

46454

DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES

Département Environnement Littoral

LE PHOSPHORE DANS LES SEDIMENTS AQUATIQUES :  
FORMES GEOCHIMIQUES  
ET METHODES D'IDENTIFICATION

Françoise ANDRIEUX



IFREMER - Centre de Brest  
BP.70 - 29280 PLOUZANE  
Tél : 98.22.40.40 - Télex 940 627 F

DRO. EL - 91.12

IFREMER  
Centre de Brest

Département Environnement Littoral

**LE PHOSPHORE DANS LES SEDIMENTS AQUATIQUES :  
FORMES GEOCHIMIQUES  
ET METHODES D'IDENTIFICATION**

par

**Françoise ANDRIEUX**

**IFREMER, Centre de Brest, Département Environnement Littoral  
B.P. 70, 29280 PLOUZANE**

IFREMER - Centre de Brest  
 Dept. Environnement Littoral  
 BP 70 29280 PLOUZANE  
 Tél : 98.22.40.40  
 Tlx : 940 627

DIRECTION DES RECHERCHES  
 OCEANIQUES  
 DEPARTEMENT ENVIRONNEMENT LITTORAL

<b>AUTEURS(S) :</b> ANDRIEUX Françoise	<b>CODE :</b> N° DERO.EL - 91.12
<b>TITRE</b> LE PHOSPHORE DANS LES SEDIMENTS AQUATIQUES : FORMES GEOCHIMIQUES ET METHODES D'IDENTIFICATION	<b>DATE :</b> Mai 1991 Tirage nb : 20  Nb pages : 71 Nb figures : 13 Nb photos :
<b>CONTRAT</b> (intitulé) N°	<b>DIFFUSION</b> Libre <input checked="" type="checkbox"/> Restreinte <input type="checkbox"/> Confidentielle <input type="checkbox"/>

**RESUME :** Les formes géochimiques du phosphore dans la matière particulaire et les sédiments, ainsi que les méthodes globales ou spécifiques utilisées pour les identifier sont présentées. Puis une revue des concentrations obtenues par plusieurs auteurs dans différents types de sédiments est réalisée.

Enfin, l'analyse des travaux sur la biodisponibilité du phosphore sédimentaire met en évidence la difficulté de l'évaluer spécifiquement pour les différentes formes rencontrées. ←

**ABSTRACT :** The geochemical forms of phosphorus in particulate matter and sediments are described along with the global and specific methods used for their determination.

Then, the concentrations found by several authors in different sediments are reviewed.

Finally, works on the bioavailability of phosphorus from sediments are described and they indicate the difficulty of its evaluation for the different forms encountered.

**Mots-clés :** phosphore, formes géochimiques, sédiments, analyse, biodisponibilité.

**Key words :** phosphorus, geochemical forms, sediments, determination, bioavailability.

# SOMMAIRE

<b>1 - INTRODUCTION</b>	p 1
<b>2 - FORMES BIOGEOCHIMIQUES ET TERMINOLOGIE</b>	p 3
2.1 - Description générale	p 3
2.2 - Formes minéralogiques du phosphore	p 4
2.2.1 - Particules de minéraux phosphatés	p 4
2.2.2 - Précipités de surface	p 5
2.2.3 - Formes occluses	p 5
2.3 - Approche simplifiée du phosphore sédimentaire	p 7
<b>3 - MESURES GLOBALES</b>	p 9
3.1 - Phosphore total	p 9
3.2 - Phosphore minéral	p 15
3.3 - Phosphore organique	p 18
3.4 - Conclusion	p 19
<b>4 - MESURES SPECIFIQUES</b>	p 21
4.1 - Principe général de l'extraction spécifique	p 21
4.2 - Schémas d'extractions avec différenciation des formes de phosphore minéral	p 24
4.2.1 - Formes échangeables, faiblement liées	p 24
4.2.2 - Phosphates d'aluminium non occlus	p 28
4.2.3 - Phosphates de fer non occlus	p 30
4.2.4 - Phosphates de calcium	p 33
4.2.5 - Phosphates de fer solubles en milieu réducteur et complexant : phosphates de fer occlus	p 33
4.2.6 - Phosphates d'aluminium et de fer occlus	p 39

4.3 - Méthodes de fractionnement du phosphore en grandes classes .....	p 40
4.4 - Conclusion .....	p 42
<b>5 - CONCENTRATIONS DES FORMES DE PHOSPHORE DANS QUELQUES SEDIMENTS .....</b>	<b>p46</b>
5.1 - Concentrations obtenues par les méthodes de fractionnement détaillées .....	p 46
5.1.1 - Concentrations en phosphore échangeable .....	p 46
5.1.2 - Concentrations en phosphate d'aluminium et de fer non occlus .	p 47
5.1.3 - Concentrations en phosphate d'aluminium et de fer occlus .....	p 47
5.1.4 - Concentrations en phosphate de calcium .....	p 48
5.2 - Concentrations en phosphore obtenues par les méthodes de fractionnement simplifiées .....	p 48
5.3 - Concentrations en phosphore organique .....	p 49
<b>6 - BIODISPONIBILITE DES DIFFERENTES FORMES DE PHOSPHORE SEDIMENTAIRE .....</b>	<b>p 53</b>
6.1 - Biodisponibilité des formes solubles du phosphore minéral et organique .....	p 53
6.2 - Biodisponibilité du phosphore particulaire .....	p 54
6.2.1 - Méthodes d'évaluations de la biodisponibilité du phosphore particulaire .....	p 54
6.2.2 - Etudes sur la solubilisation des formes de phosphore par les bactéries .....	p 58
6.3 - Conclusion .....	p 58
<b>7 - CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>p 59</b>
<b>8 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>p 63</b>

# 1 - INTRODUCTION

En raison de son importance dans la chaîne trophique des écosystèmes aquatiques, le phosphore a donné lieu à de nombreuses études tant dans les eaux douces que marines.

La prise de conscience du rôle du sédiment, et du matériel particulaire en général, en tant que "régulateur" de la concentration en phosphate dans les lacs et l'eau de mer, a amené de nombreux chercheurs à s'intéresser au phénomène (notamment : Pomeroy *et al.*, 1965 ; Mayer, 1980 ; Froelich, 1988). Des études récentes ont montré que les sédiments des lacs représentaient une source significative de phosphore à certaines époques de l'année et jouaient donc un rôle important dans les phénomènes d'eutrophisation (Nürnberg et Peters, 1984).

On sait depuis longtemps que c'est sous certaines conditions physicochimiques appropriées (pH, potentiel rédox) que le phosphore lié aux sédiments va être libéré et devenir ainsi biodisponible. Mais ce sont les études réalisées depuis 10 à 15 ans, qui ont mis en lumière la complexité du cycle du phosphore au niveau des sédiments : les formes de phosphores présentes ainsi que leurs concentrations vont avoir une conséquence sur les processus de transfert eau-sédiment. Ostrofsky (1987) considère que la nature des liaisons chimiques ou physiques du phosphore avec le sédiment est le facteur le plus important qui gouverne la libération du phosphore sédimentaire.

La seule mesure du phosphore total n'est donc pas un bon indicateur des possibilités d'échange avec l'eau. Aussi de nombreuses études de fractionnement des formes de phosphore réalisées antérieurement sur les sols, ont-elles été appliquées aux sédiments. Mais on constate que les différentes catégories de phosphore existant dans les sols et les sédiments sont présentées de façon parfois confuse, ceci en raison de la multitude de méthodes (chimiques) utilisées pour les déterminer. 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 nombreuses méthodes utilisées jusqu'ici et sur les formes de phosphore qu'elles prétendent identifier.

Ceci constituera une approche visant à déterminer quelles sont les variables majeures pouvant intervenir dans la fixation ou la libération du phosphore au niveau des sédiments. Ce travail a donc pour but de faire le point sur les formes géochimiques sous lesquelles se présente le phosphore dans les sédiments, puis de répertorier les méthodes globales et spécifiques mises en œuvre pour les mesurer. Cet examen critique vise à évaluer le degré de confiance à accorder aux mesures des formes de phosphore en rapport avec la biodisponibilité potentielle de cet élément.

## 2 - FORMES BIOGEOCHIMIQUES ET TERMINOLOGIE

### 2.1 - Description générale

Le phosphore présent dans les sédiments peut se trouver sous différentes formes géochimiques réparties entre les phases solide et liquide.

La phase liquide, représentée par l'eau interstitielle, contient les formes solubles du phosphore organique et minéral. Il s'agit, pour les formes organiques, de produits provenant de l'activité biologique du sédiment soit par hydrolyse, excrétion ou lyse de cellules. Mais la forme soluble dominante est sans conteste l'orthophosphate résultant 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 grandes catégories :

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

Les formes organiques peuvent être représentées par du matériel inerte tel que les débris végétaux ou animaux et les excréments animaux ou par du matériel vivant (bactéries, protozoaires...).

Les formes adsorbées sont retenues à la surface des particules par des forces de faible intensité, généralement physiques, c'est la physisorption, mais également par des liaisons chimiques, c'est la chimisorption.

Les formes occluses sont des ions, des molécules simples ou des cristaux qui se sont trouvés emprisonnés à l'intérieur des matrices cristallines.

Toutefois le phosphore se trouve généralement en grande majorité sous forme de diverses particules, constitutives du sédiment (les formes minéralogiques), que nous allons décrire ci-après de manière plus détaillée.

La suite de ce chapitre sera donc consacrée en premier lieu aux formes minéralogiques sous lesquelles le phosphore peut se trouver dans un sédiment. En second lieu sera décrite une approche simplifiée des formes de phosphore sédimentaire (et particulaire).

## 2.2 - Formes minéralogiques du phosphore

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

### 2.2.1 - Particules de minéraux phosphatés

Seuls les composés phosphorés 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 =  $\text{CaHPO}_4$
- dihydrogénophosphate de calcium hydraté =  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- phosphate d'octacalcium pentahydraté =  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- phosphate de tricalcium =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

#### . phosphates d'aluminium (P - Al)

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

- . 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 on rencontre le plus fréquemment la fluoroapatite et les phosphates de fer.

### 2.2.2 - 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.

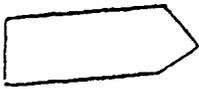
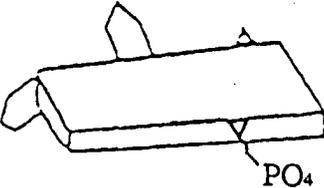
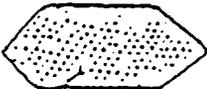
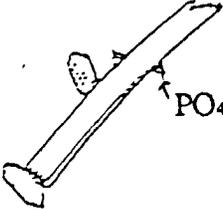
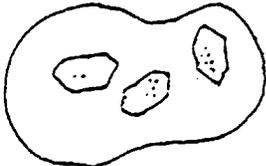
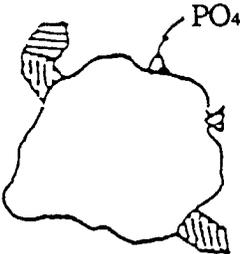
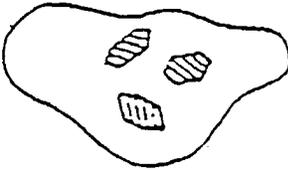
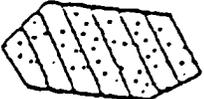
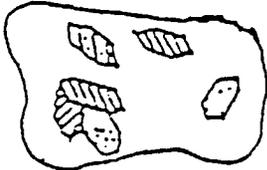
### 2.2.3 - Formes occluses

Les principales formes occluses sont les suivantes :

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

Tableau 1

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

PARTICULES DE MINÉRAUX PHOSPHATES	PRÉCIPITÉS DE SURFACE	PHOSPHATES OCCLUS
<p>Apatite, phosphates de calcium, 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> 	

### 2.3 - Approche simplifiée du phosphore sédimentaire

Williams *et al.* (1976), afin de réaliser des études sur la biodisponibilité du phosphore sédimentaire dans les lacs, proposent une approche simplifiée de la différenciation des formes de phosphore particulaire (fig. 1) :

#### - Phosphore apatitique (PA)

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

#### - Phosphore inorganique non apatitique (PINA)

Ce sont tous les phosphates 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. L'évaluation du PINA, qui est en majorité potentiellement biodisponible, permettrait une meilleure approche du concept de biodisponibilité.

#### - 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.

La classification ci-dessus est une simplification de celle proposée par Williams *et al.* en 1971, classification qui permettait en plus la différenciation des formes de phosphore inorganique non apatitique (voir paragraphe 2.2).

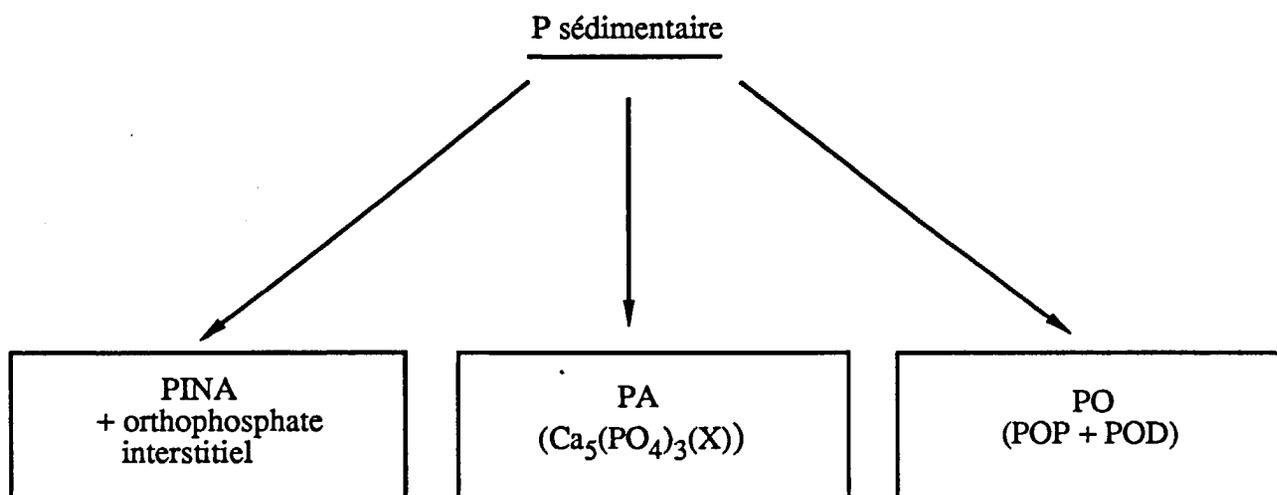


Fig.1 : Formes de phosphore sédimentaire : PINA = phosphore inorganique non apatitique ;  
PA = phosphore apatitique ; PO = phosphore organique.

## 3 - MESURES GLOBALES

Avant toute étude détaillée sur les différentes formes de phosphore minéral dans les sédiments et le matériel en suspension, il est souhaitable de disposer de mesures fiables du phosphore total, et dans une moindre mesure du phosphore inorganique total et du phosphore organique.

### 3.1 - Phosphore total

#### 3.1.1 - Les méthodes

Les différentes techniques utilisées jusqu'ici sont répertoriées dans les tableaux 1a, 1b et 1c.

La détermination du phosphore total demande le plus souvent une attaque préliminaire pour solubiliser le phosphore sous forme d'orthophosphate, qu'il est alors possible de mesurer simplement.

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, 1971 ; etc.).

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, 1985 ; 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, 1976 ; Meixner *et al.*, 1985, etc.) mais parfois également l'extraction à l'acide sulfurique (Harms *et al.*, 1973 ; Bates *et al.*, 1980).

Tableau 1a, b, c

Méthodes de solubilisation du phosphore total des sédiments en vue  
d'une analyse colorimétrique.

Tableau 1a

Fusion alcaline et dissolution

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Dean, 1938	Reprise à l'eau distillée	Etudes sur les sols
Chang et Jackson, 1945, 1958 ; Jackson, 1970	Reprise par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4,5 mol/l	Etudes sur les sols Sommers <i>et al.</i> , 1970,1971 (étude comparative) Syers <i>et al.</i> , 1968, 1971 Williams et Walker, 1969

Tableau 1b

Calcination et dissolution

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Andersen, 1976	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcination à 500 °C, 1 h</li> <li>- Extraction HCl 1 mol/l, 100 °C, 15 min</li> </ul>	Hosomi <i>et al.</i> , 1982
Aspila, 1976	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcination à 550 °C, 1 h</li> <li>- Extraction HCl 1 mol/l, 100 °C, 15 min</li> </ul>	Giordani et Astorri, 1984 (étude comparative) Lucotte et d'Anglejan, 1982
Harms <i>et al.</i> , 1977	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcination à 600 °C, 1 h</li> <li>- Extraction H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol/l, 1 nuit</li> </ul>	Bates et Neafus, 1980
Meixner et Singer, 1985	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calcination à 550 °C, 4 h</li> <li>- Extraction HCl 12 mol/l avant ébullition, puis 4 h</li> </ul>	Etudes sur les sols

Tableau 1c

## Extraction et digestion

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Bray et Kurtz, 1945	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Digestion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 6 mol/l</li> <li>- Extractions               <ul style="list-style-type: none"> <li>- HCl conc.</li> <li>- NH<sub>4</sub>F, pH = 5,4</li> </ul> </li> </ul>	<p>Etudes sur les sols Chang et Jackson, 1958</p>
Mehta <i>et al.</i> , 1954	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractions               <ul style="list-style-type: none"> <li>- HCl conc., 70 °C, 1 h</li> <li>- NaOH 0,5 mol/l, 20-25 °C, 1 h</li> <li>- NaOH 0,5 mol/l, 90 °C, 5 h</li> </ul> </li> <li>- Digestion des extraits combinés par HClO<sub>4</sub> 12 mol/l</li> </ul>	<p>Etudes sur les sols Jackson, 1958 Wildung <i>et al.</i>, 1974 Rodel et Armstrong, 1977 Duffy <i>et al.</i>, 1978 Logan <i>et al.</i>, 1979</p>
Khin et Leeper, 1960	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Digestion H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mol/l</li> <li>- Extractions               <ul style="list-style-type: none"> <li>- NaOH 0,1 mol/l</li> <li>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 mol/l</li> </ul> </li> </ul>	<p>Etudes sur les sols</p>
Livingstone et Boykin, 1962	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Digestion acide               <ul style="list-style-type: none"> <li>- HNO<sub>3</sub> 10 mol/l, HClO<sub>4</sub> 12 mol/l (mélange 1/1)</li> </ul> </li> </ul>	
Tinsley et Ozgavasci, 1975	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractions               <ul style="list-style-type: none"> <li>- HF 23 mol/l, HCl 12 mol/l, TiCl<sub>4</sub> (10 : 200 : 9), 10 min dans un bain d'eau bouillante</li> </ul> </li> </ul>	<p>Gerritse et Zugec, 1977 Salomons et Gerritse, 1981</p>

Tableau 1c (suite)

## Extraction et digestion

Auteur	Mode opératoire	Remarques et références
Williams <i>et al.</i> , 1976	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractions               <ul style="list-style-type: none"> <li>- HCl 1 mol/l, 16 h, 25 °C</li> <li>- NaOH 1 mol/l, 4 h, 25 °C</li> <li>- NaOH 1 mol/l, 16 h, 25 °C</li> </ul> </li> <li>- Digestion des extraits combinés par HClO<sub>4</sub> 12 mol/l</li> </ul>	Morse <i>et al.</i> , 1978
Schwartzbrod, 1985	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Digestion H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., 110 °C, 1 nuit</li> <li>- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mol/l, 20-25 °C, puis 2 h à 180 °C</li> </ul>	
Ishio <i>et al.</i> , 1985	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Digestion               <ul style="list-style-type: none"> <li>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 mol/l</li> <li>- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mol/l, 8 h</li> </ul> </li> </ul>	
Yamada et Kayama, 1987	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Digestion H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mol/l, 24 h</li> </ul>	
Rao et Reddi, 1990	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractions               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eau régale, 2 ml</li> <li>- HF, 6 ml, 20-25 °C, 24 h</li> <li>- Dilution à l'eau Milli-Q (20 ml)</li> <li>- Ajout de 5,6 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></li> </ul> </li> </ul>	Roches, standards de minéraux à teneurs certifiées en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Enfin très récemment, Rao et Reddi (1990) ont mis au point un traitement à l'acide fluorhydrique et à l'eau régale. Leur méthode présente l'avantage d'être réalisée à froid et d'être facilement utilisable en série. De plus ces auteurs l'ont testée sur des standards de roches à teneurs certifiées en  $P_2O_5$ . Les résultats qu'ils ont obtenu avec leur traitement sont très bien corrélés avec les valeurs certifiées.

### 3.1.2 - Comparaison des méthodes

Plusieurs des techniques de solubilisation du phosphore total des sédiments 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 pour ces deux méthodes. Ils choisissent la digestion acide de Mehta *et al.* (1954), qui permet en général une détermination du phosphore total des sédiments avec un rendement supérieur à 95 %. Cette méthode permet en effet une minéralisation correcte du phosphore organique total (voir paragraphe 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 même parfois des résultats jusqu'à 5,6 % plus faibles que 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 (1976) et Meixner (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 teflon. Il obtient une bonne corrélation entre les deux procédures. Cependant seule la calcination-dissolution peut être envisagée pour des analyses en série.

Enfin, la fluorescence X a été comparée à une extraction acide sur des sédiments calcinés à 1 050 °C (Brünner, 1986) : la calcination-dissolution a donné des résultats inférieurs à la fluorescence X, technique permettant à priori une détermination de toutes les formes composant le phosphore total sans exception. Ces résultats sont en accord avec ceux de Giordani et Astorri (1984) 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 pour le 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.

### 3.2 - Phosphore minéral

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

La détermination du phosphore minéral total est possible après une succession d'extractions acides et alcalines et la flocculation 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 (Khin et Leeper, 1960) 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) fait 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.

Tableau 2

Méthodes de solubilisation du phosphore minéral total  
des sédiments en vue d'une analyse colorimétrique

Auteur	Mode opératoire	Remarques et autres références
Mehta <i>et al.</i> , 1954	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractions</li> <li>- HCl conc., 70 °C, 1 h</li> <li>- NaOH 0,5 mol/l, temp. amb., 1 h</li> <li>- NaOH 0,5 mol/l, 90 °C, 8 h</li> </ul>	<p>Etudes sur les sols Frink, 1969 (étude comparative) Syers <i>et al.</i>, 1988 Logan et Oloya, 1979</p>
Wenzel, 1956	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraction HCl 2,5 mol/l</li> </ul>	<p>Salomons et Gerritse, 1981</p>
Khin et Leeper, 1960	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extractions</li> <li>- NH<sub>4</sub>Cl 1 mol/l</li> <li>- NH<sub>4</sub>F 0,5 mol/l, pH = 8,5</li> <li>- NaOH 0,1 mol/l</li> <li>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 mol/l</li> </ul>	<p>Etudes sur les sols Extractions donnant le phosphore inorganique non occlus Meixner <i>et al.</i>, 1985 Yamada <i>et al.</i>, 1987</p>
Tinsley et Ozgavasci, 1975	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extraction HF 23 mol/l, HCl 12 mol/l et TiCl<sub>4</sub> (10 : 200 : 9)</li> </ul>	<p>Gerritse et Zugec, 1977 Salomons et Gerritse, 1981 (étude comparative)</p>

Tableau 2 (suite)

Méthodes de solubilisation du phosphore minéral total  
des sédiments en vue d'une analyse colorimétrique

Auteur	Mode opératoire	Remarque
Aspila, 1976	- Extraction HCl 1 mol/l, temp. amb., 16 h	Hosomi <i>et al.</i> , 1982 Giordani et Astorri, 1984 (étude comparative)
Harms <i>et al.</i> , 1977	- Extraction H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol/l, 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)

### 3.3 - Détermination du phosphore organique

La caractérisation 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) observe en général une bonne corrélation entre le Phosphore organique déterminé par les méthodes de Mehta et Legg (1954) et de Khin et Leeper (1960) : ces deux méthodes 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 (1960), c'est-à-dire remplacement de l'acide chlorhydrique à chaud par la soude 0,3 molaire pour éviter l'hydrolyse éventuelle du phosphore organique n'est pas justifiée. Il obtient en effet une bonne corrélation ( $r = 0,988$ ) entre les concentrations en phosphore organique obtenues par les deux méthodes. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Frink (1969) qui comme Andersen (1976) pense qu'il y a une hydrolyse partielle du phosphore organique durant l'extraction acide.

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

Salomons *et al.* (1981) ont comparé 3 méthodes par différence (P total - P minéral), qui utilisent des techniques différentes pour le phosphore minéral (tableau 2) :

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

Les teneurs en phosphore organique obtenues par ces 3 méthodes sont bien corrélées. La méthode de Wenzel, la plus simple, est choisie par les auteurs pour déterminer le phosphore organique dans les sédiments.

Enfin, la minéralisation à l'eau oxygénée 30 % a été utilisée à titre expérimental, comme méthode directe de détermination du phosphore organique (Brünner, 1986). Cette procédure semblerait plus appropriée pour des analyses en série, mais elle serait 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.

### 3.4 - Conclusion

En résumé, la détermination du phosphore total d'un sédiment peut être effectuée directement par mesure physique (fluorescence X) ou indirectement par digestion chimique puis mesure colorimétrique de l'orthophosphate résultant.

La phase de 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). Cette dernière devra toutefois faire l'objet d'une évaluation préliminaire.

Quant aux déterminations du phosphore minéral et du phosphore organique elles se heurtent à des possibilités d'interférences entre ces deux classes en raison de la non spécificité des méthodes d'extraction. Ce sont de toutes façons des protocoles de mise en œuvre longue et difficilement applicables aux grandes séries.

## 4 - MESURES SPECIFIQUES

### 4.1 - Principe général de l'extraction spécifique

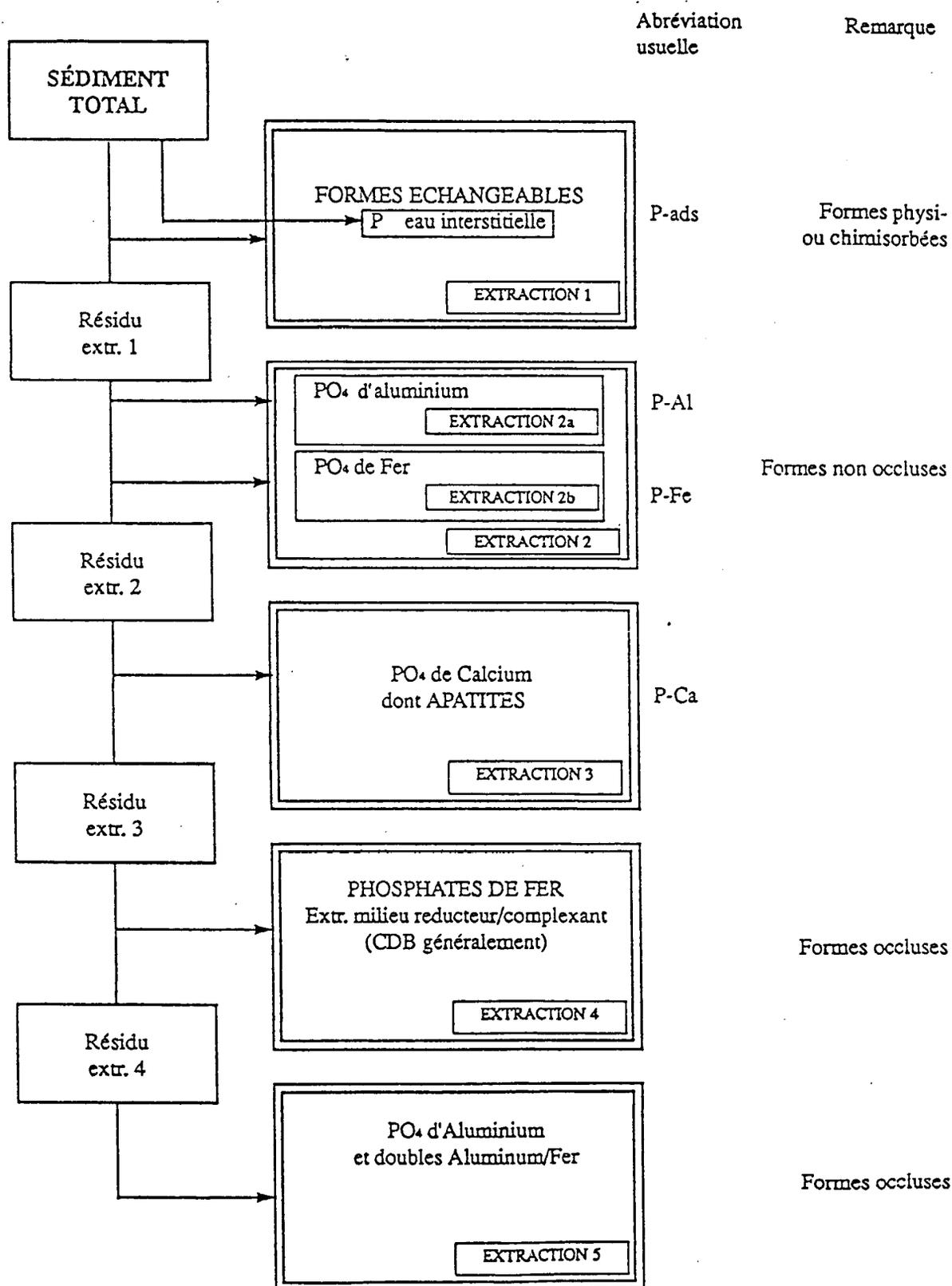
Le phosphore lié aux espèces inorganiques représente en général le pourcentage le plus important du phosphore total dans les sédiments. L'identification de ces différentes formes de phosphore inorganique peut se faire selon plusieurs approches, la méthode chimique étant la plus courante. Certains auteurs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

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 2. De nombreux chercheurs en science 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 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.

FIG. 2 : SCHEMA DE PRINCIPE GENERAL DU FRACTIONNEMENT SEQUENTIEL DES FORMES DE PHOSPHORE MINERAL SEDIMENTAIRE.



Colin et Williams (1950) ont présenté un schéma de fractionnement dans lequel ils utilisent l'acide acétique à 2,5 % en présence d'hydroxy-8-quinoleine pour extraire les phosphates de calcium non apatitiques. Ils abordent ainsi, par l'utilisation d'hydroxy-8-quinoleine, les problèmes de re-sorption\* de phosphates lors d'extractions successives. Dans ces 2 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 (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 3).

Ces expériences montrent d'une part l'importance du choix de l'ordre dans lequel vont être effectuées les extractions successives et d'autre part l'importance du rapport entre les quantités de minéraux et de solvants utilisées. L'apatite par exemple, est en effet dissoute dans l'acide sulfurique mais des quantités importantes (40 - 50 %) de P-Al et P-Fe le sont aussi. 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 (1956). 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 de plusieurs façons, ce que nous allons examiner.

---

\* re-sorption : phénomènes d'absorption ou d'adsorption de composés libérés d'une absorption ou d'une adsorption antérieures.

On rappelle que ces extractions traitées 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 extraction est réalisée sur le résidu sédimentaire issu de l'extraction précédente. L'ordre de présentation adopté reflète la chronologie de la plupart des schémas mis en œuvre.

## 4.2 - Différenciation des formes de phosphore minéral

### 4.2.1 - Formes échangeables, faiblement liées

La détermination des formes échangeables est présentée dans le tableau 4. Ces formes, faiblement liées, correspondent à des phosphates physisorbés ou chimisorbés.

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 phosphates 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 (1973) extrait ce phosphore 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 ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) et le chlorure de sodium ne permettent pas d'extraire les phosphates liés aux carbonates contrairement au chlorure d'ammonium (fig. 3). 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 phosphore labile. Il observe que le phosphore labile représente un faible pourcentage du phosphore total particulaire.

Brünner (1986) compare des extractions réalisées avec des solutions de chlorure de sodium 1 mol/l, 2 mol/l et 4 mol/l. Il observe que c'est la solution 2 molaire qui extrait le plus de phosphore. Il constate que l'on extrait de plus en plus de phosphore échangeable lorsque l'on diminue la masse de sédiment en suspension. L'ajustement mathématique du phénomène de désorption a permis de déterminer la quantité maximale libérable à dilution infinie. Cette procédure pourrait être appliquée à des solutions qui permettent outre d'extraire le phosphore échangeable, de libérer aussi celui qui est lié aux carbonates (ex :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Tableau 3

Solubilité de phosphates purs (Chang et Jackson, 1957)

Quantité de phosphate		Quantité de phosphate dissoute
mg/50 ml		%
EXTRACTANT = $\text{NH}_4\text{F}$ 0,5 mol/l		
<u>P - Al</u>		
	20	57,2
	10	88,4
	5	100,5
<u>P - Fe</u>		
	20	2,2
	10	2,8
	5	3,1
<u>Apatite</u>		
	20	0,9
	10	1,0
	5	0,9
EXTRACTANT = $\text{NaOH}$ 0,1 mol/l		
<u>P - Al</u>	20	100
<u>P - Fe</u>	20	100
<u>Apatite</u>	20	Trace
EXTRACTANT = $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol/l		
<u>P - Al</u>	20	39
<u>P - Fe</u>	20	46
<u>Apatite</u>	20	100

Tableau 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 <sub>4</sub> Cl 1 mol/l 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 <sub>4</sub> OAC 1mol/l 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 <sub>4</sub> Cl 0,5 mol/l pH = 7	Agitation 30 min	1 g	Etudes sur les sols
Kurmies, 1972	KCl 1 mol/l	Agitation 1 h	2 g	Etudes sur les sols Comparaison avec NH <sub>4</sub> Cl 1 mol/l et de l'eau
Williams <i>et al.</i> , 1971, modifiée par Li (1973)	NaCl 0,5 mol/l pH = 7	Agitation 30 min	2 g	Etudes sur les sols

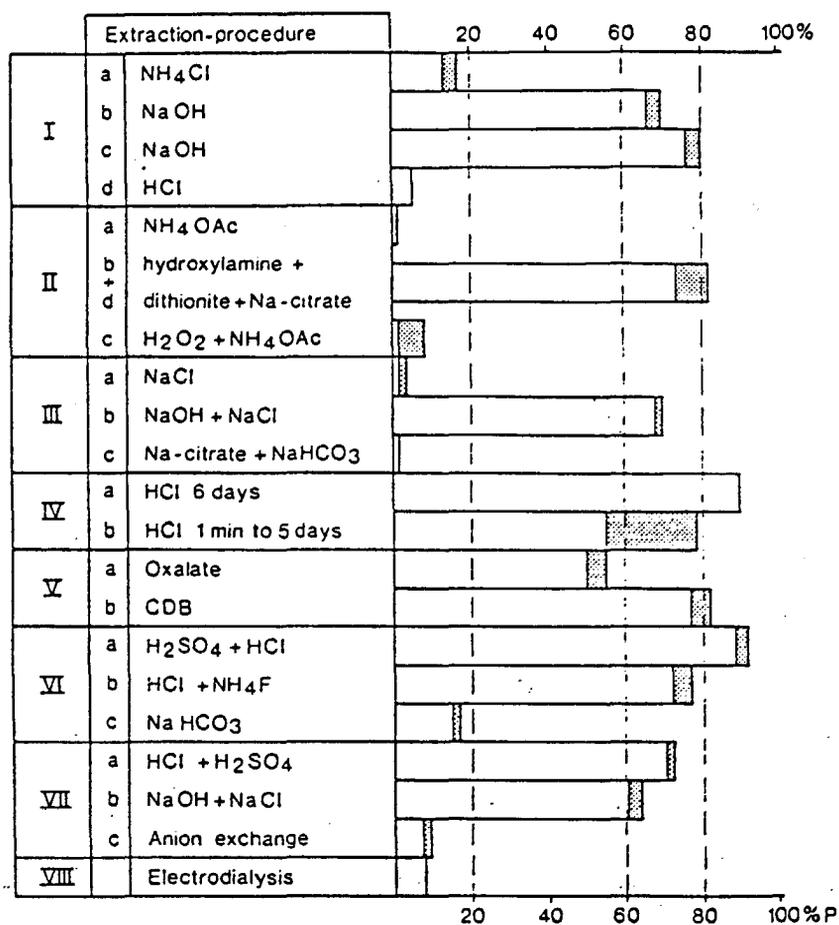


Fig. 3 : Comparaison de diverses procédures de fractionnement des formes du phosphore (d'après Van Eck 1982).

Ia : P échangeable et lié aux carbonates

Ib + Ic : P lié à Fe et Al

Id : P lié à Ca

IIa : P échangeable

IIb + d : P lié à Fe et Al

IIc : P organique

IIIa : P échangeable

IIIb : P lié à Fe et Al

IIIc : P lié à Ca

IVa : P échangeable + P organique

IVb : P lié à Fe, Al et aux carbonates

Va : P échangeable et lié aux carbonates

Vb : P lié à Fe et Al

VIa : P échangeable lié aux carbonates

VIb : P organique et lié à Fe et Al

VIc : P échangeable, P organique, P lié aux carbonates

VIIa + b : P échangeable, P organique et P lié à Fe, Al et aux carbonates

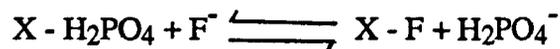
VIIc : P échangeable

VIII : P échangeable

#### 4.2.2 - Phosphates d'aluminium non occlus

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

Les extractions sont toutes effectuées à l'aide de fluorure d'ammonium. Chang et Jackson (1957) considéraient cette méthode comme spécifique des phosphates d'aluminium, car elle n'extrait pas plus 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, cette modification s'avère insuffisante pour rendre la méthode spécifique des phosphates d'aluminium. 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  $X - H_2PO_4$  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). Mais, 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 de 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 vont s'échanger 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 re-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 re-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/NH<sub>4</sub>F) 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/NH<sub>4</sub>F donne des résultats corrects pour des sédiments non calcaires, mais sous-estimés pour les sédiments calcaires. Il se forme en effet un précipité de CaF<sub>2</sub> avec lequel se complexent les orthophosphates. Le phosphore minéral ainsi retenu est ensuite libéré lors des extractions ultérieures avec le mélange "Citrate-Dithionite-Bicarbonate" (CDB) et l'acide chlorhydrique, entraînant donc une surestimation des fractions suivantes (Williams *et al.*, 1971 a).

Les auteurs suppriment donc l'extraction au fluorure d'ammonium du schéma 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, ce qui conduit à utiliser une méthode d'extraction commune pour ces deux formes de phosphate.

Tableau 5

Méthodes d'extractions 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 <sub>4</sub> F 0,5 mol/l pH = 7	Agitation 1 h	2 g	Etudes sur les sols
Fife, 1959	NH <sub>4</sub> F 0,5 mol/l pH = 8,5	NP	NP	Etudes sur les sols Khin et Leeper, 1960
Petersen et Corey, 1966	NH <sub>4</sub> F 0,5 mol/l pH = 8,2	Agitation 1 h	NP	Williams <i>et al.</i> , 1967, avec formule de correction

#### 4.2.3 - Détermination des phosphates de fer non occlus

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

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.

Des études sur la solubilité dans des solutions d'hydroxyde de sodium des phosphates présents dans les sols, sont à l'origine de 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 dans les schémas de fractionnement du phosphore inorganique dans les sols et les sédiments. Il l'a souvent été à la suite de l'extraction au fluorure d'ammonium (Chang et Jackson 1957, Williams *et al.*, 1967) dans le but de chercher à séparer les phosphates de fer des phosphates d'aluminium.

Les problèmes de solubilisation de certains phosphates de fer lors de l'extraction des phosphates d'aluminium par le fluorure d'ammonium ainsi que les phénomènes de re-sorption signalés précédemment (paragraphe 4.2.2) engendrent une surestimation de P/NaOH. Aussi, Williams *et al.* (1971 b) proposent une formule de correction pour P/NaOH dans le cas des sédiments non calcaires, sur le même principe que celle pratiquée pour le P/NH<sub>4</sub>F (voir paragraphe 4.2.2).

En présence de sédiments calcaires, outre la formation du complexe CaF<sub>2</sub> - orthophosphate, le phosphore inorganique va être "retenu" par CaCO<sub>3</sub> dans un système NaOH. 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 ; Hieltjès et Lijklema, 1980).

Ceci renforce la conclusion du paragraphe précédent soulignant la non sélectivité de la détermination des phosphates d'aluminium.

Tableau 6

Méthodes d'extraction des phosphates de fer non occlus. NP : conditions non précisées

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	Extractant	Conditions d'extraction	masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	NaOH 0,1 mol/l	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 NaCl 1 mol/l	Agitation 17 h	NP	

#### 4.2.4 - Phosphates de calcium

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

Les phosphates de calcium sont extraits de plusieurs façons :

- l'extraction à l'acide sulfurique est utilisée 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, Balzer (1986) extrait les phosphates "liés aux carbonates" avec l'acétate de sodium à pH = 5. Cette dernière méthode d'extraction était à l'origine utilisée par plusieurs auteurs 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 (Mac Laren et Crawford, 1973 ; Gupta et Chen, 1975).

#### 4.2.5 - 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 8.

Dans les sols, le phosphore extrait par le mélange "Citrates-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). C'est ce mélange CDB à la fois réducteur et complexant, qui est le plus souvent utilisé (Chang et Jackson, 1956 ; 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 est utilisé à l'origine pour extraire les oxydes de fer et d'aluminium liés aux métaux traces (Tessier *et al.*, 1979). Ces auteurs le préfèrent au mélange CDB car ils ont observé une précipitation des métaux trace en présence du CDB (Pfeiffer *et al.*, 1982).

Selon les auteurs, l'extraction au CDB est réalisée avant (Williams *et al.*, 1967) ou après (Chang et Jackson, 1956) celle des phosphates de calcium (voir paragraphe 4.2.4). 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 phosphore extrait 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 ; fig. 4).

D'autre part, 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, 1973).

Aussi, Chang et Jackson (1956), qui utilisent le CDB, extraient comme Balzer (1986), qui utilise l'hydroxylamine, les phosphates de fer occlus après les phosphates de calcium.

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 9). En outre, l'acide chlorhydrique dissout complètement la vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). 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 notamment la connaissance des formes d'apatite présentes, seront des facteurs importants à prendre en compte.

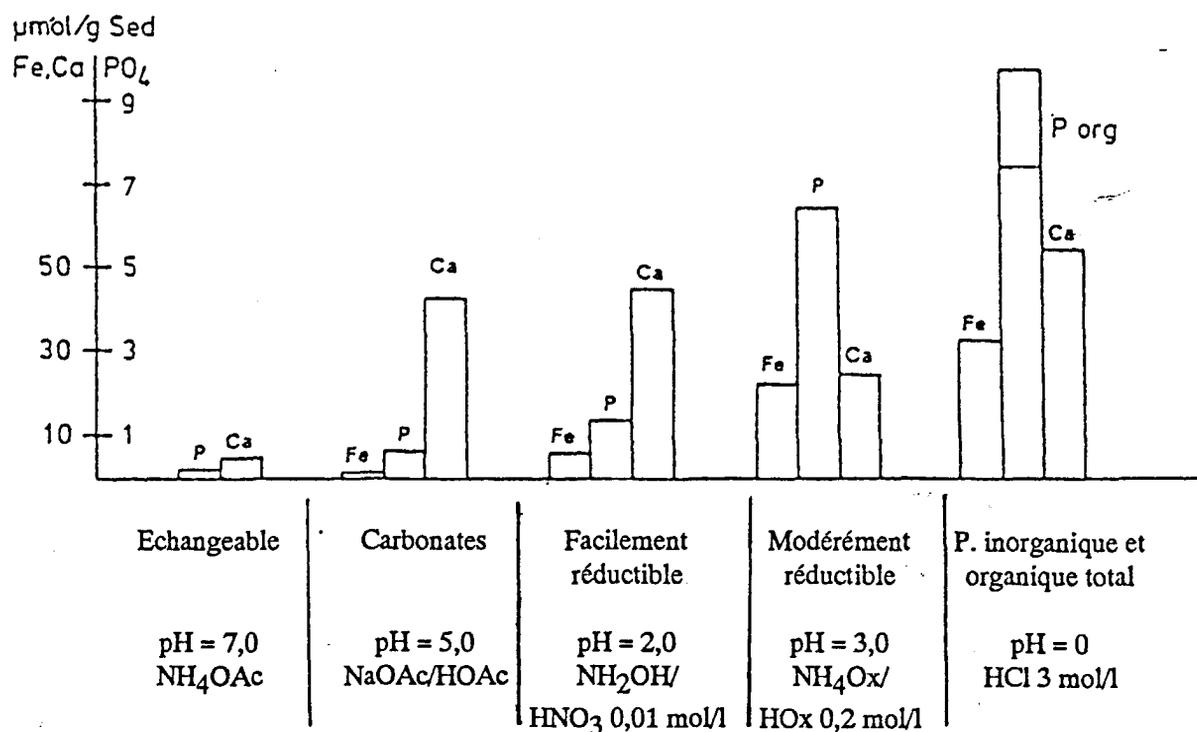


Fig.4 : Concentrations en phosphore, fer et calcium dans différents extraits. Sédiment prélevé à 20 m de profondeur. Couche 0-5 cm homogénéisée, lyophilisée. Rapport solvant/solide de 25/1 (d'après Balzer, 1986).

Tableau 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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25mol/l	1 h	2 g	Etudes sur les sols Fife, 1959 Khin et Leeper, 1960 Petersen et Corey, 1966 Yamada et Kayama, 1987
Williams <i>et al.</i> , 1967, 1969	1) HCl 0,5 mol/l 2) HCl 1 mol/l si PO <sub>4</sub> libéré > 2.10 <sup>-5</sup> mg/l	1) 1 h 2) 4 h	NP	Etudes sur les sols
Balzer, 1986	NaOAc/HOAc pH = 5	NP	NP	

Tableau 8

Méthodes d'extraction des phosphates de fer occlus. NP : condition non précisée

Auteur	Mode opératoire			Remarques et autres références
	Extractant	Conditions d'extraction	masse pour 100 ml	
Chang et Jackson, 1957	Citrate de sodium 0,3 mol/l + 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 <i>et al.</i> , 1967	Citrate 0,27 mol/l + Dithionite 1,0 g + Micarbonate 0,11 mol/l	Agitation 17h	NP	Shukla, 1973
Balzer, 1986	NH <sub>2</sub> OH 0,1 mol/l dans HNO <sub>3</sub> 0,01 mol/l pH = 2	NP	NP	Phosphates facilement réductibles Fraction négligeable
	NH <sub>4</sub> -oxalate/ acide oxalique 0,2 mol/l pH = 3	Agitation 10 min (aux ultrasons) + 16 h, 70 °C	NP	Phosphates modérément réductibles

Tableau 9

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

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

\* Minéraux contenant des impuretés de wardite (Na<sub>4</sub>Ca Al<sub>12</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> (OH)<sub>18</sub> · 6H<sub>2</sub>O) et Variscite

+ Phosphore résiduel déterminé par la méthode de fusion au Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

4.2.6 - Phosphates d'aluminium occlus et phosphates doubles 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 10.

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 va donc permettre de solubiliser les phosphates d'aluminium occlus dans des matrices d'oxydes de fer hydratés. Puis, une deuxième extraction à la soude va permettre 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 10).

Tableau 10

Méthodes d'extractions des phosphates doubles d'aluminium et de fer occlus

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

#### 4.3 - 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),
- phosphore inorganique non apatitique (PINA) incluant notamment le phosphore interstitiel et les phosphates de fer et d'aluminium,
- phosphore organique (PO).

Le but recherché dans les schémas 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 adopté du mode opératoire détaillé proposé par Williams et Walker (1969), dans le but de regrouper certaines formes initialement différenciées. Comme le montre la figure 5, ce protocole reste apparemment assez complexe pour une application à grande échelle.

Plusieurs auteurs ont cherché à connaître avec quel degré de confiance on pouvait distinguer le PINA du PA. L'une des raisons de non spécificité de la séparation est due 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 dont les solubilités sont très différentes de celle de la fluoroapatite.

La détermination du PA (fluoroapatite) par la méthode 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 (à noter qu'il avait doublé la concentration de l'acide pour l'extraction chimique).

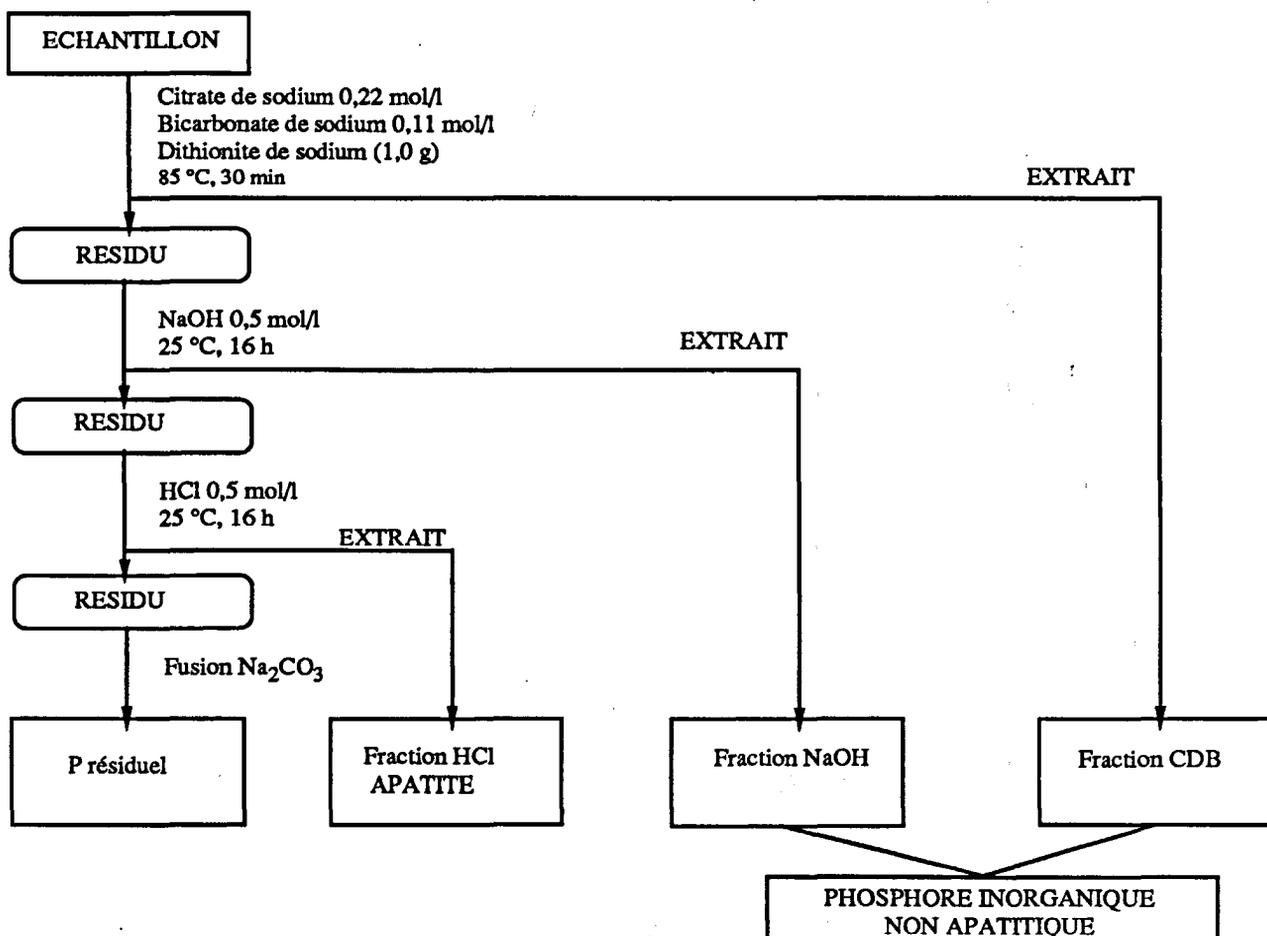


Fig. 5 : Schéma de fractionnement du phosphore en grandes classes (d'après Williams *et al.*, 1976).

Pour tester la séparation PA - PINA, Williams *et al.* (1980) et Hieltjes et Lijklema (1980) ont appliqué les extractions à la soude et au mélange CDB (citrate-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'orthophosphates 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, 1984 (fig. 6) ; Hieltjes et Lijklema, 1980).

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 (1980, fig. 3) il apparaît qu'il faut deux extractions successives à la soude pour obtenir des concentrations en P-Fe plus P-Al comparables à celles que donnent l'hydroxylamine et le mélange citrate-dithionite ou le mélange CDB, (fig 3). 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 intense du citrate (solution CDB).

Un compromis a donc été proposé par Psenner *et al.* (1984, 1988) puis modifié par Uhlmann *et al.* (1990, fig. 7). Ces auteurs 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 avec cette dernière extraction, libérer les phosphates liés aux oxydes de métaux et principalement à  $Al_2O_3$ . Leur schéma d'ensemble (fig. 7) 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.

#### 4.4 - Conclusion

En résumé, il existe deux grands types d'approches pour mesurer les différentes formes de phosphore sédimentaire :

- différenciation de toutes les formes (P-ads, P-Al, P-Fe, P-Ca, phosphates de fer occlus, phosphates d'aluminium occlus),
- regroupement en trois grandes classes (phosphore apatitique, phosphore inorganique non apatitique, phosphore organique).

Dans les schémas détaillés, la comparaison des extractions par plusieurs solutions salines (NaCl,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4OAC$ , KCl) pour mesurer le phosphore échangeable (P-ads) a mis en évidence la difficulté d'évaluer cette forme.

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 préférable.

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 seront peut être à adapter aux études envisagées.

Ce qui nous semble également ressortir de ces différents travaux c'est la relative complexité des schémas de fractionnement dits "simplifiés". Ils semblent toutefois plus accessibles et plus réalistes que les schémas proposant une différenciation détaillée des formes de phosphore sédimentaire. Le schéma proposé par Uhlmann (1988, fig. 7 et tableau 8) et inspiré de celui de Psenner (1984, 1988), nous paraît le plus facilement applicable à grande échelle. 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 sera important de bien cerner les conditions opératoires qui doivent tenir compte de l'objectif recherché et de la nature du sédiment.

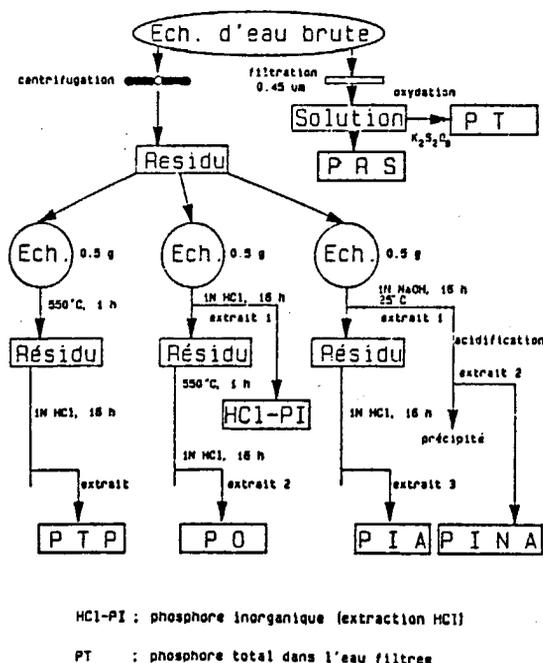


Fig. 6 : Schéma d'extraction des formes de phosphore selon la méthode de Williams (modifiée d'après Burrus, 1984).

Tableau 8

Schéma de fractionnement des formes de phosphore  
(d'après Psenner, 1984, 1988 ; modifié par Uhlmann 1990)

Les volumes d'extractants sont donnés pour 1 cm<sup>3</sup> de sédiment frais

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

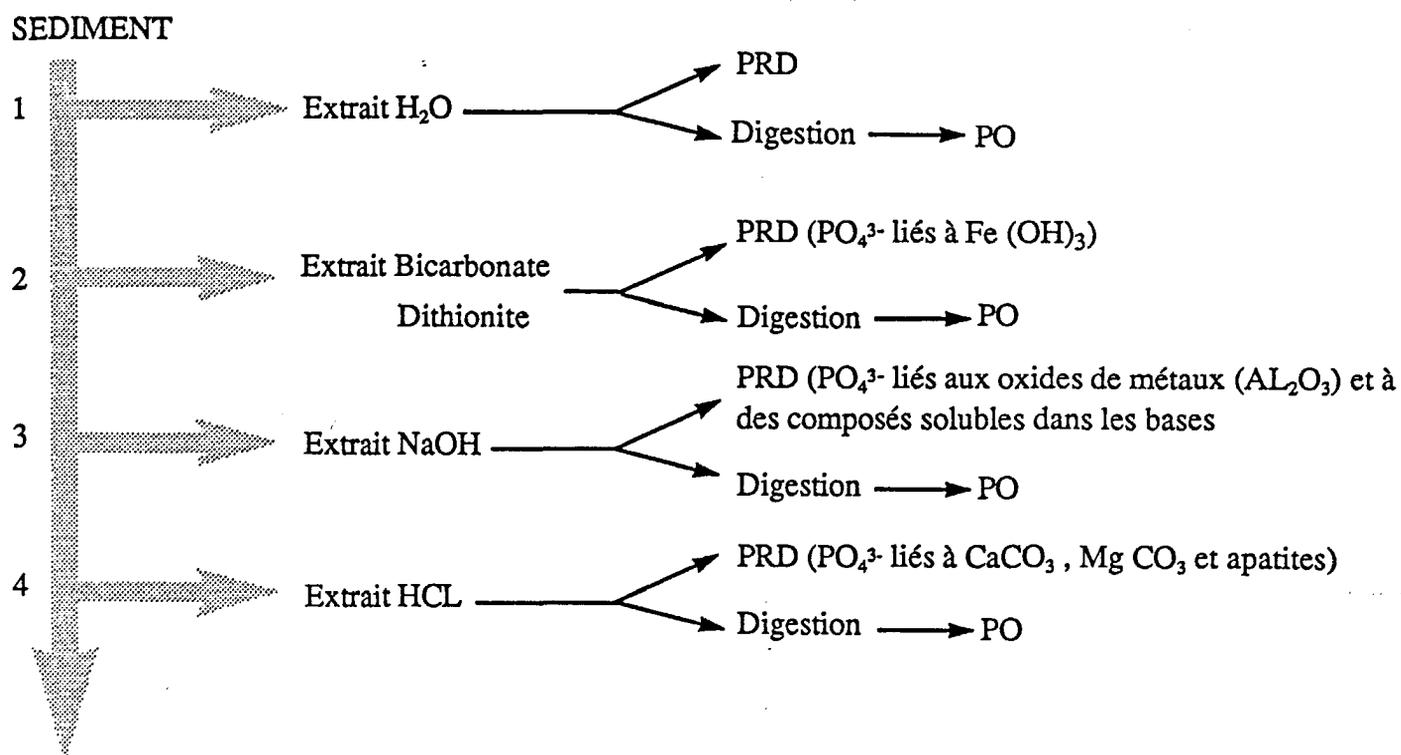


Fig. 7. Représentation de la procédure de fractionnement des formes de phosphore développée par Psenner (1984, 1988) et modifiée par Uhlmann (1990).

La fraction obtenue après digestion est le phosphore résiduel.

PRD = Phosphore réactif dissous

PO = Phosphore organique

## 5 - CONCENTRATIONS DES FORMES DE PHOSPHORE DANS QUELQUES SEDIMENTS

Les valeurs de phosphore total rapportées au niveau de sédiments de lac ou de sédiments marins dans la littérature, présentent des variations importantes. Ceci est dû aux nombreux facteurs ayant une influence sur l'accumulation ou la libération du phosphore des sédiments. Par exemple, des valeurs allant de 580 à 7000  $\mu\text{g/g}$  ont été observées par Williams *et al.* (1971 a, b, c) à la fois sur des sédiments de lacs calcaires et non calcaires. Les sédiments non calcaires contiennent le plus souvent des quantités plus importantes en phosphore total que les sédiments calcaires.

Ces valeurs en phosphore total dans les sédiments ou la matière particulaire en général, vont en fait être gouvernées essentiellement par les teneurs en phosphore minéral.

### 5.1 - Concentrations obtenues par les méthodes de fractionnement détaillées

#### 5.1.1 - Concentrations en phosphore échangeable

En général les teneurs en phosphore échangeable rapportées pour les sédiments lacustres ou marins sont faibles ( $<10 \mu\text{g/g}$ ). Des valeurs comprises entre 40 et 60  $\mu\text{g/g}$  ont cependant été observées pour des sédiments de lacs (Williams *et al.*, 1971 a) suggérant ainsi l'existence d'un pôle faible mais significatif en phosphore minéral mobile.

Van Eck (1980) a comparé différentes méthodes d'extraction du phosphore échangeable sur des matières en suspension prélevées en estuaire de Mer du Nord. Il a constaté que cette fraction représentait seulement 3 % du phosphore total. Le phosphore échangeable, lié aux carbonates et hydrolysable représente environ 15 % du phosphore total (fig. 8).

Yamada et Kayama (1987) observent des concentrations généralement faibles (8 % du phosphore total) en phosphore soluble pour un sédiment côtier de la Mer intérieure Seto au Japon. Cette fraction augmente cependant durant les périodes chaudes (fig. 9).

#### 5.1.2 - Concentrations en phosphates d'aluminium et de fer non occlus

Williams *et al.* (1971 a) ont rapporté des teneurs en P-Fe plus P-Al représentant 54 à 75 % du phosphore total dans des sédiments calcaires de lacs. Les sédiments calcaires peuvent donc contenir des quantités appréciables de phosphore inorganique non apatitique. Hosomi *et al.* (1981, fig. 10) trouvent des concentrations en P-Fe de l'ordre de 300 µg/g (26 % du phosphore total) pour un sédiment de lac en conditions aérobies. Les teneurs en P-Al sont de 110 µg/g (environ 10 % du phosphore total). Ostrofsky (1987) pour des sédiments de lac obtient des teneurs en P-Al plus P-Fe de 773 µg/g (34 % du phosphore total).

Par contre, Yamada et Kayama (1987, fig. 9) observent des valeurs en P-Fe faibles (5 à 15 % du phosphore total) pour des sédiments côtiers en Mer Seto (Japon). Ils font remarquer que la répartition de plusieurs composés du phosphore diffère dans les sédiments marins côtiers et dans les sédiments océaniques. De plus les teneurs en P-Al et P-Fe diminuent progressivement dans la couche profonde de la colonne sédimentaire (0-14 cm).

#### 5.1.3 - Concentrations en phosphates d'aluminium et de fer occlus

Plusieurs auteurs ont observé des quantités faibles de phosphore occlus dans les sédiments lacustres (Frink, 1969 b ; Williams *et al.*, 1971 a, 1971 b). Ceci est dû à l'effet inhibiteur de composés organiques (Schwertmann *et al.*, 1969), inorganiques (Gastuche *et al.*, 1963) et à l'acide orthosilicilique (Herbillion et Tran Vink an, 1968) sur la conversion des oxydes et hydroxydes de fer amorphes en formes cristallines : c'est le cas des sédiments du lac Wisconsin (Schukla *et al.*, 1971 ; Williams *et al.*, 1971 c).

Cependant, certains auteurs (notamment Schofield, 1968) ont observé une prédominance des phosphates de fer occlus et non occlus dans des sentiments oxiques et des phosphates d'aluminium dans les sédiments anoxiques.

#### 5.1.4 - Concentrations en phosphates de calcium

Les quantités de P-Ca extractibles à l'acide sont très souvent faibles dans les sédiments non calcaires de lacs (Williams *et al.*, 1971 b). Pour des sédiments superficiels de Lac (Est de l'Amérique du Nord), Ostrofsky (1987) obtient des teneurs en P-Ca comprises entre 130 et 364  $\mu\text{g/g}$  qui correspondent à 9 % du phosphate total en moyenne.

Les sédiments calcaires du lac Wisconsin contiennent entre 14 et 33 % de phosphore inorganique total sous forme d'apatite (Williams *et al.*, 1971 a). Hieltjes et Lijklema (1980) obtiennent des teneurs en P-Ca de l'ordre de 400  $\mu\text{g/g}$  (soit environ 22 % du phosphore total) pour des sédiments calcaires en milieu anaérobie.

#### 5.2 - Concentrations obtenues par les méthodes de fractionnement simplifiées

Morse et Cook (1978, fig. 11) utilisant la méthode de Williams *et al.* (1976) étudient la distribution et les formes de phosphore dans des sédiments de l'Atlantique Nord. Dans tous les échantillons ils observent une prédominance du phosphore apatitique. Les sédiments prélevés en eau profonde et à teneurs en carbonate supérieures à 20 % ont les concentrations en phosphore les plus élevées. Dans la matière en suspension de l'estuaire du St Laurent au Canada, Lucotte et d'Anglejan (1983, fig. 12) notent des pourcentages en phosphore apatitique compris entre 31 et 49 %. Par contre les phosphates extraits par une solution de CDB (P-Fe et P-Al) représentent 16 à 28 % du phosphore total. De même, Gray et Kirkland (1985) utilisent la technique d'extraction chimique de Williams *et al.* (1976). Ils constatent pour la plupart de leurs échantillons de sédiments en suspension (Lacs Okanagan) un très faible niveau en phosphore biodisponible. En effet, la fraction PINA ne représente que 5 à 24 % du phosphore total. Par contre le phosphore apatitique compte pour 42 à 100 % du phosphore total.

Certains auteurs ont cependant observé une prédominance très nette des phosphates de fer et d'aluminium dans les sédiments : Salomons et Gerritse (1981, fig. 13) dans des sédiments de la mer de Wadden constatent que 60 % des phosphates présents dans la couche superficielle oxygénée du sédiment sont des phosphates de fer et d'aluminium. Les phosphates de calcium ne représentent que 28 % du phosphore total. Dans les couches inférieures (4 - 32 cm) réduites, les teneurs en phosphore total chutent considérablement.

Les concentrations absolues en P-Ca et P-organiques restent constantes mais les concentrations en P-Fe et P-Al ne représentent plus que 62 % du phosphore total. Les auteurs font donc remarquer que la bioturbation est peu importante pour ce sédiment, étant donné les différences de concentration en phosphore entre la surface et la profondeur.

### 5.3 - Concentrations en phosphore organique

Les teneurs en phosphore organique peuvent être parfois importantes dans des sédiments côtiers. Yamada et Kayama (1987, fig. 9) trouvent en effet que le phosphore total est à 40-50 % sous forme organique dans leurs sédiments côtiers de la Mer Seto au Japon. Ils n'observent pas de changement dans les concentrations en phosphore organique avec la profondeur.

D'un autre côté, Morse et Cook (1978, fig. 11) observent des teneurs en phosphore organique faibles (4 à 13 % du phosphore total) pour des sédiments océaniques. Cependant pour un sédiment en milieu réducteur, prélevé au niveau du talus continental, les teneurs en phosphore total sont inférieures et le pourcentage en phosphore organique est de 35 %. Par contre, les teneurs en phosphore organique semblent être relativement indépendantes de la proportion de calcaire dans le sédiment (fig. 11).

D'un sédiment à l'autre, la distribution des formes de phosphore peut être très différente. Or ces formes de phosphore ne sont pas toutes également assimilables par les organismes aquatiques. Il est donc important de mesurer correctement certaines de ces différentes formes pour une bonne approche du concept de biodisponibilité.

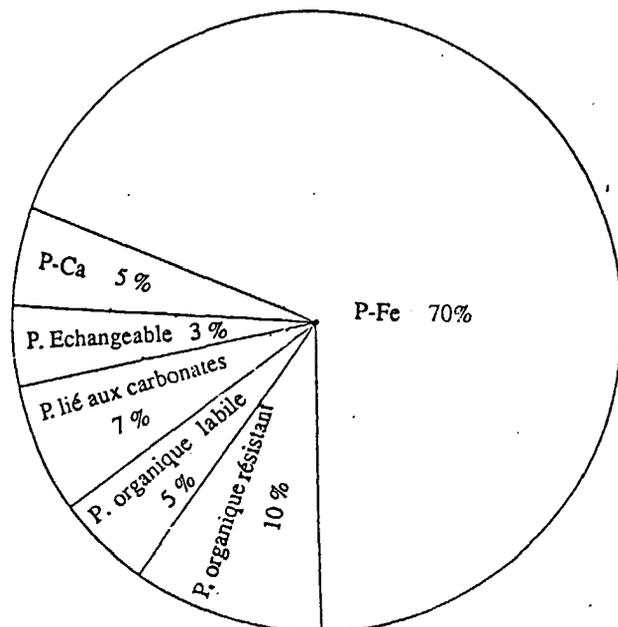


Fig. 8 : Pourcentages des formes de phosphore dans des échantillons de matière particulaire en estuaire de Mer du Nord (d'après Van Eck, 1980).

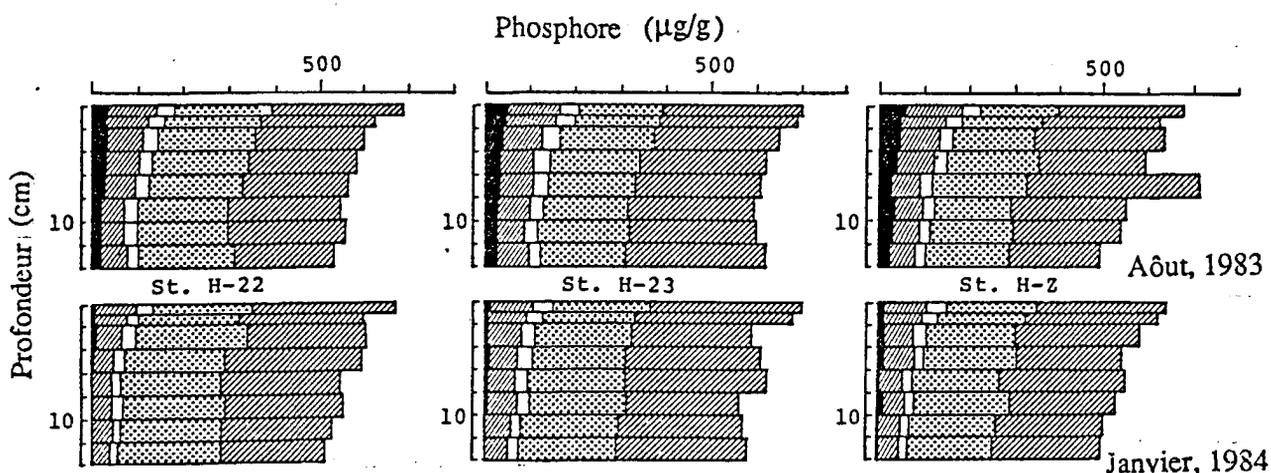


Fig. 9 : Distribution verticale des formes de phosphore dans des sédiments prélevés à différentes stations situées dans les baies de Hiuchi Nada, Suko Nada et Dieppu. Prélèvements réalisés à deux années et deux saisons différentes (d'après Yamada et Kayama, 1987).

De la gauche vers la droite on distingue :

- P-échangeable
- P-Al
- P-Fe
- P-Ca
- P-organique

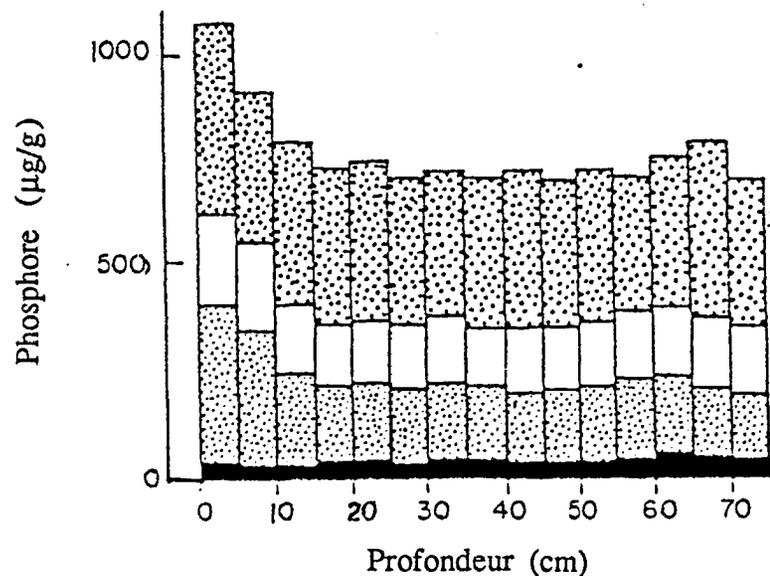


Fig. 10 - Distribution verticale des formes de phosphore dans les sédiments du lac Kasumigaura au Japon (d'après Hosomi , 1982).

De bas en haut on distingue :  
 - P-Al, P-Fe, P-Ca, P-O

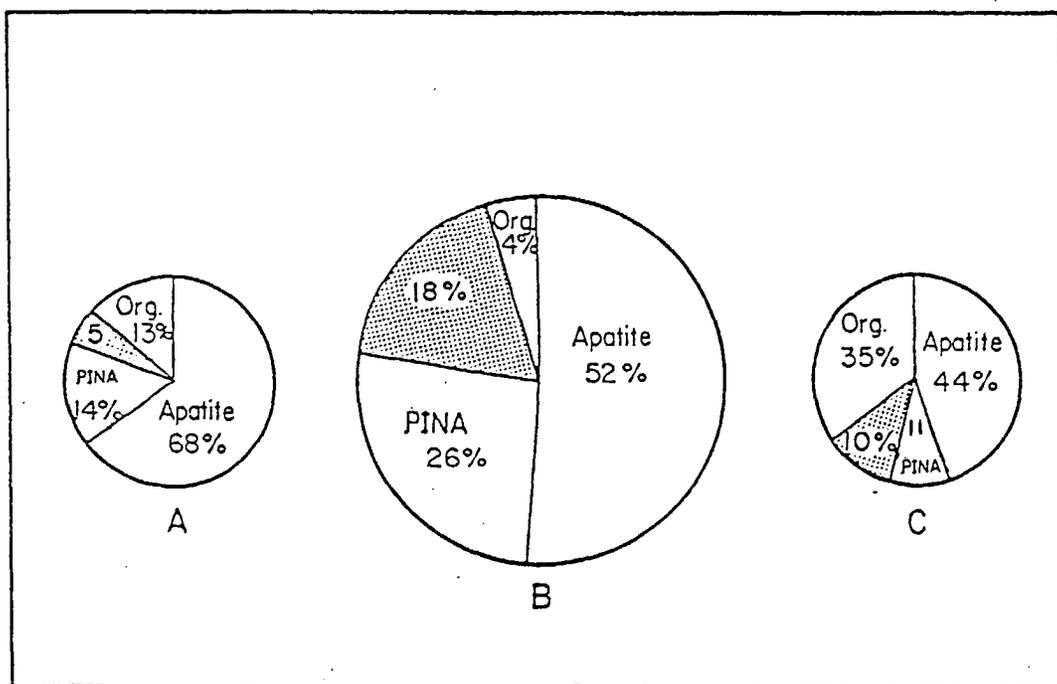


Fig. 11 - Distribution relative des différentes formes de phosphore.  
 A - Sédiment d'eau profonde à faible teneur en  $\text{CaCO}_3$   
 B - Sédiment d'eau profonde à teneur élevée en  $\text{CaCO}_3$   
 C - Sédiment du talus continental (milieu anoxique)

(d'après Morse et Cook, 1978).

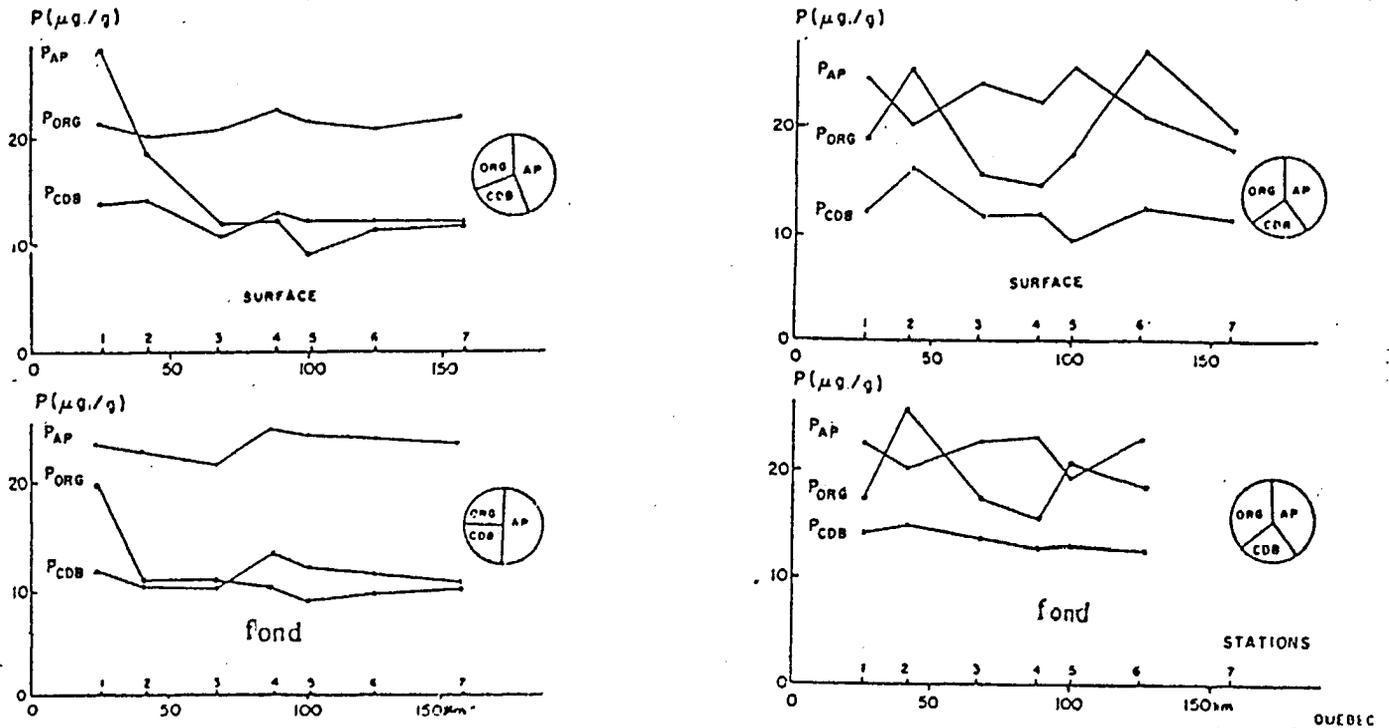


Fig. 12 : Distribution des fractions de phosphore particulaire dans l'Estuaire du St Laurent en Mai 1980 (à gauche) et en Septembre 1980 (à droite), (d'après Lucotte et d'Anglejan).

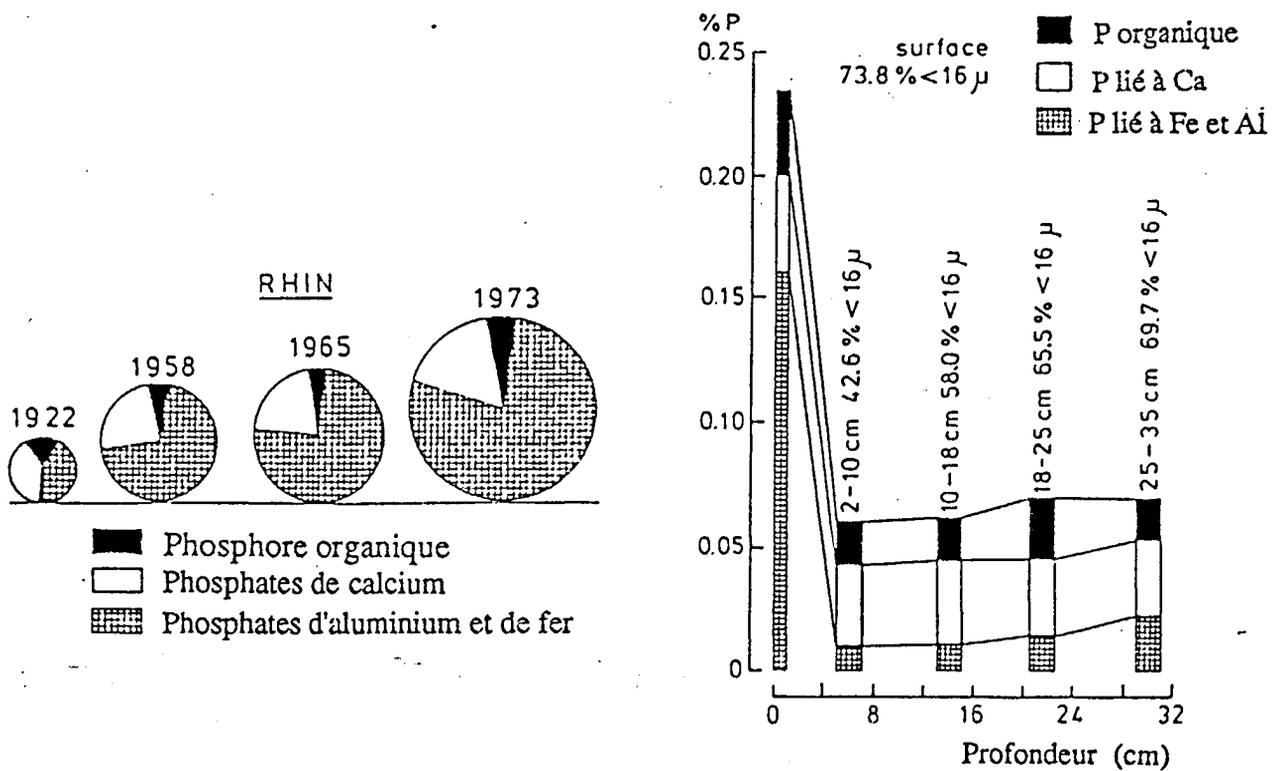


Fig. 13 : A gauche : changements avec le temps des formes de phosphore dans les sédiments du Rhin. A droite : formes de phosphore le long d'un profil sédimentaire en Mer de Wadden, (D'après Salomons et Gerritse, 1981).

## **6 - BIODISPONIBILITE DES FORMES DE PHOSPHORE PRESENTES DANS LES SEDIMENTS.**

Syers *et al.* (1973) ont souligné la possibilité pour les organismes aquatiques, d'assimiler le phosphore des sédiments. Des revues et analyses sur 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). Toutefois, l'utilisation des schémas de fractionnement examinés précédemment, ainsi que la réalisation de bioessais, ont permis d'affiner les études sur la biodisponibilité.

Comme nous l'avons vu, le phosphore peut être divisé en deux fractions physiques, le phosphore dissous et le phosphore particulaire. Cette étude vise à faire le point sur la biodisponibilité de ces deux fractions.

### **6.1 - Biodisponibilité des formes solubles du phosphore minéral et organique**

Les formes chimiques de phosphore dissous, ainsi que les informations sur leur biodisponibilité sont présentées tableau 9. Les formes solubles du phosphore minéral présentes dans l'eau interstitielle sont essentiellement les orthophosphates. Ces derniers sont directement biodisponibles. D'autres formes comme les phosphates condensés dissous (ou encore polyphosphates présentant des liaisons P-O-P) vont le devenir suite à une hydrolyse douce à l'état d'orthophosphate.

Le phosphore organique dissous (contenant des liaisons P-O-C) est libéré lors de la lyse des cellules ou issu des tissus morts et des excréments du zooplancton et des animaux marins. Il est transformé en phosphore réactif soluble par minéralisation biologique. Il va être 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 va être lente pour les composés de haut poids moléculaire, parfois rapide pour les composés organiques simples.

Tableau 9

Formes de phosphore dissous et leur biodisponibilité

Forme de phosphore dissous	Biodisponibilité	Remarques
Phosphore inorganique : PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (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

## 6.2 - Biodisponibilité du phosphore particulaire

### 6.2.1 - Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité du phosphore particulaire (tableau 10)

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.

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, 1976 ; Williams *et al.*, 1980, etc.). 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.* (1975) 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 (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 les phosphates biodisponibles présents dans les sédiments, sous deux formes : les phosphates biodisponibles à court terme, extraits par la soude, et le maximum potentiellement biodisponible estimé 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 va être réalisée vont être primordiales (Sonzogni *et al.*, 1982). La méthode donnant une bonne corrélation entre le phosphore inorganique extrait avec la soude et le phosphore inorganique biodisponible demande une extraction avec la soude 0,1 molaire et un rapport sédiment/extractant de 1/1 000 ou plus (Sagher *et al.*, 1976 ; Williams *et al.*, 1980).

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) : en effet, leurs cristaux d'apatite permettent une croissance des bactéries et des algues. En fait, Williams *et al.* (1980) pensent que l'apatite, étant de loin le minéral le plus commun dans la nature, le phosphore des écosystèmes naturels est indirectement dérivé de la décomposition de ce minéral.

Le facteur important est en fait la vitesse à laquelle le phosphore apatitique va être solubilisé sous des conditions naturelles. Williams *et al.* (1980) font remarquer par ailleurs que le phosphore biodisponible peut être plus correctement décrit comme potentiellement biodisponible. En effet, des facteurs tels que le temps de résidence de la matière particulaire, la température, le pH, la quantité de lumière, les espèces d'algues et la biodisponibilité d'autres nutriments essentiels vont affecter l'assimilation du phosphore par le phytoplancton. Certains chercheurs (Depinto *et al.*, 1981) ont ainsi réalisé des études sur la biodisponibilité du phosphore inorganique sédimentaire en prenant en compte la vitesse à laquelle le phosphore devient disponible pour la biomasse marine. 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 et une libération beaucoup plus lente du phosphore correspondant à la fraction extraite par le CDB.

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

Tableau 10

Biodisponibilité des formes de phosphore particulaire  
et leurs méthodes d'analyses

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

### 6.2.2 - Etudes sur la solubilisation des formes de phosphore par les bactéries

Harrison (1972) montrent que les bactéries peuvent solubiliser  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$  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 vont agir en tant qu'agents chélatants en libérant ainsi les ions phosphate utilisables par les algues. Ces bactéries vont être capables de stocker des phosphates sous les conditions aérobies. Selon Harrison *et al.* (1972) lors de conditions anaérobies, ces bactéries vont libérer 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 nitrates (*Pseudomonas fluorescent caligenes* sp.) aussi bien que des composés extracellulaires provenant de ces bactéries augmentent la constante de dissolution du fer et du phosphore sorbés sur des précipités de fer. Ce processus a lieu lors de conditions anaérobies en l'absence de nitrates, dans un système eau-sédiment (Jansson, 1987).

### 6.3 - Conclusion

Dans l'optique d'une étude sur la biodisponibilité des formes de phosphore minéral au niveau des sédiments aquatiques, il faudra prendre en compte la nature du sédiment et savoir notamment s'il est oxygène ou anoxique, pour choisir un schéma d'extraction approprié. En effet, il est peu probable que la fraction des phosphates de fer occlus soit biodisponible en milieu oxygène. Dans ce cas, il sera important de connaître la proportion de phosphore inorganique correspondant à cette fraction. Par contre dans le cas d'un sédiment anoxique, il importerait moins d'évaluer les phosphates inorganiques de fer et d'aluminium occlus, toute la fraction PINA pouvant être considérée biodisponible.

## 7 - CONCLUSION GENERALE

Etant donné le rôle des sédiments en tant que "régulateurs" de la concentration en phosphate dans les lacs et l'eau de mer, il est apparu important d'essayer de mieux comprendre les phénomènes intervenant dans la libération du phosphore sédimentaire. Dans ce but, l'intérêt pour le fractionnement des formes de phosphore sédimentaire s'est accru durant ces dernières années. En effet, la connaissance des modes de liaison du phosphore au sédiment peut être utilisée pour prédire les quantités de phosphore libérables et donc potentiellement biodisponibles. Cependant, devant la multitude et la complexité des méthodes utilisées pour mesurer ces formes géochimiques, il paraissait essentiel de faire le point sur ces dernières et sur les formes qu'elles prétendaient identifier.

Concernant la nature du phosphore sédimentaire, nous retiendrons qu'il peut se présenter sous un nombre important de composés minéraux et organiques. Jouant un rôle prépondérant dans les échanges avec la colonne d'eau, les formes minérales ont retenu une plus grande attention.

On distinguera 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),
- ions phosphates chimisorbés ou physisorbés.

Seules les formes de surface ou les phosphates de fer et d'aluminium sont généralement biodisponibles.

La revue des méthodes utilisées pour la détermination du phosphore total, du phosphore minéral, du phosphore organique ainsi que de toutes les formes de phosphore inorganique apatitique ou non apatitique a fait l'objet de conclusions partielles dont nous rappellerons les points essentiels.

Pour la détermination du phosphore total, et dans un souci de simplicité, de fiabilité et de rapidité d'analyse il nous paraît conseillé d'appliquer soit la fluorescence X, soit la procédure de dissolution de Rao et Reddi (1990). Cette dernière devra toutefois faire l'objet d'une évaluation préliminaire.

La détermination du phosphore organique s'est avérée être délicate car toujours réalisée par différence entre le phosphore total et le phosphore minéral. Or lors de l'extraction de ce dernier, le phosphore organique est susceptible de s'hydrolyser en partie. De plus, les protocoles utilisés sont dans tous les cas longs et difficilement applicables aux grandes séries.

Les schémas d'extraction détaillés qui permettent à priori la différenciation de toutes les formes de phosphore minéral, sont en fait très complexes à mettre en œuvre et ne permettent en pratique la séparation que de certaines classes mais non de la totalité des formes existantes.

Les schémas d'extraction dits "simplifiés" sont apparus plus accessibles et plus réalistes que les schémas de fractionnement détaillés, mais malgré tout restant assez complexes pour une utilisation à grande échelle. On peut cependant retenir la méthode d'Uhlmann *et al.* (1990) pour sa relative simplicité (fig. 7).

L'utilisation de ces méthodes a permis à de nombreux auteurs d'obtenir des valeurs pour les concentrations des formes de phosphore dans différents sédiments.

Les points à retenir après avoir répertorié ces résultats sont :

- . les faibles teneurs en phosphore échangeable (3 - 10 % du phosphore total),
- . les teneurs importantes en phosphate de fer et d'aluminium *non occlus* dans le cas de sédiments calcaires de lacs (54 à 75 % du phosphore total), mais faibles (5 à 10 % du phosphore total) pour des sédiments marins côtiers,

. les teneurs faibles en phosphate d'aluminium et de fer *occlus* pour des sédiments lacustres,

. les teneurs faibles en phosphate de calcium pour les sédiments non calcaires tant jusqu'à 33 % du phosphore total pour les sédiments calcaires (lacs),

. les teneurs parfois importantes en phosphore organique dans les sédiments côtiers (40 - 50 % du phosphore total) mais faibles pour les sédiments océaniques (4 - 13 % du phosphore total).

D'un sédiment à l'autre les valeurs observées sont donc très variables et vont ainsi avoir une influence sur la biodisponibilité du phosphore.

La revue de toutes les méthodes d'analyse conduit à s'interroger sur le choix des formes intéressantes à mesurer pour étudier la biogéochimie du phosphore dans les sédiments.

Les travaux sur la biodisponibilité du phosphore sédimentaire tendent à conclure dans la plupart des cas la non biodisponibilité du phosphore apatitique et à la biodisponibilité du phosphore non apatitique. Pour cette dernière catégorie, il convient cependant de tenir compte des conditions du milieu. En effet il y a tout lieu de penser que dans un sédiment oxique, 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 oxique, 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 importerait moins de connaître la proportion constituée par ces derniers. La seule mesure du phosphore non apatitique sera de toutes façons déjà une première approche d'évaluation du phosphore sédimentaire biodisponible.

La caractérisation du phosphore sédimentaire par les méthodes de fractionnement peut donc améliorer la possibilité de prédiction de la libération ou de la fixation du phosphore sédimentaire et par là même permettre d'évaluer les quantités de phosphore 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 physicochimiques rencontrées (pH, potentiel rédox, salinité), la formulation des équilibres et des cinétiques à prendre en compte peut s'avérer extrêmement complexe si ce n'est irréaliste. Des modèles simples ont été réalisés en travaillant sur des données telles que la concentration en phosphore échangeable, la concentration en phosphore interstitiel, la concentration en

phosphore échangeable dans la couche active (Kamp-Nielsen, 1974). On est cependant en droit de se demander si de tels modèles ne sont pas basés sur des mesures erronées étant donné les difficultés rencontrées pour évaluer correctement le phosphore échangeable.

Il est certain que l'approche de la modélisation du cycle biogéochimique du phosphore dans les sédiments, outre la formalisation des processus physiques, chimiques et biologiques, doit passer par une détermination correcte des formes de phosphore.

Toutefois la multitude des facteurs 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 physicochimiques du phosphore sédimentaire.

## 8 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANDERSEN, J.M., 1976. An ignition method for determination of total phosphorus in Lake Sediments. *Water Res.*, 1: 329-331.

ASPILA, K.I., AGEMIAN, H. et CHAU, A.S.Y., 1976. A Semi-automated Method for the Determination of Inorganic, Organic and Total Phosphate in Sediments. *Analyst.*, 101: 187-197.

BACHE, B.W., 1963. Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. I. Solution and hydrolysis of variscite and strengite. *J. Soil Sci.*, 14: 113-123.

BALZER, W., 1986. Forms of phosphorus and its accumulation in coastal sediments of Kieler Bucht. *Ophelia.*, 26: 19-35.

BATES, M.H. et NEAFUS, N.J.O.E., 1980. Phosphorus release from sediments from Lake Carl Blackwell, Oklahoma. *Water Res.*, 14: 1477-1481.

BAUWIN, G.R. et TYNER, E.H., 1967. The nature of Reductant-soluble Phosphorus in Soils and Soil Concretions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21: 250-257.

BRAY, R.H. et KURTZ, L.T., 1945. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.*, 59: 39-45.

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 phosphated soils. *Aust. J. Soil Res.*, 5: 93-102.

BRUNNER, C., 1987. Le phosphore dans les milieux aquatiques : formes présentes, méthodes de dosage, disponibilité biologique. Rapport de fin d'études. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

BURRUS de BONCOURT, D., 1984. Contribution à l'étude de transport du phosphore dans le Rhône Alpin. Thèse docteur es Sciences - Université de Genève. Institut F.A FOREL Faculté des Sciences de Genève, 100 p.

CHANG, S.C. et JACKSON, M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 84: 133-143.

CHESTER, R. et HUGHES, M.J., 1967. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals, and absorbed trace elements from pelagic sediments. Chem. Geol., 2: 249-262.

COWEN, W.F. et LEE, G.F., 1976. Phosphorus availability in particulate materials transported by urban runoff. J. WPCF., 48 (3): 580-591.

DEAN, L.A., 1938. An attempted fractionation of the soil phosphorus. J. Agric. Sci., 28: 235-246.

DEPINTO, J.V., YOUNG, T.C. et MARTIN, S.C., 1981. Algal-Available phosphorus in suspended sediments from Lower great Lakes Tributaries. J. Great Lakes Res., 7 (3): 311-325.

DOBOLYL, E. et BIDLO, G., 1980. Contribution to the Study on Bottom Sediment in Lake Balaton. I. Determination of Phosphorus Minerals in the Sediment. Int. Revue ges. Hydrobiol., 65(4): 489-497.

DUFFY, P.D., SCHREIBER, J.D., MC CLURKIN, D.C. et MC DOWELL, L.L., 1978. Aqueous and Sediment phase phosphorus Yields from five Southern Pine Watersheds. J. Environ. Qual., 7(1) : 45-50.

ENGLER, R.P., BRANNON, J.M., ROSE, J. et BIGHAM, G., 1977. A practical selective extraction procedure for sediment characterisation. In: Chen, J.F. (Ed.) Chemistry of Marine Sediments, pp. 163-171. Ann Arbor Science Publications.

FIFE, C.V., 1959. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bond 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., 1963. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound soil phosphate: 4. *Soil Sci.*, 96: 112-120.

FOX, L.E., SAGER, S.Z. et WOFSEY, S.C., 1985. Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 30 (4): 826-832.

FRINK, C.R., 1969. Fractionation of phosphorus in Lake Sediments: analytical evaluation. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 33: 369-372.

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.

GASTUCHE, M.C., FRIPIAT, J.J. et SOKOLSKI, S., 1963. Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés. *Pedologie.*, 13: 155-180.

GERRITSE, R.G. et 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. et ASTORRI, M., 1986. Phosphate Analysis of Marine Sediments. *Chemistry in Ecology.*, 2: 103-112.

GOLTERMAN, H.L., 1973. Natural phosphate sources in relation to phosphate budgets: a contribution to the understanding of eutrophication. *Water Res.*, 7: 3-17.

GRAY, C.B.J. et KIRKLAND, R.A., 1986. Suspended sediment phosphorus composition in tributaries of the Okanagan lakes, B.C. *Water Res.*, 20(9): 1193-1196.

GUPTA, S.K. et CHEN, K.Y., 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Envir.Let.*, 10(2): 129-158.

HARMS, L.L., VIDAL, P.H. et MC DERMOTT, T.E., 1978. Phosphorus interactions with streambed sediments. *J. environ. Engng. Div. 104EE2*, 271-288.

HARRISON, M.J., PACHA, R.E. et MORITA, R.Y., 1972. Solubilisation of inorganic phosphate by bacteria isolated from Upper Klamath lake sediment. *Limnol. Oceanogr.*, 17: 50-57.

HARTER, R.D., 1968. Adsorption of phosphorus by Lake Sediment. *Soil Sci. Soc. Amer.*, 32: 514-518.

HEGEMAN, D.A., JOHNSON, A.H. et KEENAN, J.D., 1983. Determination of Algal - available Phosphorus in soil and sediment : A Review and Analysis. *J. Environ. Qual.*, 12(1): 12-16.

HIJLTJES, A.H.M. et LIJKLEMA, L., 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. *J. Environ. Qual.*, 9 (3): 405-407.

HERBILLION., A.J. et TRAN VINK AN, J., 1969. Heterogeneity in silicon-iron mixed hydroxydes. *J. Soil Sci.*, 20: 223-235.

HOSOMI, M., OKADA, M. et SUDO, R., 1982. Release of phosphorus from lake sediments. *Environ. Int.*, 7: 93-98.

ISHIO, S., KUWAHARA, M. et NAKAGAWA, H., 1986. Conversion of  $AlPO_4$ -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.

JANSSON, M., 1987. Anaerobic Dissolution of Iron - Phosphorus Complexes in Sediment due to the Activity of Nitrate-Reducing Bacteria. *Microb. Ecol.*, 14: 81-89.

KAMP-NIELSEN, L., 1974. Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates. *Arch. Hydrobiol.*, 73: 218-237.

KHIN, A. et LEEPER, G.W., 1960. Modifications in Chang and Jackson's Procedure for fractionating soil phosphorus. *Agrochimica IV*, 3: 246-254.

KU, W.C., DIGIANO, F.A. et FENG, T.H., 1978. Factors affecting phosphate adsorption equilibria in Lake Sediments. *Water Res.*, 12: 1069-1074.

KURMIES, V.B., 1972. Zur Fraktionierung der Bodenphosphate. *Phosphorsaure*, 29: 118-151.

LI, W.C., ARMSTRONG, D.E. et HARRIS, R.F., 1973. Measurement of exchangeable inorganic phosphate in lake sediments. *Environ Sci. Technol.* 7: 454-456.

LIVINGSTONE, D.A. et BOYKIN, J.C., 1962. Vertical Distribution in Linsley Pond Mud. *Limnol. Oceanogr.*, 7: 57-62.

LOGAN, T.J., OLOYA, T.O. et YAKSICH, S.M., 1979. Phosphate characteristics and bioavailability of suspended sediments from streams draining into Lake Erie. *J. Great Lakes Res.*, 5: 112-123.

LUCOTTE, M. et D'ANGLEJAN, B., 1983. Forms of phosphorus and phosphorus-iron relationships in the suspended matter of the St Lawrence Estuary. *Can. J. Earth Sci.*, 20: 1880-1890.

MARTENS, C.S. et HARRISS, R.C., 1970. Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34: 621-625.

MAYER, L.M., 1980. Buffering of silica and phosphate in a turbid river. *Limnol. Oceanogr.*, 25 (1): 12-22.

MC CONNEL, 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. et BLACK, C.A., 1954. Determination of Organic Phosphorus in soils : I. Extraction Method. *Soil Sci.Soc. Amer. Proc.*, 18: 443-449.

MEIXNER, E.R. et SINGER, J.M., 1985. Phosphorus fractions from a chronosequence of alluvial soils, San Joaquin Valley, California. *Soil Sci.*, 139(1): 37-46.

MORSE, J.W. et COOK, N., 1978. The distribution and form of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 23(4) : 825-830.

OSTROFSKY, M.L., 1987. Phosphorus Species in the surficial Sediments of Lake of Eastern North America. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44: 960-966.

PETERSEN, G.W. et 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.

PFEIFFER, G., FORSTNER, U. et STOFFERS, P., 1982., Speciation of Reducible Metal Compounds in Pelagic Sediments by Chemical Extraction. *Senckenbergiana marit.*, 14: 23-38.

POMEROY, L.R., SMITH, E.E. et GRANT, C.M., 1965. The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 10 (2): 167-172.

PSENNER, R., PUCSKO, R. et SAGER, M., 1984. Die Fraktionierung organischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. *Arch. Hydrobiol., Suppl.* 70: 111-155.

PSENNER, R., BOSTROM, B., DINKA, M., PETTERSON, K., PUCSKO, R. et SAGER, M., 1988. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergeb. Limnol.*, 30: 98-103.

RAO, C.R.M. et REDDI, G.S., 1990. Decomposition procedure with aqua regia and hydrofluoric acid at room temperature for the spectrophotometric determination of phosphorus in rocks and mineral. *Anal. Chim. Acta.*, 237: 251-252.

REID, R.P., PHARO, C.H. et BARNES, W.C., 1980. Direct Determination of Apatite in Lake Sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37: 640-646.

RODEL, M.G. et ARMSTRONG, D.E., 1977. Sorption and hydrolysis of added organic phosphorus compounds in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 22(3): 415-422.

SAGHER, A., HARRIS, R.F. et ARMSTRONG, D.E., 1975. Biological availability of sediment phosphorus to microorganisms. Tech. Rep. WISWRC - 75-01. Water Resour. Center, Univ. Wisconsin-Madison.

SALOMONS, W. et GERRITSE, R.G., 1981. Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. *Sci.Total Environ.*, 17: 37-49.

SCHOFIELD, C.L., Jr., 1968. Phosphate fixation in organic lake sediments. Cornell Univ. Water Res. and Mar. Sci. Cent. Tech. Rep. No. 13.23p.

SCHWARTZBROD, L., VALAGINES, PH., SCHWARTZBROD, I., SARRETTE, B., WALAGINES, R. et COLLOMB, J., 1985. Evaluation of the viral population in two wastewater treatment plants. Study of different sampling techniques. *Water Res.*, 19 (11): 1353-1356.

SCHWERTMANN, V., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammonium-oxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkde.*, 105: 194-202 ; Stuttgart.

SHUKLA, S.S., SYERS, J.K., WILLIAMS, J.D.H., ARMSTRONG, D.E. et HARRIS, R.F., 1971. Sorption of inorganic phosphate by lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35: 244-249.

SMITH, E.A. et MAYFIELD, C.I., 1977. Effects of Phosphorus from Apatite on Developpement of Freshwater Communities. *J. Fish. Res. Board Can.*, 34: 2405-2409.

SOMMERS, L.E., 1972. Fractionation of organic phosphorus in lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 51-54.

SOMMERS, L.E., HARRIS, R.F., WILLIAMS, J.D.H., ARMSTRONG, D.E. et SYERS, J.K., 1970. Determination of Total Organic Phosphorus in Lake Sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 15: 301-304.

SOMMERS, L.E. et NELSON, D.W., 1972. 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. et LOGAN, T.J., 1982. Bioavailability of Phosphorus Inputs to Lakes. *J. Environ. Qual.*, 11(4): 555-563.

SYERS, J.K., WILLIAMS, J.D.H. et WALKER, T.W., 1968. The determination of total phosphorus in soils and parent materials. *N. Zealand J. Agr. Res.*, 11: 757-762.

SYERS, J.K., HARRIS, R.F. et ARMSTRONG, D.E., 1973. Phosphate Chemistry in lake sediments. *J. Environ. Qual.*, 2: 1-14.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. et BISSON, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51(7): 844-851.

TINSLEY, J. et OZSAVISCI, C., 1975. Studies on soil organic matter using titanichloride. Frans. 10 th Int. Congr. Soil Sci. Moscow, Vol. II: 332-340.

UHLMANN, D., RUSKE, I., HUPFER, M. et 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 Hollands Diep (Haringvliet, The Netherlands). Hydrobiol., 92: 665-681.

WILDUNG, R.E., SCHMIDT, R.L. et 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, 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. et 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. et WALKER, T.W., 1969. Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic soil profiles: I. Soil Sci., 107 (1): 22-30.

WILLIAMS, J.D.H. et 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. et 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. et HARRIS, R.F., 1971 a. Characterisation of Inorganic Phosphate in Noncalcareous Lake Sediments. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 556-561.

WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., HARRIS, R.F. et ARMSTRONG, D.E., 1971 b. Fractionation of inorganic phosphate 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. et ARMSTRONG, D.E., 1971. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environ. Sci. Technol.*, 5: 1113-1120.

WILLIAMS, J.D.H., JAOUET, J.M. et THOMAS, R.L., 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, 33: 413-429.

WILLIAMS, J.D.H., MAYER, T. et NRIAGU., 1980. Extractability of Phosphorus from Phosphate Minerals Common in Soils and Sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44: 462-465.

WILLIAMS, J.D.H., SHEAR, H. et 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.

YAMADA, H., KAYAMA, M., 1987. Distribution and dissolution of several forms of phosphorus in coastal marine sediments. *Oceanol. Acta.*, 10(3): 311-321.