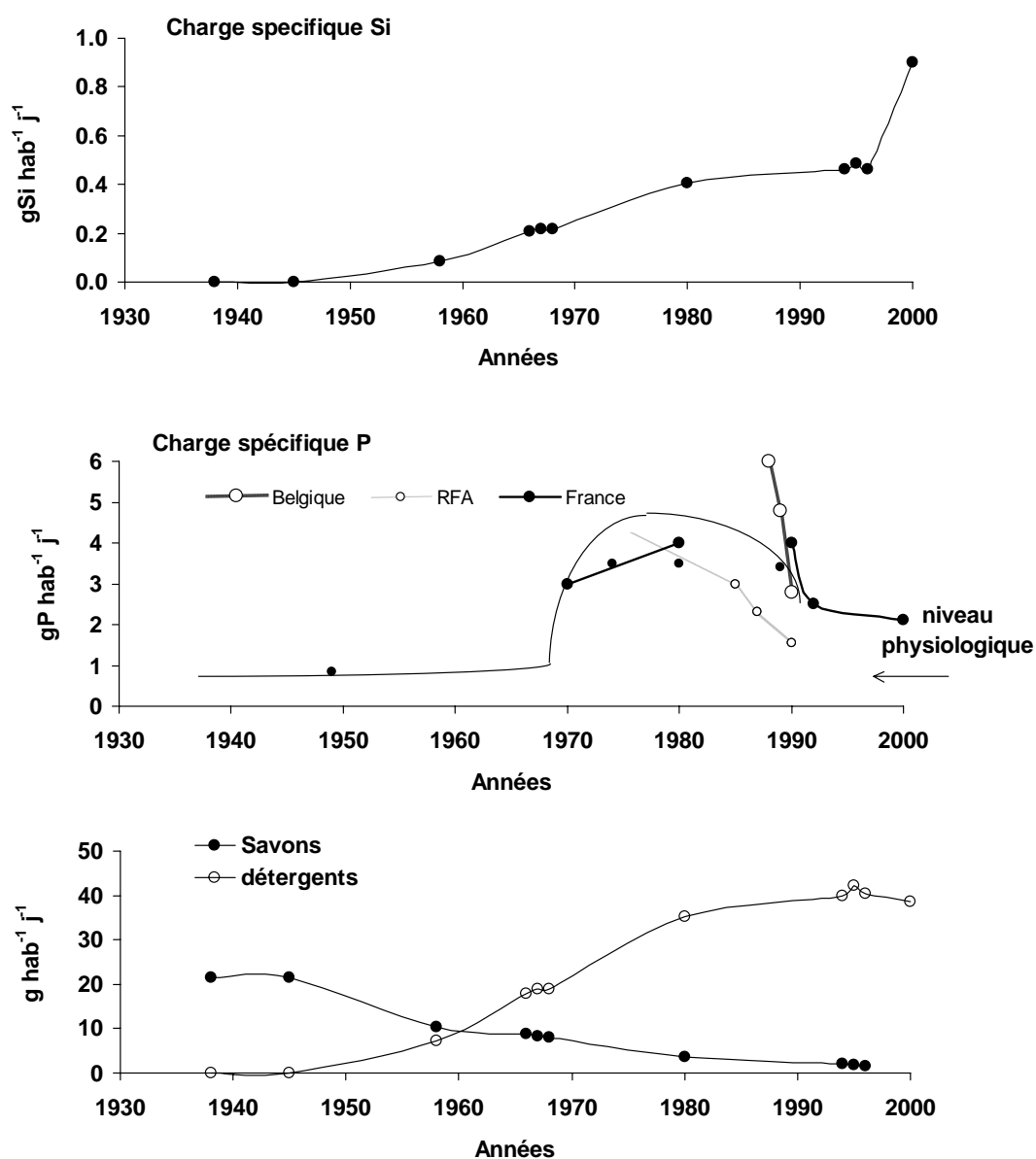


Figure 5. Evolution de la charge spécifique en silice et en phosphore au cours de la période 1930-2000 en comparaison avec l'évolution de l'utilisation des savons et détergents.

Les apports ponctuels de silice restent toutefois limités par rapport à l'azote et le phosphore. En effet, en considérant le rapport de Redfield (Si:N = 5.5 and Si:P= 41 (g g⁻¹), et les charges spécifiques en P

et N de 1 et 10 g hab⁻¹ d⁻¹ respectivement pour les eaux traitées (Garnier et al., submitted a). Pour les eaux brutes, les rapports Si:P et Si:N seraient même encore plus bas, avec des charges spécifiques en P et N de 2 et 12.5 g hab⁻¹ d⁻¹ respectivement.

Silice du ruissellement urbain

Les eaux de ruissellement urbain sont étonnamment chargées en silice, surtout après une durée de pluie relativement courte (de l'ordre de 5-10 mn), (Figure 6), ce qui montre que les surfaces imperméables sont à base de matériaux contenant de la silice. La dissolution serait donc rapide, puisque la concentration en silice diminue fortement après des pluies de plusieurs heures. Les concentrations restent toutefois 2 fois plus élevées que les eaux de pluie.

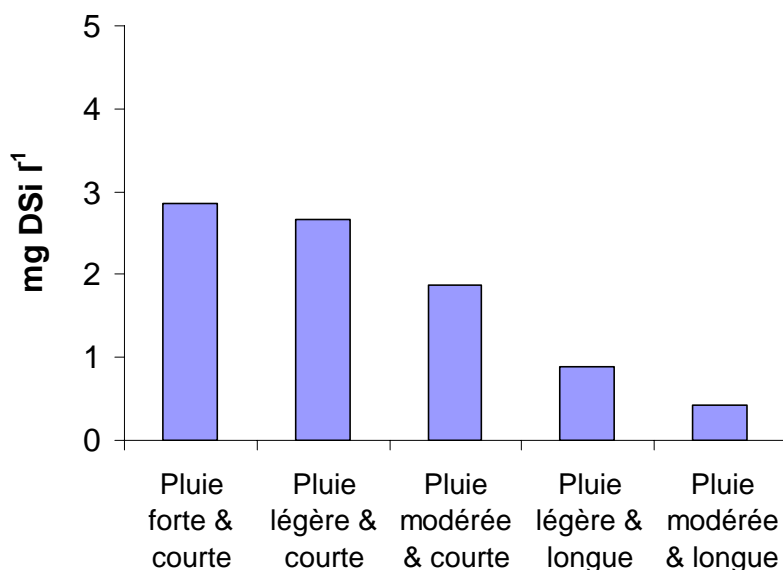


Figure 6. Variations de la concentration en silice dissoute dans des eaux de ruissellement urbaines (à Paris 5^{ème} essentiellement). Le prélèvements et analyses ont été réalisées par D. Conley.

3.3. Flux de silice dans le bassin de la Seine

Les mesures des concentrations de silice, avec un intervalle hebdomadaire ou bi-mensuel et des valeurs journalières de débit, nous ont permis de calculer les flux à l'exutoire de la basse Seine (à Poses) selon la formule communément utilisée pour la Seine (Meybeck *et al.* 1998; Némery *et al.* 2004).

$$\text{Flux N} = \Sigma (C_i Q_i) \cdot Q_m / \Sigma Q_i$$

C_i = concentrations à un temps t

Q_i = débit correspondant au temps t

Q_m = moyenne des débit pour la période considérée (annuelle or estivale)

Les flux de DSi et BSi à Poses ont été calculés sur la base des concentrations et des débits mesurés à l'échelle saisonnière (fréquence bimensuelle) en 2001, 2002 et 2003 (Tab. 4). Le flux de silice biogénique représente environ de 10 à 15 % du flux total de silice dissoute à Poses et de 12 à 20 % à St Maurice.

Tableau 4. Flux de silice dissoute et biogénique à l'exutoire de la Seine à Poses et de la Marne à St Maurice. Flux moyen annuel

Poses	Flux DSi T Si jour ⁻¹	Flux BSi T Si jour ⁻¹	St Maurice	Flux DSi T Si jour ⁻¹	Flux BSi T Si jour ⁻¹
2001	265	33	2001	36	5
2002	185	30	2002	30	8
2003	117	23	2003	21	5

4. Conclusions

Alors que nous avons jusqu'à présent déterminé la constante de dissolution de la silice et établi des bilans des formes dissoute et biogénique de la silice dans la bassin de la Seine, nous avons poursuivi les recherches par la quantification des sources possibles de la silice dans un bassin versant, diffuses ou ponctuelles.

Nous avons pu déterminé les flux de silice pour trois années à l'hydrologie contrastée (2001, 2002 et 2003) à Poses et à St Maurice. Il apparaît très clairement un effet du débit sur les flux de silice dissoute, ceux-ci étant bien plus élevés pour les saisons humides, ce qui explique que les années sèches soient plus sensibles à l'eutrophisation des zones côtières (Cugier et al., 2005). Les flux de silice biogénique sont moins variables à l'échelle annuelle ; ils doivent toutefois présenter des différences saisonnières qui restent à explorer.

5. Références bibliographiques

- Albinet, M., 1967. Carte hydrogéologique du bassin de Paris. 1 : 500 000. BRGM.
- Anderson, G. F., (1986). Silica, diatoms and a freshwater productivity maximum in Atlantic coastal plain estuaries. Chesapeake Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 22 : 183-197.
- Billen G., Garnier J. et Hanset Ph. (1994). Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia*, 289:119-137.
- Billen, G., Garnier, J., Meybeck, M., (1998). Les Sels nutritifs, l'ouverture des cycles. Chap 12. In : La Seine en son Bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé (Meybeck M., De Marsily G. & Fustec F. eds). Elsevier, Paris. p.531-575.
- Bonté Ph. & Mouchel JM (2002). Flux et temps de séjour des particules dans le bassin de la Seine. PIREN-Seine Rapp de synthèse 1998-2001cd ROM 77 pp.
- Conley, D.J., & Schelske, C.L., Stoermer, E.F., (1993). Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication., *Marine Ecology Progress series*, 101 : 179-192.
- Conley, D.J., (1998). An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments. *Marine Chemistry*, 63 : 39-48.
- Conley, D.J. & Schelske, C.L., (2001). Biogenic silica. In *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Biological Methods and Indicators*, Smol, J. P., H. J. B. Birks & W. M. Last, (Editors), Kluwer Academic Press, pp. 281-293.
- Conley, D.J., (2002). The global Silica Cycle. *Global Biogeochemical Cycles*. Unpublished document.
- Cugier Ph., Billen G. , Guillaud, J.F., Garnier, J. & Ménesguen A. (2005). Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *J. Hydrol.* (In press).
- DeMaster, D.J., (1981). The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim.* 45 : 1715-1732.
- D'Ayguevives A. (2002). Dynamique saisonnière de la silice dans un bassin hydrographique anthropisé (la Seine). Origine et devenir des formes dissoute et biogénique. Rapport DEA STE, Université Paris XII-Val de Marne, 50 p.
- Dixit S, Van Cappellen P, Van Bennekom A J (2001). Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*, 73: 333-352
- Eggiman, D.W., Manheim, F.T., Betzer, P.R., (1980). Dissolution and analysis of amorphous silica in marine sediments. *J. Sediment Petrol*, 50 : 215-225.
- Dürr H.H. (2003). Vers une typologie des systèmes fluviaux à l'échelle globale : quelques concepts et exemples à résolution moyenne. Thèse de doctorat, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie. 721 pp.
- Flipo N., Even S., Poulin M., Tusseau-Vuillemin M.-H. (2003). Le Grand Morin : contributions du benthos et du plancton aux bilans biogéochimiques. 2003. Rapport PIREN-Seine, Phase 4, exercice 2002, 12p.
- Garnier J., Leporcq B. Sanchez N. & Philippon (1999)- Biogeochemical budgets in three large reservoirs of the Seine basin (Marne, Seine & Aube reservoirs). *Biogeochemistry*, 47: 119-146
- Garnier J., Billen G., Sanchez N., & Leporcq B (2000a). Ecological functioning of a large reservoir in the upstream basin of the river Seine (Marne reservoir, France). *Regulated River*, 16:51-71.
- Greenwood, J.E., Truesdale, V.W., Rendell, A.R., (2001). Biogenic silica dissolution in seawater, in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography* 48 : 1-23.
- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Bodungen, B.V. (1997). Effect of Danube River dam on Black Sea biochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386 : 385-388.
- Kamatani A. & Riley J.P. (1979). Biogenic silica dissolution in seawater, in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography*. 48 : 1-23. (in Greenwood, J.E., Truesdale, V.W., Rendell, A.R., 2001).
- Lawson, D.S., Hurd, D.C., et Pankratz, H.S., (1978). Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assemblages at various temperatures. *American Journal of Science* 278 : 1373-1393.
- Marshall, W.L., (1980). Amorphous silica solubilities I. Behavior in aqueous sodium nitrates solutions ; 25-300°C, 0-6 molal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,44 : 907-913.

- Meybeck M. (1986). Composition chimique naturelle des ruisseaux non pollués en France -Sci. Geol.Bull., 39, 3-77.
- Ragueneau, O., & Treguer, P., (1994). Determination of biogenic silica in coastal waters : applicability and limits of the alkaline digestion method. Mar. Chem., 45 : 43-51.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., (1963). The influence of organisms on the composition of sea water, in : The Sea, M.N. Hill, ed., vol.2, Wiley (Interscience), New York, pp.26-27.
- Rickert, D., Schlüter, M., et Wallmann, K. (2002). Dissolution kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66 (3) : 439-455.
- Rodier, J.,(1984). L'analyse de l'eau. 7ème édition. Dunot (ed). 1365pp.
- Tréguer, P., Nelson, D.M., Van Bennekom, A.J., DeMaster, D.J, (1995). The silica balance in the world ocean : a reestimate. Science, 268 : 375-379.
- Van Cappellen, P., (1996). Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea water. Chemical Geology, 132 : 125-130.
- Van Cappellen, P., Qiu, L., (1997). Biogenic silica dissolution in sediments of Southern Ocean. II. Kinetics. Deep-Sea Research II, 44 (5) : 1129-1149.