

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

"Chimie Appliquée : Chimie Marine"

Françoise ANDRIEUX-LOYER

LES FORMES DE PHOSPHORE PARTICULAIRE ET SEDIMENTAIRE EN ENVIRONNEMENT COTIER. METHODES D'ANALYSE, BIODISPONIBILITE, ECHANGE.

Préparée à l'IFREMER-Centre de Brest,
Direction de l'Environnement et de l'Aménagement littoral

Soutenue le 6 mai 1997 devant la Commission d'examen :

Président : M. P. LE CORRE, Professeur, Université de Bretagne Occidentale

Rapporteurs : M. B. PICOT, Professeur, Université de Montpellier I
M. M. WARTEL, Professeur, USTL Lille

Examineurs : M. C. ALZIEU, Directeur du Département "Polluants Chimiques", DEL, IFREMER
M. A. AMINOT, Chef du Laboratoire "Chimie et Modélisation des Cycles Naturels",
DEL, IFREMER
M. M. L'HER, Directeur de recherches au C.N.R.S., Université de Bretagne Occidentale

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

⌘ Avant-propos ⌘

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire n'aurait pu être réalisé sans les conseils, l'aide et le soutien amical dont j'ai pu bénéficier de la part de nombreuses personnes. Je leur exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie les responsables de la Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral et les responsables de Laboratoire de m'avoir facilité la tâche pour réaliser cette thèse dans un délai raisonnable tout en travaillant à l'IFREMER.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui ont accepté de juger ce mémoire et qui ont pris part à son élaboration.

Alain Aminot, responsable du laboratoire de Chimie et Modélisation des Cycles Naturels a encadré ce travail de thèse. Il m'a constamment guidée pour le mener à bien. Il a su me faire profiter de son sens de la rigueur en matière d'analyse des données, d'interprétation des résultats et de rédaction scientifique. Ses conseils m'ont toujours été d'une très grande aide et je le remercie très chaleureusement.

Pierre Le Corre, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, a également corrigé ce manuscrit. Ces critiques et suggestions ont toujours été pour moi une aide précieuse. Je le remercie très sincèrement du temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Madame Bernadette Picot, Professeur à l'Université de Montpellier et Monsieur Michel Wartel, Professeur à l'Université de Lille, me font l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens à les assurer de ma sincère reconnaissance.

Monsieur Claude Alzieu, Directeur du Département "Polluants Chimiques" à l'IFREMER, a accepté d'examiner ce travail et de participer au jury. Je l'en remercie très vivement.

Depuis mon DEA, je n'ai plus eu l'occasion de côtoyer Maurice L'HER, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale. Je lui suis très reconnaissante d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à Roger Kerouel pour tous ses conseils avisés et indispensables lors de la préparation des missions en mer et les analyses de laboratoire. Il m'a été également d'une grande aide lors de la réalisation des cartographies de la Baie de Seine.

Je remercie Alain Aminot, Philippe Cann, Annie Chapelle, Jean-François Guillaud, Roger Kérouel et Alain Ménesguen pour leur aide indispensable lors des campagnes à la mer ainsi que Jean-Dominique Gaffet, responsable des chambres benthiques au laboratoire d'Ecologie de l'IFREMER. Je ne saurais oublier les équipages du Gwen-Drez et du Thalia qui m'ont permis d'effectuer le travail à la mer dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à remercier Marie Pierre Le Bris et Claire Christie pour leurs nombreux conseils et leur aide précieuse lors de la réalisation pratique de cette thèse.

Pierre Bodénès a réalisé certaines figures des annexes ainsi que la couverture de ce manuscrit. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance.

Je n'oublie pas non plus toutes les personnes de la Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral qui à divers titres m'ont prêté leur concours ou m'ont témoigné leur sympathie lors de la réalisation de cette thèse.

Je ne saurais terminer sans remercier Jean-Marc, qui par sa compréhension et sa disponibilité, a également contribué à ce mémoire.

Une grande partie de ce travail a été réalisée dans le cadre du Programme National d'Océanographie Côtière.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	9
------------------------------------	----------

Chapitre I - LE PHOSPHORE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

1. CYCLE GLOBAL DU PHOSPHORE	15
2. LE PHOSPHORE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES	18
2.1. Formes biogéochimiques du phosphore et terminologie	18
2.1.1. Description générale.....	18
2.1.2. Formes minéralogiques du phosphore	19
2.1.2.1. <i>Particules de minéraux phosphatés</i>	19
2.1.2.2. <i>Précipités de surface</i>	20
2.1.2.3. <i>Formes occluses</i>	20
2.1.3. Approche simplifiée du phosphore sédimentaire	22
2.1.3.1. <i>Phosphore apatitique (PA)</i>	22
2.1.3.2. <i>Phosphore inorganique non apatitique (PINA)</i>	22
2.1.3.3. <i>Phosphore organique (PO)</i>	22
2.2. Processus biologiques et physico-chimiques d'échange entre les phases liquide et solide	23
2.2.1. Activité biologique.....	23
2.2.2. Adsorption et désorption	26
2.2.3. Précipitation	27
2.3. Processus physiques d'échange à l'interface eau-sédiment.....	28
2.3.1. Diffusion	28
2.3.2. Bioturbation	29
2.3.3. Remise en suspension et sédimentation	30
2.4. Facteurs influençant les processus d'échange de phosphore à l'interface eau-sédiment	31
2.4.1. Composition de la phase liquide	31
2.4.2. Composition du sédiment.....	31
2.4.2.1. <i>Granulométrie</i>	31
2.4.2.2. <i>Matière organique</i>	32
2.4.2.3. <i>Calcium</i>	32
2.4.2.4. <i>Fer</i>	33
2.4.3. Température	34
2.4.4. pH.....	35
2.4.5. Potentiel rédox	38
3. EUTROPHISATION ET FACTEUR LIMITANT EN EAUX DOUCES ET MARINES	41

Chapitre II - METHODOLOGIE

1. ETAT DES CONNAISSANCES	45
1.1. Mesures globales	46
1.1.1. Phosphore total.....	46
1.1.1.1. Les méthodes d'analyse.....	46
1.1.1.2. Comparaison des méthodes.....	49
1.1.2. Phosphore minéral.....	50
1.1.3. Phosphore organique.....	51
1.1.4. Conclusion	52
1.2. Mesures spécifiques	53
1.2.1. Principe général de l'extraction spécifique.....	53
1.2.2. Différenciation des formes de phosphore minéral	56
1.2.2.1. Formes échangeables, faiblement liées.....	56
1.2.2.2. Phosphates d'aluminium non occlus	59
1.2.2.3. Phosphates de fer non occlus	62
1.2.2.4. Phosphates de calcium.....	63
1.2.2.5. Phosphates de fer solubles en milieu réducteur et complexant : phosphates de fer occlus	64
1.2.2.6. Phosphates d'aluminium occlus et phosphates doubles de fer et d'aluminium occlus.	67
1.2.3. Méthodes de fractionnement du phosphore en grandes classes	68
1.2.4. Conclusion	74
1.3. Biodisponibilité des formes du phosphore sédimentaire.....	74
1.3.1 Biodisponibilité des formes solubles du phosphore minéral et organique.....	75
1.3.2. Biodisponibilité du phosphore particulaire	76
1.3.2.1. Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité du phosphore particulaire	76
1.3.2.2 Etudes sur la solubilisation des formes de phosphore par les bactéries.....	78
2. CONCLUSION.....	79

Chapitre III - LE CONCEPT DU PHOSPHATE ECHANGEABLE DANS LES SEDIMENTS AQUATIQUES ; DETERMINATION

1. INTRODUCTION	85
2. APPROCHE THEORIQUE	87
2.1. Définition du phosphate échangeable	87
2.2. Les modèles d'adsorption	88
2.2.1. Le modèle de Langmuir	89
2.2.2. Le modèle linéaire	90
2.2.3. Le modèle de Freundlich	91
2.2.4. Choix d'un modèle	91
2.3. Méthodes présentées dans la littérature : analyse critique	93
2.3.1. Extraction directe	94
2.3.2. Résines échangeuses d'ions	94
2.3.3. Diagrammes tampons	95
3. LA METHODE D'EXTRAPOLATION A DILUTION INFINIE.....	96
4. APPROCHE EXPERIMENTALE	98
4.1. Etude cinétique préliminaire	98
4.2. Application de la méthode d'extrapolation à dilution infinie	100
4.3. Effet du pH sur la mesure du phosphate échangeable	104
5. CONCLUSION	108

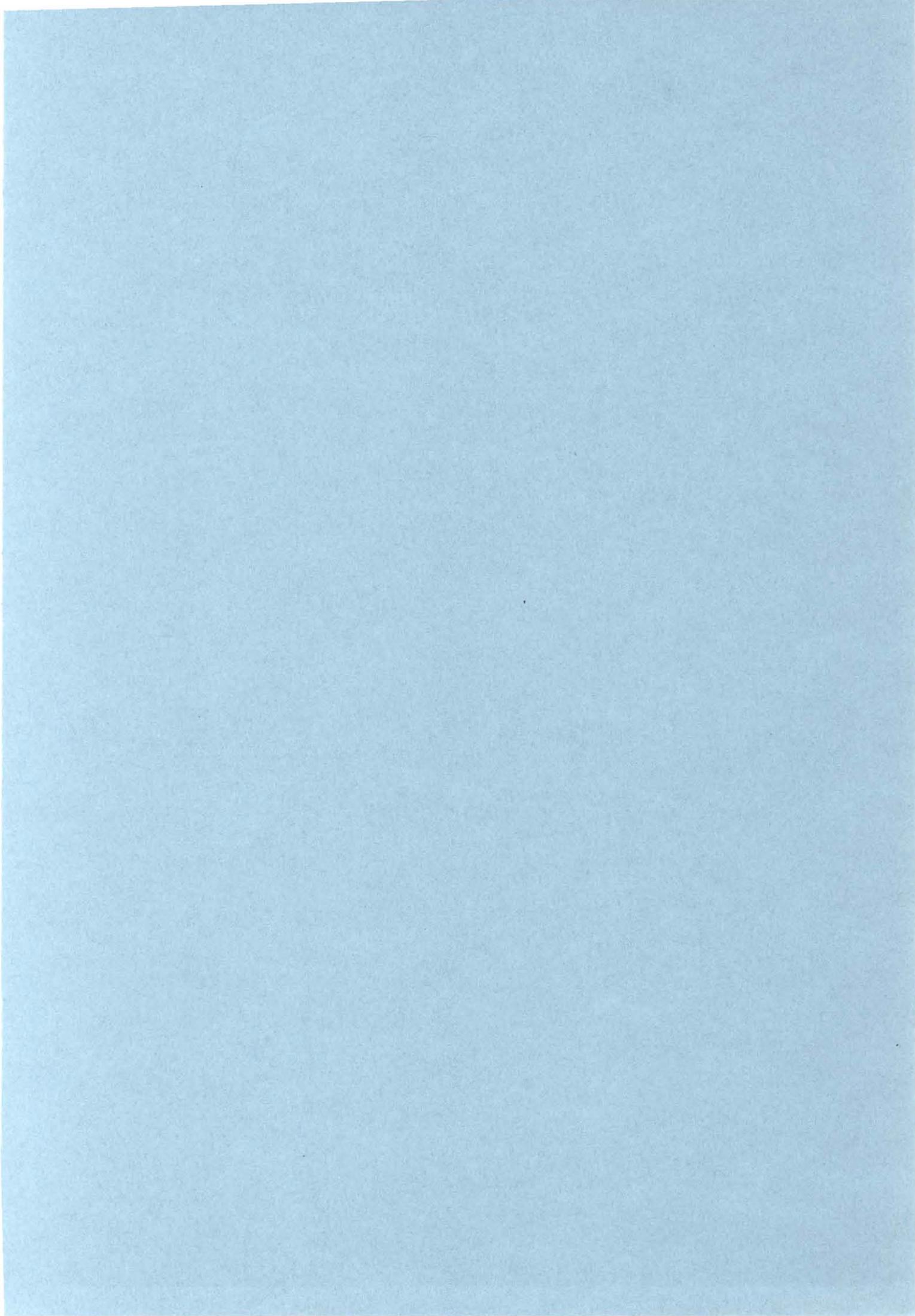
Chapitre IV -FORMES DU PHOSPHORE SEDIMENTAIRE ET PARTICULAIRE DANS LES SYSTEMES CÔTIERS : CAS DE LA BAIE DE SEINE, DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE ET DE LA GIRONDE

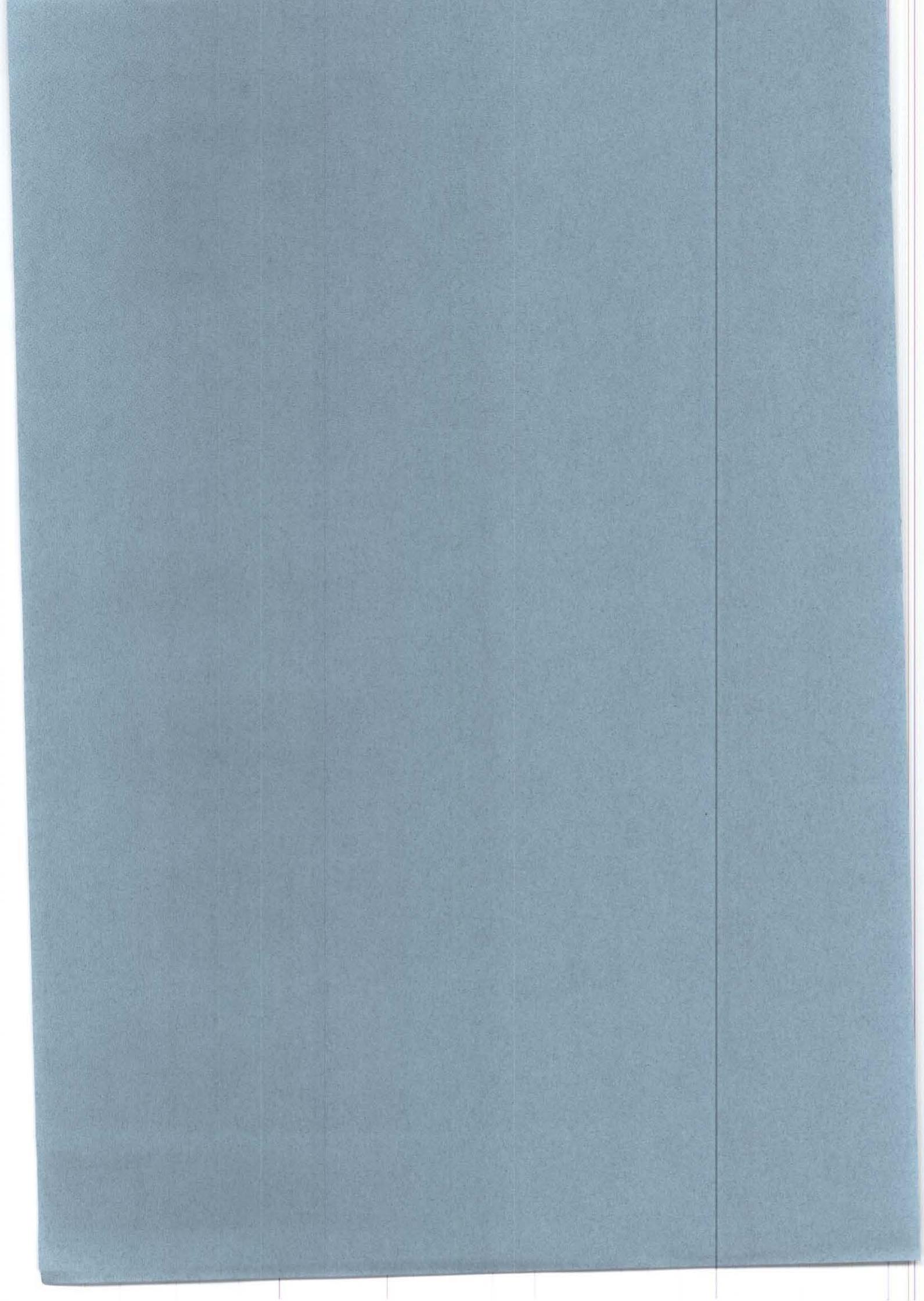
1. SITES D'ETUDES ET CAMPAGNES A LA MER	111
1.1. Baie de Seine.....	111
1.1.1. Cadre Naturel	111
1.1.2. Campagnes de prélèvement.....	113
1.2. Loire	117
1.2.1. Cadre naturel	117
1.2.2. Campagne de prélèvement	117
1.3. La Gironde.....	120
1.3.1. Cadre naturel	120
1.3.2. Campagnes de prélèvement.....	120
2. RESULTATS.....	123
2.1. Baie de Seine.....	123
2.1.1. Caractéristiques générales du matériel sédimentaire et particulaire.....	123
2.1.1.1. Nature et répartition des sédiments.....	123
2.1.1.2. Nature du matériel particulaire	132
2.1.2. Le phosphore dans le matériel particulaire	133
2.1.3. Le phosphore total sédimentaire	138
2.1.4. Spéciation du phosphore sédimentaire.....	145
2.1.4.1. Phosphate de calcium (P-Ca).....	145
2.1.4.2. Phosphate lié au fer et à l'aluminium (P-Fe/Al).....	154
2.1.4.3. Phosphate échangeable (P-éch).....	157
2.1.4.4. Phosphore organique (P-orga).....	159
2.1.5. Phosphore biodisponible	165
2.1.5.1. Matériel particulaire.....	165
2.1.5.2. Sédiments	166
2.2. Loire et Gironde.....	169
2.2.1. La Loire	169
2.2.1.1. Nature et répartition des sédiments.....	169
2.2.1.2. Phosphore total.....	173
2.2.1.3. Spéciation du phosphore sédimentaire	173
2.2.2. La Gironde	177
2.2.2.1. Nature et répartition des sédiments.....	177
2.2.2.2. Phosphore total.....	181
2.2.2.3. Spéciation du phosphore sédimentaire	181
2.3. Relation entre phosphore et nature sédimentaire.....	184
2.3.1. Introduction	184
2.3.2. Analyses en composantes principales	184
2.3.3. Influence du calcium	190
2.3.4. Influence du fer et de l'aluminium	192
2.3.4.1. Phosphate lié au fer et à l'aluminium.....	192
2.3.4.2. Phosphate échangeable (P-éch).....	194
2.3.5. Influence de la fraction fine	196
2.3.5.1. P-Ca.....	196
2.3.5.2. P-Fe/Al et P-éch.....	197
2.3.6. Influence de la matière organique sur le phosphore organique.....	201
3. CONCLUSION.....	202

Chapitre V - ECHANGE SOLIDE-LIQUIDE ET FLUX A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT

1. ECHANGE SOLIDE-LIQUIDE.....	208
1.1. Lois d'adsorption-désorption du phosphate.....	208
1.2. Application aux expériences in vitro	210
1.2.1. Constante de partage	210
1.2.2. Capacité maximale d'adsorption	211
1.2.3. Constantes de vitesse.....	213
1.3. Application à l'environnement côtier	214
1.3.1. Constante de partage	214
1.3.2. Capacité maximale d'adsorption : Q^0	222
1.3.3. Constantes de vitesses (k_d et k_a).....	224
1.3.3.1. <i>Mesure des constantes k_d et k_a.....</i>	<i>224</i>
1.3.3.2. <i>Influence de la température sur la vitesse de désorption.....</i>	<i>225</i>
1.3.3.3. <i>Variation des constantes d'échange avec la nature du sédiment</i>	<i>229</i>
2. EVALUATION DES FLUX DE PHOSPHATE A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT : METHODE DES CHAMBRES BENTHIQUES.....	233
2.1. Résultats.....	236
2.1.1. Présentation générale	236
2.1.2. Examen critique des mesures par sonde.....	238
2.2. Interprétation et calcul des flux.....	240
2.2.1. Mesure des flux.	240
2.2.4. Calculs des flux et interprétation.....	242
3. CONCLUSION.....	248
CONCLUSION GENERALE.....	251
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	257
ANNEXES.....	285
Annexe A : Méthodologie	287
Annexe B : Résultats bruts.....	309
Annexe C : Publications	321
Annexe D : Nomenclature	327







INTRODUCTION GENERALE

Le phosphore joue un rôle essentiel dans le fonctionnement des écosystèmes côtiers et océaniques (Redfield, 1958). Si différentes études ont mis en évidence une limitation au développement du phytoplancton majoritairement contrôlée par l'azote (Ryther et Dunstan, 1971 ; McCarthy *et al.*, 1977 ; Graneli, 1987...), d'autres font ressortir la possibilité d'une limitation par le phosphore dans certaines conditions (Myers et Iverson, 1981 ; D'Elia *et al.*, 1986 ; Harrison *et al.*, 1990...). Alors que le rôle limitant du phosphore est bien établi dans les eaux douces, il est vraisemblable que cet élément joue aussi un rôle important dans les milieux côtiers, en particulier dans les estuaires où s'effectue le mélange entre les eaux douces et les eaux salées. Bien que le phosphore ait donné lieu à de nombreuses études tant dans les eaux douces que marines (Redfield, 1963 ; Froelich, 1982 ; Goldman et Horn, 1983 ; Jahnke, 1988 ; Clark *et al.*, 1992....), les mécanismes qui l'impliquent dans le fonctionnement des écosystèmes demeurent encore par de nombreux aspects mal connus.

Le sédiment a la capacité de stocker en abondance le phosphore sous la forme de différents composés. Cette charge sédimentaire peut être remise en solution sous des conditions physico-chimiques particulières et venir fertiliser la colonne d'eau. Ainsi Nürnberg et Peters (1984) ont mis en évidence que le sédiment représentait à certaines époques de l'année une source notable de phosphore pour l'eau de lacs, contribuant dans certains cas à leur eutrophisation. L'importance des sédiments comme source de phosphore a été aussi mise en évidence dans les zones côtières peu profondes (Fisher *et al.*, 1982). Il paraît alors important

de préciser la capacité des sédiments à stocker du phosphore biodisponible et à le transférer dans la colonne d'eau.

Jusqu'aux années 1970, le rôle des sédiments a surtout été étudié sous l'aspect des processus d'oxydo-réduction, à savoir la capacité du sédiment à fixer le phosphore en milieu oxygène et à en libérer en milieu anoxique. Dans les années 80, la notion de phosphore sédimentaire est apparue plus complexe. L'intérêt de différencier les formes du phosphore sédimentaire, en particulier, est devenu évident. Comment en effet prévoir dans le cadre d'une étude expérimentale ou environnementale, l'influence du pH, de l'oxygénation et de la température sur le devenir du phosphore sédimentaire si sa nature dans les sédiments est ignorée ? En effet, malgré la difficulté d'associer précisément une forme de phosphore sédimentaire à un milieu d'extraction, les méthodes de spéciation vont permettre d'une part d'estimer la quantité de phosphore mobilisable et biodisponible pour le phytoplancton et d'autre part d'approcher les mécanismes régissant les échanges des différentes formes à l'interface eau-sédiment. Dans cette problématique, la connaissance de la spéciation des formes de phosphore est donc apparue comme essentielle. Étant donné l'importance du phosphore dans les eaux douces, de nombreuses études de spéciation du phosphore sédimentaire ont ainsi été réalisées par les limnologues (voir par exemple : Williams *et al.*, 1971 ; Gray et Kirkland, 1986). En revanche peu d'études similaires existent dans les systèmes côtiers (Jensen et Thamdrup, 1993).

Dans le sédiment le phosphore biodisponible est en partie lié au fer. Il peut être libéré par réduction des espèces oxydées réactives lorsque le sédiment devient anoxique. La réalité de ce phénomène est principalement basée sur des études effectuées dans les eaux douces (par exemple : Mortimer, 1941 ; Nürnberg, 1988), cependant quelques études suggèrent que le mécanisme est le même en milieu marin (Krom et Berner, 1981 ; Yamada et Kayama, 1987). La forme la plus labile est sans aucun doute le phosphate adsorbé sur les particules. Il apparaît dans la littérature que l'évaluation de cette forme est réalisée par de nombreuses méthodes qui conduisent à des résultats parfois très différents. Or le phosphate adsorbé (ou échangeable) joue un rôle essentiel dans la régulation des concentrations de phosphate dissous dans les rivières et les estuaires (Froelich, 1988). C'est de plus, l'une des principales variables dans les modèles du cycle du phosphore à l'interface eau-sédiment (Jorgensen *et al.*, 1982), plus particulièrement dans les environnements oxygènes où la plupart des autres formes minérales sont quasiment inertes (Kamp-Nielsen, 1975). Il est donc souhaitable d'évaluer dans les meilleures conditions cette forme de phosphore.

Les échanges solide-liquide ont été étudiés par plusieurs auteurs (Huang, 1977 ; Voice et Weber, 1983). Il existe différentes études d'adsorption du phosphate par les

sédiments ou le matériel particulaire (par exemple : Krom et Berner, 1980 ; Furumai *et al.*, 1989 ; Pizarro *et al.*, 1992 ; Slomp et van Raaphorst, 1993). Mais les travaux concernant la désorption sont peu nombreux et souvent réalisés pour des sols ou des sédiments de lacs (par exemple, Kuo et Lotse, 1974 ; Evans et Jurinak, 1976). Selon Froelich (1982), les incertitudes au regard des réactions d'adsorption-désorption sont en partie responsables de la difficulté d'estimer les flux de phosphate des fleuves vers l'océan. Dans l'objectif d'une modélisation du cycle biogéochimique du phosphore à l'interface eau-sédiment, il apparaît donc important d'évaluer correctement les constantes caractéristiques des réactions d'adsorption et de désorption.

Soumise à une pression agricole, urbaine et industrielle plus fortes que les autres zones côtières, la Baie de Seine est un milieu sensible, notamment en ce qui concerne l'enrichissement en éléments nutritifs, particulièrement l'azote et le phosphore (Guillaud, 1983 ; Aminot *et al.*, 1986). Des développements planctoniques intenses y ont été observés depuis déjà de nombreuses années (Paulmier et Joly, 1986). Dans le fonctionnement du système, si la colonne d'eau a été largement étudiée, le cycle du phosphore à l'interface eau-sédiment et notamment le rôle des sédiments dans l'enrichissement des eaux de la Baie en phosphate reste mal connu. Il n'existe pas de données de spéciation des formes de phosphore sédimentaire dans ce site. Dans le cadre du thème "Eutrophisation" du Programme National d'Océanographie Côtière (PNOC), une étude a donc été entreprise pour étudier le rôle des sédiments et du matériel particulaire dans le stockage-relargage du phosphate. Ces études ont été complétées par des travaux effectués dans l'estuaire externe de la Loire et la Gironde, qui présentent des sédiments de nature très différente de ceux de la Baie de Seine.

Dans cette étude nous nous proposons d'étudier le rôle des sédiments vis à vis du phosphore dans le système côtier eau-sédiment. Notre approche sera qualitative et quantitative par rapport à la spéciation du phosphore et visera à paramétrer les mécanismes d'interaction.

Nos travaux ont pour objectifs :

- de déterminer les formes du phosphore et leurs niveaux de concentration dans les sédiments marins côtiers ainsi que dans les apports de matériel particulaire estuarien,
- d'approfondir la notion de phosphate adsorbé (ou échangeable) sur le plan conceptuel et méthodologique,
- de tenter de relier la présence des formes de phosphore aux caractéristiques des sédiments,
- d'étudier les paramètres d'échange à l'interface solide-liquide : constantes d'équilibre et cinétique,

- d'évaluer les flux à l'interface eau-sédiment.

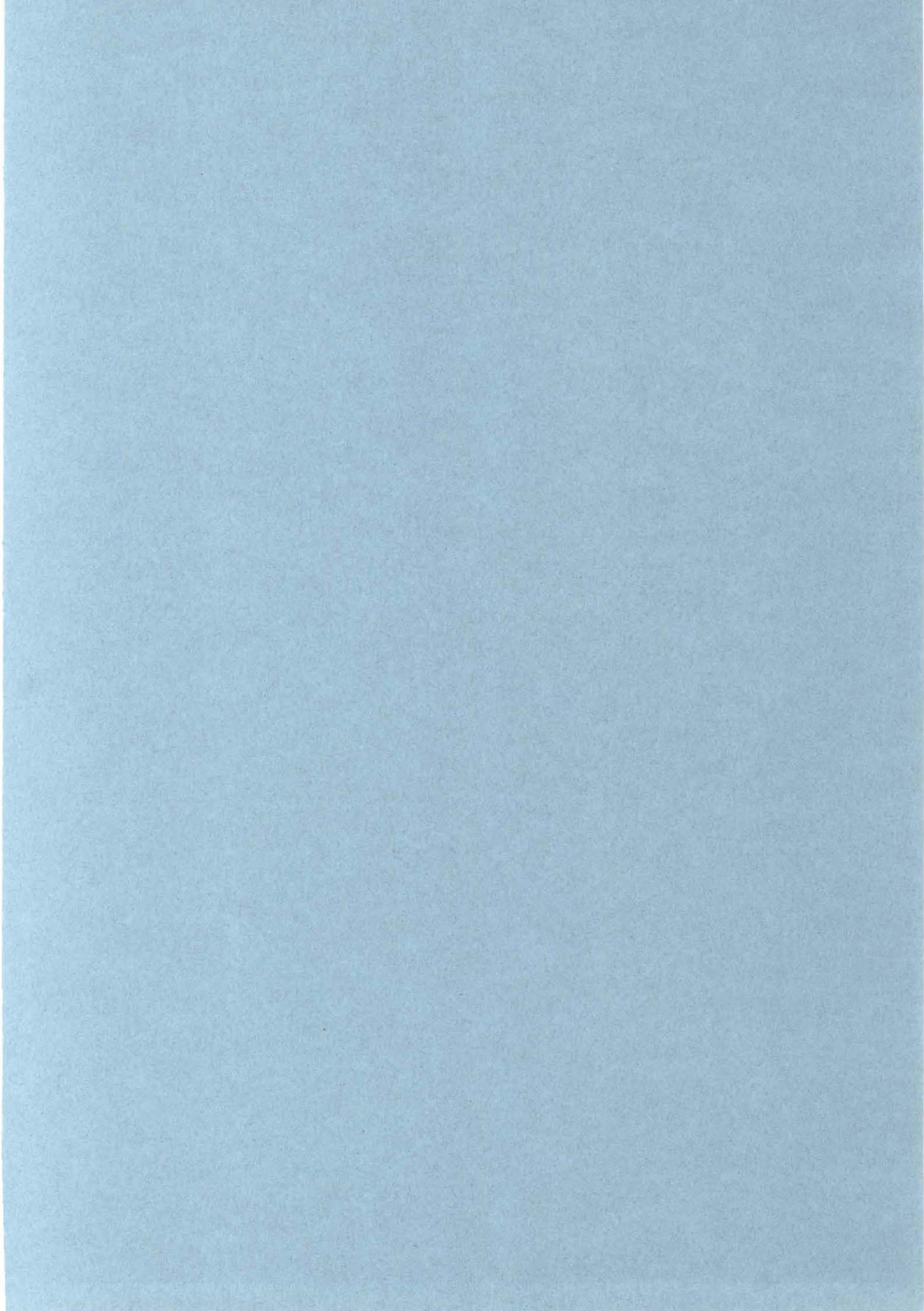
Le premier chapitre est consacré à une présentation du cycle du phosphore en milieu aquatique et des mécanismes contrôlant la mobilité de ce nutriment.

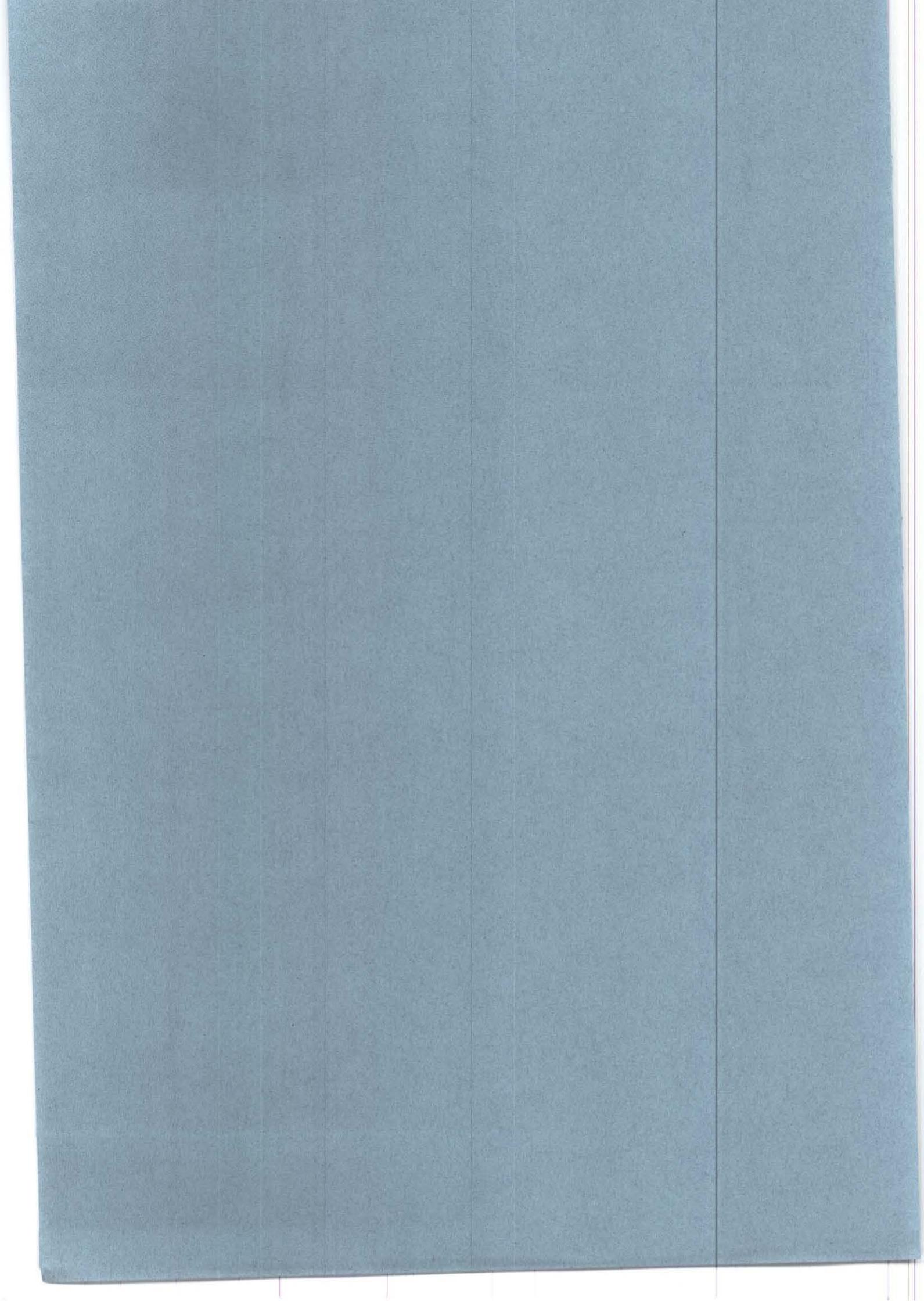
Dans le second chapitre, une étude bibliographique sur les méthodes de spéciation des formes du phosphore sédimentaire est présentée. Elle est complétée par la description des méthodologies utilisées lors du présent travail.

Le chapitre suivant est consacré à la méthode d'évaluation du phosphate échangeable qui a été développée au laboratoire. La notion de phosphate échangeable est définie et le modèle qui régit l'équilibre explicité. Enfin, l'influence du pH sur l'évaluation de cette forme de phosphate est étudiée.

Dans le quatrième chapitre l'accent est mis sur la spéciation du phosphore particulaire dans la Seine et son estuaire. Puis, les variations spatio-temporelles de chaque forme de phosphore sédimentaire dans la Baie de Seine sont décrites et discutées. La distribution spatiale de ces formes de phosphore dans les sédiments de l'embouchure de la Loire et l'estuaire de la Gironde est présentée. Ces résultats sont complétés par une étude des relations entre les formes de phosphore et les caractéristiques des sédiments.

Dans le dernier chapitre, une étude des échanges solide-liquide est réalisée à partir d'expériences *in vitro*. Les équations des échanges de phosphate à l'interface solide-liquide sont paramétrées afin de déterminer les constantes d'équilibre et cinétique. Le relargage du phosphate à l'interface eau-sédiment peut être appréhendé par des méthodes *in situ*. Des chambres benthiques nous ont notamment permis une première évaluation des flux à l'interface eau-sédiment en Baie de Seine. Les résultats obtenus sont présentés à la fin de ce chapitre.





Chapitre I

LE PHOSPHORE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

1. CYCLE GLOBAL DU PHOSPHORE

Emsley (1980) propose pour le phosphore un cycle global de type spirale (figure I.1). Dans ce schéma, le phosphore provient à l'origine de l'altération mécanique et chimique des roches, puis est incorporé dans les organismes terrestres vivants et restitué au niveau du sol lors de la décomposition de la matière organique. Enfin, le phosphore est extrait des sols par l'érosion. Le phosphore libéré est transporté sous forme dissoute et particulaire par les rivières et finit par se concentrer dans les dépôts sédimentaires côtiers localisés principalement le long de la bordure Est des Océans.

Le cycle global du phosphore est nettement différent de celui du carbone et de l'azote (Mackenzie *et al.*, 1993). Les apports atmosphériques en particulier sont négligeables. Il présente essentiellement trois réservoirs : la terre, l'océan et les sédiments. Dans ce cycle, il faut noter au niveau du compartiment sédiment, un piégeage significatif de phosphore sous forme organique et inorganique (figure I.2). Selon Mackenzie *et al.* (1993), de 4 à $12 \cdot 10^{10}$ moles par an de phosphore s'accumulent ainsi sous forme de matière organique dans les sédiments marins. Les autres puits pour le phosphore au niveau du sédiment sont le piégeage par les oxydes et les hydroxydes de fer et la précipitation sous forme de phosphates

de calcium généralement incorporés dans les carbonates de calcium. Ces phases piégées représentent une large part du phosphore sédimenté au fond des océans (Mackenzie *et al.*, 1993).

Comme le soulignent Mackenzie *et al.* (1993), la construction du cycle biogéochimique d'un élément est difficile car elle demande des informations à la fois sur les quantités de l'élément présentes dans le réservoir, sur les processus impliqués dans les transferts de l'élément entre les différents compartiments et sur les vitesses de transport de cet élément. Or, ces données sont difficiles à obtenir et les estimations varient amplement (Mackenzie *et al.*, 1993).

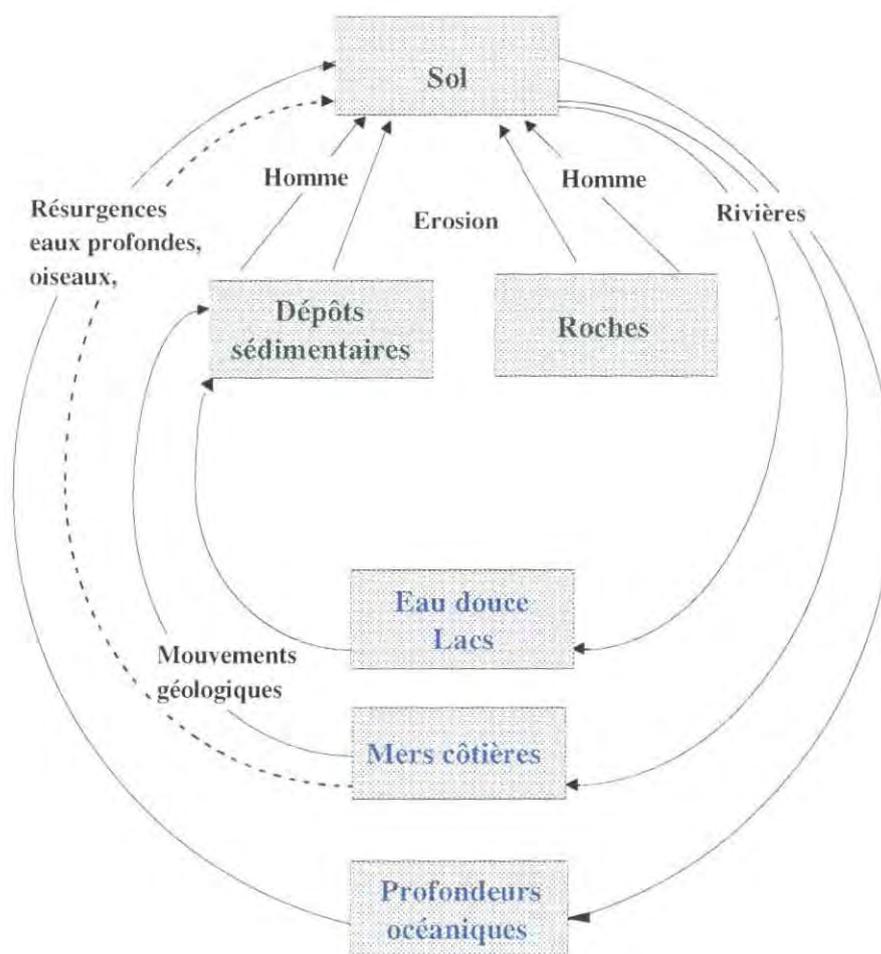


Figure I.1 : Cycle global du phosphore de type spirale (d'après Emsley, 1980).

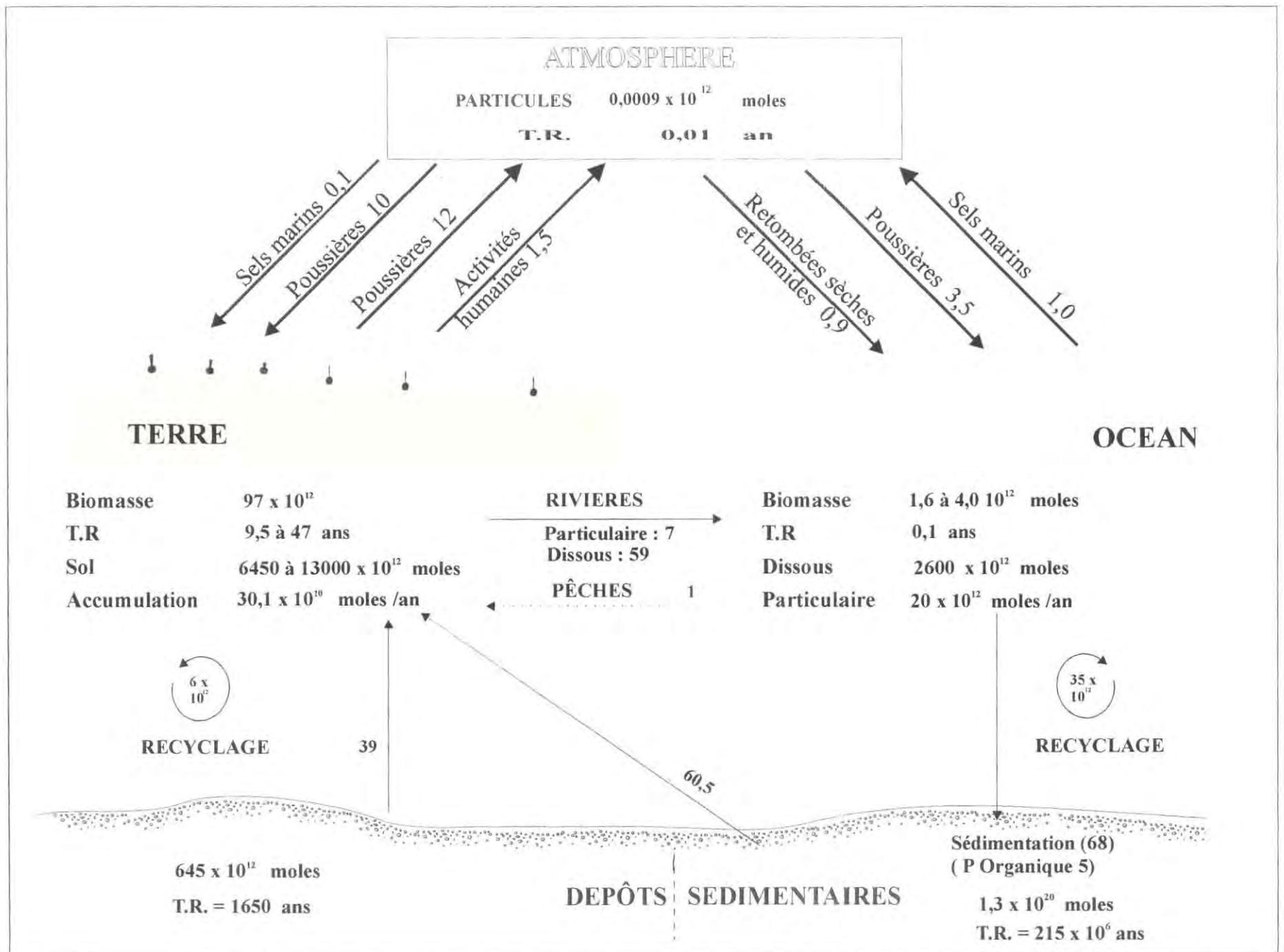


Figure I.2 : Cycle biogéochimique global du phosphore. T.R. = temps de résidence
Flux en unités de 10^{10} moles de P par an (d'après Mackenzie *et al.*, 1993).

2. LE PHOSPHORE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

Les composés azotés et phosphorés subissent un certain nombre de transformations liées à des processus chimiques, physico-chimiques et biologiques. Ces processus sont communs, à des degrés divers, à tous les milieux aquatiques. Toutefois, les domaines côtiers et surtout les estuaires sont en contact direct avec les sources d'apports continentales, anthropiques ou non.

Seul sera décrit dans ce chapitre le cycle du phosphore. Il convient toutefois de garder à l'esprit l'importance du cycle de l'azote, puisque c'est la plus ou moins grande quantité disponible de l'un ou l'autre de ces deux éléments nutritifs qui favorisera ou limitera la croissance de la biomasse. Le cycle du phosphore présente par rapport au cycle de l'azote une phase minérale sédimentaire et particulière plus importante. Aussi, la compréhension du cycle du phosphore dans les milieux aquatiques, demande dans un premier temps, une bonne connaissance des formes géochimiques sous lesquelles se présente le phosphore en milieu marin et notamment dans les sédiments.

2.1. Formes biogéochimiques du phosphore et terminologie

2.1.1. Description générale

Le phosphore présent dans les sédiments se répartit, dans ses différentes formes chimiques, entre les phases liquides et solides.

La **phase liquide**, représentée par l'eau interstitielle, contient les formes solubles du phosphore organique et minéral. Le phosphore est présent dans une multitude de molécules organiques : les acides nucléiques (ADN, ARN) par exemple ou les phospholipides et les phosphoprotéines. Il s'agit, pour les **formes organiques**, de produits provenant soit de l'excrétion, soit de la lyse des cellules mortes. Mais la forme soluble dominante est sans conteste l'**orthophosphate**. Il représente l'ensemble des espèces ionisées de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 et se distribue (au pH de l'eau de mer, voisin de 8) à 87 % en HPO_4^{2-} , 12 % en PO_4^{3-} , et 1 % en $H_2PO_4^-$). Il résulte soit de l'activité biologique (excrétion animale ou reminéralisation) soit d'une libération, depuis la phase solide, induite par une modification des caractéristiques physico-chimiques (pH, potentiel rédox).

En **phase solide**, le phosphore peut se classer en trois grands domaines :

- les formes organiques,
- les formes adsorbées à la surface de minéraux,
- les formes minéralogiques et occluses dans des matrices de minéraux.

Les formes **organiques** sont représentées par du matériel inerte tel que les débris végétaux ou animaux et les excréments animales ou par du matériel vivant (bactéries, protozoaires...). La nature exacte du phosphore organique est actuellement toujours mal connue. La présence d'acides phytiques et nucléiques, de substances humiques a été proposée par certains auteurs (Golterman, 1960). Des études plus récentes (De Groot et Golterman, 1993) montrent qu'une partie du phosphore organique est formée majoritairement par du phytate (inositol-hexa-phosphate) dans les sédiments aquatiques.

Les formes **adsorbées** sont retenues à la surface des particules par des forces de faible intensité, généralement physiques, c'est la physi-sorption, mais également par des liaisons chimiques, c'est la chimi-sorption.

Toutefois, le phosphore se trouve pour une large part sous forme de particules constitutives du sédiment, les formes **minéralogiques**, que nous allons décrire ci-après de manière plus détaillée. Les formes occluses sont des ions, des molécules simples ou des cristaux qui sont emprisonnés à l'intérieur de matrices cristallines.

2.1.2. Formes minéralogiques du phosphore

Selon Chang et Jackson (1957, tableau I.1) et Williams *et al.* (1971) le phosphore minéral présent dans les sols et les sédiments peut être divisé en trois classes : les particules de minéraux phosphatés, les précipités de surface et les formes occluses.

2.1.2.1. Particules de minéraux phosphatés

Seuls les composés phosphatés majeurs trouvés dans les sédiments sont décrits ci-dessous :

** phosphates de calcium (P-Ca)*

- apatite = $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ (fluoroapatite, chloroapatite, hydroxyapatite),
- hydrogénophosphate de calcium dihydraté = $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et sa forme déshydratée, la monoétite = CaHPO_4 ,
- dihydrogénophosphate de calcium monohydraté = $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

- phosphate d'octacalcium pentahydraté = $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}$,
- phosphate tricalcique = $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,

*** phosphates d'aluminium (P - Al)**

- variscite = $\text{Al PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$,
- wavellite = $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

*** phosphates de fer (P - Fe)**

- strengite = $\text{FePO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$,
- vivianite = $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$,
- dufrenite = $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5, 2\text{H}_2\text{O}$.

*** phosphates doubles de fer et d'aluminium**

- barrandite = $(\text{Al}, \text{Fe})\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

Parmi ces composés, ceux que l'on rencontre le plus fréquemment sont la fluoroapatite et les phosphates de fer.

2.1.2.2. Précipités de surface

Il s'agit des cristaux précédemment décrits mais précipités à la surface de certaines particules :

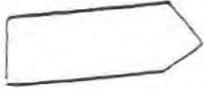
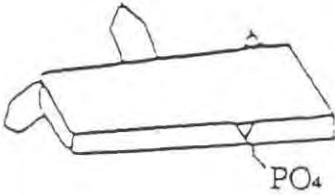
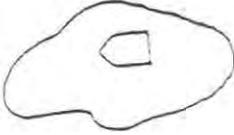
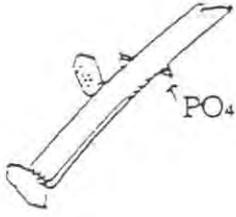
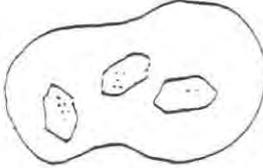
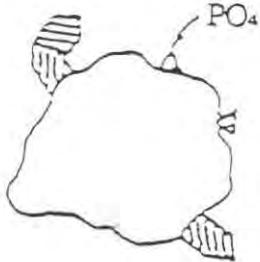
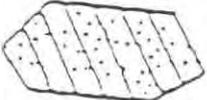
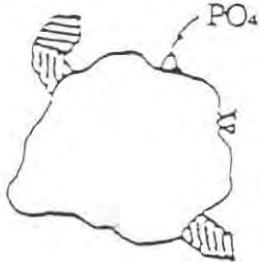
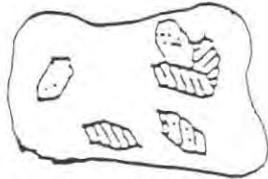
- phosphates de calcium précipités sur des carbonates de calcium,
- phosphates d'aluminium précipités sur des aluminosilicates ou sur la gibbsite,
- phosphates de fer précipités sur des oxydes de fer.

2.1.2.3. Formes occluses

Les principales formes occluses sont les suivantes :

- phosphates de calcium inclus dans des matrices de carbonate de calcium, de silice...,
- phosphates d'aluminium inclus dans des matrices d'oxydes de fer,
- phosphates de fer solubles en milieu réducteur et inclus dans des oxydes de fer,
- phosphates de fer, d'aluminium et phosphates doubles de fer et d'aluminium inclus dans des oxydes de fer.

Tableau I.1 : Représentation schématique des formes minéralogiques du phosphore présent dans les sols (d'après Chang et Jackson, 1957)

PARTICULES DE MINÉRAUX PHOSPHATES	PRECIPITES DE SURFACE	PHOSPHATES OCCLUS
<p>Apatite, phosphates de dicalcium, etc.</p> 	<p>Phosphates de calcium précipités sur carbonate de calcium</p> 	<p>Phosphates de calcium dans carbonate de calcium, silice, etc.</p> 
<p>Phosphates d'aluminium (type variscite, type wavellite, etc.)</p> 	<p>Phosphates d'aluminium précipités sur aluminosilicates ou gibbsite</p> 	<p>Phosphates d'aluminium dans oxydes de fer</p> 
<p>Phosphates de fer (type strengite, type dufrenite, etc.)</p> 	<p>Phosphates de fer précipités sur oxydes de fer</p> 	<p>Phosphates solubles en milieu réducteur, dans oxydes de fer</p> 
<p>Phosphates doubles (fer - aluminium) (type barrandite, etc.)</p> 	<p>Phosphates d'aluminium et de fer et phosphates doubles (Al-Fe) dans oxydes de fer</p> 	<p>Phosphates d'aluminium et de fer et phosphates doubles (Al-Fe) dans oxydes de fer</p> 

2.1.3. Approche simplifiée du phosphore sédimentaire

Williams *et al.* (1971) proposent une classification permettant notamment la différenciation des formes de phosphore inorganique non apatitique (phosphates de fer, d'aluminium et phosphates doubles de fer et d'aluminium). Williams *et al.* (1976) proposent une différenciation simplifiée des formes de phosphore particulaire (figure I.3) en trois grandes classes. Il est intéressant que cette classification permette d'identifier les formes biodisponibles, c'est à dire celles incorporables dans la biomasse planctonique (voir chapitre II).

2.1.3.1. Phosphore apatitique (PA)

Ce sont tous les ions phosphate liés au calcium et majoritairement présents sous forme de matrices cristallines de grains d'apatite. Le phosphore apatitique est surtout représenté par la fluoroapatite (Williams *et al.*, 1967) qui n'est pas biodisponible.

2.1.3.2. Phosphore inorganique non apatitique (PINA)

Ce sont tous les phosphates non organiques autres que ceux de l'apatite. Williams *et al.* (1976) incluent également dans cette fraction les ions orthophosphate présents dans l'eau interstitielle du sédiment. Le PINA est majoritairement potentiellement biodisponible.

↳ Phosphore organique (PO)

Ce sont les composés contenant des liaisons C-O-P ou C-P. Cette catégorie inclut généralement les composés organiques phosphorés présents dans l'eau interstitielle du sédiment, qu'il est difficile d'analyser spécifiquement.

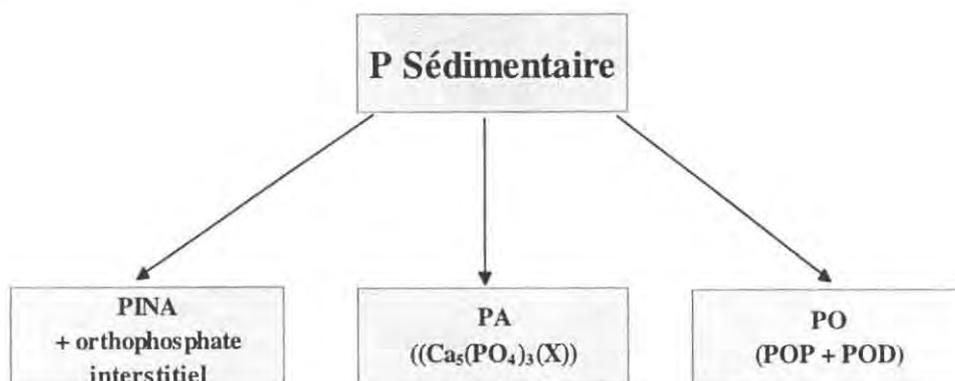


Figure I.3 : Formes de phosphore sédimentaire : PINA = phosphore inorganique non apatitique ; PA = phosphore apatitique ; PO = phosphore organique POP = phosphore organique particulaire ; POD = phosphore organique dissous.

2.2. Processus biologiques et physico-chimiques d'échange entre les phases liquide et solide

Le phosphore présent dans les sédiments est essentiellement sous forme particulaire, le phosphore en solution dans l'eau interstitielle ne représentant qu'une fraction négligeable (souvent moins de 1 %) du phosphore total sédimentaire (Boström *et al.*, 1982 ; Enell et Löfgren, 1988).

La fraction particulaire, qu'elle soit inorganique ou organique, peut passer sous forme dissoute dans l'eau interstitielle, être libérée dans la colonne d'eau, et devenir ainsi disponible pour les organismes. La libération de phosphore des sédiments ou du matériel particulaire est un processus qui peut résulter de mécanismes chimiques, physiques et biologiques. Afin d'évaluer la possibilité de relargage du phosphore sédimentaire vers l'eau de surface, une bonne compréhension des mécanismes contrôlant la dynamique d'échange du phosphore sédimentaire et des facteurs qui vont influencer ces processus, est indispensable. Les principaux mécanismes responsables des échanges de phosphore entre les phases solide et liquide sont : l'activité biologique, l'adsorption et la désorption, la précipitation et la dissolution (figure I.4).

2.2.1. Activité biologique

Le phosphore inorganique dissous est assimilé par le phytoplancton dans la zone euphotique ; la biomasse produite est utilisée par le zooplancton et le phosphore est transféré pour partie dans la chaîne alimentaire. Il peut être aussi excrété par le phytoplancton ou recyclé par le zooplancton respectivement sous la forme de phosphore organique dissous et de phosphate. A la mort des organismes (cellules de phytoplancton, zooplancton), le phosphore est transféré dans le compartiment détritique. Les micro-organismes décomposent le phosphore organique dissous et le phosphore détritique et régénèrent le phosphate dans la colonne d'eau. En milieu marin, cette dernière phase peut se produire dans le milieu pélagique (la masse d'eau) ou le milieu benthique (le fond).

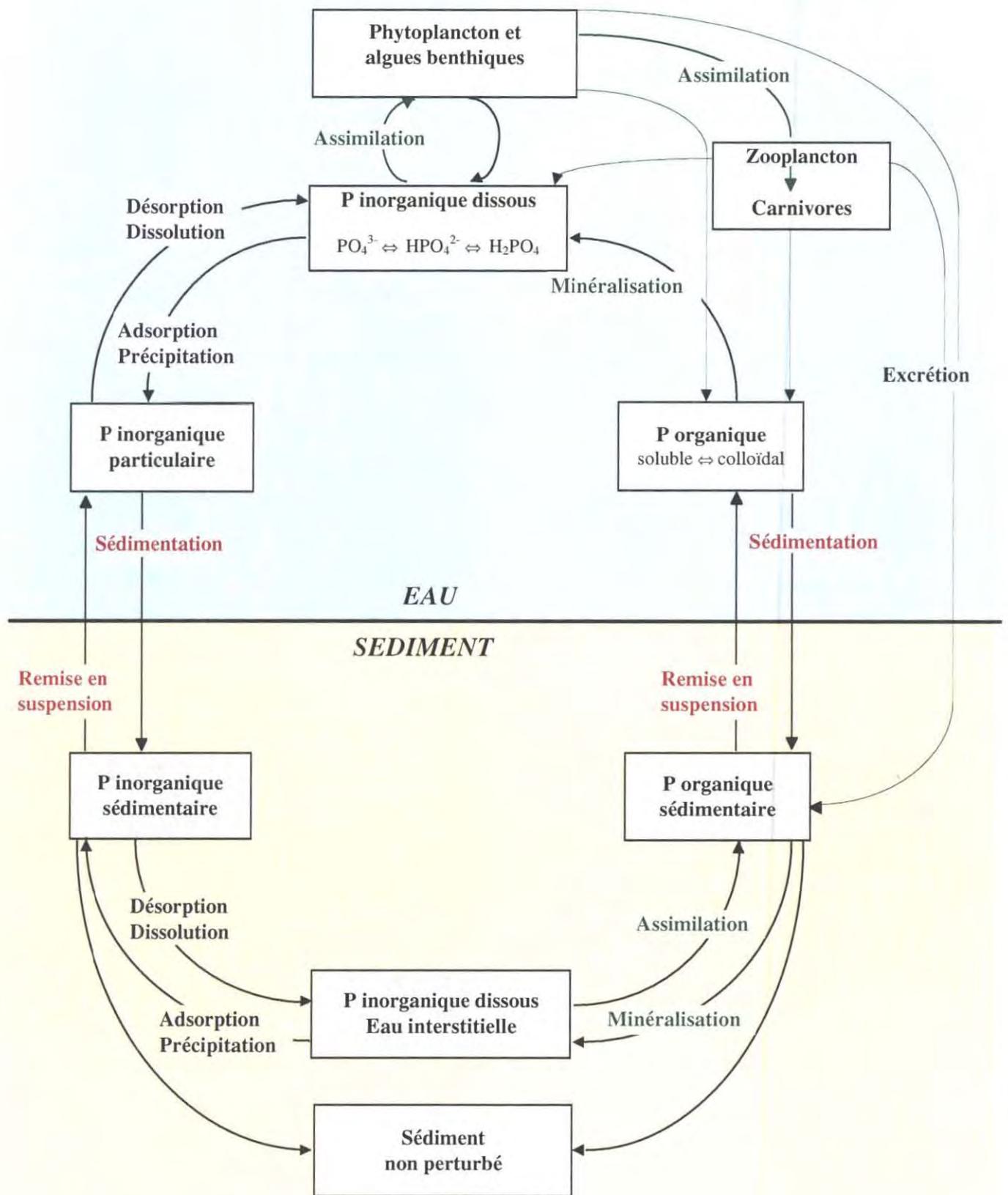
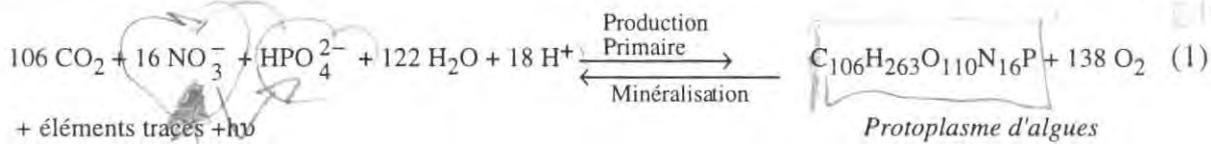


Figure I.4 : Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques (d'après Syers *et al.*, 1973 ; Emsley, 1980)

Dans l'océan, la production primaire et la minéralisation peuvent être décrites par la réaction simplifiée (Redfield, 1958) :



La composition élémentaire du plancton est relativement constante dans l'océan (Redfield *et al.*, 1963). Il en résulte des rapports d'assimilation et de régénération du carbone, de l'azote et du phosphore sensiblement constants : $\Delta\text{C} : \Delta\text{N} : \Delta\text{P} \approx 106 : 16 : 1$ (Redfield *et al.*, 1963).

La minéralisation peut modifier les caractéristiques chimiques du milieu. Ainsi elle affecte le potentiel rédox (consommation d'O₂) et d'autres facteurs tels que le pH (production de CO₂), qui sont essentiels dans la régulation des échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment (voir § 2.4.4 et 2.4.5).

Le rôle important de l'activité bactérienne dans les échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment a été mis en évidence lors d'études *in vitro*. Kamp-Nielsen et Denmark (1974) observent une diminution de la fixation de phosphate lors d'ajouts d'antibiotiques ; ils indiquent une participation de l'activité biologique dans les processus d'échange en conditions aérobies. Ils n'observent pas en revanche d'influence des bactéries sur la libération de phosphate en milieu anaérobie. Fleischer (1983 ; 1986) a cependant observé une libération de phosphate par les microorganismes en l'absence d'oxygène. Ceci serait en fait une adaptation des bactéries aux environnements où les oscillations entre conditions anoxiques et oxiques sont fréquentes (Shapiro, 1967). Une explication de ce phénomène a été proposée par Wentzel *et al.* (1986) : sous des conditions oxiques, les bactéries stockeraient le phosphore sous forme de polyphosphates pour une utilisation ultérieure. Le phosphore stocké est transformé en ATP et l'utilisation d'ATP conduit à une libération de phosphate. L'augmentation en phosphate dans la cellule est suivie par une rapide excrétion vers le milieu extérieur.

La mobilisation du phosphore bactérien sous des conditions anoxiques est rapide et a lieu au potentiel rédox où le Fe (III) est réduit (Gächter *et al.*, 1988). Selon Gächter *et al.* (1993), la libération de phosphore est principalement contrôlée par la demande des bactéries en cet élément.

2.2.2. Adsorption et désorption

Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des sols et des particules en suspension dans l'eau et être ensuite désorbées. De tels processus contribuent à réguler les concentrations des substances dissoutes dans la phase liquide.

L'adsorption d'une espèce chimique se trouvant en phase gazeuse ou liquide sur une surface, met en jeu des forces de type électromagnétique. Ces interactions ont deux composantes : une composante physique, une autre chimique.

- **La physi-sorption**, très rapide, s'effectue à la surface des particules et représente un phénomène totalement réversible par simple changement de la concentration du soluté (voir par exemple, Syers *et al.*, 1973 ; Ku *et al.*, 1978).

Elle résulte de l'établissement de :

↳ forces de Van Der Waals, la chaleur d'adsorption associée étant faible (1 à 2 kcal mol⁻¹),

↳ forces électrostatiques classiques qui sont fonction du caractère ionique de l'espèce adsorbée et du solvant. L'expression de la force électrostatique d'attraction et de répulsion est donnée par la loi de Coulomb :

$$F_c = k \times \frac{1}{\epsilon} \times \frac{q_1 q_2}{x^2} \quad (2)$$

F_c = force [N],

avec : q_1, q_2 = charges ponctuelles [C],

x = distance entre les charges [m],

ϵ = permittivité relative ou constante diélectrique (80 pour H₂O à 20 °C),

k = facteur de proportionnalité = $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,99 \times 10^9 \text{ mF}^{-1}$,

où ϵ_0 = permittivité du vide = $8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

- **La chimi-sorption**, caractérisée par un certain degré d'irréversibilité, implique des interactions électroniques entre les sites spécifiques présents sur les surfaces adsorbantes et les molécules en solution. Ces interactions forment de véritables liaisons chimiques caractérisées par une chaleur d'adsorption élevée, en général comprise entre 15 et 50 kcal mol⁻¹. Une énergie d'activation importante peut être impliquée dans la réaction, lui permettant d'avoir lieu à haute température. La chimi-sorption est moins rapide que la physi-sorption.

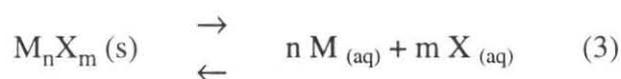
L'adsorption est souvent décrite par des isothermes qui donnent la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la solution sous des conditions d'équilibre, à température constante. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire cette relation. Il n'existe pas de modèle applicable dans tous les cas de figures. Les principaux modèles existants seront décrits ultérieurement. Selon Froelich (1988), l'adsorption et la désorption des ions phosphate se font suivant un mécanisme en deux étapes : à une adsorption rapide en surface, succède une lente pénétration par diffusion vers l'intérieur du solide (et inversement pour la désorption). La première étape est réalisée en quelques heures, tandis que la seconde s'étend sur plusieurs jours, mois, voire années. Seuls les ions phosphate adsorbés en surface seront considérés dans les conditions de la présente étude.

2.2.3. Précipitation

Selon Rao et Davidson (1982), la précipitation est le déplacement d'au moins deux composants d'une solution par leur combinaison mutuelle dans un nouveau composé solide.

La cinétique de formation et de dissolution des phases solides est souvent lente (par rapport aux réactions d'adsorption-désorption), de sorte que les conditions permettant d'atteindre un état d'équilibre ne sont pas toujours remplies (Stumm, 1992).

L'équilibre de solubilité d'une phase solide M_nX_m (s) peut être généralisé par l'équation 3 (Stumm, 1992) :



$$K_{S_0} = \frac{\{M_{(aq)}\}^n \{X_{(aq)}\}^m}{\{M_nX_m(s)\}} \quad (4)$$

S'il s'agit d'une phase solide pure, l'activité de la phase solide est par convention fixée comme étant égale à 1, $\{M_nX_m(s)\} = 1$. Aussi, le produit de solubilité est-il généralement simplifié :

$$K_{S_0} = \{M_{(aq)}\}^n \times \{X_{(aq)}\}^m \quad (5)$$

Pour contrôler si une eau en contact avec une phase solide est sur ou sous-saturée, on peut en principe comparer le produit des activités déterminées expérimentalement avec le produit de solubilité :

$$Q = \{M_{(aq)}\}^{n_{exp}} \times \{X_{(aq)}\}^{n_{exp}} \quad (6)$$

On a alors :

$Q = Ks_0$, s'il y a équilibre,

$Q > Ks_0$, si la phase liquide est sursaturée,

$Q < Ks_0$, si la phase solide est sous-saturée.

Les phases solides importantes dans les eaux naturelles sont les hydroxydes et les carbonates.

Lorsque peuvent se former des phases solides amorphes et cristallines de même composition, c'est la phase amorphe qui se forme en premier pour être ensuite transformée en une phase cristalline stable (Stumm, 1992). C'est le cas des oxydes de fer pour lesquels un hydroxyde de fer amorphe se forme généralement dans un premier temps avant d'être ultérieurement transformé en une phase cristalline stable comme la goethite (Stumm, 1992). Sur ces phases solides les ions orthophosphate vont pouvoir soit s'adsorber, soit former des complexes.

L'hydroxyapatite peut se former par la précipitation du carbonate de calcium et de l'orthophosphate en sursaturation (voir § 2.4.2.3).

2.3. Processus physiques d'échange à l'interface eau-sédiment

2.3.1. Diffusion

Le gradient de concentration qui s'établit entre l'eau interstitielle et l'eau au contact de la surface du sédiment induit une diffusion moléculaire entre les deux compartiments, avec une migration des ions du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Les gradients de concentration verticaux étant les plus forts, l'effet de la diffusion sur la concentration d'un soluté peut être décrit par la seconde loi de Fick (Libes, 1993) :

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2[C]}{\partial z^2} \quad (7)$$

avec $[C]$ = concentration du soluté,

t = temps,

z = profondeur,

D_z = coefficient de diffusion verticale pour le soluté C.

La diffusion de l'eau interstitielle est gênée par les interactions avec les particules (collisions, adsorption). De ce fait, la valeur de D_z pour la diffusion sédimentaire est inférieure à celle observée pour une simple diffusion ionique (1×10^{-5} à $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Libes, 1993)).

Krom et Berner (1980) calculent le flux de diffusion à l'interface eau-sédiment à partir de la première loi de Fick adaptée au sédiment :

$$F_d = -\Phi \times D_s \left(\frac{\partial [C]}{\partial z} \right)$$

avec Φ = porosité du sédiment,

D_s = coefficient de diffusion dans les sédiments.

Un gradient de concentration élevé engendre généralement une augmentation de l'intensité de la diffusion (Tessenow, 1972 ; Kamp-Nielsen et Denmark, 1974).

La circulation de l'eau au contact des sédiments, ou **advection**, va accroître la diffusion en augmentant le taux d'échange entre les sédiments et la colonne d'eau et en modifiant l'intensité du gradient de concentration dans les sédiments. En outre, des flux advectifs internes au sédiment peuvent être localement générés par la percolation d'eau souterraine à travers le sédiment (Nowicki et Nixon, 1985).

2.3.2. Bioturbation

La bioturbation correspond au brassage des sédiments par les organismes benthiques. Ces organismes (crustacés, bivalves, oligochètes...) favorisent le plus souvent les échanges entre l'eau de surface et les sédiments. La bioturbation peut modifier les conditions d'échange entre phase solide et dissoute lors de la remise en suspension du sédiment par les organismes benthiques. Elle entraîne la dilution des composés sédimentaires dans la colonne d'eau et provoque le plus souvent un enrichissement en sels nutritifs de la colonne d'eau (Petr, 1976 ; Donaghay et Klos, 1985). Elle peut avoir lieu jusqu'à un mètre de profondeur mais est surtout intense dans les dix premiers centimètres du sédiment.

Pour Holdren et Armstrong (1980) la bioturbation est le processus ayant l'effet le plus important sur la libération du phosphore sédimentaire comparativement aux autres facteurs testés (température, pH). Ces auteurs ainsi que Granéli (1979) observent une augmentation de la libération de phosphate après ajout de larves de chironomes à un sédiment oxique. La libération de phosphate reste supérieure jusqu'à la fin de l'expérience à celle observée pour le sédiment témoin anoxique. Callender (1982) mesure dans la zone tidale de la rivière Potomac,

des flux *in situ*, 5 à 10 fois supérieurs à ceux calculés. Ils attribuent ces écarts à l'irrigation par la macrofaune.

Si la plupart des auteurs observent une augmentation de la libération de phosphate à l'interface eau-sédiment avec le brassage de la couche superficielle du sédiment par les organismes benthiques, d'autres (Davis *et al.*, 1975) rapportent une rétention plus forte de phosphate du fait de l'augmentation du potentiel rédox à la surface du sédiment, liée à la bioturbation. En effet, l'une des particularités de la bioturbation est l'introduction dans les sédiments d'une eau de fond relativement riche en oxygène.

Ainsi, si le rôle de la bioturbation sur les échanges à l'interface eau-sédiment est démontré, il reste très difficile de le quantifier par rapport aux processus physico-chimiques (Petr, 1975).

2.3.3. Remise en suspension et sédimentation

Les courants de marée, l'action des vagues, la turbulence induite par le vent, la bioturbation, peuvent être responsables d'une remise en suspension des sédiments. Le taux de remise en suspension dépend des propriétés du sédiment, à savoir : sa densité, sa teneur en eau, sa granulométrie, sa cohésion... (Lijklema *et al.*, 1983).

Lors de la remise en suspension, des processus d'échange s'établissent entre les particules mises en suspension et le nouveau milieu avec lequel elle sont en contact. D'après Froelich (1988), lors d'une remise en suspension, les sédiments atteignent rapidement leur état d'équilibre. Pour des particules dispersées dans une eau pauvre en phosphate, une libération de phosphate par loi d'action de masse peut avoir lieu, jusqu'à établissement d'un état d'équilibre entre les particules et le milieu environnant. En revanche, les sédiments fixent du phosphate quand la concentration de celui-ci dans la colonne d'eau est supérieure à la concentration d'équilibre à la surface du sédiment.

Comme nous l'avons vu dans le schéma du cycle global du phosphore (§ 1), la sédimentation des formes particulaires est une voie physique importante de transfert et de stockage du phosphore dans les sédiments. Le taux de sédimentation dépend de la morphologie du système, des conditions hydrodynamiques et de la taille et la densité des particules.

Les particules qui sédimentent proviennent principalement des organismes phytoplanctoniques et zooplanctoniques morts ou sénescents, et des pelotes fécales. Certaines

particules de taille supérieure sont produites par une agrégation secondaire de petites particules entre elles ou avec des macroparticules. Les petites particules (0,1 à 10 μm) ont une vitesse de sédimentation très lente qui entraînerait un temps de résidence de quelques semaines dans la colonne d'eau, favorisant leur transformation avant d'atteindre le sédiment. Au contraire, les particules de taille supérieure (50-100 μm) ont un temps de résidence nettement plus court (inférieur à 10 jours) et atteignent donc le sédiment dans un état relativement peu dégradé. Buat-Ménard *et al.* (1989) ont montré que certains processus pouvaient contribuer à augmenter la vitesse de sédimentation des particules de taille inférieure à 5 μm ; ainsi, ces particules peuvent être enrobées dans les pelotes fécales d'organismes filtreurs. Ce mécanisme est donc particulièrement actif dans les zones très productives.

2.4. Facteurs influençant les processus d'échange de phosphore à l'interface eau-sédiment

2.4.1. Composition de la phase liquide

Nous avons vu au § 2.3.3 que, lors d'une remise en suspension, la concentration en orthophosphate de la colonne d'eau jouait un rôle important.

Selon Froelich (1988), le phénomène de désorption observé en estuaire s'explique en premier lieu par la présence en surface d'une eau de mer très peu concentrée en phosphate ; il existe lors du flux, un "lavage" des sédiments fluviaux porteurs de phosphate. Cet auteur a par ailleurs suggéré que les ions présents dans l'eau de mer tels que, F^- , SO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ étaient susceptibles de s'adsorber sur les sédiments et que cette compétition contribuait au déplacement de l'équilibre. Mais nos travaux montrent que ces ions jouent un rôle négligeable dans les processus d'adsorption/désorption à l'exception d' OH^- , autrement dit le pH (chapitre III).

2.4.2. Composition du sédiment

2.4.2.1. Granulométrie

Les sédiments selon leur nature granulométrique (vase, vase sableuse, sable...) ne "retiennent" pas le phosphore de la même façon. En effet, la réactivité des particules vis à vis des processus de surface est directement liée à leur surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), qui est inversement proportionnelle à leur diamètre. Ce sont donc les particules de limon et d'argile

qui, par leur faible dimension, sont les plus concernées par les processus d'adsorption/désorption.

2.4.2.2. Matière organique

↳ *La matière organique agent réducteur*

La matière organique a un effet indirect sur les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment. En période de développement phytoplanctonique intense, si elle s'accumule au niveau des sédiments, elle peut créer des conditions d'anoxie. La baisse du potentiel rédox à la surface du sédiment peut alors conduire à une libération du phosphate lié au fer par réduction et solubilisation du Fe(III) en Fe(II) (voir § 2.4.5).

↳ *La matière organique complexant*

Les substances organiques dissoutes peuvent se chélater avec les métaux pour former des complexes organométalliques, et par ce biais soustraire des cations de la solution (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). L'existence de complexes organométalliques dans les eaux interstitielles des sédiments marins, a fréquemment été suggérée (Presley *et al.*, 1972 ; Duchart *et al.*, 1973, Elderfield, 1981). Cependant, peu d'études existent sur l'influence de la formation de ces complexes sur la libération du phosphore sédimentaire. L'augmentation des quantités d'agents chélatants pendant l'été pourrait être responsable d'une augmentation des teneurs en phosphate dans l'eau interstitielle (Ryding, 1985).

2.4.2.3. Calcium

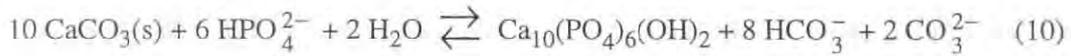
Des valeurs élevées de pH ($\text{pH} > 9$), associées à des teneurs élevées en calcium dans l'eau interstitielle ou dans l'eau à la surface des sédiments peuvent être à l'origine d'une coprécipitation du phosphate avec la calcite (CaCO_3). La précipitation des phosphates de calcium est également fortement influencée par les cinétiques de nucléation et la croissance du cristal ainsi que par la force ionique du milieu (Jenkins *et al.*, 1971).

Parmi les formes les moins solubles des phosphates de calcium, on trouve les apatites : (hydroxyapatite, $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$; fluoroapatite, $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$; chloroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Les produits de solubilité de différents sels de calcium montrent que l'hydroxyapatite et la fluoroapatite sont les formes les moins solubles (tableau I.2).

Pour illustrer la formation lente d'hydroxyapatite par piégeage de PO_4^{3-} sur la calcite, Andersen (1975) présente les équations suivantes :



$$\text{avec } K_s = \frac{|\text{Ca}^{2+}| \times |\text{CO}_3^{2-}|}{|\text{CaCO}_3|^s} \quad (9)$$



La cinétique de formation de l'apatite est lente, aussi les conditions pour atteindre un état d'équilibre ne sont pas toujours remplies (Stumm et Morgan, 1981). Selon cet auteur, il semblerait que l'apatite prédomine par rapport aux phosphates liés au fer dans certains sédiments marins. Toutefois le produit de solubilité de l'apatite ne serait pas atteint dans les régions océaniques profondes. En revanche, dans les zones de forte production organique, dans les sédiments de lacs eutrophes et de zones marines côtières, des minéraux comme la fluoroapatite peuvent se déposer.

Tableau I.2 : Solubilité des sels de calcium (d'après Moutin *et al.*, 1992).

Réaction	Produit de solubilité (Ks)	Auteur
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4$ (monoétite)	$10^{-2,5}$	Sillen et Martell, 1971
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushite)	$10^{-6,6}$	Stumm et Morgan, 1981
$3 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (phosphate tricalcique amorphe)	$10^{-25,2}$	Meyer et Eanes, 1978
$4 \text{ Ca}^{2+} + \text{H}^+ + 3 \text{ PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ (phosphate tétracalcique)	$10^{-46,9}$	Stumm et Morgan, 1981
$5 \text{ Ca}^{2+} + 3 \text{ PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite)	10^{-57}	Stumm et Morgan, 1981
$5 \text{ Ca}^{2+} + 3 \text{ PO}_4^{3-} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluoroapatite)	10^{-59}	Stumm et Morgan, 1981

2.4.2.4. Fer

Le fer et le phosphate sont étroitement associés dans la plupart des sols et des sédiments (Lijklema, 1977, 1980). En effet, l'existence d'une chimi-sorption des orthophosphates sur les hydroxo-complexes ferriques par échange de ligand a été décrite par de nombreux auteurs (Stumm et Morgan, 1981 ; Boström *et al.*, 1982). Schindler (1987) signale des réactions de surface sur les oxydes métalliques. Ces derniers se recouvrent à la surface de groupes hydroxyles. Ceux-ci réagissent alors avec les acides faibles comme HPO_4^{2-} . Ce mécanisme est décrit figure I.5. D'après Stumm et Morgan (1981), cette fixation de surface d'ions phosphate concerne principalement les oxydes de fer et d'aluminium.

Le nombre de groupes OH de surface dépend de la structure de chaque oxyde. On trouve de l'ordre de 4 à 10 groupes OH par nanomètre carré. La surface spécifique d'une petite particule étant de 10 à 100 m² g⁻¹, il en résulte 10⁻² à 10⁻³ mole de groupe OH par gramme d'oxyde (Stumm, 1992).

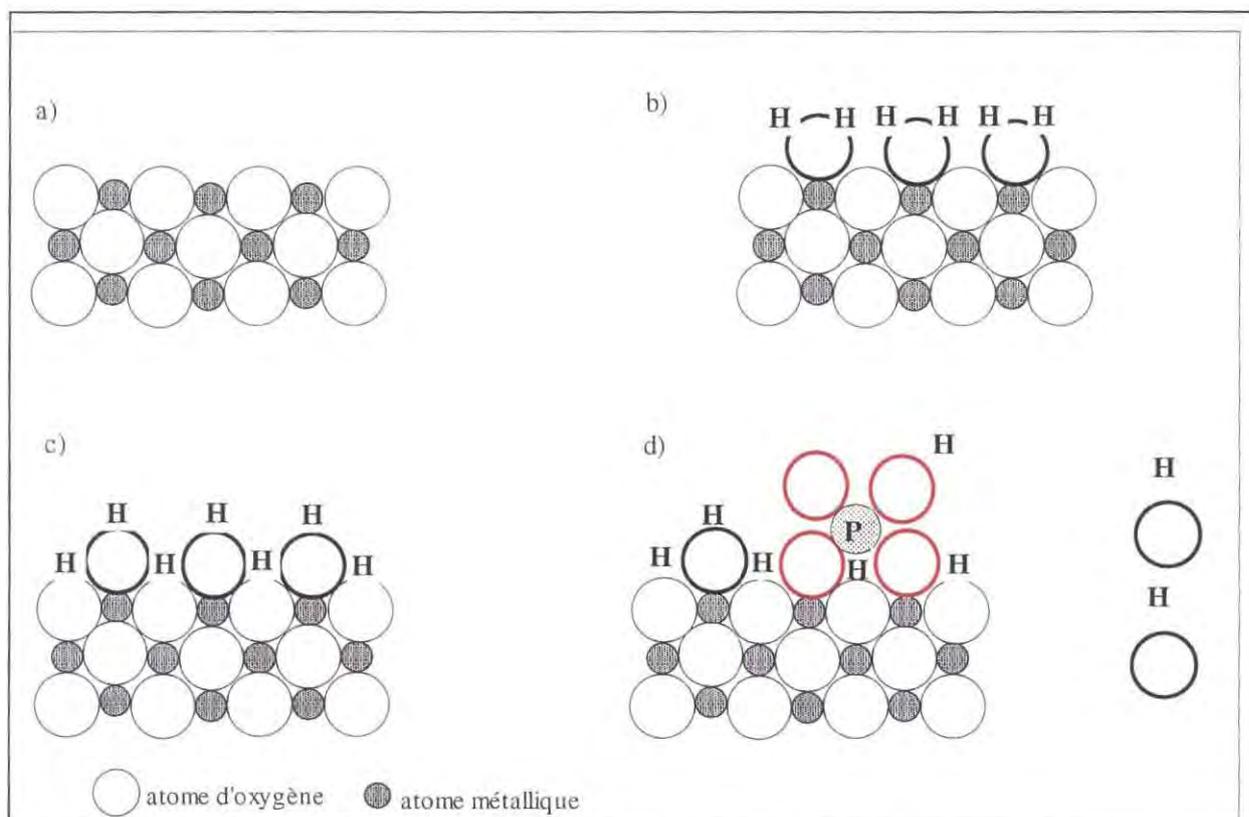


Figure I.5 : La couche de métal en surface est incomplète au point de vue coordination (a). En solution aqueuse, les métaux incomplètement entourés ont tendance à attirer les molécules d'eau (b). Il y a ensuite migration des atomes d'hydrogène (c). Un ion phosphate peut prendre la place de groupements hydroxyles de surface (d) (d'après Schindler, 1987).

2.4.3. Température

L'effet de la température sur les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment a été démontré par plusieurs auteurs (par exemple : Nur et Bates, 1979 ; Ku *et al.*, 1978). Nur et Bates (1979) considèrent que ce facteur affecte le plus, après la bioturbation, la libération de phosphore sédimentaire.

La température peut avoir un effet direct sur les processus d'échange à l'interface eau-sédiment ; elle influence les processus d'adsorption/désorption par accroissement de la vitesse des réactions. D'une manière générale, la vitesse d'adsorption du phosphate croît avec la température (Crosby *et al.*, 1984). Concernant l'adsorption de phosphate sur les argiles et sur les hydroxocomplexes ferriques, Haseman *et al.* (1950) constatent qu'elle est favorisée par une augmentation de la température. Holdren et Armstrong (1980) observent le même phénomène s'agissant de l'adsorption d' orthophosphate sur la calcite. En revanche il semble qu'aucune étude n'existe sur l'influence de la température sur la désorption du phosphate.

La température peut également avoir un effet indirect sur les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment, en augmentant l'activité biologique. Une élévation de la température au niveau du sédiment superficiel est notamment responsable d'une augmentation de l'activité bactérienne et de la minéralisation de la matière organique. Ceci va se traduire par une libération de phosphate dans l'eau interstitielle des sédiments. En outre, l'augmentation de l'activité microbienne entraîne une diminution du potentiel rédox à la surface du sédiment qui peut être responsable d'une réduction du Fe(III) en Fe(II) et d'une libération du phosphate dans l'eau interstitielle (Kamp-Nielsen, 1975), (voir § 2.4.2.4).

C'est suite à des observations in situ que l'influence de la température sur les échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment a été suggérée. Boers et van Hese (1988) observent en effet que les flux de phosphate à l'interface eau-sédiment sont souvent plus importants en été qu'en hiver. Ils attribuent ce phénomène en partie à la température plus élevée en été. Kelderman et Van de Repe (1982), lors d'études in situ dans le lac de Grevelingen (Hollande) observent une libération de phosphate de mai à août, et une accumulation durant le reste de l'année. Ces auteurs ont vérifié leurs observations in situ par des études in vitro. Ils ont pu confirmer l'influence de la température sur les échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment. Ainsi, Kelderman et Van de Repe (1982) observent pour des sédiments sableux et vaseux mis en contact avec une eau à différentes températures, en conditions oxiques, une élévation du phosphate libéré avec la température.

2.4.4. pH

Le pH est un facteur très important dans les processus d'échange à l'interface eau-sédiment.

Une élévation du pH dans la colonne d'eau résulte de l'activité photosynthétique qui est responsable d'une diminution du CO₂ dans l'eau. L'équilibre CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻ contrôlant le pH est ainsi déplacé. Or tous les équilibres entre les orthophosphates en solution et ses

formes adsorbées, complexées ou précipitées sont fonction du pH. Les informations sur la distribution des différentes espèces, en fonction du pH, sont nécessaires pour interpréter la solubilité, la formation de complexes et les processus d'adsorption et de désorption du phosphate en solution.

Si le phosphore minéral ne se trouve, dissous comme adsorbé, qu'à l'état d'oxydation +V, sa forme réelle, dérivée de l'acide orthophosphorique, varie en fonction du pH selon le diagramme de répartition de H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} (figure I.6). La figure I.6 montre également que les constantes d'acidité dépendent du milieu (Stumm et Morgan, 1981). Ainsi, il est prévisible qu'en fonction du pH, et donc de la forme dominante du phosphate, il y ait modification de l'équilibre d'adsorption/désorption du phosphate.

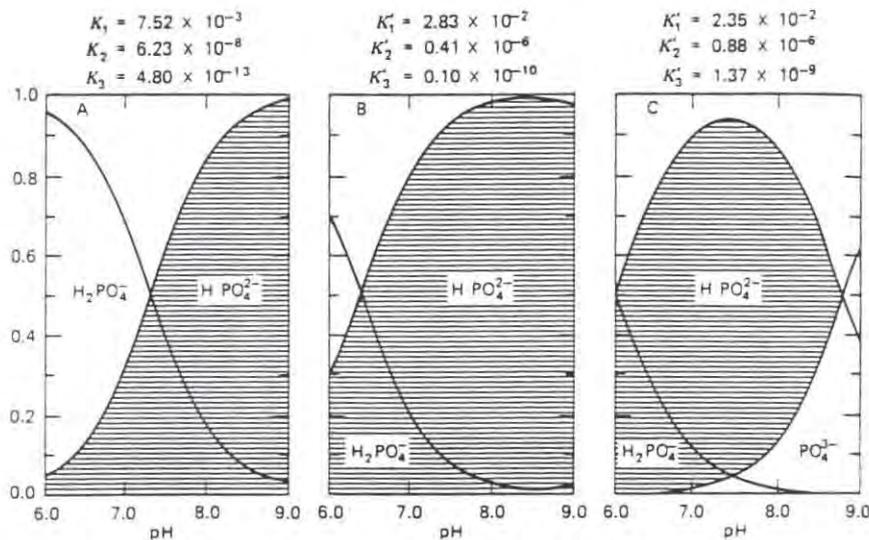
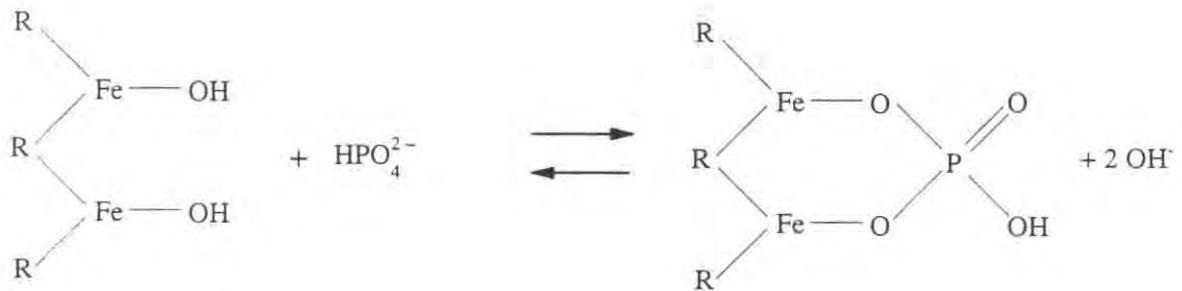


Figure I.6 : Distribution des formes d'orthophosphates à 20 °C :

A : dans l'eau distillée, B : dans une solution 0,68 M NaCl,
C : dans de l'eau de mer artificielle.

Comme nous l'avons vu au § 2.4.2, un autre phénomène intervient également : la **chimi-sorption**. Dans les conditions naturelles, le phosphate s'accumulant dans les sédiments est engagé en grande proportion dans les liaisons avec le fer, l'aluminium et le calcium. Les effets du pH vont différer suivant la forme concernée.

L'influence du pH sur la mobilité du phosphate lié au fer dans des conditions oxydantes est exprimée par Lijklema (1980) de la façon suivante :



L'effet du pH peut donc être expliqué par la compétition entre ions hydroxydes et ions PO_4^{3-} sur un complexe à deux atomes de fer. Concernant les ions aluminium, le mécanisme serait similaire. Ainsi, dans un sédiment présentant des hydroxo-complexes ferriques, en contact avec une eau dont le pH augmente, une libération des ions orthophosphate liés au Fe(III) est observée. Lors de conditions oxydantes, le phosphore libéré ne se ré-adsorbera pas tant que le pH ne diminuera pas.

Une diminution du pH favorise par contre l'adsorption (figure I.7, d'après Stumm, 1992). Le maximum d'adsorption est observé dans la zone de $\text{pH} = \text{pKa}$ de l'acide faible correspondant. Pour des acides multivalents comme H_3PO_4 , l'adsorption a lieu dans un domaine de pH plus étendu.

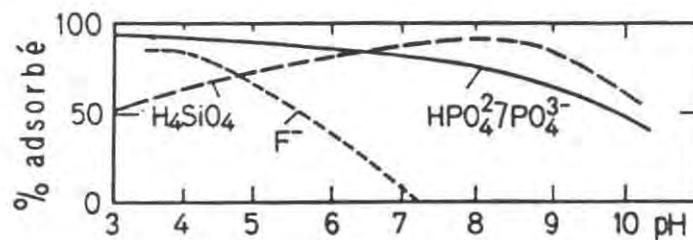


Figure I.7 : Influence du pH lors de l'adsorption de différents anions et acides faibles sur αFeOOH (d'après Stumm, 1992).

Aux pH faibles, il se produirait une protonation à la surface des solides qui augmente le nombre de sites positifs, favorisant ainsi l'adsorption de PO_4^{3-} (Ku *et al.*, 1978 ; Stumm, 1992).

Selon Lijklema (1977), la libération du phosphore dépend principalement du pH et du rapport initial P/Fe dans le sédiment. Cet auteur a été le premier à étudier de manière quantitative l'équilibre entre les oxydes et hydroxydes de fer et l'orthophosphate. Il a utilisé une équation logarithmique prenant en compte l'influence du pH :

$$\frac{P_{ads.}}{Fe} = 0,298 - 0,031pH + 0,201 \times (P - PO_4)^{0,5}$$

$P-PO_4$ = concentration en phosphore d'orthophosphate en $mg\ l^{-1}$,

$\frac{P_{ads.}}{Fe}$ = mg de P adsorbé par mg de Fe-FeOOH dans le sédiment.

Ses données ont été recalculées par Golterman (1988) en utilisant l'équation empirique de Freundlich :

$$\frac{P_{ads.}}{Fe} = A \times (P - PO_4)^{0,2}$$

avec $A = (a + b \times pH) = 0,1847 - 0,017pH$

L'influence du pH sur les composés du phosphate lié au calcium et plus particulièrement sur les phosphates liés à la calcite est différente de celle observée pour les composés liés au fer : une baisse du pH entraîne une dissolution des sels de calcium, conduisant à une libération de phosphate, tandis que l'augmentation du pH facilite la fixation du phosphate par les carbonates de calcium (House *et al.*, 1986).

2.4.5. Potentiel rédox

Ce sont Einsele (1938) et Mortimer (1941, 1942) qui, les premiers, ont décrit le rôle joué par le potentiel d'oxydo-réduction sur la régulation des échanges entre l'eau et les sédiments. Le modèle proposé par ces auteurs prend en compte les interactions entre le fer et le phosphate dans des conditions oxydantes ou réductrices. Par la suite, la mise en évidence d'une libération plus rapide en milieu tant anoxique qu'oxique a été confirmée par de nombreux auteurs.

Le potentiel d'oxydo-réduction qui traduit l'équilibre entre la forme oxydée et la forme réduite d'un couple d'oxydo-réduction, représente de façon indirecte la teneur en oxygène du sédiment (Maine *et al.*, 1992). Dans des conditions oxydantes, lorsque le potentiel rédox est élevé, le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} augmente, le phosphate en solution se combine au fer ferrique (Fe III) et se retrouve sous forme précipitée ou adsorbée. Dans des conditions de faible potentiel rédox où le fer ferrique peut être réduit en fer ferreux, les ions phosphate sont libérés dans l'eau interstitielle du sédiment. Le phosphore dissous peut alors migrer vers la colonne d'eau. Les conditions rédox à l'interface eau-sédiment sont donc très importantes dans la capacité du sédiment à fixer ou à libérer du phosphate.

La figure I.8 reproduit les variations du potentiel d'oxydo-réduction observées par Mortimer dans plusieurs lacs oligotrophes et eutrophes en période hivernale. Dans l'eau, milieu bien oxygéné, le potentiel d'oxydo-réduction est proche de 500 mV (à pH 7). Dans les quelques premiers centimètres du sédiment on observe une forte décroissance de ce potentiel en raison des conditions réductrices. Des potentiels d'oxydo-réduction inférieurs à 200 mV sont observés en dessous de 1 cm. Dans ces conditions, le sédiment superficiel renferme donc des ions Fe(III) pouvant fixer les ions phosphate. Cette couche superficielle peut alors constituer une barrière au flux sédimentaire de phosphate (Boström *et al.*, 1982) jusqu'à ce que l'oxygène soit épuisé. Lorsque l'eau et la surface du sédiment sont dépourvus d'oxygène, une série de processus de réduction va avoir lieu (tableau I.3).

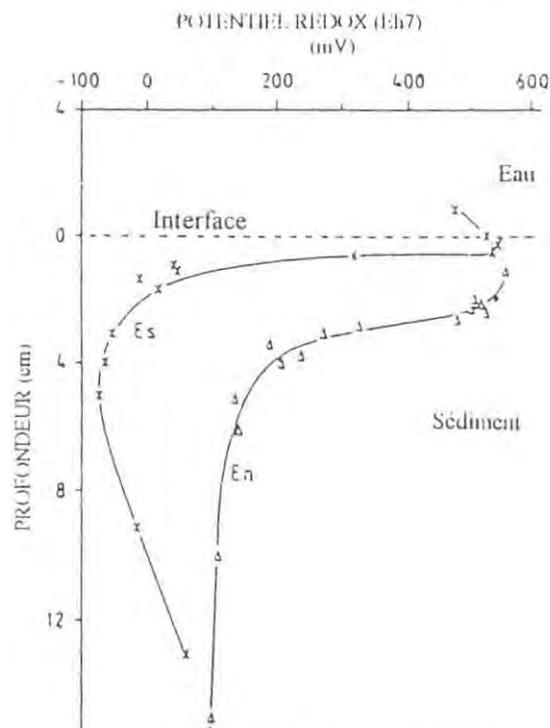
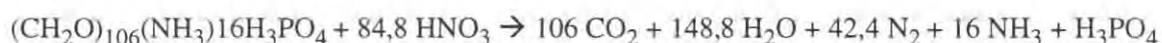


Figure I.8 : Distribution hivernale du potentiel rédox des sédiments de lacs (d'après Mortimer, 1942).

Tableau I.3 : Réduction de quelques composés : potentiels rédox et concentrations en oxygène (d'après Golterman, 1975).

Réaction de réduction	Potentiel rédox relatif (mv)	Concentration en O ₂ (mg l ⁻¹)
1) NO ₃ ⁻ → NO ₂ ⁻	450-400	4
2) NO ₂ ⁻ → NH ₃	400-350	0,4
3) Fe ³⁺ → Fe ²⁺	300-200	0,1
4) SO ₄ ²⁻ → S ²⁻	100-60	0,0

Fe(III) est réduit à un potentiel rédox (Eh) d'environ 200 mV qui correspond habituellement à des concentrations d'oxygène de 0,1 mg l⁻¹ (Mortimer, 1941, 1942). La réduction du Fe(III) est gouvernée par les concentrations en oxygène. La diminution des concentrations en oxygène dans les sédiments est principalement due à l'oxydation microbienne de la matière organique lors de laquelle l'oxygène est utilisé en tant qu'accepteur d'électron. Cependant, la concentration en nitrate est également un facteur susceptible de contrôler le potentiel rédox dans les sédiments et ainsi, indirectement, la libération de phosphate (Andersen, 1982 ; Boström et Pettersson, 1982). En effet, il peut stimuler le processus de minéralisation lorsque tout l'oxygène est consommé étant donné qu'il peut servir d'accepteur intermédiaire d'électron et être réduit par dénitrification (Jansson, 1987) selon :



Si le sédiment présente des teneurs élevées en manganèse, cet élément sera réduit avant le fer et ainsi la libération de phosphate lié au fer sera temporairement retardée (Banoub, 1977). Enfin, durant des conditions anoxiques complètes il peut y avoir précipitation de FeS, composé très insoluble. Si de grandes quantités de fer précipitent avec les ions S²⁻, la capacité des sédiments à former des complexes Fe(III)-P lors de conditions oxydées ultérieures s'en trouve diminuée (Hasler et Einsele, 1948).

L'importance des conditions oxydo-réductrices dans le sédiment superficiel a donc été mise en évidence par de nombreux auteurs. Néanmoins, il existe des études contredisant le modèle général prédisant la libération de phosphate lors de conditions réductrices. Ainsi, dans un lac canadien, Schindler *et al.* (1977) n'observent pas de libération de phosphate des sédiments malgré l'absence d'oxygène de l'eau de surface. Mais la majorité du phosphore dans les sédiments de ce lac est liée à des substances humiques probablement insensibles aux changements des conditions rédox.

Par ailleurs, selon Golterman (1984), les quantités de fer réduites ne sont pas toujours suffisantes pour modifier la répartition du phosphate dans les sédiments. De plus, l'établissement de conditions anoxiques est souvent accompagné d'une diminution de pH qui compenserait l'effet de la diminution de Fe (III).

3. EUTROPHISATION ET FACTEUR LIMITANT EN EAUX DOUCES ET MARINES

L'eutrophisation résulte de l'apport excessif de fertilisants naturels ou de synthèse entraînant le développement massif des espèces algales. Les premiers cas d'eutrophisation ont été observés dans les eaux continentales et plus particulièrement les étangs et les lacs à renouvellement très lent (Ménésguen, 1990). Toutefois, depuis une vingtaine d'années, les fleuves sont également touchés par l'eutrophisation. Ce n'est cependant que depuis une dizaine d'années que sont apparus les problèmes d'eutrophisation dans différentes zones marines (Ménésguen, 1990). Ainsi, les systèmes côtiers sont aujourd'hui considérés comme des zones sensibles à l'eutrophisation (Rosenberg, 1985) ; un développement intense de la biomasse algale et l'apparition d'anoxies dans les eaux de fond responsables de la mortalité d'animaux benthiques, ont été observés notamment dans les eaux côtières européennes (Adriatique, German Bight, Baltique-Sud). En France, l'eutrophisation s'est traduite par :

- la prolifération d'algues phytoplanctoniques sur les côtes bretonnes (Baie de Vilaine; Merceron, 1987) et les côtes de la Manche (Baie de Seine; Paulmier et Joly, 1986), qui peut être responsable d'anoxies et de mortalités de poissons.

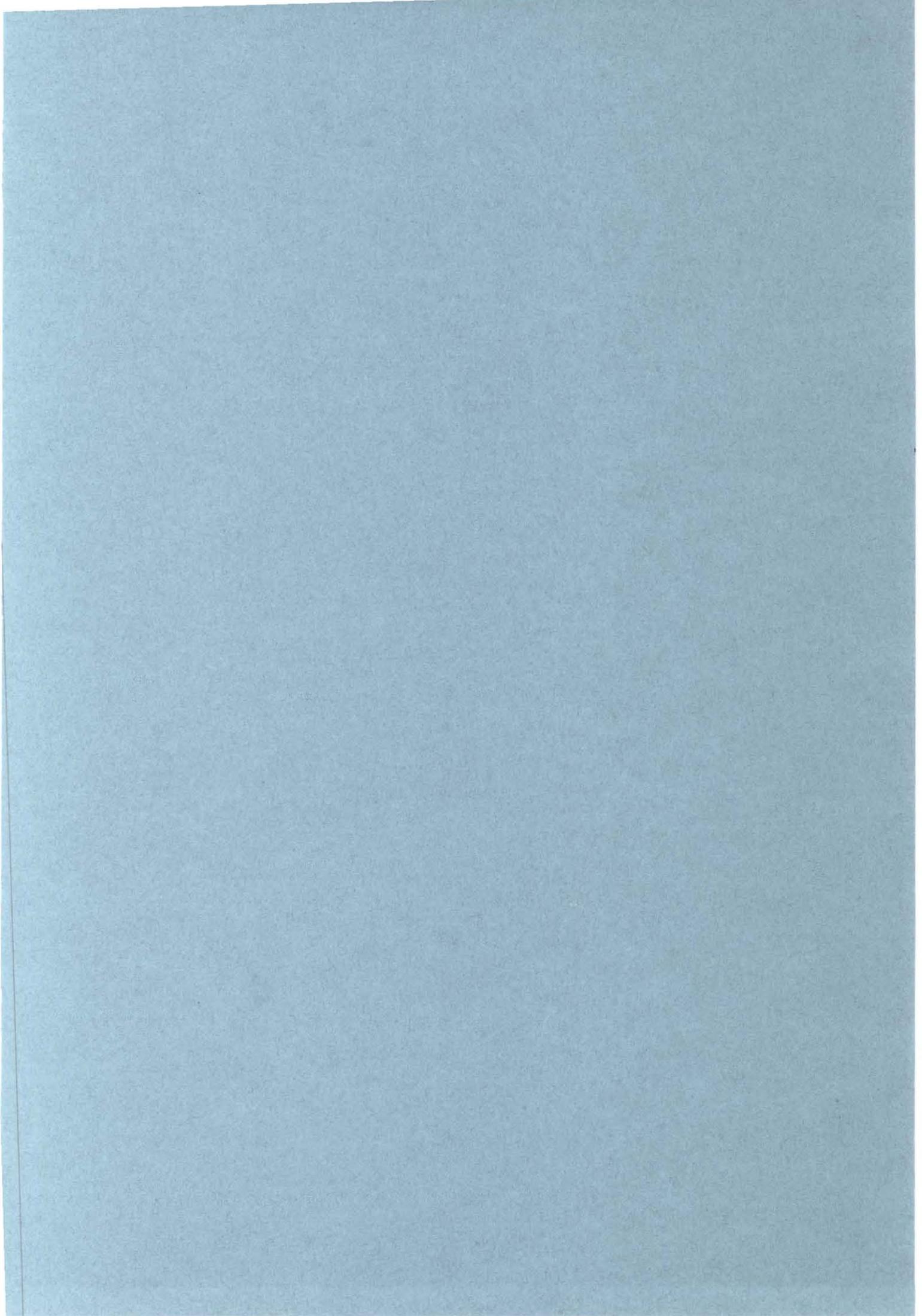
- la prolifération de macro-algues vertes en Baies de St Brieuc et de Lannion (Piriou, 1986), responsable de nuisances en particulier vis à vis des activités liées au tourisme.

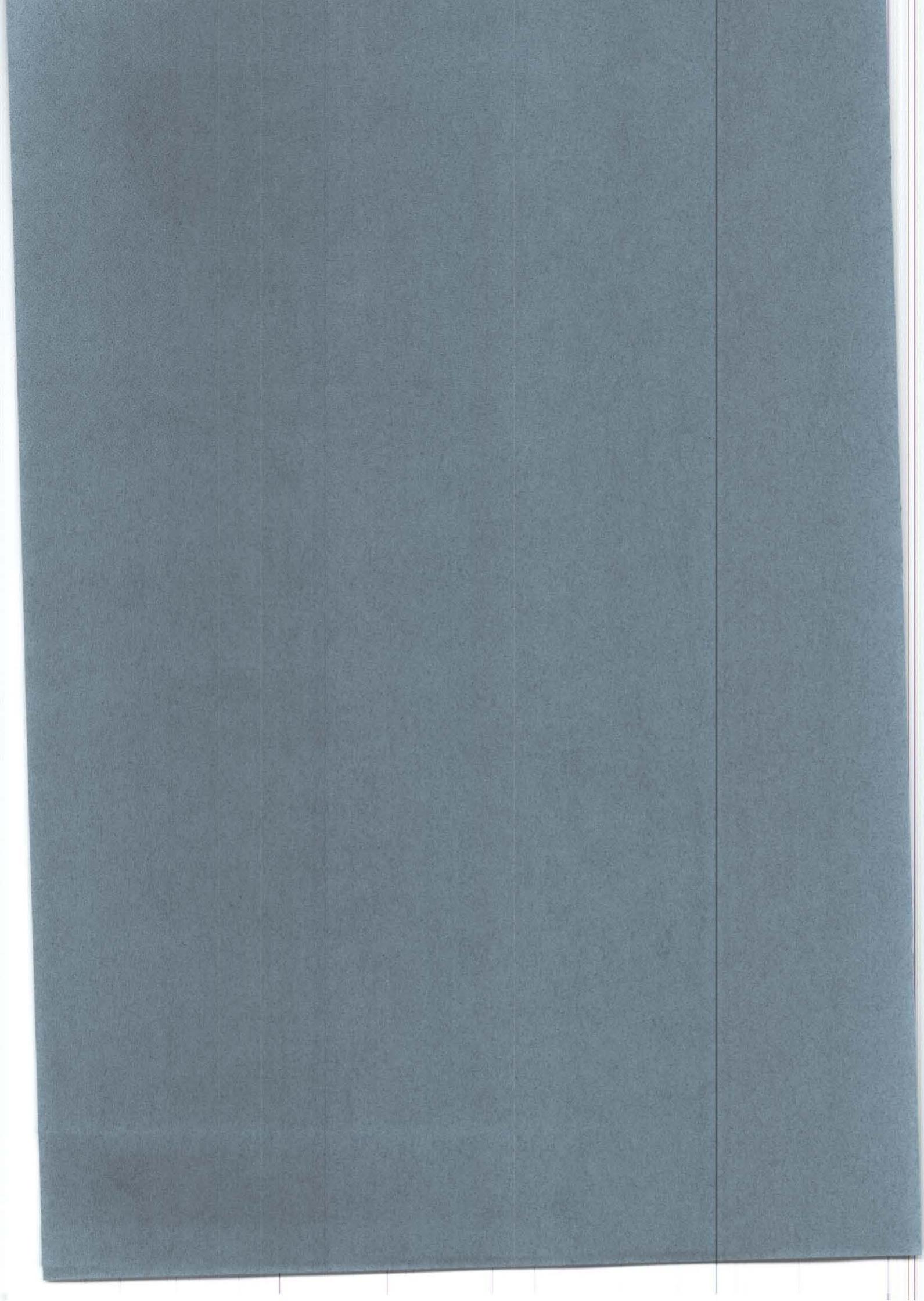
Pour lutter contre l'eutrophisation côtière, il paraît nécessaire de réduire les apports terrigènes d'azote et/ou de phosphore. Il existe encore aujourd'hui des controverses quant à la nature du facteur de contrôle : doit-on en effet diminuer les flux d'azote ou les flux de phosphore ? Pour résoudre cette question il faut déterminer quel est le facteur limitant de l'activité biologique (nutriment disponible en quantité approchant le plus près le minimum requis pour maintenir cette activité (Odum, 1971)).

Pour déterminer quel est de l'azote ou du phosphore, le facteur limitant de la production, la comparaison du rapport N/P du milieu au rapport classique 16/1 de Redfield (1958) est souvent utilisée. Cette indication paraît cependant trop simpliste étant donné la complexité du milieu naturel. Dans le système, chaque espèce phytoplanctonique possède son rapport N/P optimal qui peut, selon l'espèce, évoluer dans une gamme allant de 7 à 45 (Rhee, 1982). Il paraît plus approprié de mettre en oeuvre la méthode des bioessais (Ménésguen, 1990). Cette méthode est basée sur l'enrichissement sélectif du milieu naturel et la comparaison des développements phytoplanctoniques qui en résultent. Dans le cas du phosphore, les bioessais peuvent être critiquables dans la mesure où ils ne prennent en général pas en compte l'influence du sédiment (Aminot, 1988).

Depuis les travaux de Ryther et Dunstan (1971) démontrant la limitation de la croissance algale dans les eaux côtières par l'azote, de nombreux auteurs ont confirmé pour d'autres sites (notamment européens) la limitation par ce nutriment en zone côtière (Rosenberg, 1985 ; Thomas, 1970a,b). Toutefois, des études plus récentes ont également fait ressortir la possibilité d'une limitation par le phosphore dans certaines mers fermées, ou occasionnellement en milieu côtier, par exemple en Méditerranée (Berland *et al.*, 1980) et en Baie de Vilaine (Quéguiner *et al.*, 1986).

La notion générale de limitation nutritive demande à être précisée en particulier dans les domaines côtiers (baies et estuaires), à l'interface entre les eaux marines et les eaux continentales, où les masses d'eau présentent de grandes variations tant dans leurs caractéristiques hydrologiques que chimiques.





Chapitre II

METHODOLOGIE

La présentation du cycle du phosphore a mis en évidence l'existence d'une phase minérale sédimentaire et particulaire de nature complexe. La connaissance des formes de phosphore sédimentaire et de leurs niveaux de concentration doit permettre de mieux comprendre les processus de transfert eau-sédiment (Ostrofsky, 1987).

Le phosphore total des sédiments n'est pas un bon indicateur des possibilités d'échange avec l'eau. Aussi, de nombreuses études ont ainsi été menées pour déterminer les formes de phosphore sédimentaire. Les méthodes appliquées antérieurement sur les sols ont été mises en oeuvre. Elles sont multiples et donnent des résultats souvent très différents. Les catégories de phosphore sédimentaire ne sont pas toujours présentées clairement. Il est donc apparu important, afin de mieux comprendre le rôle des sédiments dans le cycle du phosphore et avant d'aborder toute étude sur la biodisponibilité, de faire le point sur les différentes méthodes qui ont été utilisées.

Dans la première partie de ce chapitre est présenté un état des connaissances sur les méthodes mises en oeuvre pour mesurer les formes géochimiques du phosphore sédimentaire présentées au chapitre I. Cet examen vise à évaluer de manière critique le degré de validité des

mesures des formes de phosphore en rapport avec la biodisponibilité potentielle de cet élément. Dans la seconde partie, sont décrits le matériel et les techniques d'analyses utilisés dans cette étude.

1. ETAT DES CONNAISSANCES

1.1. Mesures globales

L'étude du phosphore demande dans un premier temps de disposer de mesures fiables du phosphore total, du phosphore inorganique et du phosphore organique.

1.1.1. Phosphore total

1.1.1.1. Les méthodes d'analyse

Les différentes techniques qui ont été mises en oeuvre jusqu'à présent sont répertoriées dans les tableaux II.1a, II.1b et II.1c.

La mesure du phosphore total demande le plus souvent une attaque préliminaire du sédiment pour solubiliser le phosphore sous forme d'orthophosphate. Certains auteurs utilisent la fusion alcaline qui consiste à chauffer le sédiment avec du carbonate de sodium à environ 1 000 °C (Dean, 1938 ; Jackson, 1958 ; Syers *et al.*, 1968...). D'autres préconisent une succession d'extractions acides et alcalines suivie d'une digestion des extraits à l'acide perchlorique (Mehta *et al.*, 1954). Parfois une méthode plus simple de digestion à l'acide sulfurique et l'eau oxygénée est réalisée (Ishios *et al.*, 1986 ; Yamada et Kayama, 1987). L'attaque acide d'échantillons calcinés est également utilisée pour obtenir le phosphore total. On utilise le plus souvent l'extraction à l'acide chlorhydrique (Andersen, 1976 ; Aspila *et al.*, 1976 ; Meixner et Singer, 1985...), parfois également l'extraction à l'acide sulfurique (Harms *et al.*, 1978 ; Bates *et al.*, 1980). Enfin très récemment, Rao et Reddi (1990) ont mis au point un traitement à l'acide fluorhydrique et à l'eau régale. Cette méthode présente l'avantage d'être réalisée à froid et d'être facilement utilisable en série. Ces auteurs ont testé leur méthode sur des standards de roches à teneurs certifiées en P₂O₅. Ils obtiennent des concentrations très bien corrélées avec les teneurs certifiées. Toutefois, le phosphore organique n'est sans doute pas totalement attaqué par l'acide fluorhydrique. Aussi une calcination préalable du sédiment s'avère nécessaire avant l'attaque acide.

Tableau II.1a, b, c

Solubilisation du phosphore total des sédiments.

Tableau II.1a
Fusion et dissolution

Auteur	Mode opératoire	Remarques et Autres références
Dean, 1938	Fusion au carbonate de sodium Reprise à l'eau distillée	Etudes des sols
Chang et Jackson, 1958 ; Jackson, 1958	Fusion au carbonate de sodium Reprise par H ₂ SO ₄ 4,5 mol l ⁻¹	Etudes des sols Sommers <i>et al.</i> , 1970, 1971 (étude comparative) Syers <i>et al.</i> , 1968, 1971 Williams et Walker, 1969
Centre de Recherches Pétrographique et Géologique (CRPG)	Fusion au métaborate de lithium (LiBO ₂) Reprise en milieu chlorhydrique	

Tableau II.1b
Calcination et dissolution

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Andersen, 1976	Calcination à 500 °C, 1 h Extraction HCl 1 mol l ⁻¹ , 100 °C, 15 min	Hosomi <i>et al.</i> , 1982
Aspila, 1976	Calcination à 550 °C, 1,5 h Extraction HCl 1 mol l ⁻¹ , 25 °C, 1 nuit	Giordani et Astorri, 1984 (étude comparative) Lucotte et d'Anglejan, 1982
Harms <i>et al.</i> , 1978	Calcination à 600 °C, 1 h Extraction H ₂ SO ₄ 1 mol l ⁻¹ , 1 nuit	Bates et Neafus, 1980
Meixner et Singer, 1985	Calcination à 550 °C, 4 h Extraction HCl 12 mol l ⁻¹ avant ébullition, puis 4 h	Etudes des sols

Tableau II.1c

Extraction et digestion

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Bray et Kurtz, 1945	- Digestion H ₂ O ₂ 6 mol l ⁻¹ , 20-25 °C, 1,5 h - Extractions : HCl conc., 20-25 °C, 1 h NH ₄ F, pH = 5,4, 20-25 °C, 1 h	Etudes sur les sols Chang et Jackson, 1958
Mehta et al., 1954	- Extractions HCl conc., 70 °C, 1 h NaOH 0,5 mol l ⁻¹ , 20-25 °C, 1 h NaOH 0,5 mol l ⁻¹ , 90 °C, 5 h - Digestion des extraits combinés par HClO ₄ 12 mol l ⁻¹ , < 100 °C	Etudes des sols Jackson, 1958 Wildung et al., 1974 Rodel et Armstrong, 1977 Duffy et al., 1978 Logan et al., 1979
Khin et Leeper, 1960	- Digestion H ₂ O ₂ 10 mol l ⁻¹ , 2 h - Extractions NaOH 0,1 mol l ⁻¹ , 20-25 °C, 17 h H ₂ SO ₄ 0,25 mol l ⁻¹ , 20-25 °C, 1 h	Etudes des sols
Livingstone et Boykin, 1962	- Digestion acide HNO ₃ 10 mol l ⁻¹ , HClO ₄ 12 mol l ⁻¹ (mélange 1/1)	
Tinsley et Ozgavasci, 1975	- Extractions HF 23 mol/l, HCl 12 mol l ⁻¹ , TiCl ₄ (10 : 200 : 9), 10 min dans un bain d'eau bouillante	Gerritse et Zugec, 1977 Salomons et Gerritse, 1981
Williams et al., 1976	- Extractions HCl 1 mol l ⁻¹ , 16 h, 25 °C NaOH 1 mol l ⁻¹ , 4 h, 25 °C NaOH 1 mol l ⁻¹ , 16 h, 25 °C - Digestion des extraits combinés par HClO ₄ 12 mol l ⁻¹	Morse et Cook., 1978
Ishio et al., 1986	- Digestion H ₂ SO ₄ 9 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂ 10 mol l ⁻¹ , 8 h	
Yamada et Kayama, 1987	- Digestion H ₂ SO ₄ 10 mol l ⁻¹ , 24 h	
Rao et Reddi, 1990	- Extractions Eau régale, 2 ml HF, 6 ml, 20-25 °C, 24 h Dilution à l'eau Milli-Q (20 ml) Ajout de 5,6 g de H ₃ BO ₃	Roches, standards de minéraux à teneurs certifiées en P ₂ O ₅

1.1.1.2. Comparaison des méthodes

Plusieurs techniques de solubilisation du phosphore total du sédiment ont été comparées. Sommers *et al.* (1970) comparent la fusion alcaline et la méthode de digestion à l'acide perchlorique de Mehta *et al.* (1954) pour déterminer le phosphore total dans des sédiments de lac. Ils obtiennent des résultats très reproductibles par ces deux méthodes. Ils choisissent la digestion acide de Mehta *et al.* (1954) qui permet en général une mesure du phosphore total des sédiments avec un rendement supérieur à 95 %. Cette méthode permet en effet une minéralisation correcte du phosphore organique total (voir § 1.3.3).

Andersen (1976) compare sa méthode de dissolution acide de sédiments calcinés (550 °C) à la digestion perchlorique de Mehta *et al.* (1954). Il constate que sa méthode étalonnée à l'aide de standards d'hydroxyapatite, donne dans l'ensemble des résultats plus faibles (environ 2,5 %) que la digestion à l'acide perchlorique. Il observe dans certains cas des résultats inférieurs de 5,6 % à ceux obtenus par la digestion à l'acide perchlorique. Il en conclut que la méthode de calcination-dissolution semble ne pas être applicable à tous les types de matières particulaires et être limitée notamment dans le cas de sédiments à teneurs élevées en matière humique.

On peut alors penser que les procédures utilisées par Aspila *et al.* (1976) et Meixner et Singer (1985), dont les temps d'extraction acide et de calcination sont plus élevés, devraient permettre une détermination plus correcte du phosphore total dans les sédiments. Aspila (1976) considère que la digestion à l'acide perchlorique et la technique de fusion-dissolution ne sont pas applicables à des analyses en série. Il s'est donc limité à la comparaison de la calcination-dissolution à la digestion au persulfate en milieu acide en bombe de téflon. Il obtient une très bonne concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Cependant seule la calcination-dissolution peut être envisagée pour des analyses en série.

Enfin, la méthode par fluorescence X a été comparée à une méthode par extraction acide sur des sédiments calcinés à 1 050 °C (Aminot et Brünner, 1986, non publié) ; la calcination-dissolution a donné des résultats inférieurs à la fluorescence X, technique permettant a priori une détermination de toutes les formes composant le phosphore total sans exception. Ces résultats sont en accord avec ceux de Giordani et Astorri (1986) qui pensent que l'acide chlorhydrique ne dissout pas entièrement les oxydes de fer et ne libère donc pas tout le phosphore qui leur est lié.

Pour pouvoir choisir une méthode fiable et utilisable pour des analyses en série du phosphore total, il est nécessaire de comparer la nouvelle procédure de dissolution proposée par Rao et Reddi (1990) à d'autres plus anciennes et à la fluorescence X.

1.1.2. Phosphore minéral

Les méthodes utilisées jusqu'à présent sont répertoriées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Solubilisation du phosphore minéral total des sédiments.

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Mehta <i>et al.</i>, 1954	- Extractions HCl conc., 70 °C, 1 h NaOH 0,5 mol l ⁻¹ , temp. amb., 1 h NaOH 0,5 mol l ⁻¹ , 90 °C, 8 h	Etudes des sols Frink, 1969 (étude comparative) Williams <i>et al.</i> , 1971 Syers <i>et al.</i> , 1988 Logan <i>et al.</i> , 1979
Wenzel, 1956	- Extraction HCl 2,5 mol l ⁻¹	Salomons et Gerritse, 1981
Chang et Jackson, 1957	- Extractions NH ₄ Cl 1 mol l ⁻¹ NH ₄ F 0,5 mol l ⁻¹ , pH = 8,2 NaOH 0,1 mol l ⁻¹ HCl 0,5 mol l ⁻¹ CDB 0,3 mol l ⁻¹	Etudes des sols
Khin et Leeper, 1960	- Extractions NH ₄ Cl 1 mol l ⁻¹ NH ₄ F 0,5 mol l ⁻¹ , pH = 8,5 NaOH 0,1 mol l ⁻¹ H ₂ SO ₄ 0,25 mol l ⁻¹	Etudes des sols Extractions donnant le phosphore inorganique non occlus Meixner et Singer, 1985
Tinsley et Ozigavasci, 1975	- Extraction HF 23 mol l ⁻¹ , HCl 12 mol l ⁻¹ et TiCl ₄ (10 : 200 : 9)	Gerritse et Zugec, 1977 Salomons et Gerritse, 1981 (étude comparative)
Williams <i>et al.</i>, 1976	- Extractions Citrate 0,27 mol l ⁻¹ + Dithionite 1 g + Bicarbonate 0,11 mol l ⁻¹ NaOH 1 mol l ⁻¹ , 16 h 25 °C HCl 0,5 , mol l ⁻¹ , 16 h, 25 °C	Etudes des sédiments de lacs
Aspila, 1976	- Extraction HCl 1 mol l ⁻¹ , temp. amb., 16 h	Hosomi <i>et al.</i> , 1982 Giordani et Astorri, 1984 (étude comparative) Berner <i>et al.</i> , 1993
Harms <i>et al.</i>, 1978	- Extraction H ₂ SO ₄ 1 mol l ⁻¹ , temp.amb., 1 nuit	Bates et Neafus, 1980
Gerritse et Zugec, 1977	- Extraction acide trichloroacétique (ATC) et solution alcaline d'EDTA	ATC et EDTA inactivent les enzymes et les micro- organismes Salomons et Gerritse, 1981 (étude comparative)

La détermination de la concentration en phosphore minéral total est possible après une succession d'extractions acides et alcalines et la floculation de la matière organique dans les extraits combinés (Mehta *et al.*, 1954). Parfois une simple extraction à l'acide (chlorhydrique ou sulfurique) est utilisée (Aspila, 1976). Certains auteurs préfèrent obtenir le phosphore minéral total en utilisant la technique de fractionnement des différentes formes de phosphore (Chang et Jackson, 1957 ; Khin et Leeper, 1960 ; Williams *et al.*, 1976...) et en faisant ensuite la somme des fractions obtenues.

L'évaluation du phosphore minéral est rendue difficile par le fait qu'une partie du phosphore organique peut s'hydrolyser durant l'extraction acide. Toutefois, Sommers *et al.* (1970) font remarquer que la méthode de fractionnement des formes minérales du phosphore (type Khin et Leeper, 1960) réduit les possibilités d'hydrolyse du phosphore organique. Mais cette procédure est longue, moins précise qu'une simple extraction et ne peut être envisagée pour des analyses en série. Néanmoins, les méthodes de fractionnement permettent contrairement aux méthodes d'extraction unique de connaître les formes de phosphore et leurs niveaux de concentration dans les sols et les sédiments. Elles sont de ce fait un outil indispensable dans la compréhension des processus de transfert de phosphate à l'interface eau-sédiment. Elles sont présentées plus spécifiquement au paragraphe 1.2.

1.1.3. Phosphore organique

La mesure du phosphore organique dans les sédiments est délicate dans la mesure où les méthodes utilisées sont le plus souvent indirectes. Le phosphore organique est en effet obtenu par différence entre le phosphore total et le phosphore minéral total. Or, comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'extraction du phosphore minéral total, une partie du phosphore organique est susceptible d'être hydrolysée étant donné l'utilisation d'acides concentrés et de températures parfois élevées.

Des comparaisons de différentes méthodes ont été réalisées par plusieurs auteurs :

Sommers (1970) a comparé les méthodes de mesure du phosphore organique de Mehta et Legg (1954) et de Khin et Leeper (1960). Il obtient des résultats très concordants entre les deux procédures. Ces dernières opèrent par différence entre le phosphore total et la somme des fractions minérales obtenues de différentes manières. Cependant ces techniques sont trop complexes pour des analyses en série. L'auteur pense que la modification d'Andersen (1976), où l'acide chlorhydrique à chaud est remplacé par la soude 0,3 molaire pour éviter l'hydrolyse éventuelle du phosphore organique, n'est pas justifiée. Ces résultats ne

sont pas en accord avec ceux de Frink (1969) ; celui-ci comme Andersen (1976) pense qu'il y a une hydrolyse partielle du phosphore organique durant l'extraction acide.

Finalement Sommers *et al.* (1972) qui, dans un premier temps, avaient retenu la méthode développée par Mehta *et al.* (1954) pour mesurer le phosphore organique considèrent l'extraction par l'acide chlorhydrique molaire à froid sur des sédiments calcinés et non calcinés tout aussi satisfaisante.

Salomons et Gerritse (1981) ont comparé trois méthodes par différence (P total - P minéral) où le phosphore minéral est extrait par trois techniques différentes (tableau II.2) :

- une extraction à l'acide chlorhydrique 2,5 mol l⁻¹ (Wenzel, 1956),
- une extraction avec un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide chlorhydrique et de chlorure de titane (Tinsley et Ozgavasci, 1975),
- une extraction avec une solution d'acide trichloroacétique en présence d'EDTA (Gerritse et Zugec, 1977).

Les trois méthodes donnent des teneurs en phosphore organique très concordantes. La méthode de Wenzel (1956), qui est la plus simple, a été choisie par les auteurs pour déterminer le phosphore organique dans les sédiments. La minéralisation à l'eau oxygénée 30 %, préconisée par Bozongo (1990), a été utilisée à titre expérimental comme méthode directe de détermination du phosphore organique (Aminot, 1986, non publié). Cette procédure semblerait plus appropriée pour des analyses en série, mais elle reste à comparer aux méthodes indirectes. Il faut noter que la bonne corrélation entre les valeurs obtenues par deux méthodes, si elle apparaît rassurante quant à la reproductibilité des résultats, ne garantit pas nécessairement l'exactitude de la mesure du phosphore organique.

1.1.4. Conclusion

En résumé, la mesure du phosphore total du sédiment peut être effectuée directement par voie physique (fluorescence X) ou indirectement par digestion chimique puis colorimétrie de l'orthophosphate formé.

La conversion du phosphore sédimentaire en orthophosphate peut s'effectuer de diverses façons :

- fusion (1 000 °C - 1 100 °C) - dissolution,
- calcination (500 - 600 °C) - dissolution,
- extractions - digestions.

Ces voies chimiques, en principe accessibles à une majorité de laboratoires, s'avèrent toutefois fréquemment longues et non quantitatives. Dans une recherche de simplicité, de fiabilité et de rapidité d'analyse, il apparaît essentiel de s'adresser soit à la fluorescence X, soit à la méthode de dissolution de Rao et Reddi (1990).

La détermination du phosphore minéral et du phosphore organique se heurte à des problèmes d'interférences entre ces deux formes en raison de la non spécificité des méthodes d'extraction. Ces protocoles sont longs à mettre en oeuvre et difficilement applicables aux grandes séries d'échantillons.

1.2. Mesures spécifiques

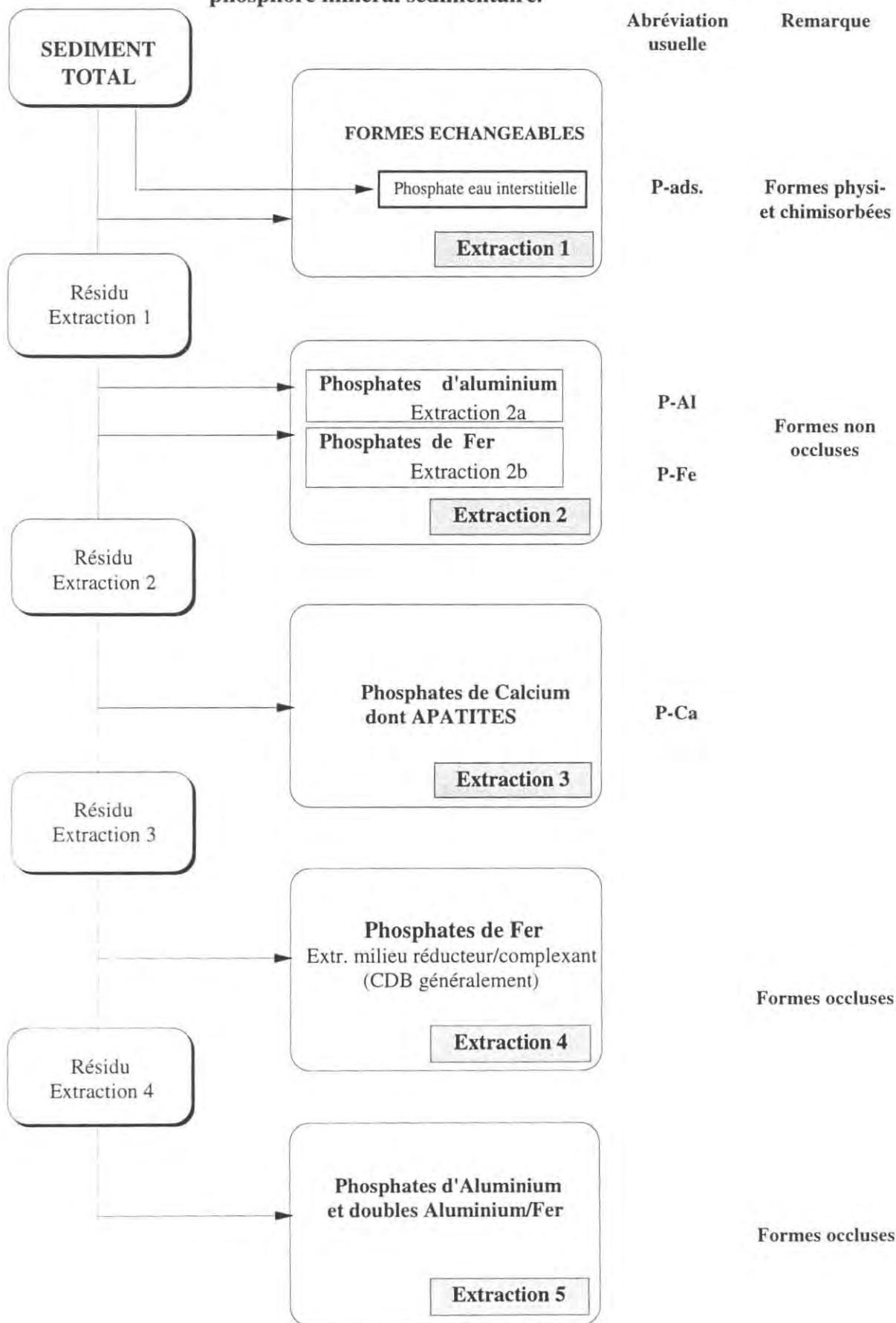
1.2.1. Principe général de l'extraction spécifique

Le phosphore lié aux espèces inorganiques représente en général le pourcentage le plus important du phosphore total dans les sédiments. L'identification de ces différentes formes de phosphore inorganique peut s'effectuer selon plusieurs approches ; la méthode chimique est la plus utilisée. Certains auteurs (Dobolyí et Bidló, 1980 ; Reid *et al.*, 1980) ont également utilisé la séparation physique, par exemple la microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie aux rayons X. Ces techniques ont été appliquées sur des sédiments dont les particules ont été séparées selon leur densité.

Différents schémas d'extractions séquentielles ont été proposés. Ils sont basés sur l'hypothèse que certains réactifs peuvent extraire préférentiellement des formes chimiques du phosphore dans des matériaux géologiques donnés. Le principe général de ces fractionnements est présenté figure II.1. De nombreux chercheurs en sciences du sol ont expérimenté ces extractions chimiques pour quantifier les formes de phosphore des sols et des sédiments.

Dean (1938) a étudié la solubilité de composés du phosphore dans l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium. Il constate que les phosphates de fer (P-Fe) et d'aluminium (P-Al) sont presque complètement solubles dans l'hydroxyde de sodium. Quant aux phosphates de calcium (P-Ca) ils sont très peu solubles dans l'hydroxyde de sodium à l'exception de l'hydrogénophosphate (CaHPO_4) qui se dissout à 73 % dans la soude 0,25 molaire. L'addition d'un large excès d'acétate de calcium permet de rendre quasi-nulle la solubilité des phosphates de calcium dans la soude. Cette première approche de différenciation permet donc une identification sélective des phosphates d'aluminium et de fer d'un sol.

Figure II.1 : Principe général du fractionnement séquentiel des formes de phosphore minéral sédimentaire.



Williams (1950) a présenté un schéma de fractionnement dans lequel il utilise l'acide acétique à 2,5 % en présence d'hydroxy-8-quinoleine pour extraire les phosphates de calcium non apatitiques. Il aborde ainsi, par l'utilisation d'hydroxy-8-quinoleine, les problèmes de ré-sorption¹ de phosphate lors d'extractions successives. Dans ces deux méthodes les phosphates d'aluminium et de fer sont combinés dans une même fraction.

Chang et Jackson en 1957 proposent un schéma de fractionnement plus complet des formes de phosphore : phosphore soluble dans l'eau et faiblement lié, phosphates d'aluminium, phosphates de fer, phosphates de calcium (incluant l'apatite), phosphates de fer occlus, phosphates d'aluminium occlus. Le chlorure d'ammonium leur permet d'extraire les formes faiblement liées. Ils utilisent le fluorure d'ammonium pour extraire sélectivement les phosphates d'aluminium par formation du complexe AlF_6^{3-} . La soude 0,1 molaire est utilisée pour solubiliser les phosphates de fer non engagés dans des matrices de minéraux dits "non occlus". La fraction de phosphore liée au fer et soluble dans les réducteurs est obtenue par action d'un mélange de citrate de sodium et de dithionite, mélange à action respectivement chélatante et réductrice. Cette extraction doit être réalisée après celle des phosphates de calcium par l'acide sulfurique, comme l'ont montré des études sur des phosphates purs traités avec différents réactifs (tableau II.3).

Ces expériences montrent d'une part l'importance du choix de l'ordre dans lequel sont effectuées les extractions successives et d'autre part l'importance du rapport entre les quantités de minéraux et de solvants utilisées. Par exemple, l'acide sulfurique dissout des quantités importantes d'apatite (40 - 50 %) mais également de P-Al et P-Fe. Les extractions au fluorure d'ammonium et à la soude, qui ne dissolvent pas l'apatite, doivent donc être réalisées avant l'extraction acide.

Par la suite, de nombreux auteurs (notamment : Fife, 1959 ; Khin et Leeper, 1960 ; Petersen et Corey, 1966 ; Williams *et al.*, 1967, 1969, 1971 ; Hieltjes et Lijklema, 1980 ; Balzer, 1986) ont réalisé des études sur les formes de phosphore dans les sols et les sédiments en apportant différentes améliorations à la méthode de Chang et Jackson (1957). Les modifications portent parfois sur la concentration ou la nature d'un seul réactif, le schéma d'ensemble restant le même. Chaque forme de phosphore inorganique a ainsi été extraite par différentes méthodes qui sont examinées ci-après.

On rappelle que ces méthodes d'extraction décrites séparément ci-dessous font partie intégrante de protocoles d'extractions séquentiels. En conséquence, chaque étape d'extraction conduit à l'élimination de la forme de phosphore considérée extraite dans cette phase. Chaque

¹ ré-sorption : phénomènes d'absorption ou d'adsorption de composés libérés d'une absorption ou d'une adsorption antérieures.

extraction est réalisée sur le résidu sédimentaire issu de l'extraction précédente. L'ordre de présentation adopté reflète la chronologie de la majorité des protocoles opératoires mis en oeuvre.

Tableau II.3

Solubilité de phosphates purs (Chang et Jackson, 1957)

Quantité de phosphate mg/50 ml		Quantité de phosphate dissoute %
EXTRACTANT = NH₄F 0,5 mol l⁻¹		
P - Al	20	57,2
	10	88,4
	5	100,5
P - Fe	20	2,2
	10	2,8
	5	3,1
Apatite	20	0,9
	10	1,0
	5	0,9
EXTRACTANT = NaOH 0,1 mol l⁻¹		
P - Al	20	100
P - Fe	20	100
Apatite	20	Trace
EXTRACTANT = H₂SO₄ 0,5 mol l⁻¹		
P - Al	20	39
P - Fe	20	46
Apatite	20	100

1.2.2. Différenciation des formes de phosphore minéral

1.2.2.1. Formes échangeables, faiblement liées

Ces formes, faiblement liées, correspondent à des phosphates physi-sorbés ou chimi-sorbés. Dans la littérature, les trois méthodologies principalement évoquées pour l'évaluation du phosphate échangeable sont :

- l'extraction unique,
- les résines,
- les diagrammes tampon.

Les différentes **méthodes d'extraction** sont présentées dans le tableau II.4.

Tableau II.4

*Méthodes de solubilisation des formes de phosphore minéral échangeables.
NP : condition non précisée*

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	Extractant	Conditions d'extraction	masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	NH ₄ Cl 1 mol l ⁻¹ pH = 7	Agitation 30 min	2 g	Etudes sur les sols Fife, 1959 Khin et Leeper, 1960 Petersen et Corey, 1966 Hieltjes et Lijklema, 1980
Jackson, 1958	NH ₄ OAc 1 mol l ⁻¹ pH = 7	Agitation 1 h	NP	Gupta et Chen, 1975 Engler <i>et al.</i> , 1977 Balzer, 1986
Williams <i>et al.</i> , 1967	NH ₄ Cl 0,5 mol l ⁻¹ pH = 7	Agitation 30 min	1 g	Etudes sur les sols
Kurmies, 1972	KCl 1 mol l ⁻¹	Agitation 1 h	2 g	Etudes sur les sols Comparaison avec NH ₄ Cl 1 mol/l et de l'eau
Williams <i>et al.</i> , 1971, modifiée par Li <i>et al.</i> , 1973	NaCl 0,5 mol l ⁻¹ pH = 7	Agitation 30 min	2 g	Etudes sur les sols

L'extraction au chlorure d'ammonium qui est utilisée initialement dans les schémas de fractionnement, élimine le phosphore inorganique dissous dans l'eau interstitielle et les ions phosphate faiblement liés à des composés présents dans les sédiments. Certains auteurs utilisent également l'acétate d'ammonium sans que la raison de ce choix soit précisée (Engler *et al.*, 1977). Enfin Li *et al.* (1973) extraient ce phosphate échangeable à l'aide d'une solution de chlorure de sodium. D'après Van Eck (1982) qui a comparé ces différents réactifs, l'acétate d'ammonium (NH₄OAc) et le chlorure de sodium ne permettent pas d'extraire les phosphates liés aux carbonates contrairement au chlorure d'ammonium (figure II.2).

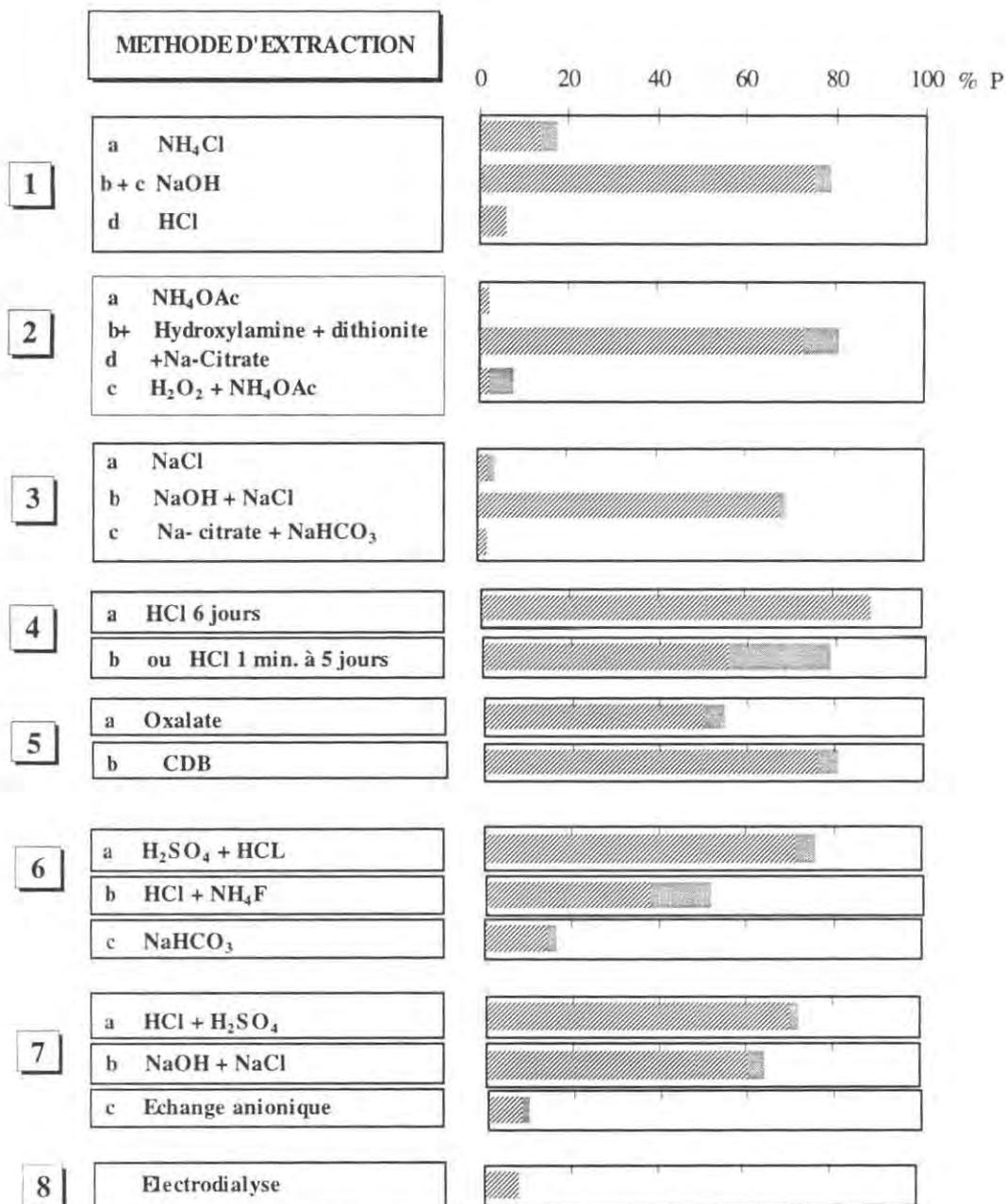


Figure II.2 : Comparaison de diverses procédures de fractionnement des formes du phosphore (d'après Van Eck 1982).

■ Incertitude

1a : P échangeable et lié aux carbonates
 1b + 1c : P lié à Fe et Al
 1d : P lié à Ca

2a : P échangeable
 2b + d : P lié à Fe et Al et P organique résistant
 2c : P organique

3a : P échangeable
 3b : P lié à Fe et Al et aux carbonates
 3c : P lié à Ca

4a et 4 b : P échangeable, P lié aux carbonates,
 P lié à Fe, Al et P organique

5a et 5b : P échangeable, lié aux carbonates et
 P lié à Fe et Al

6a, 6b et 6c : P échangeable, P lié aux carbonates,
 P lié à Fe et Al et P organique

7a + b : P échangeable, P lié aux carbonates, P lié à
 Fe, Al et P-organique
 7 c : P échangeable

8 : P échangeable

A noter cependant qu'il n'utilise pas le même rapport masse sédiment/volume d'extractant pour ces différentes expériences. Dans ce travail de comparaison, Van Eck a mis également en évidence la difficulté d'évaluer le phosphate labile. Il observe que le phosphate labile représente un faible pourcentage du phosphore total particulaire.

Les **résines échangeuses d'ions** ont été mises en oeuvre vers les années 50 ; elles ont été étudiées plus particulièrement par Sibbensen (1978) et Waller et Pickering (1992).

La résine est placée dans la suspension solide-eau qui est agitée pendant un temps donné. Elle est alors séparée du solide, le phosphate est élué puis mesuré. La résine agit comme un 'piège à phosphate' en maintenant une faible concentration dans l'eau. Ainsi, l'équilibre entre le solide et les concentrations en phosphate dans l'eau ne peut s'établir et le phosphate adsorbé sur le solide va se libérer dans sa totalité.

Pour établir les **diagrammes tampon**, différentes quantités du sédiment étudié sont ajoutées à une série de solutions de concentrations initiales différentes (C_i). Après que l'équilibre soit atteint, la concentration de phosphate en solution est mesurée (C_e). La différence $\Delta C_e = (C_e - C_i)$ ou $\Delta q_e = -\Delta C_e / S$ (avec S = concentration de solide en solution) est portée en fonction de la concentration initiale. Ces diagrammes permettent d'obtenir essentiellement la concentration de phosphate à l'équilibre (EPC_0). C'est la phase de concentration à laquelle $\Delta C_e = 0$, c'est à dire, où la concentration initiale sur le sédiment et la concentration en phosphate dans l'eau sont à l'équilibre. Selon leurs auteurs, le diagramme permettrait également la détermination de la quantité initialement adsorbée sur le sédiment (q_i) par multiplication de EPC_0 par la pente de la droite ou extrapolation de la droite à $C_i = 0$ (ceci n'est en fait pas exact).

1.2.2.2. Phosphates d'aluminium non occlus

Les méthodes d'extraction des phosphates d'aluminium sont présentées dans le tableau II.5.

Les extractions sont toutes effectuées à l'aide de fluorure d'ammonium. Chang et Jackson (1957) considèrent cette méthode comme spécifique des phosphates d'aluminium, car elle extrait uniquement de 1 à 5 % d'un phosphate de fer synthétique de même composition que la strengite. Pour la strengite elle-même, la solubilisation est rendue minimale en augmentant le pH de 7 à 8,2 (Fife, 1959). Mais, d'après Fife (1959), cette modification s'avère insuffisante pour rendre la méthode spécifique des phosphates d'aluminium.

Tableau II.5

Méthodes d'extraction des phosphates d'aluminium. NP : condition non précisée

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	Extractant	Conditions d'extraction	masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	NH ₄ F 0,5 mol l ⁻¹ pH = 7	Agitation 1 h	2 g	Etudes sur les sols
Fife, 1959	NH ₄ F 0,5 mol l ⁻¹ pH = 8,5	NP	NP	Etudes sur les sols Khin et Leeper, 1960
Petersen et Corey, 1966	NH ₄ F 0,5 mol l ⁻¹ pH = 8,2	Agitation 1 h	NP	Williams <i>et al.</i> , 1967, avec formule de correction

En fait, pour expliquer la solubilisation de certains phosphates de fer par une solution de fluorure d'ammonium, il convient de rappeler le mécanisme d'échange d'ions proposé par Chang et Jackson (1957) :



où X - H₂PO₄ et X - F représentent les ions orthophosphate et fluorure de la phase solide.

Cela supposerait pour des minéraux tels que la strengite et la variscite, une pénétration de l'ion fluorure dans la matrice et la diffusion de l'ion phosphate hors de cette matrice (Williams *et al.*, 1971 a). Chang et Jackson (1957) considèrent que ce mécanisme n'a pas lieu dans le cas de la strengite.

Toutefois, outre les minéraux phosphatés, les sédiments comportent des phosphates liés aux oxydes et aux hydroxydes de fer. C'est pourquoi certains auteurs ont constaté que l'extraction au fluorure d'ammonium s'avérait peu sélective et entraînait une solubilisation de certains de ces phosphates (Fife, 1962 ; Bromfield, 1967 ; Williams *et al.*, 1971 b). Ainsi, Williams *et al.* (1971 b) n'observent pas de relation entre le phosphate et l'aluminium dans les extraits de fluorure d'ammonium, pour des sédiments non calcaires. En outre, les travaux de

Bromfield (1967) ont montré que 50 à 75 % du phosphate lié aux oxydes est solubilisé lors de l'extraction au fluorure d'ammonium. De même, cette solution libère, pour un pH de 7 à 9, de 10 à 20 % du phosphate précipité avec des hydroxydes ferriques (Fife, 1959).

Dans le cas des oxydes et hydroxydes de fer, ce sont probablement des ions phosphate présents sur des sites d'adsorption superficiels qui s'échangent avec les ions fluorure (Williams *et al.*, 1971 a). En plus de ces réactions d'échange, il peut y avoir également formation d'un complexe AlF_6^{3-} . De ce fait, il apparaît que les réactifs fluorés peuvent libérer le phosphore des sols et des sédiments, à la fois par échange et par mécanisme de complexation, ce qui complique la différenciation entre les phosphates de fer et les phosphates d'aluminium.

Outre les problèmes dus à la solubilisation de phosphates de fer lors de l'extraction des phosphates d'aluminium, les phénomènes de ré-sorption par des composés ferriques rendent l'interprétation des résultats difficile (Khin et Leeper, 1960 ; Fife, 1962 ; Williams *et al.*, 1967). Pour tenir compte des effets de ré-sorption, Williams *et al.* (1967) proposent une méthode basée sur l'ajout d'une quantité connue de phosphate dans la solution de fluorure d'ammonium. Les valeurs de phosphate extrait (P/NH₄F) sont alors corrigées en fonction des rendements obtenus pour le phosphate ajouté. La méthode utilisée dans le cas de sédiments de lac non calcaires, montre que le phosphate ajouté se retrouve dans l'extrait de fluorure d'ammonium mais aussi dans l'extrait suivant à la soude molaire. Par contre, les auteurs constatent que la méthode de correction des valeurs de P/NH₄F donne des résultats corrects pour des sédiments non calcaires ; ils sont sous-estimés pour les sédiments calcaires. Il se forme en effet un précipité de CaF₂ avec lequel se complexent les orthophosphates. Le phosphore minéral retenu est libéré lors des extractions ultérieures avec le mélange "Citrate-Dithionite-Bicarbonate" (CDB) et l'acide chlorhydrique, entraînant une surestimation des fractions suivantes (Williams *et al.*, 1971 a).

Les auteurs ont supprimé l'extraction au fluorure d'ammonium dans le protocole initial de fractionnement des différentes formes de phosphore dans les sédiments calcaires proposé en 1967 (Williams *et al.*, 1967).

En conclusion il ressort qu'il n'existe pas de méthode réellement sélective pour la détermination des phosphates d'aluminium dans les sols et les sédiments. Les travaux effectués dans ce domaine ont conclu à l'extraction simultanée des phosphates de fer et d'aluminium ; ceci conduit à utiliser une méthode d'extraction commune pour ces deux formes de phosphate.

1.2.2.3. Phosphates de fer non occlus

Les méthodes d'extraction des phosphates de fer non occlus sont présentées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Méthodes d'extraction des phosphates de fer non occlus.

NP : condition non précisée.

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	Extractant	Conditions d'extraction	masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	NaOH 0,1 mol l ⁻¹	Agitation 17 h	2 g	Etudes sur les sols Fife, 1959 Khin et Leeper, 1960 Petersen et Corey, 1966
Williams <i>et al.</i> , 1967	NaOH 0,1 mol l ⁻¹ NaCl 1 mol l ⁻¹	Agitation 17 h	NP	

Les phosphates de fer non occlus comprennent :

- les particules de minéraux phosphatés,
- les formes adsorbées ou précipitées à la surface d'oxydes et hydroxydes de fer.

Les études sur la solubilité dans des solutions d'hydroxyde de sodium des phosphates présents dans les sols, ont mené à l'utilisation de ce réactif pour extraire les phosphates de fer non occlus dans les sédiments (Williams, 1937). Cet auteur, qui a utilisé des minéraux phosphatés purs, a observé une solubilité très grande des phosphates de fer (vivianite et dufrenite) dans la soude. Mais la wavellite (phosphate d'aluminium) ainsi que les phosphates de calcium synthétiques y sont également très solubles.

En revanche, l'apatite présente dans de nombreux sédiments est très peu soluble dans l'hydroxyde de sodium. Ce milieu est utilisé pour le fractionnement du phosphore inorganique dans les sols et les sédiments. L'extraction à l'hydroxyde de sodium a souvent été réalisée à la suite de celle au fluorure d'ammonium (Chang et Jackson 1957, Williams *et al.*, 1967) dans le but d'aboutir à séparer les phosphates de fer des phosphates d'aluminium.

La solubilisation de certains phosphates de fer lors de l'extraction des phosphates d'aluminium par le fluorure d'ammonium ainsi que la ré-sorption du phosphate (§ 1.2.1) engendrent une surestimation de P/NaOH. Aussi, Williams *et al.* (1971 b) proposent une formule de correction pour déterminer P/NaOH dans le cas des sédiments non calcaires, sur le même principe que celle utilisée pour le P/NH₄F (§ 1.2.2.2). En présence de sédiments calcaires, un complexe CaF₂-orthophosphate se forme. Dans un milieu NaOH le phosphore inorganique est "retenu" par CaCO₃. Ceci est probablement dû à la formation d'un complexe de type hydroxyapatite (Williams *et al.*, 1971 a).

Par la suite, la plupart des auteurs utiliseront une solution de soude 0,1 molaire pour extraire simultanément les phosphates d'aluminium et de fer (Kurmies, 1972 ; Hieltjes et Lijklema, 1980). Ceci renforce l'idée présentée dans la conclusion du paragraphe précédent de la non sélectivité de la détermination des phosphates d'aluminium.

1.2.2.4. Phosphates de calcium

Les méthodes d'extraction des phosphates de calcium sont présentées dans le tableau II.7.

Les phosphates de calcium peuvent être extraits à l'acide sulfurique. Cet extractant était utilisé à l'origine par Chang et Jackson (1957), puis par de nombreux auteurs (notamment : Fife, 1959 ; Khin et Leeper, 1960 ; Petersen et Corey, 1966 ; Yamada et Kayama, 1987). L'extraction à l'acide chlorhydrique remplace parfois celle à l'acide sulfurique (Williams *et al.*, 1967). Enfin, les phosphates "liés aux carbonates" sont extraits avec l'acétate de sodium à pH = 5 par Balzer (1986). Cette dernière méthode d'extraction était à l'origine utilisée pour solubiliser les métaux traces liés aux carbonates (Chester et Hughes, 1967 ; Gupta et Chen, 1975). Le pH est fixé à 5, différents auteurs ayant montré que des pH inférieurs à 5 conduisaient à une attaque partielle des oxydes de fer (Gupta et Chen, 1975).

Ruttenberg (1992) propose une méthode permettant de distinguer deux fractions liées au calcium : le phosphore apatitique réactif ou authigénique et le phosphore apatitique non réactif ou détritique. Enfin, Golterman et Booman (1988) préconisent l'utilisation d'agents chélateurs pour l'extraction du phosphate lié au calcium. Ces deux méthodes récentes sont présentées plus en détail au paragraphe 1.2.1.

Tableau II.7 : Méthodes d'extraction des phosphates de calcium (y compris l'apatite).
 NP : condition non précisée.

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	Extractant	Conditions d'extraction	masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	H ₂ SO ₄ 0,25 mol l ⁻¹	1 h	2 g	Etudes sur les sols Fife, 1959 Khin et Leeper, 1960 Petersen et Corey, 1966 Yamada et Kayama, 1987
Williams et al., 1967, 1969	1) HCl 0,5 mol l ⁻¹	1) 1 h	NP	Etudes sur les sols
	2) HCl 1 mol l ⁻¹ si PO ₄ libéré > 2,10 ⁻⁵ mg l ⁻¹	2) 4 h		
Balzer, 1986	NaOAc/HOAc pH = 5	NP	NP	
Golterman et Booman (1988) De Groot et Golterman (1990)	EDTA 0,05 mol l ⁻¹	17 h		Mesnager, 1994 Gomez, 1996
Ruttenberg (1992)	1) Tampon acétate	1) 6 h	1 g	Etudes sur des sédiments marins
	2) HCl 1 mol l ⁻¹	2) 16 h		

1.2.2.5. Phosphates de fer solubles en milieu réducteur et complexant : phosphates de fer occlus

Les méthodes d'extraction des phosphates de fer occlus sont présentées dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Méthodes d'extraction des phosphates de fer occlus.

NP : condition non précisée

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	<i>Extractant</i>	<i>Conditions d'extraction</i>	<i>masse pour 100 ml</i>	
Chang et Jackson, 1957	Citrate de sodium 0,3 mol l ⁻¹ + 1,0 g de Dithionite de sodium solide	Chauffage à 80-90 °C au bain-marie Agitation 15 min	2,5 g	Etudes sur les sols Fife, 1959 Khin et Leeper, 1960 Petersen et Corey, 1966
Williams et al., 1967	Citrate 0,27 mol l ⁻¹ + Dithionite 1,0 g + Bicarbonate 0,11 mol l ⁻¹	Agitation 17 h	NP	Shukla <i>et al.</i> , 1971
Balzer, 1986	NH ₂ OH 0,1 mol l ⁻¹ dans HNO ₃ 0,01 mol l ⁻¹ pH = 2	NP	NP	Phosphates facilement réductibles Fraction négligeable
	NH ₄ -oxalate/acide oxalique 0,2 mol l ⁻¹ pH = 3	Agitation 10 min (aux ultrasons) + 16 h, 70 °C	NP	Phosphates modérément réductibles

Dans les sols, le phosphore extrait par le mélange "Citrate-Dithionite-Bicarbonate" (CDB) correspond au phosphore minéral présent à l'intérieur de matrices cristallines d'oxydes et d'hydroxydes de fer (Bauwin et Tyner, 1957). Ce mélange CDB, à la fois réducteur et complexant, est le plus souvent utilisé (Chang et Jackson, 1957 ; Fife, 1959 ; Khin et Leeper, 1960 ; Petersen et Corey, 1966). Balzer (1986) choisit comme extractant l'hydroxylamine ajustée à pH = 2 à l'aide d'acide nitrique plutôt que le CDB. Cet extractant a été utilisé à l'origine pour extraire les oxydes de fer et d'aluminium liés aux métaux traces (Tessier *et al.*, 1979). Ces auteurs ont observé une précipitation des métaux traces en présence du CDB et le préfèrent au mélange CDB (Pfeiffer *et al.*, 1982).

Selon les auteurs, l'extraction au CDB est réalisée avant (Williams *et al.*, 1967) ou après (Chang et Jackson, 1957) celle des phosphates de calcium (voir § 1.2.2.4). Les différents auteurs ont choisi la nature de leur extractant ainsi que l'ordre d'extraction, à la suite de résultats obtenus sur des composés purs. Ainsi, Balzer (1986) extrait les phosphates de fer occlus après les phosphates de calcium. Il signale en effet la dissolution de l'apatite lors de l'extraction des phosphates de fer occlus avec l'hydroxylamine à pH = 2, étant donné les études de solubilité (Williams *et al.*, 1980). Par ailleurs, seules de faibles quantités de phosphate extraites en milieu réducteur sont solubilisées lors de l'extraction des phosphates de

calcium. Ceci est mis en évidence par les faibles quantités de fer présentes dans l'extrait NaOAc/HOAc (Balzer, 1986 ; figure. II.3).

Les études sur des minéraux phosphatés de synthèse réalisées par Williams *et al.* (1980), Hieltjes et Lijklema (1980) ont montré que le mélange CDB solubilisait également certains phosphates de calcium tels que l'hydroxyapatite ou la francollite. Ce sont en fait les minéraux de faible degré de cristallisation qui seraient solubles dans le CDB (Mc Connel, 1970). Aussi, Chang et Jackson (1957) qui utilisent le CDB, de même que Balzer (1986) qui utilise l'hydroxylamine, extraient les phosphates de fer occlus après les phosphates de calcium.

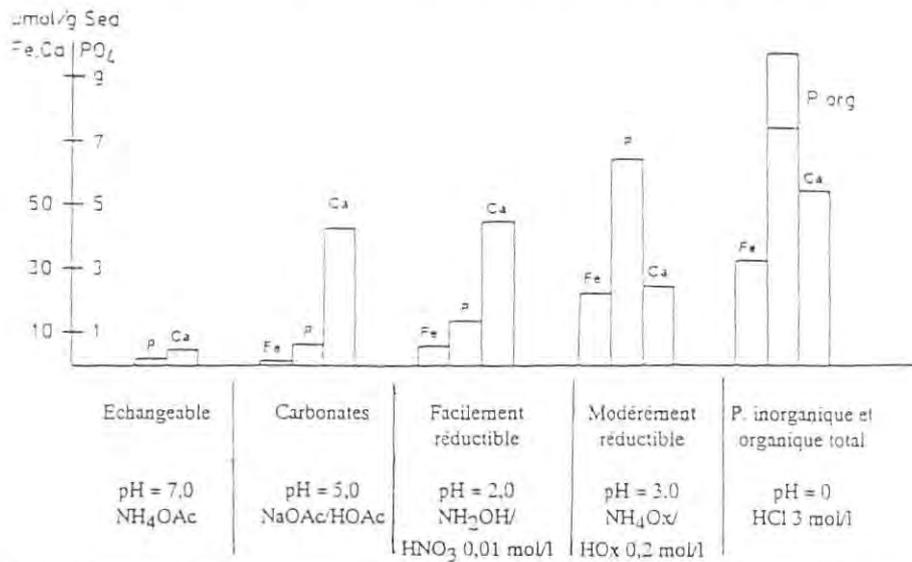


Figure II.3 : Concentrations en phosphore, fer et calcium dans différents extraits. Sédiment prélevé à 20 m de profondeur. Couche 0-5 cm homogénéisée, lyophilisée. Rapport solvant/solide de 25/1 (d'après Balzer, 1986).

Toutefois, des minéraux tels que la fluoroapatite, majoritaire dans la plupart des sédiments (Williams *et al.*, 1967), ne sont pas solubles dans le CDB (tableau II.9). En outre, l'acide chlorhydrique dissout complètement la vivianite (Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O). Ces dernières observations expliquent probablement le fait que certains auteurs choisissent d'extraire les phosphates de fer occlus avant les phosphates de calcium.

En fait, le choix de l'ordre d'extraction ne semble pas un critère primordial dans la séparation des phosphates de fer occlus et des phosphates de calcium. La nature du sédiment et celle plus précisément des formes d'apatite devront être prise en compte.

Tableau II.9 : Composition et solubilité de minéraux phosphatés (d'après Williams *et al.*, 1980).

Minéral	Composition chimique	P total théorique mg g ⁻¹	P total expérimental (fusion Na ₂ CO ₃) mg g ⁻¹	Pourcentage du P total (expérimental) dans chaque fraction			
				Extrait CDB	Extrait NaOH	Extrait HCl	P résiduel
Fluoroapatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	185	166	1,1	0,1	91,9	6,8 ⁺
Chloroapatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	179	159	4,0	0,1	95,8	0
Francolite*	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (CO ₃) F ₃	188	84	7,8	36,0	47,4	2,3 ⁺
Dahllite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ (CO ₃) (OH) ₃	189	134	10,5	0,2	88,6	0,7 ⁺
Quercyite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ (CO ₃) (F,OH) ₃	188	111	5,0	0,4	91,8	1,2 ⁺
Vivianite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ , 8 H ₂ O	124	117	99,3	0,2	0,5	0
Triplite	Fe ₂ (PO ₄) ₄ F	137	137	6,0	0,2	95,6	0
Variscite	Al PO ₄ , 2H ₂ O	196	156	6,2	87,7	1,2	3,4 ⁺⁺
Grandallite	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ , H ₂ O	150	114	2,4	12,4	17,7	66,7 ⁺
Taranakite	KAl ₃ (PO ₄) ₃ (OH), 9 H ₂ O	159	145	92,8	2,7	0,3	4,2 ⁺

* Minéraux contenant des impuretés de wardite (Na₄CaAl₁₂(PO₄)₈(OH)₁₈, 6H₂O) et variscite

⁺ Phosphore résiduel déterminé par la méthode de fusion au Na₂CO₃

⁺⁺ Phosphore résiduel déterminé par différence entre le phosphore total et la somme du phosphore obtenu par chaque extraction spécifique.

1.2.2.6. Phosphates d'aluminium occlus et phosphates double de fer et d'aluminium occlus.

Les méthodes d'extraction des phosphates d'aluminium occlus et des phosphates doubles de fer et d'aluminium occlus sont présentées dans le tableau II.10.

Tableau II.10 : Méthodes d'extraction des phosphates double d'aluminium et de fer occlus.

Auteur	Mode opératoire		Remarques et autres références
	Extractant	Masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	1) NH ₄ F pH = 7 2) NaOH 0,1 mol l ⁻¹	2 g	Etudes sur les sols 1) 2ème extraction NH ₄ F 2) 2ème extraction NaOH Khin et Leeper, 1960

La séquence d'extractions appliquée préalablement a permis de rendre accessibles les formes occluses initialement inaccessibles au sein des matrices. Une deuxième extraction au fluorure d'ammonium permet donc de solubiliser les phosphates d'aluminium occlus dans des matrices d'oxydes de fer hydratés. Une deuxième extraction à la soude conduit à une solubilisation des phosphates doubles de fer et d'aluminium occlus à l'intérieur des mêmes matrices, en particulier des composés comme la goethite (Fe OOH), (tableau II.10).

1.2.3. Méthodes de fractionnement du phosphore en grandes classes

Des méthodes simplifiées de fractionnement du phosphore dans les sols et les sédiments ont été proposées.

Ces méthodes visent à déterminer, dans le phosphore total, trois classes distinctes :

- phosphore apatitique (PA) incluant les divers phosphates de calcium,
- phosphore inorganique non apatitique (PINA) incluant notamment le phosphate interstitiel et les phosphates de fer et d'aluminium,
- phosphore organique (PO).

Le but recherché dans les protocoles d'extraction simplifiés est de distinguer correctement le phosphore apatitique du phosphore inorganique non apatitique.

Le modèle de Williams *et al.* (1976), le plus couramment utilisé, est adapté du mode opératoire détaillé proposé par Williams et Walker (1969) ; le but est de regrouper certaines formes initialement différenciées. Comme le montre la figure II.4 ce protocole reste apparemment assez complexe pour une application à une analyse en série.

Plusieurs auteurs ont cherché à connaître avec quel degré de confiance on pouvait distinguer le PINA du PA. La non spécificité de la séparation est due pour partie à la présence de différentes apatites dans les sédiments. La forme la plus abondante d'apatite primaire dans la nature est la fluoroapatite (Williams *et al.*, 1976), mais il existe également des hydroxy- ou chloro-apatites ; leurs solubilités sont très différentes de celle de la fluoroapatite.

La méthode de détermination du PA (fluoroapatite) de Williams *et al.* (1971) a été vérifiée par Reid *et al.* (1980) à l'aide d'une méthode physique (microscopie électronique à balayage et spectrométrie d'émission X). L'auteur a obtenu une excellente corrélation entre les deux approches. La pente de la droite de régression est voisine de 1 et l'ordonnée à l'origine voisine de 0. A noter que cet auteur avait doublé la concentration de l'acide utilisé pour l'extraction chimique.

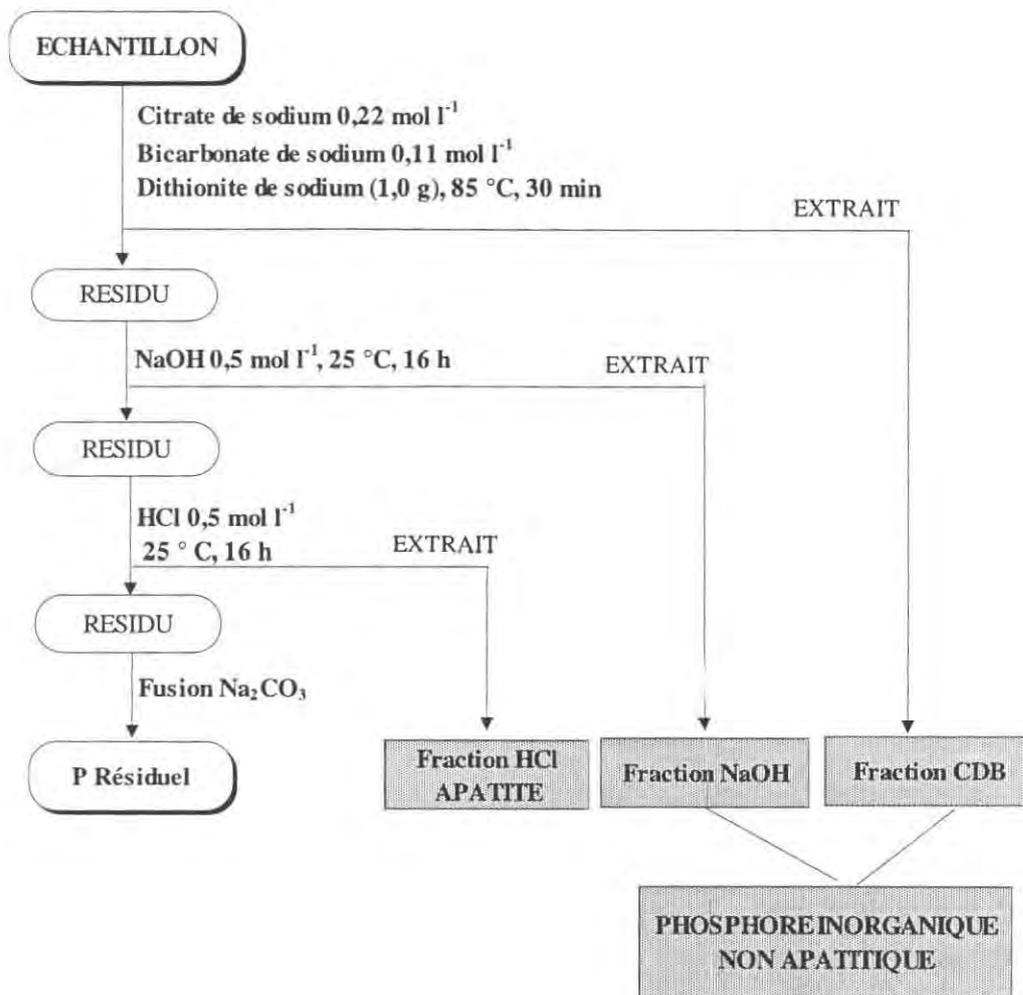


Figure II.4: Fractionnement du phosphore en grandes classes (d'après Williams *et al.*, 1976).

Pour tester la séparation PA - PINA, Williams *et al.* (1980), Hieltjes et Lijklema (1980) ont appliqué les extractions à la soude et au mélange CDB (Citrates-Dithionite-bicarbonate) sur des composés purs. Ces expériences ont montré que ce mode opératoire ne permettait pas une bonne séparation des phosphates liés au calcium (PA) de ceux liés au fer et à l'aluminium (PINA). En effet, si la soude molaire dissout des quantités d'orthophosphate négligeables dans des échantillons d'hydroxyapatite, le CDB en dissout des proportions relativement importantes (31 %). Toutefois ceci ne devrait pas être un inconvénient pour la plupart des sédiments, car l'apatite y est majoritairement sous forme de fluoroapatite dont la solubilité dans le CDB et NaOH est pratiquement nulle (respectivement 1,1 % et 0,1 % du phosphore total). Par contre l'acide chlorhydrique 0,5 molaire la dissout à 92 %.

Par prudence, certains auteurs préfèrent n'utiliser qu'une simple extraction à la soude molaire pour extraire le PINA (Kurmies, 1972 ; Burrus de Boncourt, 1984 (figure II.5) ; Hieltjes et Lijklema, 1980).

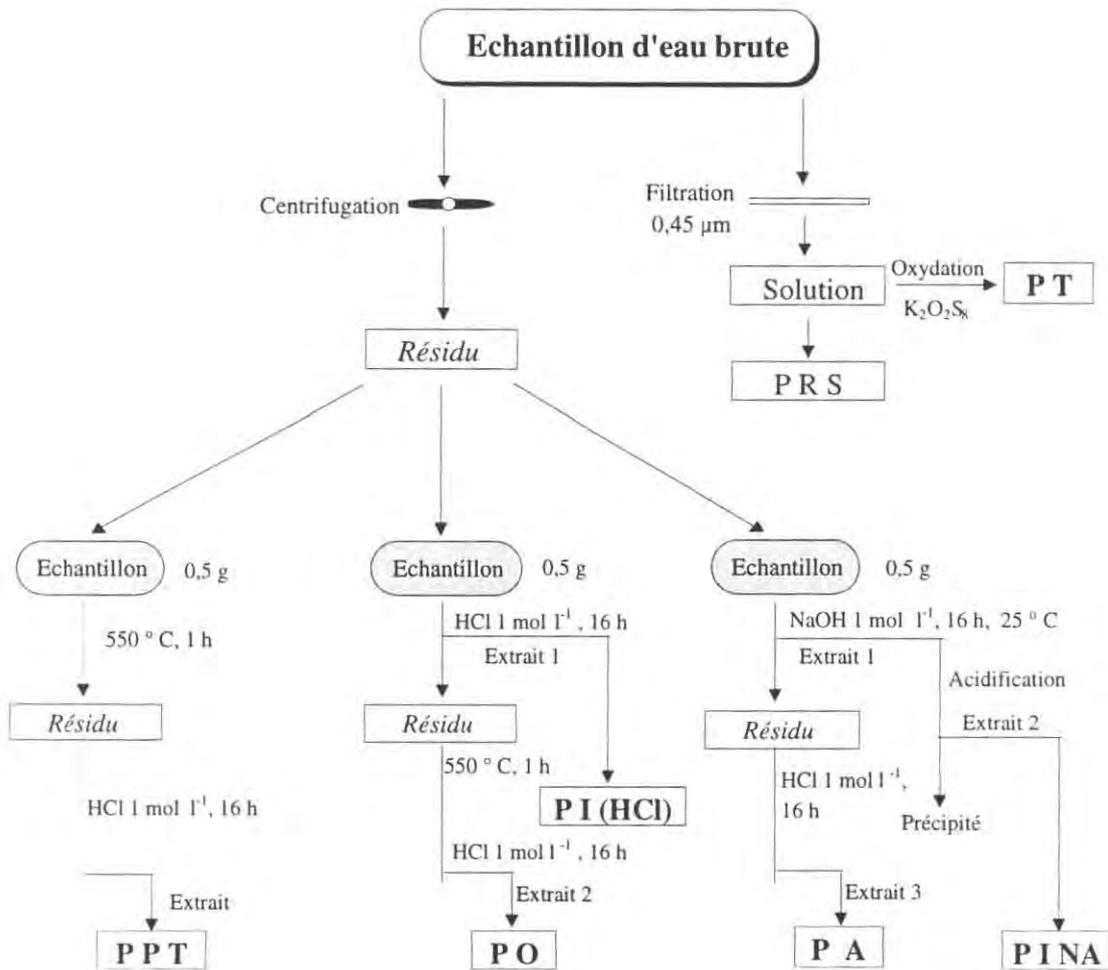


Figure II.5: Schéma d'extraction des formes de phosphore selon la méthode de Williams (modifiée d'après Burrus de Boncourt, 1984).

PPT = Phosphore Particulaire Total,
 PO = Phosphore Organique,
 PA = Phosphore Apatitique,
 PINA = Phosphore Inorganique Non Apatitique.

La fraction PINA peut, dans certains cas, être sous-estimée car une partie des phosphates de fer et d'aluminium occlus n'est pas extraite par la soude seule. En effet, dans l'étude comparative de Van Eck (1982, figure II.2), il apparaît qu'il faut deux extractions successives à la soude pour obtenir des concentrations en P-Fe et P-Al comparables à celles que donnent l'hydroxylamine et le mélange Citrate-Dithionite ou le mélange CDB (figure II.2). Quant au mélange "NaOH - NaCl", il donne des concentrations inférieures à

celles obtenues avec les modes opératoires précédents. La difficulté de différenciation PA-PINA par les solutions ci-dessus provient du pouvoir complexant trop fort du citrate (solution CDB). Un compromis a donc été proposé par Psenner *et al.* (1984, 1988). Ces auteurs ainsi que Uhlmann *et al.* (1990, figure II.6 et tableau II.11) proposent d'utiliser un mélange Bicarbonate-Dithionite pour extraire les phosphates liés au fer. Ce mélange ne présente plus les inconvénients engendrés par le citrate (complexation du calcium lié aux phosphates). Ils utilisent ensuite la soude molaire comme Williams *et al.* (1971 a). Ils estiment par cette dernière extraction, libérer les phosphates liés aux oxydes de métaux et principalement à Al_2O_3 . Leur schéma d'ensemble (figure II.6) est donc proche de celui de Williams *et al.* (1976) excepté une extraction préliminaire à l'eau pour obtenir le phosphore réactif dissous (PRD) présent principalement sous forme d'orthophosphate.

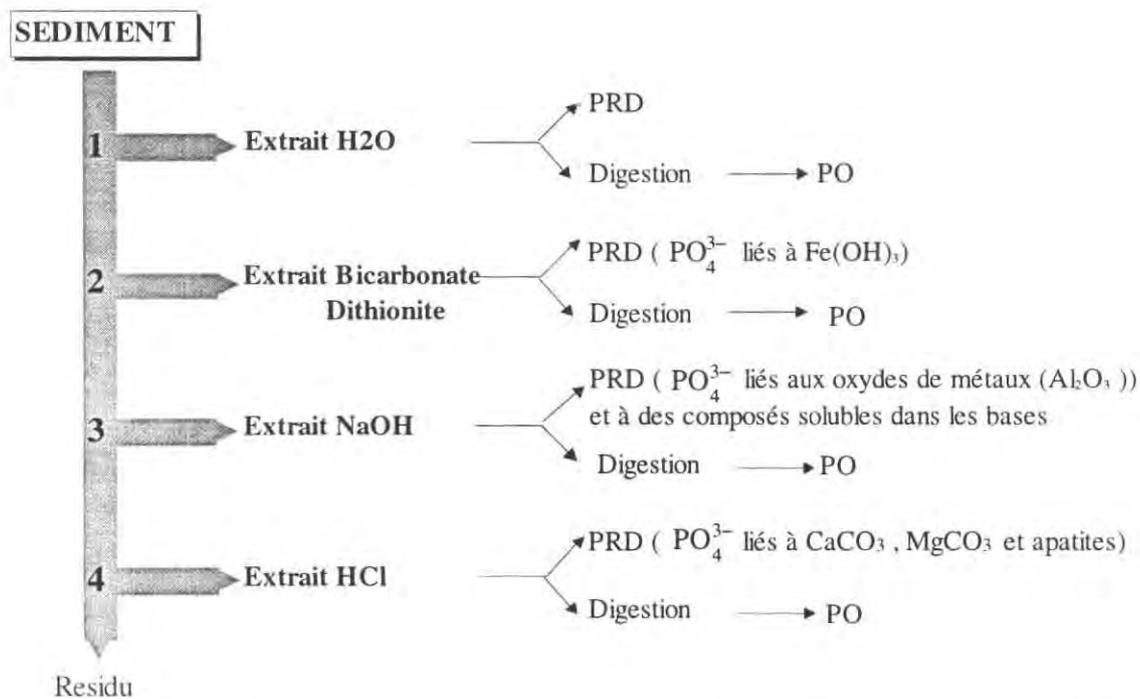


Figure II.6 : Représentation de la procédure de fractionnement des formes de phosphore développée par Psenner *et al.* (1984, 1988) et modifiée par Uhlmann *et al.* (1990). La fraction obtenue après digestion est le phosphore résiduel.

PRD = Phosphore réactif dissous

PO = Phosphore organique

Tableau II.11 : Schéma de fractionnement des formes de phosphore (d'après Psenner *et al.*, 1984, 1988 ; modifié par Uhlmann *et al.*, 1990).

Les volumes d'extractants sont donnés pour 1 cm³ de sédiment frais.

Ordre d'extraction	Extractant	Volume d'extractant (ml)	Temp. (°C)	Temps (h)
1	H ₂ O	50	25	0,2
2	NaHCO ₃ 0,11 mol l ⁻¹	25	40	0,5
	+ Na ₂ S ₂ O ₄ 0,11 mol l ⁻¹	25		
3	idem 2	25	25	0,2
4	NaOH 0,1 mol l ⁻¹	25	25	18
5	idem 4	25	25	0,2
6	HCl 0,5 mol l ⁻¹	25	25	18
7	idem 6	25	25	0,2

Plus récemment, Ruttenberg (1990, 1992) propose une méthode d'extraction séquentielle inspirée également de celle de Williams *et al.* (1976). Sa méthode (figure II. 7) permet de séparer l'apatite authigénique de l'apatite détritique d'origine volcanique ou métamorphique. Cette distinction est importante car, si l'apatite authigénique représente un puits océanique pour le phosphate, ce n'est pas le cas de l'apatite détritique (Ruttenberg, 1992).

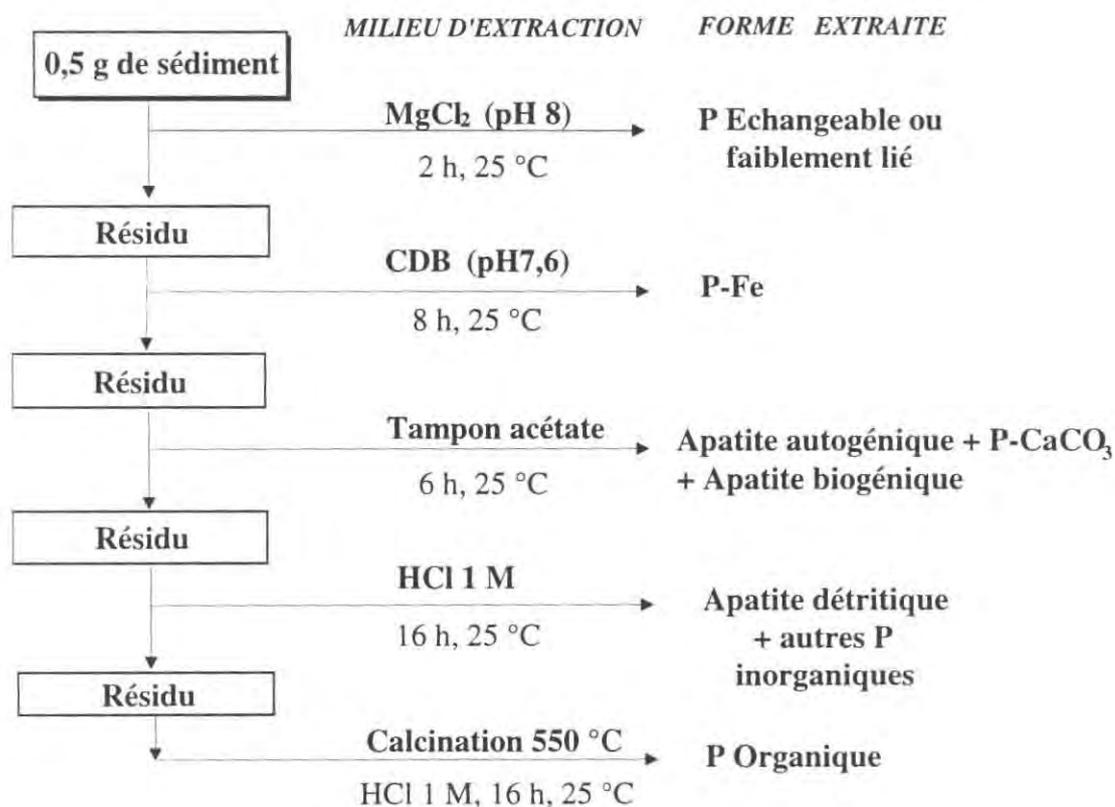


Figure II. 7 : Schéma d'extraction des formes de phosphore sédimentaire selon la méthode de Ruttenberg (1992).

Enfin, De Groot et Golterman (1990) remettent en question l'utilisation d'extractants comme NaOH et HCl. Ces auteurs suggèrent qu'ils ne sont pas exclusivement spécifiques des phosphates liés au fer (P-Fe(OOH)) et des phosphates liés au calcium (P-CaCO₃). Golterman et Booman (1988), De Groot et Golterman (1990) proposent l'utilisation d'agents chélateurs tels que NTA (acide nitriloacétique) et EDTA (acide éthylène-diamino-tétraacétique) comme extractants à la place de NaOH et HCl (figure II.8). Néanmoins, comme on a pu le voir avec l'exemple du citrate dans le mélange CDB, l'utilisation des complexants paraît également être d'une maîtrise délicate.

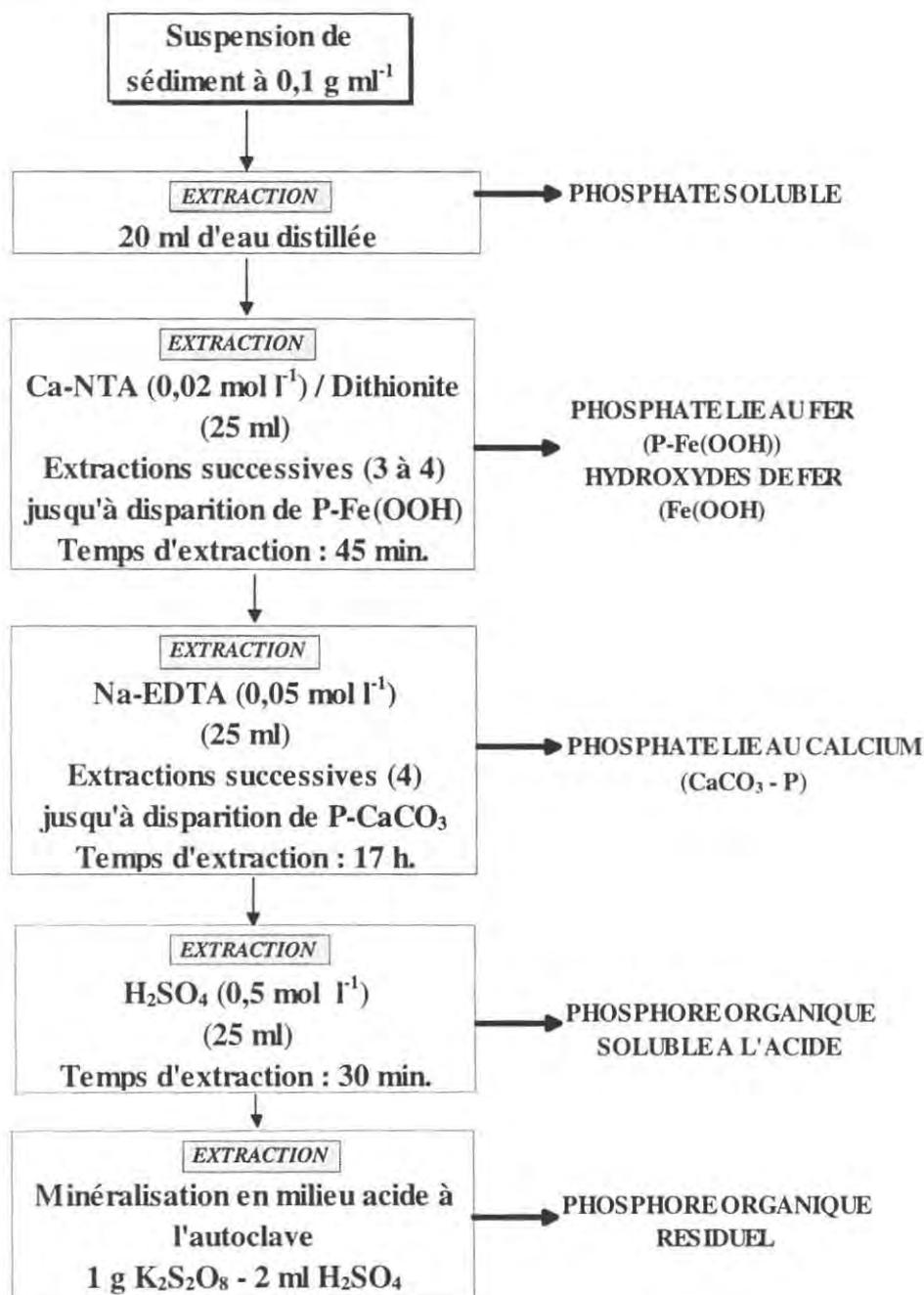


Figure II.8 : Schéma d'extraction des formes de phosphore sédimentaire selon la méthode de De Groot et Golterman (1990).

1.2.4. Conclusion

Il existe deux grands types d'approche pour mesurer les différentes formes de phosphore sédimentaire :

- une première approche qui consiste à différencier toutes les formes (P-ads, P-Al, P-Fe, P-Ca, phosphates de fer occlus, phosphates d'aluminium occlus),
- une seconde approche où les formes de phosphore sédimentaire sont regroupées en trois grandes classes (phosphore apatitique, phosphore inorganique non apatitique, phosphore organique).

Dans les protocoles de fractionnement qui conduisent à une différenciation détaillée des formes de phosphore sédimentaire, il apparaît que le phosphate échangeable (P-ads ou P-éch) est extrait par de nombreuses solutions salines (NaCl, NH₄Cl, NH₄OAC, KCl). Ces différents extractants conduisent à des résultats souvent très différents. Il est également apparu qu'il n'existait pas de méthode réellement sélective pour la détermination des phosphates d'aluminium et que l'extraction simultanée des phosphates d'aluminium et de fer était plus réaliste. La séparation du phosphore sédimentaire en différentes classes est donc relativement délicate et ne peut s'appliquer qu'à certaines formes de phosphore sédimentaire. Les modes opératoires doivent être adaptés aux études envisagées.

Les différents travaux mettent également en évidence la relative complexité des protocoles de fractionnement dits "simplifiés". Ils semblent toutefois plus accessibles et plus réalistes que ceux qui aboutissent à une différenciation détaillée des formes de phosphore sédimentaire. Le schéma proposé par Uhlmann *et al.* (1990, figure II.6 et tableau II.11 § 1.2.3) et inspiré de celui de Psenner *et al.* (1984, 1988), nous paraît le plus facilement applicable pour une grande série d'échantillons. En effet, toutes les extractions (excepté celle au Bicarbonate-Dithionite) sont réalisées à température ambiante et le fait d'utiliser un mélange Bicarbonate-Dithionite permet probablement d'éviter les inconvénients engendrés par l'utilisation du citrate (complexation du calcium lié au phosphate). En fait, dans toute étude du phosphore sédimentaire, il est important de bien cerner les conditions opératoires qui doivent tenir compte de l'objectif recherché et de la nature du sédiment.

1.3. Biodisponibilité des formes du phosphore sédimentaire

Syers *et al.* (1973) ont souligné la possibilité pour les organismes aquatiques d'assimiler le phosphore du sédiment. Le phosphore potentiellement biodisponible dans les sédiments correspond à la quantité qui peut être libérée sous forme de phosphate soluble, devenant ainsi utilisable pour le développement des algues (Sonzogni *et al.*, 1982). Les études

réalisées sur la biodisponibilité du phosphore présent dans les sédiments ou plus généralement dans les systèmes aquatiques, ont montré la difficulté d'évaluer la proportion de phosphore potentiellement biodisponible (Hegemann *et al.*, 1983 ; Sonzogni *et al.*, 1982). La réalisation de bioessais et la spéciation des formes de phosphore sédimentaire ont permis d'affiner les études sur la biodisponibilité.

Le phosphore peut être divisé en deux fractions physiques, le phosphore dissous et le phosphore particulaire. Notre étude vise à faire le point sur la biodisponibilité du phosphore dans ces deux fractions.

1.3.1 Biodisponibilité des formes solubles du phosphore minéral et organique

Les informations sur la biodisponibilité des formes chimiques de phosphore dissous sont présentées tableau II.12. Les formes solubles du phosphore minéral dans l'eau interstitielle sont essentiellement représentées par les orthophosphates. Ces derniers sont directement biodisponibles. D'autres formes comme les phosphates condensés dissous (ou encore polyphosphates présentant des liaisons P-O-P) deviennent biodisponibles suite à une hydrolyse à l'état d'orthophosphate.

Tableau II.12 : Formes de phosphore dissous et leur biodisponibilité.

Forme de phosphore dissous	Biodisponibilité	Méthode d'analyse
Phosphore inorganique : PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} (phosphore soluble réactif)	Biodisponible directement	Analyse colorimétrique Le phosphore inorganique dissous est défini comme le phosphore non retenu par un filtre de 0,45 μm
Phosphore condensé dissous (polyphosphates en chaîne simple, cyclique, polyphosphates di et tri-dimensionnels)	Converti en phosphore réactif soluble par hydrolyse	Analyse colorimétrique
Phosphore organique	Converti en phosphore réactif dissous par minéralisation biologique	Analyse colorimétrique

Le phosphore organique dissous (contenant surtout des liaisons P-O-C) est libéré lors de la lyse des cellules et par les pelotes fécales des animaux marins. Il est transformé en phosphore réactif soluble par minéralisation. Il est prélevé par les bactéries puis remis en solution sous forme d'orthophosphate (soit directement par les phosphatases bactériennes

émises dans le milieu, soit après avoir été intégré par les cellules bactériennes). La minéralisation est lente pour les composés de haut poids moléculaire, plus rapide pour les composés organiques simples.

1.3.2. Biodisponibilité du phosphore particulaire

1.3.2.1. Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité du phosphore particulaire

Plusieurs études ont démontré la disponibilité partielle du phosphore particulaire du sédiment vis-à-vis des algues (Golterman *et al.*, 1969 ; Cowen et Lee, 1976 ; Williams *et al.*, 1980, etc.). Aussi les chercheurs se sont-ils intéressés à la biodisponibilité du phosphore minéral sous ses différentes formes (tableau II.13).

Tableau II.13 : Biodisponibilité des formes de phosphore particulaire et leurs méthodes d'analyses.

Forme de phosphore	Biodisponibilité	Méthode d'analyse
<p><i>Phosphore inorganique</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - PINA (Phosphore adsorbé sur les oxydes de métaux hydratés (Fe, Al) ; minéraux (P-Al et P-Fe, P-Ca non apatitique) - PA 	<ul style="list-style-type: none"> - Partiellement disponible après dissolution ou désorption des phosphates quand la concentration en phosphate réactif dissous est faible du fait d'une dilution, d'une assimilation biologique ou d'une immobilisation chimique. - Non biodisponible du fait de la lente dissolution des apatites (sauf hydroxyapatite). 	<ul style="list-style-type: none"> - Extraction séquentielle avec le CDB et NaOH 1 mol l⁻¹ ou méthodes équivalentes (Williams <i>et al.</i>, 1976). - Extraction HCl après l'extraction du PINA (Williams <i>et al.</i>, 1976, 1980).
<p><i>Phosphore organique</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Acides nucléiques, phospholipides... - Phosphore condensé 	<ul style="list-style-type: none"> - Transformé en phosphore réactif soluble par minéralisation biologique. - Libéré des tissus de plantes et hydrolysé en phosphate réactif soluble. 	<p>Différence entre phosphore particulaire total et phosphore particulaire inorganique (Sommers <i>et al.</i>, 1972)</p>

La biodisponibilité peut être mesurée en laboratoire, lors d'expériences sur la croissance d'algues mises en présence des formes de phosphore extraites des sols et des sédiments (Sagher *et al.*, 1976 ; Williams *et al.*, 1980....). A la fois la croissance des algues et

la quantité de phosphore inorganique converti en phosphore organique présent dans les algues sont mesurées. Dans la plupart des études, les organismes testés s'avèrent utiliser une large fraction du phosphore inorganique non apatitique (PINA), le phosphore apatitique étant lui, peu assimilé.

En réalisant des essais biologiques avec *Scenedesmus quadricauda*, Sagher *et al.* (1976) observent que la fraction extraite avec NaOH est utilisée à 75 % pendant une période d'incubation de 48 heures. Par contre la fraction extraite avec HCl n'est pas assimilée. De la même façon, Williams *et al.* (1980) trouvent que les cellules assimilent de 8 à 50 % du phosphore total et de 38 à 83 % du phosphore inorganique non apatitique pendant une période d'incubation de 10 à 18 jours. Le phosphore correspondant à la fraction extraite avec NaOH est presque entièrement assimilé par les algues. Cette fraction représente 70 % du PINA. D'un autre côté, Wildung *et al.* (1977) observent un maximum de productivité biologique lorsque la quantité de phosphates liés au fer (principalement les phosphates liés aux hydroxydes de fer et extraits avec NaOH) diminue dans les sédiments.

La mesure du phosphore inorganique extrait par la soude semble donc une bonne méthode d'approche pour évaluer le phosphore inorganique biodisponible. D'après Sonzogni *et al.* (1982), bien qu'une grande proportion du PINA soit biodisponible, l'utilisation de celui-ci pour estimer le phosphore inorganique biodisponible conduit à une surestimation. En fait, la fraction extraite au CDB (phosphates de fer occlus) ne serait pas assimilée par les organismes aquatiques. Toutefois, on peut penser que les phosphates de fer occlus puissent devenir biodisponibles sous certaines conditions (pH, milieu anoxique...). Aussi, Logan et Oloya (1979) considèrent que le phosphore directement biodisponible correspond au phosphore extrait par la soude tandis que la quantité maximale de phosphore biodisponible sédimentaire peut être estimée par la somme des extractions NaOH et CDB. Pour des sédiments prélevés dans les lacs Michigan et Ohio, le phosphore biodisponible extrait avec la soude représente 30 à 42 % du phosphore inorganique total tandis que le phosphore sédimentaire potentiellement biodisponible (P/NaOH + CDB) représente 75 à 89 % du phosphore inorganique total.

Les conditions dans lesquelles l'extraction à la soude est réalisée s'avèrent primordiales (Sonzogni *et al.*, 1982). Selon Sagher *et al.* (1976), Williams *et al.* (1980), une extraction à la soude 0,1 molaire avec un rapport sédiment/extractant de 1/1000 donnerait une bonne évaluation du phosphore inorganique biodisponible.

Si ces études mettent en évidence la non-biodisponibilité du phosphore apatitique, certains auteurs ont observé une assimilation du phosphore apatitique par des organismes

marins (Smith et Mayfield, 1977) ; selon ces auteurs, les cristaux d'apatite permettent une croissance des bactéries et des algues. Williams *et al.* (1980) pensent que l'apatite étant de loin le minéral phosphaté le plus commun dans la nature, le phosphore des écosystèmes naturels est dérivé de la décomposition de ce minéral.

La vitesse de solubilisation du phosphore apatitique sous des conditions naturelles est le facteur important. Williams *et al.* (1980) font remarquer que le phosphore biodisponible peut être plus correctement dénommé phosphore potentiellement biodisponible. Certains auteurs (Depinto *et al.*, 1981) ont réalisé des études sur la biodisponibilité du phosphore inorganique sédimentaire en prenant en compte la vitesse à laquelle le phosphore devient disponible pour le phytoplancton. Ils émettent l'hypothèse qu'il y a peut-être deux mécanismes de libération du 1er ordre, une libération relativement rapide correspondant au phosphore extrait par la soude (phosphate lié à l'aluminium essentiellement) et une libération beaucoup plus lente du phosphore correspondant à la fraction extraite par le CDB (phosphate lié au fer).

Enfin, le phosphore organique dans les sédiments n'est pas utilisé par les algues (Williams *et al.*, 1980). Il est minéralisé par action microbiologique.

1.3.2.2 Etudes sur la solubilisation des formes de phosphore par les bactéries

Harrison *et al.* (1972) montrent que les bactéries peuvent solubiliser FePO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ isolés d'un sédiment. Ils attribuent cette solubilisation au fait que les bactéries sont capables de produire des acides organiques qui agissent en tant qu'agents chélatants et libèrent ainsi les ions phosphate utilisables par les algues. Ces bactéries sont capables de stocker des phosphates sous les conditions aérobies. Selon Harrison *et al.* (1972), lors de conditions anaérobies, ces bactéries libèrent les phosphates inorganiques qui deviennent donc disponibles pour le phytoplancton. Il peut également y avoir libération des phosphates lors de la mort des bactéries.

En milieu anaérobie, des bactéries réductrices de nitrate (*Pseudomonas fluorescent caligenes* sp.) aussi bien que des composés extracellulaires provenant de ces bactéries augmentent la constante de dissolution du fer et du phosphore adsorbés sur des précipités de fer (Jansson, 1987).

2. CONCLUSION

Le phosphore sédimentaire est représenté par un grand nombre de composés minéraux et organiques. Les formes minérales présentent un rôle prépondérant dans la colonne d'eau et elles ont été examinées plus en détail. Seuls le phosphate adsorbé ou les phosphates de fer et d'aluminium sont généralement biodisponibles. On peut distinguer principalement :

- les phosphates de calcium telle la fluoroapatite (particules) et les phosphates de calcium précipités ou inclus dans d'autres matrices,
- les phosphates de fer et d'aluminium (particules et formes précipitées ou incluses dans d'autres matrices),
- les ions phosphates chimi-sorbés ou physi-sorbés.

De nombreuses méthodes ont été mises en oeuvre pour la mesure du phosphore dans les sédiments ; par soucis de simplicité, de fiabilité et de rapidité d'analyse, les méthodes suivantes peuvent être préconisées.

Phosphore total

La détermination du phosphore total peut être effectuée soit par mesure directe à l'aide de la fluorescence X sur sédiments calcinés à 550 °C, soit par dissolution préalable du sédiment par la technique de Rao et Reddi (1990). Nous avons mis en oeuvre pour nos travaux cette dernière méthode ; elle a été comparée à la méthode utilisée par le Centre de Recherches Pétrographique et Géochimique, qui consiste en une fusion LiBO_2 (voir tableau II.1b). La figure II.9 montre l'excellente corrélation ($r = 0,99$) entre les deux procédures. La pente est de 1,01 et l'ordonnée à l'origine de -0,04.

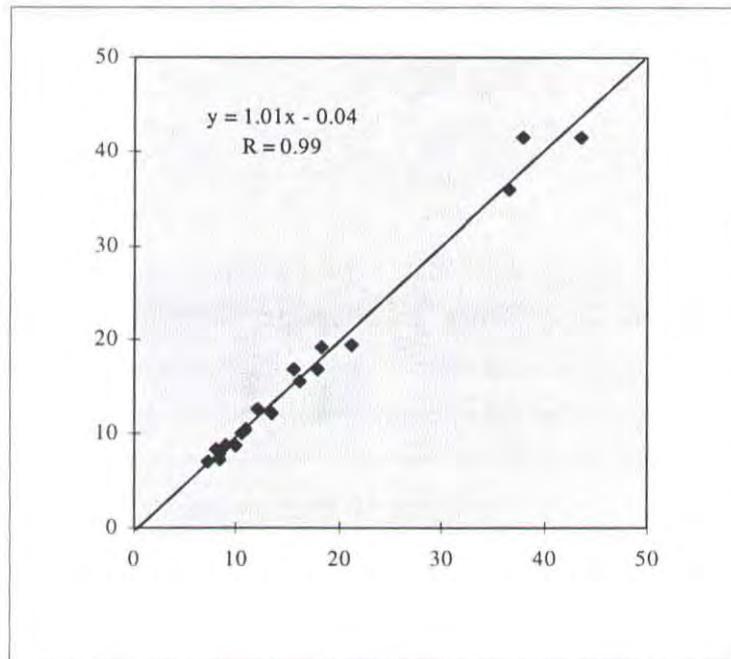


Figure II.9 : Phosphore total sédimentaire.

- mesure par la méthode du CRPG (en abscisse),
- mesure par la méthode de Rao et Reddi (1990) (en ordonnée).

Spéciation des formes du phosphore

La détermination du **phosphore organique** est délicate ; on procède par différence entre le phosphore total et le phosphore minéral et lors de l'extraction de ce dernier, le phosphore organique est susceptible de s'hydrolyser. Les protocoles utilisés sont par ailleurs longs et difficiles à appliquer aux grandes séries.

Les protocoles d'extraction qui permettent la différenciation de toutes les formes de phosphore minéral sont en fait très complexes à mettre en oeuvre ; en pratique, ils ne permettent la séparation que de certaines classes mais non de la totalité des formes existantes.

Les protocoles d'extraction dits "simplifiés" sont apparus plus accessibles et plus réalistes que les protocoles de fractionnement détaillés ; ils restent malgré tout assez complexes pour une application à des analyses en série. La méthode de Williams *et al.* (1976) modifiée par Psenner *et al.* (1988) puis Uhlmann *et al.* (1990) peut être cependant retenue pour sa relative simplicité (fig II.6).

Le protocole d'extraction que nous avons appliqué est inspiré de celui de Psenner *et al.* (1988) ; il est illustré par la figure II.10.

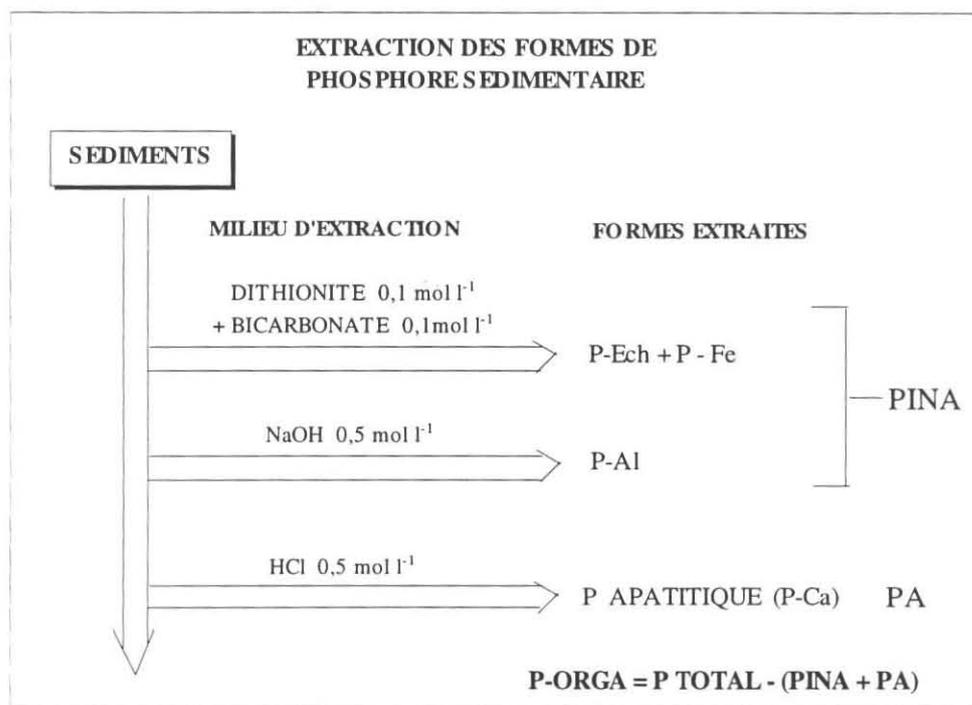


Figure II.10 : Protocole d'extraction utilisé pour la détermination des formes de phosphore sédimentaire (d'après Psenner *et al.*, 1988).

Ce mode opératoire permet de distinguer trois formes de phosphore :

- le Phosphore Inorganique Non Apatitique (PINA) qui est représenté par les phosphates de fer et d'aluminium. Parmi ces formes, celles qui sont biodisponibles sont les orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle et le phosphate échangeable. La fraction PINA devient potentiellement biodisponible dans sa quasi totalité lorsque le milieu devient anoxique. Le fer ferrique (Fe^{3+}) est réduit en fer ferreux (Fe^{2+}) et ce mécanisme permet une solubilisation du phosphate lié aux hydroxydes de fer (Mortimer, 1941). Le phosphate lié au fer et à l'aluminium (P-Fe/Al) est obtenu par différence entre la fraction PINA et le phosphate échangeable mesuré par la méthode d'extrapolation à dilution infinie (voir chapitre III),

- le Phosphate de Calcium (P-Ca) qui est représenté en majorité par le Phosphore Apatitique (PA). Ce dernier est incorporé dans le réseau cristallin des carbonates de calcium ; il représente une forme de phosphore totalement piégée par la matière minérale sans mobilité apparente,

- le Phosphore Organique qui est calculé par différence ; il peut être transformé en phosphate par minéralisation bactérienne.

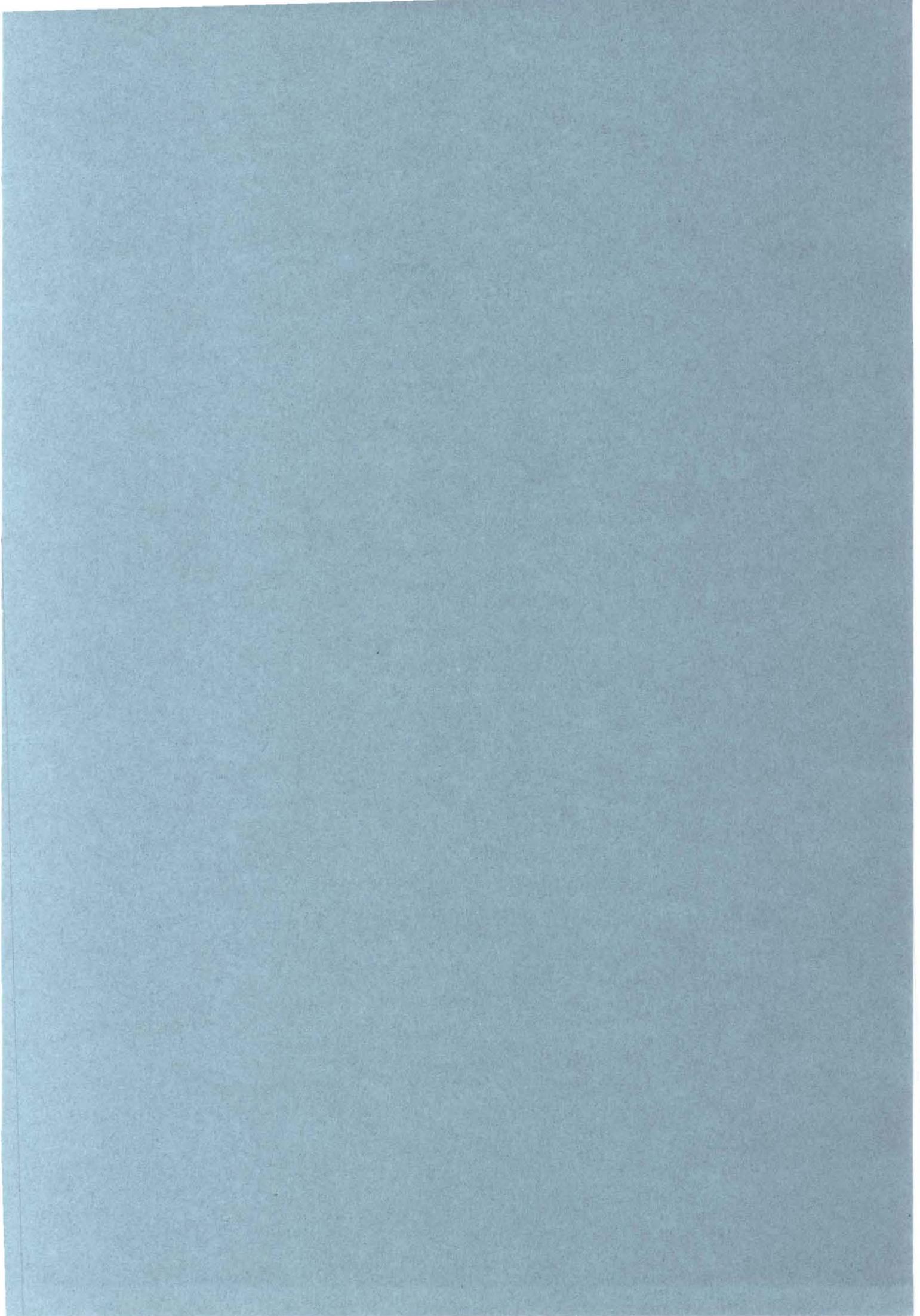
Une méthode spécifique a été développée pour déterminer le **phosphate échangeable**. Etant donné l'importance de cette méthode, elle est présentée dans le chapitre III. Cette méthode permet de déterminer la constante de partage du sédiment.

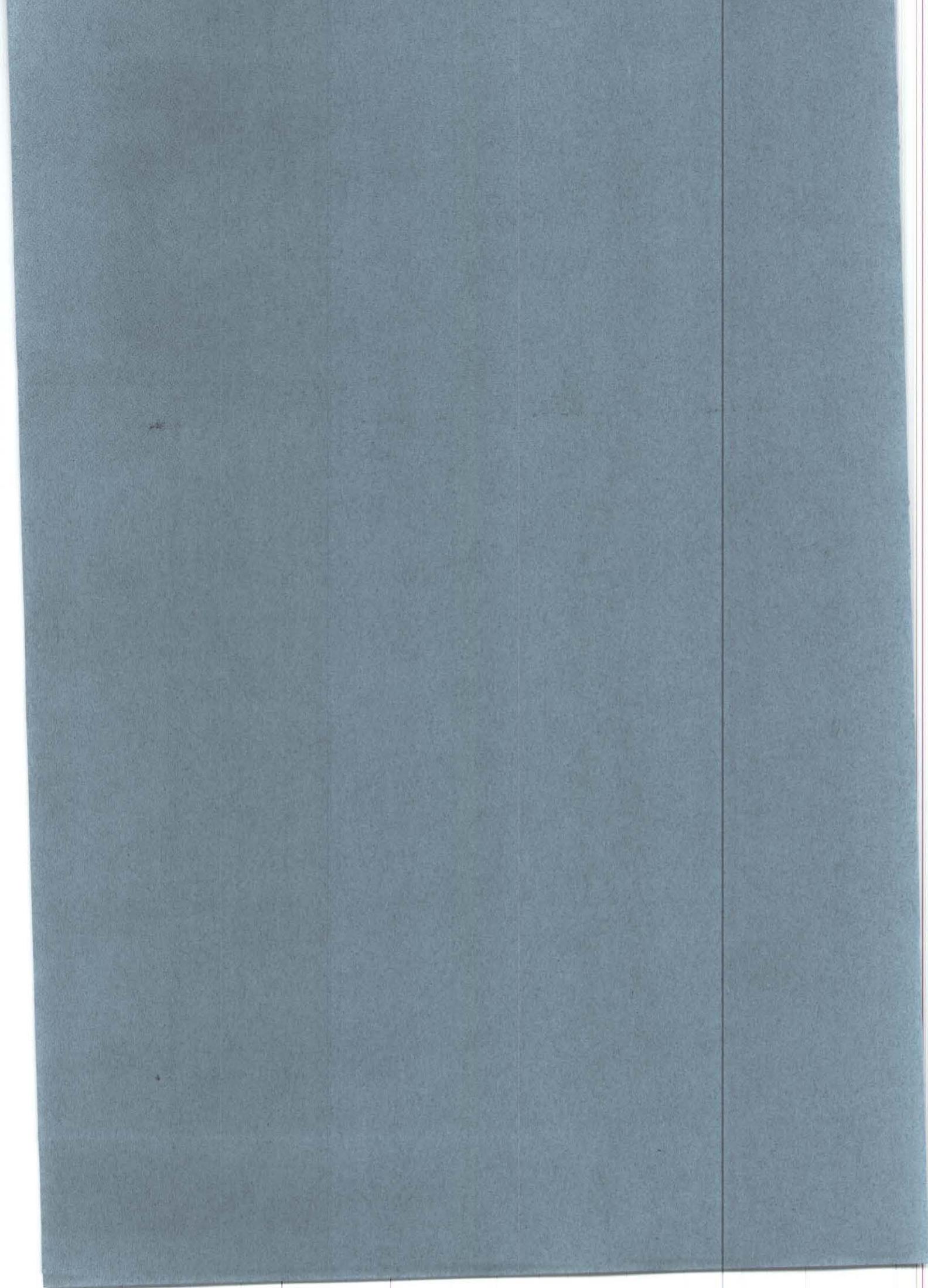
Les protocoles opératoires détaillés de l'analyse des sédiments et du matériel particulaire, ainsi que la précision des résultats obtenus par la méthode de spéciation sont présentés en annexe a.

Biodisponibilité

Les travaux sur la **biodisponibilité** du phosphore sédimentaire tendent à conclure dans la plupart des cas à la non biodisponibilité du phosphore apatitique et à la biodisponibilité du phosphore non apatitique. Pour cette dernière forme, il convient cependant de tenir compte des conditions du milieu. En effet, dans un sédiment oxygène, il y a peu de chances que les phosphates de fer et d'aluminium occlus soient libérés contrairement au cas d'un sédiment anoxique. Pour un sédiment oxygène, la détermination des phosphates de fer occlus permettra donc une meilleure évaluation du phosphore biodisponible. Par contre, dans le cas d'un milieu anoxique, il importera moins de connaître la proportion constituée par ces derniers. La seule mesure du phosphore non apatitique constituera déjà une première approche du phosphore sédimentaire biodisponible.

Des tentatives de modélisation des processus régulant le stockage et le relargage de phosphore dans les sédiments ont été effectuées. Il est à noter que, compte-tenu de la diversité des formes de phosphore, des matrices sédimentaires et des conditions physico-chimiques rencontrées (pH, potentiel rédox, salinité), la formulation des équilibres et des cinétiques à prendre en compte s'avère extrêmement complexe. Des modèles simples ont été réalisés en prenant en compte des données telles que la concentration en phosphate échangeable, la concentration en phosphate interstitiel, la concentration en phosphate échangeable dans la couche active (Kamp-Nielsen et Denmark, 1974). Jusqu'à présent, certaines de ces variables sont connues avec peu de précision car elles sont déterminées par des méthodes parfois erronées. Des progrès dans la modélisation du cycle biogéochimique du phosphore dans les sédiments sont tributaires de progrès dans l'analyse des formes de phosphore et la formalisation des processus physiques, chimiques et biologiques. Toutefois, la multitude des paramètres expérimentaux à maîtriser pour déterminer de manière fiable les formes de phosphore apparaît comme un facteur sévèrement limitant dans l'application ou la validation de modèles physico-chimiques du phosphore sédimentaire.





Chapitre III

LE CONCEPT DU PHOSPHATE ECHANGEABLE DANS LES SEDIMENTS AQUATIQUES ; MESURE

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude du phosphate adsorbé à la surface des particules. L'adsorption implique des liaisons physiques et chimiques de natures différentes et de faible énergie entre le composé et la phase solide (Weber *et al.*, 1991). Aussi, le terme moins spécifique "phosphate échangeable" a été préféré dans la suite de cette étude. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour évaluer cette forme de phosphore (voir § 1.2.2.1, chapitre II). Elles parviennent à des résultats parfois très différents (Van Eck, 1982) et il nous a paru essentiel de focaliser nos travaux sur la mesure de cette forme.

Si, en milieu marin, l'azote apparaît le plus souvent comme le facteur limitant, dans des zones de transition telles que les estuaires et les zones côtières, le phosphore peut jouer un rôle important (voir § 3, chapitre I). Dans ces zones la charge en particules est élevée et les interactions eau-solide sont donc très intenses.

Il existe dans la littérature de nombreuses démonstrations de l'importance des phénomènes d'adsorption dans la régulation des concentrations de phosphate dissous dans les rivières et les estuaires (Carpenter et Smith, 1984 ; Froelich, 1988...). Ce phénomène est connu sous le nom de mécanisme tampon. Ainsi, si l'on trace les concentrations des orthophosphates dissous par rapport au traceur de dilution qu'est la salinité, on obtient, pour l'estuaire de la Loire et la Gironde donnés à titre d'exemple, le graphe présenté figure III.1 (Aminot, 1988, d'après des données du Réseau National d'Observation). Des anomalies positives de concentration par rapport à la droite de mélange conservatif sont mises en évidence ; le phénomène est en particulier marqué en hiver (figure III.1). Alors que l'activité biologique est réduite, ces anomalies indiquent une désorption des orthophosphates du matériel particulaire.

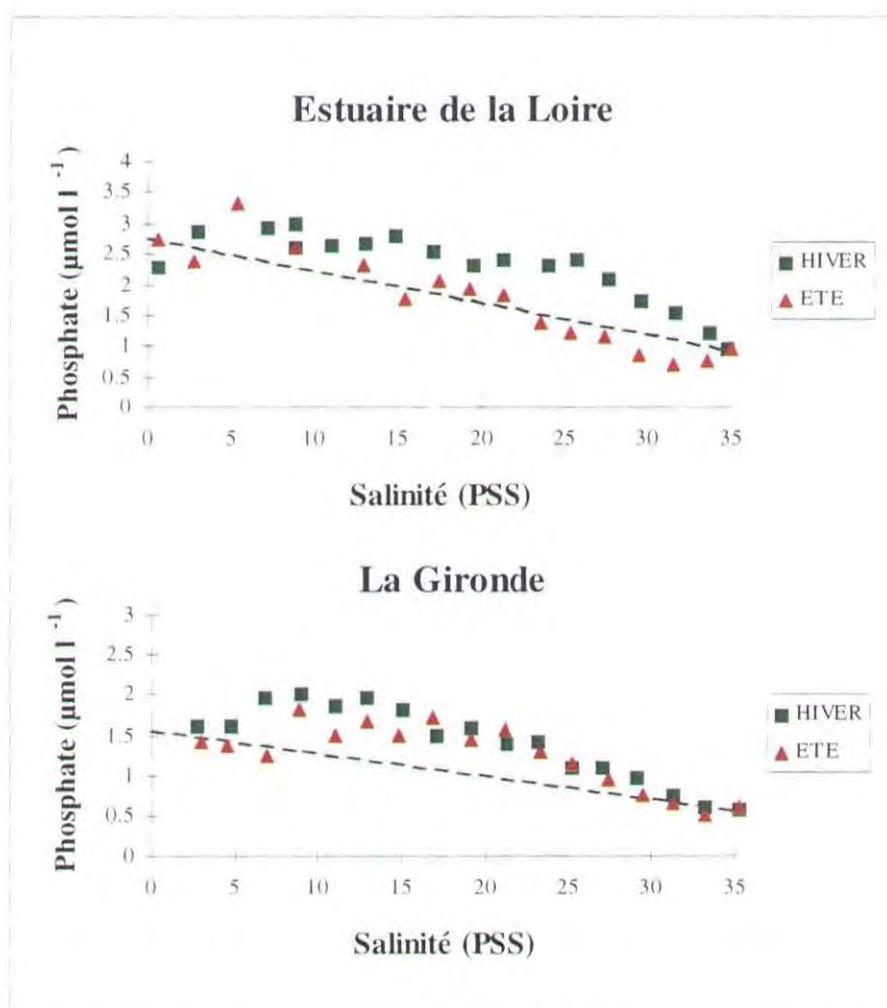


Figure III.1 : Variation des orthophosphates dans les estuaires de la Loire et de La Gironde en fonction de la salinité (exprimée en PSS¹) en été et en hiver (d'après Aminot, 1988).

¹La salinité est exprimée sur l'échelle pratique de salinité (PSS : Pratical Salinity Scale). Cette échelle est utilisée dans tout le reste du document. Sur cette échelle, la salinité est un nombre sans dimension.

Dans ce chapitre une étude théorique permettra de mieux définir la notion de phosphate échangeable. Le modèle qui régit l'équilibre sera explicité. Une critique des différentes méthodes utilisées pour mesurer le phosphate échangeable complètera cette partie théorique. Le phosphate échangeable représente un réservoir de phosphore qui peut devenir biodisponible selon les conditions du milieu. Aussi une analyse de l'influence du pH sur sa libération, nous a semblé en particulier intéressante ; elle est présentée à la fin de ce chapitre. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans Water Research (Aminot et Andrieux, 1996).

2. APPROCHE THEORIQUE

Il s'agit dans cette approche de définir le phosphate échangeable et le modèle qui régit l'équilibre d'adsorption-désorption ; l'objectif est de pouvoir mesurer la quantité de phosphate qui peut être libérée dans le milieu naturel.

2.1. Définition du phosphate échangeable

Avant de développer une méthode pour évaluer le phosphate échangeable, il était important de définir précisément le terme de phosphate échangeable.

L'état d'équilibre entre les concentrations dans les phases liquide et solide, est dynamique, et il résulte de l'échange permanent de phosphate entre les phases solide et liquide. Les échanges à l'interface solide-eau sont gouvernés par les caractéristiques de la surface des particules et la concentration dans la phase liquide (voir § 2.4.1 et 2.4.2 au chapitre I). Ils obéissent à la loi d'action de masse. Aussi, le phosphate échangeable représente-t-il un réservoir de phosphore biodisponible qui peut être relargué dans l'eau quand la concentration en phosphate en solution diminue. Le phosphate est désorbé jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli (figure III.2 , d'après Froelich, 1988) :

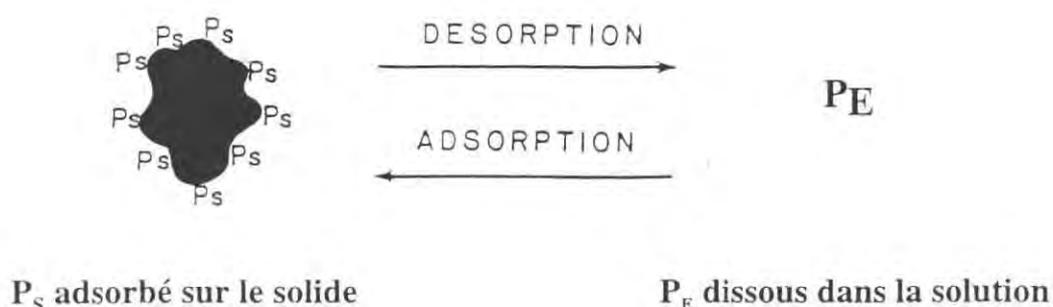


Figure III.2 : Représentation schématique des réactions d'adsorption-désorption (d'après Froelich, 1988).

En relation avec ces observations, une définition plus précise peut être proposée, fondée sur une hypothèse de conditions extrêmes (Froelich, 1988) : *le phosphate échangeable est la quantité de phosphate qui peut être libérée d'un solide dans un volume infini d'eau oxygène, totalement dépourvue de phosphate.*

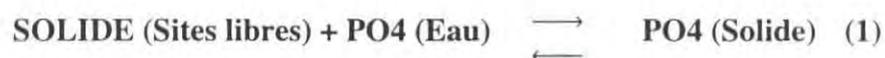
Cette définition présente deux avantages :

- elle ne prend pas en compte le type d'interaction entre le phosphate et le solide étudié,
- elle caractérise une forme strictement biodisponible du phosphate échangeable particulière présent dans les conditions aquatiques normales.

La méthode d'extrapolation à dilution infinie permet de déterminer la quantité de phosphate libérée d'un sédiment dans des conditions précises.

2.2. Les modèles d'adsorption

Un sédiment en contact avec l'eau échange du phosphate avec cette eau jusqu'à ce qu'un équilibre dynamique soit atteint. Des processus d'adsorption-désorption et de précipitation-dissolution (voir chapitre I, § 2.2.2 et 2.2.3) peuvent être impliqués. Aux échelles de temps où sont effectuées au laboratoire les mesures de phosphate échangeable, seul le premier processus est pris en compte :



En résumé, le terme "adsorption" est utilisé pour décrire une accumulation de substances dissoutes sur des particules solides. Jusqu'à présent, aucun modèle qui prend en compte l'adsorption en général n'a été établi, puisque chacun d'entre eux a été défini à partir d'hypothèses différentes.

L'adsorption est souvent décrite par des isothermes qui traduisent la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide (q_e) et la concentration de la solution sous des conditions d'équilibre (C_e), à température constante. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire cette relation. Nous présenterons dans ce chapitre uniquement les modèles à l'équilibre les plus couramment utilisés.

2.2.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir se réfère à l'équilibre d'action de masse (1). Développé pour les équilibres solide-gaz, il repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption se fait en monocouche sur des sites localisés,
- elle est caractérisée par une énergie ne variant pas avec le degré de saturation de la surface adsorbante. Dans tous les cas, à une température donnée, la quantité d'une espèce adsorbée par une masse donnée de solide dépend de la concentration de cette espèce dans la phase liquide. La théorie conduit à poser que l'équilibre est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption se compensent, soit :

$$k_d \times Q = k_a \times P \times (1 - Q) \quad (3)$$

avec k_d = constante de vitesse de désorption,

k_a = constante de vitesse d'adsorption,

Q = proportion de sites occupés = $\frac{q_e}{Q^0}$,

q_e = quantité de soluté adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre,

Q^0 = quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse de solide sur une monocouche.

P = pression absolue du gaz.

Par transformation :

$$Q = \frac{k_a \times P}{(k_d + k_a \times P)} = \frac{b \times P}{(1 + b \times P)} \quad (4)$$

avec $b = \frac{k_a}{k_d}$ appelé coefficient d'adsorption, ou coefficient de Langmuir.

On peut aussi exprimer le nombre de sites occupés à l'équilibre (q_e) sachant que $Q = \frac{q_e}{Q^0}$ (Q^0 : nombre total de sites d'adsorption) :

$$q_e = \frac{Q^0 b P}{1 + b P}$$

Cette expression a été adaptée pour modéliser l'adsorption en solution en remplaçant la pression par la concentration dans l'eau à l'équilibre (C_e) (Voice et Weber, 1983) :

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

Il faut noter que la constante d'équilibre de l'équation 1 (dite constante de Langmuir) est :

$$K_L = \frac{q_e}{(Q^0 - q_e) C_e}$$

En considérant l'égalité des vitesses à l'équilibre (équation (3)), il vient :

$$k_d q_e = k_a (Q^0 - q_e) C_e$$

$$\text{soit } b = \frac{k_a}{k_d} = \frac{q_e}{(Q^0 - q_e) C_e} \text{ qui n'est autre que } K_L.$$

Remarque :

Le coefficient d'adsorption $b = \frac{k_a}{k_d}$ est relié à l'enthalpie d'adsorption (ΔH) par :

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

2.2.2. Le modèle linéaire

C'est le modèle le plus simple. Selon ce modèle la quantité de soluté absorbée ou adsorbée par unité de masse de solide est directement proportionnelle à la concentration de la solution à l'équilibre.

L'expression générale de ce modèle est la suivante :

$$q_e = K_d C_e \quad (2)$$

avec, K_d = coefficient de distribution (ou coefficient de partage (K_p)),

C_e = concentration de la phase liquide à l'équilibre,

q_e = quantité adsorbée par unité de masse de solide.

Selon Weber *et al.* (1991), ce modèle décrit bien les phénomènes d'adsorption, plus particulièrement à très faibles concentrations de soluté.

En effet, ce modèle est dérivé de celui de Langmuir dans le cas où une faible proportion des sites est occupée à l'équilibre ($Q^0 \gg q_e$). Ceci se produit en général pour de faibles concentrations en solution. Alors $K_L = \frac{q_e}{(Q^0 - q_e)XC_e}$ devient $\frac{q_e}{Q^0C_e}$.

$$\text{Ainsi } K_p = K_L Q^0 = bQ^0$$

$$\boxed{K_p = bQ^0}$$

2.2.3. Le modèle de Freundlich

Ce modèle a également été développé initialement pour les systèmes gaz-solide puis adapté à la modélisation de l'adsorption des ions PO_4^{3-} .

Low et Black (1950) ont été les premiers à appliquer le modèle d'adsorption de Freundlich à l'adsorption du phosphate dans les sols.

Le modèle de Freundlich est le suivant :

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

avec q_e et C_e définis précédemment et k_f et n constantes caractéristiques. Le paramètre k_f est lié à la capacité d'adsorption et n à l'intensité d'adsorption.

2.2.4. Choix d'un modèle

L'équation de Freundlich prend en compte la diminution de l'énergie d'adsorption au cours de la saturation des sites d'adsorption. Du fait de ses origines et ses applications le modèle de Freundlich est un modèle empirique. Aussi, même s'il s'avère rigoureux d'un point de vue thermodynamique pour les cas spécifiques d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (Weber *et al.*, 1991), de nombreux auteurs lui préfèrent le modèle de Langmuir (Olsen et Watanabe, 1957).

Selon Weber *et al.* (1991), il n'est pas rare que les modèles de Freundlich et de Langmuir décrivent avec autant de succès des phénomènes d'adsorption/absorption non linéaires pour des gammes restreintes de concentrations en solution. Les différences entre ces deux modèles apparaissent pour des gammes de concentration larges. En revanche, la

figure III.3 montre qu'aux faibles concentrations, les deux modèles sont proches de la linéarité. Si l'on considère en effet l'équation (5) du modèle de Langmuir, il apparaît que pour de très faibles concentrations en solution, le dénominateur tend vers 1. Sous ces conditions, l'isotherme de Langmuir se réduit donc à une relation linéaire. L'isotherme de Freundlich est linéaire quand $1/n = 1$; or, selon Voice et Weber (1983), cette condition est fréquemment observée dans les études d'adsorption où les concentrations de solide en solution sont très faibles. Le choix d'un de ces deux modèles se fait donc surtout en fonction de l'utilité de leurs paramètres.

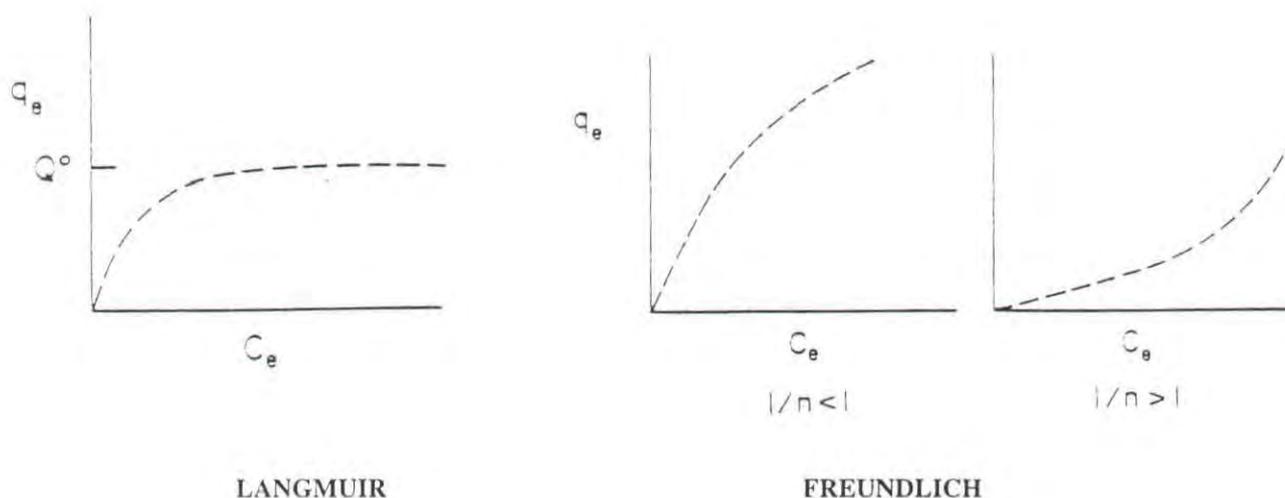


Figure III.3 : Représentation graphique des modèles d'adsorption (d'après Voice et Weber, 1983).

La méthode d'extrapolation à dilution infinie est basée sur le modèle de Langmuir.

L'équation (5) de ce modèle peut se transformer en :

$$\frac{q_e}{C_e} = b \times (Q_0 - q_e) \quad (7)$$

Dans la plupart des expériences visant à déterminer le phosphate échangeable, des masses connues de solide sont ajoutées à des solutions dont la concentration en phosphate est connue. Ces suspensions sont agitées jusqu'à ce que l'équilibre soit supposé atteint. Le phosphate en solution est alors à nouveau analysé. Les variables expérimentales, telles que la concentration du solide en solution (S), la concentration initiale dans la solution (C_i), et la concentration à l'équilibre dans la phase liquide (C_e), sont donc connues. Il est alors possible

de déterminer la concentration initiale sur le solide, q_i , qui représente le phosphate échangeable tel que nous l'avons défini précédemment.

Si l'on définit les variations de la concentration en phosphate dans l'eau et le sédiment durant l'expérience, respectivement tels que $\Delta C_e = (C_e - C_i)$ et $\Delta q_e = (q_e - q_i)$, ces variations dans les expériences en réacteurs sont données par la relation $\Delta q_e = -\frac{\Delta C_e}{S}$.

Or, le coefficient de partage, K_p , est égal à $\frac{q_e}{C_e}$, dans la nomenclature classique de Langmuir.

La variation de la concentration de phosphate sur le sédiment durant l'expérience peut être exprimée par :

$$\Delta q_e = K_p C_e - q_i$$

$$\Delta q_e = K_p (C_i + \Delta C_e) - q_i$$

$$\Delta q_e = K_p (C_i - S \Delta q_e) - q_i$$

$$\Delta q_e (1 + S K_p) = K_p C_i - q_i$$

$$\boxed{\Delta q_e = \left[\frac{K_p}{(1 + S K_p)} \right] \times C_i - \left[\frac{1}{(1 + S K_p)} \right] \times q_i} \quad (8)$$

Cette expression représente la relation principale entre les variables lors des expériences en réacteurs. Pour la plupart des sédiments, il est raisonnable de considérer que les sites occupés représentent une faible proportion de la capacité totale du sédiment. Aussi, $Q^0 \gg q_e$. Le coefficient de partage devient alors $K_p = q_e/C_e = \text{constante} = bQ^0$ (Cf équation (7)).

2.3. Méthodes présentées dans la littérature : analyse critique

Les processus régulant le stockage et le relargage de phosphate dans les sédiments ont fait l'objet de modélisations par différents auteurs (voir par exemple : Krom et Berner,

1980 ; House *et al.*, 1995). Cependant, compte tenu de la diversité des formes de phosphore, des matrices sédimentaires et des conditions physico-chimiques rencontrées (pH, température.....) la formulation des équilibres et des cinétiques à prendre en compte peut s'avérer extrêmement complexe.

Des modèles simples ont été établis qui prennent en compte la concentration en phosphate interstitiel (Boers, 1988), en phosphate échangeable (Krom et Berner, 1980 ; Detenbeck et Brezonik, 1991...). La validité de ces modèles est liée à la capacité de mesurer correctement le phosphate échangeable. Il nous semble important de faire une analyse critique des méthodes d'évaluation du phosphate échangeable présentées dans la littérature.

Ces méthodes sont décrites dans le chapitre II au § 1.2.2.1.

2.3.1. Extraction directe

Dans les expériences d'extraction directe, les auteurs utilisent une seule étape d'extraction pour libérer les formes faiblement liées. Selon la loi d'action de masse ces techniques sont incorrectes pour déterminer le phosphate échangeable qui est en équilibre réversible avec les concentrations de phosphate dans la phase liquide. En effet pour chaque concentration de solide, il existe une concentration spécifique de phosphate dans la phase liquide, en équilibre avec le phosphate correspondant à la phase solide (si l'on suppose en outre que l'équilibre est atteint (voir § 4.1)).

Cependant, d'après l'équation (8), q_i étant également une fonction du coefficient de partage, il ne peut être calculé à partir des variables expérimentales. Si les solutions d'extraction sont dépourvues de phosphate ($C_i = 0$) alors, quand la concentration de solide est très faible, q_i va tendre vers C_e/S . Il serait donc plus correct de travailler sous ces conditions. Toutefois, plus la concentration du solide en solution (S) est faible, plus la concentration à l'équilibre l'est aussi. La mesure du phosphate en solution devient donc imprécise.

2.3.2. Résines échangeuses d'ions

Contrairement à l'extraction directe, l'extraction par résine échangeuse d'ions (celle-ci constituant un "puits" de phosphate) semble fiable pour déterminer le phosphate échangeable, si le temps de contact est suffisant pour permettre l'extraction complète. Cependant, la difficulté principale de cette technique réside dans le choix de la forme de la résine anionique. En effet, ce facteur conditionne le pH de la solution et par là même la quantité de phosphate

extraite. Ainsi, pour des sols et résines diverses, la forme hydrogénocarbonate stabilise le pH entre 6,5 et 8 tandis que la forme chlorure le stabilise entre 4 et 8 (Sibbensen, 1978).

Cette méthode présente de nombreuses séquences : la séparation du solide de la résine, le rinçage, l'élution et la régénération de la résine. Des améliorations ont été apportées. La plus importante consiste à placer la résine dans un sac pour supprimer la principale difficulté, à savoir la séparation du solide de la résine (Sibbensen, 1978). Mais cette technique reste cependant longue à mettre en oeuvre et difficilement applicable à de grandes séries d'échantillons.

2.3.3. Diagrammes tampons

De nombreux auteurs utilisent les diagrammes tampons pour évaluer le phosphate échangeable (voir par exemple : McCallister et Logan, 1978 ; Stabel et Geiger, 1985 ; Sundby *et al.*, 1992 ; Clavero *et al.* 1993). Pour réaliser un diagramme tampon, un sédiment est mis en suspension dans des solutions de différentes concentrations en phosphate ; après équilibre, le phosphate de la solution est analysé et comparé à la concentration initiale. La figure III.4 illustre de manière schématique un diagramme tampon.

Ses utilisateurs mentionnent que le diagramme permet la détermination de la quantité initiale adsorbée sur le sédiment (q_i) par multiplication de EPC_0 par la pente de la droite ou par extrapolation de la droite à $C_i = 0$.

Cette méthode donne une mauvaise évaluation du phosphate échangeable pour deux raisons :

- d'une part, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite dépendent de la concentration de solide utilisée dans l'expérience (figure III.4 et équation (8)),
- d'autre part, le coefficient de partage doit être connu pour la détermination de q_i comme le montre l'équation (8).

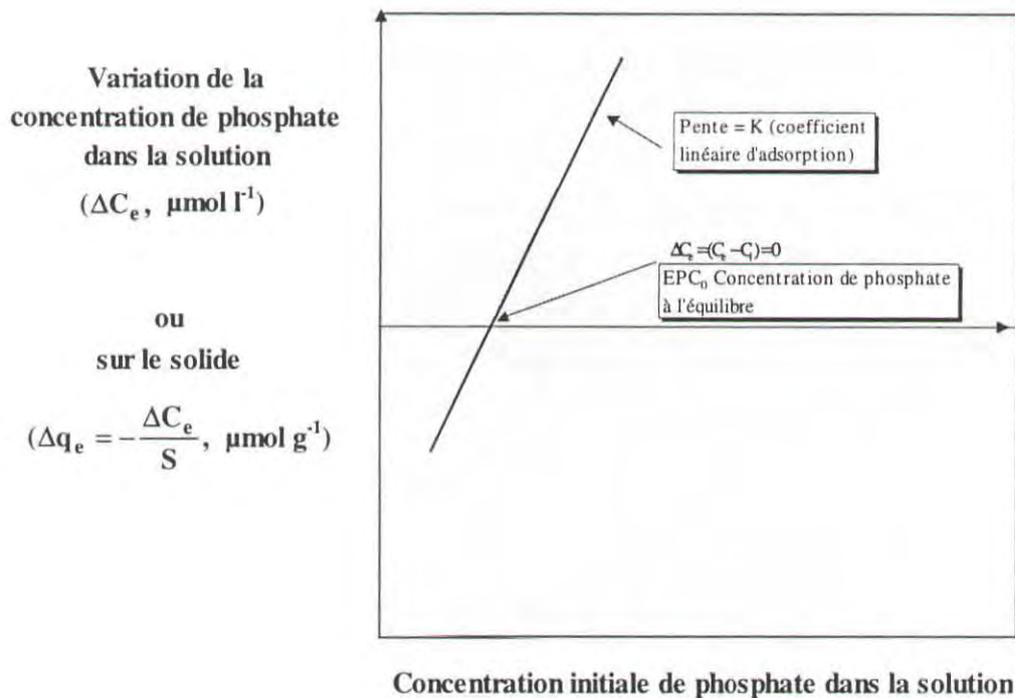


Figure III.4 : Représentation schématique d'un diagramme tampon obtenu par ajout d'une masse donnée de sédiment dans des solutions à concentrations différentes en phosphate (d'après Froelich, 1988).

Pour résoudre ce problème, il serait possible de travailler à une très faible concentration ; l'équation (8) devient alors :

$$\Delta q_e \approx K_p C_i - q_i$$

q_i peut alors être obtenu à $C_i=0$

En fait, cette approximation est inexacte du fait de la faible variation de concentration (ΔC_e). De ce fait, il n'est pas évident que la méthode utilisant le diagramme tampon soit plus correcte que la méthode d'extraction unique.

3. LA METHODE D'EXTRAPOLATION A DILUTION INFINIE

Si l'on admet que le phosphate échangeable se comporte selon la loi de Langmuir, sa mesure, qui nécessite une désorption totale, ne peut se faire que pour une dilution infinie du

sédiment dans le milieu d'extraction. Ceci n'étant pas faisable expérimentalement, la méthode d'extrapolation à dilution infinie (EDI) a été développée au laboratoire.

Cette méthode repose sur le principe suivant : plusieurs niveaux de concentration du sédiment étudié sont mis en suspension dans de l'eau de mer épuisée en phosphate ou un autre milieu équivalent, de façon à couvrir une gamme de faibles concentrations du solide en suspension. La gamme de concentrations habituelle est comprise environ entre 50 et 2000 mg l⁻¹.

La phase liquide est empoisonnée au chlorure mercurique pour éviter une modification des concentrations en phosphate par suite de l'activité bactérienne. Après 25-30 heures de temps de contact, le phosphate est analysé dans la solution surnageante selon la méthode de Murphy et Riley (1962) automatisée par Tréguer et Le Corre. Nous avons vérifié que le mercure n'interférait pas dans la mesure du phosphate. Le temps requis pour la stabilisation des concentrations de phosphate en solution a été déterminé au préalable (voir paragraphe suivant).

Comme la concentration en phosphate dans la solution initiale est nulle ($C_i = 0$), la relation (8) se simplifie en :

$$\Delta q_e = - \left[\frac{1}{1 + SK_p} \right] \times q_i,$$

qui peut être transformé en :

$$\frac{-1}{\Delta q_e} = \frac{1}{q_i} + \frac{SK_p}{q_i},$$

équation linéaire simple, $y = f + gx$, où $y = \frac{-1}{\Delta q_e}$ est une fonction de $x = S$, la concentration de sédiment en solution. L'ajustement de cette équation aux points expérimentaux permet de déterminer le phosphate échangeable, $q_i = \frac{1}{f}$. On rappelle que l'on travaille sous l'hypothèse de $Q^0 \gg q_e$ où $K_p = cste = bQ^0$.

Nous aurions pu choisir de corrélérer directement $\frac{1}{\Delta q_e}$ à S , mais nous avons préféré effectuer l'ajustement de type asymptotique $\frac{1}{\Delta q_e} = f\left(\frac{1}{S}\right)$, $\frac{1}{S}$ étant appelé "dilution du

sédiment". Nous avons utilisé le logiciel d'ajustement de courbes Tablecurve et considéré que $Y = -\Delta q_e$ et $X = \frac{1}{S}$. Il suffit alors d'ajuster l'équation $\frac{1}{Y} = f + \frac{g}{X}$.

En outre, une fois q_i déterminé, le coefficient de partage est obtenu à partir de :
 $K_p = g q_i$.

4. APPROCHE EXPERIMENTALE

Dans cette approche, les sédiments utilisés ont été prélevés dans les 2-3 cm superficiels en utilisant une benne Shipek. Ils ont été traités selon le protocole présenté en annexe (figure A.1). Des tests de comparaison réalisés à partir de sédiment frais (expériences réalisées à bord), fraîchement congelé et lyophilisé ont mis en évidence des résultats très comparables quel que soit le traitement appliqué (figure A. 6, en annexe). Il faut en outre souligner que, malgré les faibles quantités de sédiment extrait, les niveaux de phosphate dans les solutions surnageantes étaient toujours plusieurs fois supérieurs à la limite de quantification de la méthode (10 fois la déviation standard du blanc, c'est à dire $0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$).

4.1. Etude cinétique préliminaire

Cette étude avait pour but de déterminer la durée d'établissement de l'équilibre d'adsorption-désorption du phosphate entre le sédiment et une solution initialement très pauvre en phosphate.

Ces cinétiques ont été réalisées pour plusieurs types de sédiments (sableux à vaseux) et dans différentes solutions :

- Eau de mer épuisée en phosphate ($\text{PO}_4^{3-} < 0,01 \mu\text{mol l}^{-1}$). L'eau de mer appauvrie est obtenue en stockant une eau non filtrée dans des flacons en polyéthylène, à la lumière et à température ambiante pendant plusieurs mois.

- Eau Milli-Q

Les figures III.5 et III.6 représentent l'évolution de la concentration en phosphate de la solution (concentration du solide dans l'eau : environ 100 mg l^{-1}) pour différents sédiments et milieux d'extraction.

L'équilibre est atteint au bout d'un jour environ pour les deux sédiments. Il n'apparaît pas de différences significatives entre l'eau milli-Q et l'eau de mer appauvrie. Nous avons donc considéré le temps de contact de 25-30 heures satisfaisant dans la majorité des cas.

Toutefois, ces expériences poursuivies pendant sept à dix jours, mettent en évidence une libération lente au delà de la journée. Nous avons vu en effet au chapitre I que selon Barrow (1983) et Froelich (1988), l'adsorption se fait suivant un mécanisme en deux étapes : à une adsorption rapide et en surface, succède une lente pénétration par diffusion à l'intérieur du solide (et inversement pour la désorption). La libération lente est donc attribuée à ce deuxième mécanisme ou à une dissolution et ne peut donc pas en conséquence être comptabilisée comme du phosphate échangeable, malgré son intérêt dans les échanges eau-solide.

Seul le phosphate adsorbé en surface sera donc extrait dans les conditions de la présente étude. En outre, une étude plus détaillée des cinétiques de désorption est réalisée au chapitre V.

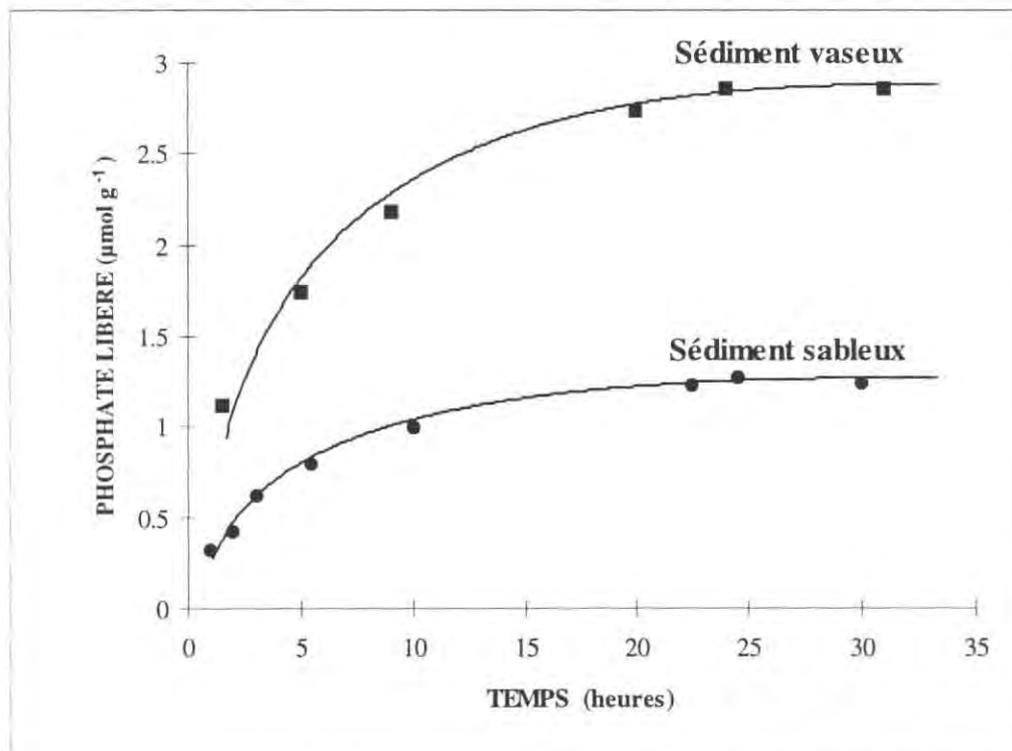


Figure III.5 : Cinétique de désorption dans l'eau de mer appauvrie dans le cas de deux sédiments, l'un vaseux, l'autre sableux.

Sédiment vaseux : estuaire de La Loire ; classe granulométrique < 63 µm : 70 % ; perte à 500 °C : 14 %.

Sédiment sableux : Baie de Seine ; classe granulométrique < 63 µm : 0,3 % ; perte à 500 °C : 2 %.

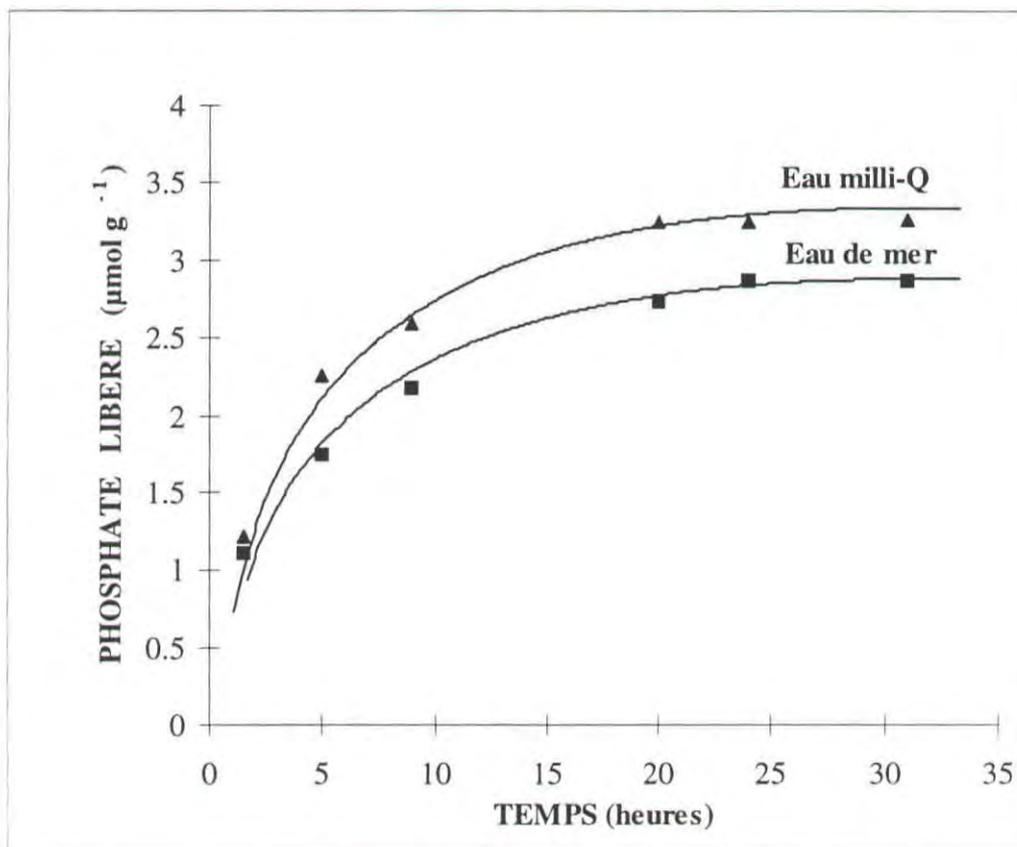


Figure III.6 : Cinétique de désorption d'un sédiment vaseux dans deux solutions d'extractions (eau de mer, eau milli-Q).

Sédiment vaseux : estuaire de La Loire ; classe granulométrique < 63 µm : 70 % ; perte à 500 °C : 14 %.

4.2. Application de la méthode d'extrapolation à dilution infinie

Deux sédiments côtiers collectés en Baie de Seine ont été extraits en utilisant de l'eau de mer appauvrie (salinité : 35 PSS). La concentration de phosphate dans l'eau, convertie en quantité libérée par unité de masse de solide, est portée en fonction de la dilution du solide (figure III.7).

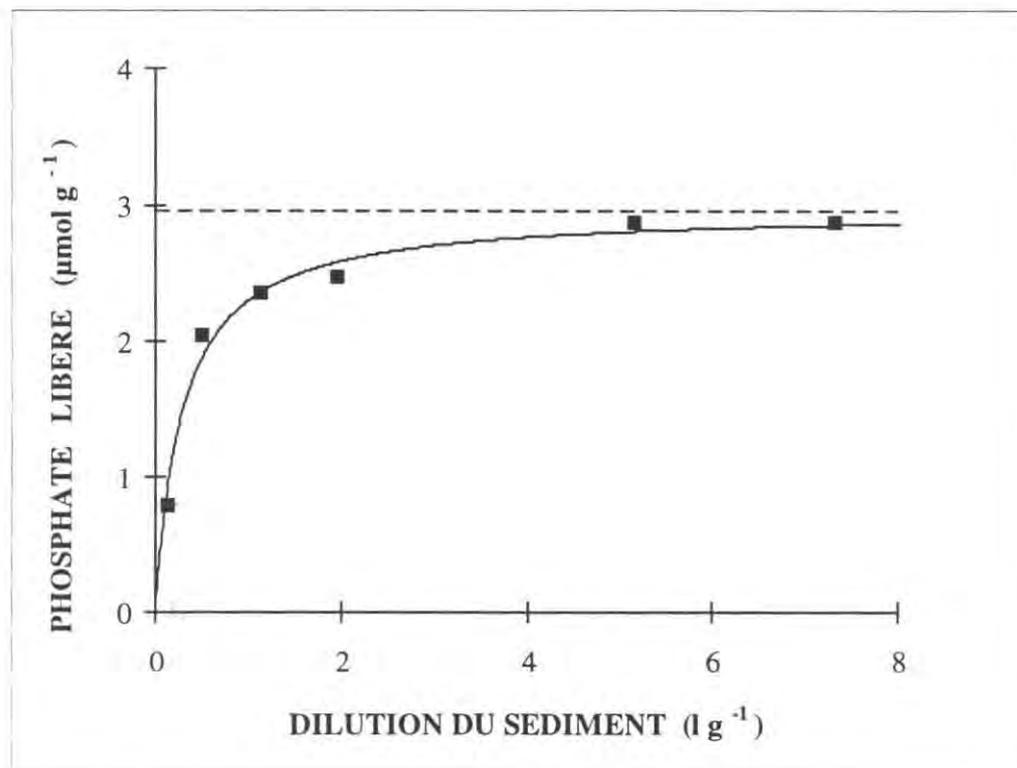


Figure III.7 : Application de la méthode d'extrapolation à dilution infinie (EDI) pour la détermination du phosphate échangeable d'un sédiment côtier (Baie de Seine ; classe granulométrique $< 63 \mu\text{m}$: 2 % ; perte à 500°C : 1 %) dans l'eau de mer.

L'eau de mer étant le milieu réel dans lequel les particules étudiées sont dispersées, la quantité de phosphate ainsi déterminée représente la réserve réelle en phosphate disponible sur les particules pour une période de temps de quelques douzaines d'heures de désorption.

Les figures III.5, III.6 et III.7 montrent que l'application des méthodes d'extraction unique (voir chapitre II) doit conduire à une forte sous-estimation du phosphate échangeable du fait d'un temps de contact et d'une dilution insuffisants. Effectivement, la comparaison entre les résultats obtenus par la méthode EDI et différentes méthodes d'extraction unique met en évidence cette sous-estimation (tableau III.1). Des concentrations 2 à 10 fois plus élevées sont obtenues avec la méthode EDI. Les autres méthodes présentent une large plage de variation des concentrations ; aussi, leur comparaison et leur interprétation sont rendues difficiles. De plus, des milieux différents du milieu naturel tels que NaCl, NH_4Cl (force ionique différente, pH différent.....) étant utilisés, les résultats obtenus sont par ailleurs sujets à caution.

Tableau III.1 : Extraction de sédiments côtiers par différentes méthodes. Comparaison des méthodes d'extraction unique avec la méthode EDI.

Conditions d'extractions :

- 1 NaCl 1 mol l⁻¹, 0,5 h, 12 g l⁻¹ sédiment sec (Williams *et al.*, 1971)
- 2 NH₄Cl 1 mol l⁻¹, 1 h, 1 g l⁻¹ sédiment sec (Hieltjes et Lijklema, 1980)
- 3 H₂O, 10 min, 1 cm³ sédiment humide dans 50 ml (Psenner *et al.*, 1984, 1988)
- 4 MgCl₂ 1 mol l⁻¹, 2 h, 10 g l⁻¹ sédiment sec (Ruttenberg, 1992)

CARACTERISTIQUES DU SEDIMENT	Concentrations obtenues par différentes méthodes à extraction unique et la méthode EDI				
	1	2	3	4	EDI
69 % < 63 µm ; perte à 500 °C : 14 %	0,83	2,53	0,15	0,75	5,18
91 % < 63 µm ; perte à 500 °C : 10 %	0,76	1,21	0,17	0,65	2,75
39 % < 63 µm ; perte à 500 °C : 4 %	0,43	0,80	0,14	0,33	1,35
84 % < 63 µm ; perte à 500 °C : 6 %	0,48	0,93	0,13	0,42	2,32
11 % < 63 µm ; perte à 500 °C : 1 %	0,10	0,14	0,06	0,09	0,35
8 % < 63 µm ; perte à 500 °C : 1 %	0,06	0,13	0,02	0,08	0,15

Selon Van Eck (1982) qui a testé plusieurs milieux d'extraction (NH₄Cl, NaCl, NH₄OAc), la méthode qui permettrait d'extraire le maximum de phosphate échangeable est celle qui utilise le NH₄Cl (figure III.8).

La méthode d'extrapolation à dilution infinie a été mise en oeuvre dans les procédures testées par Van Eck (1982) afin de comparer les différents milieux d'extraction. Il apparaît que le NaCl extrait plus de phosphate échangeable que le NH₄Cl, un résultat qui est en contradiction avec celui de Van Eck (figure III.9). Williams *et al.* (1976) ont utilisé une concentration de sédiment d'environ 12 g l⁻¹ pour l'extraction au NaCl et Hieltjes et Lijklema (1980) une concentration de seulement 1 g l⁻¹ pour l'extraction au NH₄Cl (figure III.9). Or nos résultats montrent que la quantité de phosphate échangeable libérée par le sédiment varie en fonction de la concentration de solide en solution.

De ce fait, en utilisant les méthodes d'extraction unique, sous les conditions rapportées par leurs auteurs, les résultats ne sont pas comparables étant donné que les temps d'extraction et la concentration de solide diffèrent d'un extractant à l'autre.

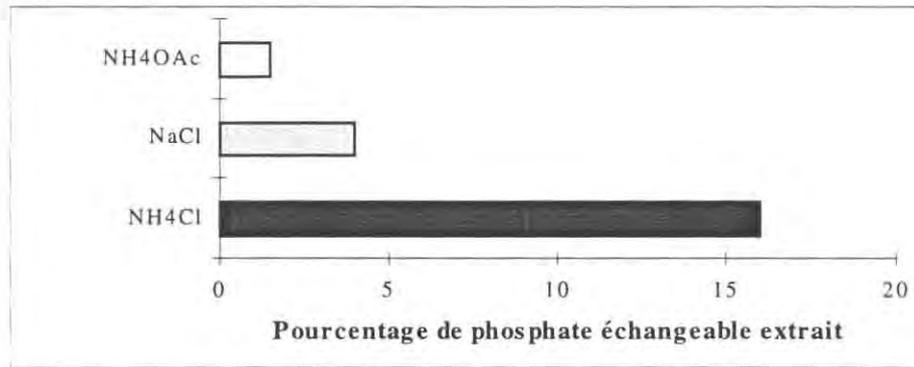


Figure III.8 : Comparaison de diverses procédures d'évaluation du phosphate échangeable (d'après Van Eck, 1982).

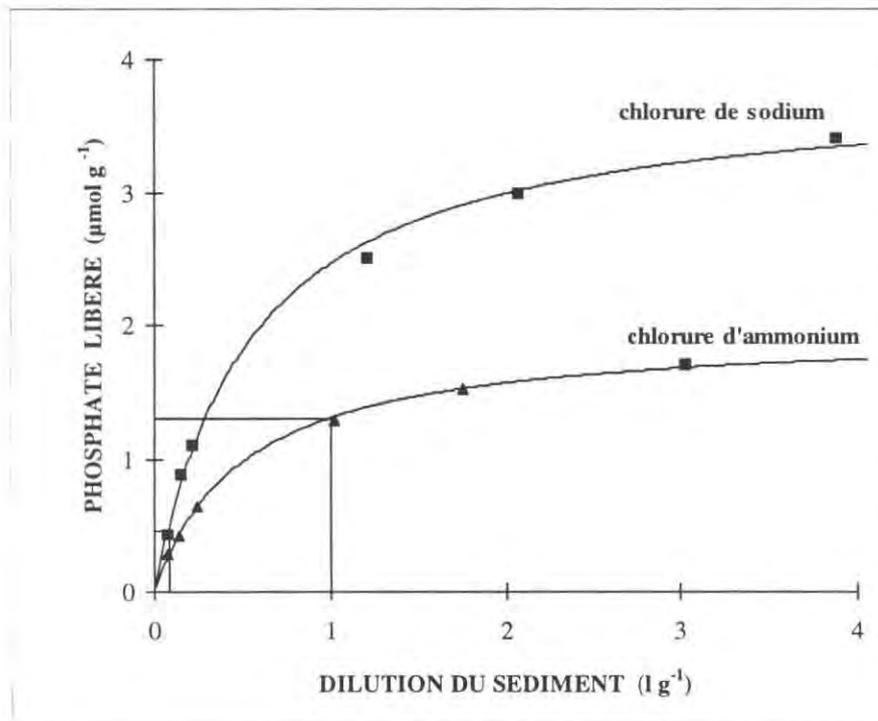


Figure III.9 : Comparaison du pouvoir extractant de solutions de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium ; application de la méthode EDI.

Les mesures ont été effectuées pour un sédiment marin côtier (estuaire externe de La Gironde ; classe granulométrique $< 63 \mu\text{m}$: 56 % ; perte à 500°C : 15 %).

Les concentrations de solide utilisées dans les méthodes d'extraction uniques sont indiquées et montrent qu'elles conduisent à une mauvaise conclusion à propos du pouvoir extractant.

4.3. Effet du pH sur la mesure du phosphate échangeable

Le pH de la solution est l'un des facteurs qui gouvernent les échanges de phosphate entre les phases liquide et solide (voir § 2.4.4, chapitre I). A la fois l'état de surface (Schindler et Stumm, 1987) et la forme d'orthophosphate dominante en solution sont liés à cette variable (voir § 2.4.4, chapitre I).

Afin de mettre en évidence les variations de la quantité de phosphate échangeable extraite par gramme de sédiment en fonction du pH de la solution, les expériences suivantes ont été réalisées : sept à neuf séries d'échantillons, chacune à pH fixé et à sept niveaux de concentrations en sédiment sont préparées, ceci pour permettre une extrapolation à dilution infinie. Les dilutions sont effectuées grâce à de l'eau de mer appauvrie en phosphate empoisonnée au mercure (figure III.10) ou grâce à une solution de NaCl 1 mol l⁻¹ (figure III.10). Le pH de la solution est alors ajusté par addition de soude ou d'acide chlorhydrique à 10 %.

Dans le cas d'un sédiment sableux extrait à l'eau de mer, la figure III.10 montre une valeur minimale de phosphate échangeable autour de pH 6. La zone de pH 6,5 à 9, dans laquelle la quantité désorbée augmente, correspond à la prédominance de la forme HPO_4^{2-} par rapport à H_2PO_4^- (voir figure I.6, chapitre I). Dans le cas d'un sédiment vaseux extrait avec une solution de NaCl tamponnée à pH 8, la courbe obtenue présente un minimum autour de pH = 7. La zone de 7,5 à 9, dans laquelle la quantité désorbée augmente, correspond à la forte prédominance des formes HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} par rapport à H_2PO_4^- .

Dans les deux cas étudiés deux phénomènes liés au pH entrent en jeu :

① Adsorption sur les oxydes

Du fait de leurs propriétés de surface, les oxydes de fer(III) et les oxydes d'aluminium peuvent adsorber le phosphate (voir chapitre I). Le passage en milieu basique correspond à une augmentation de la compétition entre les ions hydroxyde et les ions phosphate, leur système de fixation à la surface des métaux étant le même. L'ensemble entraîne une diminution de l'adsorption du phosphate sur le fer et l'aluminium (Boström *et al.*, 1982). Cet échange de ligands, par fragilisation des liaisons entre le phosphate et les métaux, expliquerait la libération accrue du phosphate à un pH supérieur à 8. Une désorption maximale serait observée pour des pH de 10,5-11 (Andersen, 1975 et Drake et Heany, 1987). Ce même mécanisme peut également expliquer l'augmentation de l'adsorption lorsque le pH diminue (voir figure I.7 au chapitre I, d'après Stumm et Morgan, 1981).

Il faut aussi signaler que l'effet du pH sur la mobilité du phosphate piégé par les hydroxo-complexes ferriques ne peut être observé qu'en milieu oxygéné. En effet, dans les milieux à faible potentiel rédox, le fer existe sous sa forme réduite qui ne présente aucun pouvoir complexant vis à vis de PO_4^{3-} .

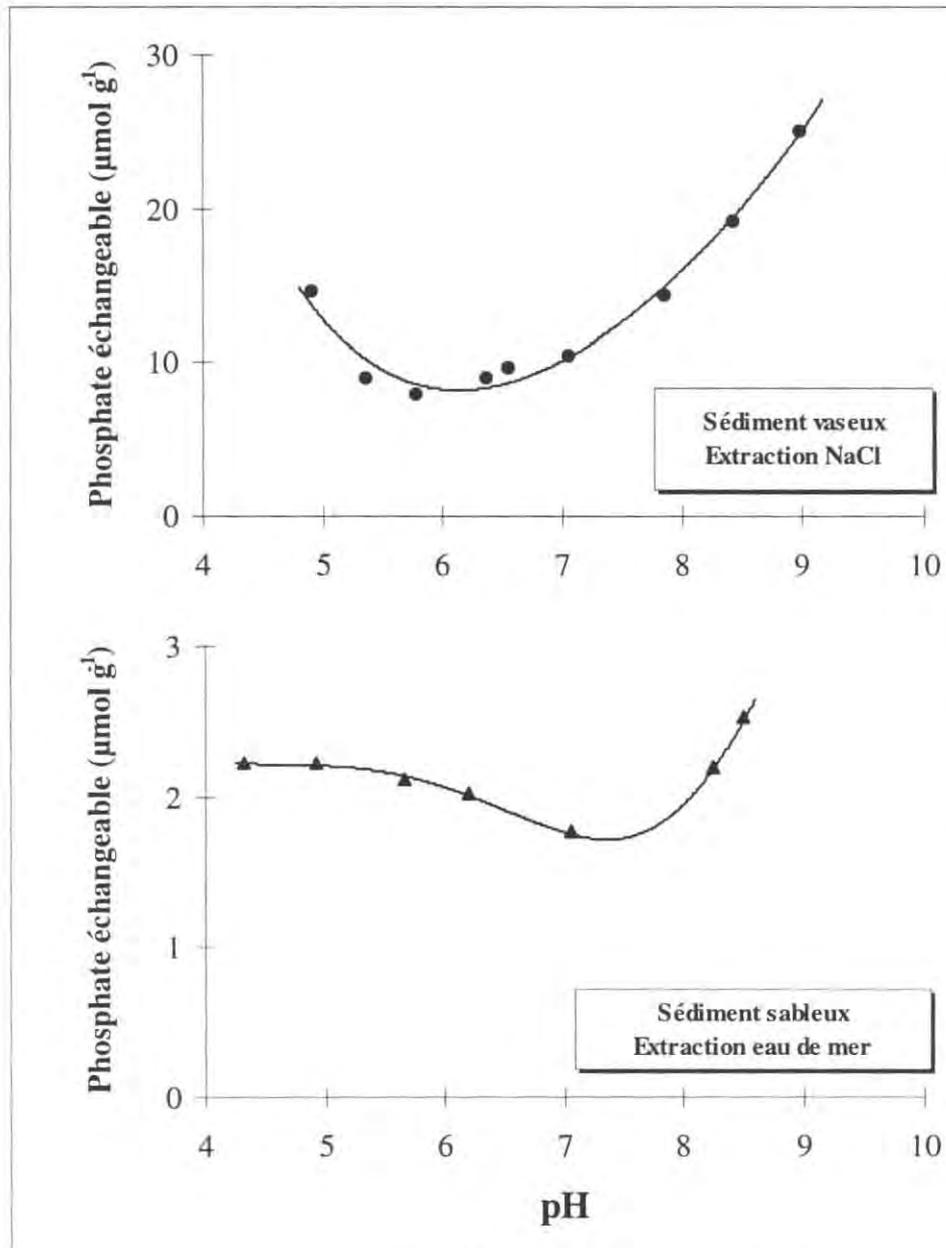


Figure III.10 : Variation du phosphate échangeable en fonction du pH de la solution d'extraction. Application à un sédiment riche en argile (estuaire de L'Elorn ; classe granulométrique $< 63 \mu\text{m}$: 95 % ; perte à 500°C : 17 %) extrait avec du NaCl 1 mol l^{-1} et à un sédiment sableux (Baie de Seine ; classe granulométrique $< 63 \mu\text{m}$: 1,5 % ; perte à 500°C : 1,5 %) extrait à l'eau de mer.

② Dissolution

En acidifiant la solution, une dissolution de FePO_4 et de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est possible (figure III.11), phénomène interférant avec celui étudié initialement.

Il peut expliquer l'allure des courbes de libération de phosphate échangeable en fonction du pH et notamment l'augmentation observée à $\text{pH} = 5,5$ dans le cas de la solution de NaCl et à $\text{pH} = 6,5$ dans le cas de l'eau de mer appauvrie. Pour la dissolution de l'hydroxy-apatite, Rootare *et al.* (1962) proposent un mécanisme de dissolution en deux étapes, la première rapide, la deuxième plus lente.

Il apparaît donc que le rôle du pH sur la mobilité de PO_4^{3-} sera différent suivant la nature du sédiment. Le comportement sera fonction de la richesse relative du sédiment en Fe, Al et Ca.

Remarque : Il faut également prendre en compte l'existence du phosphate sous différentes formes (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} , voir chapitre I, figure I.6) en fonction du pH. Toutefois, il est difficile de discriminer dans quelle mesure ces différentes formes sont impliquées dans les phénomènes présentés ci-dessus.

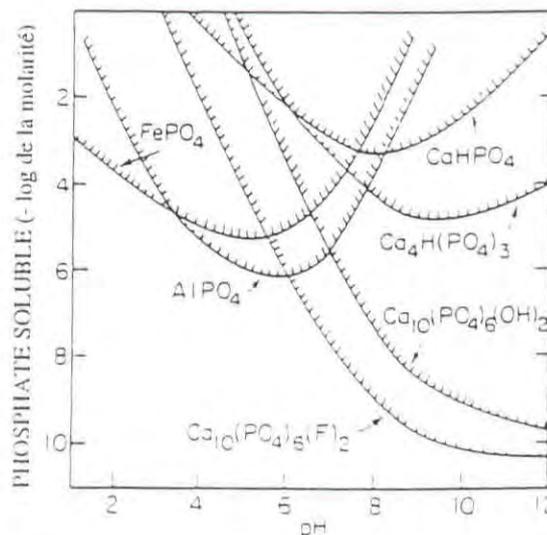


Figure III.11 : Diagramme de solubilité des phosphates.

Ceci montre le rôle majeur du milieu d'extraction dans l'obtention de données représentatives des conditions naturelles.

Le rôle du pH étant important dans la détermination du phosphate échangeable et du fait qu'il n'est pas facile de se procurer une eau dépourvue de phosphate, nous avons testé l'utilisation d'une solution de bicarbonate de sodium de même capacité tampon que l'eau de mer ($2,5 \text{ mmol l}^{-1}$). La figure III.12 montre que les résultats sont assez comparables. Cette expérience met en évidence combien ce facteur est primordial en comparaison de la composition globale de l'extractant (force ionique ...), contrairement à ce que suggérait Froelich (voir chapitre I).

Le problème du phosphate interstitiel est souvent évoqué. Ce phosphate est pris en compte en tant que phosphate échangeable, ce qui n'est pas en contradiction avec la définition donnée. Toutefois, étant donné qu'il n'est pas lié à la phase solide, son devenir est différent de celui du phosphate échangeable dans l'environnement naturel. Il est à noter que ce phosphate, même à ses teneurs les plus élevées, ne représente que quelques pourcents du phosphate échangeable.

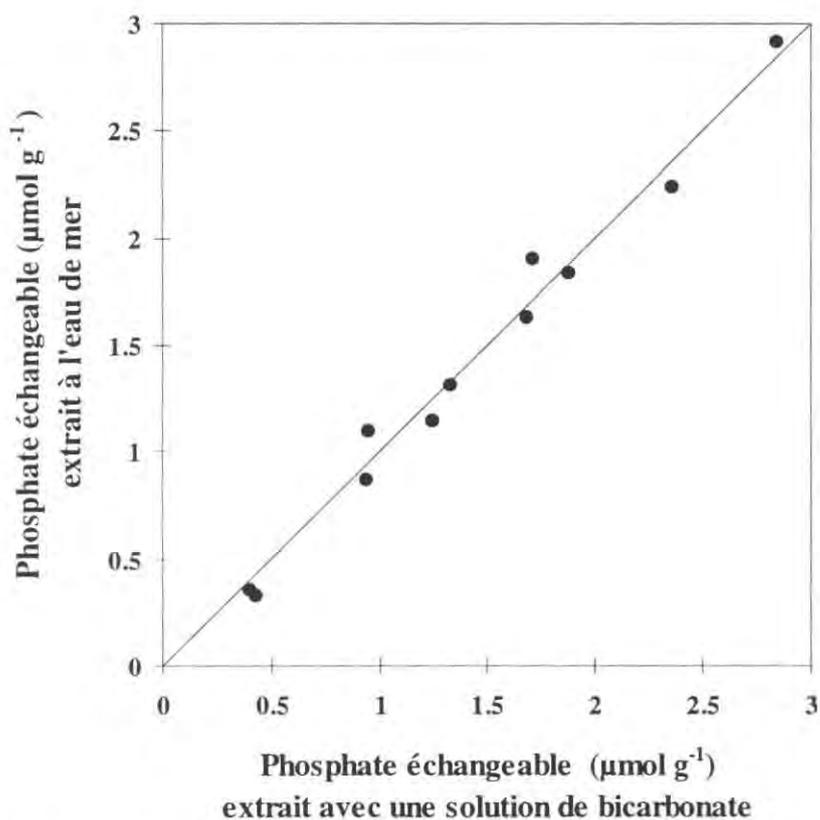
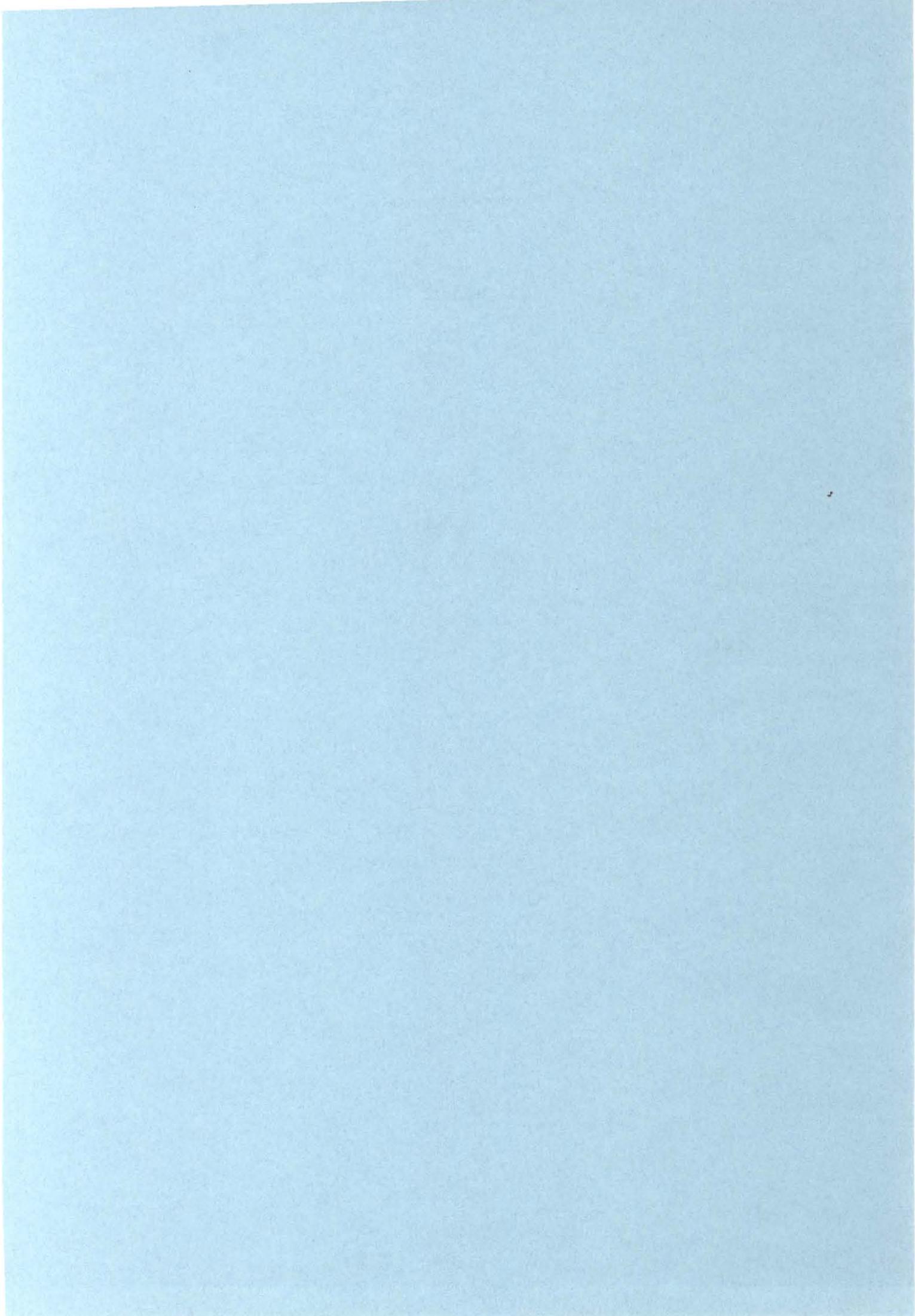


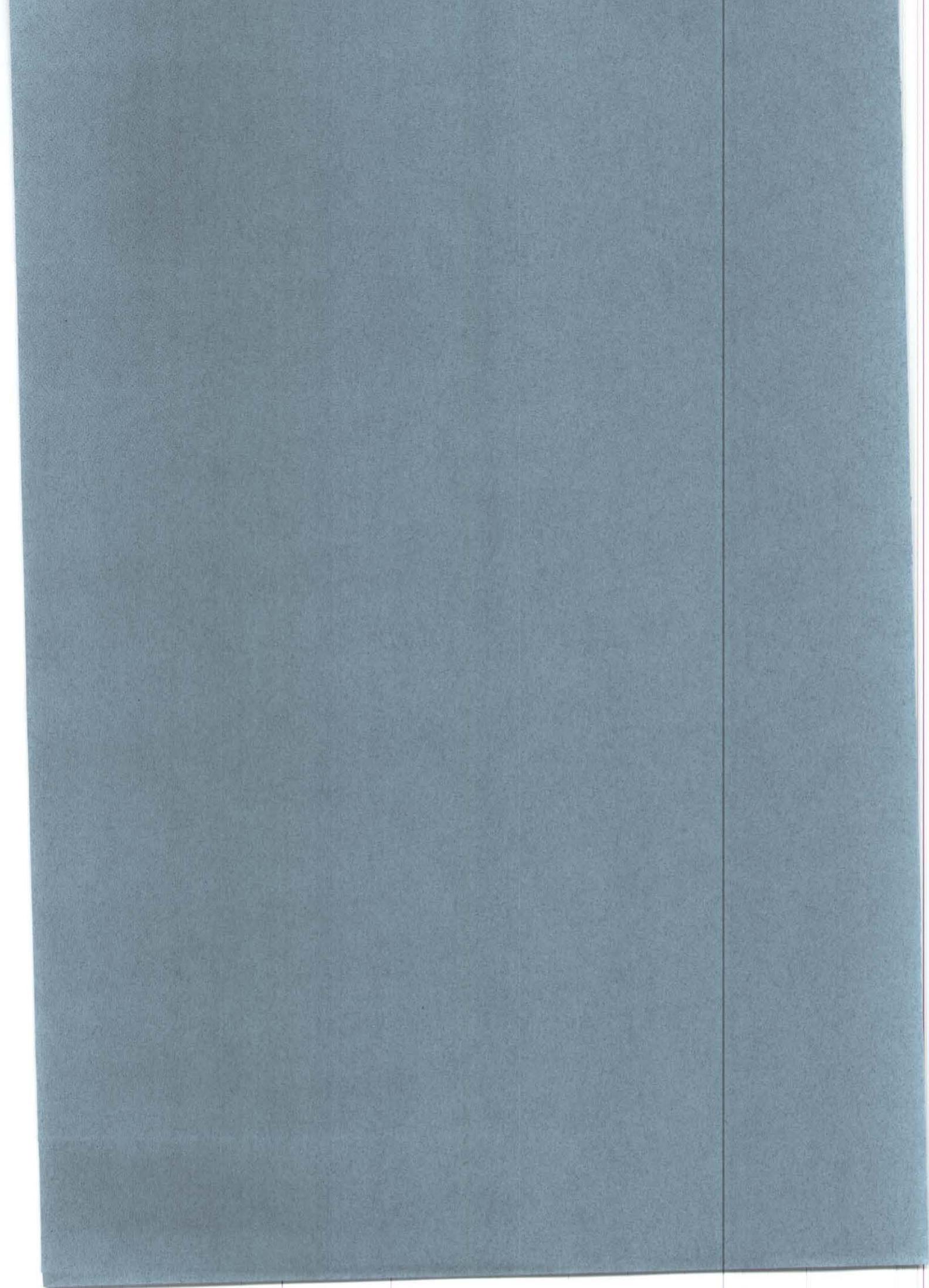
Figure III.12 : Comparaison des résultats de la méthode EDI.
a) utilisation de l'eau de mer,
b) utilisation d'une solution de bicarbonate $2,5 \text{ mmol l}^{-1}$.
Différents sédiments de la Baie de Seine correspondant à différentes périodes de l'année ont été utilisés. Caractéristiques : classe granulométrique $< 63 \text{ µm}$ comprise entre 0,1 % et 3 % et perte à 500 °C entre 1 et 2 %.

5. CONCLUSION

Dans un premier temps, une définition précise du phosphate échangeable a été proposée. Elle fait référence au phosphate libéré dans des conditions extrêmes de dilution du solide. Elle présente l'avantage de ne pas prendre en compte les interactions entre le composé et la phase solide. A partir de cette définition, une méthode nouvelle a été développée pour évaluer le phosphate échangeable. Elle consiste à extraire le sédiment dans le milieu naturel ; plusieurs niveaux de dilution sont utilisés afin de tenir compte de l'équilibre d'adsorption/désorption. L'effet du pH sur l'évaluation du phosphate échangeable a été étudié. Nos résultats indiquent que la désorption dans l'eau de mer appauvrie augmente dans la zone de pH comprise entre 7,5 et 9. La comparaison de cette méthode d'Extrapolation à Dilution Infinie (EDI) avec les méthodes d'extraction unique montre que ces dernières conduisent à une sous-estimation d'un facteur 2 à 10 du phosphate échangeable.

Pour obtenir des résultats représentatifs du milieu naturel, il est donc essentiel d'utiliser une solution extractante se rapprochant le plus possible de l'eau de mer en contact avec le sédiment. Il est possible d'utiliser l'eau de mer elle-même lorsqu'elle est dépourvue de phosphate ; une solution artificielle présentant un pH et un effet tampon équivalents à ceux de l'eau de mer naturelle peut aussi convenir.





Chapitre IV

FORMES DU PHOSPHORE SEDIMENTAIRE ET PARTICULAIRE DANS LES SYSTEMES COTIERS : CAS DE LA BAIE DE SEINE, DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE ET DE LA GIRONDE

1. SITES D'ETUDES ET CAMPAGNES A LA MER

1.1. Baie de Seine

1.1.1. Cadre Naturel

La Baie de Seine est le réceptacle du plus grand fleuve se déversant en Manche, et constitue donc à ce titre un domaine d'étude particulier. La Seine draine un bassin de 75 000 m² et transporte en moyenne 400 m³ d'eau par seconde et de 0,5 à 1 million de tonnes de matières particulaires par an. Couvrant 15 % du territoire français, le bassin versant de la Seine accueille cependant environ 20 % des superficies agricoles, 30 % de la population et 40 % des activités économiques de la France (Goujon *et al.*, 1992). Soumise à une pression agricole, urbaine et industrielle plus forte que les autres zones côtières, la Baie de Seine est un

milieu sensible, notamment en ce qui concerne l'enrichissement en éléments nutritifs, particulièrement l'azote et le phosphore. La Seine est parmi le plus riche des fleuves français en phosphate dissous, avec un flux de 6 400 à 8 400 t a⁻¹, correspondant à environ 100 kg/km² de bassin versant (Aminot *et al.*, 1993).

L'estuaire de la Seine est caractérisé par deux domaines distincts (figure IV.1, d'après Avoine, 1981) : l'estuaire non saumâtre (soumis à la marée dynamique), de Poses à Tancarville et l'estuaire saumâtre, de Tancarville à Honfleur (estuaire amont) et de Honfleur au Havre (estuaire aval).

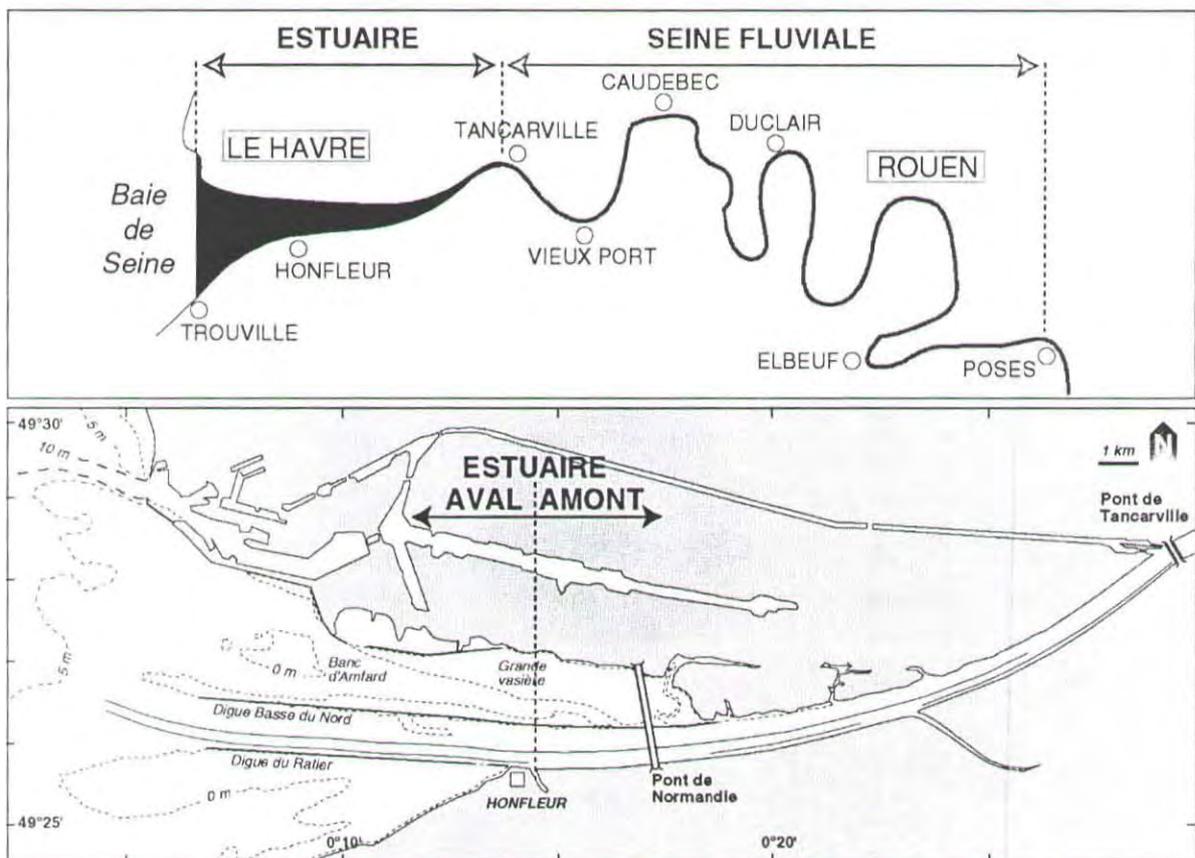


Figure IV.1 : Morphologie de l'estuaire de la Seine.

1.1.2. Campagnes de prélèvement

Les sédiments de la baie et le matériel particulaire de l'estuaire ont été prélevés lors de 7 campagnes : 4 ont été réalisées entre février et juillet 1992 et 3 entre avril et septembre 1994. De plus, une campagne a été organisée par le Réseau National d'Observation (R.N.O.¹) en novembre 1991 : elle a permis des prélèvements de matériel particulaire dans l'estuaire. Les campagnes sont présentées tableau IV.1.

Les études ont été développées sur différentes conditions de crue et de marée (tableau IV.1). La figure IV.2 (d'après Aminot *et al.*, 1997) présente les débits de la Seine de janvier à juillet 1992 et de mars à septembre 1994. Les campagnes de prélèvement y sont reportées.

En 1992, la campagne de février, effectuée par fort coefficient de marée et en période de petite crue ($500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), peut être considérée comme la référence hivernale (minimum d'activité biologique) ; l'impact de la Seine pour cette période est à son maximum. Aux autres campagnes le débit était significativement inférieur au débit moyen. En 1994, lors de la campagne d'avril effectuée par fort coefficient de marée, le débit était proche du débit moyen de l'année ($750 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ contre un débit moyen de $700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Aux autres campagnes, le débit était nettement inférieur au débit moyen annuel.

Tableau IV.1 : Conditions de crue et coefficients de marée lors des 8 campagnes réalisées en Baie de Seine.

Rappel : débit moyen interannuel = $400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (période 1977-1994).

CAMPAGNES	DATE	DEBIT DE LA SEINE		COEFFICIENT DE MAREE	
		min-max ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)		min-max	
R.N.O. 91	6-8 novembre 1991	210		85-90	
SEDISEINE 1	18 février 1992	505-615		87-114	
PHYTOSEINE 1	29 avril 1992	290-340		34-73	
SEDISEINE 2	3 juin 1992	140-300		86-90	
PHYTOSEINE 2	1er juillet 1992	105-240		73-98	
NUTRISEINE 1	25-28 avril 1994	680-816		102-113	
NUTRISEINE 2	22-25 juin 1994	205-310		91-99	
NUTRISEINE 3	22-25 septembre 1994	325-405		64-89	

¹Le R.N.O. est un réseau de mesures mis en place par l'IFREMER à la demande du Ministère de l'Environnement, sur tout le littoral français, de la Manche à la Méditerranée. Le R.N.O. effectue notamment des mesures dans l'estuaire de la Seine, de la Loire et dans la Gironde. Nos stations correspondent à des stations R.N.O.

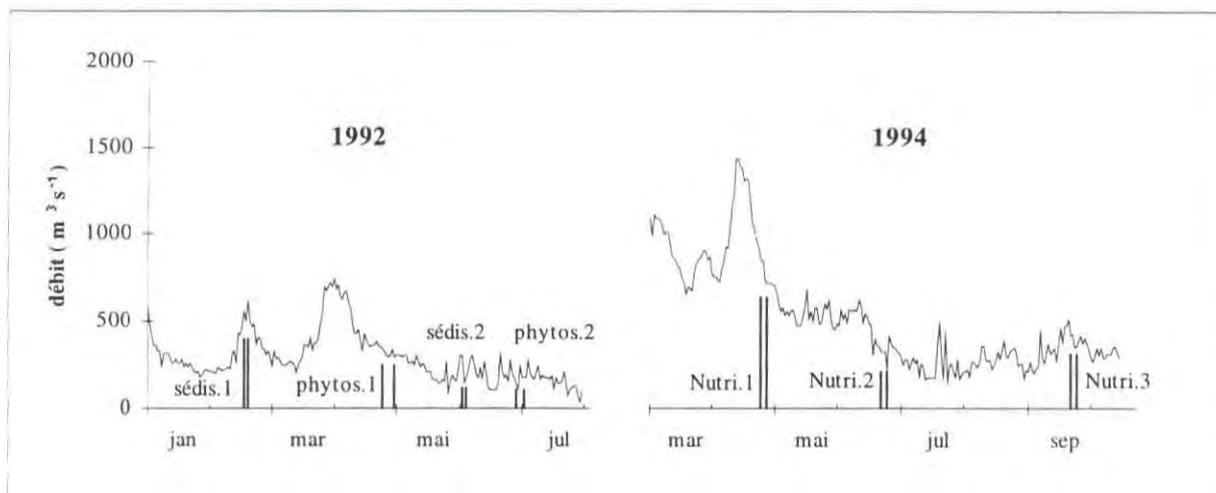


Figure IV.2 : Débits de la Seine de janvier à juillet 1992 et de mars à septembre 1994. Les campagnes de prélèvements réalisées sont précisées (Aminot *et al.*, 1997).

Des prélèvements dans la **colonne d'eau** ont été réalisés dans l'objectif d'une étude de la distribution des nutriments (Aminot *et al.*, 1997). Deux situations de marée ont été étudiées au cours de certaines campagnes (basse mer et pleine mer). La situation de basse mer a été étudiée à chaque fois car elle représente le cas d'extension maximale du panache de la Seine. Par ailleurs, la surface et le fond ont été systématiquement échantillonnés. Toutefois, seules seront utilisées dans cette étude les données concernant les prélèvements de fond.

Le **sédiment** a été échantillonné à 14 stations en 1992. Le tableau IV.2 et les figures IV.3 et IV.4 donnent la position des points de prélèvement aux différentes campagnes. En 1994, suite aux résultats obtenus en 1992 concernant la spéciation du phosphore sédimentaire, nous avons choisi de prélever les sédiments uniquement dans la moitié Est de la baie. Un maximum de 10 stations ont ainsi été échantillonnées. Les sédiments ont été prélevés indifféremment à pleine mer ou à basse mer.

Les prélèvements de **matériel particulaire** dans l'estuaire ont été effectués en surface, entre l'embouchure et Tancarville (25 km), limite aval des eaux douces, au cours de la remontée de l'estuaire, à contre-courant et aux environs de la basse mer. Les stations estuariennes (stations 22, 23 et 24) ont été positionnées afin de couvrir la gamme des eaux saumâtres. La figure IV.5 donne la position moyenne des points de prélèvement du matériel particulaire.

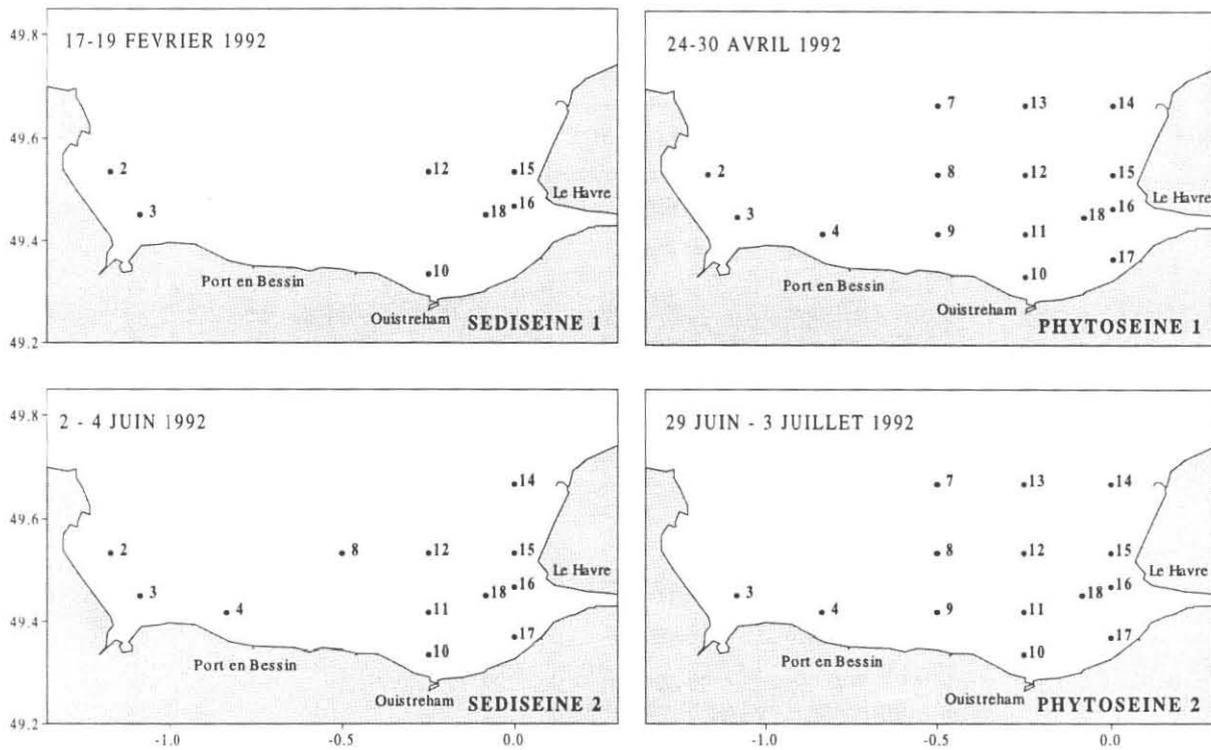


Figure IV.3 : Position des points de prélèvement de sédiment en Baie de Seine (campagnes de 1992).

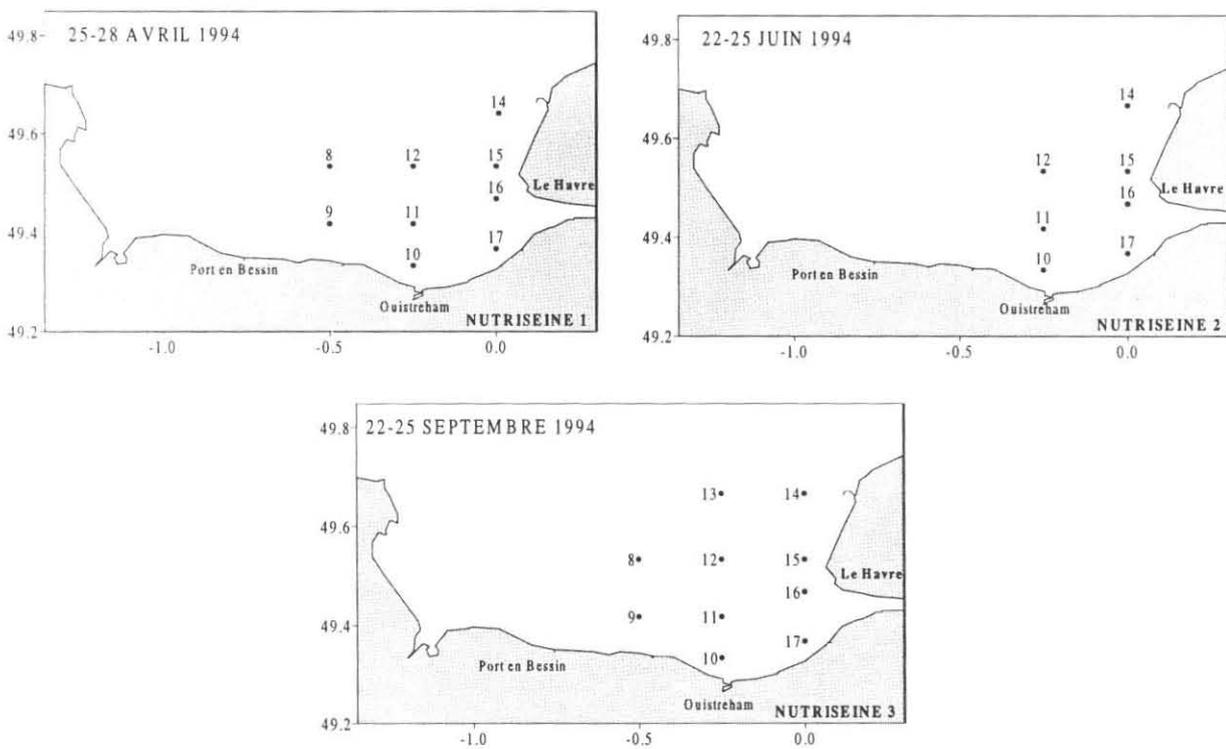


Figure IV.4 : Position des points de prélèvement de sédiment en Baie de Seine (campagnes de 1994).

Tableau IV.2 : Coordonnées des points de prélèvement (campagnes de 1992).

STATION	LATITUDE	LONGITUDE
2	N 49° 32'	W 01° 10'
3	N 49° 27'	W 01° 05'
4	N 49° 25'	W 00° 50'
7	N 49° 40'	W 00° 30'
8	N 49° 32'	W 00° 30'
9	N 49° 25'	W 00° 30'
10	N 49° 20'	W 00° 15'
11	N 49° 25'	W 00° 15'
12	N 49° 40'	W 00° 15'
13	N 49° 40'	W 00° 15'
14	N 49° 40'	W 00° 00'
15	N 49° 32'	W 00° 00'
16	N 49° 28'	W 00° 00'
17	N 49° 22'	W 00° 00'
18	N 49° 27'	W 00° 05'

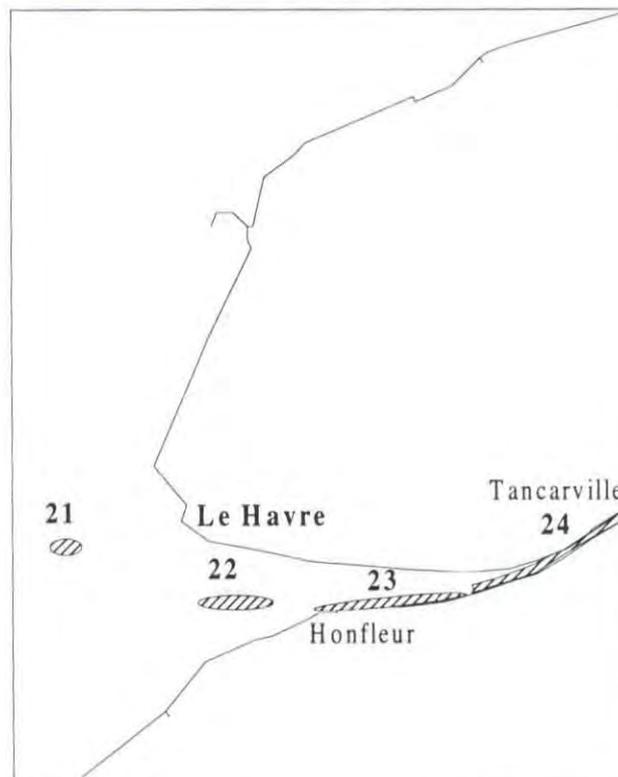


Figure IV.5 : Zones correspondant aux stations de prélèvement du matériel particulaire dans l'estuaire de la Seine (campagnes de 1992).

1.2. Loire

1.2.1. Cadre naturel

La Loire est le plus long des fleuves français. De régime assez irrégulier, il se déverse dans l'Océan Atlantique par un vaste estuaire, où sont établis les ports de Nantes et Saint-Nazaire. Cet estuaire présente un étranglement rocheux, très caractéristique entre Saint-Nazaire et Mindin, qui permet de le diviser en deux parties (figure IV.6) :

- l'estuaire externe, en aval de ce rétrécissement, s'étendant jusqu'à la pointe St Gildas et la pointe de Chemoulin (10 à 15 km de longueur),
- l'estuaire interne, entre Saint-Nazaire et Nantes (53 km).

Les sédiments ont été prélevés uniquement dans l'estuaire externe.

La Baie de Bourgneuf où se situent deux stations de prélèvement (stations 16 et 17), est située au Sud de l'estuaire de La Loire dont elle est séparée par la pointe St Gildas. L'île de Noirmoutier, longue d'une vingtaine de kilomètres, sépare la baie de l'océan. Ainsi ne subsiste-t-il que deux ouvertures, l'une au Nord qui s'étend sur une largeur de 12 kilomètres entre la pointe de l'Herbaudière et celle de St Gildas, l'autre au Sud, qui se présente comme un étroit goulet, de 800 mètres de large, entre la pointe de la Fosse et celle de notre Dame de Mont. La Baie de Bourgneuf forme donc un vaste ensemble bien individualisé.

1.2.2. Campagne de prélèvement

Les prélèvements ont été effectués en février 1991 dans le cadre d'une campagne organisée par le R.N.O.

Huit stations ont été échantillonnées lors de cette campagne. Le tableau IV.3 et la figure IV.7 donnent la position des stations de prélèvement aux différentes campagnes. Les sédiments ont été prélevés indifféremment à basse mer ou à pleine mer.

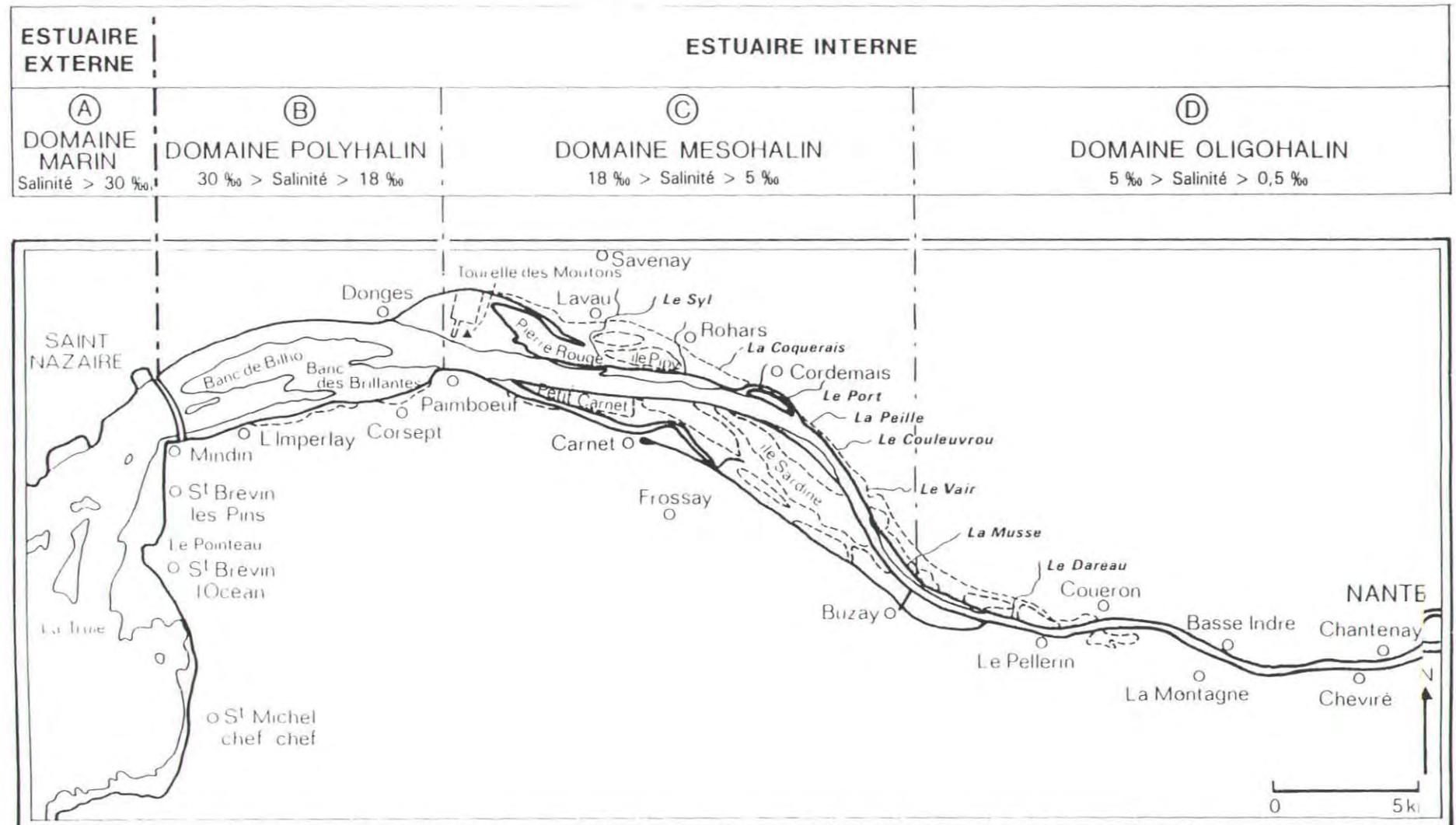


Figure IV.6 : Morphologie de l'estuaire de la Loire (C.S.E.E.L., 1984).

Tableau IV.3 : Coordonnées des stations de prélèvement.

STATION	LATITUDE	LONGITUDE
16	N 45° 04'	W 02° 14'
17	N 47° 02'	W 02° 06'
19	N 47° 09'	W 02° 22'
20	N 47° 10'	W 02° 17'
21	N 47° 15'	W 02° 15'
23	N 47° 18'	W 02° 11'
24	N 47° 18'	W 02° 09'
26	N 47° 14'	W 02° 20'

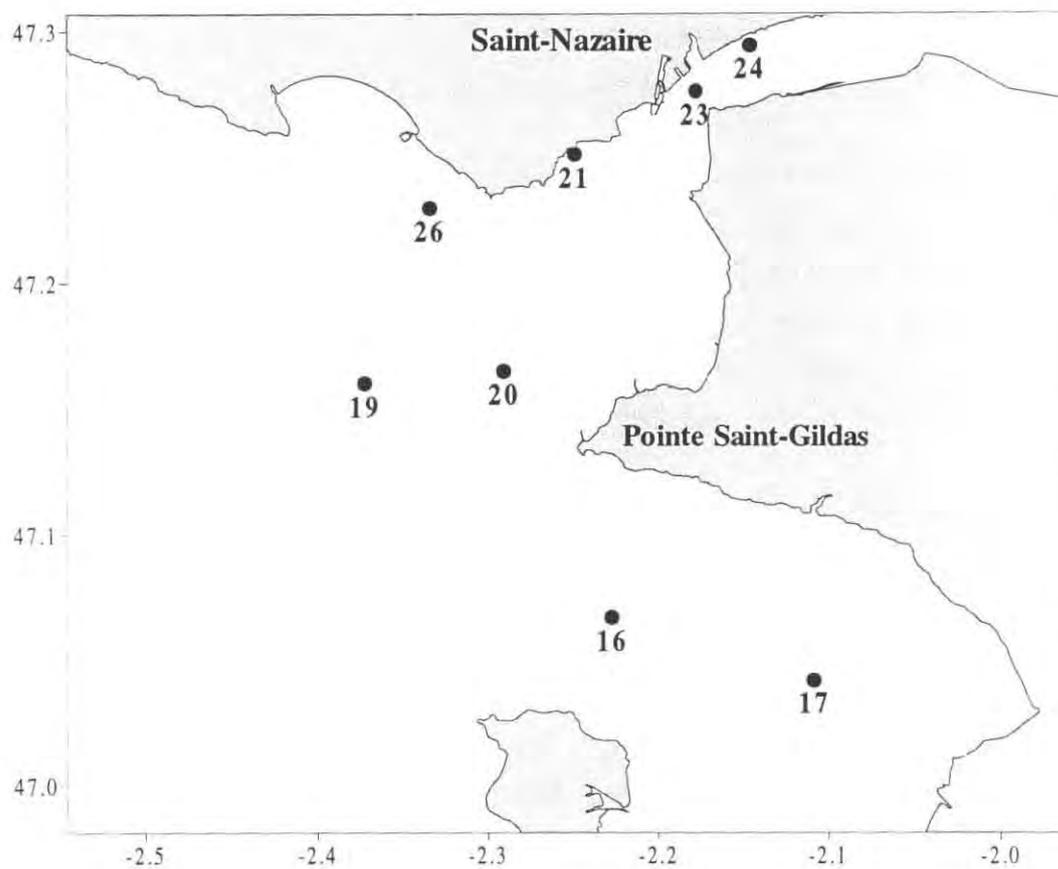


Figure IV.7 : Position des points de prélèvement de sédiment dans l'estuaire externe et la Baie de Bourgneuf (février 1991).

1.3. La Gironde

1.3.1. Cadre naturel

La Gironde est constituée par la confluence au niveau du Bec d'Ambès, de deux réseaux hydrographiques, celui de la Garonne et celui de la Dordogne (figure IV.8). Avec ses 70 kilomètres de long, du Bec d'Ambès à l'Océan, et ses 450 km² de surface à marée haute, La Gironde est, de loin, le plus grand estuaire de France. Toutefois, il ne se situe qu'au 4^{ème} rang en ce qui concerne la superficie du bassin versant (74 000 km²) après La Loire (115 000 km²), le Rhône (98 000 km²) et la Seine (75 000 km²).

Une description détaillée de la morphologie de La Gironde a été présentée par Castaing (1981). Seuls les éléments caractéristiques sont mentionnés.

Environ sur 60 km, la Gironde est caractérisée du Bec d'Ambès (PK 20²) à St Christoly (PK 80), par deux chenaux par lesquels se fait l'écoulement :

- le chenal de navigation, rive gauche,
- le chenal de Blaye, rive droite.

Ces chenaux sont séparés par un grand nombre d'îles. A 30 km environ du Bec d'Ambès, la morphologie de l'estuaire se simplifie avec l'absence d'îles. Ce n'est qu'à environ 50 km en aval du Bec d'Ambès (PK 75) que l'on note à nouveau la présence de bancs de sable et que le chenal de droite ou chenal de Saintonge, se marque à nouveau dans sa morphologie. Le chenal de navigation se joint au chenal de Saintonge à la hauteur de la pointe de Grave (PK 100) pour ne former qu'un seul chenal.

Le débit moyen inter-annuel calculé sur la période 1959-1992 est de 630 m³ s⁻¹ à La Réole en Garonne et de 344 m³ s⁻¹ à Pessac/Dordogne (Maurice, 1993).

1.3.2. Campagnes de prélèvement

Les sédiments ont été prélevés dans le cadre de la campagne réalisée en février 1991 par le R.N.O. Dans la Gironde, le Réseau National d'Observation comporte 19 stations de mesures réparties entre l'embouchure et Lormont, situé sur la Garonne à 5 kilomètres en aval de Bordeaux. Sept stations ont été échantillonnées. Les sept stations de prélèvement font partie du R.N.O. Le tableau IV.4 et la figure IV.9 donnent leur position.

² PK est l'abréviation du terme point kilométrique exprimé en kilomètres par rapport à la commune de Bordeaux (PK 0).

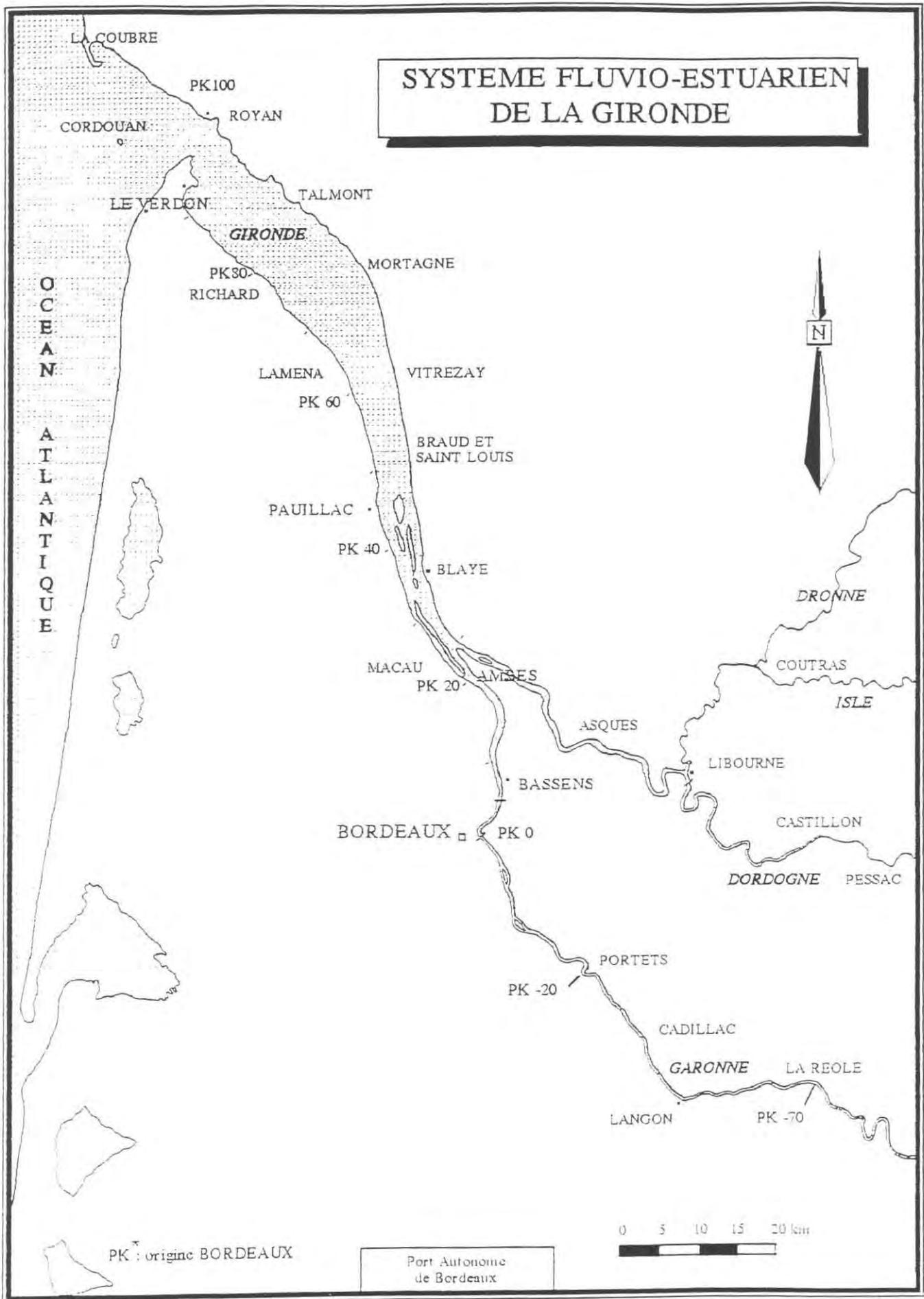


Figure IV.8 : Morphologie de l'estuaire de la Gironde.

Tableau IV.4 : Coordonnées des points de prélèvement.

STATION	LATITUDE	LONGITUDE
7	N 45° 27'	W 0° 54'
8	N 45° 22'	W 0° 48'
9	N 45° 15'	W 0° 44'
10	N 45° 06'	W 0° 40'
11	N 45° 00'	W 0° 33'
12	N 45° 07'	W 0° 39'
13	N 45° 33'	W 0° 59'

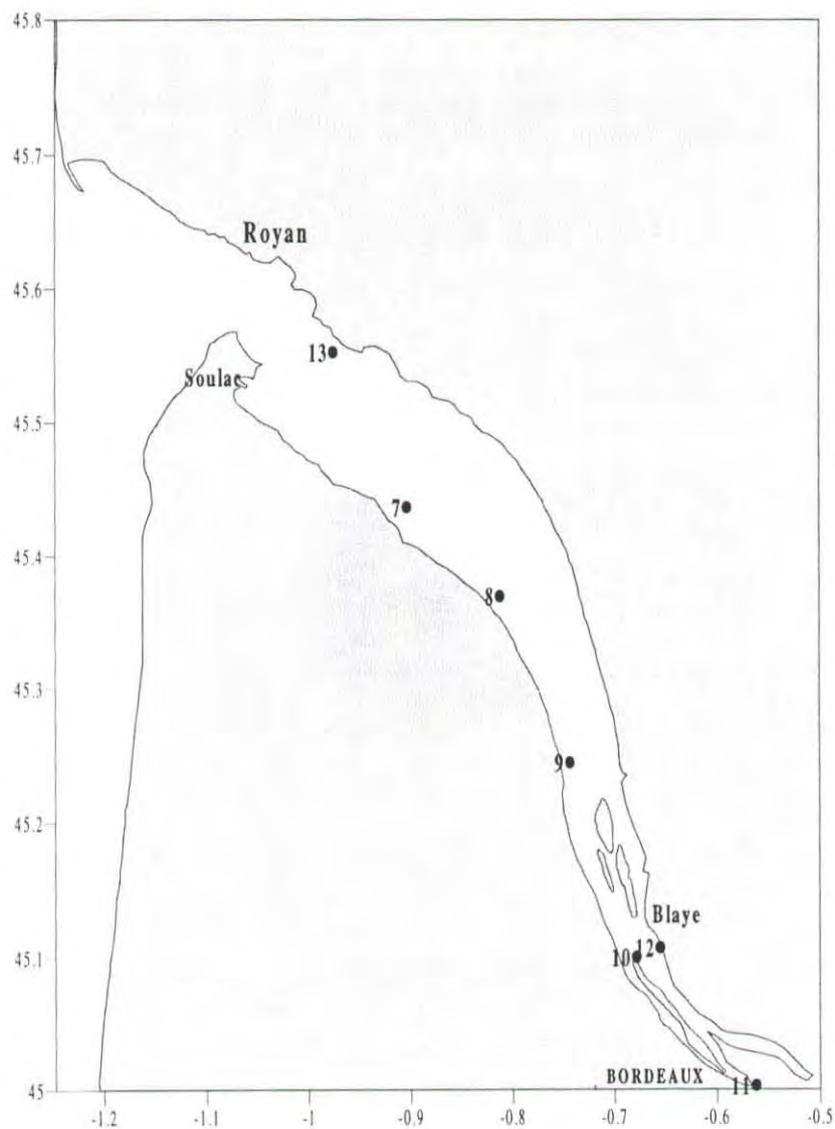


Figure IV.9 : Position des points de prélèvement de sédiment dans l'estuaire de la Gironde (Campagne R.N.O., février 1991).

2. RESULTATS

2.1. Baie de Seine

La distribution des différentes formes de phosphore sédimentaire dans toute la Baie de Seine aux sept campagnes réalisées entre février 1992 et septembre 1994, est représentée par la figure IV.21 (§ 2.1.4). Le tableau IV.11 synthétise pour toutes stations et campagnes, les teneurs des différentes formes de phosphore ainsi que leurs proportions rapportées au phosphore total. Les résultats concernant les éléments majeurs sont regroupés tableau B2 (annexe B). Enfin, les données relatives au phosphore particulaire sont représentées par le tableau IV.9 et les figures IV.16 et IV.18. Les cartographies des résultats sur les sédiments de la baie ont été réalisées sur un micro-ordinateur PC grâce au logiciel SURFER (figures IV.19, § 2.1.3 et IV.20, § 2.1.4).

L'interprétation des résultats suppose une connaissance précise de la nature du sédiment et du matériel particulaire ; les caractéristiques générales du matériel sédimentaire et particulaire sont présentées en premier lieu.

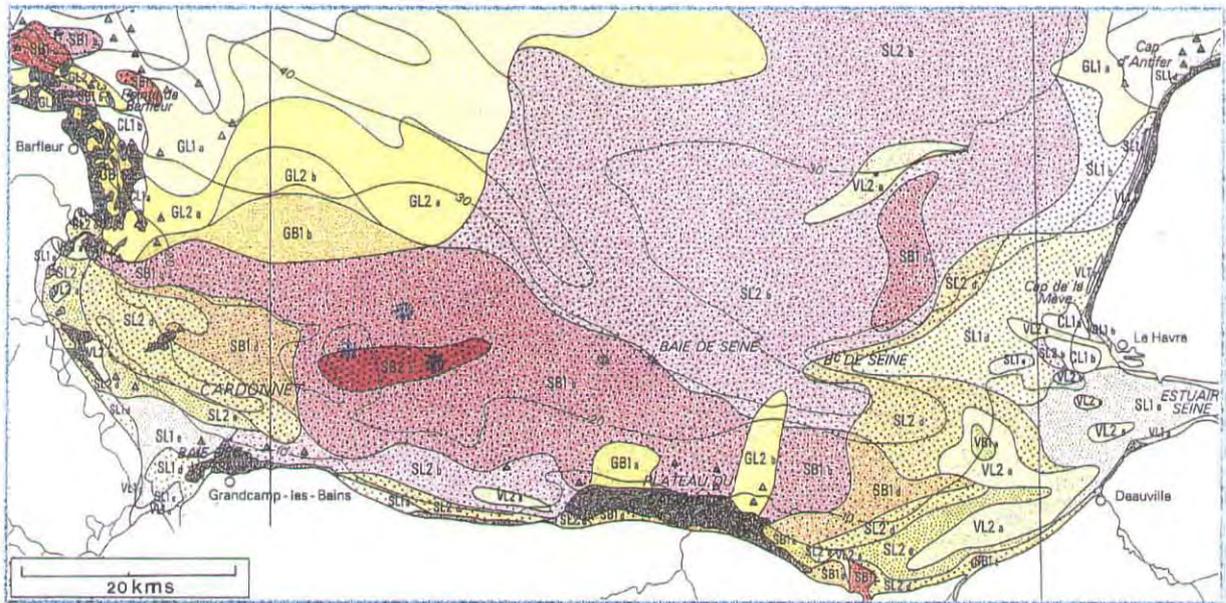
2.1.1. Caractéristiques générales du matériel sédimentaire et particulaire

2.1.1.1. Nature et répartition des sédiments

Larsonneur (1971) et Avoine (1981, 1986) ont étudié la nature et la répartition des sédiments superficiels dans la Baie de Seine. Leurs cartes de distribution (figures IV.10 et IV.11) montrent l'importance des sables vaseux et des sables quartzeux fins à l'embouchure de la Seine. Schématiquement, on constate que dans les parties Centrale et Ouest de la Baie de Seine les sédiments sont surtout des sables plus ou moins grossiers. Les sédiments présentent une fraction organogène carbonatée et une fraction terrigène siliceuse. Un gradient d'appauvrissement en carbonates depuis l'Ouest vers l'Est a été décrit par Avoine (figure IV.12). Ce gradient se superpose à un gradient d'affinement (figure IV.12). Le long des côtes du Calvados, les sédiments sont des sables bioclastiques³ contenant de nombreux débris coquilliers. Devant l'estuaire, du Nord au Sud, le matériel plus terrigène et les sables lithoclastiques⁴ deviennent plus abondants. D'Ouest en Est, le matériel grossier carbonaté où dominant les débris coquilliers est remplacé progressivement par un matériel fin siliceux.

³ Débris organiques

⁴ Débris carbonatés



SUBDIVISIONS PRINCIPALES	CAILLOUTIS OU COQUINITES $l < 5\%$ - GAL + COO $\geq 50\%$		GRAVIERS $l < 5\%$ - GAL + COO $< 50\%$ Méd $\geq 2\text{ mm}$		SABLES $l < 5\%$ - S + L $\geq 50\%$ - Méd $< 2\text{ mm}$				SÉDIMENTS VASEUX $l \geq 5\%$	
SÉDIMENTS LITHOCLASTIQUES calcaire $< 30\%$	CAILLOUTIS LITHOCLASTIQUES GAL + COO $> 70\%$ CL1 C. litho. graviers (sable-gravier)		GRAVIERS LITHOCLASTIQUES GAL + COO $> 50\%$ GL1 Gr. litho. calcaires (sable-gravier)		SABLES LITHOCLASTIQUES Méd $\geq 2\text{ mm}$ $< 50\%$ Sable lithoclastique Sable lithoclastique Sable lithoclastique Sable lithoclastique Sable lithoclastique Sable lithoclastique				SÉDIMENTS VASEUX $l < 25\%$ VL1 Vase (sable) litho-argileux (sable-argileux) et	
SÉDIMENTS LITHO-BIOCLASTIQUES $30\% \leq$ calcaire $< 50\%$	CAILLOUTIS LITHO-BIOCLASTIQUES GAL + COO $> 70\%$ CL2 C. litho. bio. coquilles (sable-gravier)		GRAVIERS LITHO-BIOCLASTIQUES GAL + COO $> 50\%$ GL2 Gr. litho. bio. coquilles ou calcaires		SABLES LITHO-BIOCLASTIQUES Méd $\geq 2\text{ mm}$ $< 50\%$ Sable litho-bioclastique Sable litho-bioclastique Sable litho-bioclastique Sable litho-bioclastique Sable litho-bioclastique Sable litho-bioclastique				SÉDIMENTS VASEUX CALCAIRES $l < 25\%$ VL2 Vase calcaire (sable-argileux) et	
SÉDIMENTS BIO-LITHOCLASTIQUES $50\% \leq$ calcaire $< 70\%$	COQUINITES LITHOCLASTIQUES COO + GAL $> 70\%$ CB1 Coq. litho.		GRAVIERS BIO-LITHOCLASTIQUES COO + GAL $> 50\%$ GB1 Gr. litho. bio. coquilles (sable-gravier)		SABLES BIO-LITHOCLASTIQUES Méd $\geq 2\text{ mm}$ $< 50\%$ Sable bio-lithoclastique Sable bio-lithoclastique Sable bio-lithoclastique Sable bio-lithoclastique Sable bio-lithoclastique Sable bio-lithoclastique				SÉDIMENTS CARBONATES VASEUX $l < 25\%$ VB1 Vase calcaire (sable-argileux) et	
SÉDIMENTS BIOCLASTIQUES calcaire $\geq 70\%$	COQUINITES COO + GAL $> 70\%$ CB2 Coquilles		GRAVIERS BIOCLASTIQUES COO + GAL $> 50\%$ GB2 Gr. litho. bio. coquilles		SABLES BIOCLASTIQUES Méd $\geq 2\text{ mm}$ $< 50\%$ Sable bioclastique Sable bioclastique Sable bioclastique Sable bioclastique Sable bioclastique Sable bioclastique				SÉDIMENTS CALCAIRES VASEUX $l < 25\%$ VB2 Vase calcaire (sable-argileux) et	

GAL = Galets, COO $\geq 20\text{mm}$ = Coquilles, GR = Gravier, S = Sables, L = Luttes.
 * Sédiments pouvant en outre être qualifiés de zoogènes (z) ou de phyogènes (p)
 ■ Sédiments silto-argileux, argilo-silteux ou argileux.
 ■ Surfaces rocheuses ▲ Pointements rocheux * Maëri abondant * Présence de maëri

Figure IV.10 : Carte des sédiments superficiels dans la baie de Seine.
(Extrait de la carte sédimentaire de la Manche, 1979)

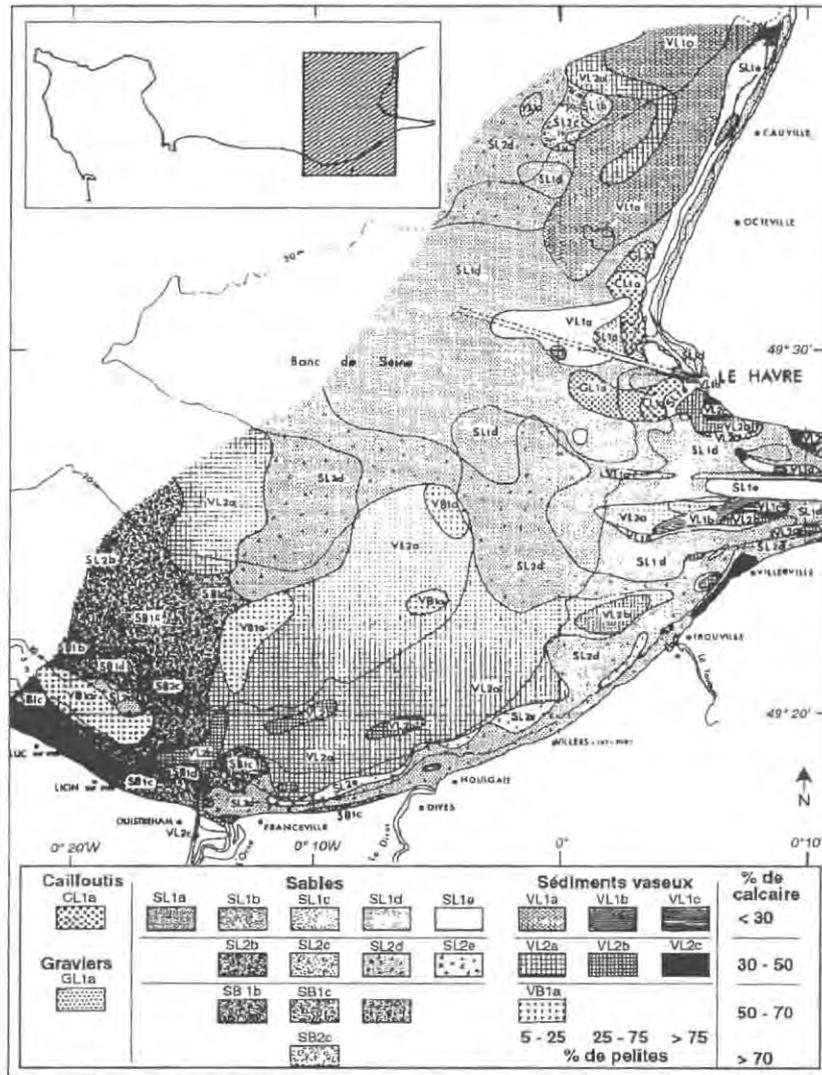


Figure IV.11: Répartition des sédiments superficiels dans la partie Orientale de la baie de Seine (Avoine, 1986)

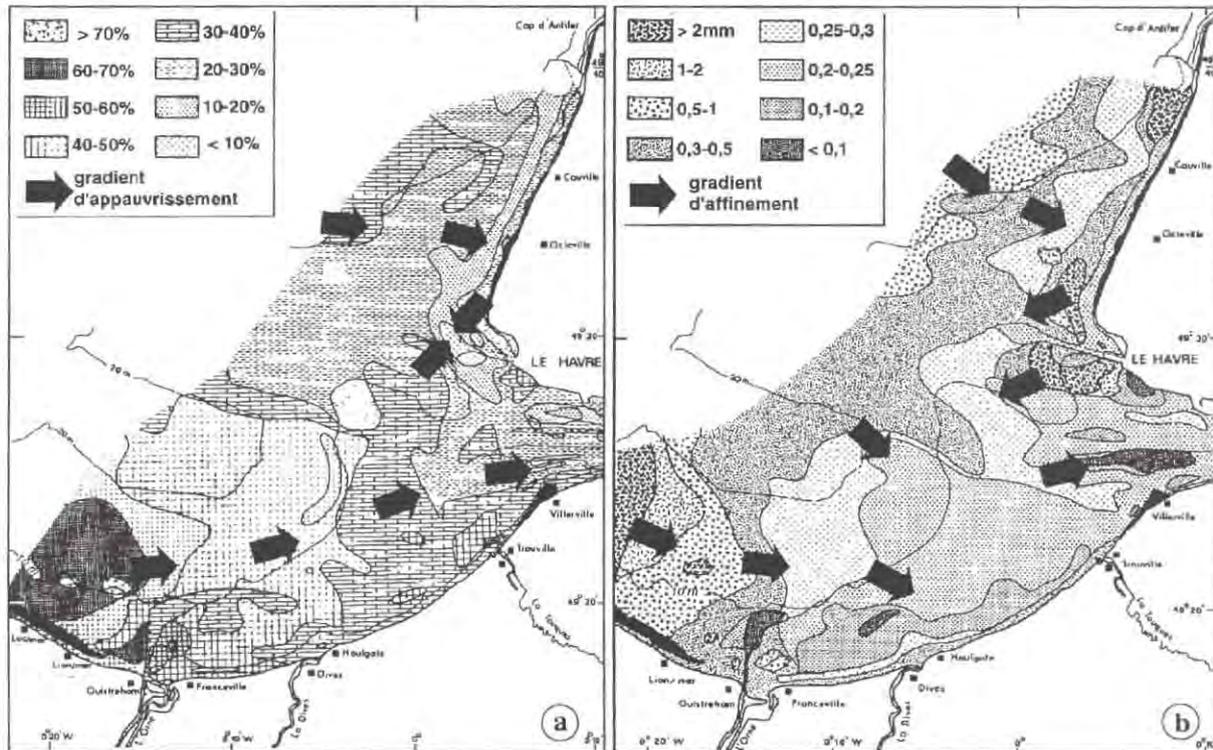


Figure IV.12: (a) Teneur en calcaire des sédiments (Avoine, 1981)
(b) Carte de répartition des médianes (Avoine, 1981)

L'observation visuelle (tableau IV.5) des sédiments superficiels prélevés permet les constatations qualitatives suivantes : pour la plupart des stations, nous avons observé une nature très similaire des prélèvements de sédiments au cours des différentes campagnes. Les sédiments des stations 15, 16 et 17, situées à l'embouchure de la Seine, sont des vases fines avec des débris coquilliers très fins. Dans le reste de la baie, les sédiments sont vaso-sableux à sableux et présentent le plus souvent quelques débris coquilliers en surface. Il est à noter que le sédiment de la station 14, située au Nord-Est de la Baie de Seine, semble moins stable : en 1992 il s'agissait en effet d'une vase fine et homogène présentant peu de débris coquilliers et quelques cailloutis en surface, tandis qu'en 1994 il était plus hétérogène avec de nombreux cailloutis en surface.

Tableau IV.5 : Nature des sédiments en Baie de Seine.

La nature des sédiments a été déterminée par observation visuelle.

Station	Nature du sédiment
2	Sable fin homogène
3	Sablo-vaseux avec débris coquilliers fins
4	Sable fin homogène, quelques débris coquilliers et cailloutis en surface
7	Sable fin homogène, cailloutis en surface
8	Sablo-vaseux avec débris coquilliers et quelques cailloutis en surface
9	Sablo-vaseux avec débris coquilliers et cailloutis en surface
10	Sable très fin et homogène
11	Vaso-sableux avec débris coquilliers fins
12	Sable fin homogène avec des cailloutis en surface
13	Sablo-vaseux avec débris coquilliers et cailloutis
14	Variable : sablo-vaseux à vaseux avec nombreux cailloutis
15	Vase fine avec débris coquilliers très fins
16	Vase fine avec débris coquilliers très fins
17	Vase fine avec débris coquilliers très fins
18	Vaso-sableux avec débris coquilliers

Une étude granulométrique quantitative a été réalisée sur les sédiments prélevés lors des campagnes de 1992. De deux à quatre analyses granulométriques ont été effectuées à chaque station excepté aux stations 4 et 14 qui n'ont été analysées qu'une seule fois. Pour cette caractérisation granulométrique nous avons appliqué la classification internationale utilisée en géologie (Wentworth, 1922), pour laquelle Bellair et Pomerol (1977, tableau IV.6) proposent une terminologie simplifiée. Cette classification prévoit sept catégories de particules en fonction de leur taille (tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Classification granulométrique des sédiments : définitions de classes granulométriques.

Taille des particules	Wentworth (1922)	Bellair et Pomerol (1977)
2 mm < \varnothing < 2 cm	graviers et cailloutis	graviers faisant partie de la classe des RUDITES
1 mm < \varnothing < 2 mm	sables très grossiers	sables et sablons = classe des ARENITES
500 μm < \varnothing < 1 mm	sables grossiers	
250 μm < \varnothing < 500 μm	sables moyens	
125 μm < \varnothing < 250 μm	sables fins	
63 μm < \varnothing < 125 μm	sables très fins	
\varnothing < 63 μm	silts et argiles	LUTITES*

* Le terme "pélite" est parfois utilisé à la place de "lutites", bien qu'il se rapporte en fait à des silts consolidés.

Les moyennes et écarts-types des masses de chaque classe granulométrique ont été calculés pour les prélèvements de 1992 (tableau IV.7). Comme l'attestent les écarts-types généralement faibles, les sédiments prélevés à chaque station présentent une nature granulométrique stable sur la période d'étude. Cette stabilité tend à valider la représentativité de l'échantillonnage par rapport au sédiment en place. Les stations 8, 9 et 12 (Centre-Nord) présentent la plus grande variabilité (écart-type jusqu'à ± 98 %). Toutefois pour ces stations, ce sont surtout les fractions les plus grossières (graviers) qui, de façon logique, sont les plus hétérogènes d'une campagne à l'autre. Cependant, les particules grossières, comme nous l'avons vu au chapitre I, sont peu concernées par les processus d'échange et ceci notamment du fait de leur faible surface spécifique. En se limitant aux fractions granulométriques inférieures à 500 μm , l'homogénéité de l'échantillon est assurée tout en gardant au sédiment sa représentativité vis à vis de l'étude de spéciation du phosphore. Quelques auteurs utilisent cette maille ou une maille voisine (par exemple Balzer, 1986 ; Harter, 1968). D'autres préfèrent un tamisage à 200 μm , la fraction de sédiment éliminée ne représentant dans leur cas que 10 à 20 % de leur sédiment total (Mesnage, 1994).

La figure IV.13 présente les spectres granulométriques moyens des sédiments de la Baie de Seine.

Tableau IV. 7 : Répartition granulométrique des sédiments de la Baie de Seine (campagnes de 1992).

Les moyennes et écarts-types sont donnés en pourcentages massiques par rapport à la masse sèche de sédiment.

Station	<63 µm	63 à 125 µm	125 à 250 µm	250 à 500 µm	500 à 1000 µm	1000 à 2000 µm	>2000 µm
	Moyenne (± écart-type)						
2	0,05 (± 0,01)	0,22 (± 0,01)	16 (± 4)	77 (± 6)	6,3 (± 1,4)	0,79 (± 0,75)	0,07 (± 0,11)
3	0,32 (± 0,10)	2,2 (± 0,6)	80 (± 3)	17 (± 3)	0,72 (± 0,20)	0,27 (± 0,16)	0,06 (± 0,05)
4	0,30	1,4	56	29	8,0	5,3	4,1
7	0,22 (± 0,14)	0,55 (± 0,02)	12 (± 1)	44 (± 3)	17 (± 8)	16 (± 8)	24 (± 5,2)
8	0,31 (± 0,05)	1,4 (± 0,1)	36 (± 1)	35 (± 1)	11 (± 1)	12 (± 5)	16 (± 11)
9	0,77 (± 0,28)	1,4 (± 0,81)	19 (± 9)	23 (± 12)	17 (± 5)	19 (± 1)	29 (± 17)
10	1,1 (± 0,33)	4,6 (± 0,6)	53 (± 1)	37 (± 2,4)	3,1 (± 0,9)	0,86 (± 0,48)	0,03 (± 0,03)
11	0,22 (± 0,04)	1,1 (± 0,4)	60 (± 3)	31 (± 3)	5,1 (± 0,3)	1,4 (± 0,1)	0,61 (± 0,69)
12	0,33 (± 0,30)	1,8 (± 1,6)	30 (± 6)	30 (± 18)	10 (± 5)	9,7 (± 3,5)	20 (± 20)
13	0,56 (± 0,22)	1,8 (± 0,2)	24 (± 5)	38 (± 7)	13 (± 1)	12 (± 1,2)	21 (± 1)
14	3,1	4,6	14	29	19	12	17
15	1,4 (± 0,3)	2,3 (± 0,2)	42 (± 4)	45 (± 3)	7,0 (± 1)	1,9 (± 0,4)	0,35 (± 0,45)
16	1,4 (± 0,7)	4,5 (± 0,4)	80 (± 7)	9,1 (± 3,3)	2,6 (± 1,3)	1,6 (± 0,9)	0,41 (± 0,33)
17	2,3 (± 1,5)	6,8 (± 0,7)	76 (± 3)	10,4 (± 3,3)	1,5 (± 0,8)	1,0 (± 0,6)	0,53 (± 0,67)
18	0,61 (± 0,01)	3,2 (± 0,1)	57 (± 1)	23 (± 1)	12 (± 1)	3,3 (± 0,1)	0,81 (± 0,08)

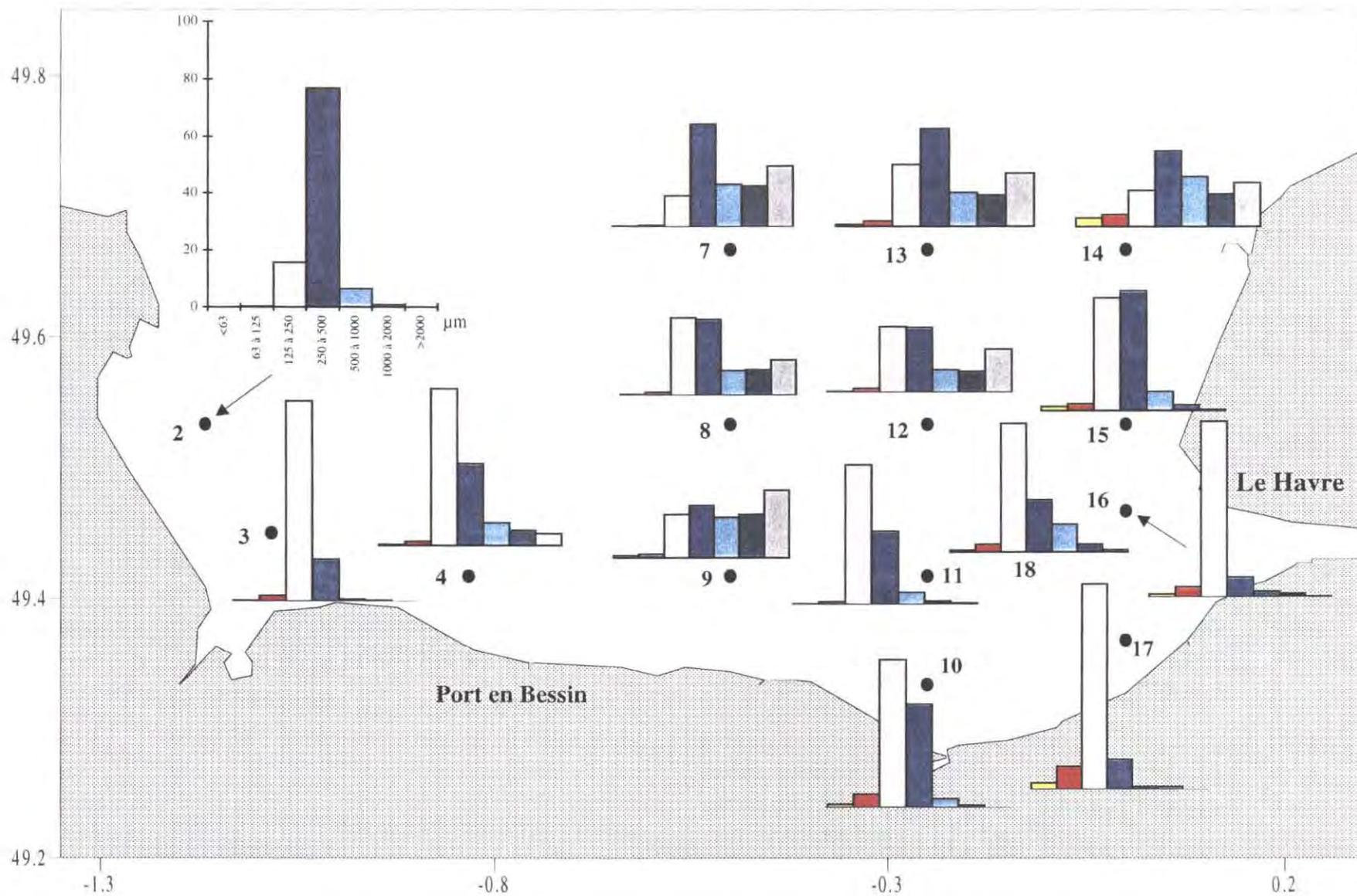


Figure IV.13 : Spectres granulométriques moyens des sédiments de la Baie de Seine (1992).

D'après la terminologie de Bellair et Pomerol (1977, tableau IV.6) et la caractérisation sédimentaire de Larsonneur (1977, tableau IV.8), il apparaît que les sédiments de la Baie de Seine se classent uniquement parmi les sables fins et les sablons. En effet, les lutites ($< 63 \mu\text{m}$) n'excèdent jamais 5 %. Les fractions inférieures à $125 \mu\text{m}$ sont essentiellement présentes aux stations situées à l'embouchure de la Seine (stations 15, 16, 17 et 18), à la station 14 au Nord, et à la station 10 située au niveau d'Ouistreham. Ceci montre le caractère légèrement plus argileux de ces sédiments dont la nature granulométrique est intermédiaire entre les sablons et les sables vaseux. Pour toutes les autres stations de la baie, les fractions inférieures à $125 \mu\text{m}$ représentent des proportions très faibles (au maximum 2,4 %).

Tableau IV.8 : Classification granulométrique des sédiments : caractérisation sédimentaire (d'après Larsonneur, 1977).

Type de dépôt	Caractérisation
CAILLOUTIS	Plus de 50 % de galets
GRAVIERS	Plus de 50 % de graviers
SABLES	Plus de 50 % de fraction $< 2 \text{ mm}$; moins de 5 % de lutites
Sables graveleux	Plus de 15 % de graviers
Sables grossiers	Fraction 0,5-2 mm dominante
Sables fins	Fraction 0,2-0,5 mm dominante
Sablons	Fraction 0,05-0,2 mm dominante
SEDIMENTS VASEUX	Plus de 5 % de lutites
Sables vaseux	De 5 à 25 % de lutites
Vases sableuses	De 25 à 75 % de lutites
Vases	Plus de 75 % de lutites

Ce sont en fait les fractions granulométriques comprises entre 125 et $500 \mu\text{m}$, caractéristiques des sables, qui prédominent dans les sédiments de la Baie de Seine. La figure IV.13 montre nettement l'augmentation de la fraction 125 à $250 \mu\text{m}$ à l'embouchure de la Seine et à l'embouchure de la Vire (Baie des Veys, stations 3 et 4), phénomène attribué à l'apport de particules fines d'origine continentale. Avoine *et al.* (1986) ont en effet mis en évidence au niveau de l'embouchure de la Seine et dans la partie Nord-Est de la baie, l'impact des apports particuliers fluviaux sur la proportion de fraction fine du sédiment (figure IV.14).

Avoine (1981) indique des proportions de fraction $< 63 \mu\text{m}$ pouvant parfois atteindre 10 % à l'embouchure. Notre étude granulométrique quantitative donne donc des proportions de fraction fine inférieures. Les mesures de phosphore dans la fraction fine semblent confirmer une sous-estimation de cette fraction (voir § 2.3), liée à la difficulté de la déterminer avec précision. En effet, cette classe granulométrique ne représentant que quelques pourcents du sédiment total, les pertes lors du tamisage effectué à sec prennent une importance considérable. Toutefois, l'allure générale des spectres granulométriques n'est pas modifiée, les fractions 125-500 μm prédominant largement dans les sédiments de la baie.

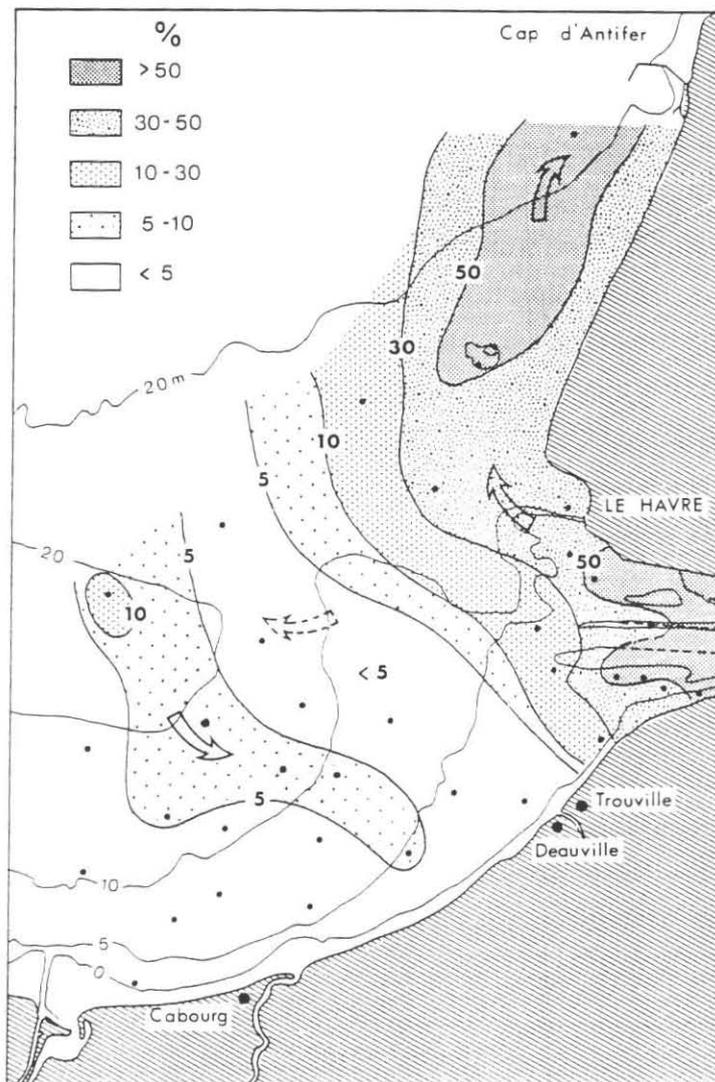


Figure IV.14 : Apports d'origine estuarienne récente dans les sédiments fins de la partie orientale de la Baie de Seine (exprimé en % ; Avoine *et al.*, 1986).

Dans la partie centrale de la baie (station 8, 9 et 12), les deux fractions, 125-250 μm et 250-500 μm , sont en proportions égales. Plus au Nord et à l'Ouest, (stations 7, 13 et 2) la fraction 250-500 μm devient majoritaire. Les sédiments situés au Centre et au Nord de la baie sont par ailleurs caractérisés par une proportion élevée de graviers (supérieure à 2 mm).

Cette étude granulométrique montre également la nature atypique du sédiment de la station 14, caractérisé par la présence simultanée d'une fraction fine (inférieure à 250 μm) et d'une fraction grossière (supérieure à 2 mm) en proportions élevées. Ce sédiment est ainsi très difficile à classer du fait de la présence concomitante de lutites et de graviers. Par ailleurs, l'observation visuelle a montré la nature variable dans le temps de ce sédiment. Il est situé à la limite de l'influence du panache de la Seine et dans une zone de courants importants. S'il y a parfois des dépôts de particules fines dans cette zone ils sont rapidement remaniés.

2.1.1.2. Nature du matériel particulaire

Les travaux de Dupont *et al.* (1986), Lafite *et al.* (1986) ont mis en évidence la diversité qualitative et texturale des particules en suspension, tant dans l'estuaire que dans le domaine plus marin "Baie de Seine". Ainsi, dans la partie Orientale de la baie apparaît une distinction nette entre les silts fins issus de l'estuaire et le matériel marin composé d'éléments planctoniques grossiers. En estuaire, la partie amont est caractérisée par des silts moyens à spectres étalés : les silts fins dominant très largement dans la zone du bouchon vaseux et se retrouvent dans le panache turbide de l'embouchure où ils s'associent progressivement à des silts grossiers, voire à des sablons de nature organique. Les spectres granulométriques sont beaucoup plus homogènes en Baie de Seine. La fraction silteuse fine caractéristique du bouchon vaseux dont la répartition suit les isohalines est notamment retrouvée. Vers le large, aux abords d'Antifer notamment, le matériel biologique prédomine. La fraction organique, vivante ou inerte, joue un rôle très important dans les suspensions de la Baie de Seine (Dupont et Lafite, 1985). D'après l'étude de la nature des matières en suspension de la Seine (Lafite, 1990), le diamètre maximum des suspensions "vraies" en Seine est de 90 μm . De plus le spectre granulométrique des suspensions particulières de la Seine tamisées à 100 μm (Guézennec, 1994) montre que ces suspensions présentent une majorité de particules inférieures à 40 μm . Plus récemment, Dupont *et al.* (1994), étudiant la composition de la matière particulaire en suspension dans l'estuaire de la Seine observent qu'elle varie en fonction de la salinité (figure IV.15). Ainsi, en amont (salinité de 0,3 PSS), la matière en suspension est composée :

- d'une fraction détritique grossière constituée principalement de grains de quartz,
- d'agrégats de fragments organiques et minéraux, allant de 13 à 138 μm avec une taille moyenne de 25 μm ,
- de matière inorganique silteuse incluant des débris calcaires,
- de tests d'organismes morts de taille comprise entre 4 et 27 μm .

Plus en aval de l'estuaire, la fraction détritique grossière diminue rapidement en taille et abondance pour devenir pratiquement inexistante à la salinité de 30 PSS.

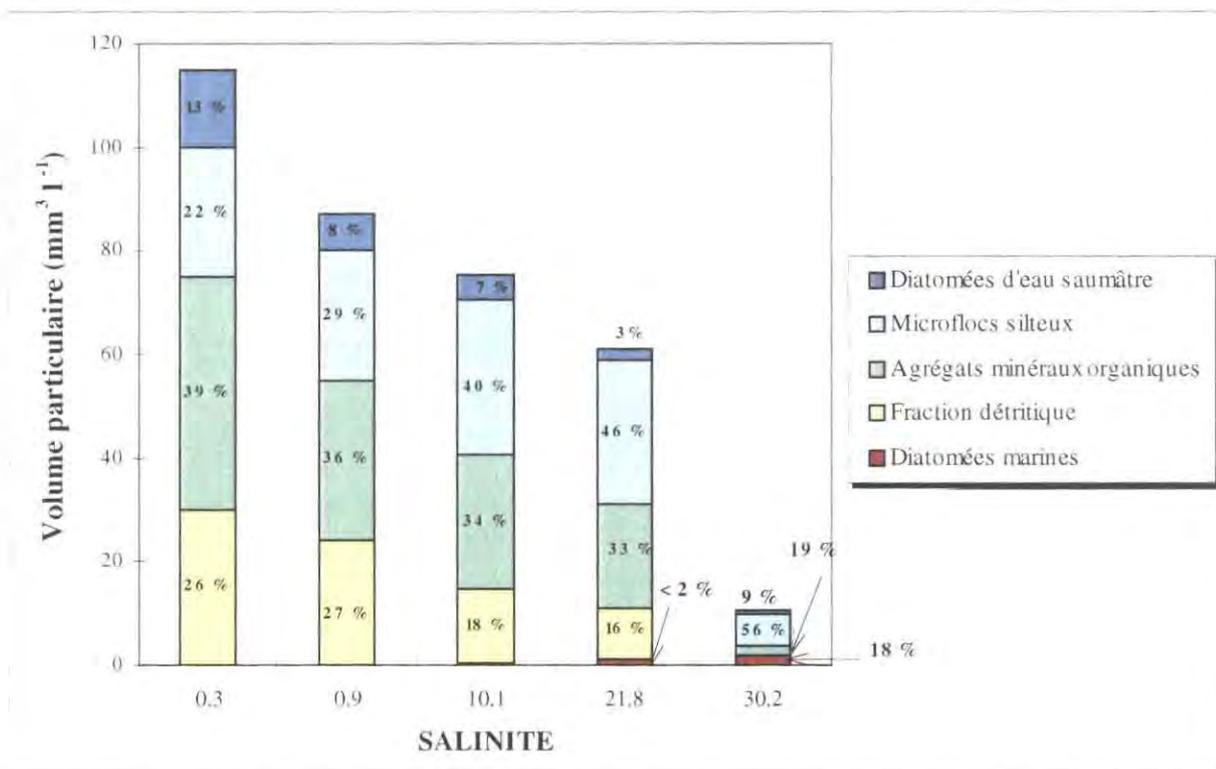


Figure IV.15 : Composition de la matière particulaire en suspension dans l'estuaire de la Seine le long du gradient de salinité (d'après Dupont *et al.*, 1994).

2.1.2. Le phosphore dans le matériel particulaire estuarien

Le phosphore particulaire a été étudié au cours de cinq campagnes de Novembre 1991 à Juillet 1992. A noter que la campagne de Novembre 1991 était à but exploratoire et a permis des mises au point du dosage du matériel particulaire par la méthode de Williams (1976) modifiée par Psenner (1988), (voir annexe A). Le seuil de précision prévu pour ces méthodes n'a sans doute pas été atteint. Le phosphore total en particulier a été mesuré sur des filtres destinés à la mesure de matières en suspension ; ceux-ci ont été rincés au préalable à l'eau Milli-Q pour éliminer les dépôts de sel. La perte en phosphore n'a été évaluée que de manière relativement grossière. Pour le phosphore total et pour le phosphore organique, seules des moyennes sont données.

Les mesures de phosphore particulaire total réalisées sur l'ensemble de l'estuaire au cours du cycle 1991-1992 sont présentées dans le tableau IV.9 et sur la figure IV.16.

Tableau IV.9 : Spéciation du phosphore particulaire dans l'estuaire de la Seine.
Les concentrations sur l'ensemble de l'estuaire sont en micromole par
gramme de matériel en suspension. Les pourcentages relatifs au
P particulaire total sont entre parenthèses. Les valeurs élevées
caractéristiques de développements phytoplanctoniques dans la partie
aval de l'estuaire ont été omises dans le calcul des concentrations
moyennes.

Rappel des termes : P-éch. : phosphate échangeable,

PINA : Phosphore Inorganique Non Apatitique,

P-Fe/Al : PINA - P-éch,

P-Ca : phosphate de calcium (incluant l'apatite),

P-orga. : phosphore organique.

Date	Salinité PSS	MES mg l ⁻¹	Formes de P (μmol g ⁻¹)										
			P total	P-éch.		PINA	P-Fe/Al	P-Ca	P-orga.				
1991	11,5	30,6	-	-	-	55	-	-	26	-	-	-	
11	14,5	495	-	-	-	44	-	-	23	-	-	-	
	26,7	324	-	-	-	44	-	-	25	-	-	-	
	27,7	260	-	-	-	42	-	-	24	-	-	-	
	28,6	377	-	-	-	39	-	-	23	-	-	-	
	31,2	247	-	29	-	43	-	14	23	-	-	-	
	31,6	116	-	18	-	45	-	27	22	-	-	-	
	moyenne			85	23	(27)	44	(52)	20	(23)	24	(28)	17
écart-type			-	8	-	5	-	6	-	2	-	-	-
1992	0,6	543	80	25	(31)	38	(47)	13	(16)	13	(16)	30	(37)
02	11,1	2467	83	21	(25)	43	(52)	22	(26)	22	(26)	19	(23)
	23,4	958	66	21	(32)	-	-	-	-	-	-	-	-
	32,5	5,3	74	20	(27)	-	-	-	-	-	-	-	-
moyenne			76	22	(29)	40	(50)	17	(19)	17	(21)	24	(30)
écart-type			6	2	(3)	3	(2)	4	(3)	6	(5)	8	(7)
1992	0,4	53	59	-	-	36	(61)	-	6	(10)	17	(29)	
04	4,1	37	79	34	(43)	45	(57)	11	(14)	13	(16)	21	(26)
	23,1	35	88	23	(26)	55	(62)	9	(10)	18	(20)	15	(17)
moyenne			75	28	(34)	45	(60)	10	(12)	12	(15)	18	(24)
écart-type			15	8	(8)	9	(2)	1	(2)	5	(4)	2	(5)
1992	0,5	455	67	24	36	41	(61)	17	(25)	10	(15)	16	(29)
06	13	120	74	33	44	48	(65)	15	(20)	13	(17)	14	(26)
	25	121	70	25	36	41	(58)	16	(23)	12	(17)	18	(17)
moyenne			70	27	39	43	(61)	16	(21)	11	(16)	16	(23)
écart-type			4	5	4	3	(3)	1	(2)	1	(1)	2	(3)
1992	0,6	155	87	34	(39)	70	(80)	36	(41)	15	(17)	2	(2)
07	11	353	79	23	(29)	52	(68)	29	(37)	15	(19)	12	(15)
	20	170	78	24	(31)	57	(73)	33	(42)	18	(23)	3	(4)
moyenne			81	27	(33)	60	(74)	33	(41)	17	(20)	6	(7)
écart-type			5	5	(4)	7	(5)	3	(2)	2	(2)	6	(6)
moyenne globale			76	25	(33)	48	(60)	20	(25)	17	(19)	16	(20)
Ecart-type global			8	5	(6)	10	(9)	9	(10)	7	(5)	7	(9)

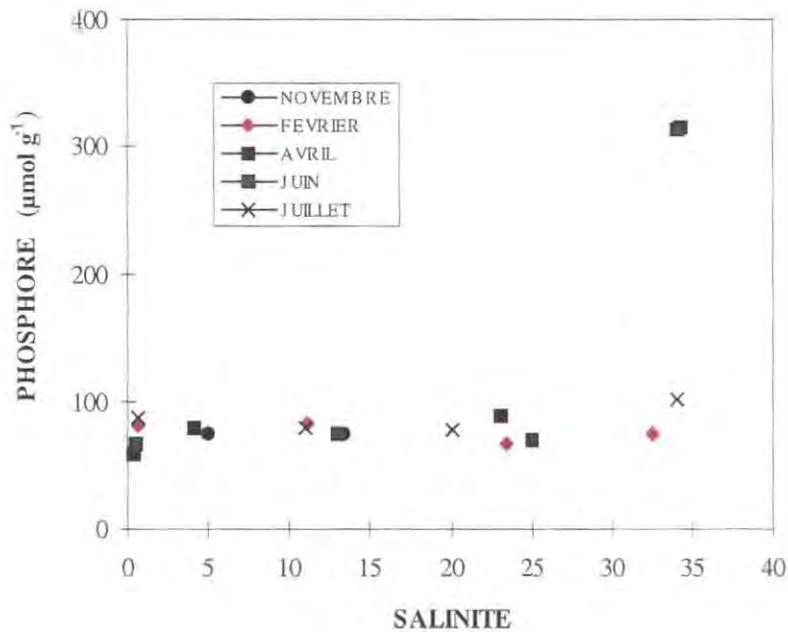


Figure IV.16 : Le phosphore particulaire dans l'estuaire de la Seine (cycle 1991-1992) : variation des concentrations dans le matériel en suspension en fonction de la salinité.

Les résultats montrent la relative constance du phosphore particulaire, dans la zone turbide, avec 70 à 90 μmol par gramme de matériel en suspension. Au printemps et en été, les concentrations s'élèvent rapidement aux fortes salinités, jusqu'à plus de 300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dans la zone la moins turbide où le phytoplancton constitue la source principale de phosphore particulaire⁵.

Nous avons également évalué la concentration de phosphore dans le matériel particulaire fluvial à partir des mesures de matières en suspension, d'orthophosphate dissous et de phosphore total effectuées par le Port Autonome de Rouen (Service Maritime de la Seine Maritime, 1989 à 1991). Le schéma de la figure IV.17 montre que la différence entre le phosphore total et le phosphore des orthophosphates correspond approximativement au phosphore particulaire. En effet, les prélèvements fluviaux effectués lors des campagnes de 1991-1992 (tableau IV.10) montrent que les autres formes dissoutes telles que le phosphore organique ou les polyphosphates ne représentent généralement pas plus de quelques pourcents du phosphore dissous.

Handwritten note: P particulaire

⁵ En se basant sur le rapport de Redfield (1963), soit P/C = 1/106 en moles et en prenant en compte que le carbone constitue 40 à 50 % de la matière sèche du phytoplancton, on obtient une valeur de $350 \pm 40 \mu\text{mol g}^{-1}$, pour du phytoplancton "seul".

Une concentration moyenne de phosphore dans le matériel particulaire fluvial de $120 \mu\text{mol g}^{-1}$ est ainsi déterminée, valeur légèrement supérieure à celles obtenues par la mesure directe. Toutefois, nos mesures directes (59 à $88 \mu\text{mol g}^{-1}$) s'inscrivent dans la gamme de concentrations calculées (50 et $150 \mu\text{mol g}^{-1}$). La contribution même faible du phosphore dissous, si l'on exclut le PO_4 , au phosphore particulaire est de nature à expliquer en partie la différence. Les résultats obtenus par les deux approches sont donc cohérents.

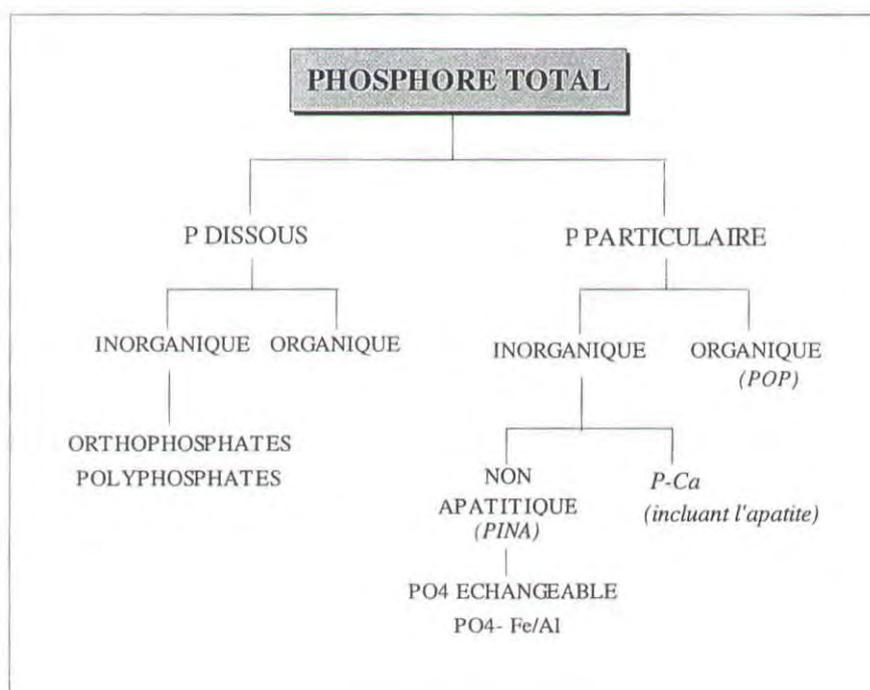


Figure IV.17 : Schéma de spéciation du phosphore dans les milieux aquatiques.

Tableau IV.10 : Concentrations en phosphore total et en orthophosphate ($\mu\text{mol l}^{-1}$) dans les eaux fluviales. Evaluation de l'importance du phosphore organique et des polyphosphates par rapport aux orthophosphates.

Date	6-8 nov. 1991	18 fév. 1992	29 avr. 1992	3 juin 1992	1er juil. 1992
Phosphore total dissous	38,9	23,9	10,9	22,5	28,3
P- PO_4	37,2	23,4	10,5	21,7	27,4
(P-orga. + Poly P)/P total (%)	4	2	4	4	3

L'étude de la spéciation du phosphore particulaire permet de déterminer les concentrations des principales formes de phosphore dans le matériel en suspension de l'estuaire aval (tableau IV.9). Les écarts-types calculés à chaque campagne (développements phytoplanctoniques exclus) sont généralement faibles et traduisent les variations spatio-temporelles peu marquées de ces formes de phosphore. Une assez grande stabilité des concentrations au cours de l'année est également observée : ceci est particulièrement vrai pour le phosphate lié au fer et à l'aluminium, pour le phosphate échangeable et dans une moindre mesure pour le phosphate lié au calcium et le phosphore organique. Cette dernière forme calculée par différence est cependant connue avec une plus grande incertitude.

Le schéma de la figure IV.18 permet de comparer les différentes formes et d'examiner leurs variations en fonction du temps. En moyenne, le PINA représente 59 % du phosphore total (dont 33 % de phosphate échangeable), le P-Ca 20 % et le P-Orga 21 %. Une étude du même type menée sur l'estuaire du Saint-Laurent (Canada) par Lucotte et d'Anglejan (1983) montre comme dans l'estuaire de Seine, une grande constance spatiale et temporelle des formes de phosphore. Le phosphate lié au calcium et le phosphore organique sont à des concentrations proches de celles déterminées en Seine, mais les proportions de P-Ca et de phosphore inorganique non apatitique (PINA) sont inversées, la Seine étant plus riche en PINA. Comme dans l'estuaire du Saint-Laurent, des proportions de P-Ca supérieures à celle de PINA sont également observées par Gray et Kirkland (1986) sur onze rivières de Colombie Britannique (Canada) et Vernet et Dominik (1989) sur le Rhône. Ces derniers auteurs observent en effet une forte dominante (84 %) de phosphate lié au calcium.

La prédominance de la fraction PINA dans l'estuaire de la Seine pourrait être attribuée aux activités agricoles et urbaines du bassin versant. En effet, selon Gray et Kirkland (1986), les activités agricoles et urbaines d'un bassin versant conduisent à un accroissement des concentrations de PINA et de P-orga. Une telle hypothèse apparaît toutefois prématurée faute d'éléments de comparaison avec des bassins versants géologiquement similaires d'une part et compte tenu de l'influence maritime sur le matériel sédimentaire d'autre part (Avoine, 1986).

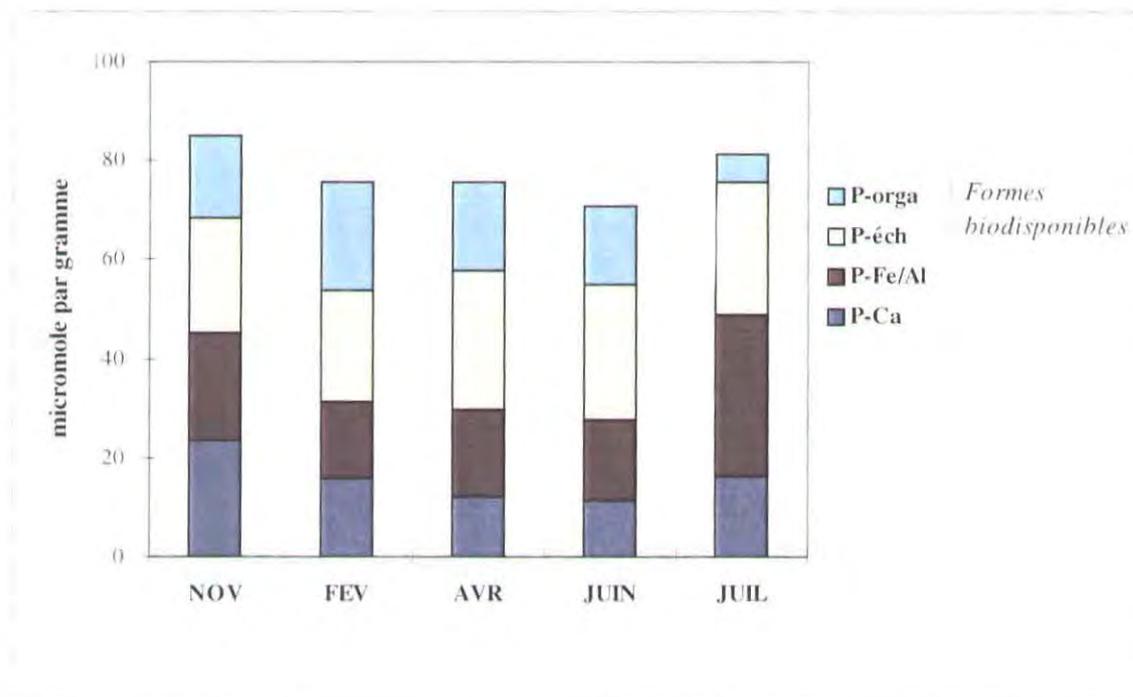


Figure IV.18 : Le phosphore particulaire dans l'estuaire de la Seine (cycle 1991-1992). Variations lors du cycle annuel des formes de phosphore particulaire moyennées sur l'estuaire (poussées phytoplanctoniques exclues).

2.1.3. Le phosphore total sédimentaire dans la Baie

Il nous est apparu intéressant de présenter les résultats en phosphore total obtenus dans cette étude. En effet, même si le phosphore total n'est pas représentatif de la fraction réactive du phosphore sédimentaire, c'est souvent le seul élément de comparaison avec les données existantes.

Les concentrations en phosphore total, pour la période d'étude (tableau IV.11), sont comprises entre $5-8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Centre-Est) et $17-21 \mu\text{mol g}^{-1}$ (embouchure de la Seine). Les teneurs en phosphore total varient selon un gradient Est/Ouest dans la baie (figure IV.19).

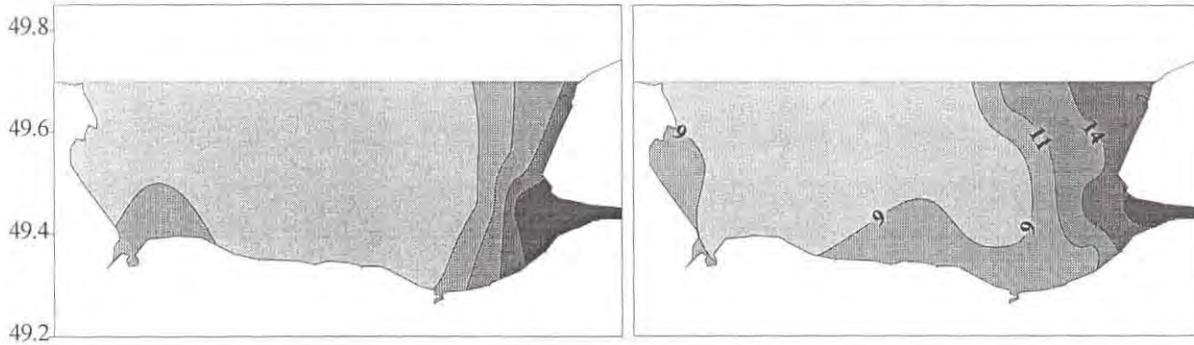
Les concentrations moyennes les plus élevées sont observées le long de la côte Est ; elles atteignent $14 \mu\text{mol g}^{-1}$ aux stations 14 et 15 et jusqu'à $19 \mu\text{mol g}^{-1}$ à l'embouchure de la Seine (station 16). Cette dernière station présente habituellement les concentrations les plus fortes en phosphore total. La variabilité (écart-type) des concentrations est inférieure à 15 % excepté à la station 14 où elle atteint 23 %.

Phosphore total

1992

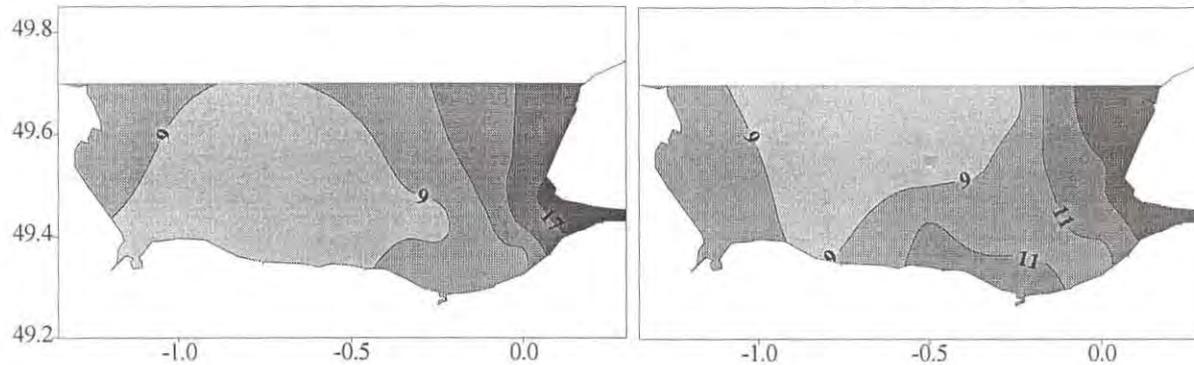
17-19 Février

24-30 Avril



2-4 Juin

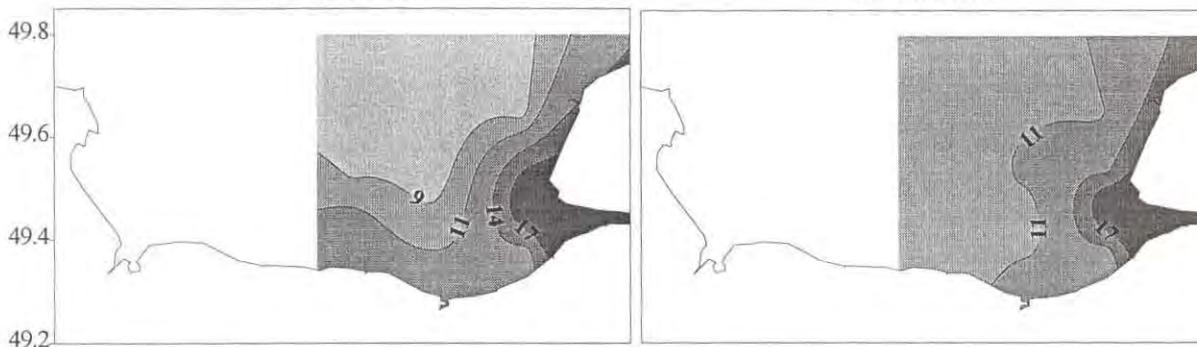
29 Juin - 3 Juillet



1994

24-28 Avril

22-26 Juin



22-25 Septembre

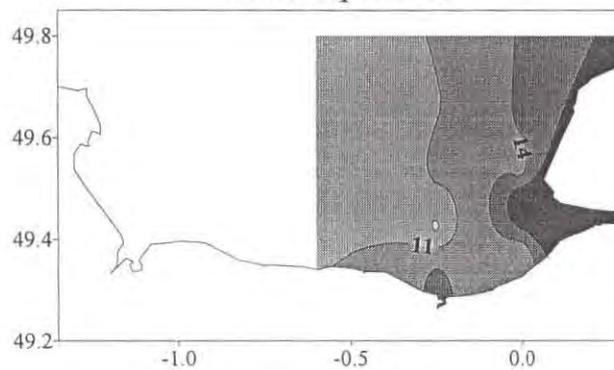


Figure IV.19 : Distribution du phosphore total en Baie de Seine (campagnes de 1992 et 1994).

Remarque : les isolignes ont été sélectionnées pour une meilleure représentativité des résultats.

Tableau IV.11 : Spéciation du phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine.

Les concentrations sont en micromole par gramme de sédiment.

Les pourcentages relatifs au phosphore sédimentaire total sont entre parenthèses.

Station	Date	P Total		P-Ca		P-Fe/Al		P-éch		P-orga	
		$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	(%)							
2	1992										
	02	7,9	5,9	(74)	0,31	(4)	0,33	(4)	1,39	(18)	
	04	9,1	6,9	(76)	0,37	(4)	0,29	(3)	1,55	(17)	
	06	9,2	6,1	(66)	0,21	(2)	0,26	(3)	2,66	(29)	
	moyenne	8,7	6,3	(72)	0,30	(3)	0,29	(3)	1,87	(21)	
écart-type	0,7	0,5	(5)	0,08	(1)	0,04	(1)	0,69	(7)		
3	1992										
	02	9,6	7,3	(76)	1,08	(11)	0,95	(10)	0,32	(3)	
	04	8,8	6,5	(75)	0,74	(8)	0,64	(7)	0,84	(10)	
	06	8,8	6,4	(72)	0,29	(3)	0,83	(9)	1,32	(15)	
	moyenne	9,1	6,7	(74)	0,70	(8)	0,81	(9)	0,83	(9)	
écart-type	0,5	0,5	(2)	0,40	(4)	0,16	(1)	0,50	(6)		
4	1992										
	04	8,7	5,4	(62)	0,43	(5)	0,75	(9)	2,12	(24)	
	06	8,4	5,3	(64)	1,65	(20)	0,36	(4)	1,05	(13)	
	07	8,2	4,9	(60)	0,31	(4)	0,39	(5)	2,62	(32)	
	moyenne	8,4	5,2	(62)	0,80	(9)	0,50	(6)	1,93	(23)	
écart-type	0,3	0,3	(2)	0,74	(9)	0,22	(2)	0,80	(10)		
7	1992										
	04	5,8	5,4	(93)	0,16	(3)	0,21	(4)	0,02	(0)	
	07	6,4	5,3	(82)	0,08	(1)	0,51	(8)	0,55	(9)	
	moyenne	6,1	5,3	(88)	0,12	(2)	0,36	(6)	0,29	(4)	
	écart-type	0,3	0,1	(6)	0,04	(1)	0,15	(2)	0,27	(4)	
8	1992										
	04	7,9	3,6	(46)	0,62	(8)	0,42	(5)	3,20	(41)	
	06	8,3	5,9	(71)	1,08	(13)	0,51	(6)	0,84	(10)	
	07	8,1	5,0	(61)	0,38	(5)	0,70	(9)	2,07	(26)	
	1994										
	04	8,6	4,4	(51)	0,44	(5)	0,23	(3)	3,53	(41)	
	09	9,1	4,4	(48)	0,53	(6)	0,12	(1)	4,07	(45)	
moyenne	8,4	4,6	(55)	0,61	(7)	0,40	(5)	2,74	(32)		
écart-type	0,4	0,7	(9)	0,25	(3)	0,20	(3)	1,15	(13)		
9	1992										
	04	10,1	6,1	(61)	0,87	(9)	0,75	(7)	2,33	(23)	
	07	11,5	5,6	(48)	1,27	(11)	0,58	(5)	4,08	(35)	
	1994										
	04	12,7	6,3	(50)	0,68	(5)	0,82	(6)	4,90	(39)	
	09	10,3	5,1	(49)	0,91	(9)	0,26	(3)	4,06	(39)	
	moyenne	11,1	5,8	(52)	0,93	(8)	0,60	(5)	3,84	(34)	
écart-type	1,2	0,6	(6)	0,25	(2)	0,25	(2)	1,08	(8)		

Tableau IV.11 (suite) : Spéciation du phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine.

Station	Date	P Total		P-Ca		P-Fe/Al		P-éch		P-orga.	
		$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	(%)							
10	1992										
	02	8,3	5,9	(71)	0,90	(11)	0,67	(8)	0,86	(10)	
	04	10,4	-	-	-	-	1,01	(10)			
	06	10,9	5,4	(49)	1,87	(17)	0,76	(7)	2,88	(26)	
	07	12,7	5,9	(47)	2,14	(17)	0,63	(5)	4,00	(31)	
	1994										
	04	12,8	4,5	(35)	1,43	(11)	0,39	(3)	6,48	(51)	
	06	11,8	6,4	(54)	1,99	(17)	0,37	(3)	3,03	(26)	
	09	14,8	5,9	(40)	1,47	(10)	0,70	(5)	6,71	(45)	
	moyenne	11,7	5,7	(49)	1,63	(14)	0,65	(6)	3,99	(32)	
écart-type	2,1	0,7	(12)	0,46	(3)	0,22	(3)	2,26	(15)		
11	1992										
	04	7,7	6,5	(84)	0,46	(6)	0,69	(9)	0,05	(1)	
	06	8,1	6,5	(80)	0,73	(9)	0,61	(8)	0,24	(3)	
	07	8,4	5,1	(61)	1,14	(14)	0,55	(7)	1,62	(19)	
	1994										
	04	9,5	4,9	(52)	0,78	(8)	0,43	(5)	3,39	(36)	
	06	9,3	5,6	(60)	0,80	(9)	0,39	(4)	2,54	(27)	
	09	8,6	5,3	(62)	0,82	(10)	0,32	(4)	2,14	(25)	
	moyenne	8,6	5,6	(66)	0,79	(9)	0,50	(6)	1,66	(19)	
	écart-type	0,7	0,7	(13)	0,22	(2)	0,14	(2)	1,31	(14)	
12	1992										
	02	7,4	5,7	(78)	0,31	(4)	0,60	(8)	0,75	(10)	
	04	7,3	5,3	(73)	0,42	(6)	0,43	(6)	1,14	(16)	
	06	10,3	5,0	(49)	0,19	(2)	1,09	(11)	4,40	(43)	
	07	10,3	6,3	(61)	0,66	(6)	0,46	(4)	2,86	(28)	
	1994										
	04	8,3	5,8	(70)	0,06	(1)	0,64	(8)	1,80	(22)	
	06	11,3	5,3	(47)	0,90	(8)	0,31	(3)	4,83	(43)	
	09	11,5	5,8	(51)	0,64	(6)	0,23	(2)	4,81	(42)	
	moyenne	9,5	5,6	(61)	0,45	(5)	0,54	(6)	2,94	(29)	
écart-type	1,8	0,4	(13)	0,30	(3)	0,28	(3)	1,76	(14)		
13	1992										
	04	11,6	5,1	(44)	0,34	(3)	0,39	(3)	5,74	(50)	
	07	8,3	5,6	(67)	0,44	(5)	0,31	(4)	1,97	(24)	
	1994										
	09	10,8	4,7	(43)	0,60	(5)	0,19	(2)	5,40	(50)	
moyenne	10,3	5,1	(51)	0,46	(4)	0,30	(3)	4,37	(41)		
écart-type	1,7	0,4	(14)	0,13	(1)	0,10	(1)	2,09	(15)		
14	1992										
	04	15,6	8,4	(54)	1,67	(11)	1,13	(7)	4,32	(28)	
	06	14,3	8,4	(59)	1,43	(10)	1,90	(13)	2,56	(18)	
	07	16,7	9,0	(54)	2,02	(12)	1,06	(6)	4,59	(27)	
	1994										
	04	8,5	3,3	(39)	1,18	(14)	0,44	(5)	3,58	(42)	
	06	10,9	5,9	(54)	1,22	(11)	0,31	(3)	3,47	(32)	
	09	14,4	7,4	(51)	1,68	(12)	0,44	(3)	4,90	(34)	
	moyenne	13,4	7,1	(52)	1,53	(12)	0,88	(6)	3,90	(30)	
écart-type	3,1	2,2	(7)	0,32	(1)	0,61	(4)	0,86	(8)		

Tableau IV.11 (suite) : Spéciation du phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine.

Station	Date	P Total		P-Ca		P-Fe/Al		P-éch		P-orga	
		$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	(%)							
15	1992										
	02	11,9	5,7	(48)	3,16	(27)	1,77	(15)	1,30	(11)	
	04	12,2	6,2	(51)	3,87	(32)	1,84	(15)	0,29	(2)	
	06	14,7	6,1	(42)	3,53	(24)	1,90	(13)	3,16	(21)	
	07	13,5	6,7	(49)	4,98	(37)	1,63	(12)	0,27	(2)	
	1994										
	04	17,4	7,0	(40)	3,76	(22)	2,28	(13)	4,36	(25)	
	06	13,4	6,1	(45)	3,45	(26)	1,30	(10)	2,60	(19)	
	09	12,7	5,4	(42)	2,84	(22)	1,22	(10)	3,28	(26)	
	moyenne	13,7	6,2	(45)	3,66	(27)	1,71	(12)	2,18	(15)	
écart-type	1,9	0,6	(4)	0,68	(5)	0,36	(2)	1,59	(10)		
16	1992										
	02	18,5	9,6	(52)	5,63	(30)	2,72	(15)	0,58	(3)	
	04	16,9	12,5	(74)	2,18	(13)	1,14	(7)	1,10	(7)	
	06	17,2	9,6	(56)	4,66	(27)	2,24	(13)	0,72	(4)	
	07	14,0	7,0	(50)	4,17	(30)	1,31	(9)	1,55	(11)	
	1994										
	04	20,8	7,8	(38)	2,72	(13)	2,44	(12)	7,84	(38)	
	06	21,2	8,0	(38)	5,04	(24)	2,60	(12)	5,60	(26)	
	09	21,8	10,1	(46)	5,36	(25)	2,68	(12)	3,71	(17)	
	moyenne	18,6	9,2	(50)	4,25	(23)	2,16	(11)	3,01	(15)	
écart-type	2,8	1,8	(12)	1,33	(7)	0,66	(3)	2,81	(13)		
17	1992										
	04	10,5	7,1	(67)	1,44	(14)	0,75	(7)	1,29	(12)	
	06	10,3	5,0	(49)	2,11	(20)	0,82	(8)	2,37	(23)	
	07	9,8	6,3	(65)	2,10	(21)	1,36	(14)	0,01	(0)	
	1994										
	04	12,3	6,3	(51)	2,41	(20)	1,57	(13)	2,02	(16)	
	06	12,0	6,5	(54)	2,93	(24)	0,94	(8)	1,62	(14)	
	09	10,8	5,0	(46)	1,82	(17)	0,94	(9)	3,05	(28)	
moyenne	11,0	6,0	(55)	2,14	(19)	1,06	(10)	1,73	(16)		
écart-type	1,0	0,8	(9)	0,51	(4)	0,33	(3)	1,04	(10)		
18	1992										
	02	9,9	5,54	(56)	1,86	(19)	1,46	(15)	1,04	(11)	
	06	11,5	6,05	(53)	2,52	(22)	1,50	(13)	1,44	(13)	
	moyenne	10,7	5,8	(54)	2,19	(20)	1,48	(14)	1,24	(12)	
écart-type	1,1	0,4	(2)	0,47	(2)	0,03	(1)	0,28	(1)		

Les autres stations présentent des concentrations moyennes inférieures à $12 \mu\text{mol g}^{-1}$. Dans la moitié Ouest de la baie, les concentrations sont toujours inférieures à $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ quelle que soit la saison. La variabilité des concentrations est le plus souvent inférieure à 10 % ; les maximums de 17 à 19 % atteints aux stations 10, 12 et 13, sont attribués au fait que ces stations sont situées dans une zone à la limite de l'influence des apports particuliers par le panache de la Seine.

Les concentrations en phosphore total sont donc dans l'ensemble très stables dans le temps. Toutefois, à l'embouchure (station 16) les concentrations moyennes sont plus élevées en 1994 qu'en 1992. Ceci est attribué aux apports en phosphore organique d'origine phytoplanctonique, plus élevés dans cette zone en 1994 qu'en 1992 (voir § 2.1.4.4 et figure IV.21) : en effet, les concentrations des autres formes de phosphore ont peu évolué entre les deux années. La station 14 semble être un cas particulier avec des variations en phosphore total beaucoup plus grandes que pour les autres stations ($8,5$ à $16,7 \mu\text{mol g}^{-1}$) ; ceci peut être lié à la variabilité granulométrique observée (voir § 2.1.1.1). La figure IV.21 montre qu'à cette station, les proportions en phosphate lié au calcium sont significativement plus faibles en 1994 qu'en 1992.

Les concentrations dans les sédiments de la Baie de Seine se situent parmi les valeurs les plus basses des gammes de variation connues pour les sédiments marins côtiers (tableau IV.12). Les concentrations présentées dans la littérature sont en effet comprises entre 10 et $60 \mu\text{mol g}^{-1}$. Dans l'ensemble, ce sont les sédiments les plus riches en particules fines qui présentent les teneurs les plus élevées en phosphore total. Les sédiments côtiers présentent par ailleurs quasi-systématiquement des concentrations en phosphore total inférieures à celles observées dans le matériel particulaire estuarien (environ 50 - $250 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Salomon et Gerritse (1981), dans des sédiments marins côtiers de la mer de Wadden (Hollande), ont montré que les concentrations dépendent de la distribution granulométrique du sédiment : ils observent en effet une très bonne corrélation entre la concentration en phosphore total et la proportion de fraction fine. Ceci est également observé en Baie de Seine : les sédiments des stations situées à l'Est (stations 14, 15 et 16) pour lesquels les concentrations en phosphore total les plus élevées sont observées, comportent les plus fortes proportions de fractions fines. Par contre, dans la zone Ouest de la baie (excepté au niveau de l'embouchure de la Vire), où les concentrations sont les plus faibles, les sédiments sont plus grossiers, de type sableux-vaseux ou sableux. Avoine (1986) a montré au niveau de l'embouchure de la Seine et dans la partie Nord-Est de la baie, l'impact des apports particuliers fluviaux sur la proportion de fraction fine du sédiment (voir figure IV.14, § 2.1.1.1).

Tableau IV. 12 : Comparaison des gammes de concentration des formes de phosphore tirées de la littérature pour des sédiments côtiers et les résultats de cette étude.

144

Lieu	Type de sédiment ou matériel particulaire	P total ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Phosphate lié au calcium ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Phosphate lié au fer et à l'aluminium ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Phosphate échangeable ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Phosphore organique ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Référence
SEDIMENT							
Mer de Wadden (Hollande)	Vaseux (fraction < 16 μm représentant plus de 50 % du sédiment)	50-60	-	-	-	10-16	Salomon et Gerritse (1981)
Mer de Wadden	Silt = 0,2 à 0,5 % du sédiment	3-5***	2-2,5***	0,5-1***	< 0,5***	0,5-2,5***	De Jonge <i>et al.</i> (1993)
Long Island Sound (USA)	Sablo-vaseux avec quelques débris coquilliers	25-28	-	-	-	5-14	Krom et Berner (1981)
Mer intérieure Seto (Japon)	Vaseux (fraction < 63 μm représentant de 80 à 99 % du sédiment)	16-22***	5-7***	3-6***	< 1,5***	6-10***	Yamada et Kayama (1987)
Baie de Kiel (Allemagne)	Vaseux	30-35	1,8-2,7	17-28	0,15-0,30	5-12	Balzer (1986)
	Vaso-sableux	20-40	0,9-1	8-21	0,02-0,07	3-4	"
	Sablo-vaseux	10-15	0,23-1,3	2-4	0,06-0,09	1-4	"
Mer Adriatique, zone côtière	Sableux à sablo-vaseux	5-7	4-6	1-2	0-0,1	< 0,5	Giordani et Astorri (1986)
Baie d'Aarhus (Danemark)	Silt	30-50***	10***	20-25***	\leq 0,5***	5***	Jensen et Thamdrup (1993)
Estuaire S ^t Laurent (Canada)	np*	52,5 \pm 3	25,6 \pm 0,9	22,4 \pm 3,4	1,1 \pm 0,6	3,4 \pm 0,5	Sundby <i>et al.</i> (1992)
Baie de Seine	Sableux à vaso-sableux	5-21	4-10	0,1-6	0,1-2,7	0,05-8	Cette étude
Embouchure de la Loire	Sableux à vaseux	6,5-44,4	1,5-10	0,3-7,5	0,2-6,5	3-25	Cette étude
Estuaire de la Gironde	Sableux à vaseux	4,2-25,4	1,9-7,8	0,63-5,5	0,15-2,7	1,6-10,4	Cette étude
MATERIEL PARTICULAIRE							
Estuaire de la Seine	Suspensions de \varnothing < 90 μm **	70-85	10-26	20-30	15-36	1-32	Aminot <i>et al.</i> (1993)
Estuaire S ^t Laurent (Canada)	np*	44-64	15-25***	12-15***	-	10-18***	Lucotte et D'Anglejan (1983)
Estuaire Delaware (USA)	np*	140-250	< 10	20-80	-	20-100	Lebo (1991)

* non précisé. ** granulométrie d'après Dupont *et al.*, 1994. *** valeurs grossières obtenues à partir d'histogrammes.

Aussi, la distribution observée semble pouvoir être attribuée à l'influence du panache de la Seine. L'effet granulométrique est confirmé par la relation linéaire significative entre les concentrations en phosphore total et la quantité de particules fines exprimée par le pourcentage de particules de diamètre inférieur à 63 μm (voir § 2.3.5.2). Les relations entre le phosphore sédimentaire et les paramètres du sédiment (granulométrie, Fer, Calcium) sont présentées au § 2.3.

Par ailleurs, la présence de particules fines dans les matières en suspension de la Seine (voir § 2.1.2) explique les teneurs élevées en phosphore total mesurées dans le matériel en suspension comparativement à celles observées dans les sédiments de la baie où la proportion de fraction inférieure à 63 μm n'excède jamais 5 %.

2.1.4. Spéciation du phosphore sédimentaire

2.1.4.1. Phosphate de calcium (P-Ca)

Les teneurs en phosphate de calcium (P-Ca) sont très voisines aux différentes saisons (figure IV.20). Elles sont globalement comprises entre 4 et 10 $\mu\text{mol g}^{-1}$. La concentration moyenne P-Ca dans la Baie de Seine sur la période d'étude est de $6,2 \pm 1,5 \mu\text{mol g}^{-1}$. L'écart-type relativement faible au regard du niveau de concentration, traduit l'homogénéité spatio-temporelle des concentrations en phosphate de calcium. Les stations 7, 8 et 13 situées dans la zone Centre-Nord, sous l'influence océanique, présentent des concentrations en P-Ca légèrement inférieures à celles observées dans le reste de la baie (environ 5 $\mu\text{mol g}^{-1}$). La zone située devant l'embouchure de la Seine présente les concentrations moyennes les plus élevées, 8-10 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en 1992, 5-10 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en 1994. La station 16 présente des teneurs sensiblement plus élevées qu'aux autres stations (toujours supérieures à 7 $\mu\text{mol g}^{-1}$). En avril 1992, la concentration en P-Ca dans ce sédiment atteint 12,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$, maximum observé sur la période d'étude. Malgré les possibilités de modification du sédiment à cette station par les apports particuliers du panache de la Seine, les concentrations en P-Ca du matériel particulaire ne sont pas suffisamment élevées (10-26 $\mu\text{mol g}^{-1}$) pour y expliquer l'augmentation des concentrations du P-Ca sédimentaire. Il faudrait pour cela admettre que le sédiment superficiel est exclusivement constitué d'un dépôt de particules estuariennes, ce qui n'est pas le cas. Cela impliquerait également des teneurs en phosphore total plus élevées que celles mesurées aux autres stations proches de l'embouchure. Une autre hypothèse est donc avancée. Jusqu'à il y a une dizaine d'années, trois usines déversaient du phosphogypse en Baie de Seine (Aminot *et al.*, 1985) : l'une située au Havre, la COFAZ, les deux autres près de Rouen, à savoir CDF-Chimie-AZF au Grand-Quevilly et à Grand-Couronne. Le phosphogypse est un sulfate de calcium di-hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sous produit de la fabrication d'acide phosphorique destiné à la production d'engrais. Or, la station 16 est située dans la zone de

dépôt par barge des usines de Rouen. Aussi, est-il raisonnable d'émettre l'hypothèse que les concentrations élevées en phosphate de calcium à cette station résultent de résidus industriels de phosphogypse, même si les déversements en mer sont actuellement arrêtés.

On constate que les teneurs en P-Ca sont élevées comparativement aux autres formes (figures IV.20 et IV.21). En février 92, tous les sédiments sableux à faible teneur en phosphore total (station 2 et 3 à l'Ouest de la baie, 10 et 12 au Centre) présentent des pourcentages en P-Ca supérieurs à 70 %. Les sédiments prélevés à l'embouchure de la Seine ne comprennent en revanche que 48 à 56 % de P-Ca. En avril et en juin, les sédiments des stations 7 et 11 (Centre-Nord et Centre-Sud) présentent des pourcentages en P-Ca très élevés (supérieurs à 80 %). En juillet, les pourcentages en P-Ca sont assez proches pour tous les sédiments. La différence entre les sables et les vases est moins marquée. En 1994, les pourcentages en phosphate de calcium sont dans l'ensemble légèrement plus faibles qu'en 1992 et rarement supérieurs à 60 %. Les différences entre stations sont moins marquées qu'en 1992. Etant donné l'homogénéité spatio-temporelle des concentrations en P-Ca, les variations des concentrations en phosphore total ainsi que celles des proportions en P-Ca sont consécutives à la variation des concentrations des autres formes de phosphore (en particulier le phosphore organique).

La comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs (tableau IV.12 au § 2.1.3) est relativement difficile du fait de l'utilisation de milieux d'extraction différents. En effet, l'extraction du phosphate de calcium étant réalisée en dernier dans les schémas d'extraction séquentielle, cette forme est d'avantage susceptible que les autres d'être quantitativement influencée par les extractions précédentes. L'utilisation du mélange Dithionite-Citrate-Bicarbonate pour extraire le phosphate lié au fer et à l'aluminium peut entraîner la dissolution d'une partie du phosphate lié au calcium (chapitre II). L'utilisation de NH_4F pour l'extraction du phosphate d'aluminium engendre le même problème. De plus, peu de données existent pour les sédiments marins côtiers. Ainsi, si les concentrations mesurées dans les sédiments de la Baie de Seine sont voisines de celles rapportées par Yamada et Kayama (1987, mer intérieure Seto) et Giordani et Astorri (1986, mer Adriatique), il convient d'être prudent, ces auteurs ayant utilisé respectivement le NH_4F et le CDB lors de leur extraction précédente. Toutefois, Jensen et Thamdrup (1993) qui extraient les formes de phosphore selon le même protocole que le nôtre, obtiennent également des concentrations en P-Ca proches des nôtres (voisines de $10 \mu\text{mol g}^{-1}$) malgré des teneurs en phosphore total significativement supérieures à celles mesurées en Baie de Seine ($30\text{-}50 \mu\text{mol g}^{-1}$ contre $5\text{-}21 \mu\text{mol g}^{-1}$). En outre, quelle que soit la méthode de spéciation utilisée, le P-Ca représente le plus souvent la fraction la plus importante du phosphore sédimentaire tant dans les particules estuariennes (Lucotte et d'Anglegean, 1986) que dans les sédiments côtiers superficiels (cette étude, Giordani et Astorri, 1983).

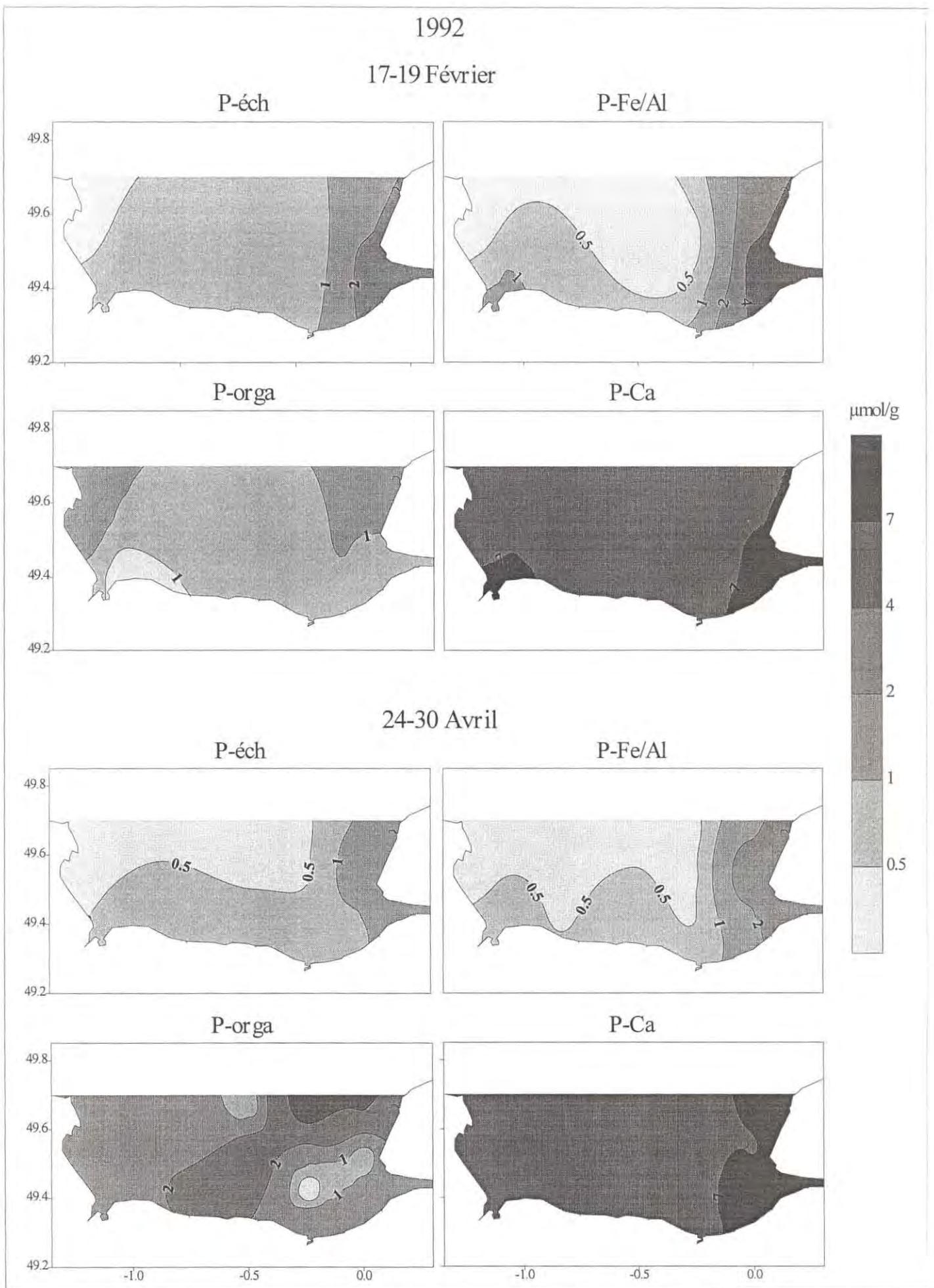


Figure IV.20 : Distribution des formes du phosphore sédimentaire en Baie de Seine (Février et Avril 1992).

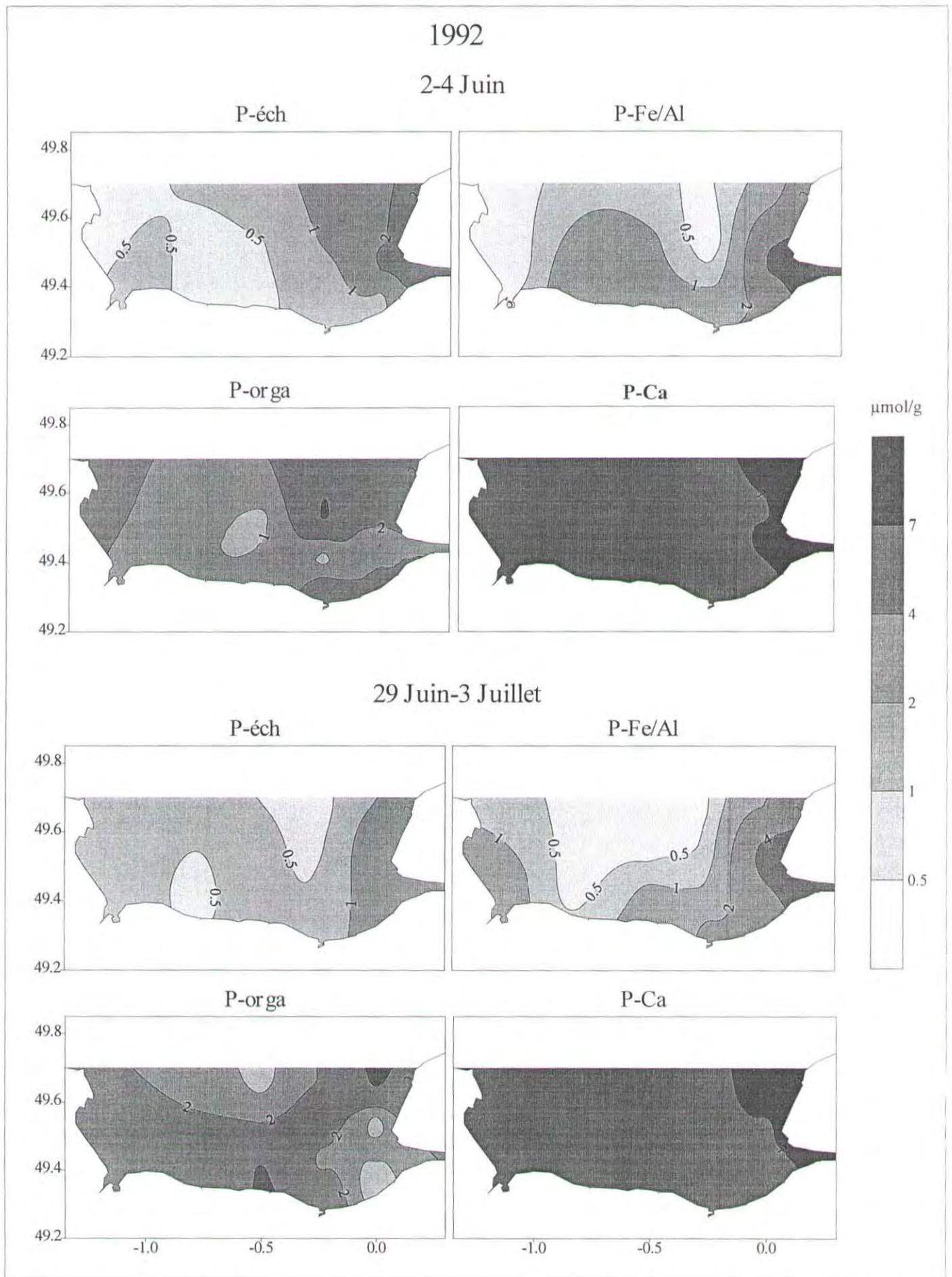


Figure IV.20 (suite) : Distribution des formes du phosphore sédimentaire en Baie de Seine (Juin et Juillet 1992).

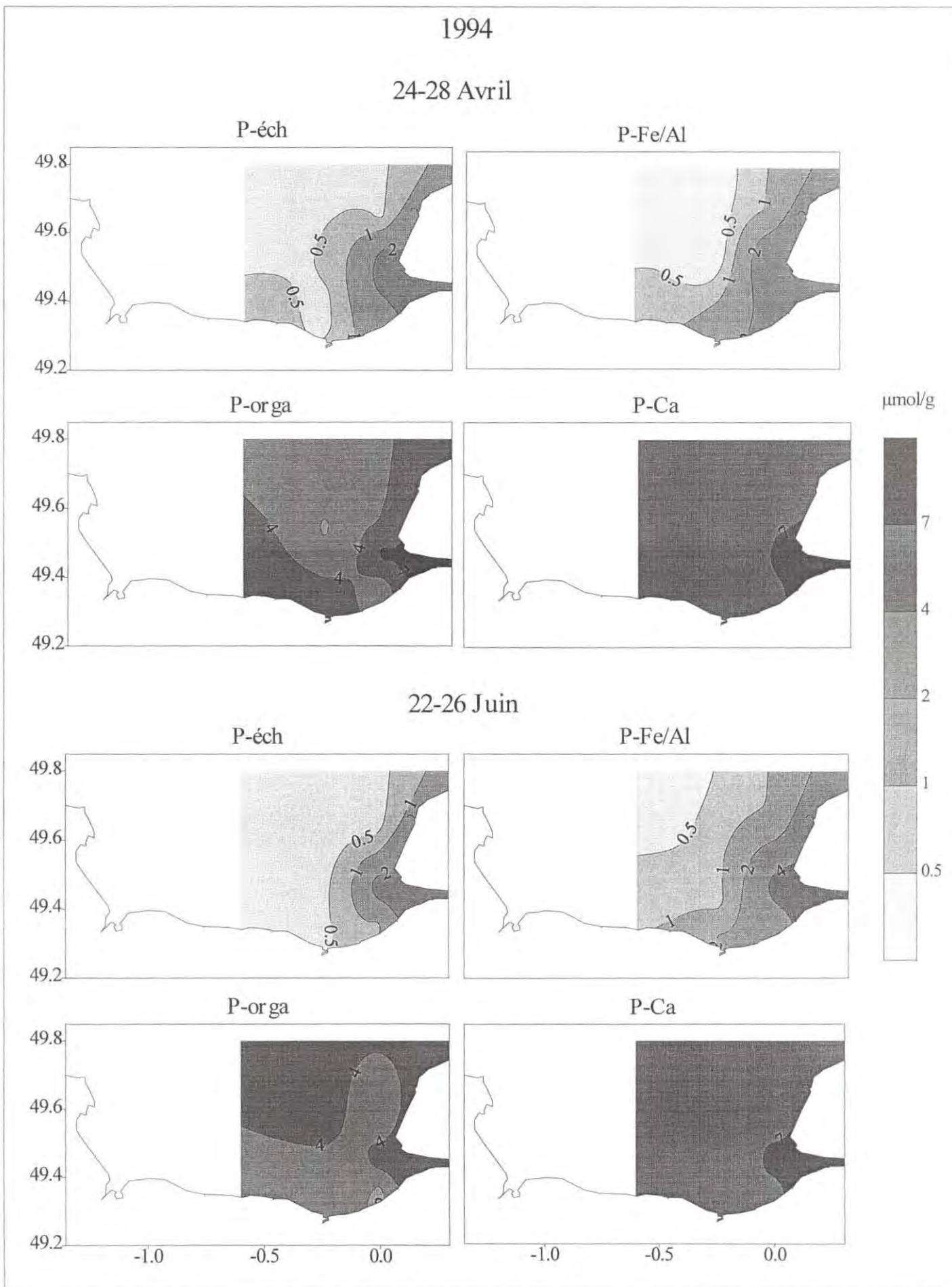


Figure IV. 20 (suite) : Distribution des formes du phosphore sédimentaire en Baie de Seine (Avril et Juin 1994).

1994

22-25 Septembre

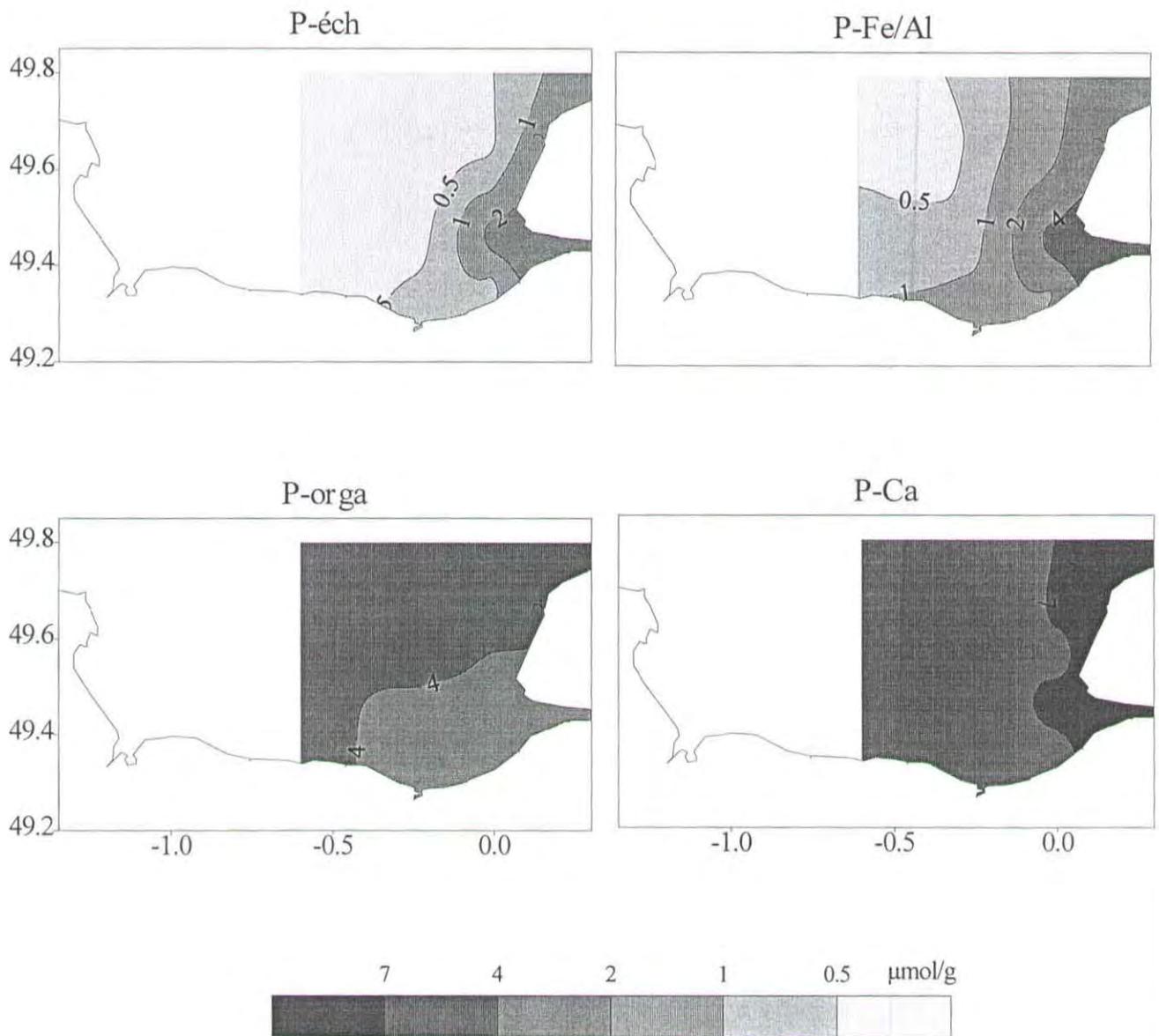


Figure IV.20 (suite) : Distribution des formes du phosphore sédimentaire en Baie de Seine (Septembre 1994).

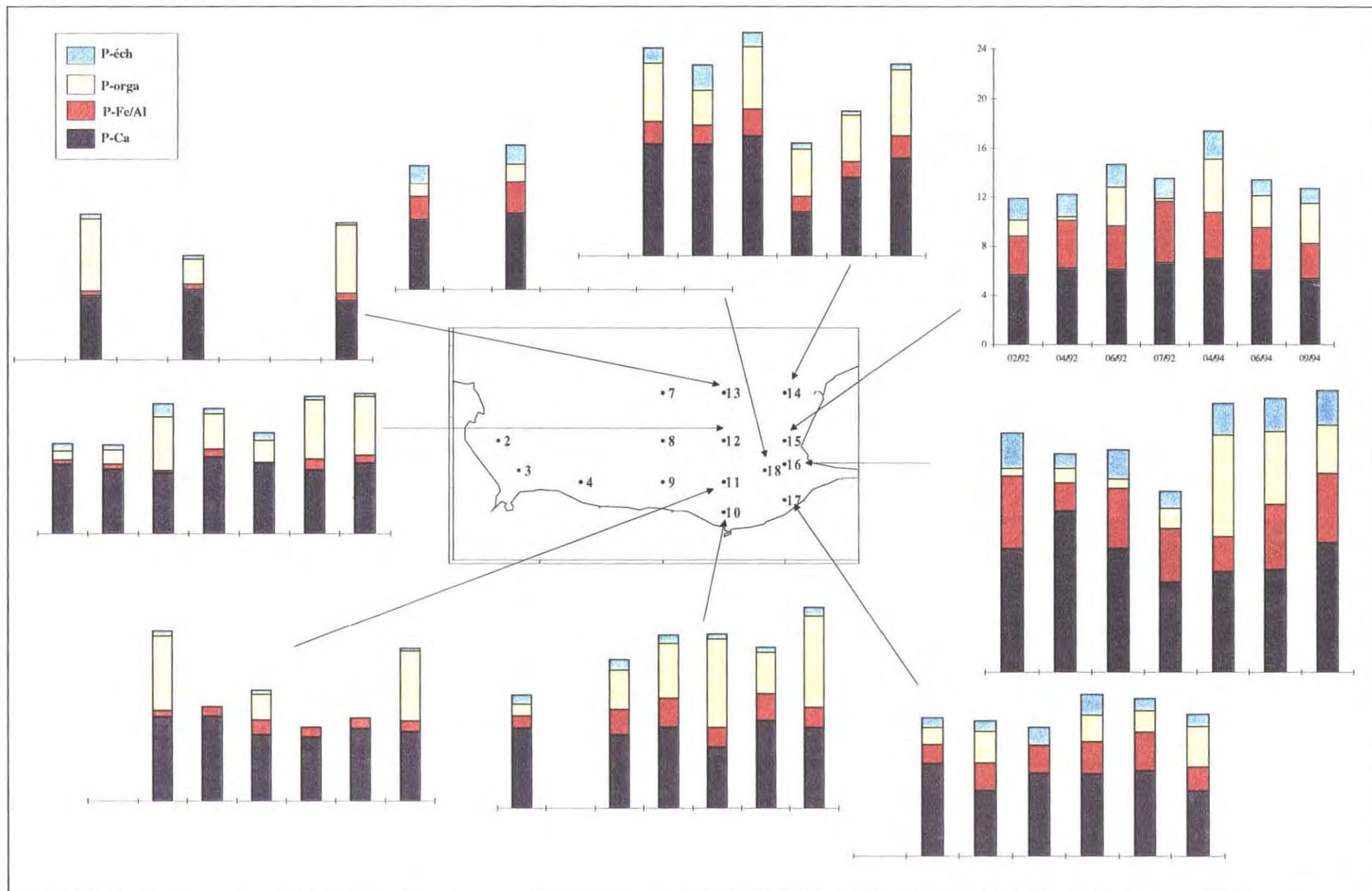


Figure IV.21 : Distribution des formes de phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine (campagnes de 1992 et 1994).

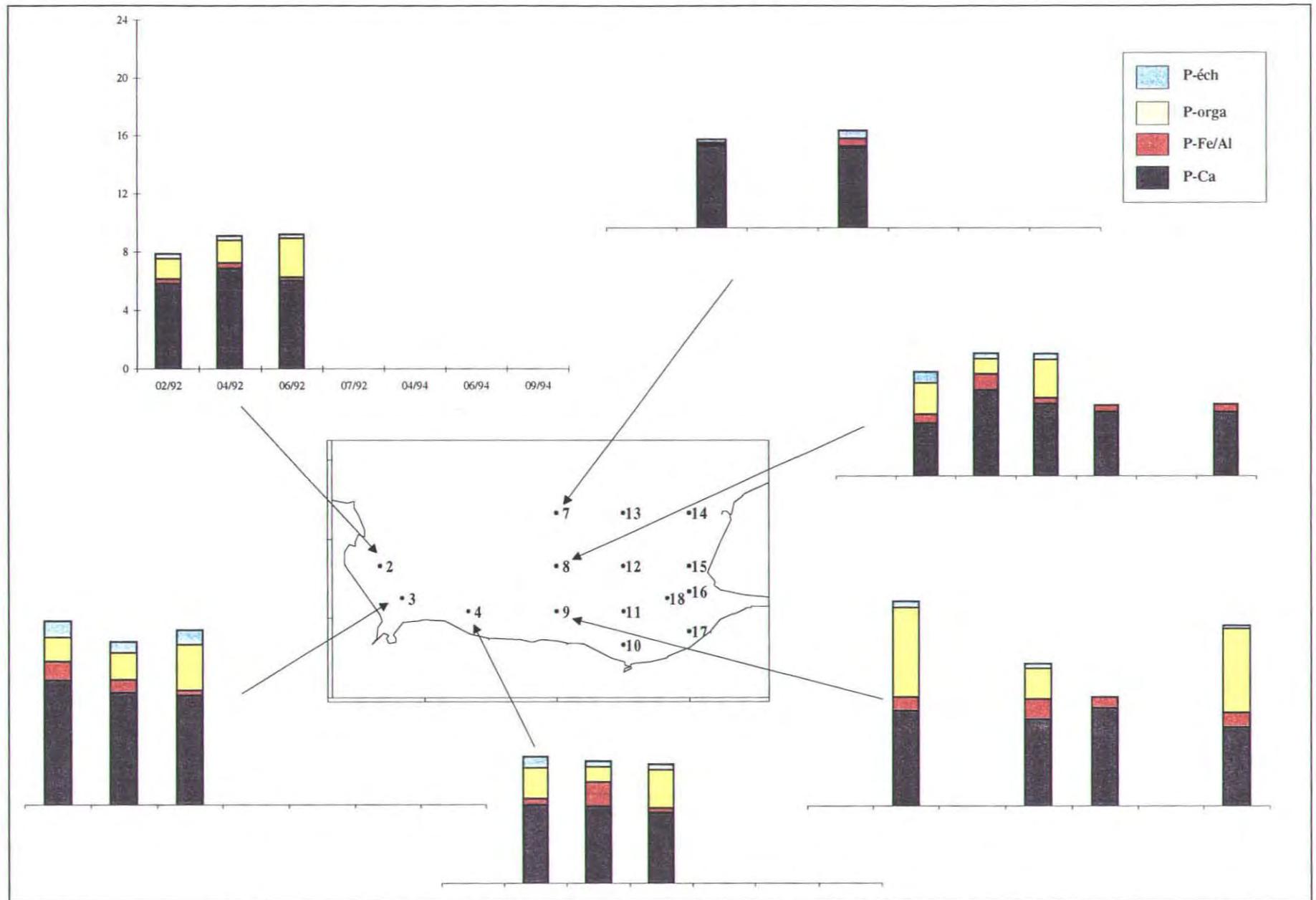


Figure IV.21 : Distribution des formes de phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine (campagnes de 1992 et 1994).

La figure IV.22 montre qu'il n'y a pas de relation significative entre la concentration moyenne à chaque station et la distance à l'embouchure. Il n'y a pas non plus de corrélation entre le P-Ca et la proportion de chaque classe granulométrique sédimentaire (voir figure IV.39 § 2.3.5).

En Baie de Seine, le phosphate de calcium représente donc une constante caractéristique du sédiment. Cette constance des concentrations en P-Ca permet de conclure que les variations des autres formes sont significatives et non liées à des erreurs expérimentales.

Nos résultats sont conformes à ceux déjà publiés par différents auteurs (tableau IV.12). Ainsi, Stone et English (1993), étudiant la composition géochimique dans différentes fractions granulométriques inférieures à 60 μm de sédiments lacustres, mesurent des concentrations en phosphate de calcium (P-Ca extrait avec HCl) sensiblement constantes quelle que soit la taille des particules. Seule la fraction des particules comprise entre 42 et 60 μm , présente des teneurs sensiblement plus élevées (environ 40 $\mu\text{mol g}^{-1}$ au lieu de 25 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en moyenne pour les autres fractions). Jensen et Thamdrup (1993) trouvent également des concentrations en P-Ca très constantes et proches de nos valeurs (10 $\mu\text{mol g}^{-1}$), pour trois sédiments différents prélevés dans la Baie d'Aarhus (profondeur 16 m), dans le Kattegat (profondeur 56 m) et dans le Skagerrak (profondeur 695 m) au Danemark. Pour ces trois stations les concentrations sont stables dans la couche superficielle sédimentaire (0-7 cm). La relative constance des concentrations en P-Ca peut être attribuée au fait que cette forme est majoritairement incluse dans la matrice des particules et ainsi peu sensible aux conditions physico-chimiques du milieu (température, pH, potentiel rédox).

La connaissance des concentrations en phosphate de calcium permet l'évaluation de la capacité du sédiment à contribuer à l'enrichissement de la colonne d'eau. En effet, comme nous l'avons vu aux chapitres I et II, le P-Ca est présent dans les sédiments essentiellement sous forme de fluoroapatite peu soluble et non utilisable par les micro-organismes : plusieurs auteurs ont évalué la biodisponibilité du phosphore sédimentaire par des tests d'inoculation d'algues déficientes en phosphate à des systèmes eau-sédiment non stériles et enrichis d'éléments nutritifs, excepté le phosphate (Sagher *et al.*, 1975 ; Williams *et al.*, 1980). Il serait donc incorrect de se baser sur des données en phosphore total pour estimer la part de phosphore sédimentaire pouvant être assimilée par le phytoplancton. De plus, connaître la proportion de phosphate de calcium dans un sédiment va permettre de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu dans ce sédiment.

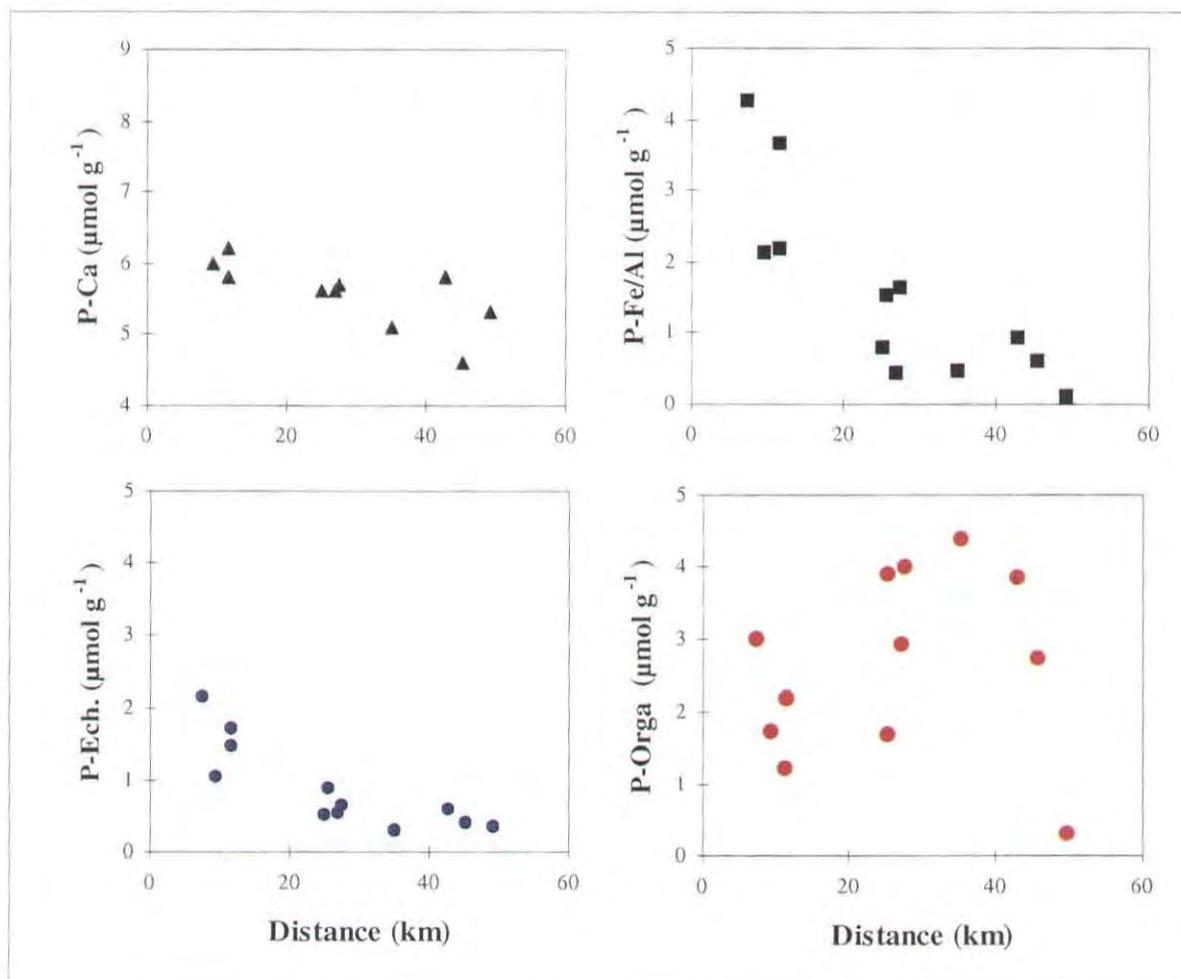


Figure IV.22 : Variation des concentrations moyennes des formes de phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine en fonction de leur distance à l'embouchure de la Seine.

2.1.4.2. Phosphate lié au fer et à l'aluminium (P-Fe/Al)

Le P-Fe/Al est calculé par différence entre le Phosphore Inorganique Non Apatitique (PINA) et le phosphate échangeable. A noter que, dans la fraction PINA, la proportion de P-Al est très faible puisque la part extraite à la soude (résidus P-Fe + P-Al) ne représente que 5 à 20 % de la fraction extraite au mélange Dithionite-Bicarbonate. Les concentrations en P-Fe/Al sont comprises entre 0,1-0,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 2 à l'Ouest et stations 7, 12 et 13 au Centre-Nord) et 4-6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (stations 15 et 16 à l'embouchure de la Seine). Les gammes de concentration sont très proches pour toutes les campagnes (figures IV.20 et IV.21).

Comme les écarts-types des concentrations moyennes de chaque station sur la période étudiée (tableau IV.11) sont généralement faibles, l'hétérogénéité spatiale prédomine largement sur les variations temporelles.

Dans les trois-quarts Ouest de la baie les concentrations moyennes sont inférieures à $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ quelle que soit l'époque. C'est aux stations situées près de l'embouchure (stations 15 et 16) que les valeurs les plus fortes sont observées (proches de $4 \mu\text{mol g}^{-1}$). Ceci est attribué à la présence d'argiles dans cette zone. Les concentrations en P-Fe/Al sont dans l'ensemble, très proches lors des deux années d'étude.

Toutefois, l'écart-type élevé à la station 16 (embouchure de la Seine) indique un comportement particulier : une diminution sensible des concentrations en P-Fe/Al est observée au mois d'avril, à la fois en 1992 et en 1994. Ainsi, cette station présente une concentration moyenne proche de $2,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ en avril contre $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ aux autres époques.

La diminution des concentrations en P-Fe/Al pourrait être liée à une baisse des apports de particules fines par la Seine dont le débit est plus faible en avril qu'en février (voir § 1.1.2). Mais cette baisse des apports est difficile à expliquer car les spectres granulométriques à la station 16 sont très similaires à toutes les périodes d'étude. Par ailleurs, dans cette hypothèse nous pourrions nous attendre à des concentrations plus faibles en juin et en juillet, le débit étant également moins important qu'en février à ces deux périodes. Or ce n'est pas le cas. Une autre hypothèse est donc avancée : cette diminution étant observée après le bloom phytoplanctonique printanier, elle peut être liée à une anoxie temporaire due à la minéralisation de la matière organique qui s'est déposée sur le fond.

Les proportions en P-Fe/Al rapportées au phosphore total, sont très variables d'un sédiment à l'autre. Les proportions en P-Fe/Al sont plus élevées à l'embouchure et dans la partie Nord-Est de la baie. Ainsi, pour les deux années d'étude les stations 15 à 18 présentent des pourcentages moyens en P-Fe/Al supérieurs à 18 %. A l'opposé, dans les trois-quarts Ouest de la baie les pourcentages moyens en P-Fe/Al ne dépassent pas 9 %. En 1994, nous observons globalement des proportions en P-Fe/Al très similaires à celles observées en 1992. La seule variation significative concerne la station 14 située à l'Est de la baie : ce sédiment présente en juin 92 un pourcentage de 20 %, nettement plus élevé qu'en avril (5 %) et qu'en juillet (4 %), fait surprenant étant donné la nature sableuse de ce sédiment. La variabilité naturelle du sédiment (déjà évoquée, § 2.1.3) ou un problème analytique sont peut-être à l'origine de cette observation.

Les concentrations en P-Fe/Al mesurées en Baie de Seine se situent parmi les valeurs les plus faibles des gammes de concentrations connues pour les sédiments marins côtiers. Les teneurs relevées dans la littérature sont en effet comprises entre 1 et $28 \mu\text{mol g}^{-1}$ (tableau IV.12, § 2.1.3). Cependant la comparaison de nos valeurs avec celles de la littérature s'avère délicate car, dans la littérature, les concentrations en P-Fe/Al peuvent être surestimées.

En effet, le P-Fe/Al est obtenu par différence entre le PINA et le P-éch. Or nous avons vu au chapitre III que les méthodes utilisées pour évaluer le P-éch conduisent à une sous-estimation de cette forme. Toutefois la comparaison est possible avec les données de Giordani et Astorri (1986). En effet ces auteurs mesurent des concentrations en P-éch toujours inférieures à $0,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (proches de $0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$) et la sous-estimation d'un facteur 2 à 3 induite par leur technique de mesure du P-éch n'est pas significative au regard des concentrations en P-Fe/Al. Ces derniers trouvent des concentrations en P-Fe/Al comprises entre 1 et $2 \mu\text{mol g}^{-1}$ et représentant environ 15-30 % du phosphore total. Leurs pourcentages sont proches de ceux que nous observons pour les sédiments sableux-vaseux de la Baie de Seine (station 18, par exemple). De même, pour Jensen *et al.* (1993) la sous-estimation des concentrations en phosphate échangeable n'est pas significative par rapport aux niveaux de concentrations en P-Fe/Al des sédiments de la Baie Aarhus au Danemark (20 à $28 \mu\text{mol g}^{-1}$). Ces auteurs trouvent ainsi que plus de la moitié du phosphore sédimentaire est sous forme de P-Fe/Al, fraction qui diminue considérablement dans les couches anoxiques. Cette forte proportion en phosphate lié au fer et à l'aluminium est probablement due à la nature vaseuse des sédiments. Les concentrations en phosphore total sont en effet élevées (supérieures à $30 \mu\text{mol g}^{-1}$). Les données de la Baie de Seine et de la littérature montrent que ce sont dans l'ensemble les sédiments les plus fins (type vaseux) à fortes teneurs en phosphore total ainsi que les particules en suspension qui présentent les plus fortes teneurs en P-Fe/Al.

Stone et English (1993) ont observé une augmentation des teneurs en P-Fe/Al lorsque la taille des particules diminue. Ces derniers mesurent dans différentes fractions granulométriques inférieures à $60 \mu\text{m}$, des concentrations en P-Fe/Al représentant environ 50 % du phosphore total dans la fraction inférieure à $8 \mu\text{m}$ et seulement 2 % dans la fraction comprise entre 45 et $60 \mu\text{m}$.

Les variations des concentrations moyennes en P-Fe/Al en relation avec la position géographique des stations sont présentées sur la figure IV.22 au § 2.1.4.1. La distribution spatiale du P-Fe/Al paraît influencée par les apports particuliers du panache de la Seine qui impose un gradient moyen Est/Ouest dans la baie (figure IV.20). En effet, les concentrations en P-Fe/Al des particules en suspension dans l'estuaire de la Seine (§ 2.1.2) sont très nettement plus élevées que celles des sédiments de la baie (environ $20 \mu\text{mol g}^{-1}$ contre moins de $5 \mu\text{mol g}^{-1}$). L'effet de la taille des particules est également confirmé par les relations entre la granulométrie et le P-Fe/Al (voir § 2.3.5).

2.1.4.3. Phosphate échangeable (P-éch)

Le P-éch représente environ la moitié de la fraction PINA. Les concentrations sont comprises entre 0,1-0,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 2 à l'Ouest, stations 7 et 8 au Centre) et 1,6-2,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (stations 15 et 16 à l'embouchure). Les gammes de concentration sont très voisines quelle que soit l'époque (tableau IV.11). Les écarts-types des concentrations moyennes à chaque station sur la période étudiée étant faibles dans la majorité des cas, l'hétérogénéité spatiale prédomine sur les variations temporelles.

D'une manière générale, il est possible de distinguer deux groupes principaux de stations :

- celles situées dans les deux tiers Ouest de la baie, dont les sédiments, de nature le plus souvent sableuse, présentent des concentrations moyennes inférieures à 0,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$. A noter toutefois qu'à la station 3 (embouchure de la Baie des Veys), la concentration moyenne est proche de 1 $\mu\text{mol g}^{-1}$, probablement du fait des apports particuliers de la Vire.

- celles situées dans le tiers Est (stations 15 à 18), dont les sédiments présentent des concentrations moyennes supérieures à 1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (1 à 3 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Dans cette zone se trouvent les sédiments présentant les plus fortes proportions de fraction fine. La station 14 est un cas particulier avec des variations en P-éch plus grandes qu'aux autres stations (0,3 à 1,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$), ceci pouvant être lié à la variabilité granulométrique déjà observée (voir § 2.1.1).

Au cours du temps, les concentrations en P-éch sont relativement stables, plus particulièrement dans les deux tiers Ouest de la baie. En effet, les écarts-types relatifs élevés (± 25 à ± 50 %) correspondent à de faibles niveaux de concentration (inférieurs à 0,8 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Aussi, les faibles différences de concentration observées dans cette zone sont-elles attribuées à l'hétérogénéité spatio-temporelle du sédiment. De plus, l'utilisation de la benne Shipek entraîne parfois une perturbation du sédiment qui ne rend pas toujours aisé le prélèvement de la couche sédimentaire superficielle. Un carottier serait préférable pour des travaux ultérieurs.

Le long de la côte Est, si les concentrations sont dans l'ensemble stables en 1992, une certaine variation apparaît en 1994. Ainsi, à la station 15, la teneur en P-éch est significativement plus élevée en avril ($\sim 2,5 \mu\text{mol g}^{-1}$) qu'aux mois de juin et septembre ($\sim 1,3 \mu\text{mol g}^{-1}$). De même, à la station 17, la concentration est plus élevée en avril (1,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$) qu'en juin et septembre (0,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

A la fois en 1992 et en 1994, c'est à l'embouchure (station 16) que sont rencontrées les plus fortes concentrations moyennes en P-éch. En 1992, les sédiments de cette station

présentent des teneurs sensiblement plus faibles en avril et en juillet (proches de $1 \mu\text{mol g}^{-1}$) qu'en février (proches de $3 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Les proportions de P-éch rapportées au phosphore total sont légèrement supérieures dans la partie Est de la Baie de Seine à toutes les époques de l'année et pour les deux années étudiées (tableau IV.11, § 2.1.3). Ceci est particulièrement vrai en février 92 où les stations proches de l'embouchure (stations 15, 16 et 18) présentent 15 % de P-éch, les autres stations ayant des proportions inférieures à 10 %. En avril 92, le sédiment de la station 15 comprend 15 % de P-éch, mais les stations 14 et 16 n'en ont plus que 7 %. Dans le reste de la baie les proportions sont inférieures à 10 % et un peu plus faibles qu'en février. En juin et juillet 92, la situation est similaire à avril 1992.

En 1994, la différence entre les stations situées à l'embouchure de la Seine et les autres stations de la baie est encore plus marquée : les stations autres que 15, 16 et 17 présentent des proportions toujours très faibles et proches de 4 %. La baisse de concentration observée en juin et septembre par rapport à avril est peu marquée au niveau des pourcentages : parallèlement, les concentrations en phosphore organique ont en effet diminué.

La comparaison de nos valeurs en P-éch avec celles rapportées dans la littérature est rendue difficile du fait de l'utilisation de milieux d'extraction très divers et d'une extraction à un seul niveau de concentration (voir chapitres II et III). Il n'est donc pas surprenant que nos teneurs représentent les valeurs supérieures de la gamme des concentrations présentées tableau IV.12 (§ 2.1.3). Yamada et Kayama (1987) rapportent des teneurs inférieures à $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (soit 8 % du phosphore total) dans la couche superficielle des sédiments de la Baie Seto au Japon. Cependant ces auteurs utilisent une concentration de 25 g l^{-1} ce qui, comme nous l'avons montré, entraîne une sous-estimation des teneurs en P-éch (voir chapitre III). Leurs concentrations seraient au moins 3 à 4 fois supérieures en utilisant la méthode d'extrapolation à dilution infinie (voir chapitre III). De Jonge *et al.*, (1993) dans des sédiments côtiers de la Mer de Wadden (Hollande) trouvent une concentration moyenne en P-éch très faible (inférieure à $0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$, représentant moins de 5 % du phosphore total). Ils utilisent une concentration de 20 g l^{-1} et sont donc confrontés au même problème que les auteurs cités précédemment. Il n'existe en fait que peu de données en P-éch pour les sédiments marins. De plus, certains auteurs ne considèrent que le phosphore inorganique non apatitique (PINA) dans sa totalité et ne s'intéressent donc pas à la proportion de P-éch dans cette fraction. Ce raisonnement est correct dans le cas de sédiments anoxiques, pour lesquels à la fois le P-Fe/Al et le P-éch vont être biodisponibles. Par contre, en milieu oxique, seul le P-éch sera libéré. C'est le cas de la Baie de Seine.

La variation des teneurs moyennes en P-éch en relation avec la distance des stations à l'embouchure est présentée sur la figure IV.22 (§ 2.1.4.1). La distribution du P-éch est influencée par les apports de particules fines du panache de la Seine qui génère un gradient moyen Est/Ouest dans la baie. En effet, les particules en suspension dans l'estuaire de la Seine atteignent des concentrations de P-éch de 20 à 25 $\mu\text{mol g}^{-1}$. L'influence de la taille des particules est confirmée par les relations entre la granulométrie et le phosphate échangeable (voir § 2.3).

La baisse des proportions en P-éch observée à la station 16 en 1992, entre février et avril, pourrait être liée à l'entraînement moins important de particules fines apportées par la Seine en avril, période où le débit est moins important qu'en février (respectivement 338 et 503 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$). En 1994, les concentrations plus faibles à l'embouchure aux mois de juin et septembre par rapport à avril seraient liées au même phénomène : les débits de la Seine sont en effet pour juin, septembre et avril, respectivement de 307 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, 366 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ et 771 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Toutefois, les spectres granulométriques varient très peu d'une période à l'autre (voir § 2.1.1). Par ailleurs, il paraît difficile d'associer une augmentation des concentrations à des débits plus forts. En effet, si l'expulsion du bouchon vaseux durant les crues conduit à des envasements dans les zones d'embouchure (Larsonneur, 1985), le suivi sédimentologique de ces zones (Avoine et Crevel, 1985) montre que ces dépôts sont souvent temporaires suite au remaniement de matériel fin par les courants de marée et les houles. La baisse des proportions en P-éch en avril peut alors plutôt être expliquée par l'apparition d'anoxies locales liées à la décomposition de matières organiques lors de la floraison du phytoplancton. En effet, la dissolution des composés ferriques entraîne une diminution des sites d'adsorption pour le phosphate. Ceci est en accord avec la baisse de P-Fe/Al à la même époque (§ 2.1.4.2).

2.1.4.4. Phosphore organique (P-orga)

Il faut rappeler que le P-orga est calculé par différence et doit donc être considéré comme affecté d'une plus grande incertitude que les autres mesures.

La distribution géographique des concentrations en P-orga est présentée sur la figure IV.21. En 1992, les concentrations en P-orga sont globalement comprises entre 0,01-0,05 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (stations 7 et 11 au Centre et 17 à l'Est) et 6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (stations 13 et 14 au Nord). En 1994, les concentrations se situent entre 2 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (stations 11 et 12 au Centre et 17 à l'Est) et 8 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 16 à l'embouchure de la Seine). Les concentrations minimales et maximales ne sont pas toujours observées dans les mêmes zones. La variabilité (écart-type) des concentrations à chaque station est toujours de l'ordre de 30 % ou plus (jusqu'à 93 %).

L'ensemble des données permet de conclure à l'hétérogénéité spatio-temporelle des concentrations en P-orga. En contraste avec les formes de phosphore inorganique, les variations présentent un effet saisonnier marqué. Les valeurs en P-orga sont faibles et relativement uniformes en hiver ($0,5-1 \mu\text{mol g}^{-1}$ en février 1992) tandis qu'elles augmentent globalement aux autres périodes, plus particulièrement dans le Nord-Est de la baie.

La figure IV.22 (§ 2.1.4.1) montre qu'il n'y a pas de relation entre la teneur en phosphore organique et la distance par rapport à l'embouchure : l'influence de la Seine n'apparaît donc pas comme c'est le cas pour les autres formes de phosphore sédimentaire. En 1992, c'est à l'embouchure de la Seine que les concentrations en P-orga sont les plus faibles. En avril et en juin 1994, des concentrations supérieures à $4 \mu\text{mol g}^{-1}$ y sont observées, mais également au Centre-Sud (stations 9 et 10) en avril et au Centre-Nord en juin (station 12), ne permettant pas de conclure à un quelconque effet des apports par la Seine à l'embouchure.

Compte tenu de la variabilité des concentrations, les proportions de P-orga rapportées au phosphore total sont également très variables. L'ensemble des résultats met en évidence des proportions de P-orga rapportées au phosphore total, pouvant atteindre 50 % dans les sédiments de la Baie de Seine.

L'hiver (février 1992) les proportions en P-orga sont inférieures à 10 % (excepté à la station 2 : 18 %). Aux autres époques étudiées en 1992 les pourcentages sont toujours plus élevés. Ainsi, en avril, les stations 8 et 13 (Centre et Nord de la baie), présentent respectivement des proportions de 41 % et 50 %. En juin, on observe à la station 12 (Centre) un maximum de 43 % (contre 10 % en février). En juillet, les pourcentages sont proches de ceux de juin avec un maximum de 35 % à la station 9. Les teneurs des autres formes de phosphore ayant peu évolué, c'est qu'il y a eu un apport en phosphore organique dans le sédiment (tableau IV.11, figures IV.20 et IV.21).

En 1994, une augmentation de la proportion en P-orga d'avril à juin (respectivement 22 et 43 %), est également observée à la station 12. Les concentrations des autres formes n'ayant pas évolué cette augmentation est significative. Ces larges gammes de variation des concentrations en P-orga, observées en Baie de Seine, sont conformes à celles rapportées dans la littérature (tableau IV.12) : pour les sédiments, les concentrations sont en effet comprises entre $0,5$ et $25 \mu\text{mol g}^{-1}$. Par ailleurs, d'un sédiment à l'autre, les proportions par rapport au P total sont très différentes. Ainsi, Yamada et Kayama (1987) observent dans les sédiments marins côtiers superficiels de la mer intérieure Seto au Japon, des proportions de P-orga de 40 à 50 % (c'est la forme majeure). Krom et Berner (1980) dans un sédiment marin côtier de Long Island Sound aux USA, trouvent également 50 %. Par contre, Giordani et Astorri (1986)

observent une concentration très faible en phosphore organique ($0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$) représentant seulement 7 % du phosphore total, dans les sédiments côtiers de la mer Adriatique. A noter cependant que l'Adriatique est une mer oligotrophe.

Une augmentation de la matière organique avec les fractions fines des sédiments a été décrite dans certaines zones (Salomons et Gerritse, 1981 ; Morse et Cook, 1978). Cependant, ce n'est pas le cas en Baie de Seine, ce qui est illustré par l'absence de corrélation entre les concentrations moyennes en P-orga et la distance des stations à l'embouchure (figure IV.22, § 2.1.4.1). En effet, en 1992, certains sédiments sableux-vaseux (station 13, au Centre) présentent des teneurs en P-orga élevées (environ $6 \mu\text{mol g}^{-1}$ en avril), d'autres des teneurs faibles (environ $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ à la station 3, en Baie des Veys). Cette constatation peut aussi être faite pour les sédiments plus vaseux ($4,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ à la station 14 (Nord-Est) et $0,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ à la station 15 (embouchure de la Seine) en avril). En 1994, les sédiments proches de l'estuaire présentent des concentrations élevées en P-orga en avril et en juin et des concentrations légèrement inférieures en septembre alors que la nature granulométrique des sédiments n'a pas évolué (voir § 2.1.1). Le fait le plus notable est l'augmentation significative des concentrations pendant la période productive (printemps-été). Malgré un intervalle de temps de plusieurs semaines entre les observations successives de 1992, la zone de P-orga sédimentaire suit approximativement les changements de position des maximums de chlorophylle *a* (figure IV.23). Cette coïncidence entre les floraisons phytoplanctoniques et les augmentations du P-orga sédimentaire montre que le déphasage entre les poussées et l'impact benthique est court. Le phosphore organique, qui peut être dissous, adsorbé, ou sous forme de débris végétaux, est minéralisé peu à peu et devient potentiellement biodisponible. Sundby *et al.* (1992) ont montré que dans la couche superficielle oxydée du sédiment, une majeure partie du flux sédimentaire de phosphore organique était minéralisée. Le phosphate libéré se répartit alors entre l'eau interstitielle et les sites d'adsorption de surface. Ils en concluent que le phosphate adsorbé est libéré dans l'eau interstitielle quand apparaît une diminution de la concentration en phosphate dans l'eau de fond entraînant une diffusion vers la colonne d'eau. A la mort des cellules une partie du phosphore organique particulaire est reminéralisée en orthophosphate dans la colonne d'eau, une autre se dissout sous forme organique. Une fraction persiste dans des détritiques organiques qui sédimentent et entraîne donc une augmentation appréciable en phosphore du sédiment. On peut ainsi expliquer l'augmentation des teneurs en phosphore organique observées fin avril 1992, époque où la poussée planctonique a déjà débuté (Aminot *et al.*, 1997). En juin, la légère diminution des concentrations dans la zone Centrale de la baie est attribuée à la régénération. En effet, les données en sels nutritifs (Aminot *et al.*, 1997) montrent à la même époque de très fortes concentrations en ammonium comparées aux valeurs observées dans ces types d'eau en février et en avril, traduisant une reminéralisation d'azote organique, dont une part importante doit s'effectuer au niveau du

sédiment. Toutefois à la station 17 (Sud-Est de la baie), les concentrations en phosphore organique sédimentaire sont plus importantes en juin qu'en avril. Or, à cette station le développement phytoplanctonique s'est produit plus tardivement. Les concentrations en pigments chlorophylliens ont en effet augmenté entre avril et juin de 2 à 30 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Aminot *et al.*, 1997). Au contraire, aux stations 11, 12 et 13 (Centre) et 14 (Nord-Est), les teneurs en pigments chlorophylliens ont diminué. En juillet, la zone riche en phosphore organique s'étend presque à toute la baie. Il y a donc eu à nouveau dépôt de détritiques organiques au niveau des sédiments.

En 1994, les valeurs en phosphore organique (printemps-été) sont dans l'ensemble plus élevées et plus homogènes qu'en 1992. Comme précédemment, l'augmentation des concentrations en phosphore organique aux stations où l'on observe les plus fortes biomasses phytoplanctoniques apparaît.

Les fluctuations de concentration en P-orga relativement larges pendant la période productive, montrent que le P-orga ne s'accumule durablement dans aucune zone de la baie, ce qui suggère une reminéralisation rapide (au moins partielle) et une libération de phosphate vers la colonne d'eau.

La décomposition des cellules après les blooms phytoplanctoniques et l'excrétion du zooplancton vont influencer les teneurs en phosphore organique dans le sédiment. De plus, sous l'effet de la turbulence (houle, courants) les détritiques peuvent facilement être remis en suspension. Ces différents phénomènes expliquent les variations des concentrations en P-orga sédimentaire, ainsi que l'absence de corrélation entre le phosphore organique et la fraction fine du sédiment.

Lors des deux années d'étude, il existe en avril, en période de floraison du phytoplancton, une augmentation parallèle du P-orga et des teneurs en pigments chlorophylliens dans la colonne d'eau (figure IV.24). A cette période, les dépôts qui résultent de la production phytoplanctonique sont plus importants que les vitesses de reminéralisation pour qu'une relation entre le phosphore organique et la chlorophylle dans la colonne d'eau soit observée. On peut également au regard de ces résultats, émettre l'hypothèse que l'impact de la première poussée phytoplanctonique sur les teneurs en phosphore organique sédimentaire est assez rapide. A noter, aux stations 7, 11 et 12 (Nord et Centre de la baie) en 1992 et 12 et 17 (Centre et Est) en 1994, des concentrations en phosphore organique sédimentaire faibles comparativement aux concentrations en chlorophylle. L'augmentation des teneurs en phosphore organique n'est détectée qu'au début juin à ces stations, suggérant que la poussée phytoplanctonique a débuté peu de temps avant l'observation d'avril 1992.

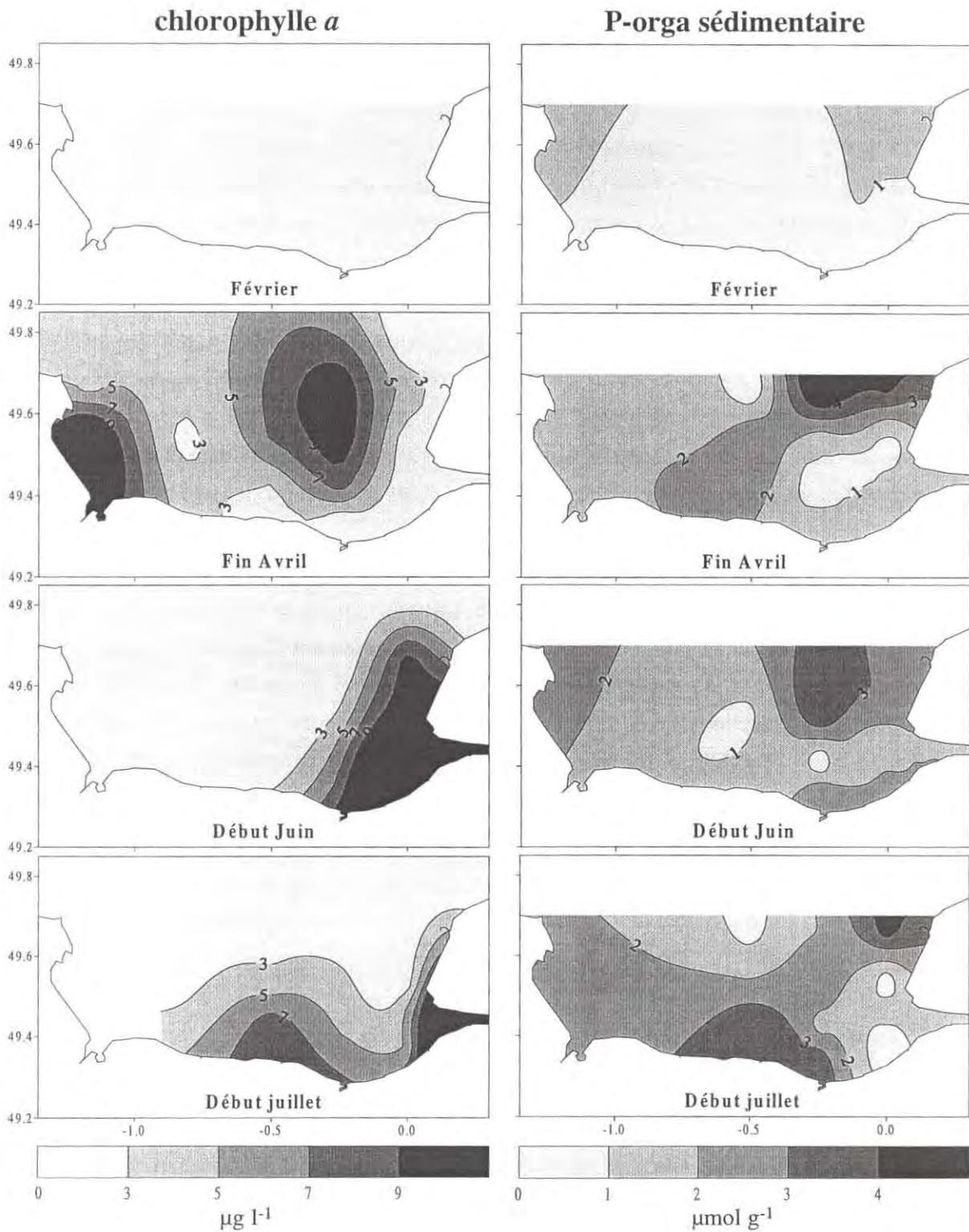


Figure IV.23 : Comparaison de la distribution des concentrations de chlorophylle *a* dans la colonne d'eau et du P-orga dans les sédiments de la Baie de Seine en 1992.

En juin et juillet 1992 ainsi qu'en juin et septembre 1994 cette relation n'apparaît plus : les vitesses de minéralisation deviennent alors plus importantes que les vitesses de sédimentation de la production phytoplanctonique.

Une différence significative apparaît toutefois entre les deux années d'étude : les concentrations sont significativement plus élevées aux stations proches de l'embouchure de la Seine (stations 15, 16 et 17) en 1994 qu'en 1992 (figure IV.20). Les différences sont marquées plus particulièrement en avril : à ces stations, les concentrations en phosphore organique sont en effet comprises entre 0,3 et 1,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en 1992 et entre 2 et 8 $\mu\text{mol g}^{-1}$ en 1994. Or, les concentrations en pigments chlorophylliens sont également plus élevées en 1994 ($> 8 \mu\text{g l}^{-1}$), qu'en 1992 (inférieures à $2 \mu\text{g l}^{-1}$). Par ailleurs, les valeurs de phosphore organique sont plus homogènes en 1994 : le bloom aurait débuté plus tôt en 1994. En effet l'augmentation des concentrations en pigments chlorophylliens à l'embouchure de la Seine n'apparaît en 1992 qu'au mois de juin. Les concentrations à la fois en pigments chlorophylliens et en phosphore organique sédimentaire sont toutefois toujours plus faibles en 1992 qu'en 1994 dans cette zone de la baie.

En septembre 1994, situation automnale, les concentrations en phosphore organique à l'embouchure de la Seine (stations 15, 16 et 17) ont légèrement diminué, la concentration moyenne étant de $3,3 \pm 0,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ au lieu de $4,7 \pm 2,4 \mu\text{mol g}^{-1}$ en juin. C'est également le cas des pigments chlorophylliens dont la concentration moyenne varie de $8,5 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ à $2,0 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$. Toutefois, les concentrations en phosphore organique sont toujours significativement supérieures à celles mesurées en février 1992.

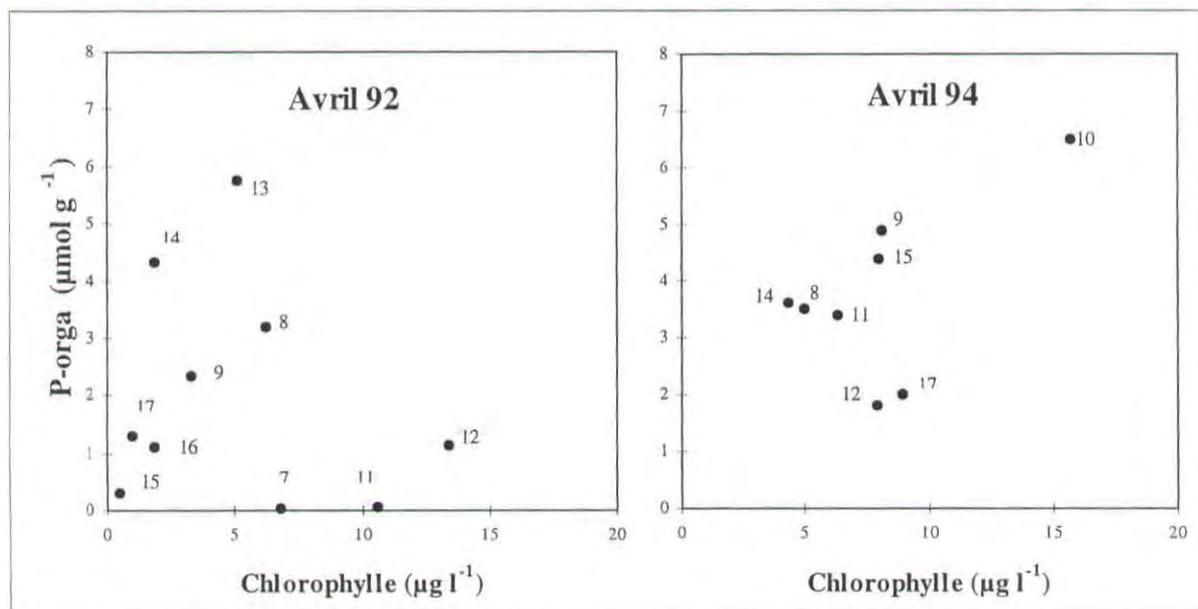


Figure IV.24 : Relation entre la chlorophylle *a* dans la colonne d'eau et le phosphore organique sédimentaire en avril 1992 et 1994.

2.1.5. Phosphore biodisponible

Une définition de la biodisponibilité du phosphore sédimentaire est donnée au chapitre II.

2.1.5.1. Matériel particulaire

Les matières en suspension de l'estuaire de la Seine sont transférées en Baie de Seine, milieu relativement bien oxygéné et à faible concentration en phosphate comparé à la Seine. Ainsi, le P-Ca et le P-Fe/Al peuvent être considérés comme insolubles et non réactifs au pH et au potentiel rédox de la baie. Le phosphate échangeable au contraire devrait se libérer par désorption progressive au fur et à mesure de la dispersion des particules dans une eau de plus en plus pauvre en phosphate. Quant au phosphore organique, dont une partie est probablement adsorbée et l'autre sous forme de débris végétaux, sa minéralisation progressive le rend petit à petit disponible pour les microalgues. Dans cette première approche, nous avons donc considéré comme potentiellement biodisponibles le phosphate échangeable et le phosphore organique. La figure IV.18 (voir § 2.1.2) fait ainsi ressortir les proportions non biodisponibles et potentiellement biodisponibles du phosphore particulaire.

Les résultats montrent qu'approximativement la moitié ($53 \pm 9 \%$) du phosphore particulaire pénétrant en Baie de Seine est potentiellement biodisponible, à court terme, pour le phytoplancton. Le flux de phosphore particulaire étant de 2600 t par an (Aminot *et al.*, 1992), ce sont environ 1300 t par an de phosphore potentiellement biodisponible qui parviennent dans la baie ; elles s'ajoutent aux 8400 t par an de phosphore apportées sous forme de phosphate. La contribution de la phase particulaire à la fertilisation de la colonne d'eau en phosphore sur la base de ces résultats s'avère relativement modeste et on pourrait conclure que la seule mesure du phosphate apporte dans ce type d'étude une information suffisante. Ce n'est pas réellement le cas : les teneurs en formes dissoutes et particulaires varient de manières opposées en fonction du débit (Aminot *et al.*, 1992) et en période de crue le rapport peut atteindre 40 % (figure IV.25).

De plus, à fort débit, il se produit une remise en suspension importante des particules déposées dans l'estuaire qui peuvent alors être évacuées dans la baie (Avoine, communication personnelle). Les crues de fin d'hiver et de début de printemps injectent ainsi en Baie de Seine, juste avant les poussées phytoplanctoniques, des quantités de phosphore particulaire biodisponible bien supérieures à celles que nous avons déterminées ci-dessus.

Ces différents phénomènes doivent être pris en compte pour évaluer l'impact réel des apports de phosphore de la Seine sur l'eutrophisation du milieu. Une connaissance des

cinétiques de minéralisation et de désorption des formes potentiellement biodisponibles s'avère alors nécessaire.

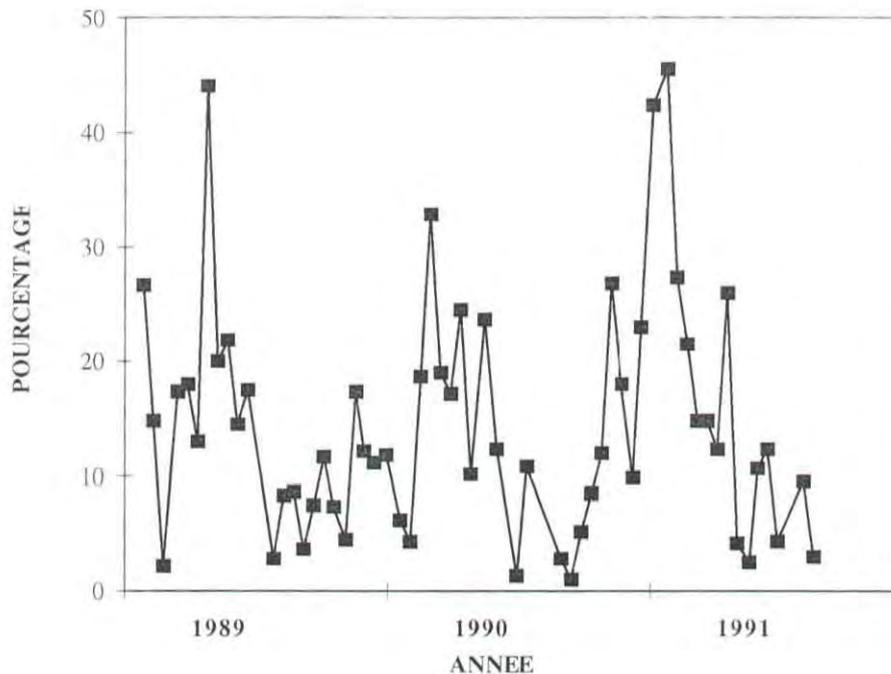


Figure IV.25 : Variations du pourcentage de phosphore particulaire biodisponible de 1989 à 1991.

Le phosphore particulaire biodisponible est représenté par rapport au phosphore biodisponible total : $PPb * 100 / (PPb + PO_4)$.

2.1.5.2. Sédiments

De toute évidence, les sédiments superficiels de la Baie de Seine sont en général bien oxygénés. En outre, en cas de remise en suspension, ils sont dispersés dans une eau également bien oxygénée (Aminot *et al.*, 1997). Il en résulte comme dans le cas du phosphore particulaire, une biodisponibilité du P-éch et du P-orga et une non biodisponibilité du P-Fe/Al ainsi que du P-Ca. Cependant, au niveau de la couche superficielle sédimentaire, l'apparition d'anoxies locales liées à la décomposition de la matière organique, peut conduire à une solubilisation partielle du P-Fe/Al. Ce phénomène est probablement la cause des baisses de P-Fe/Al en avril 92 dans la Baie de Seine. Cependant cette baisse localisée est faible et cette fraction n'a pas été considérée comme potentiellement biodisponible à l'échelle de la baie.

Les pourcentages de phosphore sédimentaire biodisponible dans la Baie de Seine sont présentés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Teneurs moyennes toutes saisons confondues en P total et en phosphore biodisponible dans les sédiments de la Baie de Seine.
 Les moyennes et écarts-types sont donnés en micromoles par gramme de sédiment. Les pourcentages de phosphore biodisponible relatifs au phosphore total sont entre parenthèses.

Station		P total μmol g-1	P bio. μmol g-1	(%)
2		8,7	2,16	(25)
	σ	0,7	0,66	(6)
3		9,1	1,63	(18)
	σ	0,5	0,46	(6)
4		8,4	2,4	(29)
	σ	0,3	0,89	(11)
7		6,1	0,65	(10)
	σ	0,3	0,42	(6)
8		8,4	3,14	(37)
	σ	0,4	1,01	(11)
9		11,1	4,45	(40)
	σ	1,2	1,09	(6)
10		11,7	4,07	(37)
	σ	2,1	2,44	(13)
11		8,6	2,16	(24)
	σ	0,7	1,34	(12)
12		9,5	3,14	(35)
	σ	1,8	1,66	(13)
13		10,2	4,67	(44)
	σ	1,7	2,09	(14)
14		13,4	4,78	(37)
	σ	3,1	0,80	(6)
15		13,7	3,89	(28)
	σ	1,9	1,68	(9)
16		18,6	5,18	(27)
	σ	2,8	3,14	(13)
17		11,0	2,79	(25)
	σ	1,0	0,99	(9)
18		10,7	2,72	(25)
	σ	1,1	0,31	(0)

En février 1992 les pourcentages de phosphore biodisponible sont relativement proches aux différentes stations. Ils varient entre 18 % (stations 10 au Sud-Est et 12 au Centre-Est) et 26 % (station 15, proche de l'embouchure de la Seine). Seule la station 3 à l'embouchure de la Baie des Veys, présente un pourcentage plus faible (13 %). En avril, les différences sont plus marquées. Un minimum de 4 % de phosphore biodisponible apparaît à la station 7 dont le sédiment comprend 93 % de P-Ca. Ce sédiment peut donc être considéré comme quasi inerte vis à vis de l'enrichissement du milieu en phosphate. En revanche, les sédiments des stations 8 et 13 (Centre et Nord) présentent respectivement 46 % et 53 % de phosphore biodisponible. En juin 1992, les pourcentages sont à nouveau plus constants. Le pourcentage maximum de phosphore biodisponible est observé pour le sédiment de la

station 12 (53 %). En juillet, excepté pour les stations 7 (Centre-Nord), 15 et 17 (côte Est), les pourcentages sont compris entre 26 % et 41 %.

En 1994, les pourcentages en phosphore biodisponible sont dans l'ensemble plus élevés qu'en 1992. Ceci est en partie lié au fait que seules les zones Centre et Est de la baie ont été échantillonnées. En 1992 les plus faibles pourcentages observés concernaient les stations 4 et 7 (Ouest et Centre-Nord) non étudiées en 1994. Par ailleurs, les stations situées à l'embouchure de la baie et plus particulièrement les stations 15 et 17, présentent des pourcentages en phosphore biodisponible plus élevés en 1994 qu'en 1992 (en moyenne 32 % en avril et septembre 1994 et 16 % en avril et juillet 92). Ceci peut être attribué à des apports de matière organique d'origine phytoplanctonique plus intenses à l'embouchure en 1994 qu'en 1992.

En hiver, en l'absence d'activité biologique significative, ce sont les sédiments fins qui sont les plus riches en phosphore biodisponible : en raison de la grande surface spécifique de leurs particules, ils sont d'avantage impliqués dans les processus d'échange que les sédiments sableux. En revanche, en périodes de poussées phytoplanctoniques intenses, le sédiment, quelle que soit sa nature, peut être enrichi en P-orga, dans les zones où ces poussées se développent.

Les proportions de phosphore biodisponible, assez variables d'un sédiment à l'autre, montrent combien il est important de déterminer les différentes formes de phosphore afin d'évaluer la part du phosphore sédimentaire pouvant réellement contribuer à l'enrichissement du milieu. Par ailleurs, même si le plus souvent le P-éch représente une fraction du phosphore biodisponible moins élevée que le P-orga, il a l'avantage d'être directement biodisponible contrairement au P-orga qui est soumis à une minéralisation progressive.

Il est possible d'évaluer grossièrement la contribution en P-éch à la masse d'eau lors de la remise en suspension d'un sédiment. Ainsi pour une valeur de matières en suspension de 10 mg l^{-1} dans la Baie de Seine (maximum observé hors estuaire) une teneur de $1 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ de phosphate échangeable correspond à $0,01 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ de phosphate pouvant être libéré dans la colonne d'eau. Bien que ce soit la fraction la plus fine qui soit remise en suspension, des mesures de P-éch réalisées sur la fraction $< 63 \text{ } \mu\text{m}$, montrent que les teneurs en phosphate échangeable de cette fraction pouvant être libérées dans la colonne d'eau restent faibles (environ $0,06 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$). Ces valeurs sont donc négligeables par rapport aux teneurs en phosphate des eaux de la baie.

2.2. Loire et Gironde

La distribution des formes de phosphore sédimentaire pour les sites Loire et Gironde est représentée par les figures IV.28 et IV.31. Du fait d'un nombre insuffisant de stations, il n'a pas été possible de réaliser des cartographies représentatives de la distribution des formes de phosphore. Le tableau IV.16 synthétise pour toutes les stations de Loire et Gironde, les teneurs des différentes formes de phosphore ainsi que leurs proportions rapportées au phosphore total.

2.2.1. La Loire

2.2.1.1 Nature et répartition des sédiments

Il existe peu d'études sur la nature et la répartition des sédiments dans l'estuaire externe et l'embouchure de la Loire contrairement à l'estuaire interne.

Le rapport final du Comité Scientifique pour l'Environnement de l'Estuaire de la Loire (CSEEL : CNRS rapports scientifiques et techniques, 1984) fait état de sédiments de type vase dans le chenal de la Truie (voir carte au § 1.2) et vaso-sableux à sablo-vaseux dans les autres zones de l'estuaire externe. Gouleau (1969) a montré la grande variété des sédiments superficiels dans la Baie de Bourgneuf (figure IV.26), où se situent les stations 16 et 17. La répartition des sédiments dans la Baie de Bourgneuf dépend des différentes caractéristiques morphologiques de cette baie et des modifications hydrodynamiques qui y sont apparues au fil des temps (Jégou et Crézé, 1977). Ainsi, les formations sédimentaires fines (sables fins et très fins) très mobiles, sont perpétuellement remaniées et réparties sur les formations sédimentaires plus anciennes. Ces formations fines sont observées principalement au Centre et au Nord de la baie. La vase forme de grandes vasières littorales. Ces vasières occupent la partie Sud-Est de la baie. Une langue de vase est également observée dans le Nord-Est. L'observation visuelle des sédiments superficiels permet quelques constatations qualitatives (tableau IV.14).

Tableau IV.14 : Nature des sédiments dans l'estuaire externe et l'embouchure de la Loire.

Station	Nature du sédiment
16	Sable grossier présentant quelques débris coquilliers
17	Vase fine et homogène
19	Sable grossier
20	Sable grossier
21	Vase fine et homogène
23	Vase fine avec quelques débris coquilliers
24	Vase fine et homogène
26	Vase fine et homogène

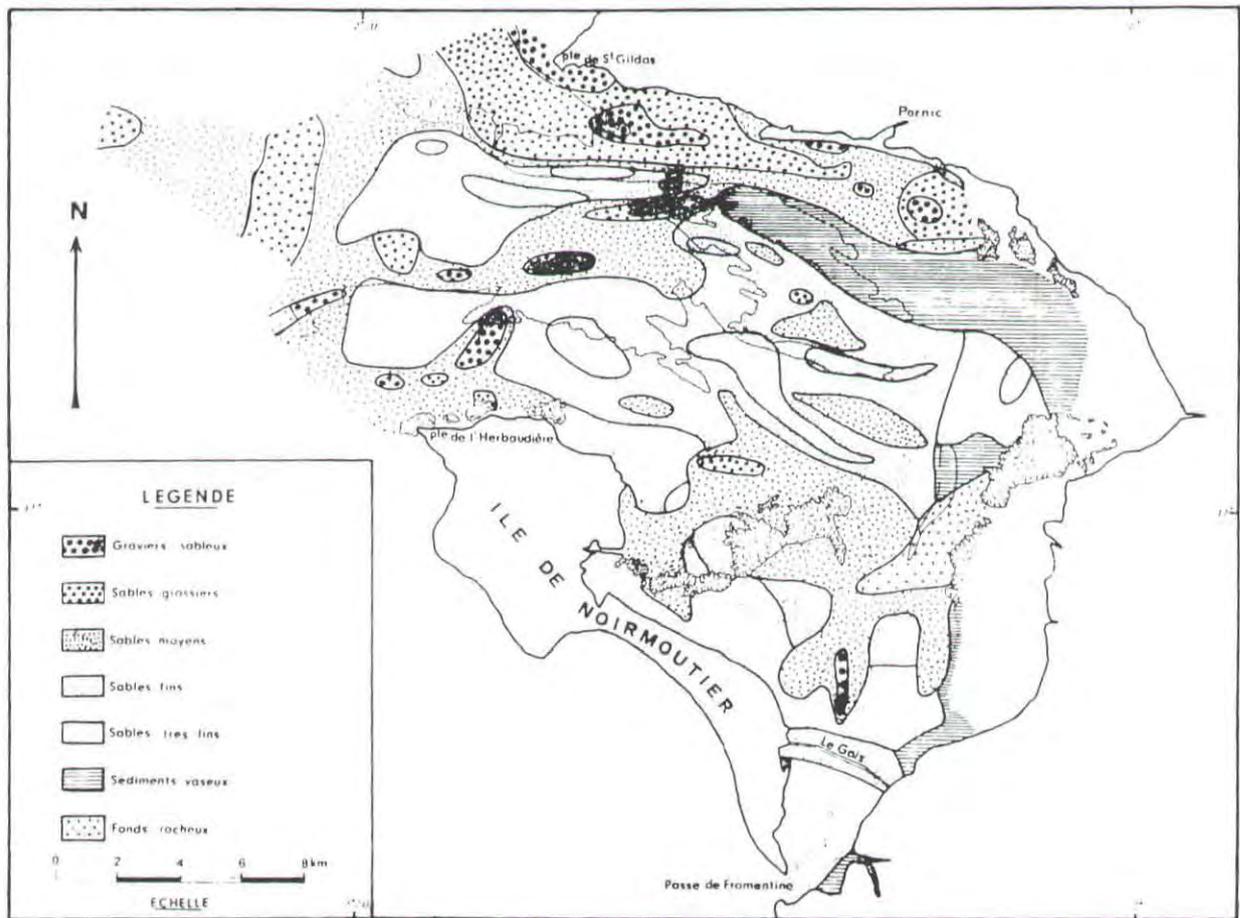


Figure IV.26 : Répartition des sédiments superficiels dans la Baie de Bourgneuf.

Une étude granulométrique quantitative a été réalisée par le Laboratoire Municipal de Brest par tamisage en voie humide (tableau IV.15). Il apparaît que les sédiments sont de natures très différentes, se situant d'après la terminologie classique (tableaux IV.6 et IV.8 § 2.1.1.1), entre les vases et les sablons. La figure IV.27 présente les spectres granulométriques des sédiments prélevés en Loire.

Dans l'estuaire externe (stations 21, 23, 24 et 26), les sédiments de type vaseux sont caractérisés par une fraction fine (inférieure à $63 \mu\text{m}$) représentant plus de 69 % du sédiment total, avec un maximum de 93 % pour la station 26, située à la sortie de l'estuaire. La fraction d'arénites est quasi inexistante et, de ce fait, la fraction retenue pour l'étude (inférieure à $500 \mu\text{m}$) représente plus de 95 % du sédiment total.

A l'embouchure (stations 19 et 20), les sédiments sont des sablons avec une fraction fine quasi inexistante et une fraction dominante d'arénites. Enfin, il faut souligner dans la Baie

de Bourgneuf, la présence de deux sédiments très contrastés : l'un (station 16) est un sablon similaire à celui des stations 19 et 20, l'autre (station 17) est une vase fine dont la classe granulométrique inférieure à 63 μm représente environ 85 % du sédiment total. Barbaroux (1980) et Gouleau (1971) ont mis en évidence que le fleuve est le principal agent du comblement vaseux de la partie orientale de la Baie de Bourgneuf. Ainsi, lorsque de fortes crues coïncident avec de faibles coefficients de marées, la Loire introduit des stocks sédimentaires considérables dans la baie. Or, d'après Castaing (1981) la fraction fine (< 60 μm) représente environ 90 % des matériaux en suspension de la Loire.

Rappelons qu'afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon de sédiment, les analyses ont été réalisées sur la fraction inférieure à 500 μm . Or le Laboratoire Municipal de Brest utilise une taille de tamisage de 400 μm . Aussi, la fraction comprise entre 400 et 500 μm a-t-elle été mesurée afin de recalculer le pourcentage des différentes fractions dans la fraction inférieure à 500 μm .

Tableau IV.15 : Répartition granulométrique des sédiments en Loire et en Gironde.

Les pourcentages sont calculés par rapport à la masse sèche de sédiment.

Station	Date	< 63	63 à 160	160 à 400	400 à 500	500 à 2000	> 2000 μm
LOIRE							
fév-91							
16		< 0,1	0,5	37,4	0,2	58,6	3,3
17		82,9	9,2	7,1	0,0	0,7	0,1
19		1,2	0,4	17,7	0,2	75,2	5,3
20		1,9	3,8	79,5	0,0	14,5	0,3
21		74,9	23,2	1,1	0,0	0,4	0,4
23		69,1	26,7	3,6	0,0	0,5	<0,1
24		74,7	11,4	9,3	0,0	4,5	0,1
26		93,4	2,3	1,6	0,0	1,5	1,2
GIRONDE							
fév-91							
7		66,5	4,0	28,6	0,0	0,8	<0,1
8		91,4	7,0	1,4	0,0	0,1	<0,1
9		77,8	6,8	13,8	0,2	1,3	<0,1
10		39,0	2,1	56,9	0,2	1,7	<0,1
11		84,1	14,3	1,4	0,0	0,1	<0,1
12		11,1	0,7	56,8	0,0	31,3	<0,1

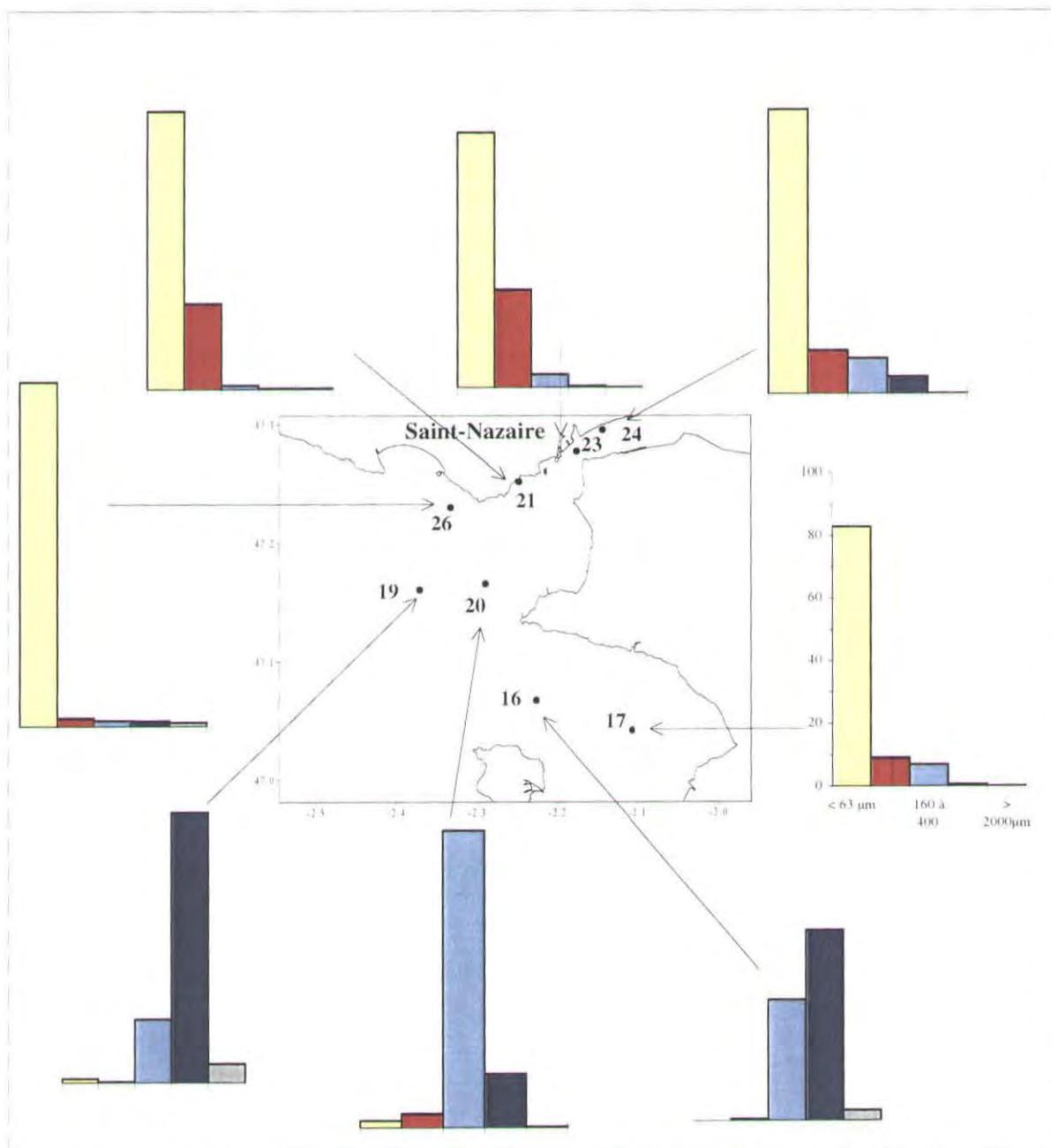


Figure IV.27 : Spectres granulométriques des sédiments de l'estuaire de la Loire et de la Baie de Bourgneuf.

2.2.1.2. Phosphore total

Les concentrations en phosphore total sont comprises entre 6,4 et 44,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (tableau IV.16 et figure IV.28). Cette large gamme de valeurs est attribuable à la grande diversité des sédiments du site.

Les teneurs les plus élevées sont observées dans l'estuaire externe (stations 26, 21, 23 et 24 d'aval en amont) où elles atteignent 40-45 $\mu\text{mol g}^{-1}$. A l'embouchure de la Loire (stations 19 et 20), les concentrations sont voisines de 18 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Enfin, dans la Baie de Bourgneuf la station 17 présente une concentration proche de celles de l'estuaire externe, tandis que la station 16 présente la concentration minimale de tout le site (6,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

Les concentrations mesurées aux stations de l'estuaire externe ainsi qu'à la station 17, se situent dans les valeurs supérieures de la gamme connue pour des sédiments marins côtiers (tableau IV.12 au § 2.1.3). Elles sont voisines des teneurs déterminées par Salomon et Gerritse (1981) et par Jensen et Thampdrup (1993) pour des sédiments vaseux. En revanche elles sont environ deux fois supérieures à celles mesurées à l'embouchure de la Seine où les sédiments sont sablo-vaseux. A l'embouchure de la Loire, les concentrations sont voisines de celles mesurées à l'embouchure de la Seine (15-20 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Enfin, à la station 16, la concentration est voisine de celles mesurées dans les sédiments du Centre-Ouest de la Baie de Seine. Il faut souligner que, comme en Baie de Seine, ce sont les sédiments les plus riches en particules fines qui présentent les teneurs les plus élevées en phosphore total (voir § 2.3). Ainsi la concentration élevée (36 $\mu\text{mol g}^{-1}$) observée au Sud de la Baie de Bourgneuf est liée aux dépôts de particules fines évacuées par la Loire.

2.2.1.3. Spéciation du phosphore sédimentaire

Les teneurs en phosphate de calcium (P-Ca) sont comprises entre 1,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 16 au Nord de la Baie de Bourgneuf) et 10 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (stations 19 et 26 proches de l'embouchure), (figure IV.28). Hormis la station 16 (où le P total ne dépasse pas 6 $\mu\text{mol g}^{-1}$), les concentrations en P-Ca sont est très constantes ($8 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Les concentrations dans l'estuaire externe notamment, sont voisines de celles observées en Baie de Seine alors que les teneurs en phosphore total sont parfois deux fois supérieures en Loire. Jensen et Thampdrup (1993) trouvent également des concentrations proches de celles de l'estuaire de la Loire (environ 10 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

Le P-Ca représente en moyenne 26 % du phosphore total, avec une gamme de 13 % à 51 % respectivement aux stations 17 et 19. Dans cette interface fleuve-mer, les proportions

sont intermédiaires entre celles des sédiments continentaux (5 à 10 % ; Williams *et al.*, 1976) et celles des sédiments océaniques (44 à 68 % ; Morse et Cook, 1978).

Tableau IV.16 : Spéciation du phosphore sédimentaire en Loire et Gironde.
Les moyennes et écarts-types sont en micromoles par gramme de sédiment. Les pourcentages relatifs au phosphore total sont entre parenthèses.

Station	Date	Ptotal	P-Ca	P-Fe/Al		P-éch		P-orga		
		$\mu\text{mol g}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$	(%)						
LOIRE										
16	fév-91	6,5	1,5	(24)	0,34	(5)	0,50	(8)	4,09	(63)
17		36,0	4,8	(13)	5,36	(15)	3,97	(11)	21,90	(61)
19		19,2	9,8	(51)	1,84	(10)	0,18	(1)	7,36	(38)
20		16,9	7,4	(44)	1,73	(10)	0,25	(1)	7,50	(45)
21		41,5	9,7	(23)	6,08	(15)	6,55	(16)	19,22	(46)
23		43,9	6,9	(16)	7,28	(17)	5,18	(12)	24,54	(56)
24		42,7	6,3	(15)	7,24	(17)	5,75	(13)	23,40	(55)
26		44,4	9,8	(22)	4,50	(10)	6,41	(14)	23,70	(53)
	moyenne	31,4	7,0	(26)	4,30	(12)	3,60	(10)	16,50	(52)
	écart-type	13,9	2,9	(14)	2,68	(4)	2,84	(6)	8,05	(8)
GIRONDE										
7	fév-91	21,1	6,2	(30)	2,58	(12)	2,24	(11)	10,05	(48)
8		25,4	7,6	(30)	5,51	(22)	2,75	(11)	9,48	(37)
9		21,1	7,8	(37)	4,12	(20)	2,45	(12)	7,07	(34)
10		18,3	6,9	(37)	3,32	(18)	1,35	(7)	7,03	(38)
11		23,9	7,7	(32)	3,47	(15)	2,32	(10)	10,44	(44)
12		8,3	3,6	(44)	1,49	(18)	0,35	(4)	3,59	(43)
13		4,2	1,9	(44)	0,63	(15)	0,15	(4)	1,57	(37)
	moyenne	17,5	6,0	(36)	3,02	(17)	1,66	(8)	7,03	(40)
	écart-type	7,5	2,3	(6)	1,63	(3)	1,05	(3)	3,38	(5)

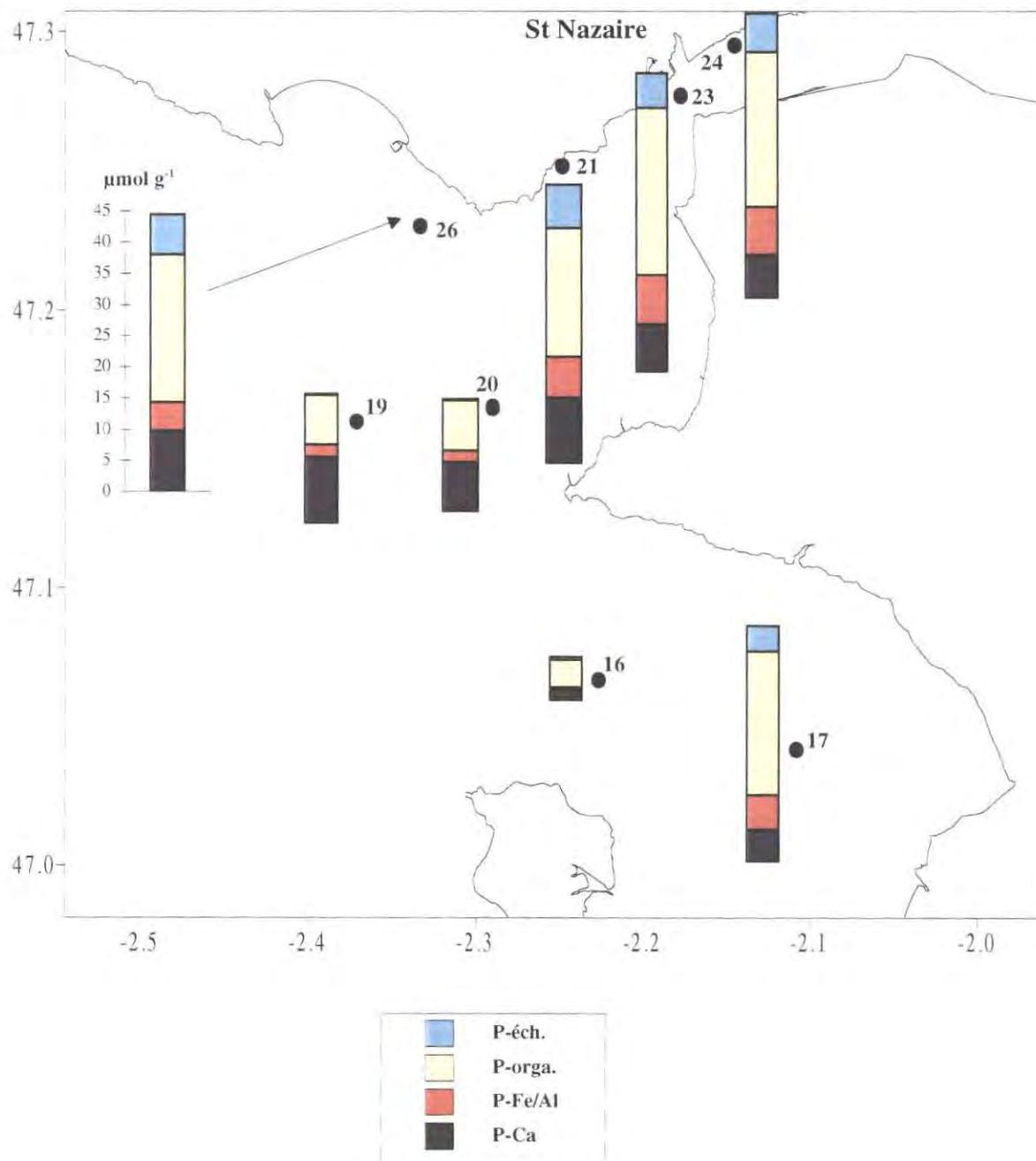


Figure IV.28 : Distribution des formes de phosphore dans les sédiments de l'estuaire de la Loire et de la Baie de Bourgneuf.

Le phosphate lié au fer et à l'aluminium (P-Fe/Al) ne semble pas avoir la même composition en Loire qu'en Baie de Seine. En effet, en Loire le phosphate lié à l'aluminium doit représenter une part plus élevée car la proportion de phosphate extraite à la soude (majoritairement P-Al) représente toujours plus de 30 % (avec un maximum de 70 % de la fraction totale P-Fe/Al). Or en Baie de Seine la fraction NaOH était toujours très minoritaire (< 20 %, § 2.1.4.2). Les teneurs en P-Fe/Al se situent entre 0,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 16, Baie de Bourgneuf) et 7,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 23 en amont de l'estuaire externe). Toutes les stations de l'estuaire externe présentent des concentrations supérieures aux stations situées plus en aval.

Les concentrations en P-Fe/Al mesurées en Loire se situent parmi les valeurs les plus faibles relevées dans la littérature (tableau IV.12 au § 2.1.3). La gamme de concentration en Loire (0,3 à 7 $\mu\text{mol g}^{-1}$) est voisine de celle observée en Baie de Seine (0,1 à 6 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Le P-Fe/Al représente de 5 à 17 % du phosphore total. C'est aux stations de l'estuaire externe (21, 23, 24 et 26) que les proportions en P-Fe/Al rapportées au phosphore total sont les plus élevées. Les teneurs en P-Fe/Al dans l'estuaire externe varient en fonction de la distance à l'estuaire interne : si l'on excepte la station 17, les concentrations diminuent en effet lorsque la distance augmente. Comme les concentrations en P-Fe/Al augmentent avec le pourcentage de particules inférieures à 63 μm (§ 2.3.5), les apports de matériel particulaire fin lors des crues d'hiver semblent être à l'origine du gradient de concentration observé.

Les teneurs en phosphate échangeable (P-éch) sont comprises entre 0,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 16 au Nord de la Baie de Bourgneuf) et 6,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (station 21 au milieu de l'estuaire externe). Dans l'estuaire externe, les concentrations sont constantes (proches de 6 $\mu\text{mol g}^{-1}$) et supérieures à celles observées aux stations de l'embouchure et de la Baie de Bourgneuf.

Le P-éch représente de 8 % (station 16) à 16 % (station 21) du phosphore total. Ce sont les sédiments des stations de l'estuaire externe, les plus riches en particules fines, qui présentent les plus fortes proportions en P-éch. Pour la majorité des stations, les teneurs et proportions en P-éch sont élevées en comparaison avec celles déterminées par d'autres auteurs (tableau IV.12 au § 2.1.3). Toutefois, nous avons déjà mentionné que ces derniers ont utilisé une méthode d'évaluation du phosphate échangeable non appropriée, sous-estimant les concentrations. Les teneurs en P-éch dans l'estuaire externe de la Loire sont environ deux fois supérieures à celles mesurées à l'embouchure de la Baie de Seine (2-3 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Ceci peut être attribué au pourcentage élevé de particules inférieures à 63 μm (supérieur à 60 %) dans ces sédiments comparé à ceux de la Baie de Seine où cette classe granulométrique n'excède jamais 5 %. En effet en Loire, comme en Baie de Seine, il existe une corrélation positive significative entre les teneurs en P-éch et la fraction fine du sédiment (voir figure IV.41 au § 2.3.5).

Les concentrations en phosphore organique (P-orga) se situent entre $4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (station 16, Baie de Bourgneuf) et $25 \mu\text{mol g}^{-1}$ (station 23 dans l'estuaire externe). Toutefois, elles se distribuent entre des niveaux élevés ($> 19 \mu\text{mol g}^{-1}$) dans l'estuaire externe et des niveaux bas ($< 8 \mu\text{mol g}^{-1}$) dans l'embouchure et la Baie de Bourgneuf. Les teneurs en P-orga mesurées dans l'estuaire externe représentent le niveau supérieur de la gamme des concentrations présentées tableau IV.12 au § 2.1.3. Seuls Salomon et Gerritse (1981) et Balzer (1986) pour des sédiments vaseux, trouvent des concentrations supérieures à $10 \mu\text{mol g}^{-1}$. Elles sont environ 3 fois supérieures aux concentrations maximales mesurées en Baie de Seine (proches de $7 \mu\text{mol g}^{-1}$). Ces concentrations élevées en Loire représentent pourtant des mesures hivernales. Ce sont donc normalement les niveaux de concentrations les plus faibles de l'année, toute la matière organique étant minéralisée. Il est vraisemblable, qu'à l'embouchure, en période de floraison phytoplanctonique, les sédiments sont, comme en Baie de Seine, enrichis en phosphore organique. Le P-orga représente de 38 % à 63 % du phosphore total.

Les concentrations en P-orga semblent diminuer lorsque la distance à l'estuaire interne augmente, ce qui traduit l'effet des apports particuliers de la Loire. L'effet granulométrique est confirmé par la relation entre le P-orga et la proportion de fraction fine (voir § 2.3.6).

2.2.2. La Gironde

2.2.2.1. Nature et répartition des sédiments

Selon Castaing (1981) et Mignot (1989), dans l'estuaire extérieur soumis à la houle, les fonds sont à dominante sableuse. Dans l'estuaire intérieur les fonds sont à dominante vaseuse dans les chenaux et seuls les bancs et les îles restent sableux (figure IV.29).

Les matières en suspension du bouchon vaseux sont fines, tout à fait comparables aux sédiments superficiels (Jouanneau *et al.*, 1986). Les sédiments en suspension comportent presque exclusivement des éléments inférieurs à $40 \mu\text{m}$ et l'influence des apports fluviaux est très importante. Selon Etcheber (1983), dans les suspensions de la Gironde, la fraction argileuse est élevée (45 % $< 2 \mu\text{m}$) ainsi que la fraction silteuse fine inférieure à $16 \mu\text{m}$ (80 % en pourcentage cumulé) : seules quelques remises en suspension de sédiments de fond (à granulométrie plus grossière) peuvent modifier cette constance sédimentaire de façon très ponctuelle.

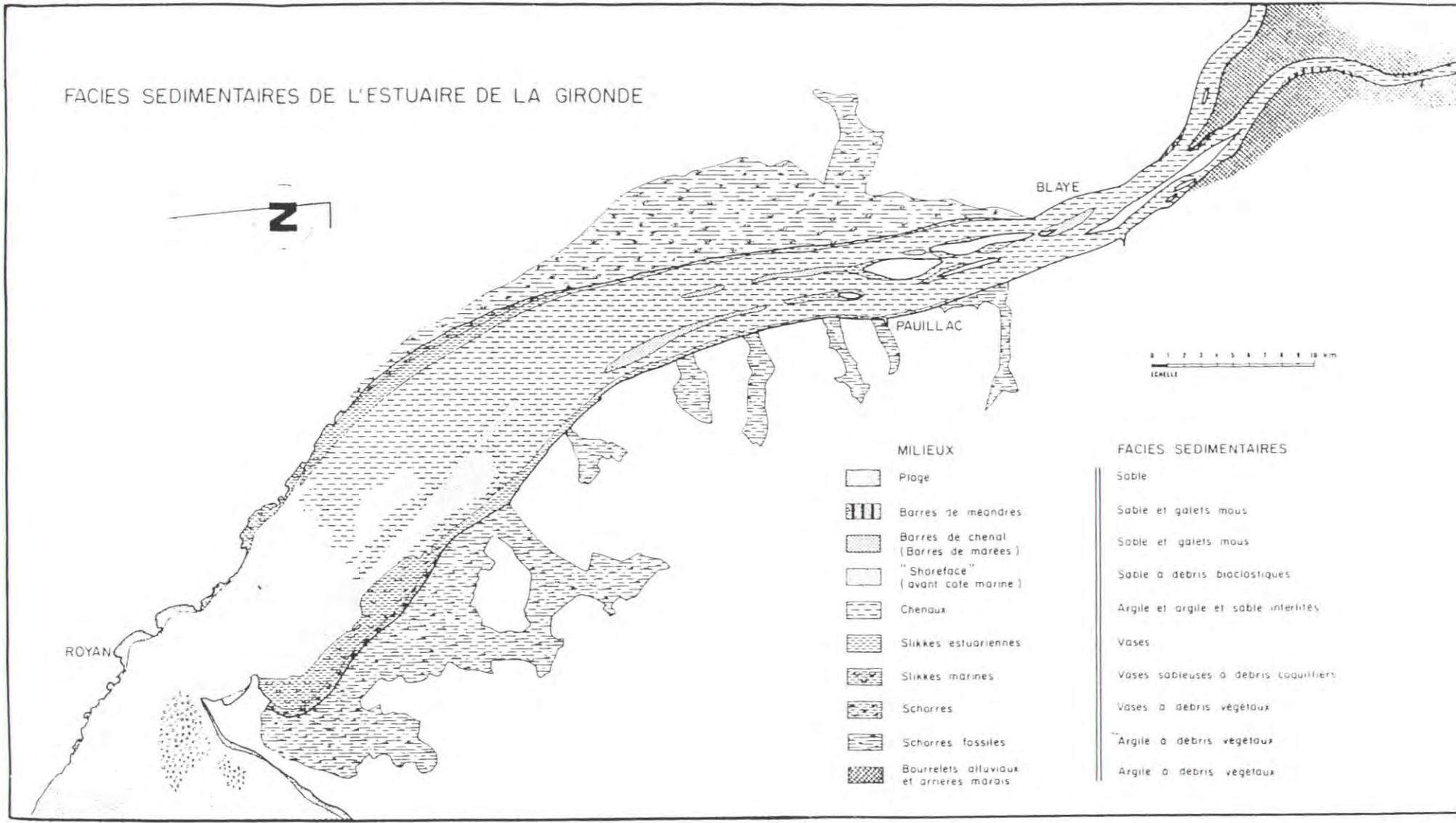


Figure IV.29 : Faciès sédimentaires de la Gironde (Castaing, 1981).

L'observation visuelle des sédiments permet de distinguer 4 types de sédiments (tableau IV.17).

Tableau IV.17 : Nature des sédiments dans la Gironde.
(classement d'après une observation visuelle).

Station	Nature du sédiment
7	Vase fine et homogène
8	Vase très fine et homogène
9	Vase très fine et homogène
10	Vase fine et homogène
11	Vase fine et homogène
12	Sable fin gris homogène
13	Sable fin clair et homogène

Par ailleurs, le Laboratoire Municipal de Brest a réalisé une étude granulométrique quantitative par tamisage en voie humide. Le spectre granulométrique est présenté figure IV.30.

D'après la terminologie classique (voir tableaux IV.6 et IV.8, § 2.1.1.1), les sédiments de l'estuaire de la Gironde sont tous de type vaseux : on distingue ainsi des vases pures présentant plus de 75 % de lutites (stations 8, 9, 11, chenal de gauche), des vases sableuses (station 7, chenal de gauche et station 10 proche du Bec d'Ambès) ou des sables vaseux (stations 12 et 13, respectivement en amont et en aval du chenal de droite).

Le sédiment sableux de la station 13, proche de l'embouchure, est probablement d'origine marine : en effet, selon Castaing (1981), les sables marins peuvent pénétrer dans l'embouchure de la Gironde et recouvrir les fonds jusqu'au PK 72 dans le chenal de navigation et jusqu'au PK 82 dans le chenal de Saintonge (chenal de droite).

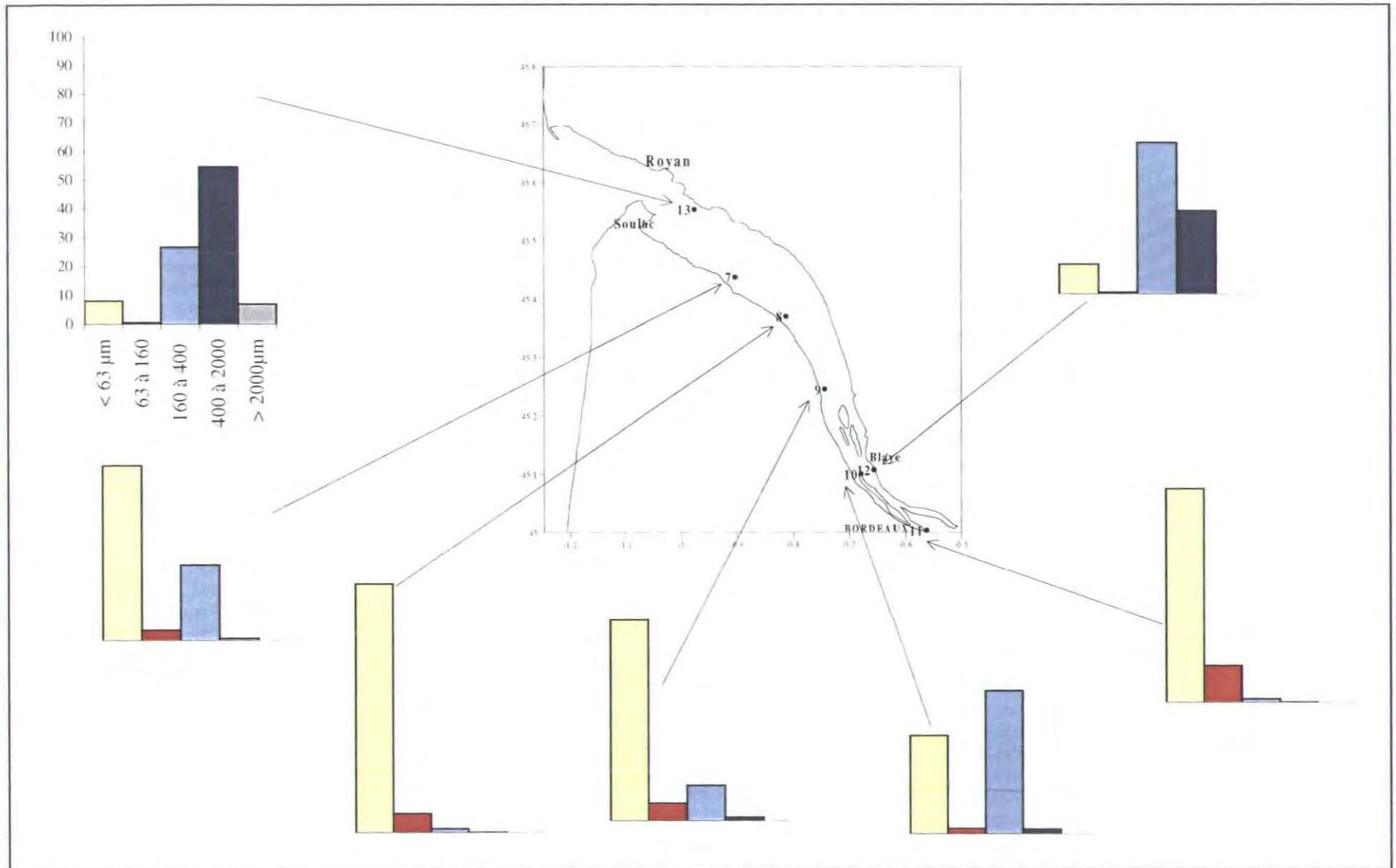


Figure IV.30 : Spectres granulométriques des sédiments de la Gironde.

2.2.2.2. Phosphore total

Les concentrations en phosphore total sont comprises entre $4,2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (station 13, chenal de droite) et $25,4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (station 8 au centre du chenal de gauche). Elles se différencient entre le chenal de droite (stations 12 et 13) où elles sont inférieures à $9 \mu\text{mol g}^{-1}$ et le chenal de gauche (stations 7 à 11) où la concentration moyenne est de $22 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (figure IV.31). Toutefois, les deux stations du chenal de droite ne sont pas représentatives de ce dernier car situées en amont et en aval.

Les concentrations du chenal de gauche sont proches de celles mesurées à l'embouchure de la Seine ($17-21 \mu\text{mol g}^{-1}$) mais environ deux fois inférieures à celles de l'estuaire externe de la Loire. Dans le chenal de droite, elles sont voisines de celles observées dans les deux tiers Ouest de la Baie de Seine.

Comme en Baie de Seine et en Loire, la figure IV.42 au § 2.3.5 illustre l'effet granulométrique sur la concentration en phosphore total dans l'estuaire de la Gironde : la station 8 pour laquelle on observe la plus forte concentration est également celle qui présente la plus forte proportion de fraction fine (plus de 90 % du sédiment total). C'est la faible proportion de fraction fine (<12 %) qui permet alors d'expliquer les faibles concentrations aux stations 12 et 13 comparativement aux autres stations (caractérisées par une fraction fine représentant toujours plus de 39 % du sédiment).

2.2.2.3. Spéciation du phosphore sédimentaire

Les teneurs en phosphate lié au calcium (P-Ca) sont comprises entre $1,9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (station 13, proche de l'embouchure) et $7,8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (station 9, chenal de gauche). Elles se distribuent cependant entre des niveaux de concentration faibles (proches de $2 \mu\text{mol g}^{-1}$) dans le chenal de droite et des niveaux plus élevés dans le chenal de gauche (concentrations voisines de $7 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Dans le chenal de gauche, les concentrations sont voisines de celles mesurées en Loire et en Baie de Seine alors que la gamme des teneurs en phosphore total pour ces trois zones confondues est large (5 à $44 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Le P-Ca représente de 30 % (stations 7 et 8) à 44 % du phosphore total (stations 12 et 13). Ces proportions sont dans la majorité des cas inférieures à celles de la Baie de Seine où elles atteignent parfois des valeurs de 70-90 %.

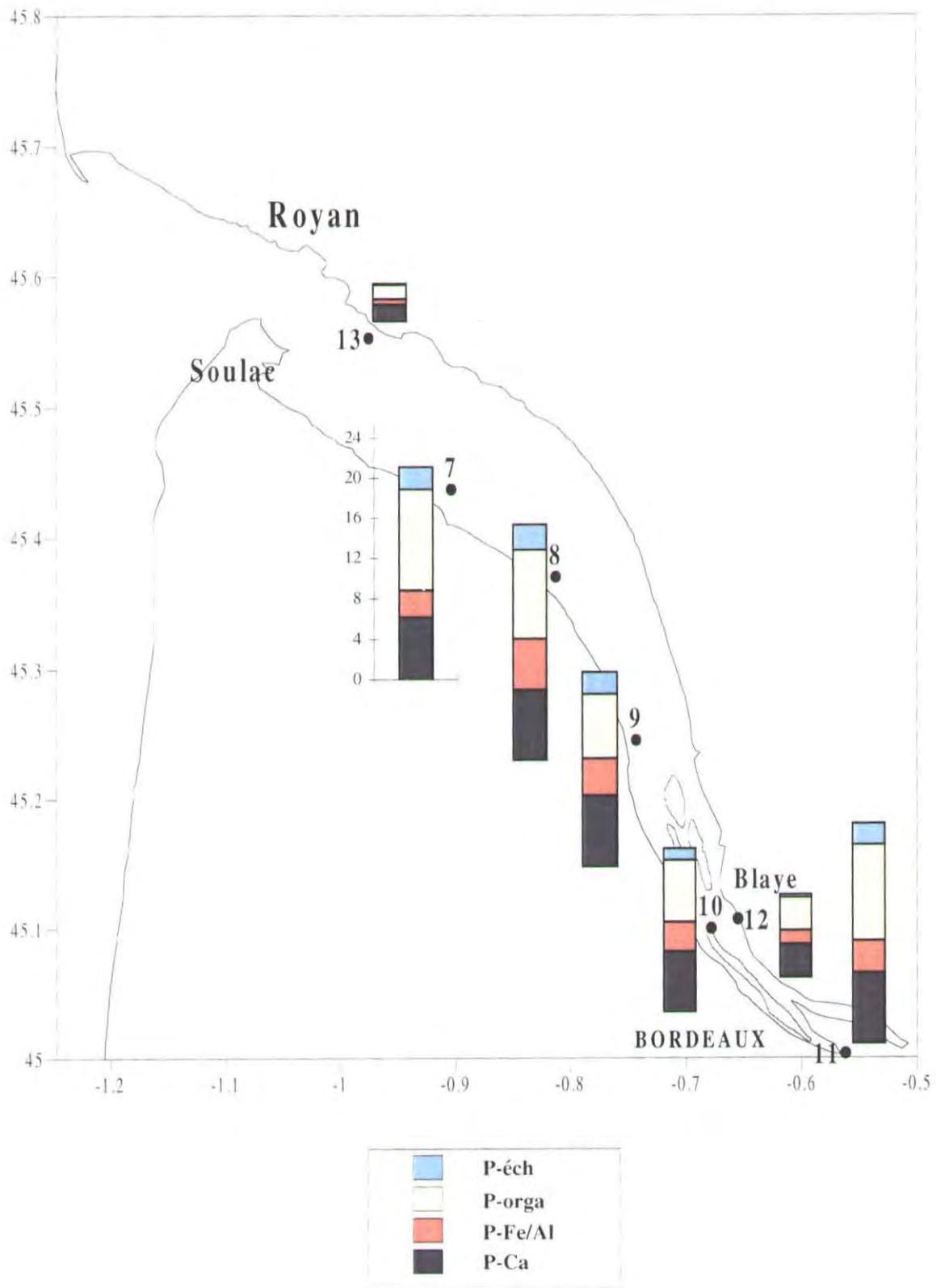


Figure IV. 31 : Distribution des formes de phosphore dans les sédiments de la Gironde.

Le phosphate lié au fer et à l'aluminium (P-Fe/Al) comprend probablement comme en Loire une part de phosphate d'aluminium plus élevée qu'en Baie de Seine. La part extraite à la soude (majoritairement phosphate d'aluminium) représente en effet environ 40 %, (avec un maximum de 55 %) du P-Fe/Al. Les concentrations en P-Fe/Al sont inférieures à $1,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le chenal de droite et supérieures à $2,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le chenal de gauche. Les teneurs dans le chenal de gauche sont voisines de celles de l'embouchure de la Seine et de l'estuaire externe de la Loire. Dans le chenal de droite, les concentrations sont proches de celles mesurées dans les deux-tiers Ouest de la Baie de Seine où les sédiments sont sableux.

Le P-Fe/Al représente de 12 % (station 7) à 22 % (station 8) du phosphore total. Dans les sédiments vaseux de la Baie de Kiel (Balzer (1986)), les proportions sont environ deux fois plus élevées.

En Gironde, comme en Loire et en Baie de Seine, il existe un effet granulométrique sur les teneurs en P-Fe/Al : les sédiments du chenal de gauche qui présentent les teneurs en P-Fe/Al les plus élevées ont les plus fortes proportions de fraction fine d'après l'étude granulométrique quantitative (§ 2.2.2.1).

Les concentrations en phosphate échangeable (P-éch) sont inférieures à $0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le chenal de droite et voisines de $2 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le chenal de gauche.

Les proportions de P-éch rapportées au phosphore total sont comprises entre 4 % (stations 12 et 13) et 12 % (station 8).

Les concentrations et les proportions en P-éch dans le chenal de gauche sont inférieures à celles mesurées dans l'estuaire interne de la Loire mais voisines de celles de l'embouchure de la Baie de Seine (environ $2-3 \mu\text{mol g}^{-1}$, soit 7-12 % du phosphore total).

Il existe en Gironde, comme en Baie de Seine et en estuaire de Loire, un effet granulométrique sur les teneurs en P-éch (voir § 2.3.5). Les sédiments du chenal de gauche, les plus riches en particules fines présentent les plus fortes concentrations en P-éch. Toutefois, étant donné la forte proportion de fraction fine de ces sédiments (entre 40 et 90 % de matériel inférieur à $63 \mu\text{m}$) on aurait pu s'attendre à des concentrations supérieures à celles de l'embouchure de la Baie de Seine où la fraction fine n'excède jamais 5 %.

Les teneurs en phosphore organique (P-orga) sont comprises entre $1,6$ et $3,6 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le chenal de droite, 7 et $10,4 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le chenal de gauche. Dans ce dernier, elles sont toujours supérieures à celles observées en Baie de Seine. En revanche, elles

sont inférieures d'un facteur deux à celles mesurées dans l'estuaire externe de la Loire alors que ces sédiments ont une nature granulométrique voisine. Les proportions en P-orga rapportées au phosphore total sont plus constantes qu'en Baie de Seine et en Loire : le P-orga représente en moyenne 40 ± 5 % du phosphore total.

2.3. Relation entre phosphore et nature sédimentaire

2.3.1. Introduction

La spéciation du phosphore dans les sédiments de la Baie de Seine, de la Loire et de la Gironde nous a donné des renseignements quant à la distribution des formes de phosphore dans les sédiments marins côtiers. Mais les facteurs qui influencent la distribution des formes de phosphore dans un sédiment marin restent peu connus. Nous avons donc cherché à relier les différentes formes du phosphore aux caractéristiques du sédiment et plus particulièrement aux éléments majeurs et à la taille des particules sédimentaires. Dans l'hypothèse de l'existence de relations simples, il serait possible de déduire d'une manière indirecte les teneurs des formes de phosphore connaissant quelques caractéristiques aisément accessibles. En complément, des analyses directes sur les fractions granulométriques ont été réalisées pour vérifier les informations obtenues à partir des relations entre phosphore et granulométrie.

Etant donné le nombre relativement élevé d'échantillons analysés pour les trois sites d'étude et de variables mesurées sur les sédiments, une analyse en composantes principales (A.C.P.) a été réalisée afin de mettre en évidence les facteurs dont le rôle est majeur. Les résultats recueillis lors des quatre campagnes réalisées en Baie de Seine en 1992 ainsi que ceux des deux campagnes effectuées en Loire et Gironde, ont donc été traités par cette méthode.

2.3.2. Analyses en composantes principales

Les A.C.P. ont été réalisées à l'aide du Module Analyse des données UNISTAT du logiciel Statgraphics. Les paramètres pris en compte pour les A.C.P. sont indiqués tableau IV.18a. La nomenclature des individus (un individu étant un sédiment sur lequel toutes les variables ont été analysées) est expliquée dans le tableau IV.18b. L'A.C.P. (figure IV.32) illustre les associations de paramètres suivantes :

- Fe, Al, fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$, P total, P-Fe/Al, P-éch, ces variables contribuant à la formation de l'axe 1,
- Ca opposé à Si, ces variables contribuant à la formation de l'axe 2.

Les deux premiers vecteurs propres expriment 84 % de la variance totale dont 68 % sont expliqués par le premier axe et 16 % par le deuxième axe.

La matrice des corrélations correspondante est représentée au tableau IV.19.

Tableau IV.18a : Variables de l'A.C.P. et paramètres correspondants.

Termes des variables de l'A.C.P.	Paramètres correspondant aux variables
Si	Silicium
Fe	Fer total
Al	Aluminium total
Ca	Calcium
PTot	Phosphore total
Pf	Perte au feu
PCa	P-Ca (Phosphate lié au calcium)
PFe	P-Fe/Al (Phosphate lié au fer et à l'aluminium)
PEc	P-éch (Phosphate échangeable)
POr	P-orga (phosphore organique)
f63	Fraction granulométrique inférieure à 63 µm

Tableau IV.18b : Nomenclature des individus utilisés dans l'A.C.P.

ex : le numéro 112 représente le sédiment prélevé en Baie de Seine en Février 1992 à la station 12.

SITE D'ETUDE	MOIS/ANNEE	Caractère 1	Caractère 2
Baie de Seine	Février 1992	1	N° station (2 à 18)
Baie de Seine	Avril 1992	2	" (2 à 17)
Baie de Seine	Juin 1992	3	" (2 à 17)
Baie de Seine	Juillet 1992	4	" (3 à 17)
Loire	Février 1991	5	" (16 à 26)
Gironde	Février 1991	6	" (7 à 11)

Tableau IV.19 : Matrice des corrélations entre les paramètres des sédiments et les teneurs des formes de phosphore pour les trois sites d'étude.

	<63	Fe	Al	Ca	Si	Pf	Ptot	P-Ca	P-Fe/Al	P-éch	P-orga
<63	1										
Fe	0,97	1									
Al	0,91	0,96	1								
Ca	-0,63	-0,67	-0,74	1							
Si	-0,17	-0,14	-0,03	-0,61	1						
Pf	0,74	0,73	0,67	-0,33	-0,38	1					
Ptot	0,84	0,89	0,85	-0,56	-0,25	0,75	1				
P-Ca	0,32	0,41	0,48	-0,22	-0,16	0,33	0,58	1			
P-Fe/Al	0,65	0,73	0,69	-0,57	0,006	0,49	0,80	0,50	1		
P-éch	0,78	0,81	0,71	-0,44	-0,31	0,75	0,93	0,46	0,81	1	
P-orga	0,84	0,86	0,82	-0,54	-0,27	0,75	0,93	0,31	0,59	0,83	1

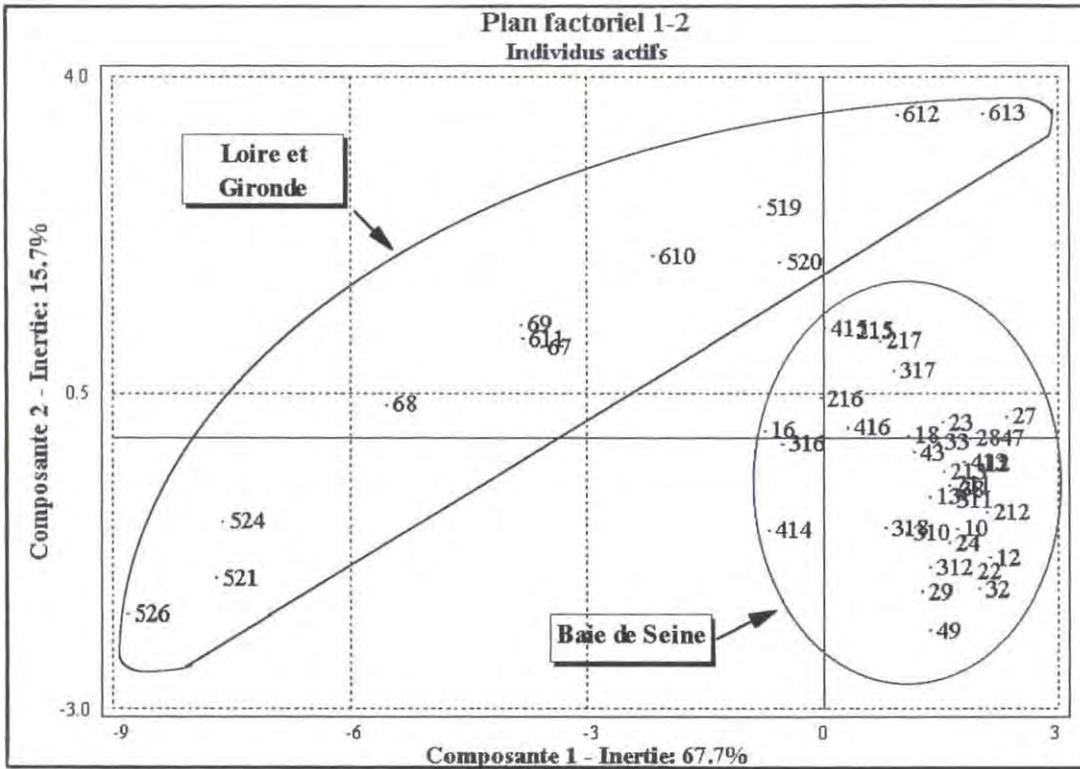
Le plan formé par les axes 1 et 2 ne discrimine pas beaucoup de paramètres du sédiment et de formes de phosphore. L'A.C.P. fait ressortir les variables majeures qui vont influencer les concentrations des formes du phosphore sédimentaire. Les variables contribuant à l'axe 1 sont la fraction fine (<63 μm), le fer, l'aluminium, le P-Fe/Al et le P-éch. Le regroupement de ces éléments sur un seul axe apparaît conforme aux données de la littérature (voir Stone et English, 1993). En effet, en général, le fer, l'aluminium, le P-Fe/Al et le P-éch sont associés aux particules fines. Les variables Ca et Si contribuent à la formation de l'axe 2. Ce sont surtout les concentrations élevées de calcaire (20 à 50 %) de la Baie de Seine qui expliquent la formation de cet axe et la corrélation négative entre Ca et Si. Plus il y a de calcaire moins il y a de silice.

Toutefois, l'existence de plusieurs sous-populations peut fausser les valeurs réelles des corrélations entre ces variables (Benzécri, 1980). Il faudrait alors en principe réaliser une A.C.P. pour chaque sous-groupe, mais les données sont en nombre insuffisant pour les sites Loire et Gironde. Par ailleurs, une A.C.P. spécifique réalisée pour la Baie de Seine (figure IV.33) a mis en évidence la différenciation entre les stations de l'embouchure et les autres stations de la baie mais a également laissé apparaître un manque de discrimination entre les paramètres du sédiment. Aussi avons nous jugé préférable d'étudier les relations entre les formes de phosphore et chaque paramètre du sédiment pour chaque site. De plus, des corrélations entre les paramètres du sédiment ont été réalisées.

Les relations ont été analysées par régression linéaire simple grâce au logiciel Statgraphics qui fournit la probabilité critique pour chaque estimation. La significativité des régressions au seuil de confiance de 95 % est présentée tableau IV.20. Les fractions granulométriques 63-500 μm ne sont corrélées significativement ni aux formes de phosphore ni aux éléments majeurs, excepté en Baie de Seine, où il existe des corrélations significatives avec la fraction 63-125 μm . Il apparaît que le fer, l'aluminium sont essentiellement présents dans la fraction fine. Ce sont donc les classes granulométriques fines, le fer et l'aluminium qui vont discriminer le sédiment. En outre, il est intéressant d'étudier l'influence du métal sur la forme de phosphore qui lui est associée.

Le phosphore paraît donc n'être pratiquement pas présent dans les particules plus grossières, ce qui permet de valider le choix du tamisage des sédiments à 500 μm pour l'étude du phosphore.

A)



B)

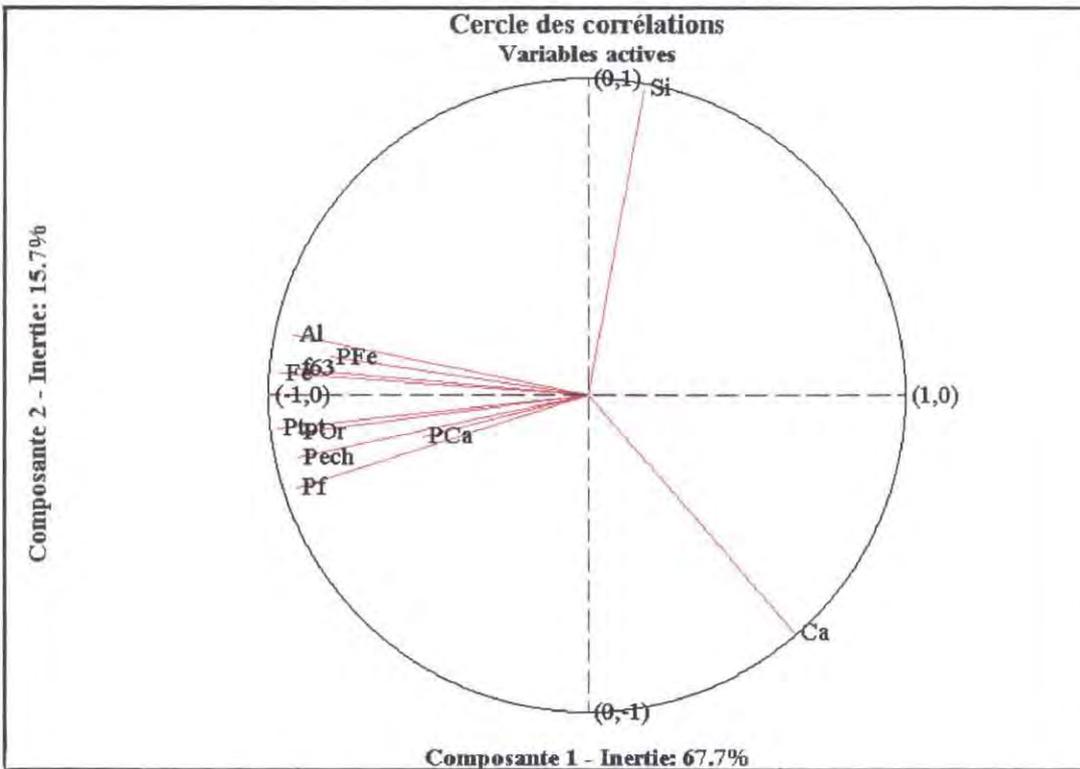
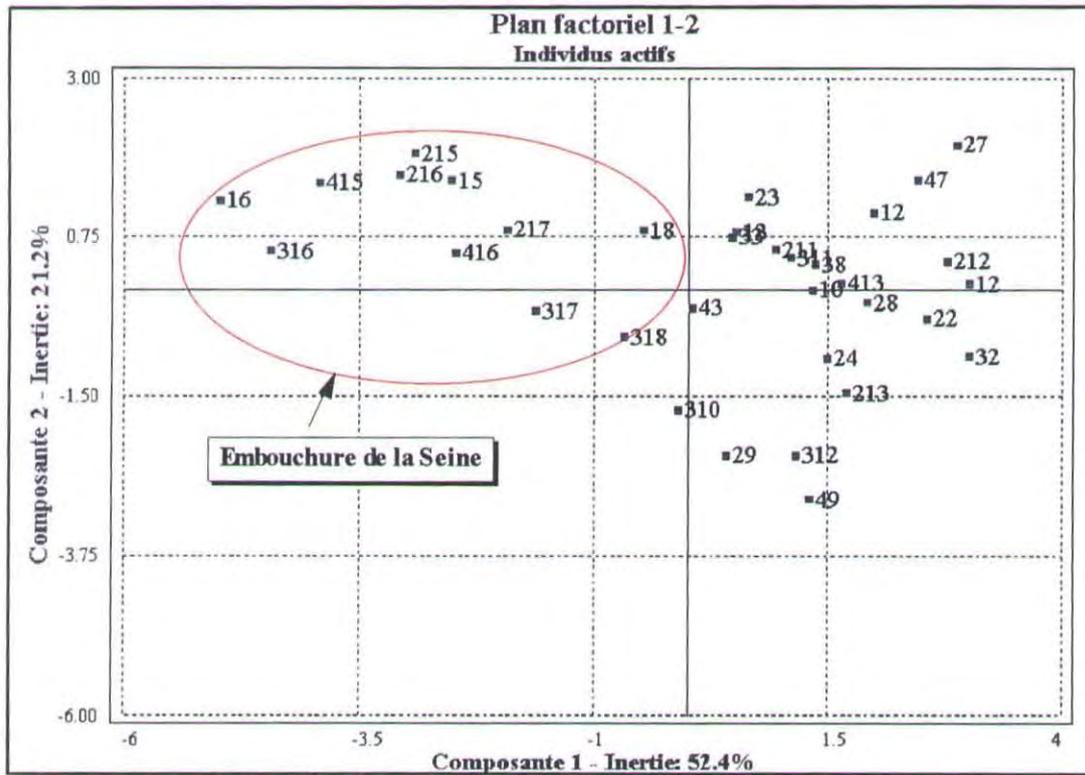


Figure IV.32 : Analyse en Composantes Principales (Baie de Seine, estuaire de la Loire et Gironde).
Présentation des individus (A) et des variables (B) des sédiments sur les axes 1 et 2.

A)



B)

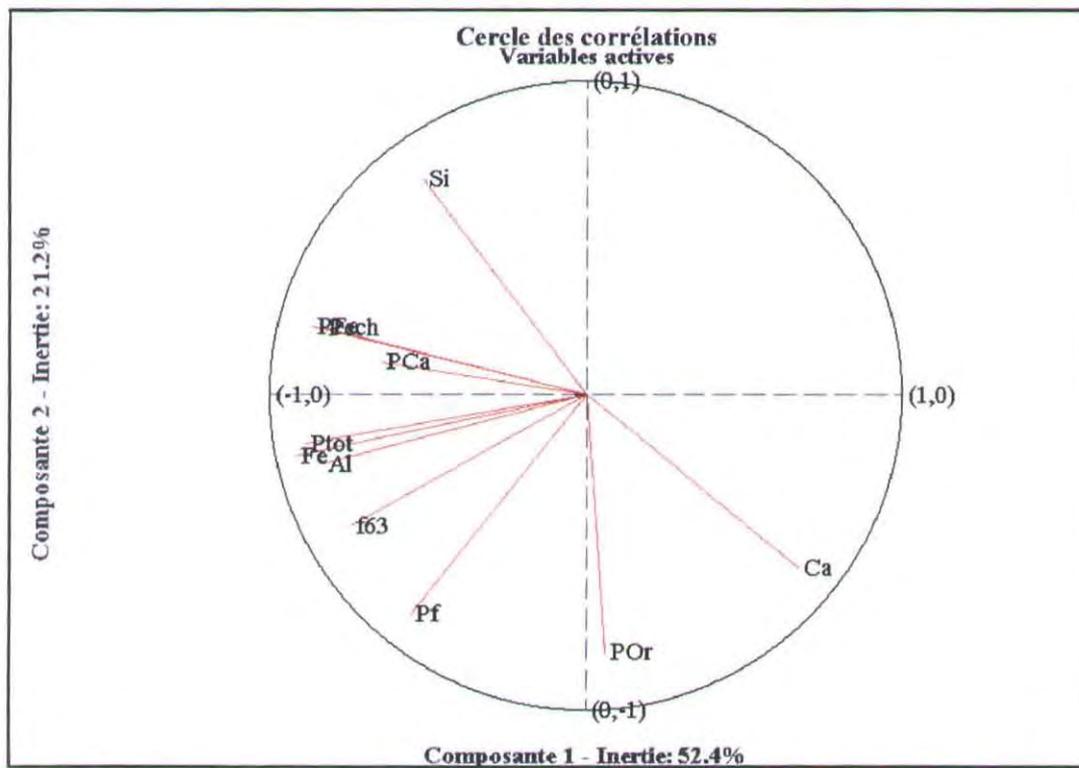


Figure IV.32 : Analyse en Composantes Principales (Baie de Seine).
Présentation des individus (A) et des variables (B) des sédiments sur les axes 1 et 2.

Tableau IV.20 : Régressions significatives au seuil de confiance de 95 % (S).

B : Baie de Seine

L : Loire

G: Gironde

(-) pente < 0

Caractéristique 2	Caractéristique 1																							
	250-500			125-250			63-125			<63			Fe			Al			Ca			Si		
	B	L	G	B	L	G	B	L	G	B	L	G	B	L	G	B	L	G	B	L	G	B	L	G
250-500	*	*	*																					
125-250	S	-	-	*	*	*																		
63-125	-	-	-	S	-	-	*	*	*															
<63	-	-	-	-	-	-	S	-	-	*	*	*												
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	S	S	*	*	*									
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	S	S	S	S	S	*	*	*						
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	(S)	-	-	-	-	-	*	*	*			
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	-	-	S	S (-)	S (-)	S (-)	*	*	*
Ptot	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	S	S	S	S	-	S	S	S	-	-	S	S	S	S
P-Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-
P-Fe/Al	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	S	S	S	(S)	S	S	-	S	-	-	S	-	-	-
P-éch	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	S	S	S	S	S	-	-	S	-	-	S	-	-	-
P-orga	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	S	-	-	S	-	-	-	-	-	-

2.3.3. Influence du calcium

Le P-Ca est la forme de phosphore dont les concentrations varient le moins sur un même site et d'un site à l'autre.

Il n'apparaît aucune corrélation entre le P-Ca et la teneur en Ca du sédiment excepté en Gironde (figure IV.34 ; tableau IV.20). Toutefois, on peut noter qu'en Gironde le pourcentage de Ca et la fraction fine sont corrélés (figure IV. 35 ; tableau IV.20).

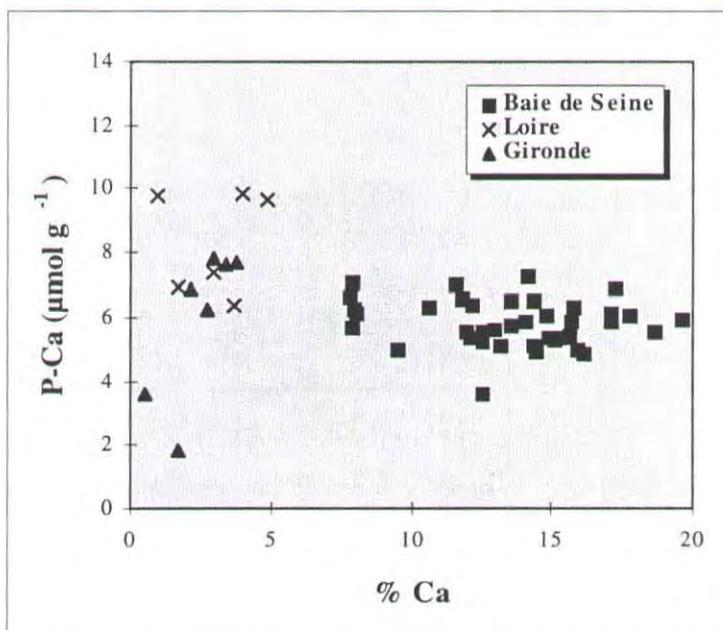


Figure IV. 34 : Teneur en calcium en fonction de la teneur en P-Ca.

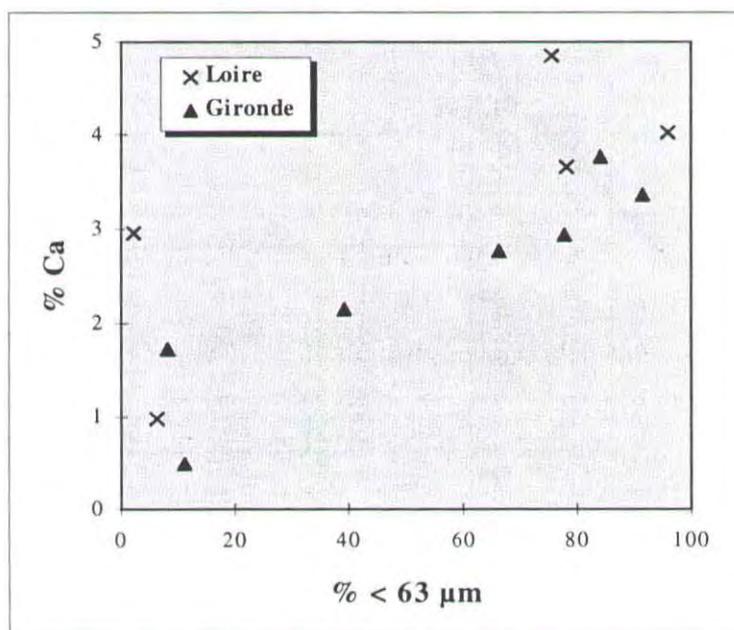


Figure IV. 35 : Teneur en calcium en fonction de la proportion de fraction fine.

Ces corrélations significatives que l'on observe en Gironde, mais pas en Baie de Seine, suggèrent que le P-Ca de ces deux sites d'étude n'a pas la même origine. L'absence de corrélation en Baie de Seine et en Loire est surprenante. L'hypothèse la plus vraisemblable serait que dans les sites les plus ouverts, le calcium est coquillier et d'origine marine, tandis qu'en Gironde il est d'origine métamorphique. De ce fait dans cet estuaire, des particules de différentes tailles de composition homogène se sont probablement formées lors de l'érosion du bassin versant. Cette observation semble confirmée par Williams *et al.* (1976), qui pour des sédiments du lac Erie au Canada, observent également une relation positive entre la fraction silteuse ($< 63 \mu\text{m}$) et la teneur en P-Ca. Selon ces auteurs qui ont observé leurs sédiments au microscope électronique, le phosphore sédimentaire de ce lac provient de l'altération mécanique et chimique des roches continentales. En revanche, en Baie de Seine et en Loire, les fragments de coquilles, contenant la majorité du calcium sous forme de calcite, suivant la façon dont ils ont été broyés, se situeront dans l'une ou l'autre des classes granulométriques.

En Baie de Seine et en estuaire de Loire, l'absence de corrélation entre le P-Ca et la teneur en calcium du sédiment peut être expliquée à partir de l'hypothèse de Stumm (1972) : en effet selon cet auteur, l'apatite ne se forme pas au moment de la précipitation du carbonate de calcium mais à la surface des débris coquilliers, ce qui expliquerait en outre pourquoi il y a plus de P-Ca en eau de mer qu'en eau douce. La teneur en apatite serait donc fonction de la surface spécifique des calcites, et non de la teneur en calcium du sédiment.

Le site Loire paraît intermédiaire entre la Baie de Seine et la Gironde : en effet, si la teneur en P-Ca n'est corrélée à aucune des caractéristiques du sédiment, il semble y avoir une augmentation concomitante du Ca et de la fraction fine (figure IV.35). Ceci peut s'expliquer par le fait que les sédiments ont en effet été prélevés, en zones plus ou moins marines, certains dans l'estuaire externe (stations 21, 23, 24 et 26) d'autres dans l'embouchure (stations 19 et 20).

Morse et Cook (1978) indiquent qu'ils ne trouvent pas non plus de relation entre les teneurs en calcite et le P-Ca pour des sédiments prélevés sur la côte Nord américaine et en haute mer. Ainsi, il n'y a pas de relation simple entre la teneur en calcium et en P-Ca. La teneur en calcium ne peut donc en aucun cas apporter des renseignements quant à la distribution du phosphore dans les sédiments en zone strictement côtière.

2.3.4. Influence du fer et de l'aluminium

L'aluminium et le fer sont toujours corrélés significativement (tableau IV.20). Seules les régressions avec le fer seront donc traitées.

2.3.4.1. Phosphate lié au fer et à l'aluminium

Il est rappelé que les phosphates d'aluminium (extraction NaOH) sont presque toujours minoritaires par rapport aux phosphates liés au fer (extraction bicarbonate-dithionite).

En Baie de Seine et en Gironde il existe une corrélation significative entre la concentration en P-Fe/Al et les teneurs en fer (figure IV.36 ; tableau IV.20). En Loire, même si la corrélation n'est pas significative (seulement cinq échantillons analysés pour les éléments majeurs et distribués en deux groupes de points), on note également une augmentation concomitante des deux paramètres.

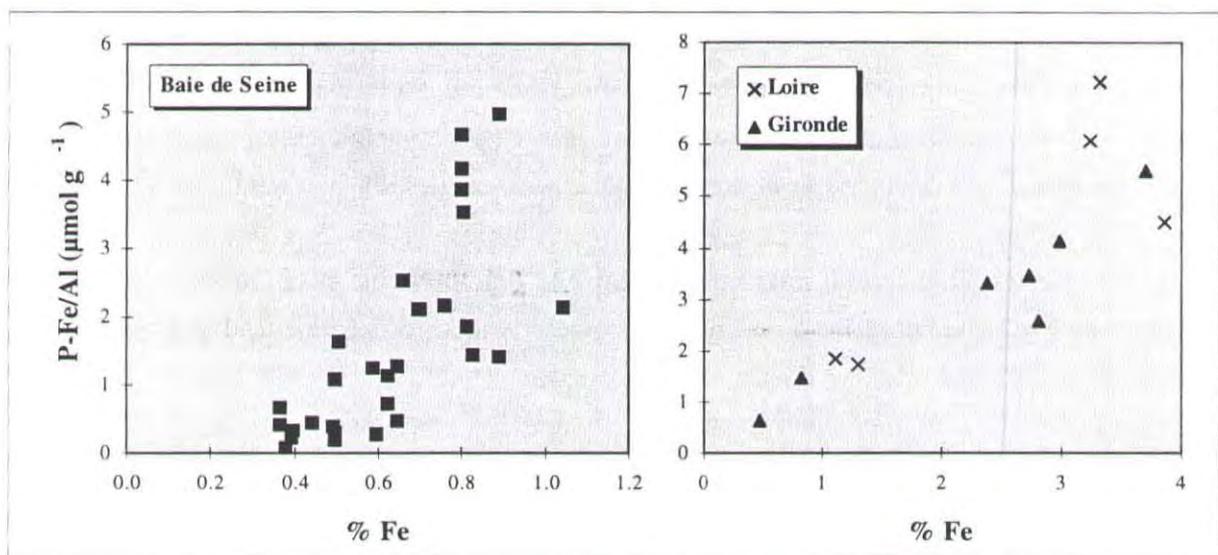


Figure IV. 36 : P-Fe/Al en fonction de la teneur en fer.

Morse et Cook (1978) et Jensen et Thamdrup (1993) observent également une relation linéaire, avec un coefficient de corrélation significatif ($r^2 = 0,98$), entre la fraction PINA (P-Fe + P-éch) et le fer. Mais la droite de corrélation ne passe pas par l'origine. La corrélation pourrait seulement être due au phosphate échangeable.

La figure IV.36 montre qu'en Baie de Seine, pour des teneurs en fer inférieures à 0,4 % il n'y a pratiquement pas de P-Fe/Al. Ce phénomène est moins marqué en Gironde et en

Loire. On peut en déduire qu'une partie de la matrice contenant du fer n'est pas associée au phosphate. Il est donc intéressant d'examiner les rapports (P-Fe/Al)/Fe dans la matrice associée au fer. Ceci est réalisé à partir des pentes des corrélations (tableau IV.21). Ce rapport (P-Fe/Al)/Fe, 4 à 5 fois plus élevé en Baie de Seine, indique que dans ce site, à concentration identique en fer, les sédiments sont plus riches en P-Fe/Al que ceux de l'estuaire de Loire et de la Gironde. Les rapports (P-Fe/Al)/Fe voisins en Loire et Gironde suggèrent l'existence de processus physico-chimiques similaires pour ces deux sites.

Salomon et Gerritse (1981) constatent dans la couche superficielle oxydée d'un sédiment de la Mer de Wadden, un rapport molaire (P-Fe/Al)/Fe environ deux fois supérieur (proche de 1/15) à celui qu'ils obtiennent dans la couche réduite (proche de 1/32). Williams *et al.*, (1976) dans un sédiment oxique du Lac Erie au Canada, obtiennent un rapport molaire (P-Fe/Al)/Fe (1/31) proche de celui que nous avons obtenu en Baie de Seine.

Tableau IV.21 : Rapports molaires (P-Fe/Al)/Fe, (P-Fe/Al)/Al, obtenus à partir des pentes des droites de régression. (Baie de Seine, Loire et Gironde).

* Corrélations non significatives

SITE	(P-Fe/Al)/Fe	(P-Fe/Al)/Al	P-éch/Fe	P-éch/Al
Baie de Seine	1/(25 ± 2,5)	1/(100 ± 20)	1/(100 ± 20)	*
Loire	1/(110 ± 40)	*	1/(70 ± 20)	*
Gironde	1/(140 ± 20)	1/(500 ± 150)	1/(200 ± 20)	1/(360 ± 50)

Les caractéristiques physico-chimiques différentes dans les trois systèmes conduisent à une première hypothèse : en Baie de Seine le sédiment est en contact avec une eau relativement bien oxygénée (Aminot *et al.*, 1997), tandis qu'en Loire (dans l'estuaire externe) et en Gironde, la présence du bouchon vaseux peut entraîner un déséquilibre qui se traduit par l'apparition d'un déficit en oxygène dissous (Romana et Thouvenin, 1990). Wollast (1989) constate une diminution du potentiel rédox (Eh) de la couche superficielle vers les couches inférieures, pour des sédiments côtiers de la mer du Nord. Cette diminution est d'autant plus marquée que le sédiment est riche en matière organique, ce qui est le cas des sédiments de Loire et de Gironde (voir figure IV.44, § 2.3.6). En milieu anoxique la réduction du fer ferrique en fer ferreux entraîne une libération de PO_4^{3-} associé. La concentration en P-Fe/Al dans le sédiment diminue donc. Or la solubilisation de Fe (II) est une réaction lente (Stumm, 1992), donc le rapport (P-Fe/Al)/Fe tendrait à diminuer.

Une seconde hypothèse sur les différents rapports (P-Fe/Al)/Fe entre les trois systèmes serait liée à la différence de nature sédimentaire. La matrice sédimentaire contenant le fer n'aurait ni la même composition ni les mêmes propriétés de surface.

Il n'est donc pas réaliste de prédire d'une manière globale les concentrations en P-Fe/Al d'un sédiment à partir de la connaissance de ses teneurs en fer étant donné les différences entre sites et l'influence des conditions rédox sur les teneurs en P-Fe/Al. Néanmoins ceci pourrait éventuellement être envisagé localement.

2.3.4.2. Phosphate échangeable (P-éch)

En Baie de Seine, Loire et Gironde, il existe une corrélation positive significative entre le P-éch et le fer (tableau IV.20 ; figure IV.37). Il existe en outre une corrélation significative entre les concentrations en phosphate échangeable et les teneurs en P-Fe/Al du sédiment (tableau IV.20 ; figure IV.38). L'adsorption du phosphate sur les composés liés au fer permet d'expliquer ces corrélations.

L'existence d'une chimisorption a été confirmée par certains auteurs qui signalent des réactions de surface sur les oxydes métalliques (Schindler, 1981). Ceux-ci se recouvrent à la surface de groupes hydroxydes : ce mécanisme est décrit au § 2.4.2.4 du chapitre I. D'après Stumm et Morgan (1981), cette fixation de surface concerne principalement les oxydes de fer et d'aluminium. Cependant, en Baie de Seine, on n'observe pas de corrélation significative entre la teneur en aluminium et celle de P-éch (tableau IV.20). On peut émettre l'hypothèse que le phosphate lié aux oxydes d'aluminium serait minoritaire par rapport à celui lié aux oxydes de fer. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'argiles, aux proportions élevées en aluminium et aux faibles capacités d'adsorption. En effet selon leur composition, les argiles n'auront pas la même capacité d'adsorption, les oxydes de surface ne portant pas tous le même nombre de groupes hydroxydes (voir chapitre I). Ainsi, parmi les argiles présents dans les sédiments marins côtiers, la kaolinite, silicate d'alumine pur ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), présente une surface spécifique environ 40 à 80 fois plus faible ($10\text{-}20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que celle de la montmorillonite (environ $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, d'après Hallberg, 1992). Sa capacité d'échange anionique est également inférieure à celle de la montmorillonite (tableau IV.22). Or, la kaolinite est beaucoup plus présente dans les suspensions de l'estuaire de la Seine que dans celles de la Loire et de la Gironde (Castaing, 1981). Ceci est également probablement vrai dans les sédiments de l'embouchure et de la partie Nord-Est de la baie, du fait de l'impact des apports particuliers fluviaux sur la proportion de fraction fine des sédiments de cette zone (voir § 2.1.1.1).

Les concentrations dix fois plus faibles en P-éch à l'embouchure de la Loire (stations 19 et 21) que dans l'estuaire externe (stations 21, 24 et 26), malgré des teneurs en aluminium très voisines dans les deux zones, sont également attribuables à la nature différente des argiles. En effet, selon Jouanneau et Latouche (1981), l'estuaire d'un point de vue de la nature des argiles apparaît en général être une zone intermédiaire entre le domaine continental riche en montmorillonite et le domaine marin caractérisé par l'illite. Aussi, l'aluminium dans les sédiments de l'embouchure, zone plus "marine" serait plutôt présent sous forme d'illite ou de kaolinite, tandis que dans l'estuaire, il serait majoritairement sous forme de montmorillonite. Or, le pouvoir adsorbant de la montmorillonite est plus fort que celui de l'illite. En effet, cette dernière a une surface spécifique plus faible ($30\text{-}60\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) que la montmorillonite ($800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) et une capacité d'échange anionique également inférieure (tableau IV. 22).

En revanche en Gironde il existe une corrélation significative entre la teneur en aluminium et la concentration en P-éch (tableau IV.20). Le phosphate échangeable serait lié au fer mais également à l'aluminium.

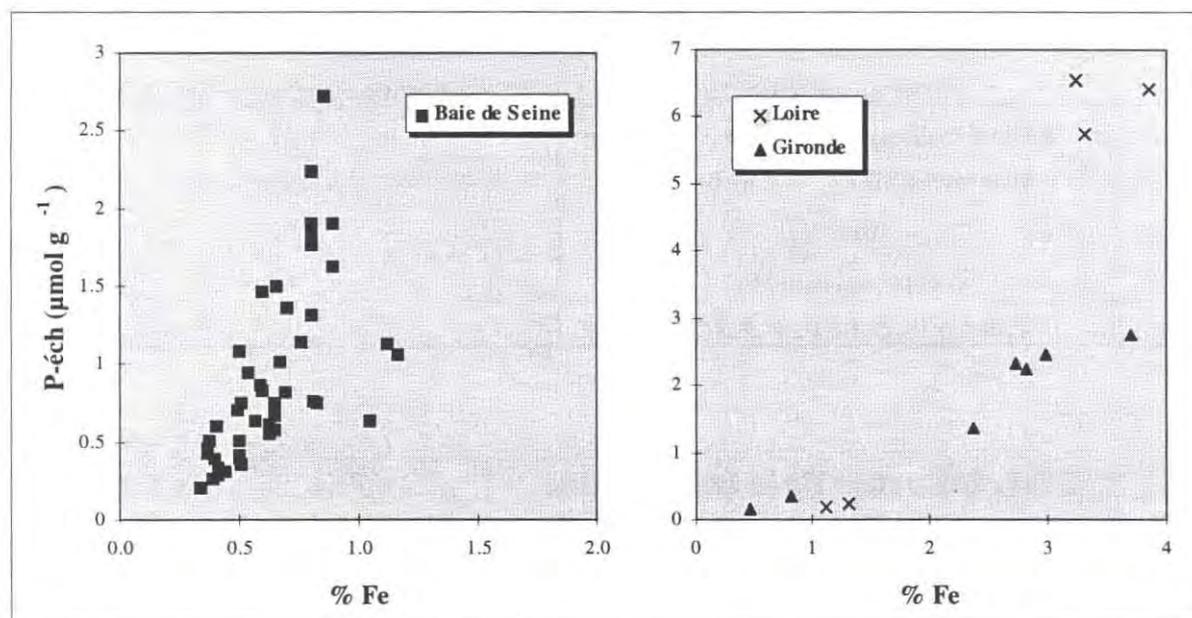


Figure IV. 37 : Teneur en P-éch en fonction de la teneur en fer.

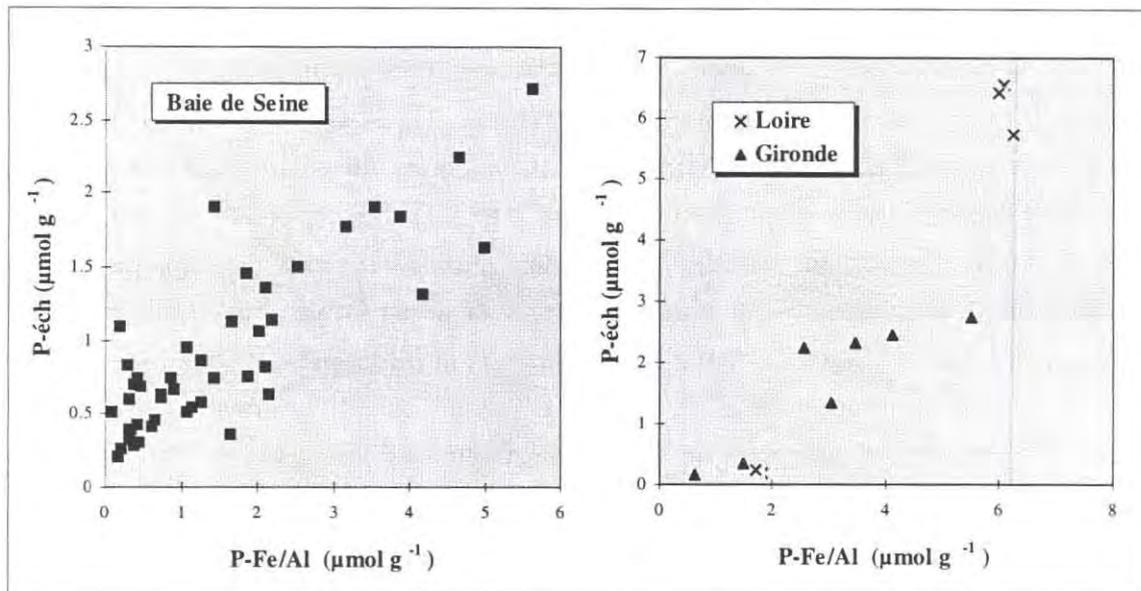


Figure IV. 38 : P-Fe/Al en fonction de P-éch.

Tableau IV.22 : Capacités d'échange anionique (en milliéquivalent pour 100 g), (d'après Grim, 1962).

Minéral, origine	Capacité d'échange anionique
Montmorillonite, Geisenheim	31
Montmorillonite, Wyoming	23
Illite	12
Kaolinite, Melos	13
Kaolinite, Schnaittenbach	7

2.3.5. Influence de la fraction fine

2.3.5.1. P-Ca

En Baie de Seine et en Loire, il n'apparaît aucune corrélation entre le P-Ca et la fraction fine, exprimée par le pourcentage de particules de diamètre inférieur à 63 μm (figure IV.39 ; tableau IV.20). En Gironde, les corrélations sont significatives probablement du fait de l'origine métamorphique du P-Ca (voir § 2.3.3).

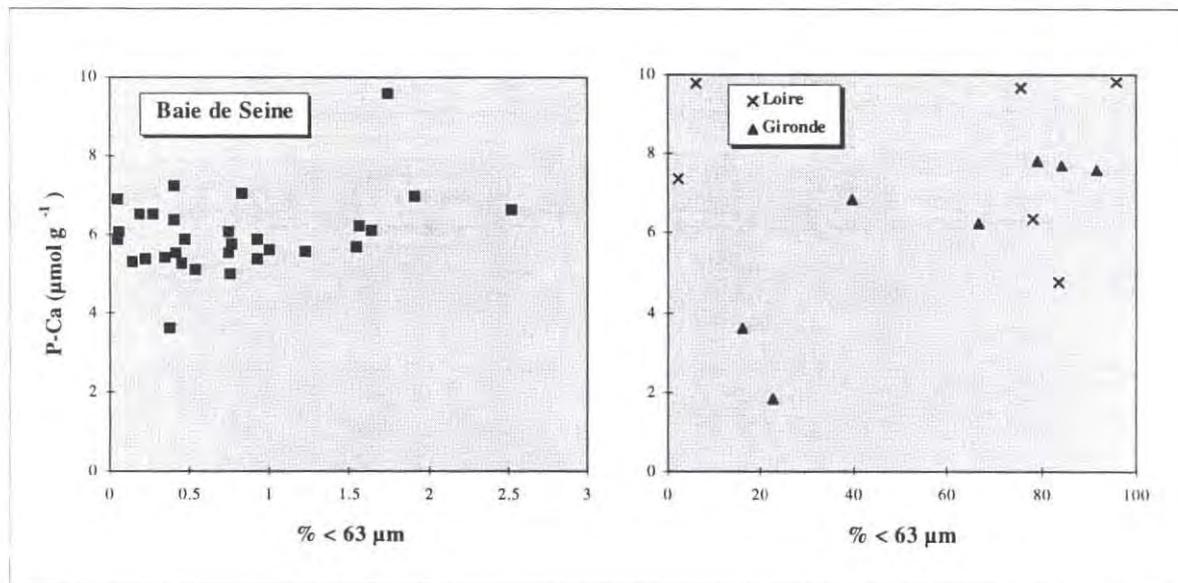


Figure IV. 39 : Teneur en calcium en fonction de la fraction fine (<math>< 63 \mu\text{m}</math>).

2.3.5.2. P-Fe/Al et P-éch

En Loire et en Gironde, il existe une corrélation positive significative entre le P-Fe/Al, le P-éch et la proportion de fraction fine (tableau IV.20 ; figures IV.40 et IV.41).

L'évaluation de la teneur de ces formes de phosphore dans la fraction fine peut se faire de manière indirecte, à partir des droites de régression, ou par mesure directe du phosphore dans la fraction préalablement isolée par tamisage. En Loire et en Gironde, les valeurs calculées correspondent bien aux mesures directes (tableau IV.23). En revanche, en Baie de Seine, même si les corrélations sont significatives (tableau IV.20), leur utilisation s'avère délicate : le calcul du P-Fe/Al conduit ainsi à une valeur incorrecte ($\sim 200 \mu\text{mol g}^{-1}$ contre $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ par mesure directe). De même, l'évaluation du P-éch dans la fraction <math>< 63 \mu\text{m}</math>, en prenant en compte la relation conduit à une teneur de $65 \mu\text{mol g}^{-1}$, tandis que la mesure directe donne une valeur de $6 \mu\text{mol g}^{-1}$. Pour le P total (figure IV. 42) et de façon logique, le calcul conduit également à une surestimation d'un facteur 5 du phosphore total ($320 \mu\text{mol g}^{-1}$ contre $64 \mu\text{mol g}^{-1}$).

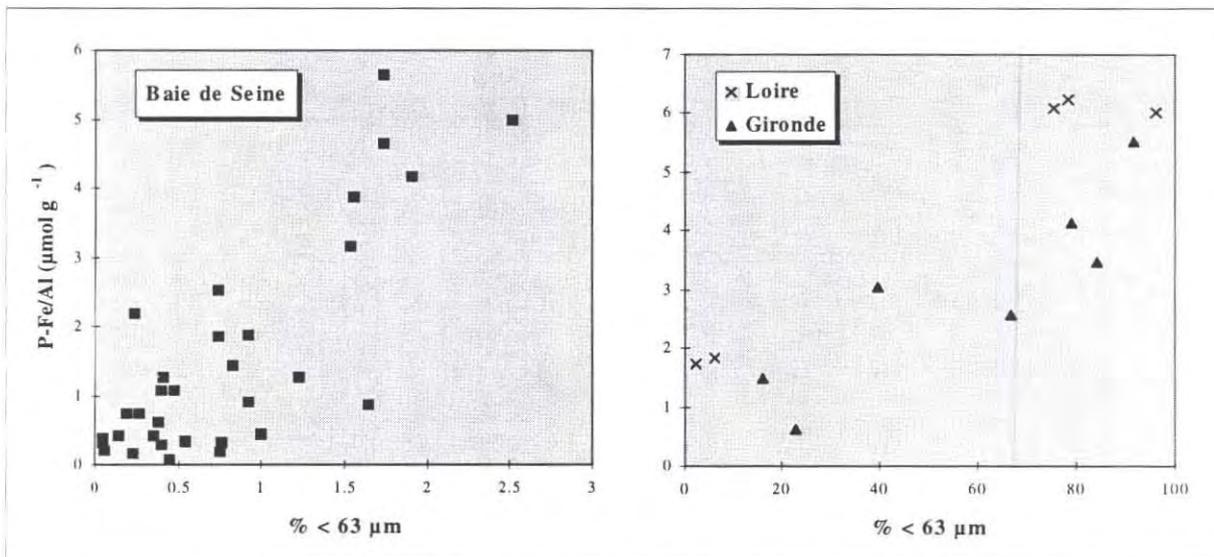


Figure IV. 40 : P-Fe/Al en fonction de la fraction fine.

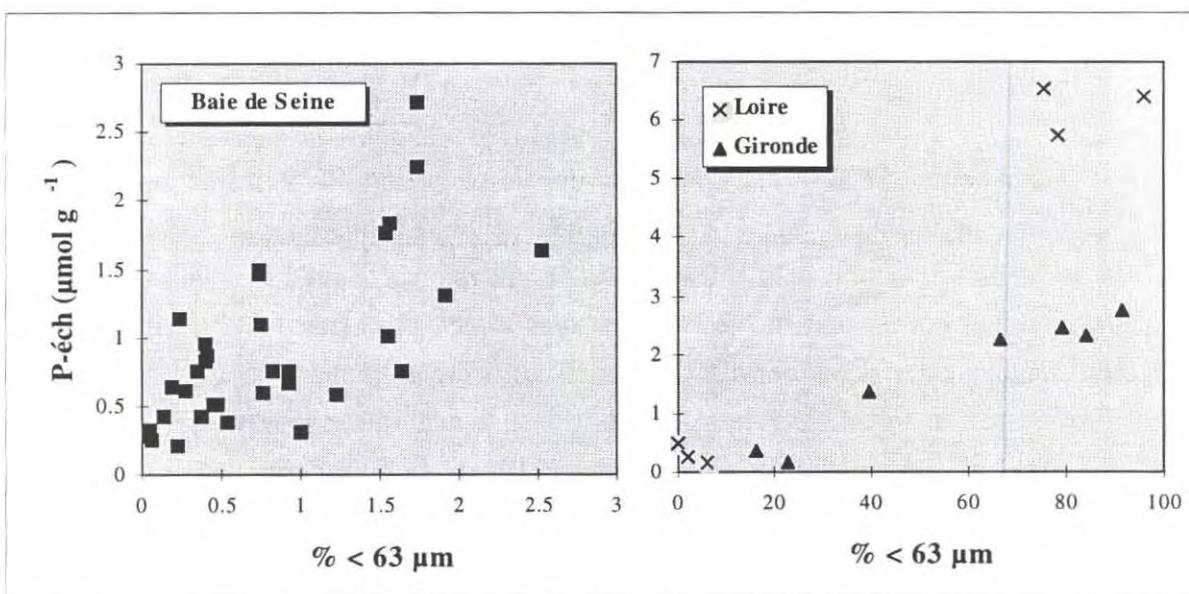


Figure IV. 41 : Teneur en P-éch en fonction de la fraction fine.

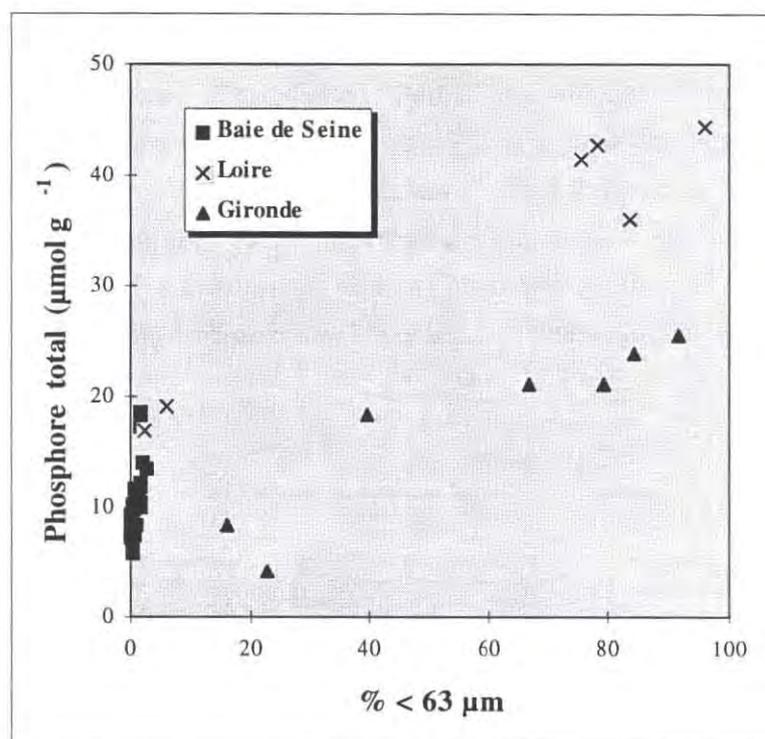


Figure IV. 42 : Phosphore total en fonction de la fraction fine.

Tableau IV.23 : Concentrations en P-Fe/Al, P-éch et P total dans la fraction fine en Loire et Gironde ($\mu\text{mol g}^{-1}$).

"direct" : mesure dans la fraction fine, n = 4 à 5 échantillons,

"indirecte" : évaluation à partir des pentes des droites de régression.

SITE	P-Fe/Al		P-éch		P total	
	indirect	direct	indirect	direct	indirect	direct
Loire	$6,8 \pm 1$	$6,2 \pm 0,7$	$6,5 \pm 1$	$6,1 \pm 0,8$	33 ± 4	31 ± 2
Gironde	$3,5 \pm 0,7$	$2,5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,4$	25 ± 4	23 ± 1

La difficulté de déterminer avec précision le faible taux de fraction fine en Baie de Seine est certainement en partie responsable de la surestimation indirecte des formes de phosphore de cette fraction. En effet, comme la fraction $< 63 \mu\text{m}$ ne représente que quelques pourcents du sédiment total, les pertes lors du tamisage effectué à sec prennent une importance considérable. Mais un second facteur contribue à invalider l'estimation indirecte : le P total, le P-Fe/Al, le P-éch sont également corrélés de manière significative à une autre fraction du sédiment ($63\text{-}125 \mu\text{m}$). Ce cas ne se présente qu'en Baie de Seine.

La présence du phosphate échangeable principalement dans les classes granulométriques inférieures à 125 μm , indique l'importance des effets de surface. En effet, nous avons vu au chapitre I que la réactivité des particules vis à vis des processus de surface est directement liée à leur surface spécifique. Ces résultats montrent également la nature particulière de la fraction fine dans laquelle se trouvent principalement le fer et l'aluminium (figure IV. 43) et confirment l'hypothèse d'une chimi-sorption sur les composés du fer et de l'aluminium.

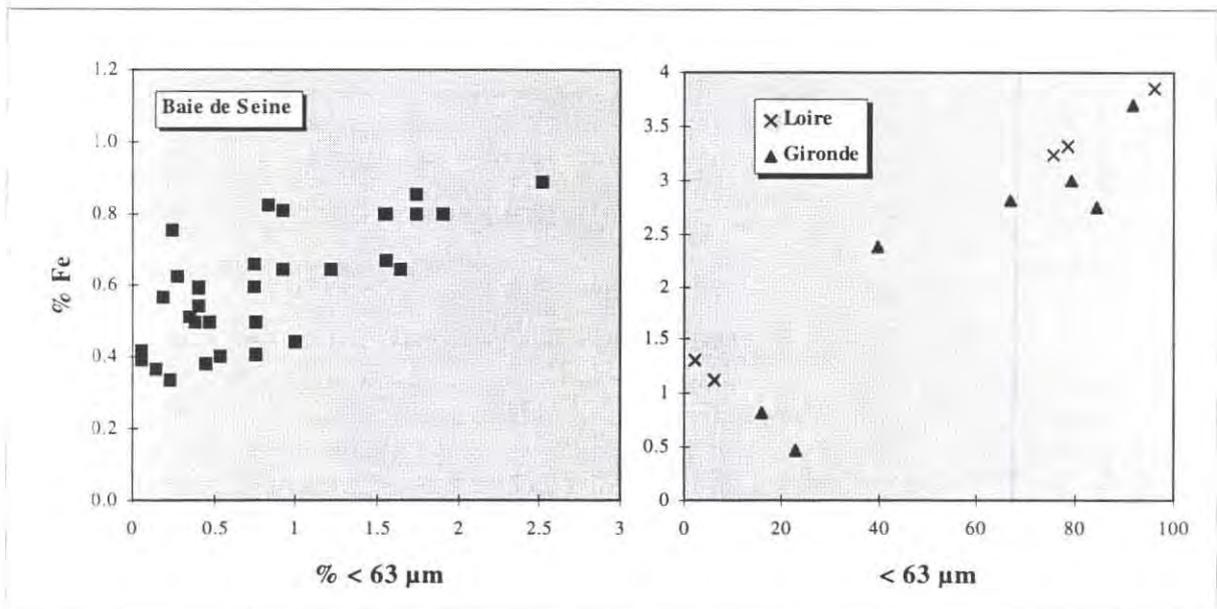


Figure IV.43 : Teneur en fer en fonction de la fraction fine.

Si l'utilisation des relations linéaires entre phosphore et granulométrie donne de bons résultats dans le cas de sites aux sédiments vaseux comme la Loire et la Gironde, elle n'est pas à conseiller pour des sites aux sédiments très pauvres en fractions fines. Dans ce cas, seule la mesure directe s'avère correcte.

L'analyse directe montre que la fraction fine est plus concentrée en phosphore en Baie de Seine qu'en Loire et Gironde. Salomon et Gerritse (1981) observent également une relation positive entre le phosphore total et la proportion de fraction fine (inférieure à 16 μm dans leur cas), dont la droite de régression est caractéristique de chaque site d'étude. Ces auteurs ont en outre mesuré le phosphore total dans différentes fractions granulométriques inférieures à 16 μm . Ils trouvent que plus de 70 % du phosphore est associé aux particules inférieures à 2 μm .

Il paraît donc difficile de généraliser les informations obtenues à partir de la connaissance de la fraction fine pour une zone d'étude. Ces résultats sont en contradiction avec ceux d'Ostrofsky (1987) pour qui les teneurs en phosphore total de sédiments de lacs (Est de l'Amérique du Nord) peuvent être évaluées à partir de la connaissance de différentes variables (notamment la fraction fine).

2.3.6. Influence de la matière organique sur le phosphore organique (P-orga)

En Loire et en Gironde il existe une corrélation significative entre le P-orga et le pourcentage de fraction inférieure à 63 μm . En Loire, du P-orga est présent en l'absence de fraction fine (figure IV.44). Ainsi, à la différence du P-éch, la totalité du P-orga ne se trouve pas dans la fraction fine.

Lorsque les organismes meurent, une partie importante de leur phosphore organique est minéralisée par des phosphatases dans la colonne d'eau (Bougis, 1974). Cooper (1935) a montré sur du phytoplancton à diatomées une minéralisation de l'ordre de 3 à 4 semaines. Mais il y aurait aussi, dans les détritiques qui se déposent sur le fond, une fraction du phosphore qui ne serait minéralisée qu'au bout d'un temps assez long sous l'action des bactéries. C'est la forme de phosphore organique difficilement dégradable que l'on mesure. Ces détritiques peuvent provenir de la décomposition du phytoplancton et des excréments du zooplancton (voir chapitre I, § 2.2.1) mais aussi des estuaires qui éliminent leur bouchon vaseux en période de forts débits. La plupart de ces déchets se retrouvent dans la fraction fine mais quelques uns peuvent être inclus dans les fractions supérieures (Barbaroux, 1980).

Dans les sédiments de Loire et Gironde, prélevés en hiver, il existe une relation entre la matière organique et le phosphore organique. En extrapolant, on obtient en Gironde et en Loire environ 120 μmol de P-orga par gramme de matière organique (soit 0,5 % de phosphore). En reportant sur les graphes (figure IV.44) les données de la Baie de Seine de février 92, il apparaît que la matière organique y est beaucoup moins riche en phosphore qu'en Loire et Gironde. On peut tout de même conclure qu'il existe globalement une relation linéaire entre la matière organique et le phosphore organique. Ceci est confirmé par de nombreux auteurs. Morse et Cook (1978) relèvent une relation entre le carbone et le phosphore organique dans l'Océan Nord-Atlantique. Salomon et Gerritse (1981) constatent une relation entre le phosphore organique et la perte au feu. Les rapports carbone sur phosphore organique (C/P) varient d'un lieu à l'autre.

En Baie de Seine, des difficultés ont été rencontrées pour mesurer le carbone organique en raison des faibles concentrations. Nous avons néanmoins calculé les rapports

massiques C/P. Ces rapports varient beaucoup d'une station à l'autre et d'une saison à l'autre. En février 1992, ils dépassent toujours 500, tandis qu'en avril ils sont toujours inférieurs à 500, et sont voisins de 100 aux stations où il y a eu augmentation du P-orga suite au bloom phytoplanctonique. Il est probable que la teneur en phosphore organique dans la matière organique dépende du taux de minéralisation : plus la matière organique est "jeune", plus elle sera riche en phosphore.

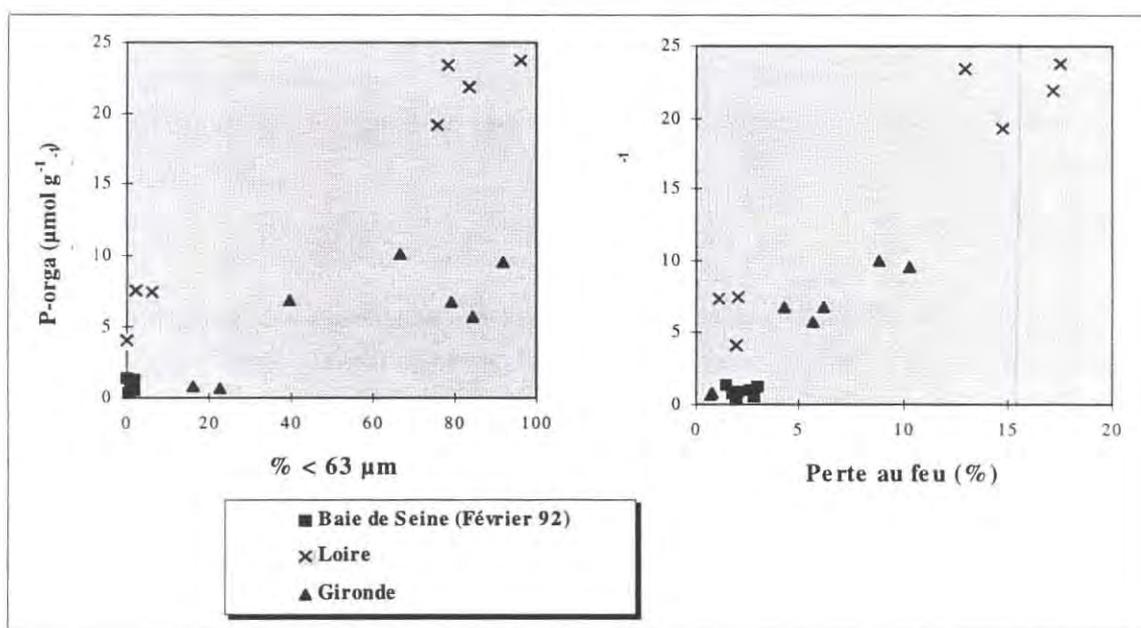


Figure IV.44 : A : Teneur en phosphore organique en fonction de la proportion de fraction fine du sédiment (Baie de Seine, Loire et Gironde). B : Teneur en phosphore organique en fonction du pourcentage massique de matière organique, par rapport à la masse sèche de sédiment.

3. CONCLUSION

Les résultats mettent en évidence la constance des formes de phosphore dans la matière particulaire de l'estuaire de la Seine. Le phosphore potentiellement biodisponible représente plus de 50 % du stock de phosphore particulaire.

L'étude des formes de phosphore sédimentaire dans la Baie de Seine met en évidence l'influence des apports particuliers du panache de la Seine, qui impose un gradient Est/Ouest à la distribution géographique du P-éch, du P-Fe/Al et par conséquent du phosphore total. Les concentrations en P-Ca sont à la fois stables dans l'espace et le temps. Ceci peut être attribué au fait que cette forme en grande partie d'origine minéralogique n'est pas apportée en grande

proportion par la Seine. Le P-orga est caractérisé par des variations spatio-temporelles significatives. La distribution géographique de cette forme met en évidence l'augmentation significative des teneurs au printemps et en été par rapport à la situation hivernale (février). Il apparaît notamment une augmentation des concentrations en P-orga sédimentaire aux stations où sont observées les plus fortes biomasses chlorophylliennes et phytoplanctoniques. En Baie de Seine, le phosphore potentiellement biodisponible représente de 20 à 40 % du stock de phosphore total sédimentaire. En estuaire de Loire et en Gironde, plus de 40 % du phosphore est potentiellement biodisponible. Le phosphore total n'est donc pas un bon indicateur des possibilités d'échange avec l'eau et il est important de mesurer les formes de phosphore du sédiment.

En Baie de Seine et en estuaire de Loire, l'absence de corrélations significatives entre le P-Ca et les caractéristiques du sédiment est attribuée à l'origine marine du calcium. En Gironde, les corrélations significatives suggèrent que le calcium serait d'origine métamorphique. Les relations entre le P-éch, le P-Fe/Al, le fer et la proportion de fraction fine, indiquent l'existence d'une chimi-sorption. Mais si, en estuaire de Loire et en Gironde, l'évaluation de ces formes, à partir des relations linéaires donne des résultats comparables à ceux obtenus par mesure directe, ce n'est pas le cas en Baie de Seine du fait de la faible proportion de fraction fine des sédiments. En outre ces relations linéaires sont différentes pour chaque système.

Les résultats obtenus sur le phosphore particulaire dans l'estuaire de la Seine ainsi que ceux concernant les sédiments de la Baie de Seine ont fait l'objet de deux publications (Aminot *et al.*, 1993 ; Andrieux et Aminot, 1997).

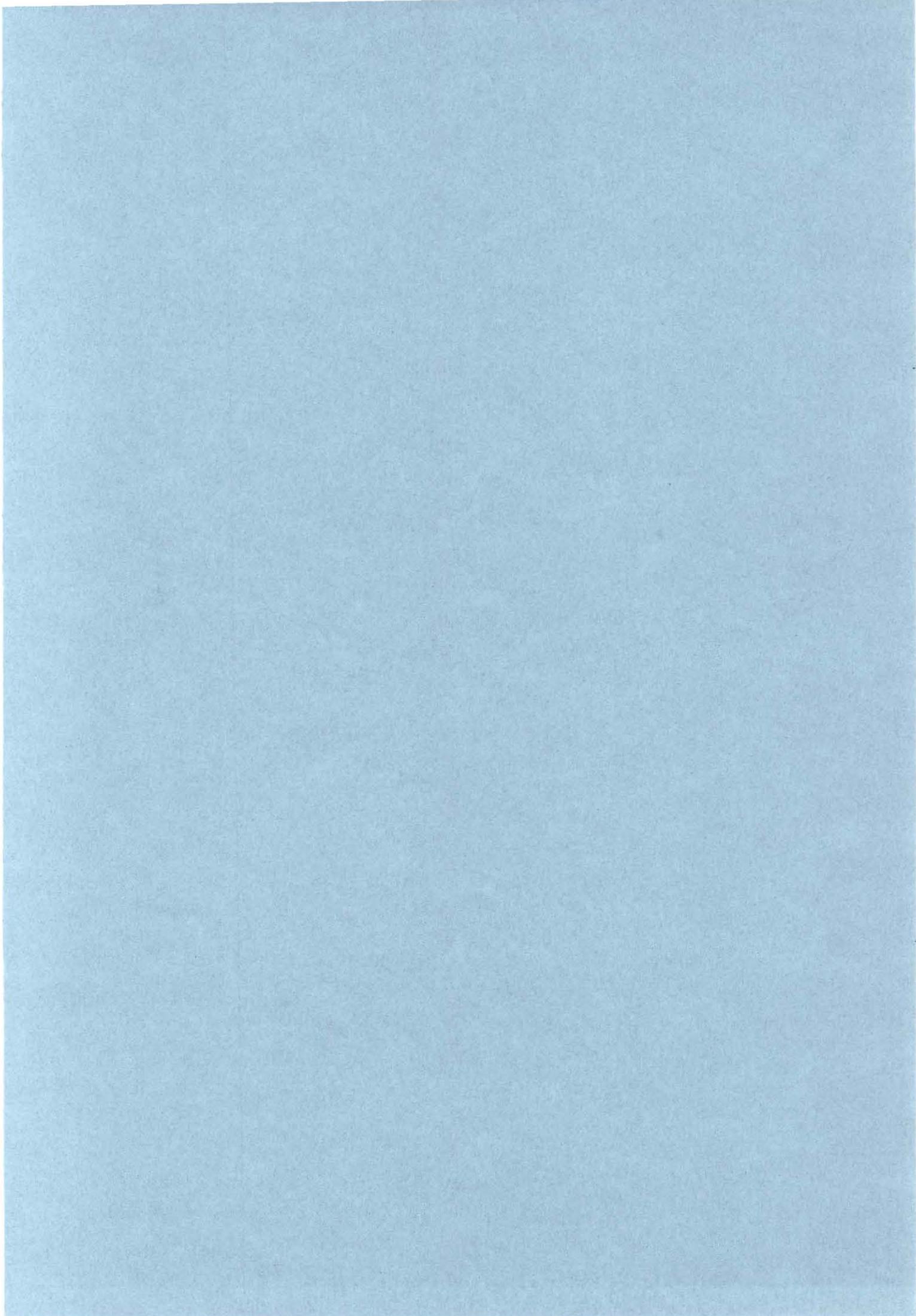
1. The first part of the document
describes the general situation
of the country and the
state of the economy.
It also mentions the
main problems that
the government is facing.

2. The second part of the document
describes the measures that
the government has taken
to solve these problems.
It also mentions the
results of these measures.

3. The third part of the document
describes the future plans
of the government.
It also mentions the
challenges that the
government is facing.

4. The fourth part of the document
describes the role of the
private sector in the
economy. It also mentions
the measures that the
government has taken to
support the private sector.

5. The fifth part of the document
describes the role of the
public sector in the
economy. It also mentions
the measures that the
government has taken to
support the public sector.



Chapitre V

ECHANGE SOLIDE-LIQUIDE ET FLUX A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT

Les interactions entre les phases solides et dissoutes peuvent être dues à plusieurs processus, parmi lesquels l'adsorption-désorption est le plus important selon O'Connor et Connolly (1980). Dans l'objectif d'une modélisation du cycle biogéochimique du phosphore à l'interface eau-sédiment, une évaluation correcte des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption est donc nécessaire. Aussi, nous allons dans ce chapitre étudier plus spécifiquement les cinétiques d'adsorption et de désorption mises en jeu dans les échanges à l'interface solide-liquide. Après une présentation des lois cinétiques et de leur application aux expériences *in vitro*, nous calculerons les coefficients (ou constantes) de partage ainsi que les capacités maximales d'adsorption pour des sédiments marins côtiers et du matériel particulaire estuarien. On rappelle que le coefficient de partage, paramètre qui dépend des caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbé, représente le rapport entre les concentrations en phase solide et liquide. Nous évaluerons également des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption et étudierons l'influence de la température sur les échanges entre les phases solides et liquides. La température est en effet l'un des facteurs ayant le plus d'influence sur ces échanges. L'étude *in vitro* des échanges solide-liquide est importante dans l'optique d'une étude plus générale des

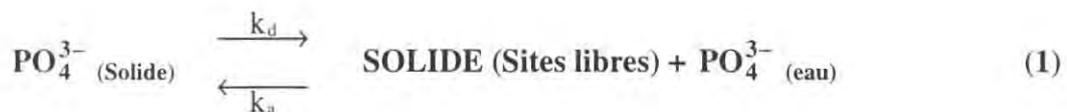
échanges à l'interface eau-sédiment. Le relargage de phosphate à l'interface eau-sédiment peut être appréhendé par des méthodes in situ. Les flux à l'interface eau-sédiment ont ainsi été étudiés en Baie de Seine par l'intermédiaire des chambres benthiques.

1. ECHANGE SOLIDE-LIQUIDE

1.1. Lois d'adsorption-désorption du phosphate

Il s'agit de mettre en équation le phénomène d'adsorption-désorption du phosphate et de paramétrer expérimentalement les constantes d'échange solide-liquide.

Un solide en contact avec une phase liquide échangera du phosphate jusqu'à ce qu'un équilibre dynamique soit atteint. Les concentrations de la phase solide et de la phase liquide sont stabilisées lorsque les vitesses de libération et de fixation s'équilibrent. On rappelle que les processus d'adsorption-désorption et de précipitation-dissolution peuvent être impliqués. Toutefois, aux courtes échelles de temps considérées dans la plupart des études traitant des échanges solide-liquide, seul le premier type de processus doit être pris en compte :



Les constantes caractéristiques de cet équilibre sont :

Q^0 correspondant à la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse solide sur une monocouche,

k_d , la constante de vitesse de désorption,

k_a , la constante de vitesse d'adsorption,

$b = k_a/k_d$, appelé coefficient de Langmuir (ou coefficient d'adsorption),

La nature du solide adsorbant détermine dans une large mesure, les constantes de vitesse des réactions d'adsorption et de désorption et les conditions d'équilibre résultantes (O'Connor et Connolly, 1980). A l'équilibre il est possible de définir le rapport entre les concentrations en phase solide et liquide, appelé **coefficient ou constante de partage**. Cette constante est indicatrice de l'affinité de la phase solide pour l'espèce considérée.

Pour traiter les échanges solide-liquide il faut réaliser des expériences de laboratoire en réacteur, dans lesquelles une phase solide de masse connue m (sédiment ou matériel particulaire) est mise en contact avec une phase liquide dont le volume et la concentration en phosphate sont connus.

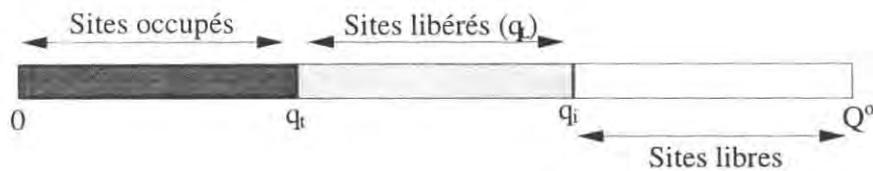
La nomenclature ci-dessous sera adoptée ; le symbole "C" représente les concentrations dans la phase liquide (exprimées en $\mu\text{mol l}^{-1}$) et le symbole "q", les concentrations sur le sédiment ou le matériel particulaire (exprimées en $\mu\text{mol g}^{-1}$).

- C_i = concentration initiale dans la phase liquide,
- C_e = concentration dans la phase liquide à l'équilibre,
- C_t = concentration dans la phase liquide au temps t ,
- q_i = concentration initiale sur le sédiment,
- q_e = concentration sur le sédiment à l'équilibre,
- q_t = concentration sur le sédiment au temps t ,
- q_L = concentration libérée du sédiment au temps t ($q_L = q_i - q_t$),
- q_{Le} = concentration libérée du sédiment à l'équilibre ($q_{Le} = q_i - q_e$).

Le coefficient de partage s'écrit donc :

$$K_p = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{avec les unités choisies } K_p \text{ est en } \text{l g}^{-1})$$

L'expérience consiste à suivre l'évolution des concentrations dans la phase liquide au cours du temps (C_t). Le schéma ci-dessous décrit les phénomènes se produisant dans les sédiments à un instant t (occupation des sites d'adsorption) :



Au début de l'expérience (temps t_0), le nombre de sites occupés est égal à q_i . La concentration initiale en phosphate dans la phase liquide est égale à C_i . Puis, s'il y a une libération de phosphate, la concentration en phosphate sur le sédiment diminue, le nombre de sites occupés au temps t devient égal à q_t . Le nombre de sites libérés (q_L) est alors égal au nombre de sites initialement occupés (q_i) moins le nombre de sites occupés au temps t (q_t).

q_t peut être exprimé de la manière suivante :

$$q_t = q_i - q_L$$

En réacteur pour un volume V de solution et une masse m de sédiment, le nombre total de moles de PO_4^{3-} est conservé, donc $q_L = \Delta C_t \times \left(\frac{V}{m}\right)$.

Dans le cas où $C_i = 0$ (eau de mer épuisée en phosphate), on a $\Delta C_t = C_t$ et on obtient :

$$q_t = q_i - C_t \times \left(\frac{V}{m}\right)$$

Les vitesses d'adsorption et de désorption peuvent s'écrire en fonction de la variation du nombre de sites occupés :

La **vitesse d'adsorption** (V_a), vitesse selon laquelle croît la concentration sur le sédiment (q_t) est proportionnelle à la concentration dans l'eau, et au nombre de sites libres :

$$V_a = k_a C_t \times (Q^0 - q_t)$$

La **vitesse de désorption** (V_d), vitesse selon laquelle décroît la concentration sur le sédiment est proportionnelle à q_t :

$$V_d = -k_d q_t$$

La **vitesse globale d'échange** (Vg), est la somme algébrique des deux vitesses.

1.2. Application aux expériences in vitro

1.2.1. Constante de partage

La méthode d'extrapolation à dilution infinie (EDI), présentée au chapitre III, permet l'évaluation du phosphate échangeable et également du coefficient de partage du sédiment.

On rappelle que dans les expériences en réacteurs, où des masses connues de solide sont ajoutées à des solutions dont la concentration en phosphate est connue, la relation principale entre les différentes variables (chapitre III) est :

$$\Delta q_e = \left[\frac{K_p}{(1 + SK_p)} \right] \times C_i - \left[\frac{1}{(1 + SK_p)} \right] \times q_i$$

Or, dans la méthode d'extrapolation à dilution infinie, la concentration initiale en phosphate est égale à 0 ($C_i = 0$), cette relation se simplifie donc en :

$$\Delta q_e = - \left[\frac{1}{1 + SK_p} \right] \times q_i$$

qui peut être transformée en :

$$\frac{-1}{\Delta q_e} = \frac{1}{q_i} + \frac{SK_p}{q_i}$$

équation linéaire simple, $y = f + gx$, où $y = \frac{-1}{\Delta q_e}$ est une fonction de $x = S$, la concentration de sédiment en solution. Cette équation, ajustée aux points expérimentaux permet de déterminer le phosphate échangeable.

En considérant Y égal à $-\Delta q_e$ et X égal à $\frac{1}{S}$, il suffit d'ajuster l'équation $\frac{1}{Y} = f + \frac{g}{X}$, pour obtenir le phosphate échangeable $q_i = \frac{1}{f}$.

Puis, une fois q_i déterminé, on obtient le coefficient de partage à partir de :

$$K_p = gq_i = \frac{g}{f}$$

1.2.2. Capacité maximale d'adsorption

Il est intéressant d'exprimer la vitesse globale d'échange (Vg) par rapport à la variation de la concentration dans l'eau au cours de l'expérience (C_i) et par rapport à la variation du nombre de sites libérés (q_L) :

$$\frac{V}{m} \times \frac{dC_t}{dt} = \frac{dq_L}{dt} = k_d \times q_t - k_a \times C_t \times (Q^0 - q_t)$$

qui peut s'écrire :

$$\frac{dq_L}{dt} = k_d \times (q_i - C_t \times \left(\frac{V}{m}\right)) - k_a C_t \times (Q^0 - q_t)$$

On rappelle que la concentration en PO_4^{3-} libérée au cours du temps t est q_L telle que,

$$q_L = C_t \times \left(\frac{V}{m}\right), \text{ exprimée en } \mu\text{mol g}^{-1}$$

ce qui conduit à :

$$\frac{dq_L}{dt} = k_d \times (q_i - q_L) - k_a \times q_L \times \frac{m}{V} \times (Q^0 - q_i + q_L) \quad (2)$$

A l'équilibre, vitesses d'adsorption et de désorption se compensent (et $q_L = q_{Le}$), d'où :

$$k_d \times (q_i - q_{Le}) = k_a \times q_{Le} \times \frac{m}{V} \times (Q^0 - q_i + q_{Le})$$

Cette condition d'équilibre permet de poser :

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{q_i - q_{Le}}{q_{Le} \times \frac{m}{V} \times (Q^0 - q_i + q_{Le})} \quad (3)$$

q_i est obtenue par la méthode d'extrapolation à dilution infinie. De plus, l'expression (3) peut s'exprimer pour les valeurs de concentrations libérées à l'équilibre (q_{Le}) obtenues pour deux rapports de dilution (V/m) de la série d'échantillons qui ont permis l'extrapolation à dilution infinie. Un système d'équations dont les seules inconnues, b et Q^0 , peuvent être déterminées, est donc obtenu.

La capacité maximale d'adsorption, Q^0 , obtenue dans cette étude est une valeur théorique "monocouche" qui peut ne pas correspondre au maximum de phosphate qu'il est physiquement possible d'adsorber sur cette surface. Selon Barrow (1978), le "maximum

d'adsorption" calculé à partir des observations aux faibles concentrations est en fait dépassé aux fortes concentrations.

1.2.3. Constantes de vitesse

Reprenons l'expression de la vitesse globale d'échange (équation 2) du paragraphe précédent :

$$\frac{dq_L}{dt} = k_d \times (q_i - q_L) - k_a \times q_L \times \frac{m}{V} \times (Q^o - q_i + q_L) \quad (2)$$

Par la suite, on pose $(Q^o - q_i + q_L) = A$, en émettant l'hypothèse que le nombre de sites libres est suffisamment grand par rapport au nombre de sites totaux. Cette simplification conduit à traiter la réaction (1), (§ 1.1), comme deux réactions opposées d'ordre 1.

A l'équilibre, vitesses d'adsorption et de désorption se compensent, d'où :

$$k_d \times (q_i - q_{Le}) = k_a \times q_{Le} \times \frac{m}{V} \times A$$

En exprimant k_a en fonction de k_d on obtient :

$$k_a = \left(\frac{k_d}{A} \right) \times \frac{V}{m} \times \left(\frac{q_i - q_{Le}}{q_{Le}} \right)$$

En remplaçant k_a par sa valeur dans l'expression (2), il vient :

$$\frac{dq_L}{dt} = k_d \times (q_i - q_L) - \left(\frac{k_d}{A} \right) \times \left(\frac{q_i - q_{Le}}{q_{Le}} \right) \times q_L \times A$$

$$\frac{dq_L}{dt} = \left(\frac{k_d \times q_i}{q_{Le}} \right) \times (q_{Le} - q_L)$$

En intégrant, on obtient :

$$\text{Ln} \left(\frac{q_{Le}}{q_{Le} - q_L} \right) = \left(\frac{k_d \times q_i}{q_{Le}} \right) \times t$$

La **constante de vitesse de désorption** (k_d) est donc obtenue à partir de la pente de la droite d'équation :

$$\text{Ln} \left(\frac{q_{Le}}{q_{Le} - q_L} \right) = f(t) \quad (3)$$

La **constante de vitesse d'adsorption** (k_a) est alors calculée à partir du coefficient de Langmuir b qui est égal à k_a/k_d (voir § précédent). Compte tenu de sa méthode d'obtention, il faut admettre que la constante d'adsorption est affectée d'une plus grande incertitude que la constante de désorption.

1.3. Application à l'environnement côtier

Le protocole expérimental utilisé pour les cinétiques de désorption est décrit en annexe méthodologique. De l'eau de mer appauvrie ou une solution de bicarbonate dans l'eau déionisée, empoisonnées au mercure ont été utilisées pour les cinétiques de désorption. Ces cinétiques ont été réalisées avec des sédiments lyophilisés. C'est le cas également pour la détermination du phosphate échangeable, dont la valeur est utilisée dans le calcul des constantes caractéristiques des cinétiques. Des études expérimentales ont en effet montré que le traitement (lyophilisation, congélation) n'avait pas d'influence significative sur l'évaluation du phosphate échangeable (figure A.3, en annexe) ni sur les cinétiques de désorption (figure A.4, en annexe). Ces études demanderaient toutefois à être complétées par des tests sur des sédiments de nature très différente. Concernant l'étude de la cinétique d'échange du matériel particulaire, la préparation des échantillons a été réalisée à bord selon le protocole décrit en annexe méthodologique.

1.3.1. Constante de partage

Les constantes de partage théoriques, calculées de la manière décrite au § 1.2.1, pour les sédiments prélevés en Baie de Seine, Loire et Gironde sont regroupées tableau V.1.

Pour les trois systèmes étudiés les constantes de partage sont toujours inférieures à 1 l g^{-1} . En Baie de Seine elles ne dépassent quasiment jamais $0,5 \text{ l g}^{-1}$. Elles sont dans l'ensemble plus élevées en Loire et Gironde qu'en Baie de Seine. Van Raaphorst et Kloosterhuis (1994) obtiennent également des constantes de partage très inférieures à 1 l g^{-1} (environ $0,2 \text{ l g}^{-1}$) pour des sédiments sableux de la mer de Wadden (fraction $< 63 \mu\text{m}$: moins de 6 % du sédiment total). Crosby *et al.*, (1984, cités par Takematsu *et al.* (1985) et Sato (1989)), qui ont étudié la répartition du phosphate entre les oxydes de fer et l'eau de mer, trouvent des coefficients de partage très élevés (environ 300 l g^{-1}).

**Tableau V.1 : Constantes de partage (K_p) dans les sédiments côtiers.
Ecart-types et intervalles de confiance au seuil de confiance
de 95 %.**

Date	Station	K_p	Ecart-type	Intervalle de confiance
BAIE DE SEINE (1992)				
fév-92	2	0,24	0,10	0,04-0,44
fév-92	3	0,05	0,01	0,03-0,07
fév-92	10	0,15	0,04	0,07-0,23
fév-92	12	0,31	0,14	0,03-0,59
fév-92	15	0,09	0,02	0,05-0,13
fév-92	16	0,12	0,03	0,06-0,18
fév-92	18	0,11	0,02	0,07-0,15
avr-92	3	0,08	0,015	0,05-0,11
avr-92	4	0,33	0,07	0,19-0,47
avr-92	7	0,09	0,04	0,01-0,17
avr-92	8	0,27	0,08	0,11-0,43
avr-92	9	0,2	0,05	0,1-0,3
avr-92	10	0,26	0,06	0,14-0,38
avr-92	11	0,29	0,05	0,19-0,39
avr-92	12	0,4	0,07	0,26-0,54
avr-92	13	0,27	0,06	0,16-0,38
avr-92	15	0,17	0,02	0,13-0,21
avr-92	16	0,093	0,036	0,02-0,16
jun-92	2	0,14	0,035	0,07-0,21
jun-92	3	0,11	0,035	0,04-0,18
jun-92	4	0,22	0,06	0,1-0,34
jun-92	8	0,29	0,1	0,09-0,49
jun-92	10	0,19	0,02	0,15-0,23
jun-92	11	0,24	0,1	0,04-0,44
jun-92	15	0,47	0,12	0,23-0,71
jun-92	16	0,22	0,04	0,14-0,3
jul-92	4	0,24	0,05	0,14-0,34
jul-92	9	0,23	0,1	0,03-0,43
jul-92	10	0,18	0,05	0,07-0,3
jul-92	11	0,16	0,05	0,06-0,26
jul-92	13	0,19	0,06	0,07-0,31
jul-92	14	0,52	0,15	0,22-0,82
jul-92	15	0,52	0,07	0,39-0,65
jul-92	16	0,22	0,04	0,15-0,29
BAIE DE SEINE (1994)				
jun-94	10	0,05	0,01	0,03-0,07
jun-94	12	0,10	0,01	0,08-0,12
jun-94	17	8	0,03	0,03-0,13
jun-94	16	0,19	0,04	0,12-0,26
sep-94	17	0,15	0,02	0,11-0,19
ESTUAIRE EXTERNE DE LA LOIRE				
fév-91	17	0,8	0,32	0,16-1,4
fév-91	19	0,17	0,04	0,09-0,25
fév-91	20	0,23	0,06	0,11-0,35
fév-91	21	0,75	0,04	0,66-0,84
fév-91	23	0,6	0,2	0,2-1
fév-91	24	0,51	0,05	0,41-0,62
fév-91	26	0,83	0,22	0,39-1,27
ESTUAIRE DE LA GIRONDE				
fév-91	7	0,60	0,1	0,4 -0,8
fév-91	8	0,75	0,22	0,31-1,19
fév-91	9	0,35	0,08	0,19-0,51
fév-91	10	0,34	0,01	0,32-0,36

La figure V.1 représente la variation de la constante de partage avec la proportion de fraction fine du sédiment en Baie de Seine, en estuaire de Loire et en Gironde. En Baie de Seine l'absence de corrélation significative ($r = 0,11$; figure V.1) entre les deux paramètres est probablement liée au fait que les constantes de partage sont faibles et très voisines pour tous les sédiments. Elles sont en outre affectées d'une grande incertitude (tableau V.1).

En revanche, en estuaire de Loire et en Gironde une augmentation concomitante des deux paramètres est observée (figure V.1). L'effet granulométrique est confirmé par le calcul des constantes de partage pour le matériel particulaire de l'estuaire de la Seine (fraction $< 40 \mu\text{m}$ majoritaire, Lafite, 1994) : les valeurs sont dans la majorité des cas supérieures à 1 l g^{-1} avec un maximum de 6 l g^{-1} environ à la salinité nulle en Avril 1992 (tableau V.2).

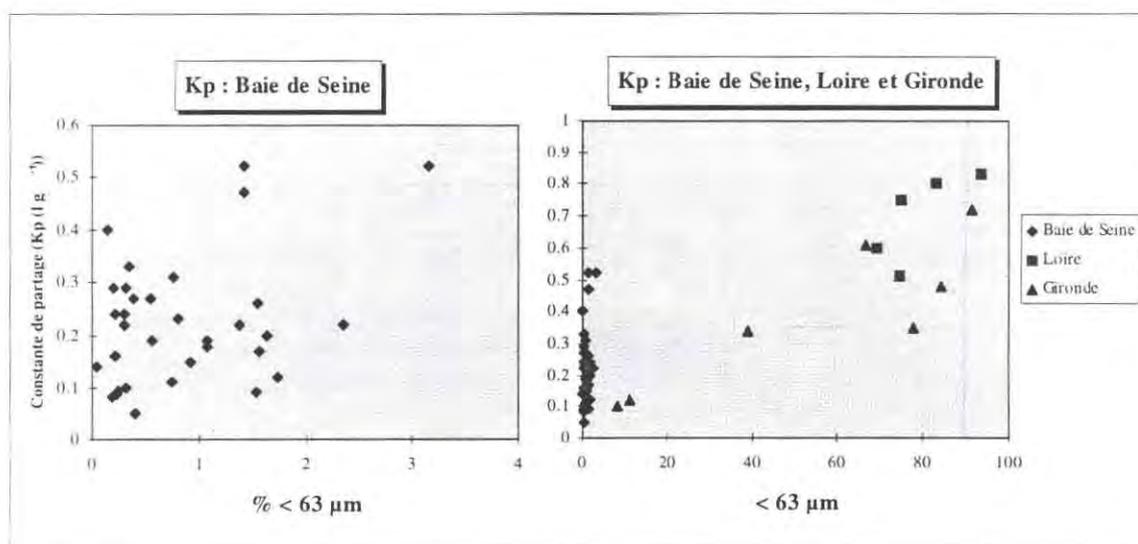


Figure V.1: Constante de partage en fonction du pourcentage de fraction fine du sédiment (Baie de Seine, estuaire de la Loire et Gironde).

Le fer se trouvant majoritairement dans la fraction fine (figure IV.43 au chapitre IV), il n'est pas étonnant d'observer également en Loire et Gironde, une augmentation concomitante de la constante de partage et de la teneur en fer (figure V.2).

Ces résultats confirment le rôle important joué par les argiles dans les processus d'adsorption. La constante de partage évaluée par la méthode EDI semble être un bon indicateur de la capacité du sédiment ou du matériel particulaire à fixer du phosphate. Cette constante doit surtout permettre de calculer les concentrations théoriques en phosphate dans l'eau à l'équilibre.

Tableau V.2 : Constantes de partage du matériel particulaire de l'estuaire de la Seine.

Campagne (1992)	MES	Salinité	K_p théorique ($l\ g^{-1}$)
Février	543	0	0,9
	2467	12	1,7
	958	24	1,8
	5,3	32	2,5
Avril	53	0	5,8
	37	12	3,1
	35	24	3,7
	1,6	35	-
Juin	455	0	0,9
	120	12	1,1
	121	24	1,6
	3,4	35	-
Juillet	155	0	0,9
	353	12	1,1
	170	24	1,6
	8,1	35	-

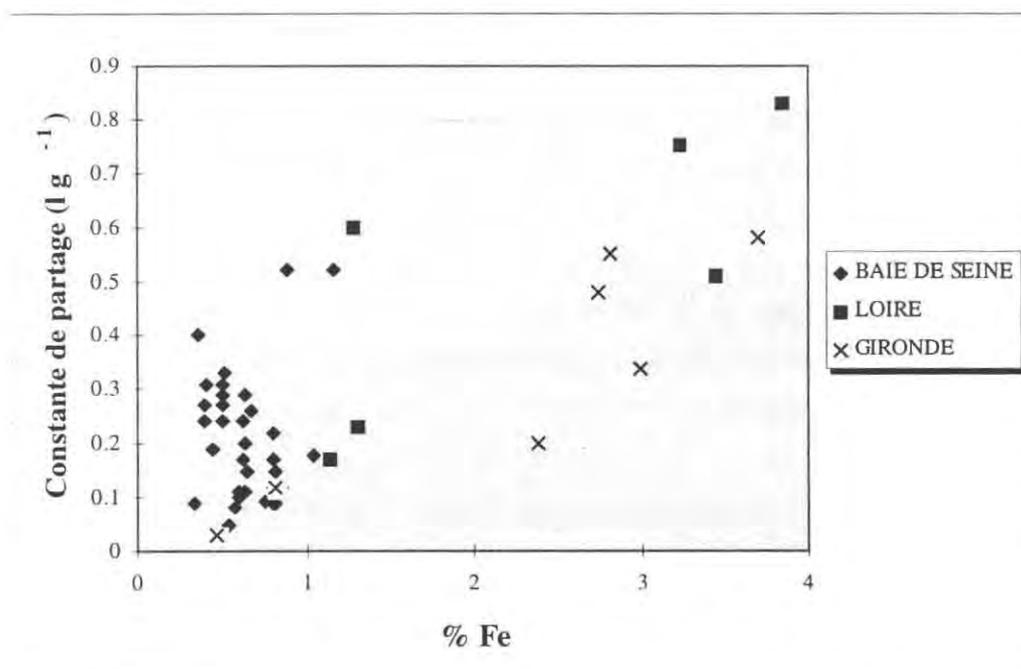


Figure V.2 : Constante de partage en fonction du pourcentage en fer du sédiment (Baie de Seine, estuaire de la Loire et Gironde).

Concentrations dans l'eau interstitielle (théoriques et mesurées) et dans l'eau de fond

Nous disposons, d'une part, de concentrations en phosphate dans l'eau prélevée à 1 mètre du fond (concentrations de fond) en Baie de Seine, d'autre part de concentrations en phosphate dans l'eau interstitielle de certains sédiments de la Baie de Seine.

La comparaison de ces valeurs aux concentrations théoriques d'équilibre dans l'eau, calculées à partir de K_p (figure V.3) permet d'évaluer "l'état d'équilibre" du sédiment vis à vis de l'eau interstitielle et de l'eau surnageante (dans l'hypothèse d'une remise en suspension). Ainsi, l'eau interstitielle, phase d'échange entre le sédiment et l'eau surnageante, devrait présenter des concentrations en phosphate identiques aux concentrations théoriques d'équilibre si le sédiment est peu perturbé. En revanche, dans l'hypothèse d'une remise en suspension, un nouvel équilibre devrait s'établir entre les particules sédimentaires et l'eau de fond par désorption de phosphate.

Dans les sédiments les plus sableux (stations 2, 7, 10, 12 et 13), dont les concentrations en phosphate échangeable sont inférieures à $0,7 \mu\text{mol g}^{-1}$, les concentrations dans l'eau interstitielle sont très voisines des concentrations théoriques. On peut supposer que lorsque ces sédiments superficiels ont été prélevés, il existait pour le phosphate, un état d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide. Ces sédiments sont situés dans le Centre et l'Ouest de la baie, zone où le sédiment est relativement stable et soumis à des apports moindres, ce qui permet à un équilibre avec l'eau interstitielle de s'établir. Selon Avoine (1986), en effet, les dépôts de sables grossiers, largement représentés en Baie de Seine, sont immobiles sous les conditions de courants existantes. A l'opposé, dans les zones plus perturbées de l'embouchure de la Vire et de la Seine, les concentrations dans l'eau interstitielle sont jusqu'à 5 fois inférieures aux concentrations théoriques. Nous avons vu au chapitre IV que la répartition du phosphate échangeable dans la baie est le reflet de la décantation des particules fines provenant de l'estuaire. L'hypothèse suivante peut être émise : lors du prélèvement des sédiments les particules étaient fraîchement déposées et n'avaient donc pas atteint l'état d'équilibre avec l'eau interstitielle. En effet, les particules fines expulsées de la Seine sont en moyenne plus riches que les sédiments de la baie (voir chapitre IV). Or, c'est en février période où les apports particuliers sont les plus intenses, que les plus grandes différences de concentration sont observées.

Les particules sédimentaires de l'embouchure de la Seine étant en excès de phosphate par rapport à l'eau interstitielle, il était très probable qu'elles le soient aussi avec les eaux de fond, ce que confirment les mesures. Les sédiments vaso-sableux proches des embouchures de la Vire (station 3) et de la Seine (station 16) présentent en effet des concentrations de fond jusqu'à 14 fois inférieures aux concentrations théoriques (station 3, juin 92). Pour les sédiments sableux (stations 10 et 12), des "déficits" d'un facteur 50 sont observés en juin 1994. Une désorption de phosphate devrait donc se produire si le sédiment superficiel était remis en suspension. Une telle situation d'excès laisse présumer un flux de phosphate du sédiment vers l'eau. En revanche, en février pour les sédiments sableux 2 et 12, les écarts de concentration sont peu significatifs : du fait de l'absence d'apports phytoplanctoniques en période hivernale, un équilibre entre le phosphate adsorbé sur les particules sédimentaires, le phosphate dans l'eau interstitielle et les eaux de fond s'est probablement établi. Dans les zones perturbées et soumises à de forts apports particulaires, comme l'embouchure de la Seine, il ne paraît pas réaliste d'utiliser la constante de partage pour évaluer la concentration en phosphate échangeable d'un sédiment à partir de la concentration mesurée dans l'eau interstitielle. En outre les concentrations dans l'eau interstitielle peuvent avoir été sous-évaluées. En effet, selon Mesnage (1994) les concentrations mesurées dans l'eau interstitielle après centrifugation (méthode utilisée) peuvent être jusqu'à dix fois inférieures à celles de l'eau interstitielle prélevée à l'aide des plaques de diffusion ("peepers"). Il faut également noter que la constante de partage évaluée à partir du sédiment total (fraction < 500 μm), est une constante globale. Toutefois, nous avons pu vérifier que les constantes de partage évaluées pour chaque classe granulométrique de plusieurs sédiments de la Baie de Seine (stations 3, 10, 15 et 16) ne diffèrent pas significativement des constantes globales.

Par ailleurs, plusieurs auteurs rapportent que les coefficients de distribution (particulaire-dissous) mesurés dans le milieu naturel sont supérieurs aux coefficients évalués au laboratoire au cours d'expériences d'adsorption (dans le cas des métaux : Balls, 1989 ; pour le phosphate : Van Raaphorst et Kloosterhuis, 1994). La constante de partage est donc un paramètre important car elle montre l'état d'équilibre entre le sédiment et l'eau, en hiver, dans les zones peu perturbées. Il faut toutefois l'interpréter avec précaution car c'est une constante évaluée sur le sédiment total.

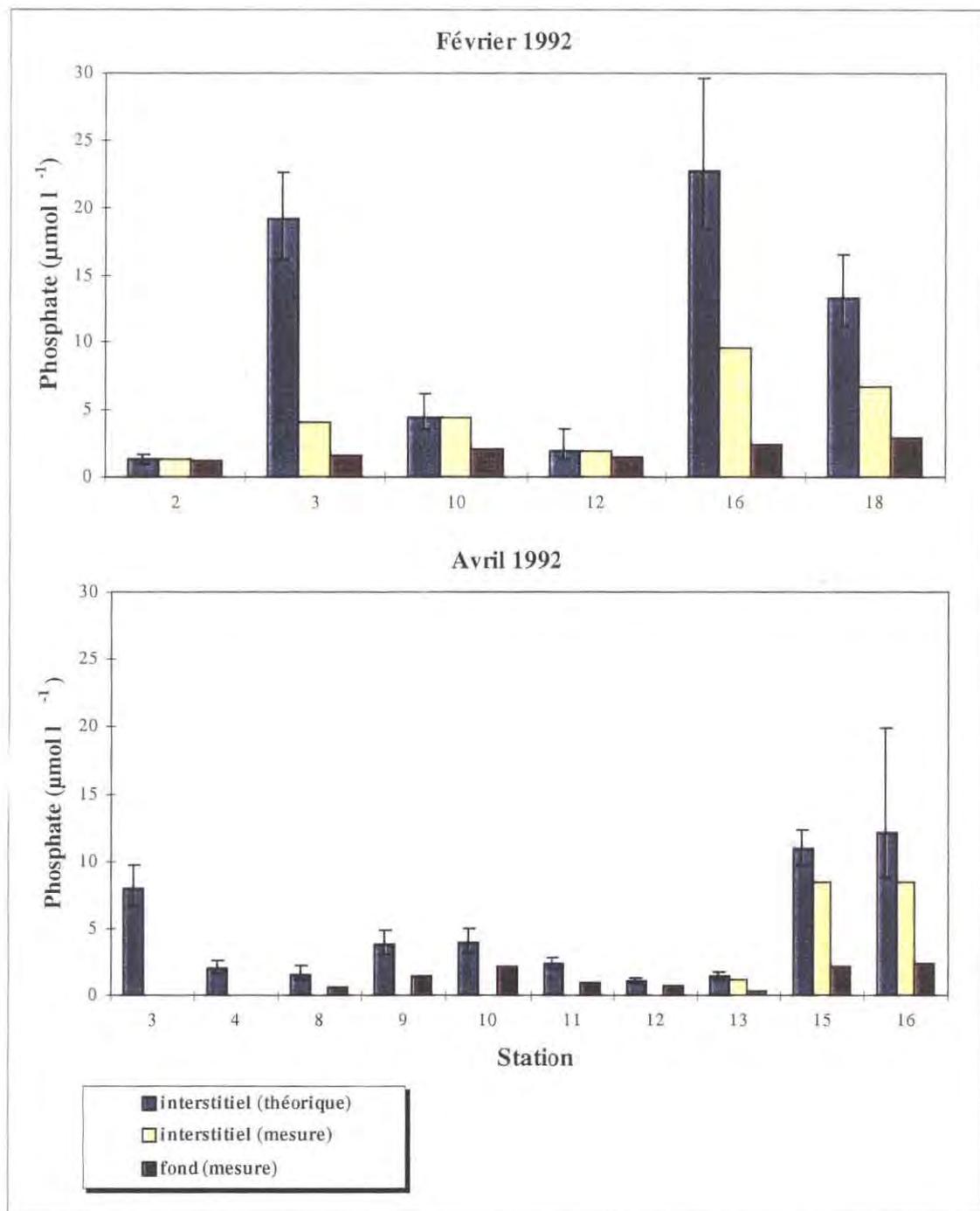


Figure V. 3 : Concentrations en phosphate à l'équilibre dans l'eau en contact avec le sédiment.

Les concentrations théoriques ont été calculées à partir de la constante de partage (interstitiel théorique).

Les concentrations en phosphate ont été mesurées dans les eaux interstitielles (interstitiel mesuré) ou dans les eaux de fond de la Baie de Seine (fond mesuré).

Les campagnes de février et avril 1992 sont présentées.

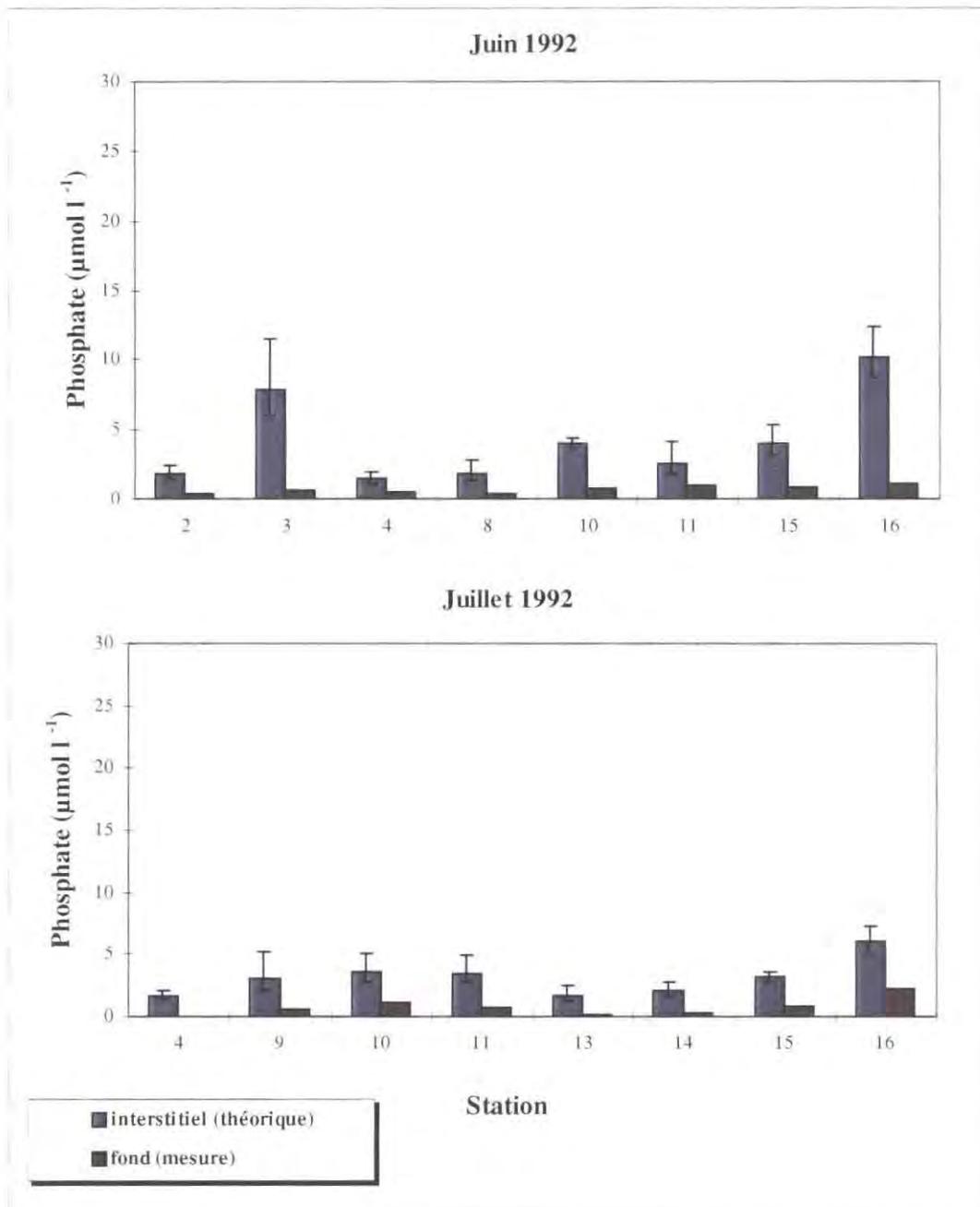


Figure V.3 (suite) : Concentrations en phosphate à l'équilibre dans l'eau en contact avec le sédiment.

Les concentrations théoriques ont été calculées à partir de la constante de partage (interstitiel théorique).

Les concentrations en phosphate ont été mesurées dans les eaux de fond de la Baie de Seine (fond mesuré).

Les campagnes de juin et juillet 1992 sont présentées.

1.3.2. Capacité maximale d'adsorption : Q^0

Les valeurs de Q^0 obtenues, moyennées pour chaque station, sont indiquées au tableau V.3. Les capacités maximales d'adsorption (Q^0) sont toujours inférieures à $10 \mu\text{mol g}^{-1}$ et relativement voisines pour tous les sédiments de la Baie de Seine. En Loire le sédiment vaseux présente un Q^0 trois fois plus élevé qu'en Baie de Seine. Dans les deux sites, les sédiments ne sont pas saturés en phosphate, les valeurs en phosphate échangeable des sédiments étant inférieures d'au moins un facteur deux aux capacités maximales d'adsorption (tableau V.3). Ceci valide globalement l'hypothèse de travail du § 1.2.3. supposant Q^0 toujours très supérieur au nombre de sites occupés.

Le maximum d'adsorption du matériel particulaire de l'estuaire de la Seine est environ deux fois supérieur à celui du sédiment le plus vaseux de Loire (station 23) et environ six fois supérieur à ceux des sédiments de la Baie de Seine. Ceci est en accord avec le fait que la réactivité des particules vis à vis de la phase liquide est directement liée à leur surface spécifique, laquelle est inversement proportionnelle à leur diamètre. Or les matières en suspension de l'estuaire de la Seine sont constituées en majorité de particules inférieures à $40 \mu\text{m}$ (Dupont *et al.*, 1994). Dans l'estuaire de la Loire, le sédiment comprend environ 70 % de particules inférieures à $63 \mu\text{m}$, tandis qu'en Baie de Seine la proportion de fraction fine n'excède jamais 5 %. Par ailleurs, selon Brinkman (1993), les sables et les carbonates ont une faible surface spécifique et en conséquence jouent un rôle mineur dans le processus général d'adsorption. Furumai *et al.* (1989), pour un sédiment vaseux du lac Kasumigaura au Japon, obtiennent un maximum d'adsorption proche de $30 \mu\text{mol g}^{-1}$. Lopez *et al.* (1996) observent des maximums d'adsorption également nettement supérieurs à ceux de la Baie de Seine (compris entre 35 et $121 \mu\text{mol g}^{-1}$). Toutefois, Portielje et Lijklema (1993) rapportent des maximums d'adsorption inférieurs à $4 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour des sédiments sableux. A l'opposé, Polyzopoulos *et al.* (1985) mettent en doute l'existence d'un maximum d'adsorption. Selon ces auteurs, dans la plupart des expériences, la quantité adsorbée sur des surfaces hétérogènes n'atteint souvent pas de maximum, mais continue à augmenter graduellement avec la concentration en orthophosphate dans la phase dissoute. Les maximums d'adsorption obtenus dans cette étude sont le plus souvent inférieurs à ceux rapportés dans la littérature ; ces derniers diffèrent beaucoup d'un auteur à l'autre (tableau V.4). Ces auteurs ont déterminé Q^0 directement à partir d'expériences de saturation. Il est alors logique que leurs valeurs soient supérieures à celles du présent travail, évaluées à partir d'équations basées sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche. Néanmoins, les valeurs déterminées dans ce travail correspondent bien au paramètre Q^0 permettant l'application de l'équation de Langmuir dans son domaine de validité. Aucune autre détermination expérimentale ne permet de s'assurer des limites de validité des valeurs obtenues.

Tableau V.3 : Capacités maximales d'adsorption : cas de sédiments de la Baie de Seine, de la Loire et du matériel particulaire de la Seine.

	Caractéristiques granulométriques	q_i ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Q^0 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$b = k_a/k_d$ ($l \mu\text{mol}^{-1}$)
23 (Loire)	fraction < 63 μm : 69,5 % ; perte à 500 °C : 14 %	3,6	21 \pm 1	0,05 \pm 0,006
3 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 0,4 % ; perte à 500 °C : 2 %	1,1	7 \pm 3	0,01 \pm 0,002
10 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 0,92 % ; perte à 500 °C : 3,7 %	0,8	9 \pm 5	0,01 \pm 0,004
17 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 1,24 % ; perte à 500 °C : 1,9 %	1,4	7 \pm 4	0,03 \pm 0,005
16 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 1,74 % ; perte à 500 °C : 3,7 %	2,4	5 \pm 3	0,05 \pm 0,004
Matériel particulaire (Estuaire de la Seine)	fraction inférieure à 40 μm : 90 % (Lafite, 1994)	17	41 \pm 5	0,04 \pm 0,002

Tableau V.4 : Capacités maximales d'adsorption dans les sédiments : données bibliographiques concernant des expériences de "saturation" du sédiment.

Lieu	Type de sédiment	Q^0 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Référence
Lac Kasumigaura (Japon)	Pas de granulométrie Perte au feu : 20 % Fe = 33 mg g^{-1} Al = 50 mg g^{-1} Ca = 9,4 mg g^{-1}	pH = 7 : 13 à 16 pH = 8 : 31	Furumai <i>et al.</i> (1989) ; Furumai et Ohgaki (1989)
Etang du Méjan (France)	Granulométrie : < 63 μm supérieure à 60 % Porosité = 75 \pm 4 % Humidité = 59 % \pm 4 %	18 à 52	Gomez (1995)
Iles Baléares (Espagne)	Pas de granulométrie Fe = 7 à 50 mg g^{-1} Al = 1,5 à 84 mg g^{-1} Ca = 3 à 35 mg g^{-1}	35 à 121	Lopez <i>et al.</i> (1996)
Canaux expérimentaux (Renkum, Pays-Bas)	Pas de granulométrie Porosité > 99 % Fe extrait avec HCl 0,1 M : 71 \pm 6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 4) Al extrait avec HCl 0,1 M : 323 \pm 18 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 15)	3 à 4	Portielje et Lijklema (1993)
Lac Warner et Wyola (Etats Unis)	Pas de granulométrie Fe = resp. 37 et 14 mg g^{-1} Al = resp. 75 et 40 mg g^{-1} Ca = 4 et 2 mg g^{-1}	Lac Warner : 36 à 57 Lac Wyola : 39 à 55	Ku <i>et al.</i> (1978)
Baie de Seine	Granulométrie : < 63 μm inférieure à 5 % Fe = 6 à 8 mg g^{-1} Al = 10 à 14 mg g^{-1} Ca = 80 à 170 mg g^{-1}	7 \pm 3 à 9 \pm 5	Cette étude
Estuaire de la Seine	suspensions de diamètre < 90 μm (Lafite, 1994)	41	Cette étude
Embouchure de la Loire	Granulométrie : f < 63 μm = 65 % Fe = 13 mg g^{-1} Al = 23 mg g^{-1} Ca = 17 mg g^{-1}	21 \pm 1	Cette étude

1.3.3. Constantes de vitesse (k_d et k_a)

Une étude cinétique préliminaire a permis de déterminer la durée d'établissement de l'équilibre d'adsorption-désorption du phosphate entre le sédiment et une solution initialement très pauvre en phosphate : un temps de 30 à 40 heures a été mis en évidence (chapitre III). Ce délai sera respecté dans la suite des expériences.

1.3.3.1. Mesure des constantes k_d et k_a

Trois cinétiques ont été suivies avec des masses différentes de sédiment et à la température de 20 - 22 °C (station 16, Baie de Seine, avril 1994). Les courbes des cinétiques sont présentées sur la figure V.4.

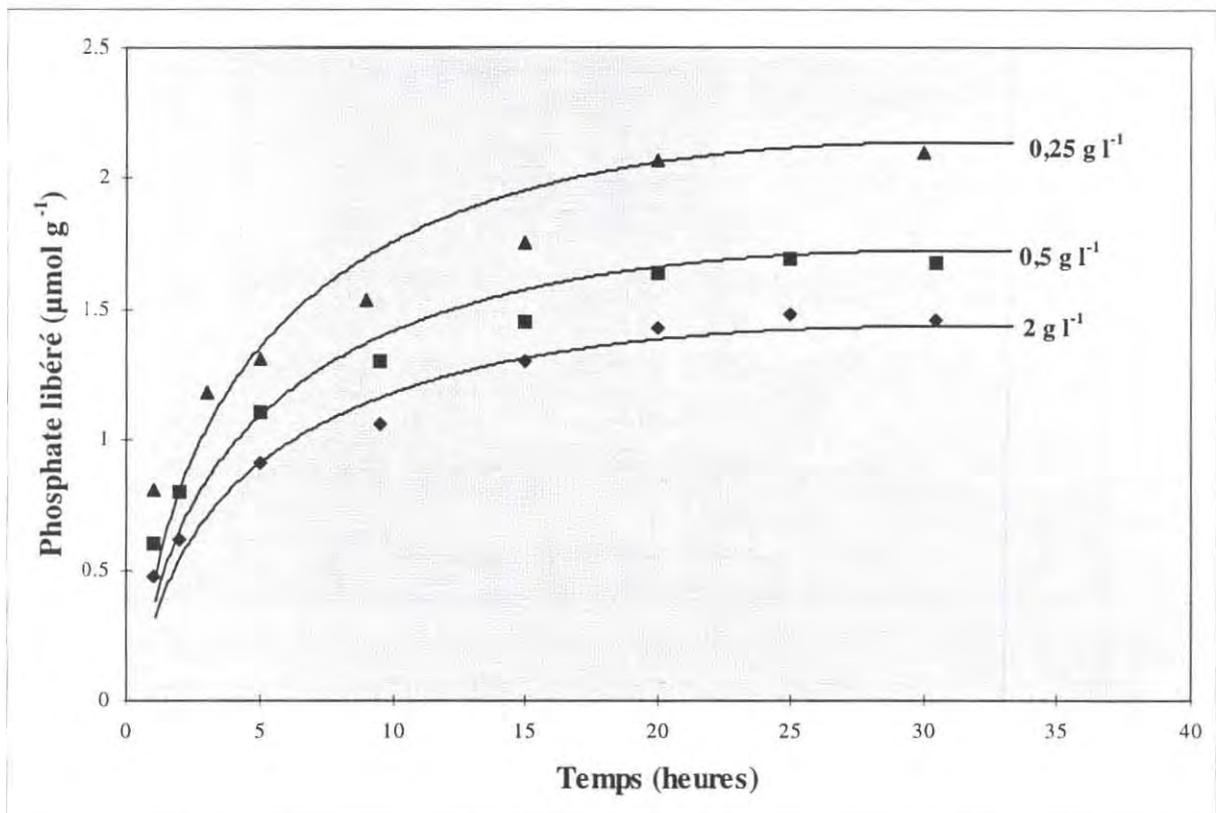


Figure V.4 : Cinétiques de désorption à différentes concentrations de sédiment. Cas d'un sédiment sablo-vaseux (Baie de Seine, station 16, Avril 1994).

En portant $\text{Ln} \left(\frac{q_{Le}}{q_{Le} - q_L} \right) = f(t)$ (figure V.5), les constantes de désorption suivantes

sont obtenues (tableau V.5) :

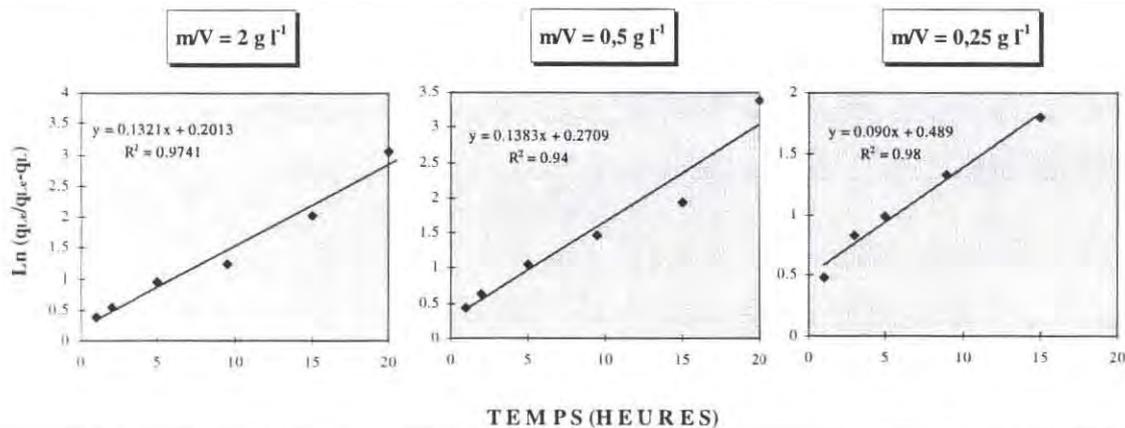


Figure V.5 : Détermination des constantes de vitesse de désorption.

Les expériences ont été réalisées pour trois concentrations de sédiment (station 16, avril 94).

Tableau V. 5 : Constantes de vitesse de désorption (k_d) et d'adsorption (k_a) à différentes concentrations de sédiment (g l^{-1}), à la température de 20-22 °C.

$m/V \text{ (g l}^{-1}\text{)}$	$q_{Le} \text{ (}\mu\text{mol g}^{-1}\text{)}$	$k_d \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_a \text{ (l } \mu\text{mol}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$
≈ 2	1,5	$81 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$\approx 0,5$	1,7	$96 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
$\approx 0,25$	2,1	$77 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
		$k_d \text{ moyen } (\pm \text{écart-type})$ $(85 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	$k_a \text{ moyen } (\pm \text{écart-type})$ $(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$

Les constantes de libération et de fixation du phosphate ne semblent pas dépendre de la concentration du solide dans la phase liquide. Une concentration voisine de $0,25 \text{ g l}^{-1}$ permettant d'approcher la valeur de phosphate échangeable initialement présente sur le sédiment, sera utilisée pour toutes les expériences de désorption.

1.3.3.2. Influence de la température sur la vitesse de désorption

Les expériences suivantes permettent de décrire l'influence de la température sur la libération du phosphate échangeable.

Quatre séries d'échantillons de sédiments (Baie de Seine, Juin 1994, station 16), de concentration constante $0,25 \text{ g l}^{-1}$, sont portées à des températures variables de 1 °C, 10 °C,

20 °C et 30 °C. Un incubateur est utilisé pour les deux premières températures, une étuve pour la température de 30 °C. La température de 20 °C correspond à la température du laboratoire. Les dilutions sont effectuées dans une solution de bicarbonate (respect du pH naturel de l'eau de mer), empoisonnée au mercure. Les différents échantillons sont retirés des incubateurs ou de l'étuve à intervalles de temps déterminés et le surnageant est prélevé et congelé pour être par la suite dosé.

Les courbes des cinétiques de libération du phosphate en fonction de la température, sont les suivantes (figure V.6) :

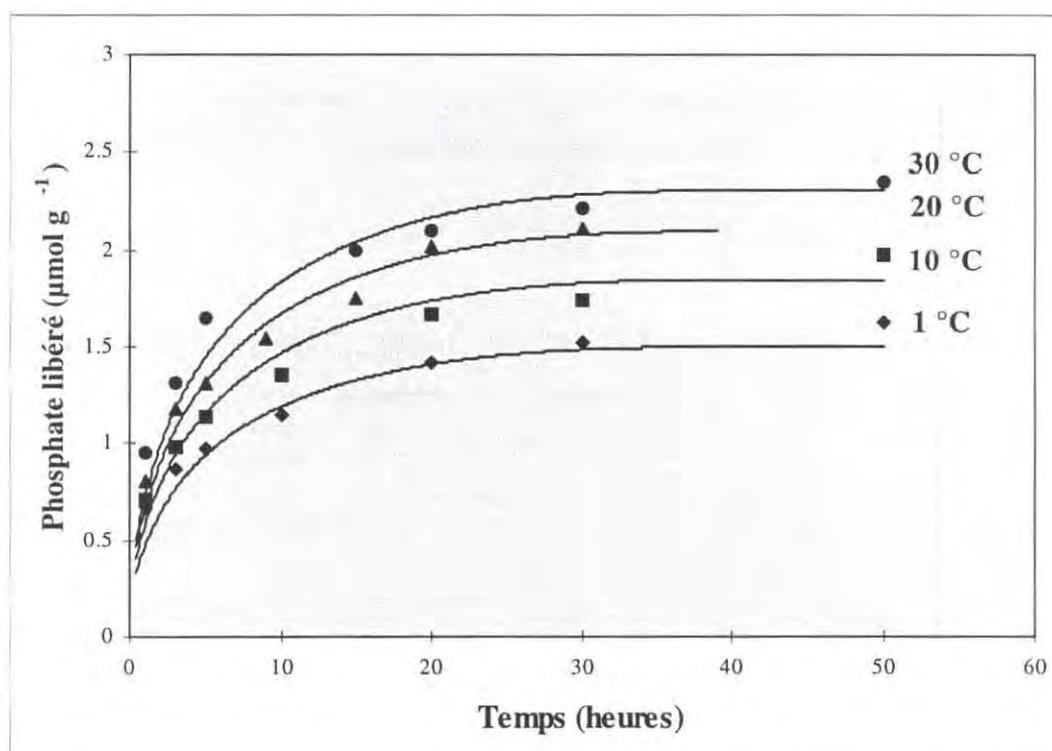


Figure V.6 : Cinétiques de libération du phosphate.

Les expériences ont été réalisées à différentes températures (1 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C).

Plus la température augmente, plus la cinétique de libération est rapide. Les valeurs de phosphate libéré aux différentes températures après 30 heures sont de :

Température	Phosphate libéré
1 °C	: 1,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$
10 °C	: 1,8 $\mu\text{mol g}^{-1}$
20 °C	: 2,10 $\mu\text{mol g}^{-1}$
30 °C	: 2,25 $\mu\text{mol g}^{-1}$

Une augmentation de la température favorisant la désorption est tout à fait cohérente car comme nous l'avons vu au chapitre I, elle accentue la mobilité des ions phosphate. Tanaka (1988) observe également une désorption plus rapide lorsque la température augmente.

Constantes de désorption

Elles sont calculées comme précédemment, en portant $\text{Ln} \left(\frac{q_{Le}}{q_{Le} - q_L} \right) = f(t)$, pour chaque température (figure V.7).

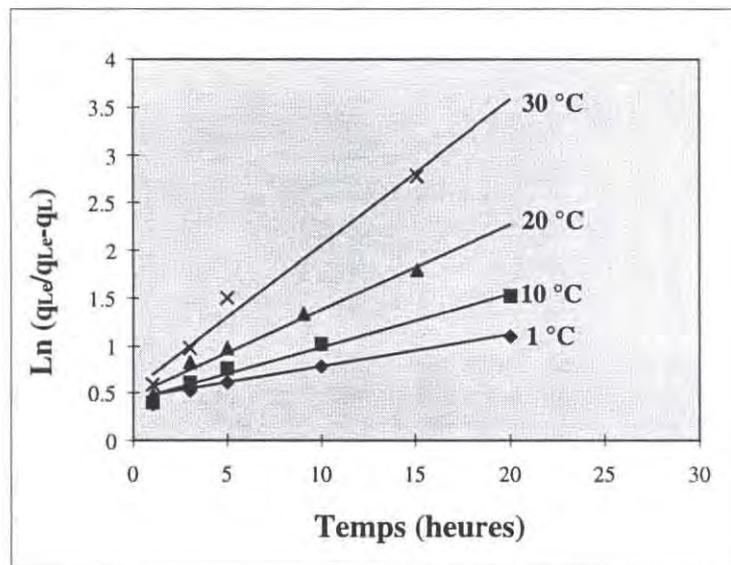


Figure V.7 : Détermination des constantes de vitesse de désorption. Des droites sont obtenues aux différentes températures (1 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C).

Les constantes d'adsorption n'ont pas été évaluées aux différentes températures. Leur mesure nécessite en effet la connaissance supplémentaire du coefficient de Langmuir obtenu à partir des EDI (voir § 1.2.3). Or, l'EDI n'a pas été réalisée aux différentes températures.

Les constantes de désorption obtenues sont présentées dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Constantes de vitesse de désorption en fonction de la température.

Température	k_d (h ⁻¹)
1 °C	0,026
10 °C	0,038
20 °C	0,077
30 °C	0,156

Il faut souligner que, lors de l'application de la relation $\text{Ln} \left(\frac{q_{Le}}{q_{Le} - q_L} \right) = f(t)$, une concentration en phosphate libéré à l'équilibre $q_{Le} = 2,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ a été utilisée. Toutefois, si cette valeur est atteinte à 20 °C, cela pourrait ne pas être le cas à 1 °C, car le système pourrait rester dans un état métastable. Nous avons vérifié, en laissant deux cinétiques évoluer pendant 5 et 20 jours, que l'équilibre était bien atteint au bout de 20 jours et que la valeur de $2,10 \mu\text{mol g}^{-1}$ était correcte à toutes les températures testées.

La figure V.8 représente la variation des constantes de vitesse en fonction de la température.

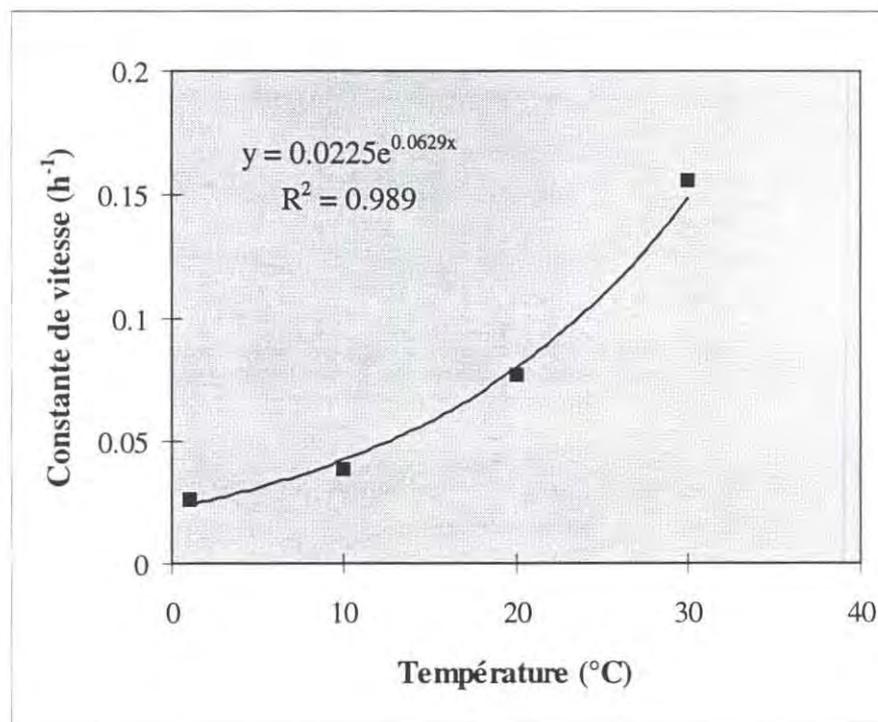


Figure V.8 : Variation des constantes de vitesse en fonction de la température.

Une variation exponentielle de la constante de vitesse k_d en fonction de la température est observée. La désorption du phosphate échangeable suit donc la loi d'Arrhenius :

$$k = 0,0225e^{0,0629x}$$

avec $0,0629x = -E/RT$

où E : énergie d'activation,

R : constante molaire des gaz parfaits,

T : température où est effectuée la réaction.

La loi d'Arrhenius pourrait être appliquée séparément pour chacune des deux réactions d'adsorption et de désorption. En effet, une augmentation de température provoque une augmentation différente des vitesses des deux réactions opposées si les énergies d'activation sont différentes. Les calculs concernant les énergies d'activation ne pourront être effectués que pour la désorption. En comparant les vitesses obtenues à deux températures différentes et dans les mêmes conditions de concentration de réactifs, le rapport des vitesses est égal au rapport des coefficients de vitesse et la loi d'Arrhenius conduit à l'expression :

$$E = \left(\frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \right) \times \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Arrhenius a démontré que pour des réactions simples, l'énergie d'activation (E) était caractéristique de chaque réaction. En utilisant les valeurs des constantes de vitesse obtenues à 10 °C, 20 °C et 30 °C, une énergie d'activation constante ($50 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$) est obtenue. En revanche avec la valeur de k_d à 1 °C, une énergie d'activation plus faible est évaluée (28 à 43 kJ mol^{-1}).

Les énergies d'activation calculées dans cette étude pour les sédiments marins, sont environ cinq fois plus élevées que celles rapportées par Evans et Jurinak (1975) pour un sol (environ 10 kJ mol^{-1}). La désorption de phosphate des sédiments demande donc apparemment plus d'énergie que la désorption d'un sol où le processus dépend peu de la température.

Quant à la loi empirique de Harcourt et Esson (doublement de la vitesse lorsque la température augmente de 10 °C), elle est approximativement vérifiée.

1.3.3.3. Variation des constantes d'échange avec la nature du sédiment

La loi de variation des constantes de vitesse avec la température étant connue, la liaison entre la nature du sédiment et ces constantes a été examinée. Pour des raisons pratiques les cinétiques ont été réalisées à 20 °C.

Les courbes de cinétique de libération du phosphate pour différents sédiments sont présentées figure V.9.

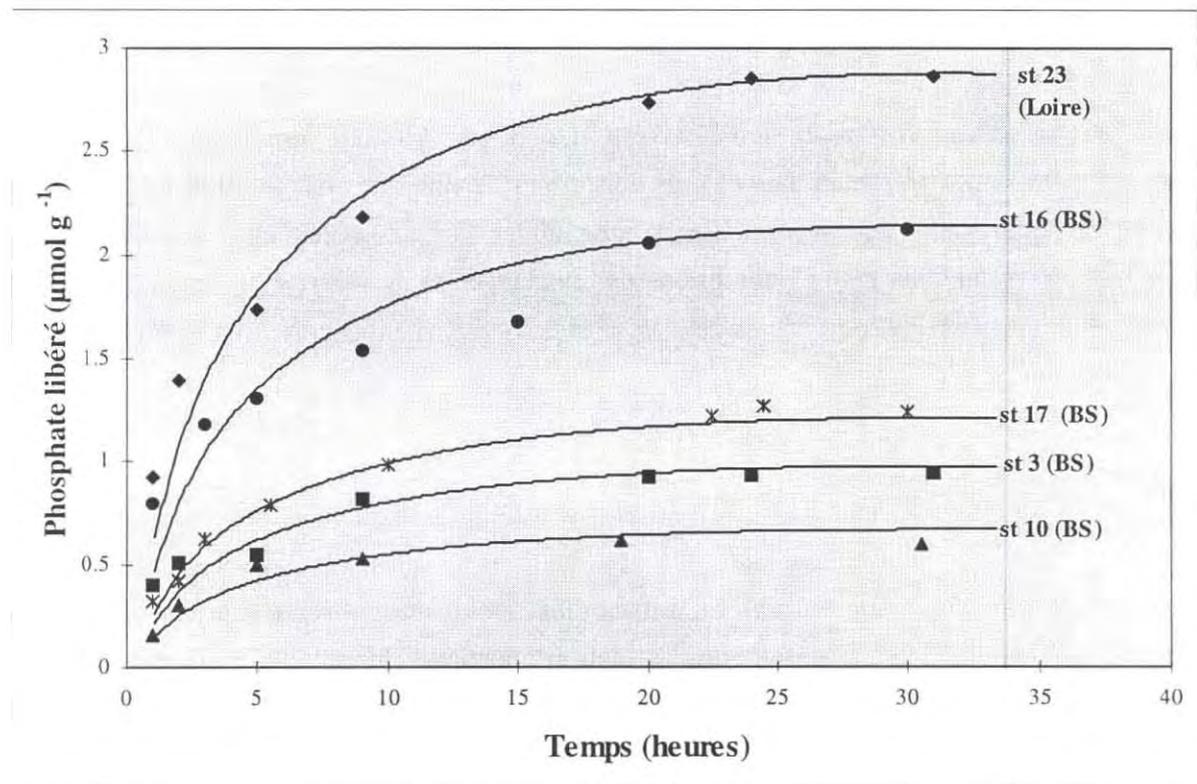


Figure V.9 : Cinétiques de libération du phosphate.

Les cinétiques ont été réalisées à 20 °C. Différents sédiments côtiers (Loire et Baie de Seine) ont été utilisés.

Toutes les courbes de cinétique ont des allures identiques. L'équilibre est atteint au bout de 24 heures environ pour tous les sédiments. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude cinétique préliminaire du chapitre III.

Constantes caractéristiques :

Les droites obtenues à partir de la relation $\text{Ln} \left(\frac{q_{Le}}{q_{Le} - q_L} \right) = f(t)$ sont illustrées par la figure V.10. Les constantes de vitesse sont regroupées tableau V.7.

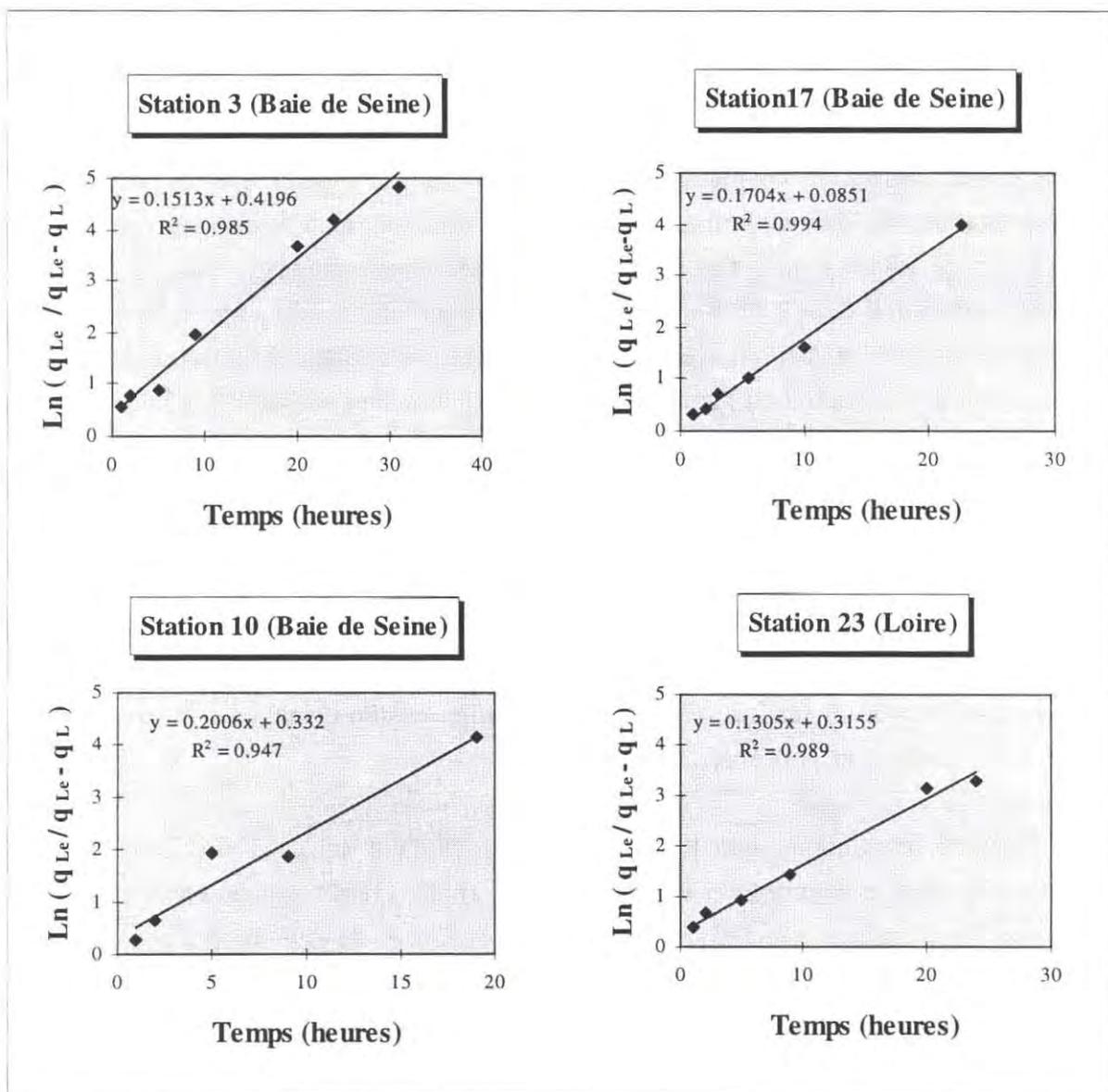


Figure V.10. : Détermination des constantes de vitesse de désorption.
 Les cinétiques de désorption ont été réalisées pour quatre sédiments côtiers. La station 23 (Loire) est présentée au paragraphe précédent.

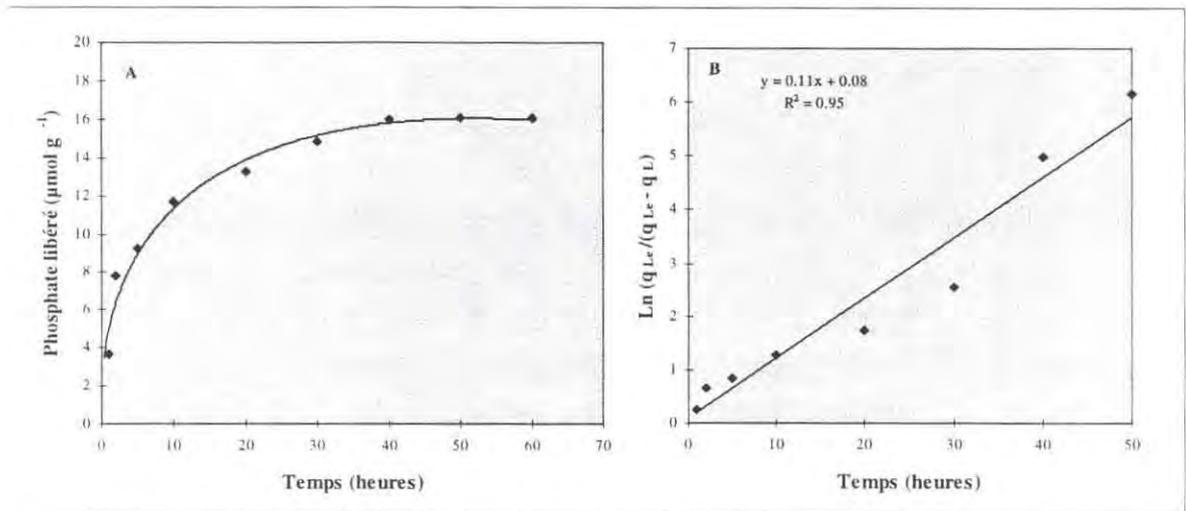
Tableau V.7 : Constantes de vitesse pour différents sédiments côtiers.

Station	Caractéristiques granulométriques	q_i ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	q_{Le} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	k_d (h^{-1})	k_a ($\text{l } \mu\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$)
1: 23 (Loire)	fraction < 63 μm : 69,5 % ; perte à 500 °C : 14 %	3,57	2,86	$97 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2 : 3(Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 0,4 % ; perte à 500 °C : 2 %	1,12	0,95	$129 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
3 :10 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 0,92 % ; perte à 500 °C : 3,7 %	0,76	0,62	$164 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
4 : 17 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 1,24 % ; perte à 500 °C : 1,9 %	1,36	1,27	$155 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
5 : 16 (Baie de Seine)	fraction < 63 μm : 1,74 % ; perte à 500 °C : 3,7 %	2,44	2,13	$77 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Les sédiments les plus pauvres en fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) présentent les constantes de vitesse de désorption les plus élevées ($k_d > 120 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) tandis que les sédiments plus vaseux (station 16, Baie de Seine, et station 23, Loire) sont caractérisés par des constantes inférieures à $100 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Ces deux derniers sédiments sont les plus riches en fer (respectivement 0,8 % et 3,45 %). Même si nous n'observons aucune corrélation significative entre les constantes de désorption et les teneurs en fer et en calcium, il semble que la nature du sédiment ait une influence sur les constantes de désorption : le sédiment 23 le plus riche en fer mais le plus pauvre en calcium ($< 3 \%$), présente une constante de désorption presque deux fois plus faible que le sédiment 10 (Baie de Seine) le plus calcaire (Ca environ 16 %). En ce qui concerne les vitesses d'adsorption, elles semblent indépendantes de la proportion de fraction fine et des proportions en fer et en calcium. Fox *et al.* (1989) rapportent une adsorption et une désorption plus rapide dans le cas d'un sédiment sableux pauvre en fer mais riche en calcium. Ils expliquent ce phénomène par l'existence de liaisons de moins forte intensité pour les sédiments pauvres en argiles. Les liaisons Fe-P sont en effet plus fortes que les liaisons Ca-P selon Yousef *et al.* (1975).

Il est à souligner que les constantes d'adsorption sont toujours inférieures d'un facteur vingt aux constantes de désorption. Fox *et al.* (1989) rapportent également une désorption plus rapide que l'adsorption pour un sédiment de rivière. Bozongo (1990) en réalisant des cinétiques d'adsorption *in vitro* obtient pour un sédiment de la Baie de St Brieuc -dont l'activité biologique a été inhibée par ajout de chloroforme- une constante de fixation du phosphate comparable à celles obtenues dans la présente étude ($8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). La constante est de $9 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour le sédiment naturel. Toutefois, cet auteur a négligé la désorption pour calculer ses constantes d'adsorption et de ce fait ces valeurs sont probablement sous-estimées. Par contre, House (1995) obtient des constantes d'adsorption supérieures à celles déterminées dans ce travail (environ $15 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) pour des sédiments vaseux (fraction $< 63 \mu\text{m}$ représentant plus de 60 % du sédiment total). Leurs cinétiques sont réalisées à 10°C .

Une cinétique de désorption du phosphate pour du matériel particulaire de l'estuaire de la Seine a également été réalisée et est présentée figure V.11.



**Figure V.11 : A) Cinétique de désorption du phosphate du matériel particulaire (salinité proche de 1 PSS).
B) Détermination des constantes de vitesse de désorption.**

La courbe a une allure identique à celles obtenues pour les sédiments. L'équilibre est atteint au bout de 40 heures environ.

Les constantes de vitesse suivantes sont obtenues :

$$k_d = 110 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$k_a = 5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Elles sont voisines de celles calculées pour les sédiments. La désorption est également plus rapide que l'adsorption.

2. EVALUATION DES FLUX DE PHOSPHATE A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT : METHODE DES CHAMBRES BENTHIQUES

Les flux de composés dissous à l'interface eau-sédiment sont déterminés par la mesure des variations de concentration de ces composés dans une quantité d'eau au contact avec le sédiment. Il existe différentes approches expérimentales pour appréhender le relargage des éléments nutritifs à l'interface eau-sédiment :

- la première concerne les techniques dites de laboratoire, qui consistent à prélever l'eau et le sédiment sous forme de carottes qui sont mises à incuber au laboratoire, en général à

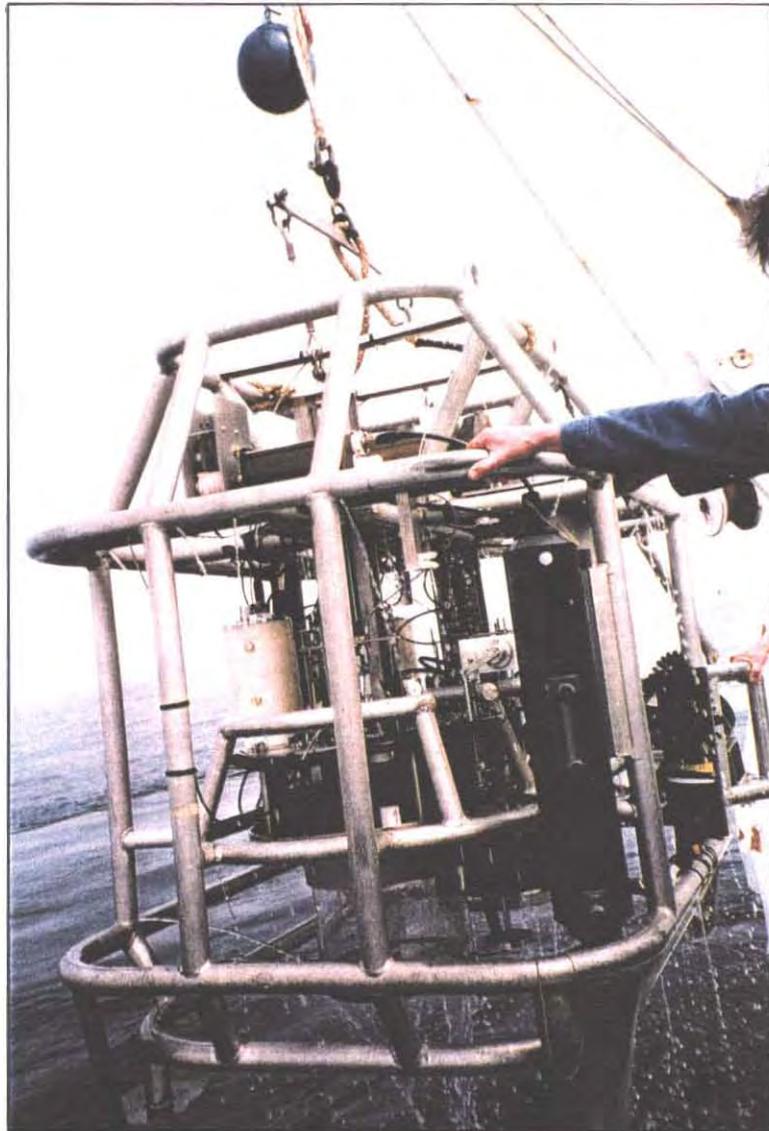
l'obscurité et à la température mesurée in situ (par exemple : Despréaux, 1990 ; Koop *et al.*, 1990 ; Le Rat, 1990),

- la deuxième fait appel à du matériel submersible, le plus souvent les chambres benthiques (par exemple : Elderfield *et al.*, 1981 ; Fisher *et al.*, 1982 ; Grenz *et al.*, 1991 ; Rabouille et Gaillard, 1994 ; Vidal, 1994) mais aussi les membranes de diffusion (par exemple : Mesnage, 1994). Ces différentes techniques in situ présentent chacune un avantage certain et de ce fait selon Grenz *et al.* (1991) il convient de choisir une méthode selon la nature du problème abordé. Selon ces auteurs, si l'on veut étudier les conséquences de l'activité du sédiment en termes d'échanges à l'interface eau-sédiment, la technique des chambres benthiques semble plus adéquate. En revanche si l'on s'intéresse à l'aspect dynamique du devenir de la matière organique dans les sédiments, la méthode des membranes de diffusion leur paraît plus appropriée.

Pour tenter d'évaluer les flux de sels nutritifs à l'interface eau-sédiment en Baie de Seine, nous avons utilisé un système de chambres benthiques élaboré dans le cadre du Programme National d'Océanographie Côtière (P.N.O.C.), à l'IFREMER (Laboratoire Ecologie et Service d'Etudes et Conception de Prototypes). La mise en oeuvre a été réalisée avec l'aide de Jean-Dominique Gaffet, responsable de ce matériel à l'équipe Ecologie, lors de campagnes effectuées sur le navire océanographique Thalía. Le dispositif utilisé est présenté cliché V.1. Il comprend deux chambres cylindriques en plexiglass d'environ 30 litres, l'une transparente, l'autre opaque, qui sont enfoncées de quelques centimètres dans le sédiment. Cette opération, réalisée lentement à l'aide de vérins, ne perturbe pas le sédiment. Il est prévu de pouvoir prélever trois échantillons d'eau dans chacune des chambres selon une chronologie prédéterminée.

La présence d'une chambre claire et d'une chambre opaque est prévue pour comparer les phénomènes avec et sans production primaire.

Le dispositif est équipé d'une sonde multiparamètres (Mereestechnik Elektronik GmbH), pour des mesures physico-chimiques courantes (température, salinité, pression, oxygène et pH). En outre, des prélèvements d'eau à l'extérieur des chambres sont également effectués en début et en fin d'expérience, dans deux bouteilles Niskin de 8 litres, montées sur le bâti.



Cliché V.1 : Chambres benthiques.

Les études préalables des sédiments nous ont amené à sélectionner trois stations de natures sédimentaires différentes :

- station 16, proche de l'embouchure (sédiment vaso-sableux),
- station 14, dans le Nord-Est (sédiment sablo-vaseux),
- station 12, dans le Centre-Est (sédiment sableux).

Il faut noter que le système était utilisé à titre exploratoire pour déterminer ses possibilités d'application à l'étude des flux pour une zone de cette nature.

La durée des expérimentations a été limitée à un maximum de 6 heures : d'une part, cette durée paraissait suffisante en zone côtière et d'autre part ce prototype nécessite la présence permanente du bateau sur le site étudié (zone de dragage pour la pêche).

2.1. Résultats

2.1.1. Présentation générale

Les résultats comportent des mesures sur des prélèvements d'eau et des mesures par sonde.

Les prélèvements sont les suivants :

- prélèvement d'eau de surface réalisé à l'aide d'une bouteille Niskin de 8 litres, avant la mise à l'eau du dispositif,
- deux prélèvements réalisés au fond à l'aide de bouteilles équipant le système, l'une au début, l'autre à la fin de l'expérience,
- trois prélèvements à l'intérieur de chacune des chambres, réalisés grâce à un système original de prélèvement séquentiel qui ne modifie pas le volume intra-chambre.

Les mesures en continu par sonde sont les suivantes :

- température et lumière à l'extérieur des chambres,
- O₂ et pH dans chacune des chambres.

L'ensemble des résultats est rassemblé tableau V.8.

Les données ont révélé quelques anomalies, aussi un examen critique sur les mesures a été mené afin de tenter de déterminer d'éventuels problèmes dans le fonctionnement des chambres benthiques.

Tableau V.8 : Résultats des chambres benthiques : mesures dans les prélèvements internes (PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^-), les prélèvements externes (salinité, turbidité, chlorophylle) et mesures par sonde (salinité température, lumière, O_2 , pH).

NUTRISEINE 1																		
Station	Temps	S	T °C	Lumière $\mu\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Turb NTU	Chloro $\mu\text{g l}^{-1}$	Profondeur ¹ m		O_2 %		pH		PO_4^{3-} ($\mu\text{mol l}^{-1}$)		NH_4^+ ($\mu\text{mol l}^{-1}$)		NO_3^- ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	
							c ²	o	c	o	c	o	c	o	c	o	c	o
12	fond	33,44	9,35	0,20	0,69	12	37	35	110	120	7,6	8,2	0,39	0,4	0,35	0,26	20,5	20,4
	deb																	
	30																	
	150																	
	270																	
fond fin	33,1	9,5	0,15	0,79	9,4	105	115	7,6	8,2	0,47	0,61	0,42	0,68	22	20,5			
14	fond	33,52	9,05	0,05	3	4,4	44	42	95	110	7,65	8,15	0,68	0,66	1,11	1,08	25,2	24,2
	deb																	
	30																	
	120																	
	210																	
fond fin	33,45	9,0	0,07	6,5	4,6	89	110	7,65	8,15	0,78	0,66	1,65	1,06	26,9	24,3			
16	fond	31,23	9,8	0,05	33	14	54	47	105	115	7,7	8,15	2,05	1,43	1,42	1,68	45,5	47
	deb																	
	60																	
	195																	
	390																	
fond fin	31,07	9,9	0,05	95	19	95	115	7,7	8,15	1,14	1,24	3,87	2,27	41,6	46,4			

NUTRISEINE 2																		
Station	Temps	S	T °C	Lumière $\mu\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Turb NTU	Chloro $\mu\text{g l}^{-1}$	Profondeur m		O_2 %		pH		PO_4^{3-} ($\mu\text{mol l}^{-1}$)		NH_4^+ ($\mu\text{mol l}^{-1}$)		NO_3^- ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	
							c	o	c	o	c	o	c	o	c	o	c	o
12	fond	33,59	14,50	0,10	0,60	9,8	37	1	128	113	c	o	0,17	0,13	0,51	0,51	3,1	3,1
	deb																	
	35																	
	155																	
	290																	
fond fin	33,33	14,6	0,10	0,77	3,5	108	125	135	115	-	0,191	-	0,71	-	4,6			
16	fond	31,87	15,65	0,05	30	3,5	46	25	125	120	c	o	1	0,86	2,94	2,87	15,4	15,4
	deb																	
	35																	
	155																	
	290																	
fond fin	31,81	15,65	0,05	30	3,5	105	115	135	115	2	1,74	5,03	5,7	16	16,7			

¹ Profondeur de pénétration des chambres d'incubation (mm)

² c = chambre claire, o = chambre opaque

2.1.2. Examen critique des mesures par sonde

Les variations temporelles de lumière, température et pH obtenues grâce à la sonde sont présentées en annexe méthodologique.

Lumière : L'intensité lumineuse mesurée au niveau des chambres est extrêmement faible, en général inférieure à $0,2 \mu\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (maximum à 0,4 à la station 12 en avril 94). Ces valeurs ne dépassent pas quelques millièmes des valeurs normales nécessaires au développement phytoplanctonique. En conséquence, si la mesure est correcte, la chambre claire devrait pouvoir être considérée comme un duplicat de la chambre opaque. Cette faible luminosité est normale au vu des profondeurs (toujours supérieures à 20 m) et/ou des turbidités à ces stations (0,7 à 95 NTU). Les profils verticaux réalisés lors de certaines campagnes "Eutrophisation" du P.N.O.C., à l'aide d'une sonde Meerestechnik, confirment ces faibles intensités lumineuses.

Température : Les températures sont constantes à $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ pour toutes les expériences. Elles ne peuvent donc pas induire de modification sensible des cinétiques des processus mis en jeu.

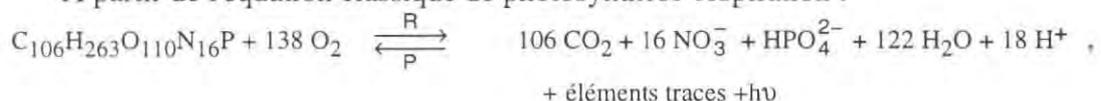
Oxygène dissous : Chacune des sondes se comporte de manière très similaire dans toutes les expériences. L'une (chambre claire) semble présenter un temps de stabilisation d'une vingtaine de minutes au cours duquel la réponse chute depuis une valeur initiale de 140-150 %. Après ce délai, la mesure décroît régulièrement :

- 1,3 à 1,7 % par heure en avril 94,
- 4 à 5 % par heure en juin 94.

L'autre (chambre opaque), présente une réponse qui varie faiblement dans toutes les expériences, excepté une augmentation en fin d'expérience à la station 12 en juin 94. Du fait de l'absence de production primaire, cette augmentation pourrait être due à un défaut d'étanchéité. La réponse de la sonde de la chambre opaque sera donc considérée comme erronée.

En première hypothèse, nous supposons que seule la sonde de la chambre claire fonctionne et permet de déterminer les consommations d'oxygène.

A partir de l'équation classique de photosynthèse-respiration :



il est alors possible de déterminer les vitesses de minéralisation du carbone organique en CO₂. Les résultats sont présentés tableau V.9 .

Tableau V.9 : Vitesses de minéralisation du carbone organique en CO₂, exprimés par unité de volume et par unité de surface.

Date	station	- dO ₂ /dt mg l ⁻¹ h ⁻¹	- dC/dt mg l ⁻¹ h ⁻¹	- dC/dt*ds mg m ⁻² h ⁻¹
Avril 1994	12	0,131	0,038	13
	14	0,219	0,063	22
	16	0,132	0,038	13
Juin 1994	12	0,350	0,100	39
	16	0,365	0,105	39

Les vitesses de minéralisation apparaissent réalistes. Elles sont plus élevées en juin qu'en avril. Les résultats fournis par la sonde à oxygène de la chambre claire paraissent donc exploitables. La réponse de la sonde à oxygène de la chambre opaque ne paraissant pas logique, ses valeurs n'ont pas été exploitées.

pH : les variations de pH restent faibles durant toutes les expériences. Dans la chambre claire la valeur de pH semble faible pour l'eau de mer (environ 7) et les résultats n'ont pas été utilisés. En revanche, la mesure est correcte pour la chambre opaque (environ 8,2). Considérant les deux chambres équivalentes étant donné les conditions de lumière, les mesures de la chambre opaque ont été utilisées en prenant en compte les mesures d'oxygène de la chambre claire. Si seuls les phénomènes de dégradation étaient considérés, la production résultante de CO₂ devrait conduire à une baisse de pH. Néanmoins, étant donné la forte teneur en calcaire des sédiments, un effet tampon par dissolution des carbonates peut aussi être envisagé. Sur les cinq expériences, seuls deux signaux de pH semblent utilisables compte tenu de leur variation régulière (station 16 en 92 et 94).

D'après Copin-Montégut (1988), une eau de mer, isolée et enrichie de 90 µmol l⁻¹ de carbone provenant uniquement de la décomposition de matières organiques, voit son pH passer de 8,12 à 7,88 (soit une chute de 0,24). Dans les deux cas exploitables, les variations de CO₂ calculées sont de 17 et 37 µmol l⁻¹, ce qui correspondrait à des variations de pH d'environ 0,04 et 0,10. Les mesures directes de pH conduisent à des variations respectives de 0,035 et 0,045. On ne peut donc pas exclure la dissolution des carbonates.

2.2. Interprétation et calcul des flux

2.2.1. Mesure des flux

Les échantillons destinés à l'analyse des sels nutritifs sont prélevés à l'aide de trois échantillonneurs de 100 ml, installés à l'intérieur de la chambre, et fermés en début, en milieu et en fin d'incubation. Les échantillons sont récupérés à la fin de l'expérience.

Les variations de concentration dans l'eau des chambres benthiques dépendent d'une part des processus se déroulant dans l'eau elle-même, d'autre part des échanges eau-sédiment. Or, les flacons de prélèvement ne sont récupérés qu'en fin d'expérience. Aussi, une modification des concentrations dans les échantillons peut résulter des processus se déroulant dans l'eau. Le prélèvement externe aux chambres, effectué en début d'expérience dans la Niskin de 8 litres, est susceptible d'être affecté par le même phénomène.

Les résultats ont montré que les conditions du milieu (pH, O₂, température, salinité, (voir en annexe)) restent suffisamment stables pour admettre que les processus dans l'eau ne sont pas significativement modifiés. De ce fait, il est logique de considérer que l'évolution des concentrations dans les échantillons isolés du milieu d'origine est similaire à celle qui se serait produite dans l'eau elle-même, au cours de l'incubation, à l'exclusion des échanges eau-sédiment.

La figure V.12 représente de manière schématique les variations de concentration (supposées linéaires, par simplification) dans les chambres benthiques et les échantillons. La variation de concentration dans l'eau de la chambre (appelée A) se traduit par une augmentation identique de la concentration dans le premier prélèvement. Ainsi la variation de concentration d'un échantillon à l'autre représente bien exclusivement les échanges eau-sédiment. En conséquence, le fait de ne pas stabiliser les prélèvements dans la chambre équivaut à ne prendre en compte que les échanges nets eau-sédiment, déduction faite des processus se déroulant dans l'eau elle-même.

Néanmoins, il est important d'évaluer l'intensité relative des processus dans l'eau. Pour cela, la comparaison des concentrations de divers nutriments dans les différents prélèvements a été utilisée, selon les principes suivants :

- 1) Comparaison des concentrations en sels nutritifs dans les prélèvements de la Niskin du début et de la Niskin de fin : la salinité n'évoluant que très peu sur la durée d'expérience, les concentrations en sels nutritifs devraient être constantes (sauf éventuellement en nitrate).

2) Comparaison des concentrations dans les échantillons de la chambre claire et opaque en début d'expérience avec le prélèvement de la Niskin de début d'expérience : ces échantillons étant très peu espacés dans le temps, les concentrations devraient être très voisines si les processus dans l'eau ont une faible intensité.

3) Comparaison des concentrations dans les premiers échantillons des deux chambres : elle permet d'évaluer si la chambre claire -étant donné la faible luminosité- peut être considérée comme un duplicat de la chambre opaque.

Ces comparaisons (présentées en annexe) ont montré que les résultats de la chambre opaque de la station 12 étaient suspects. Ils n'ont donc pas été utilisés pour le calcul des flux. Tous les autres résultats se sont avérés réalistes.

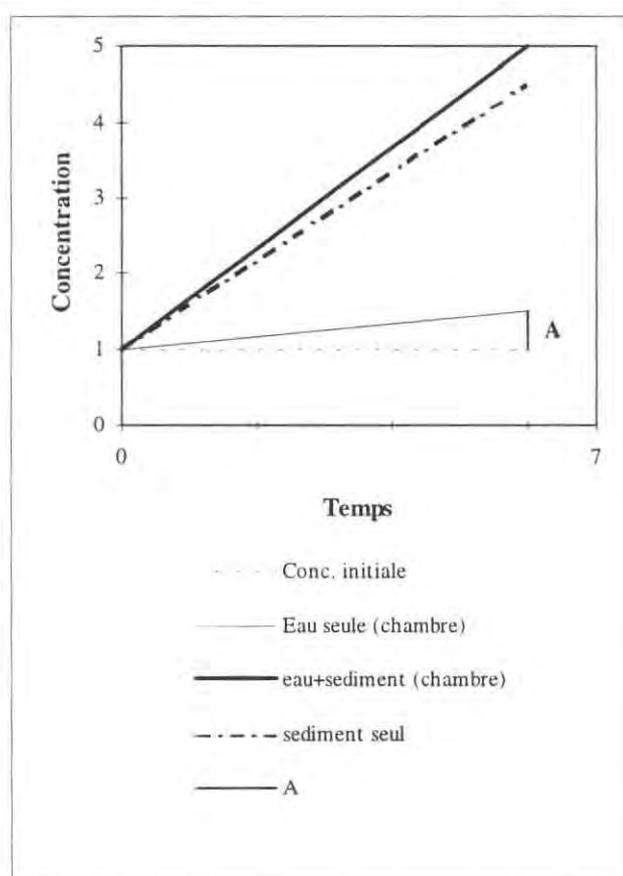


Figure V.12 : Représentation schématique des variations de concentration dans les chambres et les prélèvements.

A représente la variation de concentration dans l'eau de la chambre benthique, à l'exclusion des processus sédimentaires. La variation A se retrouve à l'identique dans l'échantillon prélevé en début d'expérience qui n'a pas été stabilisé (par ajout de mercure par exemple). De même, l'échantillon prélevé en milieu d'incubation sera affecté d'une variation $A/2$.

2.2.2. Calculs des flux et interprétation

Les variations des concentrations dans les chambres benthiques ont été établies en fonction du temps (voir figure en annexe méthodologique). Le flux est exprimé par unité de surface connaissant le volume et la hauteur d'eau dans les chambres. Le détail du calcul des flux est présenté en annexe. On aboutit à une relation simplifiée :

$$\text{Flux (par m}^2\text{)} = \text{variation de la concentration (par litre)} \times \text{hauteur (en mm)}$$

Les résultats sont présentés dans le tableau V.10.

Ces flux sont des flux nets d'échange eau-sédiment à l'exclusion des phénomènes se produisant dans l'eau comme nous l'avons montré précédemment (voir § 2.2.1). De plus, étant donné la faible luminosité, la chambre claire peut être considérée comme un duplicat de la chambre opaque.

Tableau V.10 : Flux nets d'échange eau-sédiments (positifs = du sédiment vers l'eau).

() seulement 2 mesures au lieu de 3 disponibles pour le calcul.

N minéral = NH₄ + NO₃ + NO₂

- mauvais fonctionnement de la sonde à oxygène.

+ intrusion d'eau dans la chambre : flux non calculé.

		FLUX ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$)							
Date	Station	PO ₄		NH ₄		NO ₃ + NO ₂		C-CO ₂	
		c	o	c	o	c	o	c	o
Avril 1994	12	6	18	6	37	130	9	1100	-
	14	11	(-0.2)	63	(-2)	200	(12)	1800	-
	16	3	0.2	160	34	-250	-74	1100	-
Juin 1994	12	(12)	+	(250)	+	(59)	+	3300	-
	16	87	78	180	250	51	110	3200	-
Rapports des flux									
		C/PO ₄		C/NH ₄		C/N minéral		NH ₄ /PO ₄	
Date	Station	c	o	c	o	c	o	c	o
Avril 1994	12	200	-	180	-	8	-	1	2
	14	170	-	28	-	7	-	6	(10)
	16	380	-	7	-		-	55	200
Juin 1994	12	(280)	-	(13)	-	(11)	-	(21)	-
	16	37	-	18	-	14	-	2	-
Rapports de Redfield									
		106		6,6				16	

Les flux sont quasi systématiquement dirigés du sédiment vers l'eau excepté à la station 16, en avril, qui présente un fort flux de nitrate vers le sédiment. Aux autres stations, les flux de nitrate varient de 9 (station 12, avril) à 200 (station 14, avril) $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Ces résultats sont comparables à ceux du laboratoire d'Ecologie (1995) dans le golfe Normand-Breton, de Souchu (1986) en rade de Brest et de Lerat *et al.* (1990) en Baie de Morlaix. Les flux d'ammonium sont voisins de ceux obtenus par Monbet *et al.* (1991) en Baie de St Brieuc (tableau V.11).

Les échanges de phosphate montrent des valeurs comparables à celles obtenues par le laboratoire d'Ecologie (1995) dans le golfe Normand-Breton (-3,6 à 12,3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Ces niveaux de flux sont caractéristiques des sédiments sableux (Balzer *et al.*, 1983 ; Hopkinson, 1987, tableau V.11). En revanche, dans le fleuve Seine (entre Maisons Laffite et Mantes La Jolie), les flux de phosphate sont environ 10 à 100 fois plus élevés qu'en Baie de Seine (Gaultier, 1994 : 280 à 771 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Mais dans cette partie de la Seine les sédiments sont vaseux (fraction < 50 μm : environ 90 % du sédiment total) et environ 10 fois plus riches en phosphore total qu'en Baie de Seine (161 à 193 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

Les expérimentations conduisent à des résultats parfois très différents entre les deux chambres. Les plus grandes différences sont observées à la station 14 : ceci est peut-être dû à la grande hétérogénéité de la couverture sédimentaire dans cette zone (voir chapitre IV). Selon Reys *et al.* (1987) il faudrait théoriquement utiliser 5 à 7 chambres par station pour obtenir des résultats représentatifs.

Pour interpréter les flux, il convient dans un premier temps de rappeler les processus qui vont conduire à des gains ou des pertes de nutriments en l'absence de lumière, et en milieu clos (tableau V.12).

Les flux de phosphate et d'ammonium sont plus importants en juin qu'en avril : l'accumulation de matière organique, d'origine phytoplanctonique, au cours du printemps, est de nature à expliquer cet accroissement. La minéralisation est en effet plus intense en juin du fait des températures plus élevées.

Tableau V.11. : Flux à l'interface eau-sédiment : données bibliographiques (positifs : du sédiment vers l'eau).

oxygène : $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$
nutriente : ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

Lieu	O ₂	PO ₄	NH ₄	NO ₃	NO ₃ +NO ₂	Remarques	Référence
Estuaires de la Caroline du Nord 1) Estuaire de la Rivière Sud 2) Estuaire de la Rivière Neuse	1) -28,3 ± 3,3 2) -24,2 ± 4,2	1) 6,2 ± 2,2 2) 4 ± 6	1) 113 ± 19 2) 224 ± 51	1) 1,4 ± 0,9 2) 3,2 ± 3,2	-	Profondeurs moyennes 1) 2 m 2) 3 m Sédiment vaseux riches en matière organique	Fisher <i>et al.</i> , 1982
Baie de Kiel, Allemagne, 1984	-	2	10		10		Balzer, 1984
Baie de Narragansett	-	37 à 233	270 à 500	-	-		Elderfield <i>et al.</i> , 1981
Baie de Georgie, zone côtière (USA)	-	22	58		11	Profondeur moyenne : 5 m	Hopkinson, 1987
Mer baltique 1) conditions oxiques 2) conditions anoxiques	1) - 6,4 ± 0,6 à - 8,8 ± 0,6 2) 0 à 0,09	1) -0,9 ± 0,6 à 0,0 ± 0,1 2) 9,2 ± 7,4 à 23,0 ± 10	1) 10,4 ± 5,3 à 17,3 ± 3,9 2) 13,9 ± 6,3 à 24,0 ± 10,6	1) -8 ± 6,8 à -0,5 ± 0,2 2) -1,5 ± 0,2 à -0,7 ± 0,5	-	Etudes de laboratoire profondeur : 47 m	Koop, 1990
Pacifique du Nord-Est	- 0,9 à 7,7	0 à 3,4	0 à 41	-83 à -24	-	Profondeur ~ 50 à 1000 m	Devol et Christensen, 1993
Baie de Brest	-	-	-50 à 600	-50 à 50		Profondeur ~ 8 m	Souchu, 1986
Baie de Morlaix (France)	+288 à -504	-48 à 88	-20 à 1721	-533 à 262	-	Profondeur des stations : 1, 3,3 et 13,8 m	Lerat, 1990
Baie de St Brioux (France)	0 à -252	-6,3 à 94	10,5 à 236	-42 à 609	-	Profondeur des stations : 5, 10 et 15 m	Monbet <i>et al.</i> , 1991
Golfe normand-breton (France)	-50	-3,6 à 12,3	-50 à 205	-	-11,9 à 144	profondeur 40 m sable grossier + cailloutis	Laboratoire d'écologie (DEL, IFREMER), 1995
Seine 1) Bac d'Herblay 2) Porcheville	1) -96,4 (mars 92) -103 (sep-92) 2) -275 (sept 92)	1) 280 (mars 92) 274 (sep-92) (771 (anoxie)) 2) 430 (sep-92)	-	-	-	Influence des rejets de la station d'épuration d'Achère	Gaultier, 1994
Baie de Seine (France)	-66	-11,6	38,8		-55,6	1 station profondeur : 29 m sable moyen et grossier	Laboratoire d'écologie (DEL, IFREMER), 1995
Baie de Seine (France)	-45 à -125	0,2 à 87	6 à 250		-250 à 200	sableux à sablo-vaseux	Cette étude

Tableau V.12 : Processus conduisant à des gains ou des pertes de nutriments en l'absence de lumière.

	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	C
Gains	- Minéralisation - Désorption/ Dissolution	- Minéralisation - Respiration du nitrate	- Nitrification	- Minéralisation - Respiration du phytoplancton
Pertes	- Consommation - Adsorption/ Précipitation	- Transformation en nitrate (nitrification)	- Dénitrification	- Précipitation de carbonates

AVRIL

Les rapports C/PO₄ sont toujours plus élevés que ceux de Redfield, ce qui signifierait que les quantités de phosphore libérées sont trop faibles par rapport à celles de carbone, dans l'hypothèse où ces deux éléments proviendraient de la minéralisation. On peut supposer qu'une partie du phosphate libéré est adsorbée par le sédiment du fait de l'augmentation des concentrations dans l'eau interstitielle. Une autre hypothèse est que la matière en cours de minéralisation est ancienne et a donc déjà perdu ses radicaux phosphate.

Les rapports C/NH₄ sont supérieurs à ceux de Redfield pour les stations 12 et 14. L'utilisation d'ammonium pour la croissance bactérienne semble peu plausible pour expliquer ce phénomène étant donné que la matière qui se dépose n'a pas lieu d'être déficitaire en azote.

Toutefois, en intégrant le flux de nitrate et afin de considérer l'azote minéral dissous total, on constate qu'à ces stations les rapports C/N sont proches de 7-8 et donc peu différents de celui de Redfield (6,6). On peut émettre l'hypothèse que l'ammonium est nitrifié. Ce phénomène peut se produire lorsque l'ammonium n'est pas utilisé par le phytoplancton (Bougis, 1974). Par contre à la station 16, le flux de nitrate est dirigé vers le sédiment, ce qui est souvent révélateur d'une dénitrification (Henriksen *et al.*, 1993). Le sédiment présenterait des zones anoxiques et il n'y aurait pas de perte d'ammonium. Ceci expliquerait que le rapport C/NH₄ soit dans ce cas égal à 7. A noter cependant que l'anoxie devrait être à l'origine de la réduction des oxydes de fer et donc de la libération de phosphate, ce que l'on n'observe pas. Ceci tendrait à accréditer la thèse de niches de dénitrification très localisées dans le sédiment et n'influençant donc que faiblement les échanges de phosphate.

Devol et Christensen (1993) rapportent également des flux de nitrate dirigés vers le sédiment (Plateau Continental de l'Océan Pacifique, Etat de Washington), qu'ils attribuent à une intense dénitrification. En effet, parallèlement, ces auteurs observent des flux d'azote gazeux vers la colonne d'eau, qui confirment la consommation du nitrate par dénitrification plutôt que par d'autres processus.

JUIN

Le rapport C/PO_4^{3-} est de 280 à la station 12 et de 37 à la station 16, c'est à dire très différent du rapport de Redfield (106). Les résultats de la station 12 sont très incertains du fait de la perte d'un échantillon sur les trois prélèvements. A la station 16, le faible rapport C/PO_4^{3-} indiquerait une libération intense de phosphate. Deux hypothèses pourraient expliquer ce phénomène. La première est que la forte minéralisation de printemps tendrait à libérer préférentiellement le phosphate, hydrolysé plus vite que le C organique n'est minéralisé. La seconde hypothèse est la dissolution du phosphate lié au fer due à la présence d'anoxie dans le sédiment. Cependant, contrairement au mois d'avril, la mesure du flux de nitrate ne permet pas de mettre cette anoxie en évidence ; néanmoins, ceci pourrait être expliqué par la présence simultanée de nitrification et dénitrification. Ce "couplage" entre les deux processus a été observé par plusieurs auteurs (Koike et Hattori, 1978b ; Sayama et Kurihara, 1983 ; Enoksson et Samuelson, 1987, (cités par Le Rat, 1990) ; Le Rat, 1990). Selon Le Rat (1990), il ne peut être expliqué par la zonation verticale classique présentant un sédiment réduit en profondeur surmonté d'un sédiment oxydé en surface. En effet si la zone de nitrification se localisait uniquement à l'interface, le nitrate diffuserait alors préférentiellement vers la colonne d'eau du fait du gradient de concentration entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau (chapitre I, § 2.3). Ils ne pourraient donc pas être réduits par les processus de dénitrification localisés plus en profondeur. La microzonation sédimentaire proposée par Jørgensen (1977a, 1977b) permettrait selon Le Rat (1990) la présence simultanée de la nitrification et de la dénitrification. De nombreuses microzones réduites peuvent en effet exister dans la couche superficielle oxydée du sédiment et inversement (Le Rat, 1990), favorisant ainsi la coexistence des produits résultant des deux processus.

La différence entre les flux de phosphate d'avril et de juin est attribuée à l'évolution de la distribution des concentrations dans le sédiment.

Par ailleurs, l'étude de la spéciation du phosphore sédimentaire ne peut pas donner d'élément explicatif complémentaire. En effet, pour une couche sédimentaire de 2 cm, un flux de $100 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (très supérieur aux valeurs mesurées) correspond à une perte journalière

d'environ $0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$, soit moins de 1 % du stock de Phosphore Inorganique Non Apatitique. Cette libération est trop faible pour que la spéciation puisse mettre en évidence des variations de concentration dans le sédiment, compte tenu des incertitudes analytiques, des apports d'origine continentale et de l'hétérogénéité du sédiment.

A la station 16, les rapports C/NH₄ et C/N minéral sont plus élevés que ceux de Redfield, laissant supposer une perte d'azote. Cette observation tend à confirmer l'hypothèse de la simultanéité d'une nitrification et d'une dénitrification. Si l'on évalue par le rapport de Redfield le flux d'ammonium correspondant au flux de carbone issu de la minéralisation, une valeur proche de $500 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ est obtenue, soit un excès de flux d'environ $300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ par rapport aux mesures. Cette différence correspondrait à la part nitrifiée. Etant donné que le flux de nitrate est de $50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, environ $250 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ auraient donc été dénitrifiées, valeur très similaire à celle observée en avril ($230 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$).

D'une façon générale, la dénitrification semble être limitée par la présence de NO_3^- dans les estuaires et les sédiments marins côtiers (Twilley et Kemp, 1986). En conséquence, la nitrification sédimentaire régule la dénitrification dans de nombreux sédiments (Jenkins et Kemp, 1984 ; Henriksen et Kemp, 1988).

3. CONCLUSION

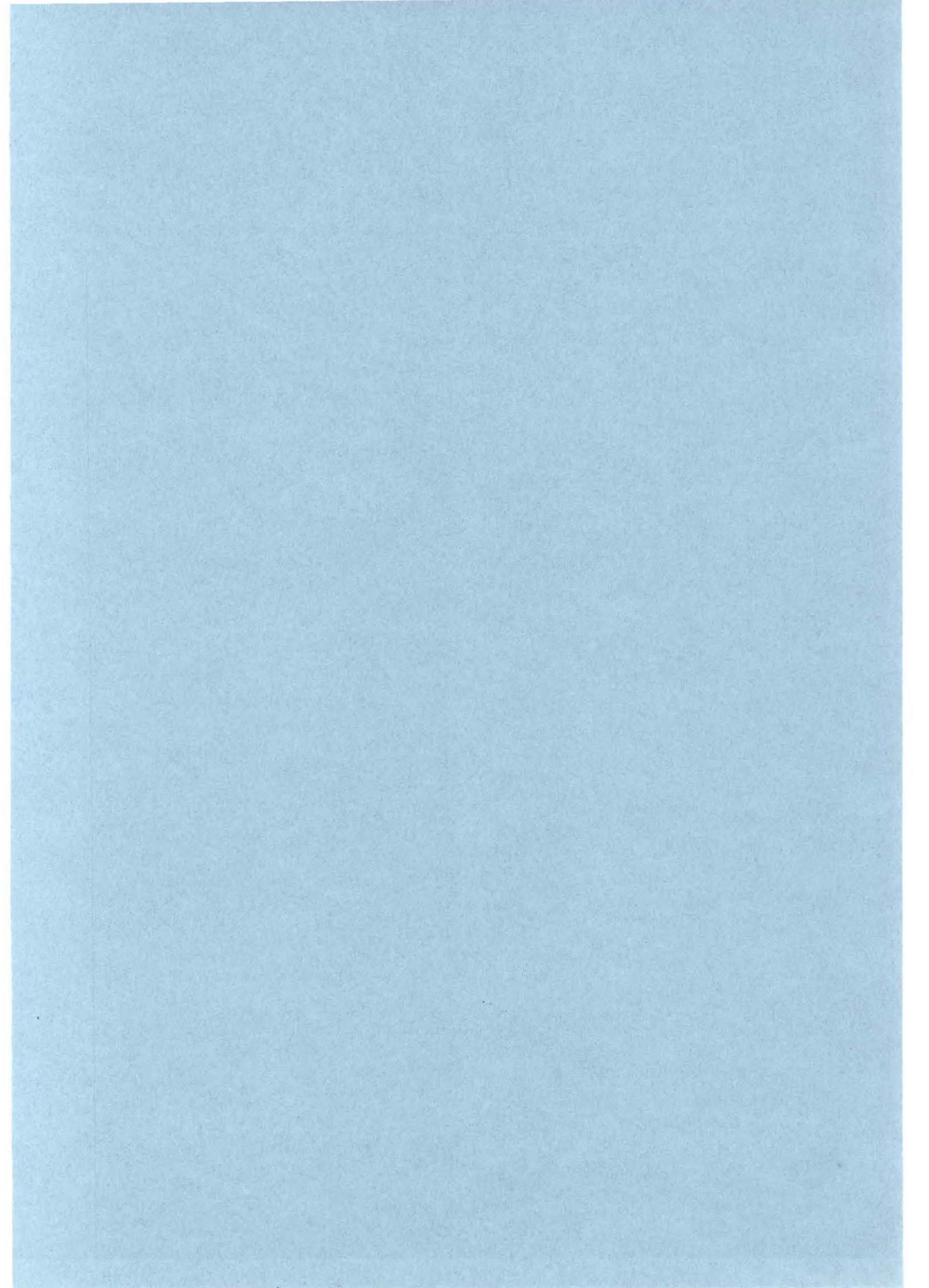
Un protocole opératoire permettant d'évaluer les constantes qui conditionnent les échanges solide-liquide a été établi dans une première étape. L'utilisation combinée des cinétiques de désorption et de la méthode d'Extrapolation à Dilution Infinie a permis d'évaluer à la fois les constantes de partage, les constantes d'adsorption, de désorption et les capacités maximales d'adsorption dans le cas de sédiments côtiers.

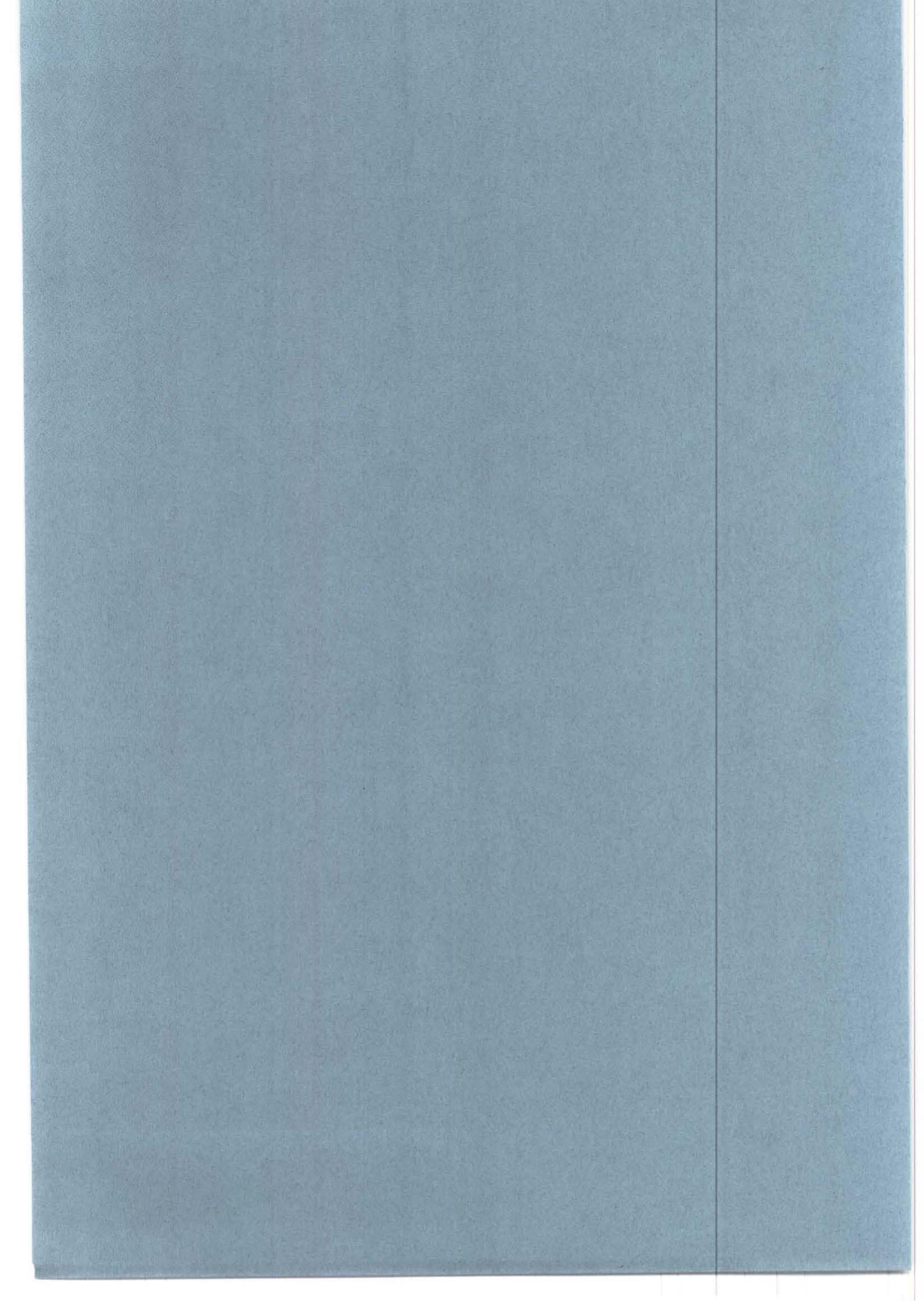
Pour les trois systèmes étudiés, les constantes de partage des sédiments varient de 0,1 à 11 g^{-1} . Il existe une augmentation concomitante de la constante de partage et de la proportion de fraction fine. Les constantes de partage de la matière particulaire de l'estuaire de la Seine, caractérisée par des particules de diamètre inférieur à $40 \mu\text{m}$, varient entre 1 et 61 g^{-1} . L'analyse des constantes de partage met en évidence que les sédiments sableux du Centre et de l'Ouest de la Baie de Seine sont à "l'état d'équilibre" vis à vis de l'eau interstitielle. Ce n'est pas le cas des sédiments de l'embouchure de la Seine, zone soumise à de forts apports particuliers : les concentrations mesurées dans l'eau interstitielle sont en effet jusqu'à cinq fois inférieures aux concentrations théoriques d'équilibre évaluées à partir des

constantes de partage. Les capacités maximales d'adsorption sont supérieures au moins d'un facteur deux aux concentrations en phosphate échangeable. Ces résultats indiquent une sous-saturation des sédiments de la Baie de Seine et de l'estuaire de la Loire. Les constantes de vitesse de désorption sont comprises entre 77 et 164 h⁻¹ pour le sédiment et le matériel particulaire. L'adsorption est environ 20 fois plus lente que la désorption. Les résultats montrent que la vitesse de libération du phosphate augmente avec la température.

Cette étude montre que le modèle de Langmuir peut décrire les phénomènes naturels d'adsorption du phosphate de manière très satisfaisante. Les concentrations dans la phase liquide doivent être toutefois suffisamment faibles par rapport au nombre de sites totaux pour que l'hypothèse d'une adsorption en monocouche soit vérifiée. Les paramètres évalués dans cette étude sont caractéristiques de nombreux modèles des échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment (par exemple : Kamp-Nielsen, 1983 ; Chapelle, 1995 ; Nakanishi *et al.*, 1986 ; Sclungbaum et Nausch, 1988).

Les chambres benthiques ont été utilisées à titre exploratoire en Baie de Seine pour mesurer les flux à l'interface eau-sédiment. Les flux de phosphate varient entre 0,2 et 12 μmol m⁻² h⁻¹, les flux d'ammonium entre 6 et 250 μmol m⁻² h⁻¹ et les flux de nitrate entre -250 et 200 μmol m⁻² h⁻¹. Ces niveaux de flux sont comparables à ceux déjà rapportés dans la littérature pour des systèmes marins côtiers. Les flux de phosphate en particulier sont caractéristiques des sédiments sableux.





CONCLUSION GENERALE

Facteur limitant des eaux douces, le rôle du phosphore est encore mal connu dans la frange côtière, zone de plus en plus touchée par l'eutrophisation. Nos travaux ont permis de préciser l'importance du sédiment et de la matière particulaire au sein du cycle du phosphore dans les systèmes côtiers. Les études à la mer ont porté essentiellement sur la Baie de Seine. Des travaux complémentaires ont aussi été développés dans l'estuaire de la Loire et en Gironde.

Dans une première étape, parmi les méthodes présentées dans la littérature pour mesurer les formes de phosphore, nous avons sélectionné les mieux adaptées aux objectifs de nos études. Etant particulièrement biodisponible, le phosphate échangeable a été étudié sur le plan conceptuel et méthodologique, au laboratoire. Une méthode nouvelle a été développée pour évaluer cette forme de phosphore. En effet, dans la littérature, plusieurs conditions d'extraction sont utilisées, conduisant pour un même sédiment à un résultat variable selon les modes opératoires. La méthode proposée est basée sur une extraction du sédiment dans le milieu naturel, à différents niveaux de dilution afin de tenir compte de l'équilibre d'adsorption-désorption. Pour obtenir des valeurs représentatives du milieu naturel, il est essentiel d'utiliser un milieu d'extraction aussi proche que possible de l'eau naturelle en contact avec le sédiment. L'eau naturelle peut être utilisée si elle est dépourvue de phosphate. Une solution dont le pH et les caractéristiques tampon sont équivalents de ceux de l'eau naturelle peut également convenir. La méthode d'Extrapolation à Dilution Infinie (EDI)

aboutit à des résultats de 2 à 10 fois supérieurs à ceux obtenus par les méthodes d'extraction unique, tout en respectant rigoureusement la loi de l'équilibre d'échange. Elle a permis de comparer le pouvoir d'extraction des différents extractants couramment utilisés pour évaluer cette forme et elle permet de comparer dans de bonnes conditions les sédiments en tant que réservoirs de phosphate échangeable.

Les études menées dans l'estuaire de la Seine mettent en évidence une relative constance des formes de phosphore dans la matière particulaire aux différentes époques de l'année. La proportion moyenne de phosphore particulaire potentiellement biodisponible est d'environ 50 %. En période de crue, les fortes charges de particules sont transférées dans la baie ; elles tendent à accroître considérablement les teneurs de phosphore particulaire biodisponible. Cette charge particulaire peut alors contribuer de manière significative à l'enrichissement de la baie et ceci en particulier en période de floraison du phytoplancton.

En Baie de Seine, les sédiments sont pauvres en phosphore. Les deux formes inorganiques du phosphore associées aux fines particules (P-Fe/Al et P-éch) présentent un gradient Est/Ouest. Ces résultats sont en accord avec la dynamique sédimentaire, qui prévoit que le matériel fin provenant de l'estuaire est entraîné le long de la côte Est. Nos études mettent en évidence une grande stabilité de cette distribution spatiale dans le temps. Le P-Ca présente des concentrations à la fois stables dans l'espace et le temps (excepté une étroite bande à l'Est). Le phosphore organique montre de grandes variations spatiales et temporelles. Ces variations ne sont pas liées aux apports continentaux mais au cycle biologique (assimilation et reminéralisation du phosphore) dans la baie. Il existe en particulier une liaison étroite entre les augmentations de P-orga sédimentaire et les floraisons phytoplanctoniques. Ces résultats indiquent que le décalage entre l'augmentation du P-orga au niveau benthique et les développements phytoplanctoniques est court. Les larges variations du P-orga mises en évidence lors de la période productive, montrent que cette forme ne s'accumule pas durablement dans la baie. En estuaire de Loire et en Gironde, le P-orga est principalement associé aux particules fines. En estuaire de Loire, les sédiments vaseux sont caractérisés par des teneurs hivernales en P-orga sédimentaire au moins trois fois supérieures à celles de la Baie de Seine. Le P-orga, peut représenter jusqu'à 60 % du stock de phosphore du sédiment. Les sédiments, riches en particules fines, présentent par ailleurs des teneurs en P-Fe/Al et P-éch plus élevées qu'en Baie de Seine. Les transferts de matériel fin lors des crues d'hiver semblent, comme en Baie de Seine, être à l'origine d'un gradient décroissant de concentration pour ces formes de phosphore, de l'estuaire vers l'embouchure. En Gironde, les sédiments les plus vaseux sont également enrichis en phosphore organique et inorganique mais les différences avec la Baie de Seine sont assez peu marquées.

Dans la Baie de Seine, près de la moitié du phosphore sédimentaire s'inclut dans la phase inerte et peut être ignorée en termes d'enrichissement potentiel de la colonne d'eau. Le pourcentage de phosphore biodisponible sédimentaire est de l'ordre de 20 % à 40 %. Le phosphore potentiellement biodisponible représente donc une proportion relativement faible du stock de phosphore sédimentaire. Par contre, en estuaire de Loire et en Gironde, les proportions de phosphore potentiellement biodisponible sont toujours supérieures à 40 %. Les résultats soulignent l'importance des formes du phosphore sédimentaire et l'intérêt de les étudier comparativement au phosphore total.

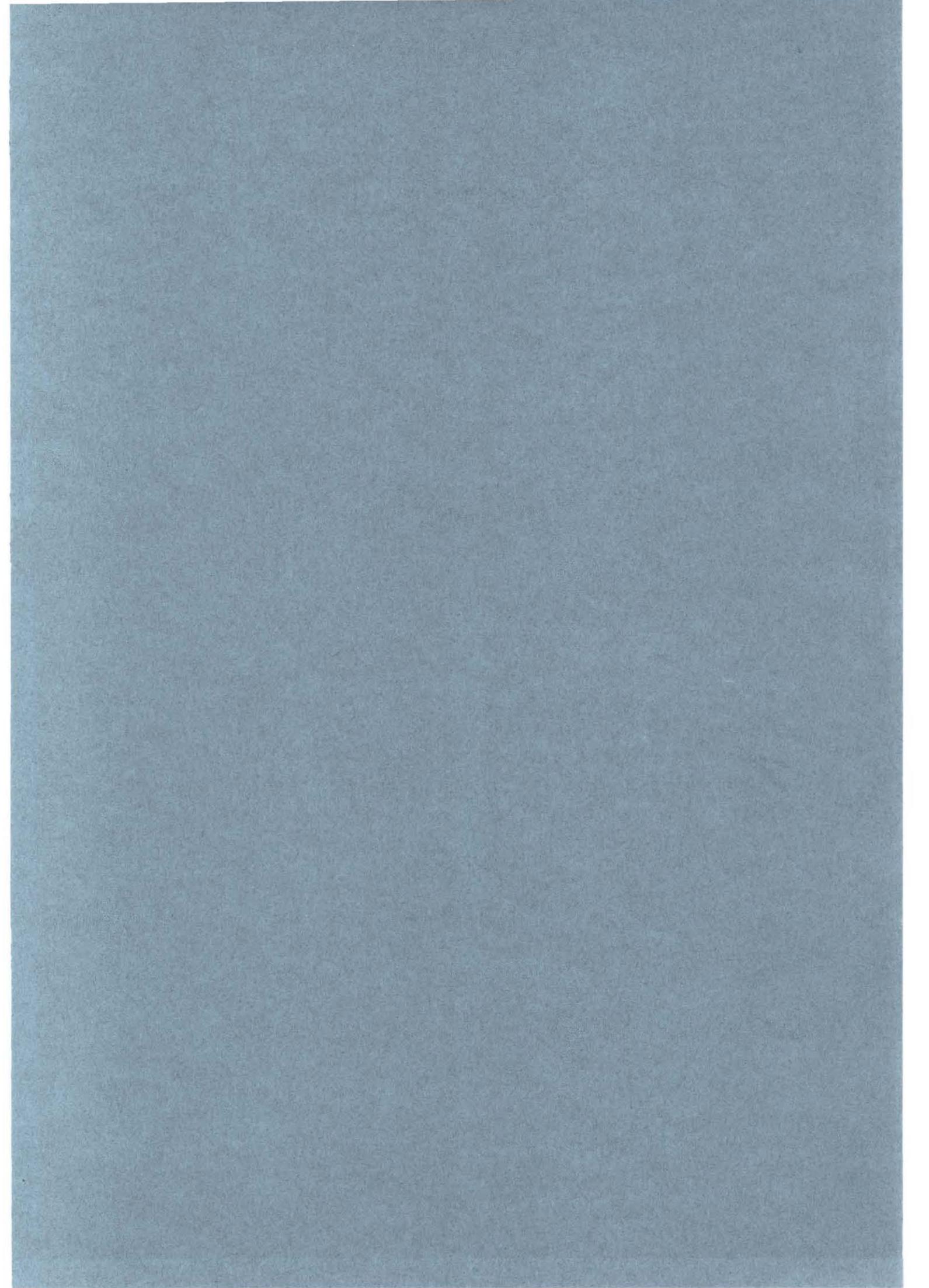
Les relations entre le phosphore et la nature des sédiments ont été examinées dans les trois systèmes étudiés. L'analyse des relations entre le P-Ca et les caractéristiques du sédiment indique que, dans les systèmes Loire et Baie de Seine, le calcium serait coquillier et d'origine marine, tandis qu'en Gironde il proviendrait de l'érosion du bassin versant. En estuaire de Loire et en Gironde les autres formes de phosphore inorganique (P-Fe/Al et P-éch), sont corrélées significativement avec la proportion de fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) des sédiments. L'évaluation du P-éch dans la fraction fine par extrapolation de ces relations conduit à des valeurs comparables à celles obtenues par mesure directe de la fraction fine. Ce n'est pas le cas en Baie de Seine où, du fait de la faible proportion de fraction fine, le calcul conduit à une surestimation de ces formes. En outre, en Baie de Seine, le P-Fe/Al et le P-éch sont aussi corrélés significativement avec une autre classe granulométrique (63-125 μm). La présence de P-Fe/Al et de P-éch principalement dans les classes granulométriques les plus fines, indique l'importance des effets de surface. Les relations positives entre le P-éch, le P-Fe/Al et la teneur en fer, confirment l'existence d'une chimi-sorption. Toutefois, il apparaît qu'à concentrations identiques en fer, les sédiments de la Baie de Seine sont quatre à cinq fois plus riches en P-Fe/Al que ceux de la Loire et de la Gironde. De ce fait, il n'est pas envisageable d'évaluer de manière générale les teneurs des différentes formes de phosphore connaissant certaines caractéristiques du sédiment (teneur en fer, granulométrie...).

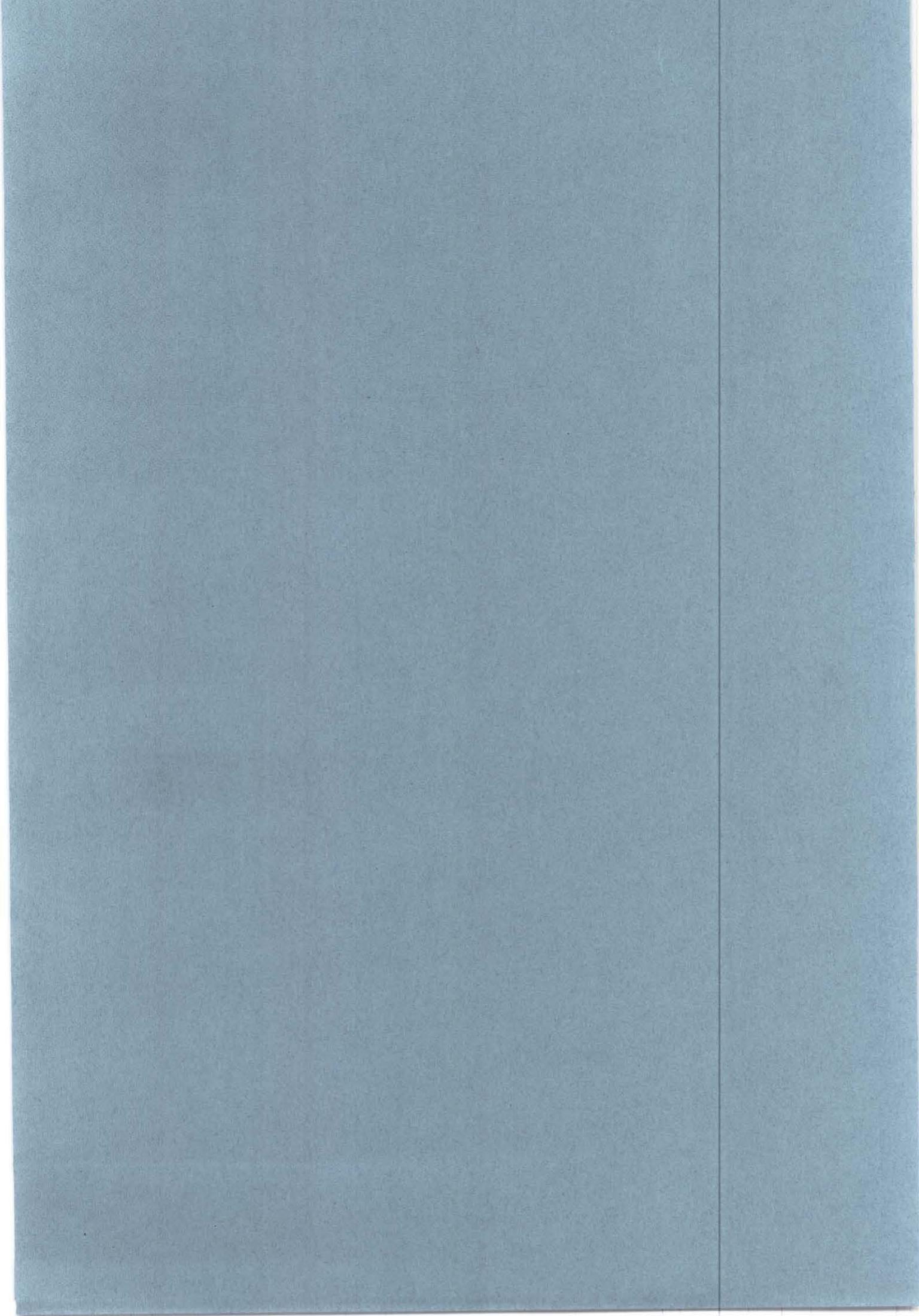
Les méthodes d'adsorption associées à la méthode d'Extrapolation à Dilution Infinie ont permis de définir les paramètres qui conditionnent les échanges à l'interface solide-liquide ; la capacité maximale d'adsorption, la constante de partage, les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption ont ainsi été déterminées. Nos résultats indiquent une élévation de la capacité maximale d'adsorption en relation avec l'augmentation de la proportion de particules fines du sédiment ou de la matière particulaire. Les capacités maximales d'adsorption sont toujours significativement supérieures aux teneurs en P-éch des sédiments. Les sédiments de la Baie de Seine et de l'estuaire de la Loire ne sont donc pas saturés en phosphate ; ce résultat valide l'hypothèse que la capacité maximale d'adsorption est toujours très supérieure au nombre de sites occupés. L'analyse des constantes de partage

montre que les sédiments sableux de la Baie de Seine sont à "l'état d'équilibre" vis à vis de l'eau interstitielle. En revanche, dans les zones perturbées de l'embouchure de la Vire ou de la Seine, les sédiments ne sont pas à "l'état d'équilibre" ; les concentrations mesurées dans l'eau interstitielle sont en effet jusqu'à cinq fois inférieures aux concentrations théoriques d'équilibre déterminées à partir de la constante de partage. Les constantes de vitesse de désorption sont comprises entre 77 et 164 h⁻¹, pour les sédiments et le matériel particulaire. La désorption est plus rapide pour les sédiments sableux que vaseux. Les constantes d'adsorption sont voisines de celles rapportées dans la littérature. L'adsorption est toujours environ 20 fois plus lente que la désorption. Nos résultats montrent que les constantes de vitesse varient en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius.

Les flux à l'interface eau-sédiment ont été mesurés en Baie de Seine à l'aide de chambres benthiques. Les niveaux de flux de phosphate sont caractéristiques des sédiments sableux (0,2 à 12 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Les flux d'ammonium (6 à 250 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) et les flux de nitrate (- 250 à + 200 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) sont conformes à ceux déjà publiés dans la littérature pour des sédiments marins côtiers. Les flux sont quasi systématiquement dirigés du sédiment vers l'eau, excepté à l'embouchure en avril, où un flux de nitrate de 250 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ vers le sédiment est observé. Ce flux élevé de nitrate vers le sédiment est attribué à une dénitrification. Ces zones de dénitrification seraient toutefois très localisées dans le sédiment car parallèlement il n'apparaît pas de libération de phosphate.

Nos résultats doivent permettre de mieux formuler, dans les modèles, les processus d'échange de phosphate à l'interface eau-sédiment, notamment en ce qui concerne leur thermodynamique. Il paraît également important à l'avenir de prendre en compte le phosphore organique. Dans cette optique, il serait souhaitable de caractériser plus précisément la forme organique du phosphore sédimentaire et d'étudier les processus qui sont impliqués dans sa dégradation.





REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M., 1983.

Manuel des analyses chimiques en milieu marin.
CNEXO, 395 p.

AMINOT, A., LE GUELLEC, A.M. & MAUVAIS, J.L., 1985.

Le fluorure en Baie de Seine.

La Baie de Seine (GRECO-MANCHE)- Université de Caen, 24-26 avril 1985, IFREMER.
Actes de Colloques, 4: 1986, p 283 à 288.

AMINOT, A., KEROUEL, R. & MAUVAIS, J.-L., 1986.

Les éléments nutritifs en Baie de Seine,
IFREMER, Actes de Colloques, 4: 289-295.

AMINOT, A., 1988.

Le phosphore en milieu marin.

AIDEC. Colloque sur le phosphore, ses dérivés et leur comportement dans le milieu naturel.
22-24 Novembre 1988, Cahier, 28(1), Octobre 1989.

AMINOT, A., GUILLAUD, J.F. & ANDRIEUX, F., 1993.

Spéciation du phosphore et apports en Baie de Seine orientale.
Oceanol. Acta, 16(5-6): 617-623.

AMINOT, A. & ANDRIEUX, F., 1996.

Concept and determination of exchangeable phosphate in aquatic sediments.
Water Res., 30(11): 2805-2811.

- AMINOT, A., GUILLAUD, J.F., ANDRIEUX, F., KEROUEL, R. & CANN, P., 1996.**
Apports de nutriments et développements phytoplanctoniques en Baie de Seine.
Oceanol. Acta, sous presse.
- AMINOT, GUILLAUD, J.-F. & KEROUEL, R., 1997.**
Hydrologie, nutriments et chlorophylle en Baie de Seine. (1978-1994).
IFREMER, Repère Océan, 132 p.
- ANDERSEN, J.M., 1975.**
Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments.
Arch. Hydrobiologia, 76(4): 411-419.
- ANDERSEN, J.M., 1976.**
An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments.
Water Res., 10: 329-331.
- ANDERSEN, J.M., 1982.**
Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment.
Water Res., 16: 1119-1126.
- ANDRIEUX, F. & AMINOT, A., 1997.**
A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France).
Continental Shelf Res., 17(10) : 1229-1245.
- ASPILA, K.I., AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y., 1976.**
A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphorus in sediments.
Analyst, 101: 187-197.
- AVOINE, J., 1981.**
L'estuaire de la Seine : Sédiments et dynamique sédimentaire.
Thèse de l'Université de Caen. U.E.R. des sciences de la terre et de l'aménagement régional.
235 p.
- AVOINE, J., 1986.**
Sediment exchanges between the Seine estuary and its adjacent shelf.
J. Geol. Soci., 144: 135-148.
- AVOINE, J., 1986.**
Evaluation des apports fluviaux dans l'estuaire de la Seine,
IFREMER, Actes de Colloques, n° 4: 117-124.
- AVOINE, J. & CREVEL, L., 1986.**
Influence des apports fluviaux en Baie de Seine.
IFREMER, Actes de Colloques, n° 4: 126-133.
- BALLS, P.W., 1989.**
The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies.
Neth. J. Sea Res., 23(1): 7-14.
- BALZER, W., GRASSHOF, K., DIECKMANN, P., HARDT, H. & PETERSONN, U., 1983.**
Redox Turnover at the sediment/water interface studied in a large bell jar system.
Oceanol. Acta, 6: 337-344.

BALZER, W., 1986.

Forms of phosphorus and its accumulation in coastal sediments of Kieler Bucht.
Ophelia, 26: 19-35.

BANOUB, M.W., 1977.

Experimental investigation on the release of phosphorus in relation to iron in freshwater/mud system.

H.L. Golterman (ed.), Interactions between sediments and fresh water: 324-330. Dr W. Junk B. V., The Hague (Netherlands).

BARROW, N.J., 1983.

A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil.
J. Soil. Sci., 733-758.

BARBAROUX, 1980.

Evolution des propriétés physiques et chimiques des sédiments dans le passage continent-océan. L'effet estuarien. (Estuaires de la Loire et ses parages.)
Thèse de 3ème cycle de l'Université de Nantes. 433 p.

BARROW, N.J., 1978.

The description of phosphate adsorption curves.
J. Soil Sci., 29: 447-462.

BATES, M.H. & NEAFUS, N. JO E., 1980.

Phosphorus release from sediments from lake Carl Blackwell, Oklahoma.
Water Res., 14: 1477-1481.

BAUWIN, G.R. & TYNER, E.H., 1957.

The nature of reductant-soluble phosphorus in soils and soil concretions.
Soil Sci. Soc. Proc., 21: 250-257.

BELLAIR, P. & POMEROL, C., 1977.

Eléments de géologie.
Armand Colin, Paris, 528 p.

BENZECRI, F., 1980.

Introduction à l'analyse des correspondances d'après un exemple de données médicales.
Les Cahiers de l'Analyse des Données, 5(3): 283-310.

BERLAND, B.R., BONIN, D.J. & MAESTRINI, S.Y., 1980.

Azote ou phosphore? Considérations sur le "paradoxe nutritionnel" de la Méditerranée.
Oceanol. Acta, 3(1): 135-142.

BERNER, R.A., RUTTENBERG, K.C., INGALL, E.D. & RAO, JI-L., 1993. The nature of phosphorus burial in modern marine sediments. Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and global changes. Edited by R. Wollast, F.T. Mackenzie and L. Chou. 1993.

BOERS, P.C.M. & VAN HESE, O., 1988.

Phosphorus release from the peaty sediments of the Loosdrecht Lakes (The Netherlands).
Water Res., 22: 355-363.

BOZONGO, J.C.J., 1990.

Phosphore et sédiments : Méthodes d'analyse-stockage-relargage-biodisponibilité.
Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I, mention: Sciences Biologiques. 190 p.

BOSTRÖM, B., JANSSON, M. & FORSBERG, C., 1982.

Phosphorous release from lake sediments.

Arch. Hydrobiol. Beik. Ergebn. Limnol., 18 : 5-9.

BOSTRÖM, B. & PETTERSON, K., 1982.

Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments.

Hydrobiologia, 92: 415-429.

BOUGIS, P., 1974.

Ecologie du plancton marin. I. Le phytoplancton.

Collection d'écologie, Masson et Cies eds, 2: 196 p.

BRAY, R.H. & KURTZ, L.T., 1945.

The determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils.

Soil Sci. 59: 39-45.

BRINKMAN, A.G., 1993.

A double-layer model for ion adsorption onto metal oxides, applied to experimental data and to natural sediments of lake Veluwe, The Netherlands.

Hydrobiologia, 253: 83-98.

BROMFIELD, S.M., 1967.

Phosphate sorbing sites in acid soils. I. An examination of the use of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound phosphate soils.

Aust. J. Soil Res., 5: 93-102.

BUAT-MENART, P., DAVIES, J., REMOUKAKI, E., MIQUEL, J.C., BERGAMETTI, G.,

LAMBERT, C.E., EZAT, U., QUETEL, C., LA ROSA, J. & FOWLER, S.W., 1989.

Non-steady-state biological removal of atmospheric particles from mediterranean surface waters.

Nature, Lond., 340: 131-134.

BURRUS DE BONCOURT, D., 1984.

Contribution à l'étude de transport du phosphore dans le Rhône Alpin.

Thèse docteur ès Sciences. Université de Genève. Institut F. A. Forel. Faculté des Sciences de Genève, 100 p.

CALLENDER, E., 1982.

Benthic phosphorus regeneration in the Potomac river estuary.

Hydrobiologia, 92: 431-446.

CALLENDER, E. & HAMMOND, D.E., 1982.

Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac river estuary.

Estuar. Coast. Shelf Sci., 15: 395-413.

CARPENTER, P.D. & SMITH, J.D., 1984.

Effect of pH, Iron and Humic acid on the estuarine Behaviour of phosphate.

Environ. Technol. Lett., 6: 65-72.

CASTAING, P., 1981.

Le transfert à l'océan des suspensions estuariennes. Cas de la Gironde. Mémoire de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine.

Thèse Doct. Etat ès-Sc., Université de Bordeaux I, (1981), 530 p.

CHANG, S.C. & JACKSON, M.L., 1957.

Fractionation of soil phosphorus.

Soil Sci., 84: 133-144.

CHAPELLE, A., 1995.

A preliminary model of nutrient cycling in sediments of a Mediterranean lagoon.

Ecol. Modelling, 80: 131-147.

CHESTER, R. & HUGHES, M.J., 1967.

A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals, and absorbed trace elements from pelagic sediments.

Chem. Geol., 2: 249-262.

CLARK, J.F., SIMPSON, H.J., BOPP, R.F. & DECK, B., 1992.

Geochemistry and loading history of phosphate and silicate in the Hudson estuary.

Estuar. Coast. Shelf Sci., 34: 213-233.

CLAVERO, V., GARCIA, M., FERNANDEZ, J.A. & NIELL, F.X., 1993.

Adsorption-desorption of phosphate and its availability in the sediment of a saline lake (Fuente de Piedra, southern Spain).

Int. J. Salt Lake Res., 2(2): 153-163.

COPIN-MONTEGUT, G., 1988.

Chimie marine.

Oceanis, 19(5), 173 p.

COWEN, W.F. & LEE, G.F., 1976.

Phosphorus availability in particulate materials transported by urban runoff.

Jour. Water Poll. Control. Fed., 48(3): 580-591.

CROSBY, S.A., MILLWARD, G.E., BUTLER, E.I., TURNER, D.R. & WHITFIELD, 1984.

Kinetics of phosphate adsorption by iron oxyhydroxides in Aqueous Systems.

Estuar., Coast. Shelf Sci., 19: 257-270.

C.S.E.E.L., 1984.

Rapport Scientifique et Technique final du C.S.E.E.L.,

Comité Scientifique pour l'Environnement de l'Estuaire de la Loire, n°55, 158 p.,

C.N.E.X.O. éd.

DAVIES, R.B., THURLOW, D.L. & BREWSTER, F.E., 1975.

Effects of burrowing tubificid worms on the exchanges of phosphorus between lake sediment and overlaying water.

Verh. Int. Verein. Limnol., 19: 382-394.

DE JONGE, V.N., ENGELKES, M.M. & BAKKER, J.F., 1993.

Bio-availability of phosphorus in sediments of the western Dutch Wadden Sea.

Hydrobiologia, 253: 151-163.

DEAN, L.A., 1938.

An attempted fractionation of the soil phosphorus.

J. Agric. Sci., 28: 235-246.

- DE GROOT, C.J. & GOLTERMAN, H.L., 1990.**
Sequential fractionation of sediment phosphate.
Hydrobiologia, **192**: 143-148.
- DE GROOT, C.J. & GOLTERMAN, H.L., 1993.**
On the presence of organic phosphate in some Camargue sediments : evidence for the importance of phytate.
Hydrobiologia, **252**(1): 117-126.
- D'ELIA, C.F., SANDERS, J.G. & BOYNTON, W.R., 1986.**
Nutrient enrichment studies in a coastal plain estuary: phytoplankton growth in large-scale, continuous cultures.
Can. J. Fish. Aquat. Sci., **43**: 397-406.
- DEPINTO, J.V., YOUNG, T.C. & MARTIN, S.C., 1981.**
Algal-available phosphorus in suspended sediments from lower great lakes tributaries.
J. Great Lake Res., **7**(3): 311-325.
- DESPREAUX, M., 1990.**
Phosphore et azote dans les sédiments du fleuve Charente. Variations saisonnières et mobilité potentielle.
Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon I-CEMAGREF Lyon, 1990, 227 p.
- DETENBECK, N.E. & BREZONIK, P.L., 1991.**
Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake. 1. An evaluation of kinetic and equilibrium models.
Env. Sci. Technol., **25**: 395-403.
- DEVOL, A.H. & CHRISTENSEN, J.P., 1993.**
Benthic fluxes and nitrogen cycling in sediments of the continental margin of the Eastern North Pacific.
J. Mar. Res., **51**: 345-372.
- DOBOLYI, E. & BIDLO, G., 1980.**
Contribution to the study on bottom sediment in lake Balaton. I. Determination of phosphorus minerals in the sediment.
Int. Revue ges. Hydrobiologia, **65**(4): 489-497.
- DONAGHAY, P.L. & KLOS, E., 1985.**
Physical, chemical and biological responses to simulated wind and tidal mixing experimental marine ecosystems.
Mar. Ecol. Prog. Ser., **26**: 35-45.
- DRAKE, J.C. & HEANY, S.I., 1987.**
Occurrence of phosphorus and its potential remobilization in the littoral sediments of a productive English lake.
Freshwat. Biol., **17**: 513-523.
- DUCHART, P., PRICE, N.B. & CALVERT, S.E., 1973.**
Trace metals in sediment pore waters.
Limnol. Oceanogr., **18**: 605-610.

DUPONT, J.P. & LAFITE, R., 1985.

Contribution à la compréhension des mécanismes hydrodynamiques et hydrosédimentaires en Baie de Somme.

Actes du Muséum de Rouen, 7: 138-154.

DUPONT, J.P. & LAFITE, R., 1986.

Importance et rôle du matériel organique vivant et inerte dans les suspensions de la Baie de Seine.

La Baie de Seine (Greco-Manche), IFREMER, *Actes de Colloques* n° 4, p 155-161.

DUPONT, J.-P., LAFITE, R. & LAMBOY, M., 1986.

Contribution de l'étude des suspensions à la compréhension des mécanismes hydrosédimentaires estuariens et littoraux en Manche Centrale et Orientale.

La Baie de Seine (Greco-Manche), IFREMER, *Actes de Colloques* n° 4, p 145-153.

DUPONT, J.-P., LAFITE, R., HUAULT, M-F, HOMMERIL, P. & MEYER, R., 1994.

Continental/Marine ratio changes in suspended and settled matter across a macrotidal estuary (The Seine estuary, Northwestern France).

Mar. Geol., 120(1-2): 27-40.

EINSELE, W., 1938.

Über chemische und kolloidchemische Vorgänge in Eisen-Phosphat-Systemen unter limnologischen und limnogeologischen Gesichtspunkten.

Arch. Hydrobiol., 33: 361-387.

ELDERFIELD, H., LUEDTKE, N., MCCAFFREY, R.J. & BENDER, M., 1981.

Benthic flux studies in Narragansett Bay.

Am. J. Sci., 281: 768-787.

ELDERFIELD, H., 1981.

Metal-organic associations in interstitial waters of Narragansett Bay sediments.

Am. J. Sci., 281: 1184-1196.

EMSLEY, J., 1980.

The phosphorus cycle.

The Handbook of environmental chemistry, Springer-Verlag, Berlin, vol. 1, part A, 147-167.

ENGLER, R.P., BRANNON, J.M., ROSE, J. & BIGHAM, G., 1977.

A practical selective extraction procedure for sediment characterization.

Chen, J.F., (Ed.), Chemistry of marine sediments, p 163-171. Ann Arbor Science Publications.

ENELL, M. & LÖFGREN, S., 1988.

Phosphorus in interstitial water : methods and dynamics.

Hydrobiologia, 170: 103-132.

ENOKSSON, V. & SAMUELSON, M.O., 1987.

Nitrification and dissimilatory ammonium production and their effects on nitrogen flux over the sediment-water interface in bioturbated coastal sediments.

Mar. Ecol. Prog. Ser., 36: 181-189.

ETCHEBER, H., 1983.

Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien : comportement, bilan, propriétés.
Cas de la Gironde.

Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences. Université de Bordeaux I. 263 p.

EVANS, R.L. & JURINAK, J.J., 1976.

Kinetics of phosphate release from a desert soil.

Soil Sci., 121: 205-211.

FIFE, C.V., 1959.

An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: I.

Soil Sci., 87: 13-21.

FIFE, C.V., 1959.

An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: II

Soil Sci., 87: 83-88.

FIFE, C.V., 1962.

An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: III. Detailed studies on selected soils.

Soil Sci., 93: 113-123.

FIFE, C.V., 1962.

An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: IV.

Soil Sci., 96: 112-120.

FISHER, T.R., CARLSON, P.R. & BARBER, R.T., 1982.

Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries.

Estuar. Coast. Shelf Sci., 14: 101-116.

FLEICHER, S., 1983.

Microbial phosphorus release during enhanced glycolysis.

Naturwissenschaften, 70: 415-416.

FLEICHER, S., 1986.

Aerobic uptake of Fe(III)-precipitated phosphorus by microorganisms.

Arch. Hydrobiol., 107: 269-277.

FOX, I., MALATI, M.A. & PERRY, R., 1989.

The adsorption and release of phosphate from sediments of a river receiving sewage effluent.

Water Res., 23(6): 725-732.

FRINK, C.R., 1969.

Fractionation of phosphorus in lake sediments : analytical evaluation.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 326-328.

FRINK, C.R., 1969.

Chemical and mineralogical characteristics of eutrophic lake sediments.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33: 369-372.

FROELICH, P.N., BENDER, M.L., LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R. & DEVRIES, T., 1982.

The marine phosphorus cycle.

Am. J. Sci., 282: 474-511.

FROELICH, P.N., 1988.

Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism.

Limnol. Oceanogr., 33 (4, Part 2): 649-668.

FURUMAI, H., KONDO, T. & OHGAKI, S., 1989.

Phosphorus exchange kinetics and exchangeable phosphorus forms in sediments.

Water Res., 23(6): 685-691.

FURUMAI, H. & OHGAKI, S., 1989.

Adsorption-desorption of phosphorus by lake sediments under anaerobic conditions.

Water Res., 6: 677-683.

GÄCHTER, R., MEYER, J.S. AND MARES, A., 1988.

Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments.

Limnol. Oceanogr., 33(6): 1542-1558.

GÄCHTER, R. & MEYER, J.S., 1993.

The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments.

Hydrobiologia, 253: 103-121.

GAULTIER, V., 1994.

Contribution à l'étude des échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment en milieu fluvial.

Evaluation des flux. Mesure des capacités de relargage et d'adsorption des sédiments.

Applications aux fleuves Seine et Charente.

Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-CEMAGREF Lyon, 305 p.

GERRITSE, R.G. & ZUGEC, I., 1977.

The phosphorus cycle in pig slurry measured from $^{32}\text{PO}_4$ distribution rates.

J. Agric. Sci. Camb., 88: 101-109.

GIORDANI, P. & ASTORRI, M., 1986.

Phosphate analysis of marine sediments.

Chem. Ecol., 2:103-112.

GOLDMAN, C.R. & HORN, A.J., 1983.

Phosphorus.

Limnology, (Chapitre III). Goldman, C.R., (Ed.). Mc Graw-Hill, Inc. (Pub.), 464 p.

GOLTERMAN, C.R., 1960.

Studies on the cycle of elements in fresh water.

Acta Bot. Neerland, 9: 1-58.

GOLTERMAN, H.L., BAKELS, C.C. & JAKOBS-MOGELIN, J., 1969.

Availability of mud phosphates for the growth of algae.

Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol., 17: 467-469.

GOLTERMAN, H.L., 1975.

Physiological limnology.

Elsevier, Amsterdam.

GOLTERMAN, H.L., 1984.

Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater.
Verh. Int. Verein. Limnol., 22: 23-59.

GOLTERMAN, H.L., 1988.

The calcium and iron bound phosphate phase diagram.
Hydrobiologia, 159: 149-151.

GOLTERMAN, H.L. & BOOMAN, A., 1988.

Sequential extraction of iron-phosphate and calcium phosphate from sediments by chelating agents.
Verh. Int. Verein. Limnol., 23: 904-909.

GOMEZ, E., 1995.

Etude du stockage et du relargage du phosphore des sédiments de l'Etang du Méjean.
Programme National d'Océanographie Côtière, *Rapport d'activité* 1995, 47 p.

GOUJON, R., DUPONT, J.-P. & MEYER, R., 1992.

L'estuaire de la Seine.
Compte-rendu du colloque national "Estuaires et Deltas : des milieux menacés ?", Bègles, 25 juin 1992, 8 p.

GOULEAU, D. & SORIANO, 1969.

Etude sédimentologique et géothermique de la Baie de Bourgneuf.
Cah. océanogr., XIXème année, n° 1.

GOULEAU, D., 1971.

Le remplissage sédimentaire de la Baie de Bourgneuf.
Bull. du B.R.G.M., 2ème série, section IV, n° 1.

GRAY, C.B.J. & KIRKLAND, R.A., 1986.

Suspended sediment phosphorus composition in tributaries of the Okanagan lakes, B.C.
Water Res., 20(9): 1193-1196.

GRANELI, W., 1979.

The influence of *Chironomus plumosus* larvae on the exchange of dissolved substances between sediments and water.
Hydrobiologia, 66:149-159.

GRANELI, E., 1987.

Nutrient limitation of phytoplankton biomass in a brackish water bay highly influenced by river discharge.
Estuar. Coast. Shelf Sci., 25: 555-565.

GRENZ, C., MOUTIN, T., PICOT, B. & MASSE, H., 1991.

Comparaison de deux méthodes de mesure de flux de nutriments à l'interface eau-sédiment: méthode des peepers et méthode des chambres benthiques.
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 313, Série III. p239-244.

GRIM, R.E., 1962.

Structure and properties of the Clay Minerals.
Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill International series in the earth and planetary sciences. Frank Press (Consulting Editor), New-York, 422 p.

- GUEZENNEC, L., 1994.**
Mesure en continu de la turbidité en Seine Aval. (Metrologie, suivi, interprétation).
D.E.A National d'Hydrologie, 55 p.
- GUILLAUD, J.-F., 1983.**
Les flux de sels nutritifs dans l'estuaire de la Seine (France) ; rôle et importance du bouchon vaseux au cours du mélange estuarien.
Can. J. Fish. aquat. Sci., suppl., 1(40): 180-187.
- GUPTA, S.K. & CHEN, K.Y., 1975.**
Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments.
Environ. Let., 10(2): 129-158.
- HALLBERG, R.O., 1992.**
Sediments: their interaction with biogeochemical cycles through formation and diagenesis.
Global Biogeochemical Cycles. Butcher S.S., et al., (Ed). Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich (Pub.), London.
- HARMS, L.L., VIDAL, P.H. & MC DERMOTT, T.E., 1978.**
Phosphorus interactions with streambed sediments.
J. environ. Eng. Div. 104EE2, 271-278.
- HARRISON, M.J., PACHA, R.E. & MORITA, R.Y., 1972.**
Solubilization of inorganic phosphates by bacteria isolated from upper Klamath lake sediment.
Limnol. Oceanogr., 17: 50-57.
- HARRISON, P.J., HU, M.H., YANG, Y.P. & LU, X., 1990.**
Phosphate limitation in estuarine and coastal waters of China.
J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 140: 79-87.
- HARTER, R.D., 1968.**
Adsorption of phosphorus by lake sediment.
Soil Sci. Soc. Amer., 32: 514-518.
- HASEMAN, J.F., BROWN, E.H. & WHITT, C.D., 1950.**
Some réactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminium.
Soil Sci., 70: 257-271.
- HASLER, A.D. & EINSELE, W.G., 1948.**
Fertilization for increasing productivity of natural inland waters.
Trans. North Amer. Wildl. Conf., 13: 527-555.
- HEGEMAN, D.A., JOHNSON, A.H. & KEENAN, J.D., 1983.**
Determination of algal available phosphorus in soil and sediment: A Review and Analysis.
J. Environ. Qual., 12(1): 12-16.
- HENRIKSEN, K. & KEMP, W.M., 1988.**
Nitrification in estuarine and coastal marine sediments, p. 207-249.
T.H. Blackburn and J. Sørensen (eds), Nitrogen cycling in coastal marine environments.
- HENRIKSEN, K., BLACKBURN, T.H., LOMSTEIN, B.A., MCCROY, C.P., 1993**
Rates of nitrification, distribution of nitrifying bacteria and inorganic ? fluxes in northern Bering-Chukchi shelf sediments.
Cont. Shelf Res., 13 (5-6): 629-651

- HIJLTJES, A.H.M. & LIJKLEMA, L., 1980.**
Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments.
J. Environ., 9(3): 405-407.
- HOLDREN, G.C. & ARMSTRONG, D.E., 1980.**
Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores.
Environ. Sci. Technol., 14: 79-87.
- HOPKINSON, C.S., JR., 1987.**
Nutrient regeneration in shallow-water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, USA.
Mar. Biol., 94: 127-142.
- HOSOMI, M., OKADA, M. & SUDO, R., 1982.**
Release of phosphorus from lake sediments.
Environ. Int., 7: 93-98.
- HOUSE, W.A., CASEY, H., DONALDSON, L., SMITH, S., 1986.**
Factors affecting the coprecipitation of inorganic phosphate with calcite in hardwater.
Water Res., 20(7): 917-922.
- HOUSE, W.A., DENISON, F.H. & ARMITAGE, P.D., 1995.**
Comparison of the uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment.
Water Res., 29(3): 767-779.
- HUANG, C.P., 1977.**
Removal of phosphate by powdered aluminium oxide adsorption.
J. Wat. Pollut. Control Fed., 49: 1811-1817.
- HWANG, C.P., LACKIE, T.H. & HUANG, P.M., 1976.**
Adsorption of inorganic phosphorus by lake sediments.
Jour. Water Poll. Control. Fed., 48(12): 2754-2760.
- ISHIO, S., KUWAHARA, M. & NAKAGAWA, H., 1986.**
Conversion of AlPO₄-P to Fe-bound P in sea sediments.
Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 46: 979-989.
- JACKSON, M.L., 1958.**
Soil chemical analysis.
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- JAHNKE, R.A., 1988.**
The phosphorus cycle (Chapitre 14).
Global Biogeochemical cycles. Butcher S.S., *et al.*, (Ed.). Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich (Pub.), London.
- JANSSON, M., 1987.**
Anaerobic Dissolution of iron-phosphorus complexes in sediment due to the activity of nitrate-reducing bacteria.
Microb. Ecol., 14: 81-89.
- JEGOU, A.M. & CREZE, J.Y., 1977.**
Parcs et réserves en milieu marin. La Baie de Bourgneuf.
CNEXO, 168 p.

JENKINS, D., FERGUSON, J.F. & MENAR, A.B., 1971.

Chemical processes for phosphate removal.

Water Res., 5: 369-389.

JENKINS, M.C. & KEMP, W.M., 1984.

The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments.

Limnol. Oceanogr., 29(3): 609-619.

JENSEN, H.S. & THAMDRUP, B., 1993.

Iron-phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction.

Hydrobiologia, 253: 47-59.

JØRGENSEN, B.B., 1977a.

The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark).

Limnol. Oceanogr., 22: 814-820.

JØRGENSEN, B.B., 1977b.

Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments.

Mar. Biol., 41: 7-17.

JØRGENSEN, S.E., KAMP-NIELSEN, L. & MEJER, H.F., 1982.

Comparison of a simple and a complex sediment phosphorus model.

Ecol. Modelling, 16: 99-124.

JOUANNEAU, J.M. & LATOUCHE, C., 1981.

The Gironde Estuary. Contributions to Sedimentology.

Füchtbauer, H., (Ed.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 1981, 115 p.

KAMP-NIELSEN, L. & DENMARK, H., 1974.

Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates.

Arch. Hydrobiol., 73(2): 218-237.

KAMP-NIELSEN, L., 1975.

A kinetic approach to the aerobic sediment-water exchange of phosphorus in lake Esrom.

Ecol. Modelling, 1: 153-160.

KAMP-NIELSEN, L., 1983.

Sediment-water exchange models.

Application of Ecological Modelling in Environmental Management. Jorgensen, S.E. (ed), 35 p.

KELDERMAN, P. & VAN DER REPE, A.M., 1982.

Temperature dependence of sediment-water exchanges in Lake Grevelingen, SW, Netherlands.

Hydrobiologia, 92: 489-490.

KHIN, A. & LEEPER, G.W., 1960.

Modifications in Chang and Jackson's procedure for fractionating soil phosphorus.

Agrochimica IV, 3: 246-254.

KIRKWOOD, D., AMINOT, A. & PERTILÄ, M., 1991.

ICES Report on the Results of the Fourth Intercomparison Exercise for Nutrients in Sea Water.

ICES Coop. Res. Rep., N° 174. 83 p.

KOIKE, I. & HATTORRI, A., 1978.

Simultaneous determinations of nitrification and nitrate reduction in coastal sediment by a ¹⁵N dilution technique.

Appl. environ. Microbiol., 35: 853-857.

KOOP, K., BOYNTON, W.R., WULFF, F. & CARMAN, R., 1990.

Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea.

Mar. Ecol. Prog. Ser., 63: 65-77.

KROM, M. D. & BERNER, R. A., 1980b.

Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments.

Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1577-1581.

KROM, M. D. & BERNER, R. A., 1981.

The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment.

Geochim. Cosmochim. Acta 45: 207-266.

KU, W.C., DIGIANO, F.A. & FENG, T.H., 1978.

Factors affecting phosphate adsorption equilibria in lake sediments.

Water Res., 12: 1069-1074.

KUO, S. & LOTSE, E. G., 1974.

Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 38: 50-54.

KURMIES, B., 1972.

Zur fraktionierung der bodenphosphate.

Phosphorsaure, 29: 118-151.

LAFITE, R., DUPONT, J.-P. & LAMBOY, M., 1986.

Stratégie d'étude des suspensions mise en oeuvre en Baie de Seine.

La Baie de Seine (Greco-Manche), IFREMER, Actes de Colloques n° 4, p 135-143.

LAFITE, R., 1990.

Caractérisation et dynamique des particules en suspension dans un domaine marin macrotidal influencé par un estuaire : l'exemple de la Baie de Seine Orientale (France).

Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen. U.F.R. des Sciences et Techniques, Département de Géologie. 294 p.

LARSONNEUR, C., 1971.

Manche Centrale et Baie de Seine: géologie du substratum et des dépôts meubles.

Thèse, Université de Caen.

LARSONNEUR, C., 1977.

La cartographie des dépôts meubles sur le plateau continental français : méthode mise au point et utilisée en Manche.

J. Rech. Océanogr., II(2): 33-39.

LARSONNEUR, V., 1986.

Dynamique des suspensions et des dépôts en Baie de Seine : une synthèse des résultats.
La Baie de Seine (Greco-Manche), Actes de Colloques n° 4, p 93-107.

LERAT, Y., 1990.

Cycles annuels de la matière organique et des éléments nutritifs dans les sédiments d'un écosystème côtier (Baie de Morlaix, France), interactions avec le compartiment pélagique.
Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale, Faculté des sciences et techniques de Brest, 212 p.

LERAT, Y., LASSERE, P. & LE CORRE, P., 1990.

Seasonal changes in pore water concentrations of nutrient and their diffusive fluxes at the sediment water interface.

J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 136: 135-160

LI, W.C., ARMSTRONG, D.E. & HARRIS, R.F., 1973.

Measurement of exchangeable inorganic phosphate in lake sediments.

Environ. Sci. Technol., 7: 454-456.

LIBES, S., 1993.

An introduction to Marine Biogeochemistry.

John Wiley & Sons, Inc. (Ed), New York. 734 p.

LIJKLEMA, L., 1977.

The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments.

H. L. Golterman (ed.), *Interactions between sediments and freshwater* : p 313-317. Dr W. Junk B. V., The Hague.

LIJKLEMA, L., 1980.

Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminium hydroxides.

Environ. Sci. Technol., 14(5): 537-541.

LIJKLEMA, L., GELENCSE, P., SZILAGYI, F., 1983.

Sediments and sediment-water interaction.

L. Somlyódy, S. Herodek et J. Fisher. *Eutrophication of shallow lakes : modeling and management*. IIASA Collaborative *Proc. Ser.* CP-83-S3, p 81-100.

LIVINGSTONE, D.A. & BOYKIN, J.C., 1962.

Vertical distribution of phosphorus in Linsley pond mud.

Limnol. Oceanogr., 7: 57-62.

LOGAN, T.J. OLOYA, T.O. & YAKSICH, S.M., 1979.

Phosphate characteristics and bioavailability of suspended sediments from streams draining into lake Erie.

J. Great lakes Res., 5: 112-123.

LOPEZ, P., LLUCH, X., VIDAL, M. & MORGUI, J.A., 1996.

Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition.

Estuar. Coast. Shelf Sci., 42: 185-196.

LOW, P.F. & BLACK, C.A., 1950.

Reactions of phosphate with kaolinite.

Soil Sci., 70: 273-290.

LUCOTTE, M. & D'ANGLEJAN, B., 1983.

Forms of phosphorus and phosphorus-iron relationships in the suspended matter of the St Laurent Estuary.

Can. J. Earth Sci., 20: 1880-1890.

MACKENZIE, F.T., MAY VER, L., SABINE, C. & LANE, M., 1993.

C, N, P, S, Global biogeochemical cycles and modelling of global change.

Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and global changes. Edited by R. Wollast, F.T. Mackenzie and L. Chou. 1993.

MAINE, M., HAMMERLY, J., LEGUIZAMON, M.S. & PIZARRO, M., 1992.

Influence of the pH and redox potential on phosphate activity in the Parana Medio system.

Hydrobiologia, 228: 83-90.

MAURICE, L., 1993.

Contribution au livre blanc de la Gironde ; La qualité des eaux dans l'estuaire de la Gironde : 2-synthèse.

Rapport interne IFREMER. DEL/93.17/TOULON. 52 p.

MCCALLISTER, D.L. & LOGAN, T.J., 1978.

Phosphate adsorption-desorption characteristics of soils and bottom sediments in the Maumee River Basin of Ohio.

J. Environ. Qual., 7: 87-92.

MCCARTHY, J.J., WYNNE, D. & BERMAN, T., 1982.

The uptake of dissolved nitrogenous nutrients by lake Kinneret (Israel) microplankton.

Limnol. Oceanogr., 27(4): 673-680.

MCCONNEL, D., 1970.

Crystal chemistry of bone material : hydrated carbonate apatites.

Am. Mineral., 55: 1659-1669.

MEHTA, N.C., LEGG, J.O., GORING, G.A.I. & BLACK, C.A., 1954.

Determination of organic phosphorus in soils : I. Extraction method.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 18: 443-449.

MEIXNER, E.R. & SINGER, J.M., 1985.

Phosphorus fractions from a chronosequence of alluvial soils, San Joaquin Valley, California.

Soil Sci., 139(1): 37-46.

MENESGUEN, A., 1990.

Présentation du phénomène d'eutrophisation littorale.

IFREMER, Bendor, 13-15 juin 1990, Actes de Colloques, 11: 35-52.

MERCERON, M., 1987.

Mortalités de poissons en Baie de Vilaine (juillet 1982). Causes, Mécanismes, propositions d'action.

Rapport IFREMER/DERO-87. 14-EL, 99 p.

MESNAGE, V., 1994.

Contribution à l'étude de la mobilité des formes de phosphate à l'interface eau-sédiment dans les écosystèmes lagunaires.

Thèse de Doctorat. Université de Montpellier I. Unités de Formation et de Recherche Pharmaceutiques. 253 p.

MIGNIOT, C., 1989.

Dynamique sédimentaire estuarienne. Matériaux cohésifs et non cohésifs.
Connaissance et gestion de la frange littorale et du proche plateau continental. Cours intensif européen, Bordeaux, France, 15-28 septembre 1985.

MONBET, Y., CHARDY, P. & GROS, PH., 1991.

Benthic fluxes studies in the Bay of St Brieuc.
ICES Benthic Ecology Working Group- Halifax-Canada- May, 6-09-1991.

MORSE, J.W. & COOK, N., 1978.

The distribution and forms of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments.
Limnol. Oceanogr., 23(4): 825-830.

MORTIMER, C.H., 1941.

The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes, I.
J. Ecol., 29: 280-329.

MORTIMER, C.H., 1942.

The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes, II.
J. Ecol., 30: 147-201.

MOUTIN, T., GAL, J.Y., EL HALOUANI H., PICOT, B. & BONTOUX, J., 1992.

Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium-phosphate. Theoretical and experimental results.
Water Res., 26(11): 1445-1450.

MURPHY, J. & RILEY, J.P., 1962.

A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water.
Anal. Chim. Acta, 27: 31-36.

MYERS, V.B. & IVERSON, R.I., 1981.

Phosphorus and nitrogen limited phytoplankton productivity in northeastern Gulf of Mexico coastal estuaries, p 569-582.
B.J. Neilson and L.E. Cronin (eds.), *Estuaries and nutrients. Humana.*

NAKANISHI, H., UKITA, M. & KAWAI, Y., 1986.

Study on the modelling of the behavior of phosphorus released from sediments.
Ecol. Modelling, 31: 105-123.

NOWICKI, B.L. & NIXON, S.W., 1985.

Benthic nutrient remineralization in a coastal lagoon ecosystem.
Estuaries, 8: 192-190.

NUR, R. & BATES, M. H., 1979.

The effects of pH on the aluminium, iron and calcium phosphate fractions of lakes sediments.
Water Res., 13: 813-815.

NÜRNBERG, G. & PETERS, R.H., 1984.

The importance of internal phosphorus load to the eutrophication of lakes with anoxic hypolimnia.
Verh. Int. Ver. Limnol., 22: 190-194.

NÜRNBERG, G.K., 1988.

Prediction of phosphorus release rates from total and reductant-soluble phosphorus in anoxic lake sediments.

Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45: 453-462.

ODUM, E.P., 1971.

Fundamentals of ecology.

Saunders.

OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S., 1957.

A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm.

Soil Sci. Soc. Proc., 144-149.

O'CONNOR, D.J. & CONNOLY, J.P., 1980.

The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient.

Water Res., 14: 1517-1523.

OSTROFSKY, M.L., 1987.

Phosphorus species in the surficial sediments of lakes of Eastern North America.

Can. J. Fish. Aquat. Sci., 44: 960-966.

PAULMIER, G. & JOLY, J.-P., 1986.

Les phénomènes d'eaux colorées en Baie de Seine.

IFREMER, *Actes de Colloques*, 4: 477-484.

PETERSEN, G.W. & COREY, R.B., 1966.

A modified Chang and Jackson's Procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30: 563-565.

PETR, T., 1976.

Bioturbation and exchange of chemicals in the mud-water interface.

Interactions between sediments and freshwater. Proceeding of an international symposium. SIL/UNESCO, 6-10 septembre 1976. Amsterdam Netherlands.

PFEIFFER, G., FORSTNER, U. & STOFFERS, P., 1982.

Speciation of reducible metal compounds in pelagic sediments by chemical extraction.

Senckenbergiana marit., 14: 23-38.

PIRIOU, J.Y., 1986.

Les marées vertes sur le littoral breton. Bilan 1985.

Rapport IFREMER/DERO-86. 29-EL, 79p.

PIZZARO, M.J., HAMMERLY, J., MAINE, M.A. & SUNE, N., 1992.

Phosphate adsorption on bottom sediments of the Rio de la Plata.

Hydrobiologia, 228: 43-54.

POLYZOPOULOS, N.A., KERAMIDAS, V.Z. & KIOSSE, H., 1985.

Phosphate sorption by some alfisols of Greece as described by commonly used isotherms.

Soil Sci. Soc. Amer. J., 49: 81-84.

PORTIELJE, R. & LIJKLEMA, L., 1993.

Sorption of phosphate by sediments as a result of enhanced external loading.
Hydrobiologia, 253: 249-261.

PRESLEY, B.J., KOLODNY, Y., NISSENBAUM, A. & KAPLON, J.R., 1972.

Early diagenesis in a reducing fjord, Saanish Inlet, British Columbia.
Geochim. Cosmochim. Acta, 36: 1073-1090.

PSENNER, R., PUCSKO, R. & SAGER, M., 1984.

Die fractionierung organischer phosphorverbindungen von sedimenten.
Arch. Hydrobiol., Suppl., 70: 111-155.

PSENNER, R., BOSTRÖM, B., DINKA, M., PETTERSON, K., PUCSKO, R. & SAGER, M., 1988.

Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment.
Arch. Hydrobiol., Beih., Ergebn. Limnol., 30: 98-103.

QUEGUINER, B., HAFSAOUI, M. & TREGUER, P., 1986.

Simultaneous uptake of ammonium and nitrate by phytoplankton in coastal ecosystems.
Estuar. Coast. Shelf Sci., 23: 751-757.

ODUM, E.P., 1971.

Fundamentals of ecology.
Saunders.

RABOUILLE, C. & GAILLARD, J-F., 1994.

Simulation of O₂, PO₄ and organic carbon behavior during a benthic chamber experiment on the deep-sea floor.
Oceanol. Acta, 17(4): 405-416

RAO, P.S.C. & DAVIDSON, J.M., 1982.

Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: a critical review.
Environ. Research. Lab. Off. Research. Develop. U.S. Environ. Protec. Agency. Athens, Georgia 30613. EPA 600/3-82-060. Grant n° R.805529-01. 341 p.

RAO, C.R.M. & REDDI, G.S., 1990. Decomposition procedure with aqua regia and hydrofluoric acid at room temperature for the spectrophotometric determination of phosphorus in rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta*, 237: 251-252.

REDFIELD, A.C., 1958.

The biological control of chemical factors in the environment.
American Scientist, 46: 205-222.

REDFIELD, A.C., KETCHUM, B.H. & RICHARDS, F.A., 1963.

The influence of organisms on the composition of sea-water.
The sea, Hill, M.N. (ed.), 2: 127-139.

REID, R.P., PHARO, C.H. & BARNES, W.C., 1980.

Direct determination of apatite in lake sediments.
Can. J. Fish. Aquat. Sci., 37: 640-646.

REYS, J.P., PLANTE-CUNY, M.R. & PLANTE, R., 1987.

Sampling problems in the quantitative estimation of the microphytobenthos, p. 175-180.
Coastal Benthic Ecology Report 1985-1987, Centre d'Océanologie, Marseille, 1987.

RHEE, G.Y., 1982.

Effects of environmental factors and their interactions on phytoplankton growth.
Advances in microbial ecology, Vol. 6. Plenum Publishing Corporation, p 33-74.

ROMANA, L.A. & THOUVENIN, B., 1990.

Influence du bouchon vaseux sur les variations des concentrations en oxygène dissous : cas de l'estuaire de la Loire.
La Houille Blanche, 3/4: 257-262.

ROOTARE, H.M., DEITZ, V.R. & CARPENTER, F.G., 1962.

Solubility product phenomena in hydroxyapatite-water systems.
Journal of Colloid Science, 17: 179-206.

ROSENBERG, R., 1985.

Eutrophication-the future marine coastal nuisance.
Mar. Poll. Bull., 16: 227-231.

RUTTENBERG, K.C., 1990.

Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments: Implications for the marine phosphorus budget.
Ph.D. thesis, Yale Univ., 375 p.

RUTTENBERG, K.C., 1992.

Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments.
Limnol. Oceanogr., 37(7): 1460-1482.

RYDING, S. O., 1985.

Chemical and microbiological processes as regulators of exchange of substances between sediments and water in shallow eutrophic lakes.
Int. Revue ges. Hydrobiol., 70(5): 657-702

RYTHER, J.H. & DUNSTAN, W.M., 1971.

Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment.
Science, 171: 1008-1013.

SAGHER, A., HARRIS, R.F. & ARMSTRONG, D.E., 1976.

Biological availability of sediment phosphorus to microorganisms.
Tech. Rep. WISWRC. 75-01. Water Resour. Center, Univ. Wisconsin. Madison.

SALOMONS, W. & GERRITSE, R.G., 1981.

Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from Western Europe.
Sci. Total Environ., 17: 37-49.

SATO, Y., 1989.

The rate of oxidation of ferrous iron in seawater and the partition of elements between iron oxides and seawater.
J. Oceanogr. Soc. Jap.

SAYAMA, M. & KURIHARA, Y., 1983.

Relationship between burrowing activity of the polychaetous annelid, *Neanthes japonica* and nitrification-denitrification processes in the sediments.
J.exp. mar. Biol. Ecol., 72: 233-241.

- SCHINDLER, D. W., HESSLEIN, R. & KIPPHUT, G., 1977.**
Interactions between sediments and overlying waters in an experimentally eutrophied Precambrian Shield Lake.
Golterman, H.L. (ed.), Interactions between sediments and fresh water: 235-243.
Dr W. Junk B.V., The Hague.
- SCHINDLER, P. & STUMM, W., 1987.**
The surface chemistry of oxides, hydroxydes and oxide minerals.
W. Stumm (Ed) Aquatic surface chemistry, Wiley-Intersciences, J. Wiley and Sons, New-York.
- SCHLUNGBAUM, G. & NAUSCH, G., 1988.**
Nutrient turnover at the sediment/water interface in shallow eutrophic coastal waters.
Kieler Meeresforsch., Sonderh., 6: 184-190.
- SERVICE MARITIME DE LA SEINE MARITIME, 3^{EME} SECTION (1984-1991).**
Etude des pollutions en Seine. Cellule Antipollution.
- SHAPIRO, J., 1967.**
Induced release and uptake of phosphate by microorganisms.
Science, 155: 1269-1271.
- SHUKLA, S.S., SYERS, J.K., WILLIAMS, J.D.H., ARMSTRONG, D.E. & HARRIS, R.F., 1971.**
Sorption of inorganic phosphate by lake sediment.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 244-249.
- SIBBENSEN, E., 1978.**
An investigation of the anion exchange resin method for soil phosphate extraction.
Plant and Soil, 50: 305-321.
- SLOMP, C.P. & VAN RAAPHORST, W., 1993.**
Phosphate adsorption in oxidized marine sediments.
Chem. Geol., 107: 477-480.
- SMITH, E.A. & MAYFIELD, C.I., 1977.**
Effects of phosphorus from apatite on development of freshwater communities.
J. Fish. Res. Board Can., 34: 2405-2409.
- SOMMERS, L.E., HARRIS, R.F., WILLIAMS, J.D.H., ARMSTRONG, D.E. & SYERS, J.K., 1970.**
Determination of total phosphorus in lake sediments.
Limnol. Oceanogr., 15: 301-304.
- SOMMERS, L.E., HARRIS, R.F., WILLIAMS, J.D.H., ARMSTRONG, D.E. & SYERS, J.K., 1972.**
Fractionation of organic phosphorus in lake sediments.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 51-54.
- SOMMERS, L.E. & NELSON, D.W., 1971.**
Determination of total phosphorus in soils. A rapid perchloric acid digestion procedure.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 902-904.
- SONZOGNI, W.C. CHAPRA, S.C., ARMSTRONG, D.E. & LOGAN, T.J., 1982.**
Bioavailability of phosphorus inputs to lakes.
J. Environ. Qual., 11(4): 555-563.

SOUCHU, P., 1986.

Contribution à l'étude du cycle de l'azote en écosystème macrotidal.

Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale. Faculté des Sciences et Techniques de Brest, 124 p.

STABEL, H.H. & GEIGER, M., 1985.

Phosphorus adsorption to riverine suspended matter. Implications for the P-Budget of lake constance.

Water Res., 19(11): 1347-1352.

STONE, M. & ENGLISH, M.C., 1993.

Geochemical composition, phosphorus speciation and mass transport of fine-grained sediment in two Lake Erie tributaries.

Hydrobiologia, 253: 17-29.

STUMM, W. & LECKIE, J.O., 1971.

Phosphate exchange with sediments and its role in the productivity of natural surface waters in S. Jenkins.

Proc. 5th Int. Wat. Pollut. Res. Conf., Pergamon Press, London, pp. III-26/1 - III-26/16.

STUMM, W., 1972.

The acceleration of the hydrogeochemical Cycling of phosphorus.

The Changing Chemistry of the Oceans. Proceedings of the twentieth nobel symposium held 16-20th August, 1971, Sweden. A Wiley-Interscience Publication, p 329-346.

STUMM, W. & MORGAN, J.J., 1981.

Aquatic chemistry, an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd edition.

A Wiley-Interscience Publication, New York, 780 p.

STUMM, W., 1992.

Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.

A Wiley-Interscience Publication, New-York, 428 p.

SUNDBY, B., GOBEIL, C., SILVERBERG, N. & MUCCI, A., 1992.

The phosphorus cycle in coastal marine sediments.

Limnol. Oceanogr., 37(6): 1129-1145.

SUNG, W., & MORGAN, J.J., 1980.

Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems.

Environ. Sci. Technol., 14(5): 561-568.

SYERS, J.K., HARRIS, R.F. & ARMSTRONG, D.E., 1973.

Phosphate chemistry in lake sediments.

J. Environ. Qual., 2(1): 1-14.

SYERS, J.K., WILLIAMS, J.D.H. & WALKER, T.W., 1968.

The determination of total phosphorus in soils and parent materials.

N. Zealand J. Agr. Res., 11: 757-762.

TAKEMATSU, N., SATO, Y., OKABE, S. & NAKAYAMA, E., 1985.

The partition of vanadium and molybdenum between manganese oxides and seawater.

Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 2395-2399.

TANAKA, K., 1988.

Phosphate adsorption and desorption by the sediment in the Chkugo River Estuary.
Japan. Bull. Seikai Reg. Fish. Res. Lab./Seisui Kenpo, 66: 1-12.

TESSENOW, U., 1972.

Lösungs-Diffusions und sorptions prozesse in der ober-schicht von seesedimenten. I. Ein langzeitexperiment unter aeroben und anaeroben bedingungen im fließgleich gewicht.
Arch. Hydrobiol. Supp., 38: 353-398.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M., 1979.

Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.
Anal. Chem., 51(7): 844-851.

THOMAS, W.H., 1970a.

On nitrogen deficiency in tropical Pacific oceanic phytoplankton: Photosynthetic parameters in poor and rich water.
Limnol. Oceanogr., 15: 380-385.

THOMAS, W.H., 1970b.

Effect of ammonium and nitrate concentration on chlorophyll increases in natural tropical Pacific phytoplankton populations.
Limnol. Oceanogr., 15: 386-394.

TINSLEY, J. & OZGAVISCI, C., 1975.

Studies on soil organic matter using titanichloride.
Frans. 10th Int. Congr. Soil Sci. Moscow, Vol. II: 332-340.

TREGUER, P. & LE CORRE, P., 1975.

Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer.
Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, 110 p.

TWILEY, R.R. & KEMP, M.W., 1986.

The relation of denitrification potentials to selected physical and chemical factors in sediments of Chesapeake Bay, p 277-293.
D.A. Wolfe (ed.), Estuarine variability. Academic.

UHLMANN, D., RÖSKE, I., HUPFER, M. & OHMS, G., 1990.

A simple method to distinguish between polyphosphate and other phosphate fractions of activated sludge.
Water Res., 24(11): 1355-1360.

VAN ECK, G.T.M., 1982.

Forms of phosphorus in particulate matter from the Holland Dieps/Haringvliet, The Netherlands.
Hydrobiologia, 92: 665-681.

VAN RAAPHORST, W. & KLOOSTERHUIS, H.T., 1994.

Phosphate sorption in superficial intertidal sediments.
Mar. Chem., 48: 1-16.

VERNET, J.P. & DOMINIK, J., 1989.

Bassin versant de type alpin : apport et emploi des radio-isotopes comme traceurs de transport.
Connaissance et gestion de la frange littorale et du proche plateau continental. Cours intensif européen, Bordeaux, France, 15-28 septembre 1985.

VIDAL, M., 1994.

Phosphate dynamics tied to sediment disturbances in Alfacs Bay (NW Mediterranean).
Mar. Ecol. Prog. Ser., 110: 211-221.

VOICE, T.C. & WEBER W.JR, 1983.

Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids. I. Theory and background.
Water Res., 17(10): 1433-1441.

VOICE, T.C. & WEBER, W.J.JR., 1983.

Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids. II-Theory and background.
Water Res., 17(10): 1433-1441.

WALLER, P.A. & PICKERING, W.F., 1992.

Determination of 'labile' phosphate in lake sediments using anion exchange resins: a critical evaluation.
Chem. Speciation and Bioavailab., 4(2): 59-67.

WEBER, W. J. JR., MCGINLEY, P. M. ET KATZ, L. E., 1991.

Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport.
Water Res., 25 (5): 499-528.

WENTHWORTH, C.K., 1962.

Grade and class terms for clastic sediments.
Jour. Geol., 30: 327 392.

WENTZEL, M.C., LÖTTER, L.H., LOEWENTHAL, R.E. & MARAIS, G.V.R., 1986.

Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal-a biochemical model.
Water SA, 12: 209-224.

WENZEL, W., 1956.

Entwicklung einer methode zur bestimmung von Phytin, Eiweiss phosphoräure in Pflanzensubstanz.
Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd., 75: 191-203.

WILDUNG, R.E., SCHMIDT, R.L. & ROUTSON, R.C., 1977.

The phosphorus status of eutrophic lake sediments as related to changes in limnological conditions. Phosphorus mineral components.
J. Environ. Qual., 6(1): 100-104.

WILLIAMS, R., 1937.

The solubility of soil phosphorus and other phosphorus compounds in sodium hydroxide solutions.
J. Agric. Sci., 27: 259-270.

WILLIAMS, C.H., 1950.

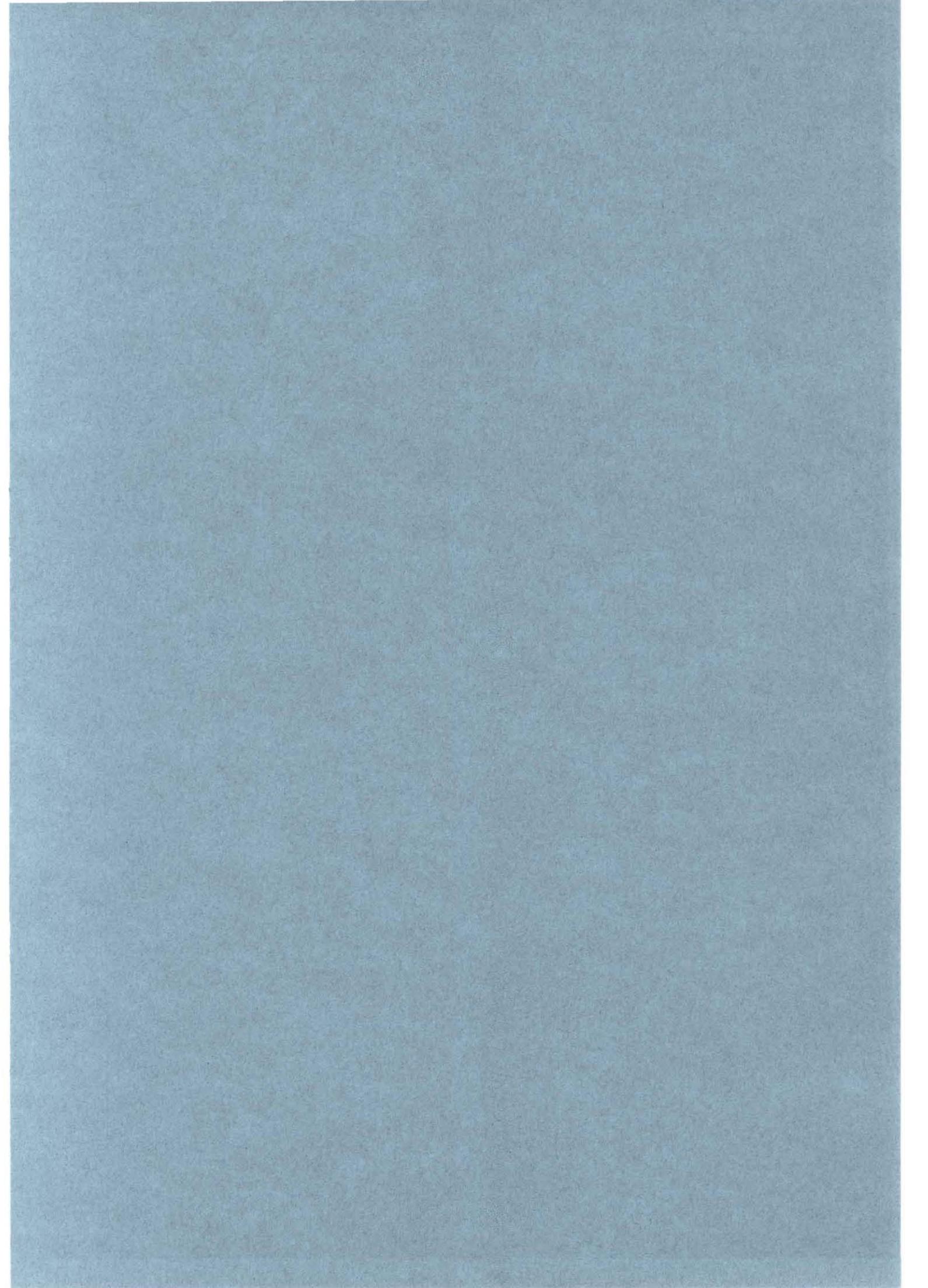
Studies on soil phosphorus: I. A method for the partial fractionation of soil phosphorus.
J. Agric. Sci., 40: 233-242.

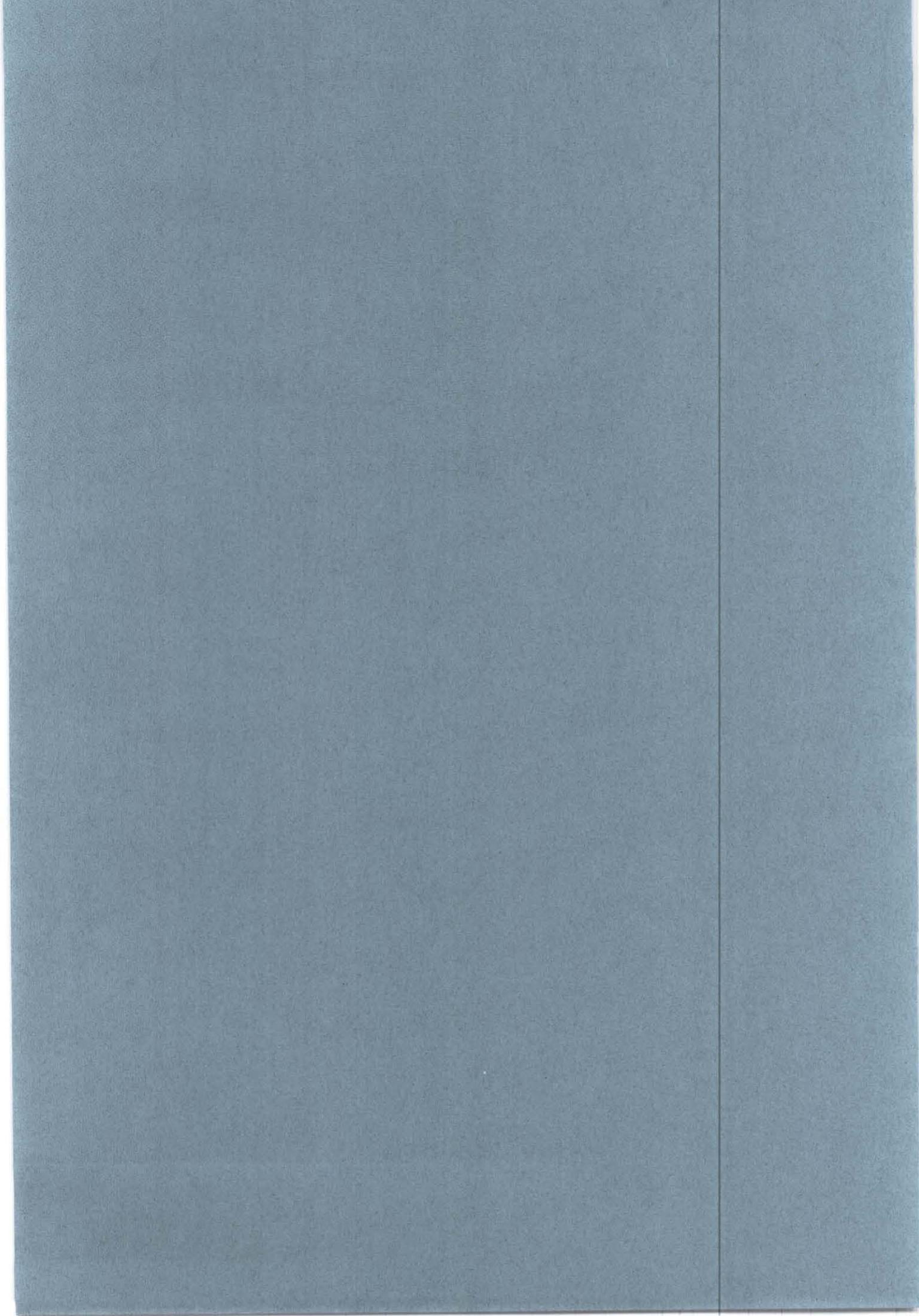
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K. & WALKER, T.W., 1967.**
Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31: 736-739.
- WILLIAMS, J.D.H. & WALKER, T.W., 1969.**
Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic profiles: I.
Soil Sci., 107(1): 22-30.
- WILLIAMS, J.D.H. & WALKER, T.W., 1969.**
Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic soil profiles : II.
Soil Sci., 107(3): 213-219.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K. & HARRIS, R.F., 1970.**
Adsorption and desorption of inorganic phosphorus by lake sediments in a 0,1 M NaCl system.
Environ. Sci. Tech., 4(6): 517-519.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., ARMSTRONG, E. & HARRIS, R.F., 1971a.**
Characterisation of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 556-561.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., SHUKLA, S.S., HARRIS, R.F. & ARMSTRONG, D.E., 1971b.**
Fractionation of phosphorus in calcareous lake sediments.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 250-255.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., SHUKLA, S.S., HARRIS, R.F. & ARMSTRONG, D.E., 1971.**
Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters.
Environ. Sci. Technol., 5: 113-1120.
- WILLIAMS, J.D.H., JAQUET, J.-M. & THOMAS, R.L., 1976.**
Forms of phosphorus in the surficial sediments of lake Erie.
J. Fish. Res. Bd. Can., 33: 413-429.
- WILLIAMS, J.D.H., MAYER, T. & NRIAGU, J-O., 1980.**
Extractability of phosphorus from phosphate minerals common in soils and sediments.
Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 462-465.
- WILLIAMS, J.D.H., SHEAR, H. & THOMAS, R. L., 1980.**
Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes.
Limnol. Oceanogr., 25(1): 1-11.
- WOLLAST, R., 1989.**
Physico-chemical models of marine sediments.
Actes du séminaire international sur les aspects environnementaux liés aux activités de dragage, Nantes, 27 Novembre-1er Décembre 1989, p 191-204.
- YAMADA, H. & KAYAMA, M., 1987.**
Distribution and dissolution of several forms of phosphorus in coastal marine sediments.
Oceanol. Acta, 10(3): 311-321.

YOUSEF, A., BIBAWY, T.A. & MALATI, M.A., 1975.

Flotation of α -iron(III) oxide by cetyltrimethylammonium bromide and its activation by phosphate.

J. appl. Chem. Biotechnol., 25: 523-534.





ANNEXES

Annexe A : Méthodologie	Page 287
Annexe B : Résultats bruts	Page 309
Annexe C : Publications	Page 321
Annexe D : Nomenclature	Page 327

2012/11/14

Page 201

Page 201

Page 202

Page 202

Page 203

Page 203

Page 204

Page 204

Annexe A

METHODOLOGIE

A.1. PROTOCOLE APPLIQUE POUR L'ANALYSE DES SEDIMENTS ET DU MATERIEL PARTICULAIRE

↳ Sédiments

Les sédiments ont été prélevés à la benne Shipek. Seule la couche de surface (environ 2 cm) a été échantillonnée.

Le protocole appliqué pour l'analyse des sédiments est illustré par la figure A1.

Remarques :

L'étude granulométrique quantitative des sédiments de Loire et de Gironde a été réalisée par le Laboratoire Municipal de Brest par tamisage par voie humide.

Pour les trois systèmes étudiés, les éléments majeurs ont été mesurés par le Centre de Recherches Pétrographique et Chimique (CRPG) du Centre National de Recherches Scientifiques (CNRS).

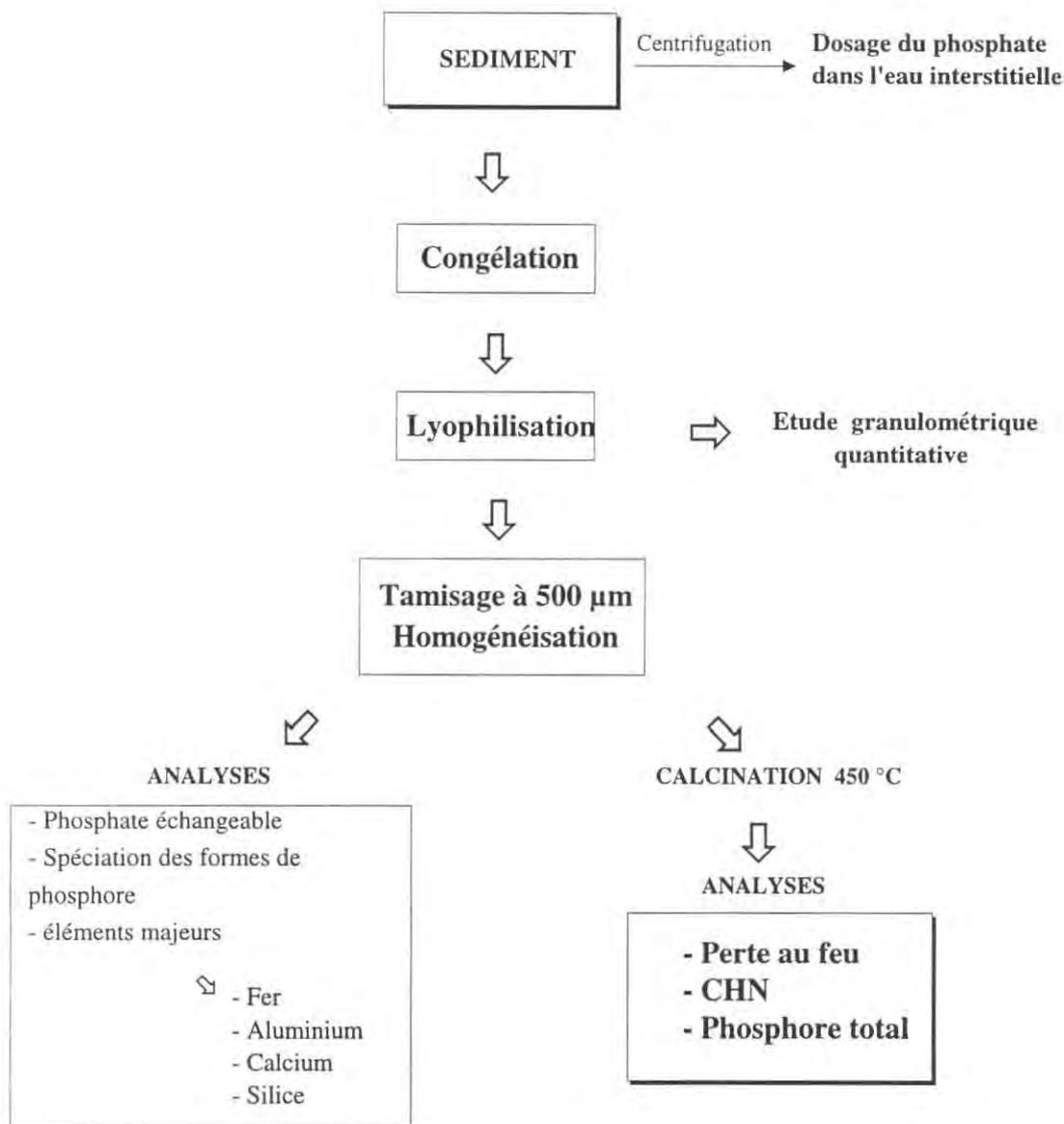


Figure A.1 : Protocole appliqué pour l'analyse des sédiments

Matériel particulaire

Pour l'analyse du phosphore total et la spéciation des formes de phosphore, le matériel particulaire a été récolté par filtration sur membrane de fibre de verre Whatman GF/F de 25 mm de diamètre (porosité nominale 0,7 µm) et conservé congelé jusqu'au jour de l'analyse.

Les échantillons destinés à l'évaluation du phosphate échangeable ont été traités à bord selon le protocole décrit ultérieurement figures A.5 et A.7. Les cinétiques de désorption du phosphate échangeable ont également été réalisées à bord.

Le protocole général appliqué pour l'analyse du matériel particulaire est détaillé sur la figure A.2.

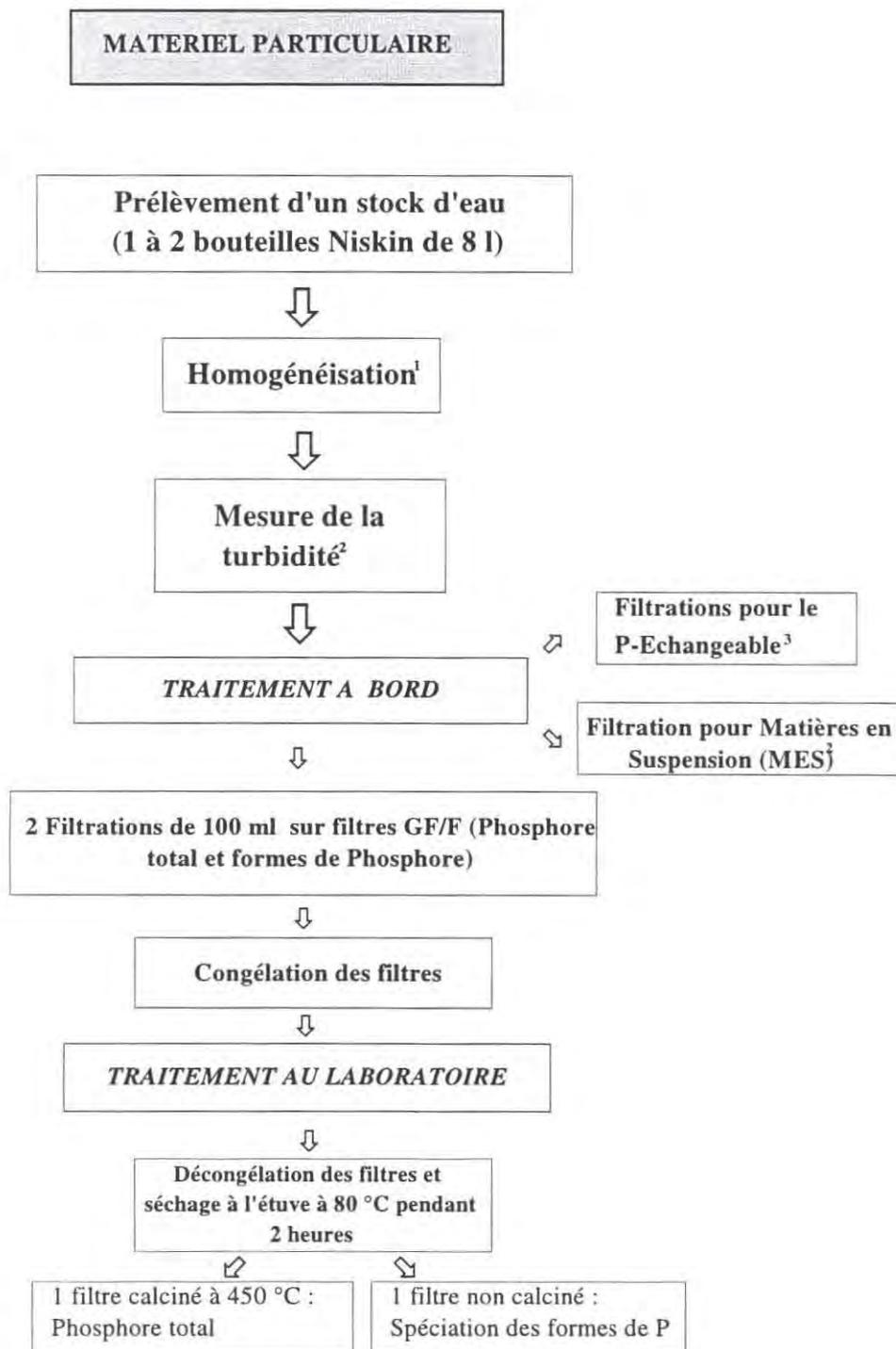


Figure A.2 : Protocole général pour l'analyse du matériel particulaire

¹ Le stock d'eau est homogénéisé avant chaque filtration

² La turbidité et le taux de MES sont déterminés selon le protocole du Manuel d'Analyse des sels nutritifs (Aminot et Chaussepied, 1983)

³ Le protocole utilisé pour les filtrations pour l'évaluation du Phosphate échangeable est décrit ci-après (paragraphe A.2.4)

L'ensemble des méthodes de dosage et de mesure cité fait l'objet des paragraphes suivants.

A.2. METHODES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE

A.2.1. Dosage du phosphate

Le dosage est réalisé suivant la méthode mise au point par Murphy et Riley (1962) et automatisée par Le Corre et Tréguer (1975).

Cette méthode reste encore aujourd'hui l'une des plus rapides et des plus simples pour le dosage des ions orthophosphate en eau de mer.

Le principe est basé sur la réaction suivante : les ions phosphate réagissent avec le molybdate d'ammonium en présence d'antimoine(III), pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique. Cette forme réduite de coloration bleue, a un maximum d'adsorption à 885 nm et contient le phosphore, le molybdène et l'antimoine dans les proportions 1/12/1. Il est alors possible de déterminer sa concentration par colorimétrie.

• Les réactifs :

R₁ : Mélanger :

- 500 ml de H₂SO₄ 4,9 M,
- 150 ml d'heptamolybdate d'ammonium. Cette solution est préparée comme suit :
40 g de (NH₄)₆Mo₇(O₂)₄, 5 H₂O dissous dans 1 l d'eau milli-Q,
- 50 ml d'oxotartrate de potassium. La préparation est la suivante : 3 g de K(SbO)C₄H₄O₆, 5 H₂O dissous dans 1 l d'eau milli-Q.

R₁ est conservé au réfrigérateur.

Remarque :

La concentration du réactif R1 dans le mélange réactionnel a été abaissée selon Kirkwood *et al.*, 1991, pour être conforme à celle utilisée par Murphy et Riley (1962).

R₂ : Solution d'acide ascorbique : 9 g de C₈H₈O₆ complétés à 500 ml avec de l'eau milli-Q. La solution est stable pendant plusieurs jours au réfrigérateur.

• L'étalonnage :

Une solution mère est préparée en dissolvant 0,6808 g de KH₂PO₄ dans 1 l d'eau milli-Q : elle contient 0,5 µmol ml⁻¹ de PO₄³⁻. Par dilution de cette solution mère, des étalons sont préparés, de concentrations : 0,5; 1; 2,5; 5; 10 µmol l⁻¹ en PO₄³⁻.

La densité optique étant proportionnelle à la concentration (Loi de Beer-Lambert), le dosage de ces étalons permet l'établissement de la droite d'étalonnage. Par référence à cette droite, les concentrations en PO_4^{3-} des échantillons sont alors déterminées.

• Automatisation sur Autoanalyzer II Technicon

La méthode précédemment décrite a été adaptée à l'emploi d'un Autoanalyzer II Technicon (Tréguer et Le Corre, 1975). L'appareillage comprend :

- **L'échantillonneur** : le plateau de distribution peut recevoir 14 flacons de différents volumes (volume maximum : 100 ml). Des rupteurs commandent le mécanisme du bras de prélèvement de sorte qu'à une minute de prélèvement de l'échantillon, succèdent deux minutes de lavage du circuit à l'eau milli-Q. Ceci permet le dosage de vingt échantillons par heure.
- **La pompe** : par pressions régulières sur les tuyaux dans lesquels circulent les réactifs, elle régularise le débit de ces derniers en fonction des diamètres des tubes.
- **Le circuit analytique** (figure A.3) : un ensemble de tubes de verre, rectilignes ou en spires, permet l'addition successive des réactifs R_1 et R_2 , leur mélange avec l'échantillon à doser et l'acheminement vers le colorimètre. Un bain-marie à 37 °C permet d'accélérer la réaction chimique.
- **Le colorimètre** : il permet de mesurer la densité optique à 880 nm de la fraction d'échantillon après réaction avec R_1 et R_2 . Une amplification importante est généralement nécessaire pour le dosage du phosphate.
- **L'enregistreur** : il trace, au moment du passage dans le colorimètre de chaque échantillon, un pic de hauteur proportionnelle à la densité optique de celui-ci (figure A.4).
- **Le micro-ordinateur** : un logiciel a été mis au point qui permet, après acquisition des pics, de rechercher la ligne de base puis de calculer directement, par rapport à celle-ci, la concentration en phosphate de chaque échantillon.

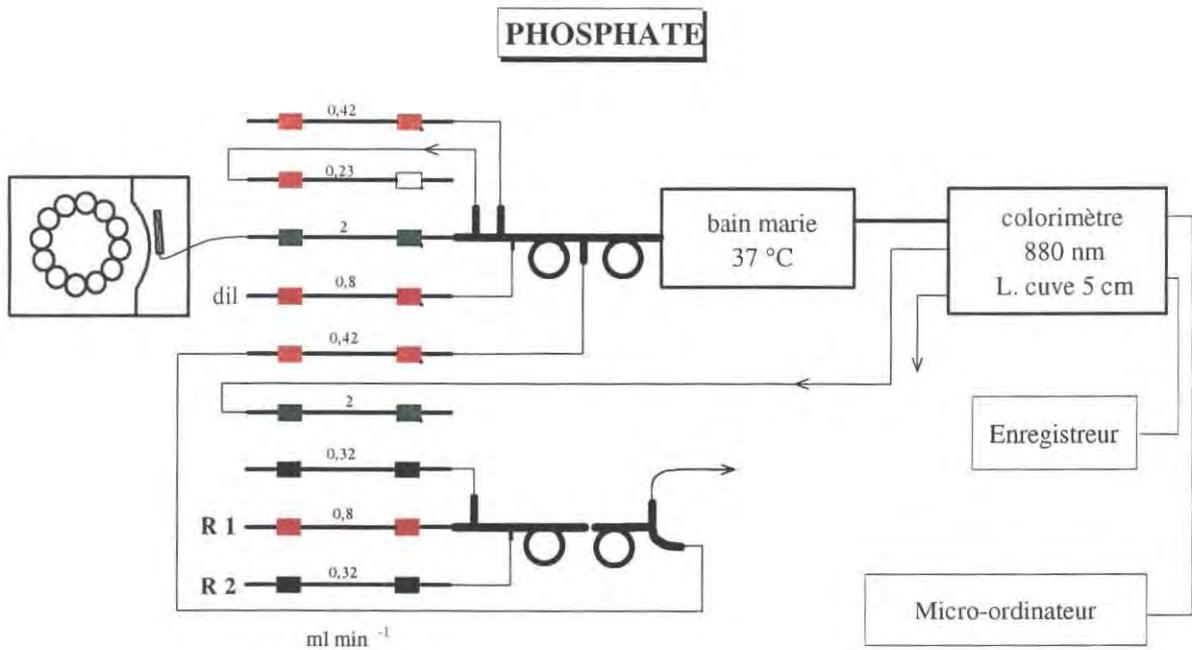


Figure A.3 : Circuit analytique de l'Autoanalyzer II Technicon.

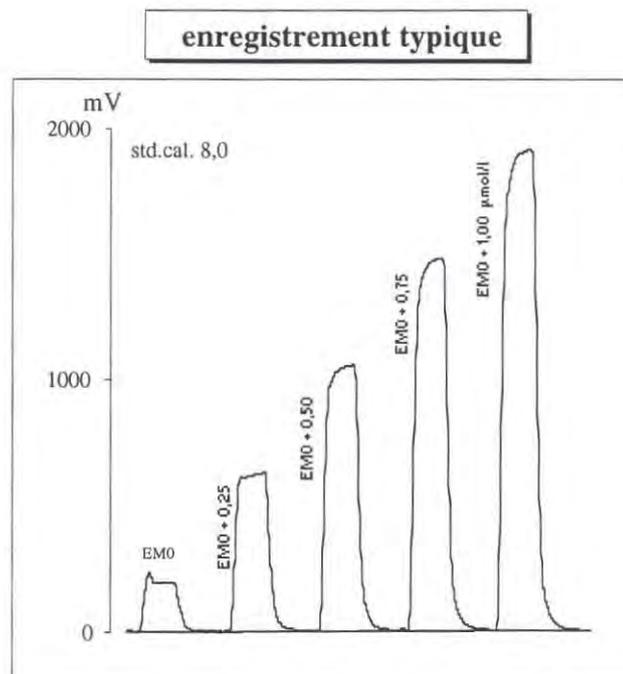


Figure A.4 : Pics Etalons de phosphate.

A.2.2. Carbone total, minéral et organique

Le dosage du carbone est réalisé à l'aide d'un analyseur CHN (Carbone Hydrogène Azote) LECO 800.

L'échantillon de sédiment sec est brûlé sous atmosphère d'oxygène à 950 °C. Les gaz de combustion sont purifiés avant analyse par passage à travers un piège à poussières, un piège à SO₂ (MnO₂), un four à catalyse (CuO) destiné à transformer le CO formé en CO₂ et un piège à humidité (perchlorate de magnésium). La quantité de CO₂ produite est mesurée par détecteur Infra-Rouge. Les résultats sont exprimés en pourcentages de C_{tot} par rapport au sédiment sec.

Cette mesure est effectuée sur un autre échantillon du même sédiment préalablement calciné à 450 °C pour éliminer tout le carbone organique et obtenir ainsi le carbone minéral. La différence entre ces deux mesures permet la quantification du pourcentage de carbone organique présent dans le sédiment :

$$C_o = \left[C_t - \left(C_m \times \frac{P_m}{P_t} \right) \right] \times 100$$

C_o : pourcentage de carbone organique

C_t : quantité de carbone total

C_m : quantité de carbone minéral

P_t : poids de l'échantillon avant passage au four

P_m : poids de l'échantillon après passage au four

A.2.3. Autres mesures

- Phosphore total. Certaines analyses ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques). Ce laboratoire réalise une mise en solution du sédiment par fusion au métaborate de Lithium (LiBO₂), puis une reprise en milieu chlorhydrique.
- Eléments majeurs. Les analyses ont également été réalisées par le CRPG par fusion de l'échantillon avec LiBO₂ puis analyse par émission ICP.
- Turbidité et Matières En Suspensions (MES). La turbidité et le taux de MES sont déterminées selon les protocoles décrits dans le Manuel d'Analyse des sels nutritifs (Aminot et Chaussepied, 1983).

A.2.4. Phosphore total et spéciation des formes du phosphore sédimentaire

- Phosphore total

Réactifs

- **Eau régale** : préparée selon le mode opératoire donné par le Handbook of Chemistry and Physics (69^{ème} édition, 1988-1989) : 1 partie d'acide nitrique concentré, 3 parties d'acide chlorhydrique concentré et 1 partie d'eau pour une plus longue conservation.

- **Acide fluorhydrique 48 %** : réactif Merck.

Mode opératoire

↳ Sédiments

- Les sédiments sont calcinés à 450 °C pendant 4 heures pour minéraliser la matière organique. La perte au four est déterminée.
- 100 mg de chaque sédiment sont pesés avec précision dans des flacons en polypropylène.
- 2 ml d'eau régale puis 6 ml d'acide fluorhydrique sont ajoutés.
- Les flacons en polypropylène fermés sont laissés à température ambiante pendant 24 heures.
- Le mélange est dilué avec 20 ml d'eau milli-Q, puis 5,6 g d'acide borique sont ajoutés.
- Le volume est complété à 100 ml avec de l'eau milli-Q et les flacons agités jusqu'à l'obtention d'une solution claire.
- L'extrait obtenu est dilué de manière à pouvoir y pratiquer la mesure du phosphate selon la méthode de Murphy et Riley (1962) automatisée par Tréguer et Le Corre (1975).

↳ Matériel particulière

- Les filtres sont calcinés à 450 °C pendant 4 heures pour minéraliser la matière organique. Ils sont alors traités selon le mode opératoire appliqué pour les sédiments.

- Spéciation des formes de phosphore (d'après Psenner *et al.*, 1988)

Réactifs

Solution de Bicarbonate-Dithionite (D-B) : (NaHCO_3 0,1 mol l⁻¹ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,1 mol l⁻¹). Dans un litre d'eau milli-Q, dissoudre 9,24 g de bicarbonate de soude (NaHCO_3) et 19,15 g de dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Cette solution s'oxyde à l'air et doit être préparée le jour même.

Solution de soude 0,1 mol l⁻¹ : dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium (réactif Merck) dans un litre d'eau milli-Q.

Solution d'acide chlorhydrique 0,5 mol l⁻¹ : diluer 40 ml d'acide chlorhydrique à 38 % dans un litre d'eau milli-Q.

Mode opératoire

↳ Sédiments

*** 1^{ère} extraction par le mélange Dithionite-Bicarbonate (D-B)**

- Dans un tube à centrifuger de 50 ml, peser environ 200 mg de sédiment à analyser.
- Ajouter dans le tube 25 ml de réactif D-B et agiter (dans un deuxième tube, un blanc est réalisé avec 25 ml de D-B seul que l'on traite dans les mêmes conditions).
- Placer les tubes à l'étuve à 40 °C pendant 2 heures.
- Au bout de 2 heures les tubes sont centrifugés et 24 ml du surnageant sont récupérés (soit VDB1 = 1 ml, le volume de D-B restant dans le tube).
- Le sédiment est rincé avec 25 ml de D-B (volume total = 26 ml) et 25 ml du surnageant sont récupérés (VDB2 = 1 ml) après centrifugation. Dans le calcul des concentrations on tient compte par la suite des volumes résiduels.

*** 2^{ème} extraction par la soude 1 mol l⁻¹**

- Dans le tube à centrifuger contenant le résidu de l'extraction précédente, ajouter 25 ml de soude 1 mol l⁻¹ et agiter.
- L'extraction dure 16 heures à température ambiante.
- Ensuite, les tubes sont centrifugés à 3000 tr min⁻¹ pendant 5 minutes. 25 ml du surnageant sont récupérés (VNaOH1 = 1 ml).
- Le sédiment est rincé avec 25 ml de soude 0,1 mol l⁻¹ et 25 ml du surnageant sont récupérés (VNaOH2 = 1 ml).

*** 3^{ème} extraction à l'acide chlorhydrique 0,5 mol l⁻¹**

- Dans le tube à centrifuger contenant le résidu de l'extraction précédente, ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique 0,5 mol l⁻¹ et agiter.
- L'extraction dure 16 heures à température ambiante.
- Le surnageant est récupéré comme pour les extractions précédentes.
- Un rinçage est également réalisé.

Dosage :

Les solutions de D-B, NaOH et HCl utilisées entraînent des interférences et doivent donc être diluées de manière à pouvoir y pratiquer la mesure du phosphate selon la méthode de Murphy et Riley (1962) automatisée selon Tréguer et Le Corre (1975). L'étalonnage a été réalisé dans le même milieu que celui des extraits et complété par la pratique d'ajouts dosés afin de s'affranchir d'éventuelles interférences.

Remarque :

Dans le cas des sédiments vaseux, si l'extraction D-B est réalisée sur une masse de sédiment supérieure à 300 mg environ, il en résulte des interférences qu'une dilution au 1/50 ne permet pas d'éliminer. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser une masse de 200 mg quelle que soit la nature du sédiment traité.

*** 1^{ère} extraction par le mélange Bicarbonate-Dithionite (D-B)**

- Le filtre avec le matériel particulaire est placé dans un flacon en polyéthylène de 50 ml dans lequel on ajoute 25 ml de D-B.
- Le mélange est agité puis le flacon (1A) est placé dans une étuve à 40 °C pendant 2 heures.
- Le filtre est mis en attente dans un flacon (1B) à l'aide d'une pince.
- Le surnageant et les matières en suspension sont récupérés et recueillis dans un tube à centrifuger.
- Le flacon 1A vide est rincé à l'aide de 25 ml de D-B, que l'on ajoute au tube à centrifuger (volume total = 50 ml).
- Après centrifugation, le surnageant est récupéré, dilué au 1/10 et désoxygéné pendant 1 minute pour permettre l'analyse colorimétrique.

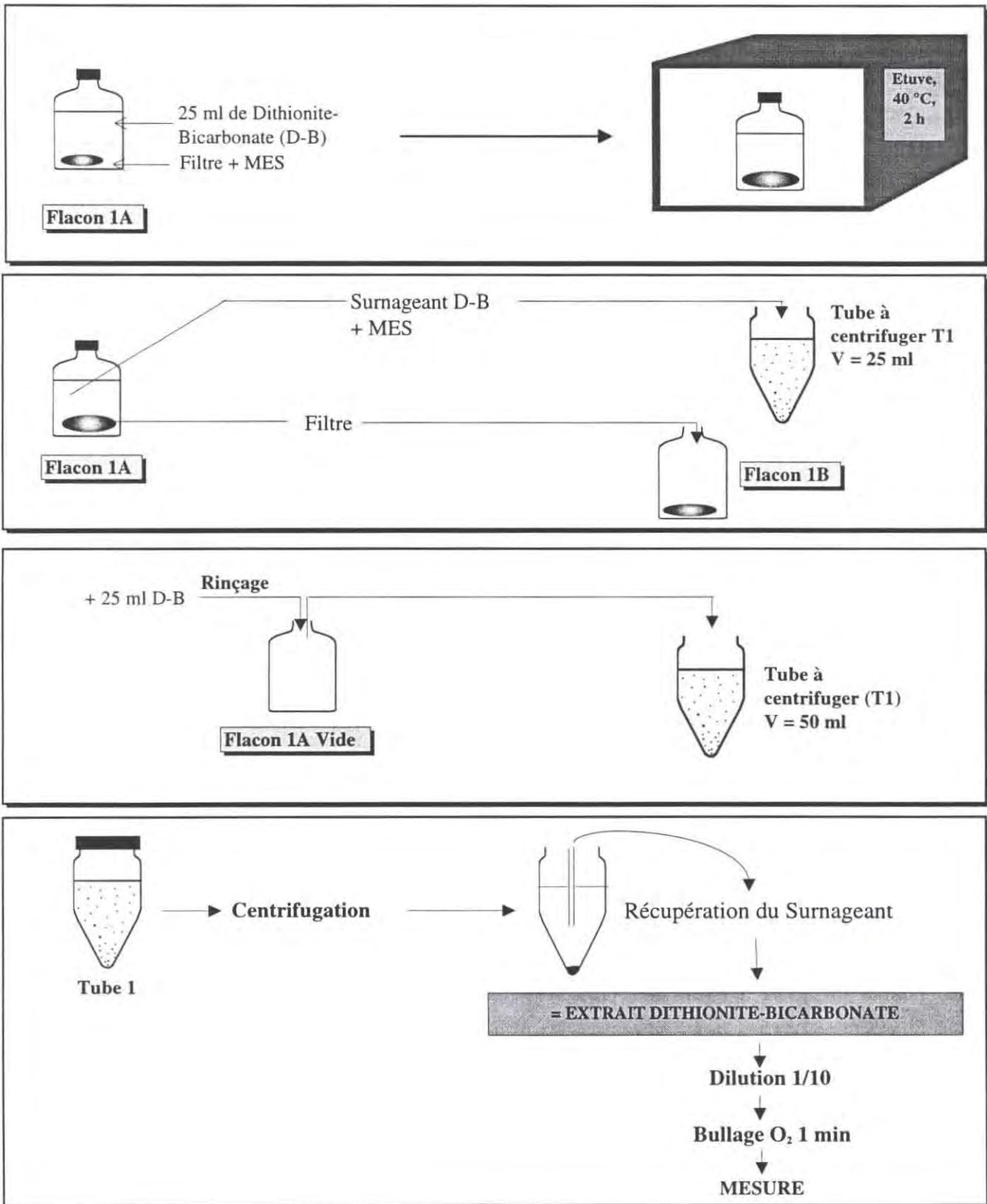
*** 2^{ème} extraction par la soude 1 mol l⁻¹**

- Le tube à centrifuger n° 1 contenant le résidu de matériel particulaire de l'extraction précédente est rincé avec 5 ml de soude et transvasé dans le flacon 1 B contenant le filtre de l'extraction précédente. L'opération est réalisée 5 fois pour récupérer tout le matériel particulaire.
- Le mélange du flacon 1 B est laissé à température ambiante pendant environ 16 heures.
- Le surnageant NaOH est alors récupéré et recueilli dans un tube à centrifuger (T2).
- Le filtre est placé en attente dans un flacon en polyéthylène (flacon 1 C).
- Le flacon 1 B vide est rincé avec 25 ml de NaOH, que l'on ajoute au tube à centrifuger T2.
- Après centrifugation, le surnageant est récupéré, dilué au 1/10 pour permettre l'analyse par colorimétrie.

*** 3^{ème} extraction à l'acide chlorhydrique 0,5 mol l⁻¹**

On procède comme pour l'extraction à la soude.

**Matériel particulière :
Spéciation des formes de phosphore.**



**Figure A.5 : Protocole d'extraction des formes de phosphore particulaire.
Etape 1 : extraction au mélange Dithionite-Bicarbonate.**

Matériel particulière : Spéciation des formes de phosphore.

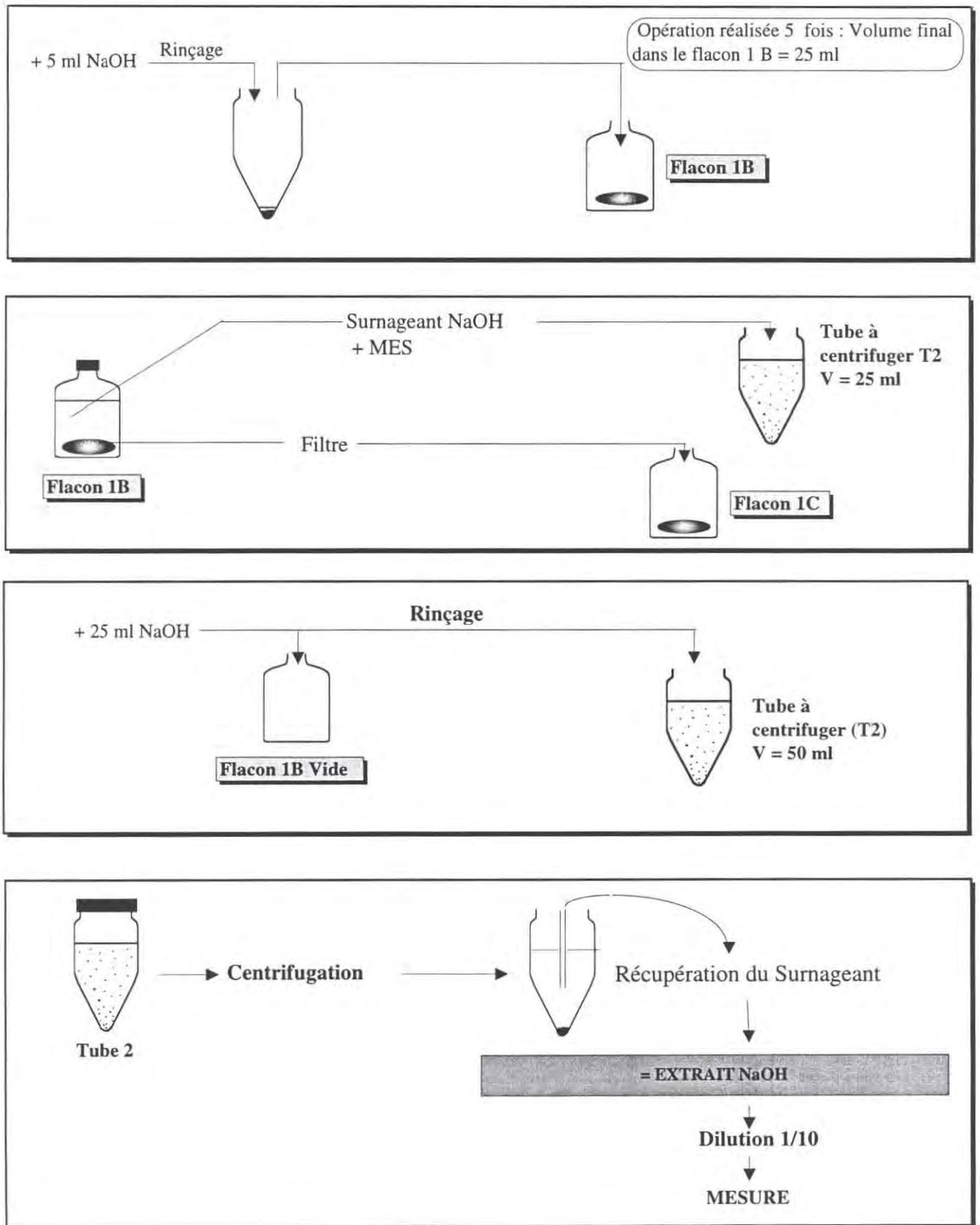


Figure A.5 : Protocole d'extraction des formes de phosphore particulaire.
Etape 2 : extraction à la soude.

A.2.5. Phosphate échangeable (méthode d'extrapolation à dilution infinie)

A.2.5.1. Méthodologie

Sédiment

L'analyse du phosphate échangeable a été réalisée sur du sédiment frais, congelé et lyophilisé afin de déterminer l'influence du mode de conservation sur la détermination de cette forme. Dans chaque cas, six à sept niveaux de concentration sont utilisés pour permettre l'extrapolation à dilution infinie.

↳ Sédiment frais

A bord :

- Dans des flacons contenant de l'eau de mer appauvrie empoisonnée au chlorure mercurique (40 mg l^{-1}), des quantités de sédiment frais et humide sont ajoutées à l'aide de dosettes, afin d'obtenir une gamme de concentration comprise environ entre $0,25$ et 5 g l^{-1} .
- Les flacons sont agités de temps en temps.
- Les surnageants sont récupérés après centrifugation au bout de 30 heures environ puis congelés.
- Le sédiment restant dans chaque flacon est conservé pour détermination ultérieure des masses ajoutées.

Au laboratoire :

- Les surnageants sont décongelés et analysés en PO_4^{3-} .
- Les masses de sédiment frais ajoutés dans les flacons sont déterminées par filtration sur filtre GF/F préalablement pesés avec précision.
- Les filtres et leur collerette doivent être rincés à l'eau distillée pour éliminer le résidu de sel. Ces derniers sont placés 1 nuit à l'étuve ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) dans une boîte de pétri en verre.
- Les filtres sont pesés après avoir été placés au dessiccateur le temps de revenir à température ambiante.

↳ Sédiment congelé

- Le sédiment est décongelé, homogénéisé par agitation du flacon de prélèvement et à l'aide d'une spatule. Puis l'on procède comme pour le sédiment frais.

↳ Sédiment Lyophilisé

- Dans six ou sept flacons de 50 à 500 ml , sont pesées avec précision des masses de sédiment lyophilisé comprises entre 50 et 1000 mg .

- Chaque flacon est ensuite complété avec un volume d'eau de mer appauvrie déterminé afin d'obtenir une gamme de concentration.
- L'extraction dure environ 30 heures à température ambiante.
- Après centrifugation, les surnageants sont récupérés pour dosage du phosphate en solution. On porte ensuite la quantité de phosphate libérée par gramme de sédiment en fonction de la dilution (V/M).

L'influence du traitement du sédiment sur l'évaluation du phosphate échangeable est illustrée figure A.6. Il n'apparaît aucune différence significative entre le sédiment frais, congelé ou lyophilisé. Nous avons donc par la suite réalisé les mesures sur du sédiment lyophilisé.

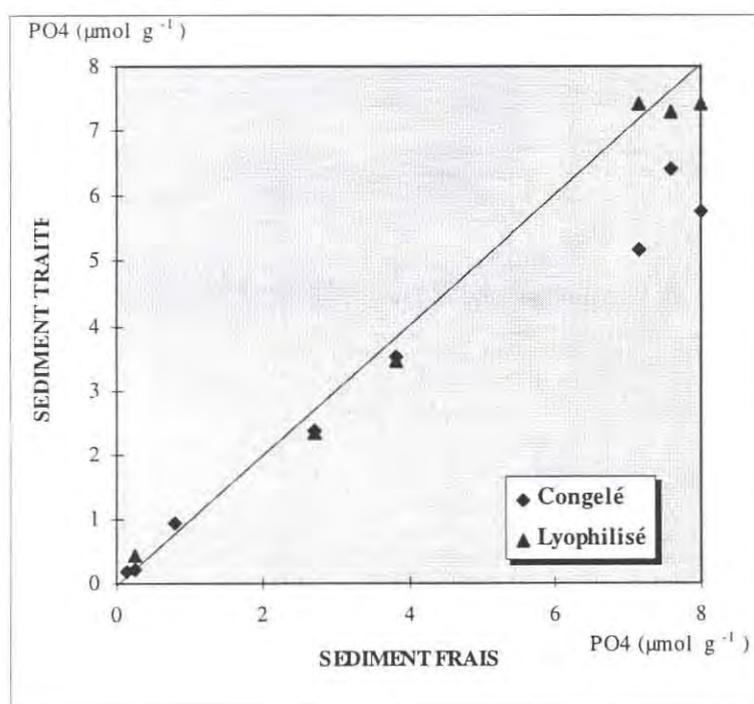


Figure A.6: Evaluation du phosphate échangeable sur sédiment frais, congelé et lyophilisé.

↳ Matériel particulaire

- Un stock d'eau est prélevé à la bouteille Niskin (8 litres).
- L'homogénéisation de ce stock d'eau est assurée.
- La turbidité est mesurée.

- En fonction de la turbidité (il existe environ un facteur 2 entre la turbidité et les MES) les volumes à filtrer sont choisis afin d'obtenir une gamme de concentration.

Ensuite, le protocole expérimental est le suivant :

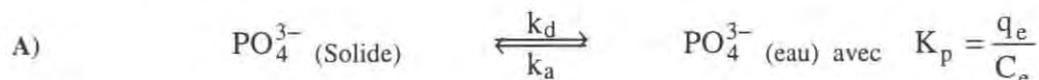
- Les filtres GF/F placés sur les supports sont rincés avec environ 200 ml d'eau milli-Q pour éliminer les contaminations éventuelles mais également imprégner les filtres et empêcher un dépôt trop important de sel sur la collerette.
- La gamme de concentration est obtenue par filtration des volumes préalablement déterminés (Figure A.7).
- Les filtres sont placés dans des flacons contenant 50 ml d'eau de mer appauvrie empoisonnée au mercure.
- Au bout de 30 heures de désorption les surnageants sont récupérés et congelés pour la conservation dans des flacons en polyéthylène.
- Après décongélation au laboratoire, le phosphate en solution est analysé.
- Réalisation d'un blanc de filtre : une eau de mer filtrée est recueillies dans une éprouvette de 100 ml à 200 ml. Cette eau de mer est refiltrée et le filtre ainsi obtenu est placé dans un flacon en polyéthylène contenant 50 ml d'eau de mer appauvrie empoisonnée au mercure. L'échantillon subit alors le même traitement qu'un échantillon de la gamme de concentration.

Remarque :

L'extraction du phosphate échangeable se faisant dans de l'eau de mer appauvrie, il peut être mesuré directement. Nous avons toutefois vérifié par la pratique d'ajouts dosés que le mercure n'entraînait pas d'interférences.

A.2.5.2. Expression mathématique de la loi de dilution infinie

HYPOTHESES :



B) Somme de $\text{PO}_4 = \text{Constante} + \text{P échangeable} = q_i$

$$\frac{V}{M} C_e = q_i - q_e = q_i - K_p C_e \quad (A)$$

On trace $y=P$ libéré en fonction de la dilution $x = \frac{V}{M}$

$$\text{Soit } y = \frac{V}{M} C_e \quad \text{et } C_e = y \frac{V}{M}$$

$$(A) \text{ devient } y = q_i - K_p \times C_e$$

$$y = q_i - K_p \times y \times \frac{M}{V}$$

$$\text{En divisant par } y \text{ on obtient : } 1 = \frac{q_i}{y} - K_p \times \frac{M}{V}$$

$$\text{Puis par } q_i \quad \frac{1}{q_i} = \frac{1}{y} - \frac{K_p}{q_i} \times \frac{M}{V} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{y} = \frac{1}{q_i} + \frac{K_p}{q_i} \times \frac{V}{M}$$

$$\rightarrow \frac{1}{y} = a + b \times \frac{1}{x}$$

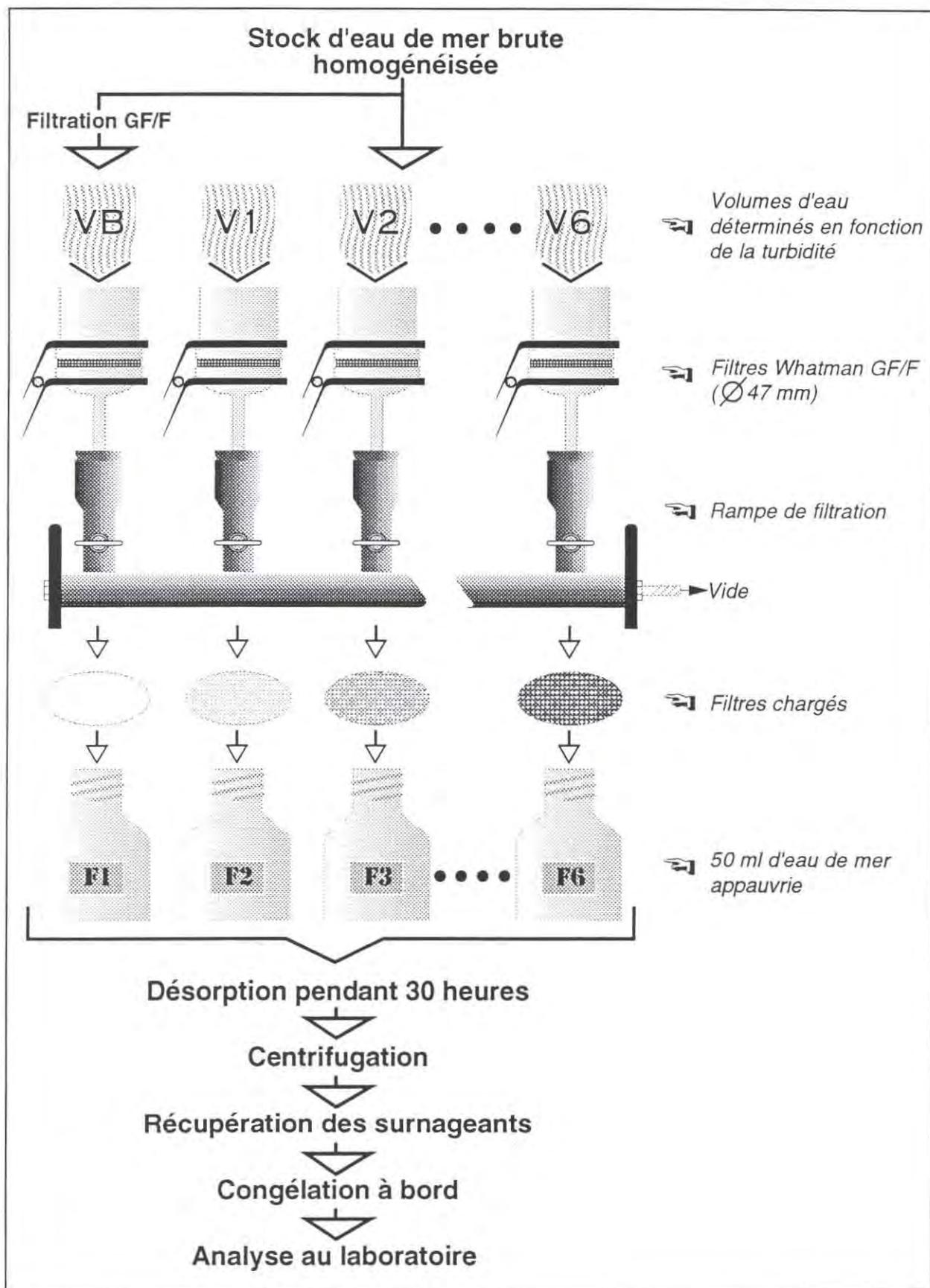


Figure A.7 : Protocole d'analyse du phosphate échangeable particulaire. Obtention d'une gamme de concentration.

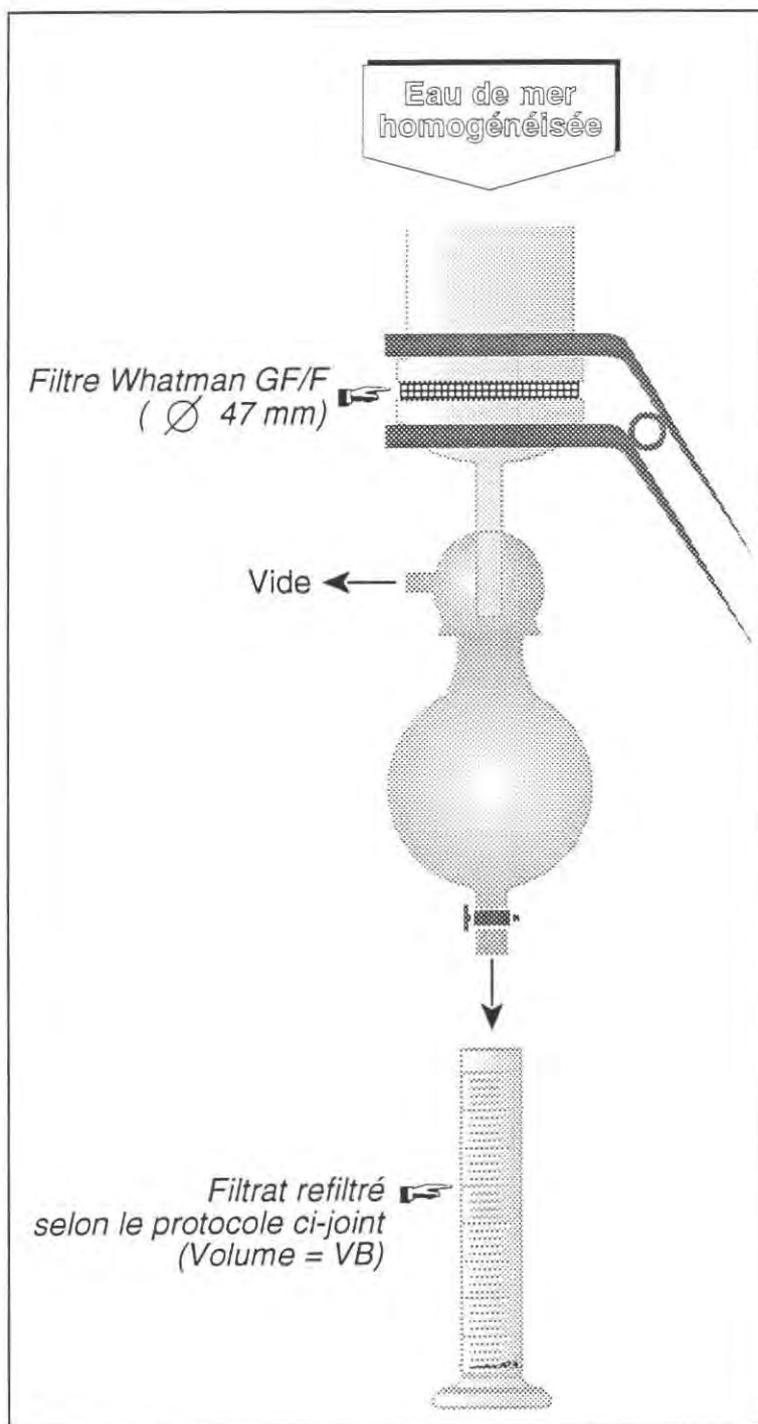


Figure A.7 (suite) : Protocole d'analyse du phosphate échangeable particulaire.
Réalisation d'un blanc de filtre.

A.3. CINÉTIQUES DE DESORPTION.

Principe :

Le sédiment ou le matériel particulaire est mis en contact dans de l'eau de mer épuisée (et empoisonnée au mercure), puis les échantillons sont prélevés régulièrement (1 h, 2 h, 5 h, 10 h, 20 h, 30 h).

Sédiments

☞ *Sédiment frais :*

A bord :

- Dans un flacon d'un litre contenant l'eau de mer appauvrie empoisonnée au mercure, une quantité de sédiment frais et humide est ajoutée à l'aide d'une dosette afin d'obtenir une concentration d'environ 2 g l⁻¹.
- Le flacon est agité à intervalles de temps réguliers.
- Avant chaque prélèvement on laisse la suspension décanter pendant 10 minutes au minimum. Un volume de 10 ml est prélevé en surface et placé dans un tube à centrifuger.
- Il est congelé pour analyse ultérieure au laboratoire.

Au laboratoire :

- Les surnageants sont décongelés au micro-onde et analysés en phosphate.
- La masse de sédiment frais ajoutée dans le flacon est déterminée par filtration sur filtre GF/F préalablement pesé avec précision.
- Le filtre et sa collerette sont rincés à l'eau milli-Q pour éliminer le résidu de sel.
- Il est placé à l'étuve (100 °C) pendant 1 nuit dans une boîte de petri.
- Le filtre est pesé après avoir été placé au dessiccateur le temps de revenir à température ambiante.

☞ *Sédiment lyophilisé :*

- Cinq à sept échantillons sont préparés, dans lesquels on introduit des masses identiques de sédiment lyophilisé et tamisé, de façon à obtenir dans chaque flacon une concentration voisine de 0,25 g l⁻¹.
- Les flacons sont agités de temps en temps.
- A intervalles de temps déterminés on prélève le surnageant des échantillons.
- Il est congelé pour être par la suite dosé.

Des cinétiques de désorption réalisées sur des sédiments frais et lyophilisés montrent que la lyophilisation ne modifie pas significativement ces cinétiques (figure A. 8).

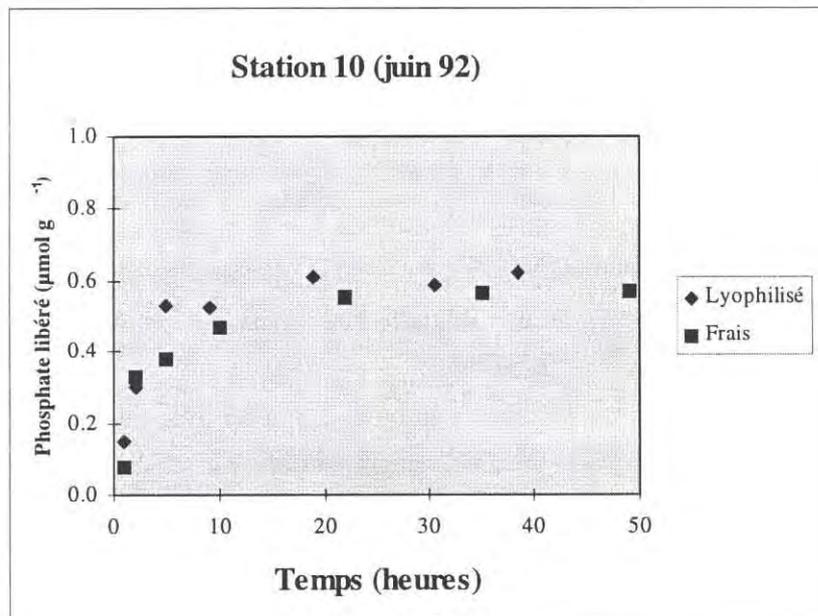
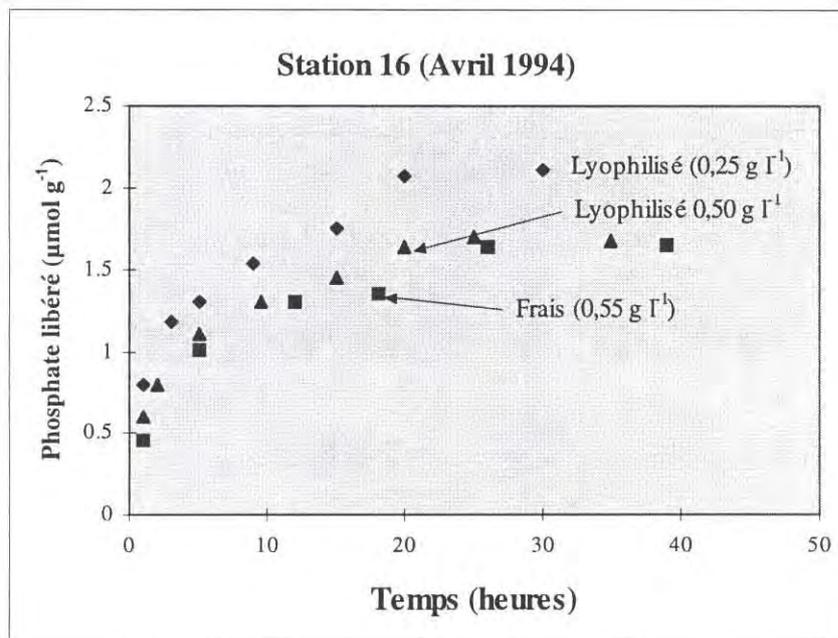


Figure A.8 : Effet de la lyophilisation sur les cinétiques de désorption. Cas de deux sédiments de la Baie de Seine (station 10 et 16).

☞ *Matériel particulaire*

A bord :

- Une fois déterminée la turbidité, la masse à mettre dans chaque flacon est estimée, donc le volume à filtrer.
- Le même volume est filtré sur 6-7 filtres GF/F.

- Les filtres sont placés dans des flacons contenant 100 ml d'eau de mer épuisée et empoisonnée au mercure.
- Les flacons sont agités de temps en temps.
- Avant chaque prélèvement, on laisse décanter les flacons pendant au moins 10 minutes.
- Un volume de 10 ml du surnageant est prélevé, placé dans un tube à centrifuger puis congelé pour analyse ultérieure.

Au laboratoire :

- Les échantillons sont décongelés puis analysés en phosphate.

A.4. PRECISION DES RESULTATS (SEDIMENTS)

La précision des résultats dépend essentiellement de l'hétérogénéité du sédiment, de la précision des pesées, du facteur de dilution des extraits, des volumes prélevés et des précisions analytiques de la méthode de dosage. Du fait de la bonne précision des méthodes de mesure, de dilution et de pesée, nous avons considéré que les erreurs sur les mesures provenaient majoritairement de l'hétérogénéité du sédiment.

A.4.1. Phosphore total (Méthode de Rao et Reddi, 1990)

L'analyse en double de 40 échantillons de sédiments dont les concentrations étaient comprises entre 8 et 22 $\mu\text{mol g}^{-1}$, a donné un écart maximum de 0,96 $\mu\text{mol g}^{-1}$ et un écart-type de 0,43 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (calculé selon la relation de l'écart-type appliqué aux duplicats) :

$$s = \left[\left(\frac{1}{2n} \right) \times \sum_0^n (x_{i1} - x_{i2})^2 \right]^{1/2}$$

La limite de détection est estimée à deux écart-types, soit 0,86 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

A.4.2. Spéciation des formes de phosphore Williams et al. (1976) modifiée par Psenner (1988) puis Uhlmann (1990)

L'analyse en double de 70 échantillons a donné les résultats suivant (tableau II.11) :

L' écart-type est calculé comme pour le phosphore total.

**Tableau II.11 : Ecart-types et Limites de détection obtenus pour l'analyse en double
de 70 échantillons de sédiments.**

Extrait	Gamme $\mu\text{mol g}^{-1}$	Ecart maximum $\mu\text{mol g}^{-1}$	Ecart-type (s) $\mu\text{mol g}^{-1}$	Limite de détection (2s) $\mu\text{mol g}^{-1}$
Dithionite- Bicarbonate	0,5-7	0,25	0,09	0,18
NaOH	0,1-2	0,19	0,07	0,14
HCl	4-12	1,1	0,6	1,2

Annexe B

RESULTATS BRUTS

Tableau B1 : Eléments majeurs dans les sédiments de la Baie de Seine, de l'embouchure de la Loire et de l'Estuaire de la Gironde

Tableau B2 : Carbone et azote dans les sédiments de la Baie de Seine (1992)

Chambres benthiques : profils des mesures par sonde (Avril 1994) Station 12

Chambres benthiques : profils des mesures par sonde (Avril 1994) Stations 14 et 16

Chambres benthiques : profils des mesures par sonde (Juin 1994) Stations 12 et 16

Calcul des flux dans les chambres benthiques

Chambres benthiques : comparaison des concentrations dans les différents prélèvements

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

Tableau B1: Eléments majeurs dans les sédiments de la Baie de Seine, de l'embouchure de La Loire et de l'estuaire de La Gironde.

Date	Station	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
BAIE DE SEINE					
Février 1992	2	50,48	1,69	0,59	23,97
	3	56,19	2,36	0,77	19,84
	10	52,83	1,92	0,92	22,05
	12	59,53	1,73	0,58	18,96
	15	71,68	2,18	1,14	11,03
	16	63,44	2,48	1,22	15
Avril 1992	2	50,34	1,63	0,59	24,17
	3	62,82	2,31	0,81	16,49
	4	52,05	2,1	0,73	21,92
	7	64,16	1,23	0,48	16,93
	8	61,3	1,72	0,71	17,58
	9	47,83	2,21	0,92	23,92
	10	42,18	1,82	0,96	26,83
	11	57,74	1,98	0,92	19,03
	12	55,06	1,48	0,52	21,19
	13	60,13	1,55	0,57	18,54
	14	56,73	3,3	1,6	16,35
	15	71,81	2,15	1,14	11,19
	16	68	2,56	1,08	13,11
17	70,72	2,65	1,18	11,08	
Juin 1992	2	47,94	1,64	0,56	24,93
	3	60,97	2,49	0,85	17,09
	4	54,84	1,96	0,72	20,9
	8	56,62	1,98	0,71	19,74
	10	52,62	2,2	1,16	21,63
	11	55,98	1,99	0,89	20,12
	12	50,29	2,08	0,71	22,29
	14	60,12	2,59	1,27	15,64
	15	71,43	2,13	1,15	11,3
	16	62,37	2,65	1,14	15,49
	17	67,13	2,44	0,99	13,32
18	53,38	2,24	0,94	20,74	
Juillet 1992	3	59,95	2,54	0,84	17,55
	4	51,86	1,8	0,71	22,63
	7	61,68	1,51	0,54	17,59
	8	55,06	1,99	0,7	20,23
	9	44,26	1,72	0,92	26,16
	10	42,52	1,43	1,49	27,45
	11	55,55	2,04	0,89	20,13
	12	52,57	1,46	0,52	22,13
	13	59,36	1,78	0,63	18,17
	14	53,81	3,51	1,66	17,47
	15	71,16	2,32	1,27	10,97
	16	61,07	2,58	1,14	16,18
	17	64,57	2,49	1	14,84
EMBOUCHURE DE LA LOIRE					
Février 1991	19	78,31	9,42	1,59	1,36
	20	72,12	9,36	1,87	4,13
	21	47,3	11,5	4,62	6,78
	22	75,62	8,79	1,83	2,35
	24	49,06	11,67	4,73	5,12
	26	43,22	13,34	5,5	5,63
GIRONDE					
Février 1991	7	63,26	11,44	4,02	3,87
	8	54,04	14,18	5,29	4,72
	9	63,51	11,9	4,27	4,12
	10	71,58	10,02	3,4	3
	11	64,06	11,05	3,91	5,28
	12	86,69	6,16	1,17	0,68
	13	88,89	2,94	0,67	2,4

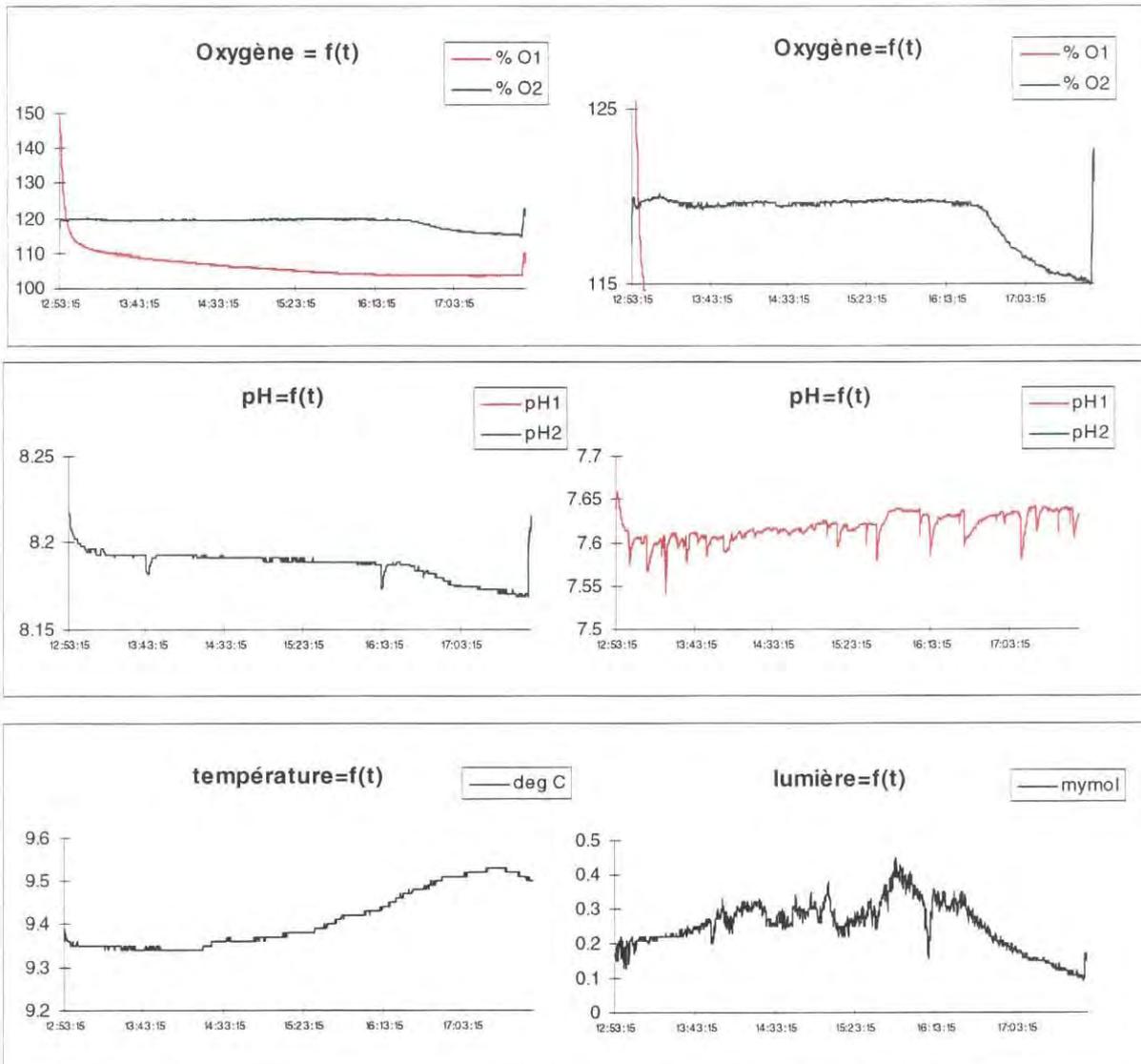
Tableau B.2 : Carbone et azote dans les sédiments de la Baie de Seine (1992).

% de ss = pourcentage par rapport au sédiment sec.

STATION	Perte au feu % ss	Ctot % ss	COT % ss	Ntot % ss	NOT % ss
Février					
2	1,48	5,22	1,27	0,05	0,03
3	2,01	4,48	0,56	0,06	0,03
10	2,06	4,89	1,63	0,04	0,04
12	1,78	4,55	1,02	0,05	0,03
15	3,04	2,74	0,86	0,07	0,04
16	2,83	3,28	0,51	0,05	0,02
18	2,62	4,12	1,23	0,06	0,05
Avril					
3	1,92	3,61	0,58	0,02	0,00
4	3,35	5,00	0,37	0,05	0,01
7	1,98	3,84	0,94	0,03	0,02
8	2,87	3,95	1,01	0,02	0,00
9	4,21	5,72	1,34	0,05	0,02
10	4,48	6,23	1,23	0,05	0,04
11	3,22	4,70	1,02	0,06	0,05
12	2,44	4,28	0,34	0,05	0,04
13	3,08	3,61	0,65	0,05	0,05
14	7,44	4,16	2,08	0,12	0,08
15	3,30	2,60	0,77	0,07	0,07
16	2,39	2,71	0,15	0,05	0,02
17	3,87	2,44	0,40	0,05	0,02
27	3,49	1,70	0,78	0,04	0,04
Juin					
2	2,02	5,47	0,49	0,02	0,00
3	2,07	3,51	0,10	0,04	0,02
4	2,70	5,19	0,41	0,02	0,00
8	2,70	4,50	2,05	0,05	0,04
10	3,70	5,16	1,74	0,05	0,03
11	2,83	4,65	1,14	0,03	0,00
12	3,85	5,29	1,83	0,09	0,09
14	5,27	3,75	1,28	0,07	0,04
15	2,98	2,65	0,95	0,05	0,02
16	3,66	3,51	0,48	0,05	0,02
17	3,60	3,17	1,09	0,05	0,03
18	3,82	4,29	0,58	0,04	0,04
Juillet					
3	3,02	4,29	0,56	0,06	0,04
4	2,84	4,48	0,72	0,05	0,01
7	1,83	4,53	1,01	0,06	0,03
8	2,81	4,45	0,40	0,07	0,04
9	3,55	6,09	0,96	0,08	0,07
10	3,76	5,63	0,70	0,03	0,01
11		4,80	1,62	0,06	0,05
12	2,29	4,68	1,08	0,04	0,01
13	2,65	4,06	0,85	0,07	0,03
14	7,29	4,45	2,12	0,15	0,09
15	3,98	2,67	1,03	0,07	0,04
16	2,01	3,27	0,43	0,05	0,01
17	1,81	3,29	0,30	0,03	0,02

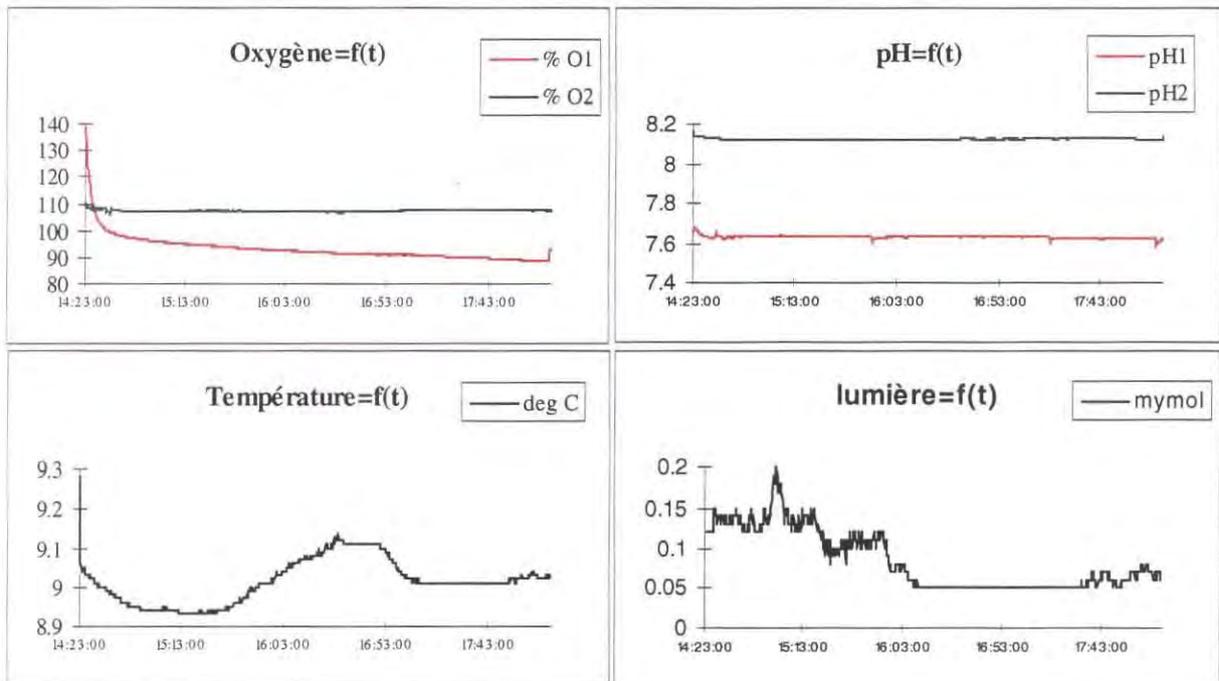
Chambres benthiques : variation de l'oxygène, du pH, de la température et de la lumière en fonction du temps (mesures par sonde, avril 1994).

Station 12

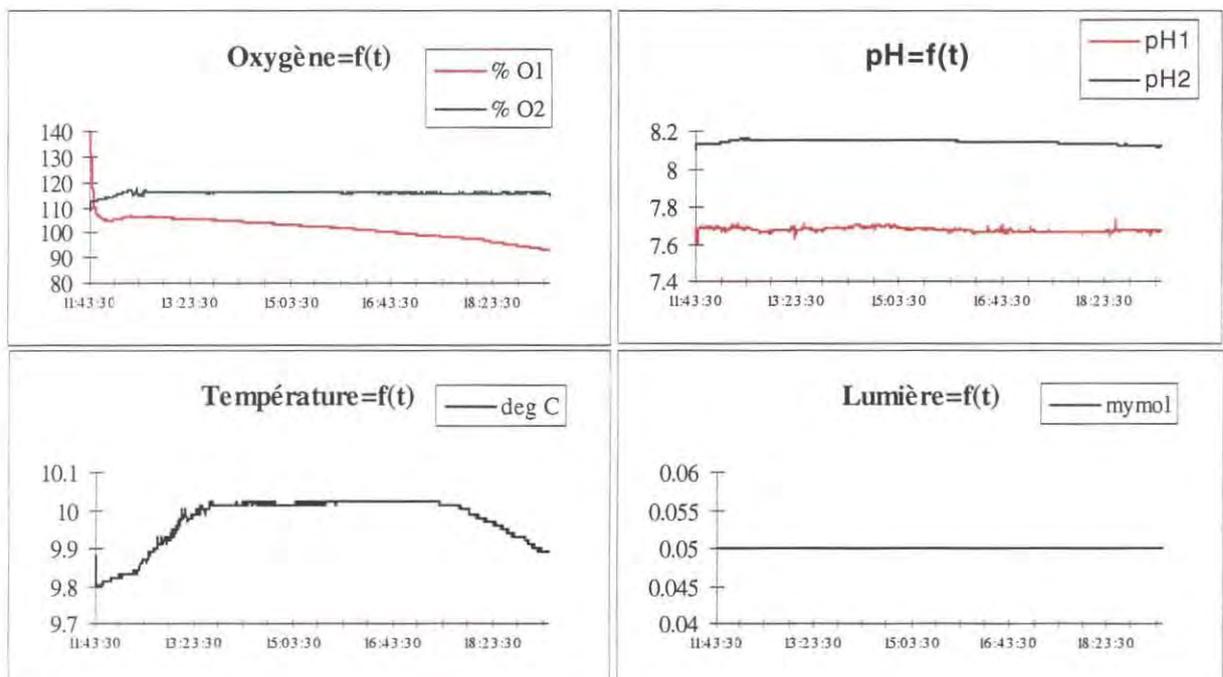


Chambres benthiques : variation de l'oxygène, du pH, de la température et de la lumière en fonction du temps (mesures par sonde, avril 1994).

Station 14

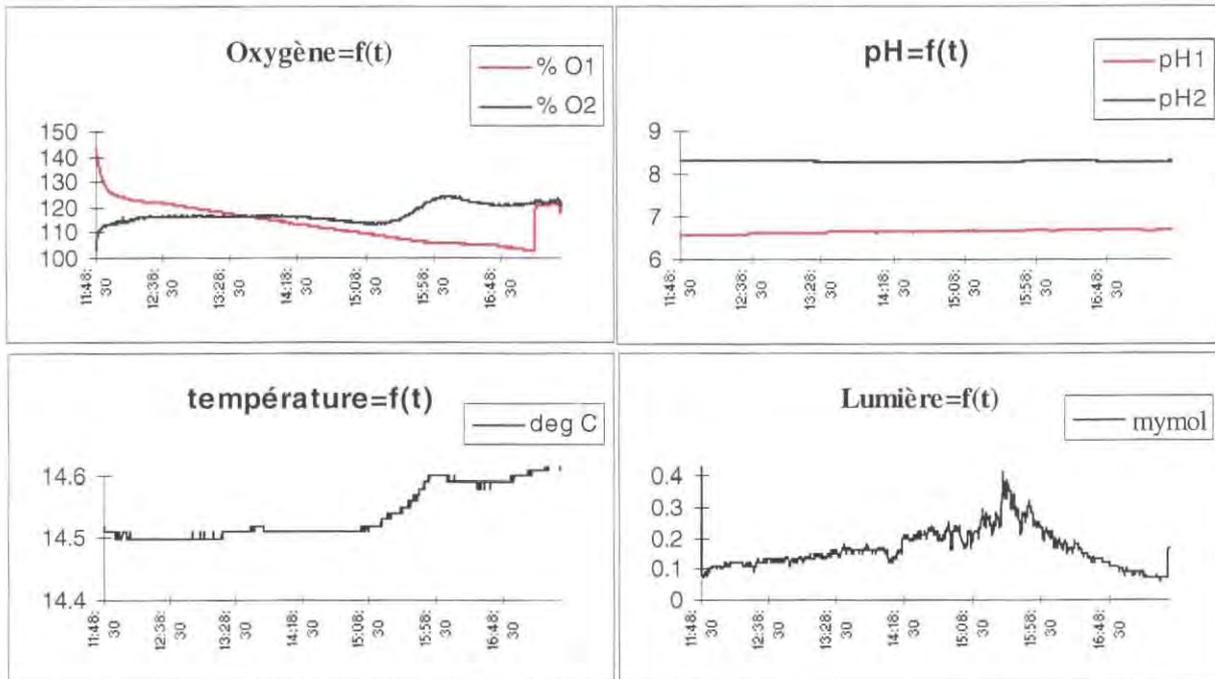


Station 16

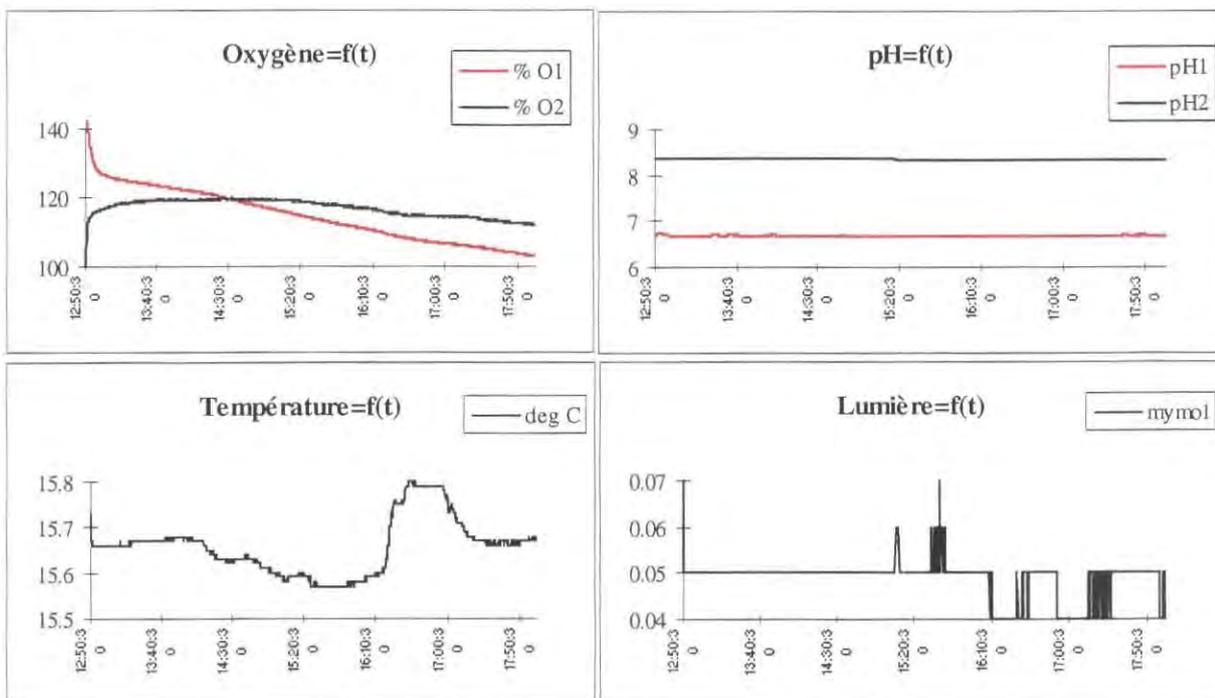


Chambres benthiques : variation de l'oxygène, du pH, de la température et de la lumière en fonction du temps (mesures par sonde, juin 1994).

Station 12



Station 16



CALCUL DES FLUX DANS LES CHAMBRES BENTHIQUES :

Les variations de concentration dans les chambres par unité de volume sont à transformer en variations par unité de surface.

On a :

V = Volume de la chambre (27,76 litres).

D = Diamètre interne (300 mm).

Cv = Concentration par litre.

On cherche à exprimer les flux par m²

$$\textcircled{1} \text{ Calcul de la hauteur : } H = \frac{V}{S} = \frac{27,76}{1,5^2 \times \pi} = 3,93 \text{ dm}$$

Remarque : il faut retirer de cette hauteur la profondeur d'enfoncement "h"

⇒ Hauteur d'eau (en mm) = H - h = 393-h

② Conversion Cv/vol en dm³ en Cs/surface en m²

$$C_s = \frac{C_v \times V}{S} = \frac{C_v \times V}{S} = \frac{C_v \times H \times S}{S} = C_v \times H$$

On passe en dimension unique (m, m², m³)

$$C_s \text{ (par m}^2\text{)} = (C_v \times 10^3) \times (393-h) \times 10^{-3}$$

$$C_s \text{ (par m}^2\text{)} = C_v \text{ (par litre)} \times (393-h) \text{ (mm)}$$

Chambres benthiques : comparaison des concentrations dans les différents prélèvements:

① Concentrations initiales dans les chambres

Les variations de concentration entre les chambres claires et opaques en début d'expérience sont présentées tableau B.3.

Tableau B.3 : Variations de concentration entre les chambres claires et opaques en début d'expérience.

Campagne	Station	PO ₄ ³⁻	ΔCo	
			NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
Avril 94	12	-0,01	-0,09	-0,1
	14	-0,02	-0,03	-1
	16	-0,12	-0,26	-1,5
Juin 94	12	0	-0,04	0
	16	-0,14	-0,07	0

Excepté pour la station 16 en Avril 94, les premières mesures dans les chambres sont voisines, les écarts restant dans les limites des incertitudes analytiques, confirmant l'homogénéité de départ des eaux isolées dans les chambres. L'écart plus important observé à la station 16 ne semble pouvoir être attribué qu'à un éventuel gradient de fond.

② Evolution des concentrations dans les chambres

Avril 1994 : Station 12

La comparaison des concentrations donne les écarts suivants :

	PO ₄	NH ₄	NO ₃
Niskin fin-début	- 0,04	+ 0,02	+ 1,25
Niskin fin -moyenne chambre	- 0,05	- 0,06	+ 1,15

Pour le phosphate et l'ammonium, les écarts restent dans les limites des incertitudes analytiques pour ce genre d'échantillons. En nitrate la variation extérieure aux chambres peut s'expliquer par la légère baisse de salinité (très fort effet de la Seine pour ce nutriment). Les

processus dans l'eau seule semblent donc n'avoir qu'une influence mineure sur les concentrations.

Dans la chambre claire, pour le phosphate et l'ammonium, les écarts mesurés sont à peine significatifs (+ 0,06 et + 0,07 $\mu\text{mol l}^{-1}$ respectivement) alors que le nitrate augmente de 1,5 $\mu\text{mol l}^{-1}$.

Dans la chambre opaque, on observe au contraire une stabilité en nitrate et une augmentation significative pour le phosphate et l'ammonium (+ 0,21 et + 0,42 $\mu\text{mol l}^{-1}$ respectivement).

Avril 1994 : station 14

Les concentrations ne peuvent être comparées faute de prélèvement externe.

Dans la chambre claire les variations de concentration sont supérieures aux incertitudes admises pour tous les paramètres (PO_4^{3-} : + 0,10 $\mu\text{mol l}^{-1}$; NH_4^+ : + 0,54 $\mu\text{mol l}^{-1}$; NO_3^- : + 1,7 $\mu\text{mol l}^{-1}$).

Dans la chambre opaque au contraire, aucune variation n'est observée.

Avril 1994 : station 16

La comparaison des concentrations donne les résultats suivants :

	PO4	NH4	NO3
Niskin fin-début	- 0,15	+ 0,12	+ 2,3
Niskin fin-moyenne chambre	+ 0,73	0,0	+2,45

A cette station les écarts sont plus élevés qu'à la station 12. Si la baisse de salinité explique l'augmentation externe de nitrate, les variations de phosphate et d'ammonium ne semblent pas pouvoir lui être imputées. A cette station la concentration en phosphate mesurée dans les Niskin est très supérieure (+ 0,7 à 0,8 $\mu\text{mol l}^{-1}$ en moyenne) à celle mesurée dans les chambres en début d'expérience. Cet écart ne semble pouvoir être attribué qu'à un éventuel gradient de fond.

Dans les chambres on observe une stabilité en phosphate et une augmentation significative en ammonium (claire : + 2,4 ; opaque : + 0,6 $\mu\text{mol l}^{-1}$). Le nitrate diminue de 4 $\mu\text{mol l}^{-1}$ dans la chambre claire et reste relativement stable dans la chambre opaque.

Juin 1994 : station 12

La comparaison des concentrations donne les résultats suivant :

	PO4	NH4	NO3
Niskin fin-début	+ 0,05	+ 0,28	+ 1,5
Niskin fin-moyenne chambre	+ 0,09	+ 0,30	+ 0,9

En phosphate et ammonium on note des différences fin-début, légèrement supérieures aux incertitudes analytiques. L'écart positif peut être lié à la minéralisation de matière organique dans l'eau, processus plus intense à cette époque du fait de l'enrichissement en plancton et de la température plus élevée. En nitrate la variation extérieure aux chambres peut être attribuée à la baisse de salinité.

Dans les chambres les trois nutriments augmentent légèrement pendant la période d'incubation. Toutefois les résultats de la chambre opaque sont suspects, du fait d'un mauvais enfoncement dans le sédiment. L'oxygène et le pH laissaient penser à une entrée d'eau extérieure. Les résultats de cette chambre ne seront donc pas utilisés pour le calcul des flux.

Juin 1994 : station 16

La comparaison des concentrations donne les résultats suivants :

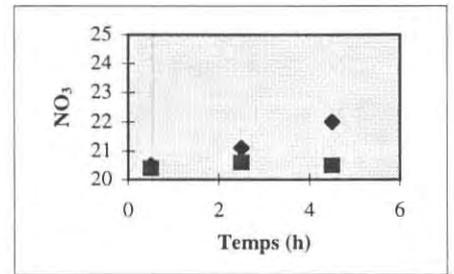
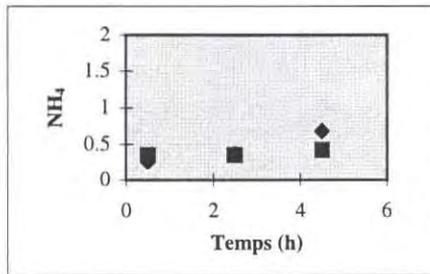
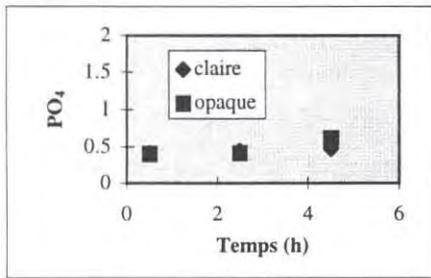
	PO4	NH4	NO3
Niskin fin-début	- 0,01	- 0,55	- 1,4
Niskin fin-moyenne chambre	- 0,06	- 0,21	- 1,7

En phosphate la stabilité semble bonne, mais la forte variation dans la chambre claire au cours de l'incubation peut expliquer qu'en 30 minutes se soit établi un écart par rapport à la Niskin de début. En ammonium, de forts écarts négatifs sont observés entre fin et début (jusqu'à $0,55 \mu\text{mol l}^{-1}$) qui ne pourraient s'expliquer que par l'hétérogénéité de la masse d'eau au fond où, à cette époque la reminéralisation est intense (cf Campagnes PNOC-Eutrophisation de 1992). Cette remarque est également applicable en nitrate.

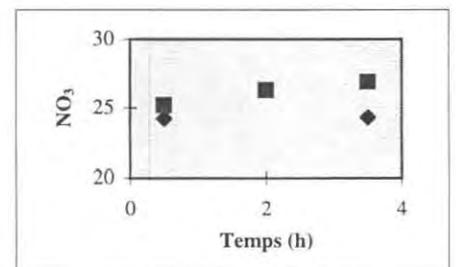
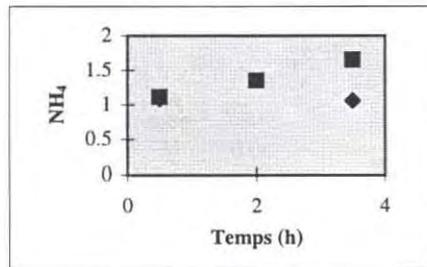
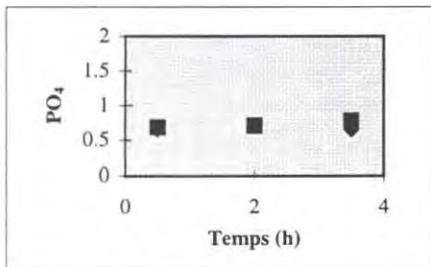
Dans les chambres, les variations sont toutes positives et très semblables d'une chambre à l'autre.

Variation des concentrations dans les chambres benthiques

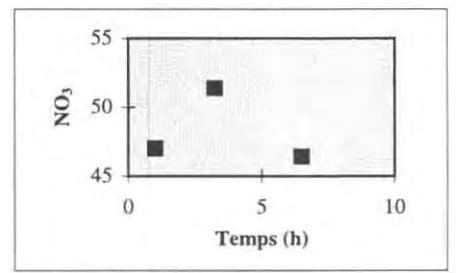
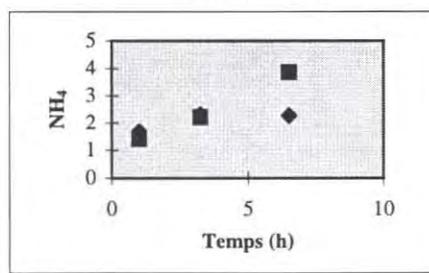
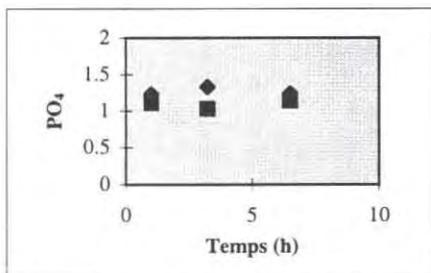
NUTRISEINE I Station 12



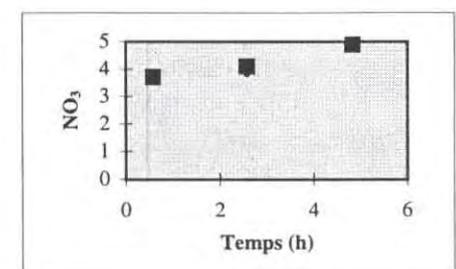
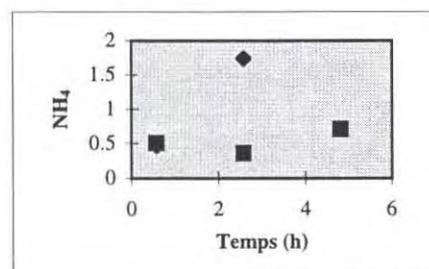
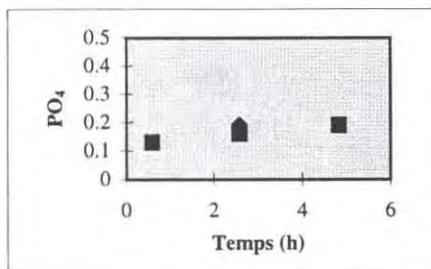
Station 14



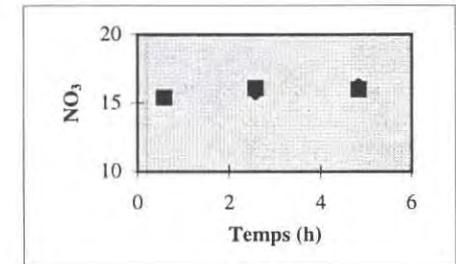
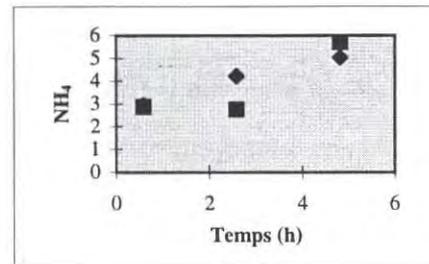
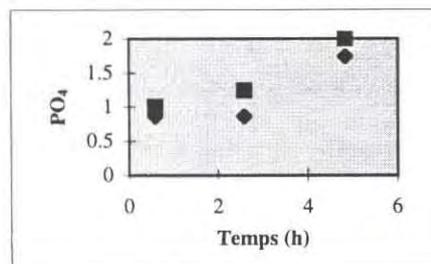
Station 16



NUTRISEINE II Station 12



Station 16



Annexe C

PUBLICATIONS

A TWO-YEAR SURVEY OF PHOSPHORUS SPECIATION IN THE SEDIMENTS OF THE BAY OF SEINE (FRANCE)

Françoise ANDRIEUX and Alain AMINOT

Continental Shelf Research, 17(10) : 1229-1245.

SPECIATION DU PHOSPHORE ET APPORTS EN BAIE DE SEINE ORIENTALE

Alain AMINOT, Jean-François GUILLAUD et Françoise ANDRIEUX

Oceanologica Acta, 16(5-6) : 617-622

CONCEPT AND DETERMINATION OF EXCHANGEABLE PHOSPHATE IN AQUATIC SEDIMENTS

Alain AMINOT and Françoise ANDRIEUX

Water Research, 30(11) : 2805-2811

APPORTS DE NUTRIMENTS ET DEVELOPPEMENT PHYTOPLANCTONIQUE EN BAIE DE SEINE (FRANCE)

Alain AMINOT, Jean-François GUILLAUD, Françoise ANDRIEUX, Roger KEROUEL et Philippe CANN

Soumis à *Oceanologica Acta*



A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France)

FRANÇOISE ANDRIEUX* and ALAIN AMINOT*

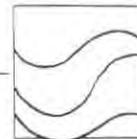
(Received 30 August 1996; in revised form 20 December 1996; accepted 3 February 1997)

Abstract—The distribution pattern and temporal variations of concentrations of phosphorus forms were studied in the sediments of the Bay of Seine in seven cruises over the period of 1992–1994. Calcium-bound phosphate (Ca-P) contributed over 50% of the sedimentary phosphorus pool, while exchangeable phosphate (exch-P) and Fe/Al-bound phosphate (Fe/Al-P) respectively made up less than 16% and 38% of total phosphorus. Concentrations of Ca-P were quite constant all over the bay, a consequence of the marine origin of the sediments' calcareous fraction. However, exchangeable phosphate and Fe/Al-bound phosphate (and thus total phosphorus) concentrations showed a mean east/west gradient highlighting the influence of particulate inputs from the Seine plume. Concentrations of inorganic phosphorus forms showed few temporal variations and are an almost permanent feature of the sediments. Finally, organic phosphorus (orga-P) was the only form to exhibit significant spatio-temporal variations. Its strong increase from winter to spring and summer can be related to phytoplankton growth, but remineralization prevents orga-P from accumulating. Potentially bioavailable phosphorus, constituted by orga-P and exch-P, represented mean proportions of no more than 20–40% of the total sedimentary phosphorus pool. This means that enrichment assessments based on total phosphorus alone are questionable. © 1997 Elsevier Science Ltd

1. INTRODUCTION

The phosphorus cycle in aquatic environments has been a topic of scientific study for several decades. Phosphorus is a key element in biogeochemical cycles because of its role as an essential nutrient. Since the role of phosphorus in freshwater eutrophication processes as the primary limiting factor for algal growth was identified several decades ago, the first studies on sedimentary phosphorus naturally focused on freshwater environments. However, while nitrogen appears to be the primary limiting nutrient in the marine environment (Smith, 1984), some recent studies have also pointed out the possibility of phosphorus limitation in some areas and in transient zones such as estuaries and coastal environments (Berland *et al.*, 1980; De Jonge, 1990; Harrison *et al.*, 1990; Pennock and Sharp, 1994; Quéguiner *et al.*, 1986; De Jonge *et al.*, 1996). The phosphorus cycle differs significantly from the nitrogen cycle since it exhibits a multiple compound sedimentary phase (Emsley, 1980). On one hand, phosphate is present in the sediment matrix in the form of calcium, iron or aluminium precipitates or adsorbed on the surface of minerals. On the other hand, sediments can be enriched in phosphorus from organic matter which falls from the overlying water on to shallow bottoms following phytoplankton bloom decay. Some of these compounds are simply buried in their original form as inert material, but others may decompose or dissolve

*IFREMER-Brest, Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral, BP 70, 29280 Plouzané, France.



Phosphore
Spéciation
Flux
Estuaire
Seine

Phosphorus
Speciation
Flux
Estuary
Seine

Spéciation du phosphore et apports en baie de Seine orientale

Alain AMINOT, Jean-François GUILLAUD et Françoise ANDRIEUX

Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER),
Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral, B.P. 70, 29280
Plouzané, France.

RÉSUMÉ

La baie de Seine est le milieu recevant le fleuve français le plus riche en substances nutritives, notamment en phosphore. Les flux de phosphore dissous (phosphate) et particulaire ont donc été évalués à partir du suivi bimensuel du Port Autonome de Rouen (respectivement 8 400 t et 2 600 tonnes par an). Les variations de concentration en fonction du débit sont opposées : décroissance hyperbolique pour le phosphate et croissance linéaire pour le phosphore particulaire. Une estimation basée sur la population raccordée aux réseaux d'assainissement concorde à 20 % près avec le flux de phosphate mesuré. La détermination des principales formes de phosphore particulaire (adsorbé, apatitique, inorganique non apatitique, organique) a été effectuée dans tout l'estuaire en couvrant la gamme de salinité. Il en ressort une grande homogénéité de composition du phosphore particulaire estuarien aux différentes époques de l'année. Cette étude a aussi permis de montrer qu'environ 50 % du phosphore particulaire était potentiellement biodisponible. Les fortes charges particulaires expulsées hors de l'estuaire lors des crues de printemps peuvent donc contribuer de manière significative à l'enrichissement de la baie au moment des phases de développement du phytoplancton.

Oceanologica Acta, 1993. **16**, 5-6, 617-623.

ABSTRACT

Phosphorus speciation and inputs to the Eastern Bay of Seine

The Bay of Seine receives the French river with the highest nutrient concentrations, especially phosphorus. Dissolved (phosphate) and particulate phosphorus fluxes have been determined from fortnightly serial data collected by the Port Autonome de Rouen. These determinants exhibit behaviour opposite to that of the river flow: phosphate concentration decreases hyperbolically and particulate phosphorus increases linearly. An approach based on the rate of domestic effluent treatment agrees well (20 %) with the measured phosphate flux. The determination of the main particulate phosphorus forms (adsorbed, apatite, non-apatite inorganic, organic) was undertaken over the whole estuarine salinity range. The speciation of particulate phosphorus exhibits a great homogeneity, irrespective of the salinity and the time of the year. From this study, it may be concluded that some 50 % of the particulate phosphorus is potentially bioavailable. Heavy loads of particles expelled from the estuary during spring floods may therefore significantly contribute to the enrichment of the bay at the time when phytoplankton is actively growing.

Oceanologica Acta, 1993. **16**, 5-6, 617-623.



CONCEPT AND DETERMINATION OF EXCHANGEABLE PHOSPHATE IN AQUATIC SEDIMENTS

ALAIN AMINOT* and FRANÇOISE ANDRIEUX

Ifremer-Brest, BP 70, 29280 Plouzané, France

(First received May 1995; accepted in revised form May 1996)

Abstract—Exchangeable phosphate represents a reservoir of bioavailable phosphorus, since it can be rapidly released into a water body when the soluble phosphate concentration decreases. In the absence of a clear definition we first propose to precisely define exchangeable phosphate with reference to phosphate released in extreme conditions of solid dilution. A survey of the literature indicates that a variety of methods have been developed to provide its determination. The theoretical approach behind the corresponding release experiments is presented to support an evaluation of these methods with respect to the definition given. It appears that most are not based on the rigorous application of thermodynamic principles. Therefore, we have presented an infinite dilution extrapolation (IDE) approach, both rigorous and simple, enabling reliable comparison to be made. The method is based on extraction in natural water or a soluble substitute. The effect of pH was studied. Experimental conditions for use of the described method have been developed and various side applications are shown such as comparison of the extracting power of extractants. Results of application to estuarine sediments are briefly presented. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

Key words—exchangeable phosphate, sediments, sorption

NOMENCLATURE†

- b = Langmuir isotherm coefficient (adsorption/desorption kinetics constants ratio)
- C_e = equilibrium solution phase concentration of phosphate
- C_i = initial solution phase concentration of phosphate in batch experiment
- K_p = partition coefficient ($= q_e/C_e$)
- q_e = amount of solute sorbed per unit mass of solid at equilibrium
- q_i = initial amount of phosphate sorbed per unit mass of solid in batch experiment i.e. exchangeable phosphate)
- Q^0 = maximum amount of solute sorbed per unit mass of solid at monolayer coverage (Langmuir isotherm coefficient)
- S = solid (sorber) concentration in solution

INTRODUCTION

Eutrophication has become a major problem in European coastal waters because of the increasing load of nitrogen and phosphorus from agricultural and urban activities (Rosenberg, 1985). The phosphorus cycle differs significantly from the nitrogen cycle since it exhibits a multiple compound sedimentary phase (Emsley, 1980). Indeed, phosphate can be found in the sediment matrix in the form of calcium, iron or aluminium complex salts and organic species, or adsorbed onto the surface of minerals. Since the

role of phosphorus in the fresh water eutrophication process as the primary limiting factor for algal growth (OCDE, 1982) was identified several decades ago, a considerable number of researchers have focused their work on sedimentary phosphorus speciation and on water-sediment interactions (Froelich, 1988).

One of the main aims of these studies was to assess the bioavailability of sedimentary phosphorus within the range of natural physical and chemical characteristics in water. In other words, it is important to know whether certain forms of phosphorus can be released from the sediment, under certain conditions, into the water column for subsequent algal development. While nitrogen appears to be the limiting nutrient most often found in the marine environment (Smith, 1984), phosphorus plays some regulating role in transient zones such as estuaries and coastal areas (Harrison *et al.*, 1990; Peeters and Peperzak, 1990; Pennock and Sharp, 1994). Moreover, these areas are characterised by intense mixing, and hence high turbidity and enhanced water-solids interaction.

Among the various phosphorus-containing minerals, calcium salts (mainly apatites, generally coprecipitated with calcium carbonate) are probably the most inert in the slightly alkaline, poorly complexing, normal aquatic conditions. Dissolution of these minerals implies a sharp pH decrease. Iron-bound phosphate is both pH and redox dependent since ferric hydroxide precipitates are involved in its formation. Under anoxic conditions,

*Author to whom all correspondence should be addressed.

†Classic Langmuir nomenclature was used.

**Titre général : APPORTS DE NUTRIMENTS
ET DÉVELOPPEMENT PHYTOPLANCTONIQUE
EN BAIE DE SEINE (FRANCE)**

Titre abrégé : NUTRIMENTS ET PHYTOPLANCTON EN BAIE DE SEINE

**Auteurs : AMINOT Alain, GUILLAUD Jean-François, ANDRIEUX Françoise,
KÉROUEL Roger et CANN Philippe**

**Adresse : IFREMER-DEL, Laboratoire de Chimie et Modélisation des Cycles
Naturels, BP 70, 29280 PLOUZANÉ (France)**

RÉSUMÉ

Cette étude des nutriments en baie de Seine a été réalisée dans le cadre du Programme National d'Océanographie Côtière, entre 1992 et 1994, en complément aux travaux de modélisation écologique. Les flux de nutriments de la Seine ont tout d'abord été évalués: 80 000-130 000 t a⁻¹ d'azote minéral dissous, 6 400-8 400 t a⁻¹ de phosphore dissous et 20 000-77 000 t a⁻¹ de silicium dissous. Le rôle de l'estuaire sur ces flux ainsi que les conséquences de ces apports sur la baie ont ensuite été mesurés au niveau pélagique (enrichissement en nutriments et en chlorophylle) et au niveau benthique (répartition des formes de phosphore dans les sédiments superficiels). Ainsi les forts apports continentaux se traduisent toujours dans l'eau par des gradients globalement orientés au nord-ouest depuis l'embouchure de la Seine. Pour le sédiment superficiel, la dispersion du matériel fin plutôt en direction nord à nord-est commande la répartition du phosphate adsorbé et du phosphate lié au fer et à l'aluminium. Par contre le phosphate apatitique, fortement majoritaire, n'est pas significativement affecté par les apports. Le phosphore organique est quant à lui sensible aux développements phytoplanctoniques : son niveau augmente durant la période productive mais il ne s'accumule pas, apparaissant donc rapidement recyclé.

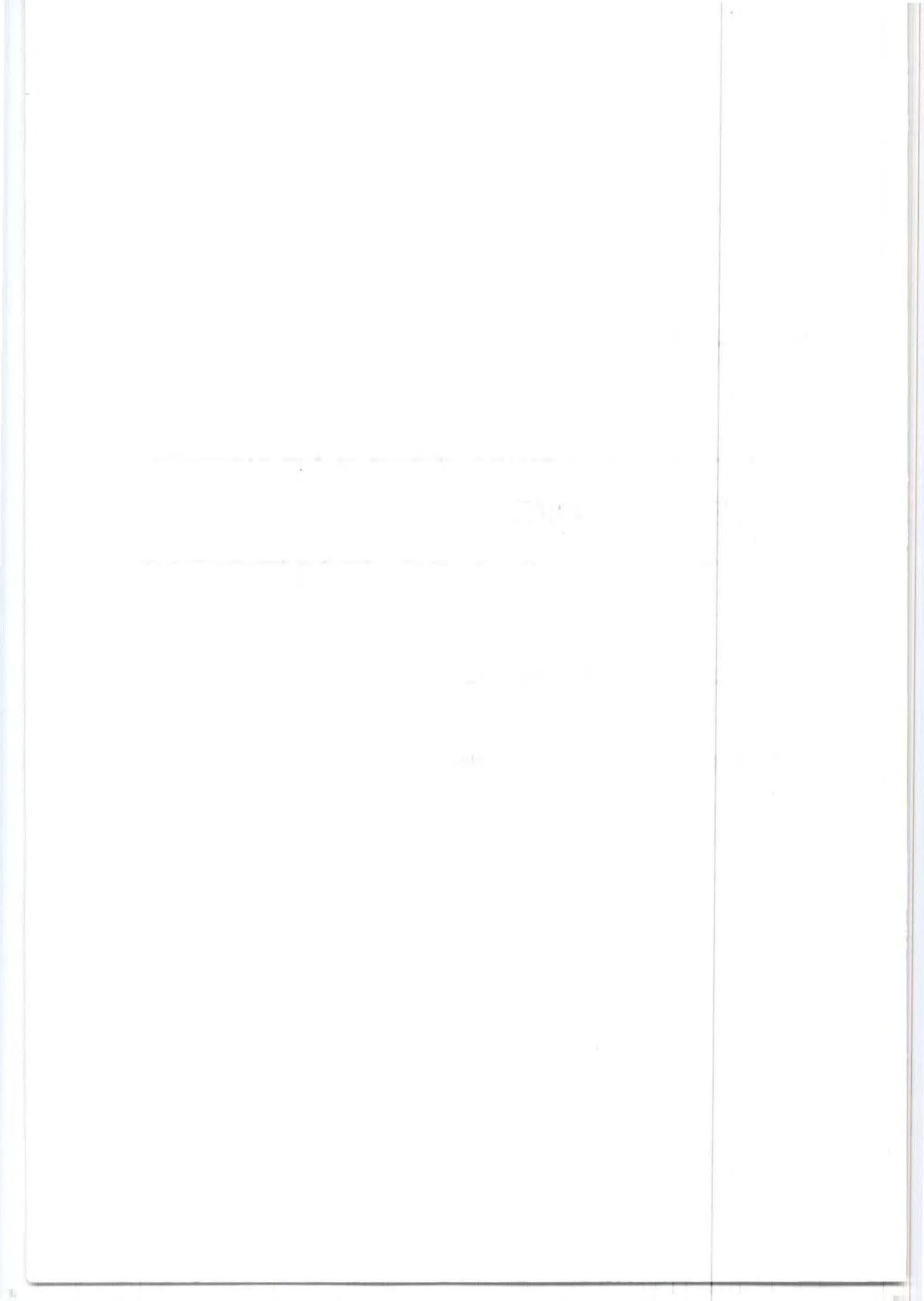
Après la mise en évidence au printemps 1992 de déficits de nutriments au-delà du panache turbide de la Seine, des calculs de consommation ont été effectués et comparés aux concentrations d'un traceur de biomasse (chlorophylle *a* + phéopigments). On a ainsi pu constater que les rapports consommation de nutriments/chlorophylle étaient de 1,0 $\mu\text{mol } \mu\text{g}^{-1}$ pour l'azote, 0,05 $\mu\text{mol } \mu\text{g}^{-1}$ pour le phosphore et 0,5 $\mu\text{mol } \mu\text{g}^{-1}$ pour le silicate. Ces valeurs, ainsi que les rapports de consommation calculés (17,5 pour N/P, et 0,4 pour Si/N), sont très proches des valeurs classiquement admises.

Mots-clés : nutriments, chlorophylle, rapports de consommation, Baie de Seine.

Annexe D

NOMENCLATURE

- Phosphate échangeable ; échange solide-liquide
- Spéciation des formes de phosphore sédimentaire



↳ Phosphate échangeable ; échange solide-liquide

$b = \frac{k_a}{k_d}$ = coefficient d'adsorption ou coefficient de Langmuir

C_e = concentration à l'équilibre en phosphate dans la phase liquide

C_i = concentration initiale dans la phase liquide,

C_t = concentration dans la phase liquide au temps t

k_d = constante de vitesse de désorption

k_a = constante de vitesse d'adsorption

K_p = coefficient de partage ($= q_e/C_e$), ou coefficient de distribution (K_d)

P = pression absolue du gaz

q_e = quantité adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre

q_t = concentration sur le sédiment au temps t

q_L = concentration libérée du sédiment au temps t ($q_L = q_i - q_t$)

q_{Le} = concentration libérée du sédiment à l'équilibre ($q_{Le} = q_i - q_e$)

q_i = concentration initiale sur le solide

Q^0 = quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse solide sur une monocouche

Q = proportion de sites occupés

S = concentration du solide en solution

V_a = vitesse d'adsorption

V_d = vitesse de désorption

↳ Spéciation du phosphore sédimentaire

PA = Phosphore Apatitique

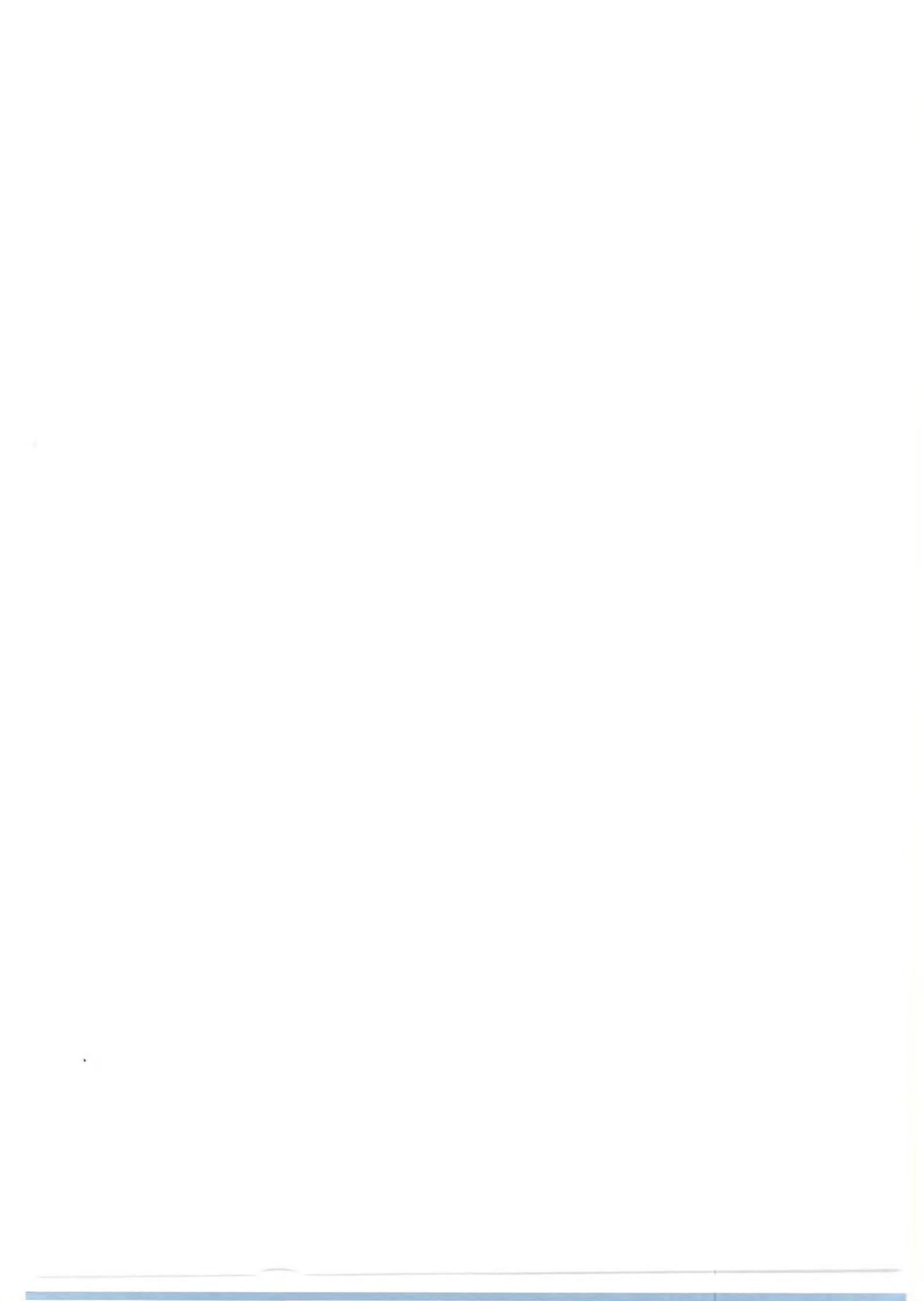
PINA = Phosphore Inorganique Non Apatitique

P-Ca = Phosphate de calcium (incluant l'apatite)

P-éch = Phosphate échangeable

P-Fe/Al = Phosphate lié au fer et à l'aluminium

P-orga = Phosphore organique



RESUME

Nos travaux ont permis d'étudier différents aspects de la biogéochimie du phosphore dans la matière particulaire et le sédiment, dans les systèmes côtiers. La capacité du sédiment à fertiliser la colonne d'eau a été notamment examinée. Les études à la mer ont porté essentiellement sur la Baie de Seine. Des travaux complémentaires ont aussi été réalisés dans l'estuaire de la Loire et en Gironde.

Dans une première étape des travaux, une nouvelle méthode a été développée au laboratoire pour évaluer le phosphate échangeable, forme la plus biodisponible. Le sédiment est extrait dans l'eau naturelle, à différents niveaux de dilution, afin de tenir compte de l'équilibre d'adsorption-désorption. Cette méthode d'Extrapolation à Dilution Infinie (EDI) conduit à des résultats 2 à 10 fois supérieurs à ceux obtenus par les méthodes d'extraction unique.

Dans l'estuaire de la Seine, le phosphore particulaire est très stable dans ses différentes formes. Le phosphore potentiellement biodisponible représente plus de 50 % du stock de phosphore particulaire. Les fortes charges particulières transférées dans la baie lors des crues de printemps peuvent donc contribuer de manière significative à son enrichissement. Dans la Baie de Seine, les concentrations en phosphate de calcium (P-Ca) dans les sédiments sont à la fois stables dans l'espace et le temps. Le phosphate échangeable (P-éch) et le phosphate lié au fer et à l'aluminium (P-Fe/Al) présentent un gradient Est/Ouest qui met en évidence les apports particuliers par le panache de la Seine. Cette distribution spatiale varie très peu dans le temps. Le phosphore organique présente des variations spatio-temporelles significatives. L'augmentation des concentrations entre l'hiver et le printemps est attribuée aux développements planctoniques. En Baie de Seine, le phosphore potentiellement biodisponible représente près de 20-40 % du phosphore sédimentaire total. En estuaire de Loire et en Gironde les pourcentages sont supérieurs à 40 %. Les résultats soulignent l'importance des formes de phosphore sédimentaire et l'intérêt de leur mesure par rapport à celle du phosphore total.

L'analyse des relations entre le P-Ca et les caractéristiques du sédiment indique qu'en Baie de Seine le calcium serait d'origine marine tandis qu'en Gironde il serait d'origine métamorphique. Dans les trois systèmes, le P-Fe/Al et le P-éch sont corrélés significativement avec la proportion de fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$). La présence de ces formes essentiellement dans la fraction fine, l'existence de corrélations significatives entre le P-éch, le P-Fe/Al et la teneur en fer supposent un rôle important des processus de chimisorption. Toutefois, pour des concentrations identiques en fer, les sédiments de la Baie de Seine sont quatre à cinq fois plus riches en P-Fe/Al que ceux des deux autres sites.

Les expériences de désorption associées à la méthode d'Extrapolation à Dilution Infinie ont permis de définir les paramètres qui règlent les échanges à l'interface solide-liquide. Les capacités maximales d'adsorption sont toujours significativement supérieures aux teneurs en P-éch des sédiments. Ces derniers ne sont donc pas saturés en phosphate. Les constantes de partage montrent que les sédiments sableux de la Baie de Seine sont à l'état d'équilibre vis à vis de l'eau interstitielle. Ce n'est pas le cas dans les zones perturbées de l'embouchure de la Seine ou de la Vire. Les constantes de vitesse de désorption sont comprises entre 77 et 164 h^{-1} . Les constantes d'adsorption sont 20 fois inférieures aux constantes de désorption. Les constantes de vitesse varient en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius.

En Baie de Seine, les flux de phosphate à l'interface eau-sédiment ($0,2$ à $12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$), les flux d'ammonium (6 à $250 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) et les flux de nitrate (-250 à $+200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) sont conformes à ceux déjà publiés dans la littérature pour des sédiments marins côtiers.

MOTS-CLES

Phosphore, sédiments, matériel particulaire, spéciation, phosphate échangeable, biodisponibilité, échange solide-liquide.

ABSTRACT

This study increased our knowledge of phosphorus biogeochemistry in particulate matter and sediments in coastal areas, in particular with regard to phosphate enrichment. Our study was essentially undertaken in the Bay of Seine. Some complementary works were also carried out in the Loire estuary and in the Gironde.

In the first phase, a new method was developed in the laboratory to measure exchangeable phosphate (exch-P). It is based on sediment extraction in natural water at different levels of dilution of the sediment, in order to take the adsorption-desorption equilibrium into account. This method of Infinite Dilution Extrapolation (IDE) leads to concentrations from twice to over ten times greater than those obtained by the single-extraction procedures.

In the Seine estuary, the forms of phosphorus are fairly constant over the study period. The potentially bioavailable phosphorus, consisting of organic phosphorus (orga-P) and exch-P, represents more than 50 % of the total sedimentary phosphorus pool. The heavy loading of particles transferred in the Bay during spring floods may therefore significantly contribute to its enrichment. In the Bay of Seine, concentrations of calcium bound phosphate (Ca-P) in sediments are constant both over the whole Bay and study period. Concentrations of exch-P, iron and aluminium bound phosphate (Fe/Al-P) show a East/West gradient which highlights the influence of the particulate inputs from the Seine plume. This distribution pattern shows few variations with time. Orga-P exhibits significant spatial-temporal variations. Its strong increase from winter to spring and summer can be related to phytoplankton growth, but remineralization prevents from accumulation of orga-P. In the Bay of Seine, potentially available phosphorus represents proportions of no more than 20-40 % of the total sedimentary phosphorus pool. In the Loire estuary and in the Gironde, proportions are higher than 40 %. Enrichment assessments based on total phosphorus only are therefore questionable.

A survey of relationships between Ca-P and sediment characteristics highlights the marine origin of calcium in the Bay of Seine and in the Loire estuary and its metamorphic origin in the Gironde. In the three areas, Fe/Al-P and exch-P are significantly related to the proportion of fine fraction ($< 63 \mu\text{m}$). The preferential association of these forms with fine particles, as well as the relations between exch-P, Fe/Al-P and Fe show that chimi-sorption takes place. However, for similar Fe concentrations, the sediments of the Bay of Seine show Fe/Al-P concentrations four to five times higher than those of the Loire estuary and the Gironde.

Desorption experiments combined to the Infinite Extrapolation Dilution Method allowed us to define the parameters which govern the exchanges at the solid-water interface. The maximum adsorption capacities are always significantly higher than exch-P concentrations in sediments. Sediments are therefore not saturated with phosphate. The partition coefficients show that sandy sediments of the Bay of Seine are in equilibrium with pore water. This is not the case in the estuary mouth where sediments are more mobile due to the influence of the particulate inputs from the Seine plume. The desorption rates range from 77 to 164 h^{-1} . The adsorption rates are twenty times lower than the desorption rates. The latter increase with temperature according to Arrhenius law.

In the Bay of Seine, phosphate fluxes at the sediment-water interface ($0,2$ to $12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), ammonia fluxes (6 to $250 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) and nitrate fluxes (-250 to $+200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) are consistent with those already published in literature for coastal marine sediments.

KEYWORDS

Phosphorus, sediments, particulate matter, speciation, exchangeable phosphate, bioavailability, solid-water exchange.