

gen 20006487  
N° d'ordre : 2292

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE**

en

**SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITES**

par

**Anne MICHALET**



**« LE PHOSPHATE DANS LE COMPARTIMENT  
SEDIMENTAIRE FLUVIAL : INFLUENCE D'UNE STATION  
D'EPURATION »**

Soutenue le 16 juillet 1998, devant le jury composé de :

- M<sup>me</sup> Bernadette PICOT**, Professeur à l'Université de Montpellier (Président et rapporteur)
- M. Claude AMIARD**, directeur de recherche CNRS à l'université de Nantes (Rapporteur)
- M. Jean PRYGIEL**, chargé de mission à l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (Examineur)
- M. Jean Claude FISCHER**, Professeur à l'Université de Lille I (Examineur)
- M. Michel WARTEL**, Professeur à l'Université de Lille I (Examineur)

**A ETIENNE**

## \* Remerciements \*

*Ce travail, né d'une convention entre l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et la Région Nord-Pas-de-Calais, a été réalisé au laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I. Je remercie donc l'Agence de l'Eau et le conseil Régional pour leur contribution financière.*

*Je remercie le Professeur Michel Wartel de m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour le suivi de ce travail de recherche.*

*Madame Bernadette Picot, Professeur à l'Université de Montpellier, a accepté d'être rapporteur de ce travail et de présider le jury de cette thèse. Je lui en suis très reconnaissante.*

*Je remercie également Monsieur Jean-Claude Amiard, directeur de recherche au CNRS à Nantes, qui a bien voulu être rapporteur de ce travail.*

*Monsieur Jean Prygiel, chargé de mission à l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, est à l'initiative de cette étude. En participant au jury de cette étude, j'espère qu'il a pu se réconcilier avec la chimie.*

*J'adresse mes remerciements à Jean-Claude Fisher, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour son aide lors de la rédaction de ce manuscrit.*

*Mes remerciements s'adressent à Baghdad Ouddane, maître de conférences à l'Université de Sciences et Technologies de Lille. Il a toujours su être disponible et me conseiller pendant ces années passées au laboratoire.*

*Je remercie vivement Lucie Courcot de m'avoir fait découvrir toutes les facettes du travail de laboratoire (manipulations et rédaction de rapports) et Eric Martin qui m'a initié aux joies des campagnes de prélèvements. Ils ont toujours répondu présents aussi bien en cas de coups durs que pour les parties de rigolades.*

*Je n'oublie pas André Descamps et Bernard Papillon qui ont concrétisé de vagues idées sur le matériel de prélèvements. Je les remercie pour leur bonne humeur qu'ils faisaient partager chaque jours à « la canette ».*

*Je remercie Christine Grare et Francine David pour leur sympathie et pour tous les services qu'elles m'ont rendus pendant ces années au laboratoire.*

*Je remercie les membres du laboratoire de sédimentologie et Géodynamique de l'université des Sciences et Technologies de Lille d'avoir réalisé l'analyse minéralogique des sédiments et Monsieur Langelin, directeur de recherche de la société SCORA Unité de Recherche Appliquée, qui ma permis de réaliser la granulométrie sur l'ensemble des sédiments.*

*Je ne saurais oublier l'ensemble des membres du laboratoire et de l'Agence de l'Eau pour leur sympathie et leur participation de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

*Je remercie particulièrement mes parents et Juliette, sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail, et l'ensemble de mes proches qui m'ont constamment soutenu moralement dans les moments difficiles et tout au long de ces années d'études. Merci à Pierrick d'avoir passé de longues soirées au laboratoire lors de la rédaction de ce mémoire et qui n'a cessé de me soutenir et m'encourager. Mille bisous à Etienne qui pendant une certaine période n'a peut être pas toujours trouvé<sup>4</sup> une maman très attentive.*

# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION

<b>CHAPITRE 1 : LE PHOSPHORE DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.FORMES GÉOCHIMIQUES DU PHOSPHORE.....</b>	<b>5</b>
1.1.1.Généralités.....	6
1.1.2.Les différentes formes de phosphates.....	7
1.1.2.1.Les formes dissoutes.....	7
1.1.2.2.Les formes particulières.....	10
1.1.2.3.Le phosphore dans les sédiments.....	11
<b>1.2.LE PHOSPHORE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES.....</b>	<b>13</b>
1.2.1.Mécanismes biologique et physico-chimique lors des échanges entre les phases particulaire et dissoute.....	13
1.2.1.1.Activité biologique.....	15
1.2.1.2.Adsorption/désorption.....	15
1.2.1.3.Précipitation.....	16
1.2.2.Procédés physique et biologique intervenant lors des échanges à l'interface eau- sédiment.....	17
1.2.2.1.La diffusion.....	17
1.2.2.2.La bioturbation.....	18
1.2.3.Paramètres affectant les transferts de phosphates.....	19
1.2.3.1.Le fer.....	19
1.2.3.2.Le calcium.....	21
1.2.3.3.La matière organique.....	21
1.2.3.4.Le pH.....	23
1.2.3.5.La température.....	24
1.2.3.6.Le potentiel redox.....	25
1.2.3.7.Les nitrates.....	25
<b>1.3.CARACTERISATION DU PHOSPHORE SEDIMENTAIRE.....</b>	<b>27</b>
1.3.1.Extraction des eaux interstitielles.....	27
1.3.2.Prélèvement.....	28
1.3.2.1.Carottage.....	28
1.3.2.2.Extraction des eaux interstitielles.....	29

1.3.3.Problèmes inhérents au prélèvement et à l'extraction des eaux interstitielles..	29
1.3.3.1.Mélange du sédiment.....	30
1.3.3.2.L'oxydation.....	30
1.3.3.3.Contamination.....	30
<b>1.4.SITESDEPRELEVEMENT.....</b>	<b>31</b>
1.4.1.La Scarpe.....	32
1.4.1.1.La station d'épuration.....	34
1.4.2.La Somme Rivière.....	36
1.4.2.1.La station d'épuration.....	37
1.4.3.Le traitement du phosphore par les stations.....	38
<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ANALYTIQUES.....</b>	<b>... ..41</b>
<b>2.1.ANALYSE DU PHOSPHORE DISSOUS .....</b>	<b>43</b>
2.1.1Chromatographie ionique .....	44
2.1.1.1.Identification.....	46
2.1.2Méthode de préconcentration .....	47
2.1.2.1Descriptif .....	48
2.1.2.2Optimisation de la méthode de dosage par spectrométrie UV.....	49
2.1.2.3Optimisation de la méthode de préconcentration .....	53
2.1.3Le sulfate et le nitrate dans les eaux interstitelles .....	59
2.1.3Calcium, fer, magnésium et manganèse.....	59
2.1.4Le carbone inorganique total (C <sub>i</sub> ).....	59
<b>2.2.PHOSPHORE PARTICULAIRE.....</b>	<b>61</b>
2.2Phosphore total.....	61
2.2.1.1Minéralisation par le persulfate en milieu acide.....	62
2.2.1.2Minéralisation par HCl .....	63
2.2.1.3Minéralisation par HF-HCl-HNO <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	63
2.2.2Extraction séquentielle .....	66
2.2.2.1Conservation des échantillons .....	71
2.2.2.2 Réadsorbition lors des étapes utilisant le CDB et le tampon acétate de sodium	71
2.2.2.3Phosphore lié à la matière organique.....	72
2.2.2.4Analyse du phosphate dans les différentes fractions .....	74
2.3.2.1Le carbone organique .....	76

2.3.2.2 Les métaux.....	77
2.3.2.3 Les sulfures.....	77
<b>CHAPITRE 3 : COMPARTIMENT SEDIMENTAIRE.....</b>	<b>79</b>
<b>3.1. ETUDE DE LA PHASE SOLIDE.....</b>	<b>81</b>
3.1.1. Lieux de prélèvements.....	81
3.1.2. Caractéristiques des sédiments.....	84
3.1.2.1. Etude granulométrique.....	84
3.1.2.2. Minéralogie des argiles.....	86
3.1.2.3. Carbone organique total (COT).....	87
3.1.2.4. Les carbonates.....	88
3.1.3. Le phosphate et les métaux dans la phase solide.....	89
3.1.3.1. La Scarpe.....	90
3.1.3.2. La Somme.....	95
3.1.3.3. Les sulfures particulaires.....	101
3.1.3.4. Contamination des sédiments.....	103
3.1.3.5. Teneurs en phosphate : comparaison avec d'autres sites d'étude.....	103
<b>3.2. EAU INTERSTITIELLE.....</b>	<b>105</b>
3.2.1. Paramètres physicochimiques.....	105
3.2.1.1. Variation du pH.....	105
3.2.1.2. Variation du potentiel d'oxydo réduction.....	106
3.2.1.3. Carbone total inorganique dissous.....	108
3.2.1.4. Les sulfates.....	109
3.2.2. Discussion.....	113
3.2.3 Calcium et magnésium.....	114
3.2.4 Fer et Manganèse.....	116
3.2.5. Le phosphate.....	117
<b>3.3 DISCUSSION SUR LA DIAGÉNÈSE DES SÉDIMENTS.....</b>	<b>121</b>
3.3.1. Relation sulfate-phosphate.....	121
3.3.2. extraction séquentielle.....	122
3.3.2.1. Application aux carottes scar.am.fev et scar.av.fev.....	122
3.3.2.2. Applications aux sédiments de surface des différentes campagnes effectuées...	125
3.3.3. Solubilité du phosphate et de certains minéraux carbonatés.....	129
3.3.3.1. Principe du calcul.....	129

3.3.3.2. Minéraux susceptibles de se former dans les sédiments.....	130.
---	------

**CHAPITRE 4 : ECHANGES DE PHOSPHATE A L'INTERFACE EAU-  
SEDIMENT .....82**

**4.1 CALCUL DU FLUX DE DIFFUSION MOLÉCULAIRE DU  
PHOSPHATE.....137**

**4.2 LE PHOSPHORE ÉCHANGEABLE.....143**

**4.2.1 Diagramme tampon.....146**

**4.2.2 Extrapolation à dilution infinie (EDI).....149**

**4.2.3 Etude cinétique préliminaire.....150**

**4.2.3.1 Matériel particulaire utilisé.....151**

**4.2.3.2 Solution de dilution.....151**

**4.2.3.3 pH et potentiel des expérimentations.....152**

**4.2.4 Mise en place des cinétiques de désorption.....153**

**4.2.5 Sédiments de surface de la Scarpe et de la Somme : phosphore échangeable...157**

**4.2.5.1 Diagramme tampon.....157**

**4.2.5.2 Extrapolation à dilution infinie.....159**

**4.3 MODÈLE D'ADSORPTION.....162**

**4.4 DIAGRAMME TAMPON EN EAU NATURELLE.....166**

**CONCLUSION GENERALE.....172**

**BIBLIOGRAPHI.....176**

**ANNEXES.....193**

# INTRODUCTION

Après avoir pratiquement maîtrisé les pollutions organique et azotée, il est indispensable de lutter, de nos jours contre la pollution phosphatée. En effet, l'enrichissement du milieu aquatique en phosphate peut conduire à une prolifération algale excessive entraînant la dégradation de la qualité des cours d'eau. Une diminution des apports en phosphore dans la colonne d'eau contribuerait à amoindrir les phénomènes d'eutrophisation.

Le phosphore dissous dans les eaux naturelles a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies. L'ensemble du compartiment aquatique participe aux divers processus qui gèrent le comportement du phosphore. Ce dernier est impliqué en particulier dans les équilibres qui prennent naissance à l'interface eau-sédiment. Le compartiment sédimentaire apparaît alors comme un piège ou comme une source de phosphate pour la colonne d'eau surnageante. Le sédiment, facteur clé dans les divers cycles géochimiques recèle en général une charge importante en divers éléments dont la mobilité est influencée par les paramètres tels que : le taux d'oxygène dissous, le pH, le potentiel redox, etc.... L'importance des échanges à l'interface eau-sédiment peut dans certains cas amoindrir et parfois annuler, à plus ou moins long terme, les efforts de dépollution menés sur les aux rejets anthropiques.

Ce travail est né d'une collaboration entre l'Agence de l'Eau du Bassin Artois-Picardie et le Laboratoire de Chimie Analytique et Marine composante de l'UPRES A « Ecosystèmes Littoraux et Côtiers » (EP CNNS 1750). Pour les zones sensibles (< 10 000 équivalent-

habitants) une législation Européenne sur les rejets industriels et urbains impose le traitement du phosphore, l'application de ces normes entre en vigueur en 2005. Pour ces raisons, les industriels du traitement de l'eau sont contraints de tenir compte du traitement du phosphore dans leur processus. Le bassin Artois-Picardie est un bassin fortement industrialisé et urbanisé où les pollutions organique et azotée sont en voie d'être maîtrisées. Ainsi, après concertations, l'objectif principal de ce travail a été fixé : mise en évidence éventuelle de l'incidence des procédés de traitement des eaux appliqués en station d'épuration sur la qualité des sédiments de cours d'eau. Le contaminant potentiel retenu est le phosphate. Deux rivières du Bassin Artois-Picardie ont été retenues pour cette étude : la Scarpe et la Somme. Le choix a été dicté par plusieurs raisons : ces deux rivières diffèrent par leurs caractéristiques hydrodynamiques (débit, profondeur, ...) et surtout par l'existence sur leur cours de station d'épuration dont l'une, située sur la Scarpe, ne traite pas le phosphore.

Dans le premier chapitre, après avoir rappelé le cycle du phosphore en milieu aquatique, nous discuterons des différents paramètres pouvant influencer la mobilisation du phosphate. Nous présenterons également les sites d'étude, sur la Scarpe et sur la Somme, ainsi que les caractéristiques des stations d'épuration de Douai et de Saint-Quentin.

Au cours du deuxième chapitre, nous décrirons l'ensemble des techniques analytiques permettant d'accéder aux teneurs en phosphore dissous et particulaire. Un protocole d'extractions séquentielles a été choisi afin de déterminer les formes chimiques du phosphore dans les sédiments étudiés.

A partir des résultats analytiques obtenus dans l'eau interstitielle et dans le sédiment, nous discuterons, dans le troisième chapitre, de la qualité du compartiment sédimentaire, en amont et en aval des stations d'épuration de la Scarpe et de la Somme. Nous tenterons également d'évaluer l'importance des réactions organiques et inorganiques sur le devenir du phosphate.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous intéresserons aux échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment : par l'intermédiaire des flux de diffusion et de sédimentation et par l'étude des équilibres d'adsorption-désorption.

# **CHAPITRE 1 :**

Le phosphore dans  
l'environnement aquatique

Au cours de nombreuses études sur le phosphore dissous, plusieurs auteurs ont montré que cet élément pouvait être piégé dans le sédiment, et sous certaines conditions, relargué dans la colonne d'eau (Mortimer, 1941, 1942 ; Krom et Berner, 1980 ; Petterson et Boström, 1984). Le sédiment apparaît alors comme un facteur déterminant dans le cycle de cet élément nutritif dans les milieux aquatiques : il peut être une source ou un piège pour le phosphore.

Le problème causé par une importante charge interne de phosphore mobilisable augmente l'intérêt et les efforts de recherche des mécanismes gouvernant les mouvements du nutriment entre le sédiment et la colonne d'eau. Compte tenu des nombreux échanges existant à l'interface eau-sédiment, il est alors possible que les concentrations en nutriments dissous soient maintenues. Ce phénomène amoindrirait et parfois annulerait à long terme les efforts de restauration des cours d'eau.

Dans ce chapitre, après avoir discuté des différentes formes chimiques du phosphore présentes dans le milieu naturel, nous décrivons les principaux procédés intervenant lors du transfert du phosphore, entre les phases dissoute et particulaire à l'interface eau-sédiment et entre les phases particulaires. Nous résumons par ailleurs les différents paramètres affectant la mobilisation du phosphore, ainsi que les diverses méthodes de prélèvement des sédiments. Nous présenterons pour finir les sites de prélèvements ainsi que les stations d'épuration présentes sur chacun des cours d'eau étudiés.

## 1.1. FORMES GEOCHIMIQUES DU PHOSPHORE.

### 1.1.1. GENERALITES

Le phosphore est relativement abondant à la surface de la terre (0,12%). (Dojlido et Best, 1990). Dans la biosphère sa participation à de nombreux procédés biogéochimiques le montre. Cependant, il se différencie d'autres éléments tels que le carbone, l'azote, le soufre, l'oxygène et l'hydrogène. En effet, le phosphore n'existe pas ou très peu sous forme gazeuse dans l'environnement naturel, bien que transporté par des particules de poussière ou par les pluies. L'atmosphère joue généralement un rôle mineur dans le cycle du phosphore. Il est à noter que dans certaines régions, les précipitations atmosphériques peuvent devenir une source importante de phosphore : à proximité des rivières Bytrzyca et Piaseczna dans l'ouest de la Pologne, les teneurs en P total dans les précipitations pour l'année 1982 varient entre 0,06 et 1,6 mg P.L<sup>-1</sup> (Dojlido et Best, 1990). De plus, les réactions d'oxydo-réduction n'interviennent que très peu dans la réactivité et la distribution de P dans les différents écosystèmes (Jahnke, 1988). En général, le phosphore est principalement présent à l'état d'oxydation V sous forme de phosphate, le cycle du phosphore est alors équivalent à celui du phosphate dans le milieu naturel.

Le phosphate entrant dans un écosystème aquatique est soit d'origine anthropique (rejets urbains et industriels, érosion de surfaces agricoles), soit d'origine naturelle (érosion du bassin versant, sédiment). Ces différentes sources sont représentées sur la figure I-1.

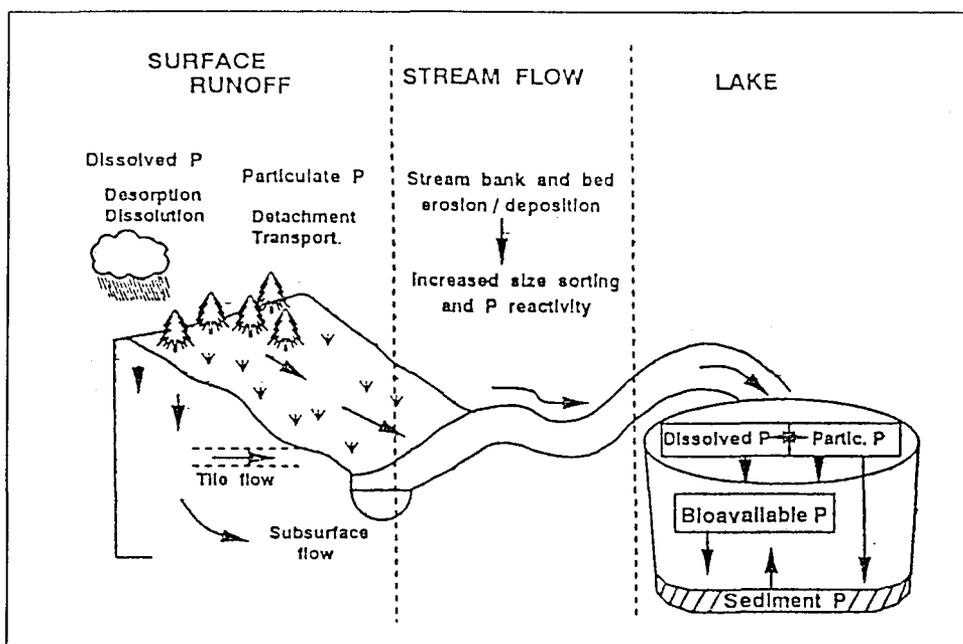


FIGURE I-1 : DIFFERENTES SOURCES DE PHOSPHORE ENTRANT DANS UN SYSTEME AQUATIQUE, SELON SHARPLEY ET ALL (1993).

Une étude récente (Martin G., 1987) a estimé les principaux flux de phosphore dans l'environnement en France. Après les effluents urbains (30 à 50 % d'origine humaine et 50 à 70 % de produits détergents), les composés phosphorés sont apportés dans le milieu naturel par la fabrication et l'épandage des engrais, les déjections animales, les effluents industriels et l'érosion des sols (tableau I-1).

Sources de phosphore	Flux annuel en tonnes de P
Engrais et usages agricoles	860 000
Déjections animales	400 000
Effluents urbains	80 000 à 100 000
Effluents industriels	40 000
Erosion des sols	8 000 à 10 000

TABLEAU I-1 : ESTIMATION DES PRINCIPAUX FLUX DE PHOSPHORE DANS LE MILIEU NATUREL EN FRANCE (D'APRES MARTIN G., 1987).

## 1.1.2. LES DIFFERENTES FORMES DE PHOSPHATES

Dans les milieux aquatiques, nous pouvons trouver le phosphate sous formes dissoute, particulaire et sédimentaire.

### 1.1.2.1. Les formes dissoutes

\*L'orthophosphate

L'ion orthophosphate représente la forme la plus dissociée de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  dont les différentes dissociations peuvent être symbolisées par :



Les constantes de dissociation  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  de ces équilibres ont été étudiées par Kester et Pytkowick (1967), Atlas et al (1976), Dickson et Riley (1979) et Johansson et Wedborg (1979). Les valeurs dans l'eau pure, dans une solution de NaCl 0,7M et dans une eau de mer de salinité 35 sont répertoriées dans le tableau I-2.

Milieu	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
Eau pure	2,12	7,20	12,32
Solution NaCl 0,7M	1,73	6,38	11,13
Eau de mer (salinité=35)	1,58	5,98	8,71

TABLEAU I-2 : CONSTANTES DE DISSOCIATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE A 25°C.

Il est intéressant de connaître la répartition de P entre les différentes formes,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$  en fonction du pH (fig. I-2).

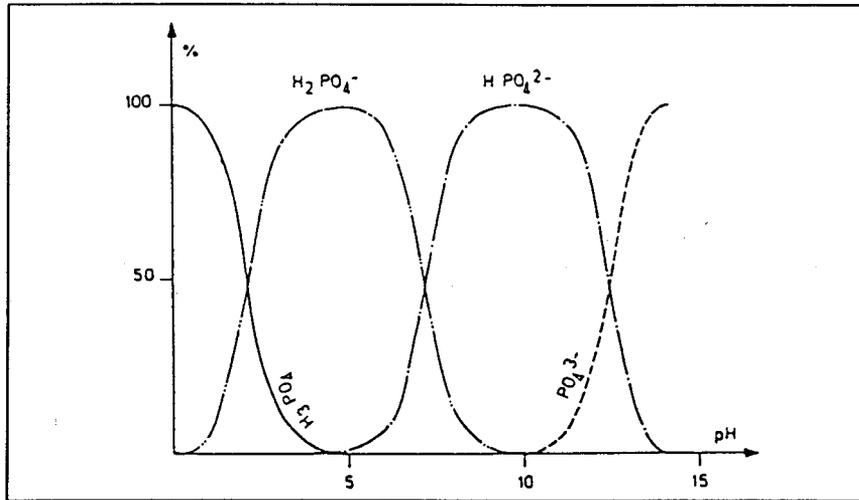


FIGURE I-2 : DISTRIBUTION DU PHOSPHORE EN FONCTION DU pH (ROQUES, 1990).

Au pH de l'eau douce qui se situe dans une gamme comprise entre 6 et 7,  $H_2PO_4^-$  est l'espèce dominante. La répartition de ces différentes espèces peut être calculée à partir des équations suivantes :

$$\frac{[H_3PO_4]_T}{[P]_T} = \frac{1}{1 + K_1/[H^+] + K_1 \cdot K_2/[H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3/[H^+]^3}$$

$$\frac{[H_2PO_4^-]_T}{[P]_T} = \frac{1}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+] + K_2 \cdot K_3/[H^+]^2}$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]_T}{[P]_T} = \frac{1}{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/K_1 \cdot K_2 + K_3/[H^+]}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]_T}{[P]_T} = \frac{1}{1 + [H^+]/K_3 + [H^+]^2/K_2 \cdot K_3 + [H^+]^3/K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

Pour une eau douce de pH 6,8 on trouve :

$$\frac{[H_3PO_4]_T}{[P]_T} \approx 0\% ; \frac{[H_2PO_4^-]_T}{[P]_T} \approx 72\% ; \frac{[HPO_4^{2-}]_T}{[P]_T} \approx 28\% ; \frac{[PO_4^{3-}]_T}{[P]_T} \approx 0\%$$

Ce calcul montre bien qu'en milieu non marin, l'espèce  $[H_2PO_4^-]$  est majoritaire et en plus faible quantité l'espèce  $HPO_4^{2-}$ .

Dans la suite de cette étude, le phosphate désigne l'orthophosphate et le terme de « phosphates » regroupe toutes les formes dissociées de l'acide phosphorique

Dans l'eau de mer, dont le pH est voisin de 8, la présence de cations comme  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Na^+$  implique que l'espèce  $PO_4^{3-}$  libre est en très faible quantité. En effet, les différentes formes dissociées de l'acide phosphorique peuvent se lier avec ces cations qui sont en quantités importantes dans ce milieu. Les pourcentages de ces différentes paires d'ions formées, calculés à partir des constantes de formation des différents complexes, sont fournis dans le tableau I-3.

L (Ligand)	L libre	MgL	CaL
$H_2PO_4^-$	92.3	7	0.7
$HPO_4^{2-}$	49.3	45.8	4.9
$PO_4^{3-}$	0.2	26.6	73.2

**TABLEAU I-3 : POURCENTAGE DES DIFFERENTES FORMES LIBRES ET COMPLEXEES DES IONS ORTHOPHOSPHATE ET HYDROGENOPHOSPHATES DANS L'EAU DE MER (D'APRES MILLERO ET SOHN, 1992)**

•Les polyphosphates.

Les polyphosphates sont des groupements phosphates reliés entre eux par des liaisons P-O-P pour former des composés linéaires (les pyrophosphates) ou cycliques (les métaphosphates).

Bien que présents à l'état de traces dans les eaux naturelles, les cellules bactériennes les utilisent comme réservoirs et régulateurs des échanges énergétiques (Roques, 1990).

- Le phosphate organique

Le phosphate organique dissous résulte principalement de la dégradation de la matière organique et de l'activité biologique. Il peut provenir de la lyse des cellules et de l'excrétion.

### ***1.1.2.2. Les formes particulières***

Il existe de nombreux minéraux dans lesquels le phosphate est un composé structural (Jahnke, 1988). Associé à certains cations, il peut former des sels très peu solubles. Le tableau I-4 nous indique les produits de solubilité des différents composés.

La forme la plus abondante des sels de calcium serait l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  ou la fluoroapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  dans le milieu naturel. Ces sels de calcium et principalement l'apatite sont les plus insolubles. La valeur du produit de solubilité de l'apatite est longtemps restée vague et comprise entre des valeurs de  $10^{-50}$  et  $10^{-60}$ . La valeur de  $10^{-50}$  a été avancée par Golterman et Meyer (1985) et déterminée à partir de 924 échantillons d'eaux calcaires de deux fleuves : le Rhin et le Rhône.

Pour les sels de fer et/ou d'aluminium, la strengite  $\text{FePO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , la vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  et la variscite  $\text{AlPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  sont les plus abondants.

- Les formes organiques

Le phosphate est un composant indispensable des cellules vivantes. Il intervient dans la transmission et le contrôle de l'énergie chimique dans ces cellules par l'hydrolyse de la molécule d'Adénosine TriPhosphate (ATP). Il apparaît également dans la biosynthèse des protéines par l'intermédiaire des acides nucléiques.

Sels formés	Produit de solubilité	Auteurs
$\text{AlPO}_4$	$10^{-21}$	Leckie et Stumm (1970)
$\text{CaHPO}_4$	$10^{-6.6}$	Leckie et Stumm (1970)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$10^{-26}$	Kolthoff et al (1969)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$10^{-57}$	Leckie et Stumm (1970)
	$10^{-50}$	Golterman et Meyer (1985)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$10^{-59}$	Stumm et Morgan (1981)
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$10^{-46.9}$	Stumm et Morgan (1981)
$\text{FePO}_4$	$10^{-23}$	Leckie et Stumm (1970)
$\text{FePO}_4$	$10^{-21.9}$	Kolthoff et al (1969)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$10^{-32}$	Stumm et Morgan (1982)
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$10^{-12.6}$	Leckie et Stumm (1970)
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$10^{-27.2}$	Kolthoff et al (1969)
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$10^{-36.9}$	Kolthoff et al (1969)

TABLEAU I-4 : PRODUITS DE SOLUBILITE DE QUELQUES PHOSPHATES.

### 1.1.2.3. Le phosphore dans les sédiments

Les sédiments reçoivent de la colonne d'eau des composés contenant du phosphore sous forme labile, stable, organique et inorganique (Sundby et al, 1992). Quelques uns de ces composés conduisent à du matériel inerte et sont simplement enfouis sous leur forme initiale. D'autres se décomposent et/ou se dissolvent. Le phosphate ainsi généré peut soit être :

- relargué vers la colonne d'eau
- reprécipité dans le sédiment ou adsorbé par d'autres constituants du sédiment.

Les principales formes minérales généralement rencontrées dans le sédiment sont :

❶ la fraction adsorbée sur des sites d'échange que l'on nomme également phase échangeable ou faiblement liée (Chang et Jackson, 1957 ; Hieltjes et Lijklema, 1980 ; Van Eck, 1982 ; Psenner et al, 1988 ; Ruttenberg, 1992) ;

❷ la fraction associée aux oxydes et hydroxydes de fer, aluminium et manganèse ;

❸ le phosphore lié aux carbonates ;

❹ la fraction associée aux composés comprenant du calcium autres que  $\text{CaCO}_3$ , essentiellement l'apatite (Williams et al, 1976 ; Psenner et al, 1988 ; Golterman et Booman, 1988) ;

❺ la fraction incluse dans des minéraux très résistants tels que la monazite et la xénotime (Williams et al, 1980) et dans les réseaux cristallins de quelques silicates (Ruttenberg, 1990) ;

❻ la fraction organique. La nature du compartiment organique est quant à elle beaucoup plus complexe et son étude n'a pas encore été bien approfondie. Cependant, plusieurs auteurs (Golterman, 1960 ; Herbes et al, 1975 ; Ogram et al, 1978 ; Cembella et Anita, 1986 ; Oluyedun et al, 1991) ont réussi à différencier certains composés, comme l'acide phytique, les sucres contenant des phosphates, les acides humiques, fulviques et nucléïques. Mais la difficulté de l'identification et de la quantification de ces différents composés amène souvent à considérer la fraction organique comme un ensemble (Barbanti et al, 1992).

Williams et al (1976) proposent une classification simplifiée des formes de phosphore sédimentaire, répartie en trois grandes catégories :

↳ Le phosphore apatitique

Cette catégorie comprend les orthophosphates présents dans des cristaux de grains d'apatite.

↳ Le phosphore inorganique non apatitique

Ce sont tous les orthophosphates non liés à l'apatite. Cette classe inclue également les orthophosphates présents dans l'eau interstitielle.

↳ Le phosphore organique

Le phosphore organique regroupe l'ensemble du phosphore lié à un atome de carbone (C-O-P ou C-P) dans les phases sédimentaire et dissoute.

## 12. LE PHOSPHORE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

### 1.2.1. MECANISMES BIOLOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE LORS DES ECHANGES ENTRE LES PHASES PARTICULAIRE ET DISSOUTE.

La mobilisation du phosphore dans le milieu aquatique est un phénomène complexe qui comporte aussi bien des mécanismes physiques et chimiques que biologiques. Les mécanismes d'échange entre les phases particulaire et dissoute peuvent avoir lieu dans la colonne d'eau, (transfert de phosphate entre l'eau et les particules en suspension) et les sédiments (transfert de phosphate entre l'eau interstitielle et les particules sédimentaires).

La quantité d'eau interstitielle est très faible par rapport au volume total de la colonne d'eau (< 1%, Boström et al, 1988) mais elle représente une fraction déterminante pour le transport d'éléments dissous tel que le phosphore. En effet, cette fraction constitue une phase mobile de transition pour les espèces à travers l'interface eau-sédiment (Enell et Löfgren, 1988). L'analyse de l'eau interstitielle peut être un moyen pour connaître certains mécanismes postérieurs au dépôt du sédiment.

Une bonne compréhension des mécanismes (physique, chimique et biologique) responsables de la mobilisation du phosphore ainsi qu'une connaissance des principaux facteurs contrôlant ces mécanismes est indispensable dans la détermination de la mobilité du phosphore (fig. I-3).

# Eau

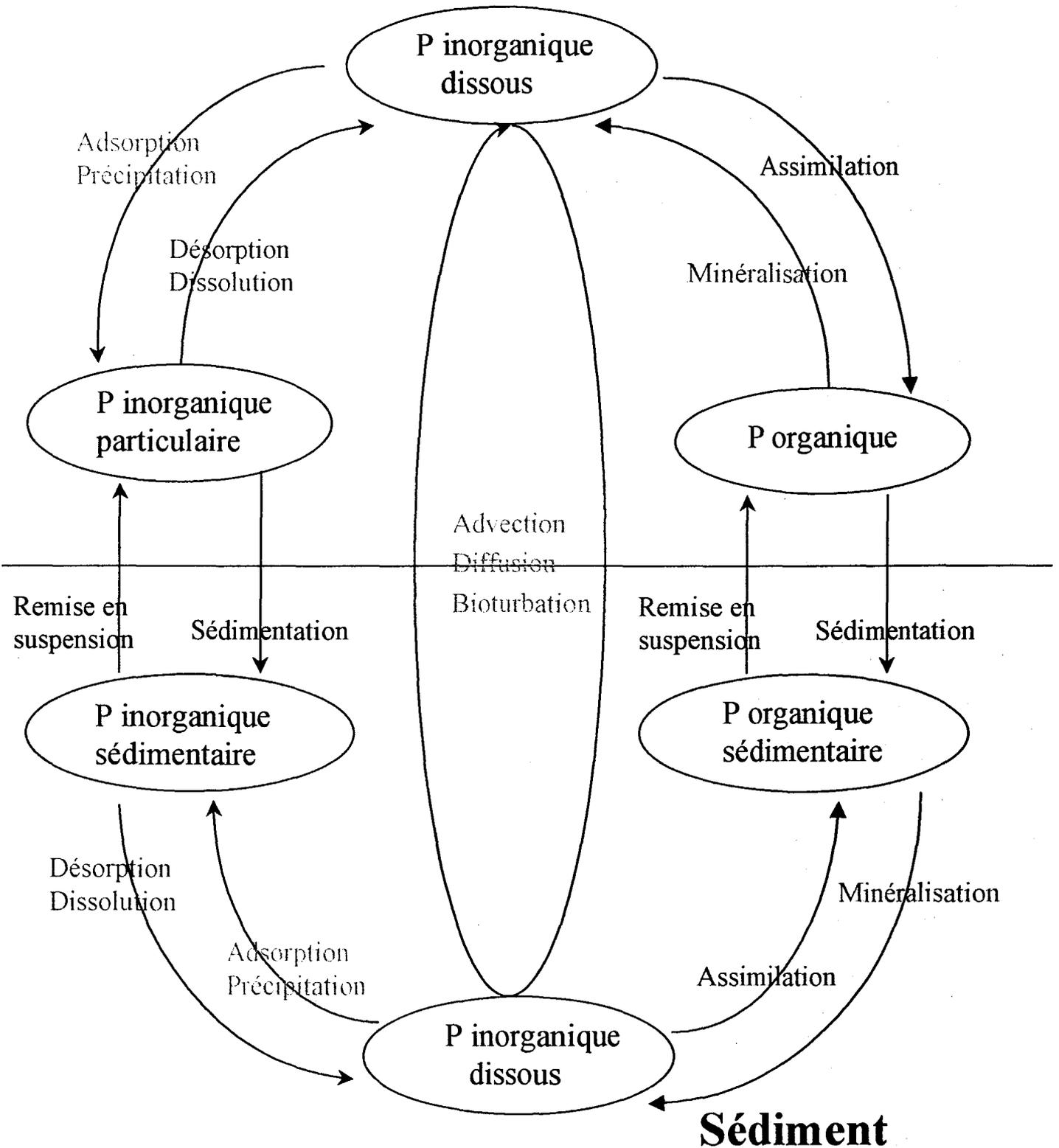


FIGURE I-3 : CYCLE DU PHOSPHORE EN MILIEU AQUATIQUE (D'APRES SYERS ET AL, 1973)

### ***1.2.1.1. Activité biologique***

La bioturbation est un processus important à l'interface eau-sédiment dans les environnements oxygénés aquatiques (Emerson et al, 1984). L'activité biologique à la surface des sédiments et dans la colonne d'eau affecte le cycle du phosphore de différentes façons. Elle fait intervenir d'une part, l'assimilation et l'éjection de ce nutriment par les micro-organismes et d'autre part la minéralisation de la matière organique. Cette dernière apparaît comme un facteur non négligeable pour la mobilisation du phosphore et sera décrite ultérieurement.

### ***1.2.1.2. Adsorption/désorption***

L'adsorption est la fixation à la surface d'un solide de substances dissoutes. La désorption est le phénomène inverse. L'adsorption peut être très rapide, c'est la physisorption, ou plus lente, nous parlons alors de chimisorption. La différenciation se fait par la nature de la liaison :

↳ La physisorption.

Les liaisons mises en jeu sont de type Van der Waals, liaisons de faibles énergies. Ce phénomène est réversible (Boström et al, 1982).

↳ La chimisorption.

De véritables liaisons chimiques se forment par échanges de ligands. La réversibilité de ce mécanisme dépend du pH et du potentiel d'oxydo-réduction du milieu.

La capacité d'adsorption d'un sédiment est étroitement liée à sa composition minérale. Les solides inorganiques tels que les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, les carbonates de calcium et les argiles (kaolinite, montmorillonite...) possèdent de fortes affinités vis à vis du phosphate (Stumm et Leckie, 1971 ; Edzwald et al, 1976 ; Lijklema, 1977 ; DeKanel et Morse, 1978 ; Stumm et Sigg, 1979). Tous ces composés peuvent servir de sites d'adsorption dans les sédiments suivant un ordre établi par Despréaux (1990) :

argiles < carbonates de calcium < oxyhydroxydes de fer

A l'exception des complexes humiques liés au fer, les solides organiques semblent moins efficaces en tant qu'adsorbants.

Aucune conclusion générale ne peut être dressée quant à la capacité d'adsorption d'un sédiment calcaire comparée à celle d'un sédiment non calcaire. En effet, certains auteurs (Williams et al, 1971) trouvent que des sédiments comportant peu de calcium, adsorbent avec plus d'efficacité les orthophosphates alors que Berner (1974) montre qu'une grande partie du phosphate peut se fixer sur des sédiments calcaires. La contradiction de ces résultats est tout à fait possible. La capacité d'adsorption dépend également du nombre de sites d'adsorption présents dans le sédiment.

### ***1.2.1.3. Précipitation***

La précipitation est la formation de particules solides à partir d'au moins deux composés dissous. Les réactions de précipitation/dissolution sont contrôlées par les produits de solubilité.

La cinétique de formation et de dissolution des phases solides est souvent lente, de sorte que les conditions pour atteindre un état d'équilibre sont rarement atteintes (Sigg et al, 1992).

La taille des particules influence la solubilité. En effet, la solubilité d'un solide très divisé est plus importante que celle du même solide constitué de particules plus grosses (Sigg et al, 1992).

## 1.2.2. PROCÉDES PHYSIQUE ET BIOLOGIQUE INTERVENANT LORS DES ÉCHANGES À L'INTERFACE EAU-SEDIMENT

### 1.2.2.1. *La diffusion*

Le phosphate contenu dans les eaux interstitielles est directement échangeable avec la colonne d'eau. Le gradient de concentration qui s'établit à l'interface eau-sédiment crée un flux de diffusion. La migration des ions s'effectue du milieu le plus concentré (dans le milieu aquatique ce milieu est représenté par les eaux interstitielles) vers le milieu le moins concentré (généralement la colonne d'eau).

Le flux diffusif est le mouvement d'une ou plusieurs espèces indépendamment du solvant. Il regroupe : la diffusion moléculaire, le flux lié à la création d'un gradient électrique, le flux lié à la remise en suspension et celui produit par la bioturbation. La bioturbation, de par son importance à l'interface eau-sédiment sera expliquée dans un paragraphe suivant. Nous ne tiendrons compte dans la suite de l'étude que de la diffusion moléculaire, qui peut être calculée mathématiquement et le terme diffusion que nous emploierons par la suite ne se référera qu'à ce procédé.

Les sédiments peuvent être considérés comme des liquides contenant de fortes concentrations de solides (Davison, 1981). Les lois de diffusion de solutions aqueuses ont alors pu être appliquées au système sédiment après quelques modifications.

Le flux de diffusion à l'interface eau-sédiment peut être calculé à partir de la première loi de Fick :

$$J_d = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$J_d$  = flux de diffusion exprimé en masse par unité d'aire et de temps.

$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$  = gradient de concentration par unité de volume et de longueur.

D = coefficient de diffusion exprimé en aire par unité de temps.

Les particules solides dans le sédiment entravent la mobilité des ions et des molécules, supprimant ainsi la diffusion libre dans toutes les directions. Ceci engendrera un flux de diffusion plus faible que dans les solutions aqueuses. Afin de corriger cet effet, il est apparu nécessaire que le coefficient de diffusion D soit dépendant du coefficient de diffusion du composé en solution infiniment dilué  $D_0$ , ainsi que de la tortuosité. Celle-ci peut être calculée à partir des mesures de la porosité  $\Phi$  et d'un facteur de formation F :

$$D = \frac{D_0}{f^2} \quad f^2 = \phi F \quad f \text{ est un facteur dépendant de la}$$

porosité

Manheim (1970) a trouvé une relation entre F et la porosité :  $F = \frac{1}{\phi^m}$

où m est un facteur dépendant également de la porosité

On en déduit que pour les sédiments :

$$J_d = -\phi^{m-1} D_0 \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

La grande difficulté est maintenant de déterminer le coefficient  $D_0$

### ***1.2.2.2. La bioturbation***

La bioturbation est le mélange des sédiments dû aux activités des organismes benthiques (Berner, 1980). Ces activités peuvent se résumer par : le creusement (qui peut atteindre une profondeur de 10 cm), l'ingestion de particules sédimentaires et l'action de ramper à la surface du sédiment. Tout ceci accroît les échanges entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau. C'est aussi, selon certains auteurs (Santschi et al, 1990) la combinaison de deux effets : les activités biologiques dans les sédiments et la dynamique de l'eau interstitielle à l'interface eau-sédiment. Holdren et Armonstrong (1980) ont montré le rôle non négligeable

de la bioturbation lors des échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment. Ce phénomène dépend principalement des équilibres chimiques qui se sont instaurés dans le milieu.

Boström et al (1982) ont pu noter que la bioturbation avait pour effet d'augmenter le relargage du phosphore sédimentaire et ceci en raison de l'accroissement des échanges intervenant entre les eaux anaérobies et aérobies. Malgré l'importance de ce phénomène, sa quantification reste toutefois difficile.

### **1.2.3. PARAMETRES AFFECTANT LES TRANSFERTS DE PHOSPHATES**

#### ***1.2.3.1. Le fer.***

Le rôle du fer lors de la mobilisation du phosphore a depuis longtemps été mis en évidence (Einsele, 1936 ; Mortimer, 1941, 1942). Les ions orthophosphates adsorbés sur les hydroxydes ferriques sont libérés lors du passage de ces derniers de l'état oxydé à l'état réduit.

Ce paramètre est fortement dépendant des conditions redox du milieu étudié. Il est alors intéressant de différencier le comportement du fer en milieu oxique et anoxique.

Dans les eaux naturelles, le fer est soluble sous forme de fer (II) dans des environnements oxiques atteignant des teneurs de plusieurs  $\text{mg.L}^{-1}$ . Contrairement à la réduction du fer (III) qui s'effectue en présence de matière organique naturelle, l'oxydation du fer ferreux peut s'accomplir en l'absence de la matière organique (Stumm et Morgan, 1981). La constante de vitesse de l'oxydation du fer (II) est fortement dépendante du pH (vitesse multipliée par 100 pour une augmentation d'une unité de pH), ce qui peut conduire à une oxydation très rapide du fer (II) au pH des eaux naturelles.

Dans les lacs peu profonds et les marais, les hydroxydes de fer,  $\text{FeOOH}$ , ne représentent qu'un faible pourcentage de fer total (5-10%) (Golterman et De Groot, 1994); la majeure partie est incluse dans les argiles ou se trouve sous forme de  $\text{FeS}$ . La formation de  $\text{FeS}$  est induite par la réaction de  $\text{H}_2\text{S}$  et du fer (II). Le fer (III) a été réduit auparavant par  $\text{H}_2\text{S}$ , conduisant ainsi à la production de fer (II) divalent et de soufre moléculaire. Ces réactions sont précédées par la réduction des sulfates en  $\text{S}^0$  par les bactéries de la matière organique.

Certains auteurs (Golterman et De Groot, 1994) pensent que le  $\text{FeS}$  joue un rôle important dans le cycle des sels nutritifs. D'une part la conversion de  $\text{FeOOH}$  en  $\text{FeS}$  diminue l'adsorption des orthophosphates et d'autre part le  $\text{FeS}$  intervient dans le processus de dénitrification. Son intervention dans ces processus est résumée par la figure I-4.

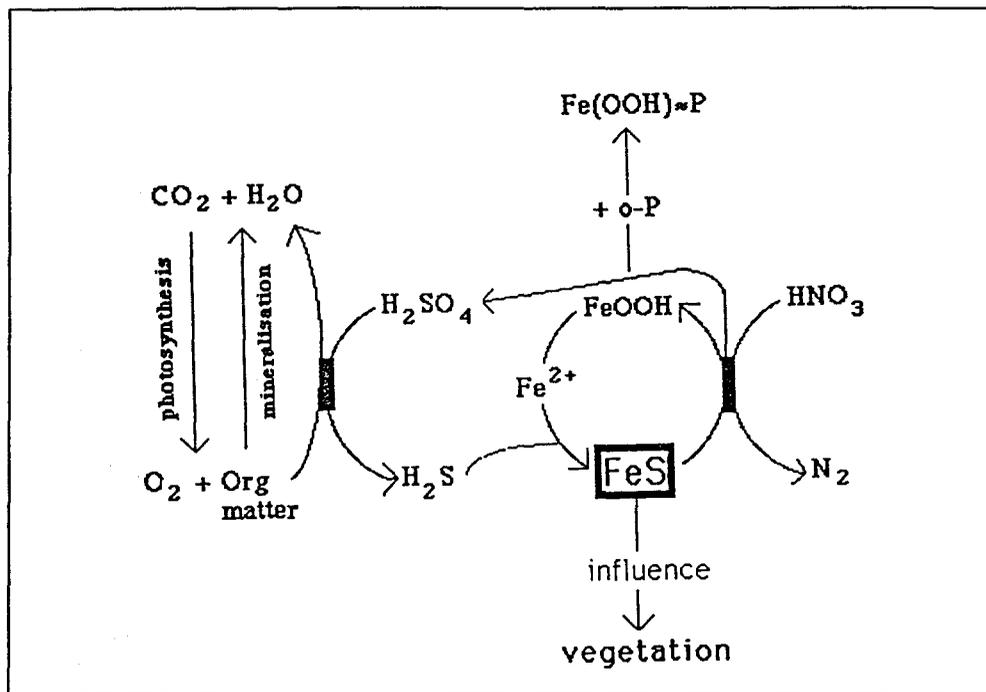


FIGURE I-4 : RÔLE DES SULFURES DE FER AU SEIN DU SEDIMENT (D'APRES GOLTERMAN ET DE GROOT 1994).

Il est important de noter que si d'importantes quantités de fer sont présentes sous forme de  $\text{FeS}$  insoluble, la capacité des sédiments à reprécipiter les orthophosphates quand les conditions aérobiques réapparaissent est restreinte (Boström et al, 1982). Il est alors intéressant de déterminer les sulfures présents dans les sédiments.

### *1.2.3.2. Le calcium.*

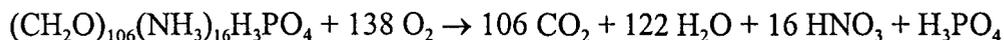
Le cycle du phosphore est quelque peu modifié en présence de sédiment caractérisé par une fraction importante de minéraux carbonatés tels que la calcite, l'aragonite, la dolomite. Ces sédiments sont généralement appelés sédiments calcaires. Le fer entre peu en considération dans les procédés d'échanges du phosphore dans de tels milieux.

La précipitation rapide du phosphate pour former l'apatite est favorisée par la présence de fines particules de carbonate de calcium. La surface de ces particules tient le rôle d'agent de nucléation pour la cristallisation de l'apatite (Stumm et Leckie, 1971). La précipitation est également favorisée par des pH élevés et des températures élevées.

### *1.2.3.3. La matière organique.*

Son rôle est non négligeable dans le cycle du phosphore dans les milieux aquatiques. D'une part le phosphore associé à la matière organique est la principale source de P pour les sédiments (Filippelli et Delaney, 1996) et d'autre part, la dégradation de la matière organique entraîne la libération de phosphate dans les eaux interstitielles due à un changement des conditions redox dans le sédiment.

La décomposition de la matière organique contenant le phosphore en milieu aérobie, caractéristique des eaux douces saumâtres et océaniques, est décrite par l'équation suivante (Redfield, 1958) :



Cette réaction implique la production de nitrate, de phosphate, ainsi que de  $\text{CO}_2$  et d'eau. Une consommation de 1 mg d'oxygène entraîne une production de 0,004 mg de P. Le rapport entre la consommation d'oxygène et la libération d'éléments dissous peut varier en fonction de différents facteurs tels que (Vinçon-Leite, 1991) :

- le degré de minéralisation de la matière organique,

- les matières particulaires allochtones adsorbant des ions orthophosphates dissous sans consommer d'oxygène,
- le relargage de phosphate dissous des sédiments s'effectuant en absence d'oxygène.

Ce mécanisme de dégradation devient rapidement négligeable dans les sédiments à quelques centimètres sous l'interface. En effet, une consommation importante d'oxygène entraîne rapidement l'établissement de conditions anoxiques. La diffusion, l'agitation physique et la bioturbation permettent toutefois l'adjonction d'oxygène aux sédiments mais ces processus sont très vite insuffisants pour retarder le passage à des conditions anoxiques dès lors que les sédiments renferment plus de 0,5% de carbone organique.

Après épuisement de l'oxygène, une succession de processus redox va alors intervenir afin de dégrader la matière organique. Un échange électronique faisant intervenir un donneur d'électrons (le réducteur), dans le cas présent la matière organique, et un accepteur d'électrons qui sera réduit s'effectue. Lorsque la quantité de carbone organique est suffisamment importante, il est possible d'observer la disparition successive d'oxydants selon un ordre dépendant des potentiels d'oxydo-réduction de ces accepteurs d'électrons (fig. I-5).

Ces réactions peuvent être favorisées par des micro-organismes qui agissent alors comme catalyseurs d'oxydo-réduction mais ces micro-organismes ne peuvent en aucun cas provoquer une réaction qui n'est pas thermodynamiquement possible (Sigg et al, 1992).

En tant que réducteur, la matière organique va réagir d'abord avec l'oxygène, puis successivement avec le nitrate et les oxydes de manganèse. Il y a par la suite formation de  $\text{NH}_4^+$ . Les oxydes de fer (III) sont ensuite réduits puis les sulfates sont réduits en sulfures. La réduction de la matière organique et de  $\text{CO}_2$  aboutit finalement à la formation de méthane.

Toutes ces réactions entraînent la dissolution de solides associés aux nutriments vers l'eau interstitielle. Ces nutriments pourront alors migrer vers le milieu où les teneurs sont plus faibles ou bien, être piégés lors de mécanismes d'adsorption et/ou précipitation (Barbanti et al, 1995).

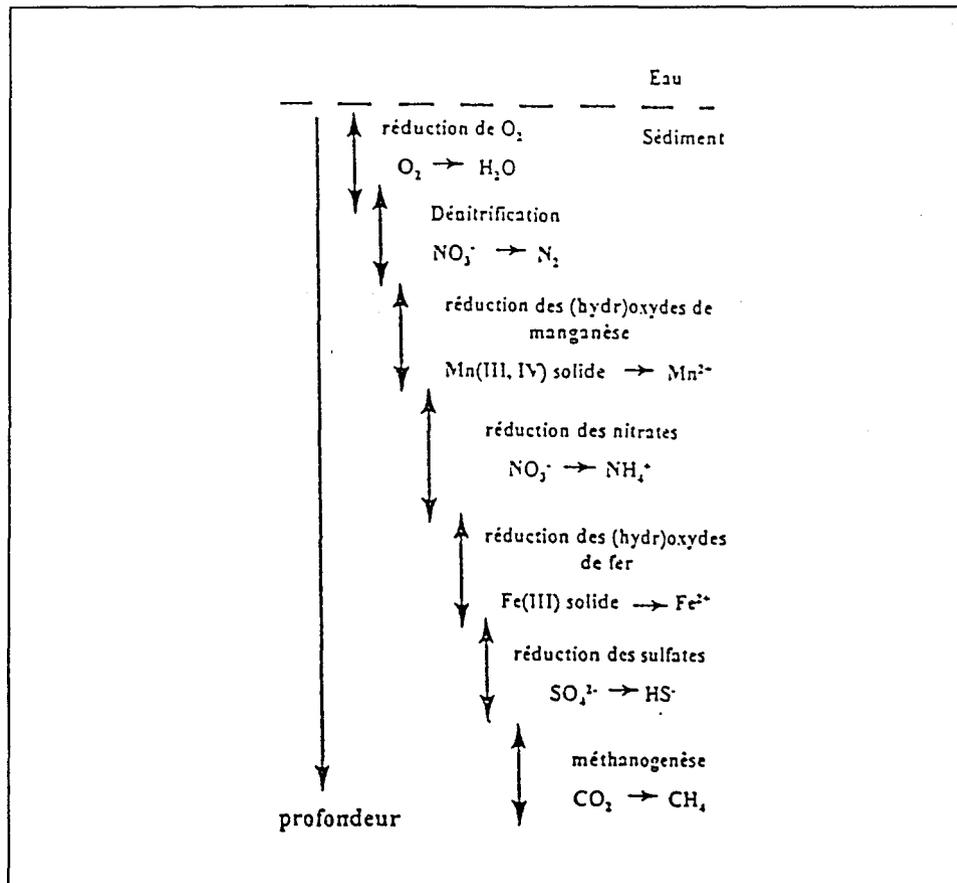


FIGURE I-5 : SEQUENCES SUCCESSIVES DE LA DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE (D'APRES MARTIN, 1996)

#### 1.2.3.4. Le pH.

Le rôle du pH dans la réactivité du phosphate est important dans les lacs eutrophes qui subissent de grandes fluctuations de pH causées par la photosynthèse du plancton (Stabel, 1986). Une variation du pH dans la colonne d'eau résulte d'une augmentation de la production primaire. Cette importante activité biologique consomme l'oxygène présent dans l'eau ce qui se traduit par une augmentation de  $\text{CO}_2$ . L'équilibre  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  contrôlant le pH est alors déplacé.

Le pH affecte énormément la capacité d'adsorption des sédiments. Selon la composition du sédiment (calcaire ou non), l'influence du pH n'aura pas les mêmes conséquences.

#### ↳ *Sédiment non calcaire*

La capacité de lien du phosphate s'accroît avec l'acidité. Ceci est dû à la protonation à la surface de groupes fonctionnels de type oxydes et hydroxydes (Edzwald et al, 1976). Il y aurait, en effet, une compétition entre les hydroxyles et les ions phosphates (Lijklema, 1980).

Selon certains auteurs (Lijklema, 1977 ; Golterman, 1988), la libération du phosphore dépend principalement du pH et du rapport P/Fe dans le compartiment sédimentaire. Ils ont pu noter, que pour un rapport P/Fe faible, une augmentation de pH entraîne une désorption des ions orthophosphates moindre.

Le pH peut avoir un autre effet : si le fer (II) et le phosphate sont libérés d'un sédiment de surface anaérobie et mélangés à de l'eau surnageante aérobie de pH élevé, seule une partie du phosphate relargué pourrait coprécipiter avec des composés de fer (III) (Boström et al, 1988).

#### ↳ *Sédiment calcaire*

L'influence du pH sur la capacité des sédiments à fixer le phosphate est souvent associée aux phénomènes de sorption et de coprécipitation de la calcite, qui s'effectuent à des pH élevés.

De plus, la formation d'hydroxyapatite sur les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  est fortement dépendante du pH et est favorisée à des pH élevés (Stumm et Leckie, 1971). Inversement une baisse du pH entraîne une dissolution des sels de calcium conduisant à un relargage des phosphates.

### ***1.2.3.5. La température.***

L'importance de la température sur la mobilisation et la fixation du phosphore a été démontrée par un grand nombre d'auteurs (Boström et al, 1982; Sondergaard, 1989).

Les fluctuations de la température peuvent affecter la mobilisation du phosphore. En effet, une élévation de la température peut provoquer une augmentation de l'activité biologique qui entraîne alors une exaltation de la consommation en oxygène et par la même

occasion une diminution du potentiel redox. Ces différentes fluctuations aboutissent en fin de compte à la minéralisation de la matière organique, qui a pour effet la libération du phosphate. Parallèlement, nous observons une réduction du fer (III) en fer (II) due à la diminution du potentiel redox, ce qui entraîne la libération du phosphate du sédiment vers la colonne d'eau.

Au contraire, Holdren et Armonstrong (1980) ont trouvé que l'augmentation de la température avait peu d'effet sur des sédiments non calcaires d'un lac du Wisconsin alors que pour des sédiments calcaires d'importants changements avaient été observés.

### ***1.2.3.6. Le potentiel redox.***

La réduction par voie chimique du fer (III) s'opère à des potentiels de l'ordre de 200 mV, elle est principalement attribuée à la réduction par des composés organiques (Golterman, 1975). Le fer ferrique se réduit alors en fer ferreux (fer (II)). Dans ces conditions une libération des phosphates est observée. Ce processus peut avoir lieu dans les sédiments et dans la colonne d'eau.

### ***1.2.3.7. Les nitrates***

L'influence de la présence du nitrate sur les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment est encore mal définie et semble variable selon les sites étudiés.

Une étude sur 31 lacs danois (Andersen, 1982) a montré que pour des teneurs en nitrates dissous suffisamment importantes ( $> 1 \text{ mg N.L}^{-1}$ ), la libération du phosphate dans des eaux appauvries en oxygène était inhibée. Cet effet est attribué à la capacité des nitrates à stabiliser le potentiel redox de la surface du sédiment à des niveaux assez élevés empêchant le relargage du phosphate lié au fer. Le nitrate aurait alors un effet analogue à celui de l'oxygène selon Einsele (1936) et Mortimer (1941).

Une conséquence possible de l'effet du nitrate sur la mobilisation du phosphore sédimentaire a aussi été examinée par Jansson (1986, 1987). La réduction du fer peut être le

résultat d'une utilisation microbienne du fer (III) comme accepteur d'électron. Comme le décrit la figure 1-5, après épuisement des nitrates, le fer peut être utilisé en tant qu'oxydant par les bactéries qui ont précédemment réduit les nitrates. Si ces bactéries sont en quantité suffisante, elles favoriseront la réduction du fer (III) et par là même la mobilisation du phosphate lié au fer.

D'autres auteurs (Kleeberg et Schlunbaur, 1993) ont montré que l'apport important en nitrate ( $> 0,5 \text{ mg. N L}^{-1}$ ) sur des sédiments de la rivière Warnow (Allemagne du nord) ne réduisait pas le relargage du phosphore. Ceci serait en fait dû à une consommation du nitrate par des procédés de dénitrification.

## 13. CARACTERISATION DU PHOSPHORE SEDIMENTAIRE

### 1.3.1. EXTRACTION DES EAUX INTERSTITIELLES

L'eau interstitielle constitue une phase mobile de transition pour différentes espèces à travers l'interface eau-sédiment (Enell et Löfgren, 1988). La connaissance de sa composition chimique est nécessaire et d'une grande importance lors de l'évaluation des flux d'échanges d'espèces (Sayles, 1979 ; McCaffey et al, 1980), notamment les nutriments comme le phosphore, entre l'eau surnageante et le sédiment. Elle permet également d'évaluer la contamination du sédiment ainsi que la contribution de ce compartiment à la qualité de la colonne d'eau (Aggett et O'Brien, 1985).

Toutes les méthodes répertoriées dans la littérature permettant l'obtention des eaux interstitielles peuvent se diviser en deux groupes :

↳ les techniques ex situ qui nécessitent le prélèvement d'une carotte sédimentaire. L'extraction se fait par la suite soit par centrifugation (Hankansson et Jannsson, 1983) soit par pression (Reeburgh, 1967) au laboratoire.

↳ les techniques in situ qui consistent à introduire dans le sédiment un appareillage en Plexiglas (Hesslein, 1976 ; Carignan, 1984) percé de logettes et recouvert d'une membrane perméable aux ions. Après un temps d'équilibre variable selon les auteurs, le contenu des logettes est récupéré après avoir retiré l'ensemble du système des sédiments. Il est également possible d'aspirer directement de l'eau interstitielle (Goodman, 1979).

Parmi toutes ces méthodes d'extraction des eaux interstitielles il n'en existe aucune idéale. Cependant, les techniques ex situ présentent l'avantage de pouvoir prélever pour une même profondeur le sédiment et l'eau interstitielle. Toutes les manipulations de ce type d'échantillon doivent obligatoirement être conduites sous atmosphère inerte (argon, azote ou hélium) afin de s'affranchir des problèmes d'oxydation notamment pour des sédiments riches en fer. Il est également important lors de la séparation des phases liquide et solide de travailler

à la température du sédiment in situ (Bishoff et al, 1970 ; Fanning et Pilson, 1971) et à la même pression. Les techniques in situ s'affranchissent de ces problèmes mais le risque majeur peut provenir d'un équilibre incomplet du système. Le temps d'équilibre dépend d'un grand nombre de paramètres tels que : la porosité du sédiment, le coefficient de diffusion des espèces prises en compte, de la température ainsi que du rapport aire/volume du compartiment de l'échantillon (Bufflap et Allen, 1995 (a)). Les temps d'équilibre des plaques à diffusion rencontrés dans la littérature varient de 1 à 30 jours (Carignan, 1984 ; Bottomly et Bayley, 1984 ; Mesnage, 1994). Le choix de la membrane entre aussi en considération. Différents types sont utilisés : membrane en cellulose (Brandl et Hanselman, 1991), en polysulfone (Carignan et al, 1985 ; Belzile et Tessier, 1990). Le risque de contamination des logettes par l'oxygène est également possible.

Des études comparatives ont été menées afin de déterminer le choix d'une technique d'extraction. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'utilisation de plaques à diffusion et de centrifugation lors d'une étude effectuée sur un sédiment artificiel (Bufflap et Allen, 1995 (b)). Les résultats diffèrent d'une technique à l'autre suivant les éléments analysés (Adams et Barby, 1980). Le choix d'une technique est alors un compromis entre ses avantages, ses inconvénients et sa complexité de mise en oeuvre.

Nous avons opté pour un système de prélèvement de carottes sédimentaires, l'extraction des eaux interstitielles se faisant par la suite par centrifugation. Cette technique a été mise au point au laboratoire par Martin (1996).

## **1.3.2. PRELEVEMENT**

### ***1.3.2.1. Carottage***

Les conditions que nous avons rencontrées lors des prélèvements, nous ont amené à employer un carottier manuel (Eijkelkamp) équipé d'un système de rallonge permettant de s'adapter aux faibles et moyennes profondeurs des cours d'eau. Cette technique de carottage

permet l'obtention de colonnes sédimentaires non perturbées dans des tubes en polycarbonates de 4 cm de diamètre et de 35 cm de hauteur. Cette limite ainsi que le diamètre du tube nous sont imposés par les dimensions du carottier.

Quatre carottes ont été extraites sur chaque point de prélèvement. C'est à dire quatre en amont d'une station d'épuration et quatre en aval soit pour un site étudié huit carottes au total. La première que l'on appelle «carotte à trous» nous a permis de mesurer le potentiel redox et le pH du sédiment. Sur la seconde carotte nous avons extrait les eaux interstitielles. Les deux dernières seront utilisées ultérieurement pour des essais de remise en suspension en laboratoire.

### ***1.3.2.2. Extraction des eaux interstitielles***

Le système de découpage de la carotte sédimentaire a été étudié afin de travailler sous atmosphère inerte. Le découpage se fait directement sur le lieu de prélèvement et s'effectue dans un sac à gants gonflé à l'azote, la carotte étant maintenue en position verticale. Chaque tranche, d'une hauteur variable selon les campagnes (variant de 1,5 à 7 centimètres) est alors placée dans un tube à centrifuger (tubes préalablement remplis d'azote). Les échantillons sont stockés dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire. La séparation des phases liquide et solide se fait par centrifugation à 3500 tr/min pendant 30 minutes. Le surnageant est ensuite filtré sur des membranes en nitrate de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore). Cette étape s'effectue également en boîte à gants et sous azote. Les eaux interstitielles, séparées en deux aliquotes l'une acidifiée (HCl, Suprapur) l'autre non, sont ensuite stockées dans des godets, ces derniers sont placés à 4°C jusqu'à analyse. Le solide est, quant à lui, stocké dans des sachets plastiques scellés puis conservés au congélateur.

### **1.3.3. PROBLEMES INHERENTS AU PRELEVEMENT ET A L'EXTRACTION DES EAUX INTERSTITIELLES**

Le prélèvement des eaux interstitielles apparaît cependant délicat. Afin de minimiser les sources d'erreurs propres au prélèvement, il s'est avéré nécessaire de conserver le sédiment

dans des conditions aussi proches que possible de son état naturel (De Lange et al, 1992). Nous allons donc énumérer les principaux paramètres pouvant altérer le prélèvement (Bufflap and Allen, 1995(a)), ainsi que les moyens de les minimiser.

### ***1.3.3.1. Mélange du sédiment***

Afin d'éviter que les couches (oxique et anoxique) de sédiment ne se mélangent lors du découpage de la carotte sédimentaire, il est impératif de la maintenir en position verticale jusqu'à son échantillonnage.

### ***1.3.3.2. L'oxydation***

Pour les sédiments réducteurs, l'oxydation par contact avec l'air amène des variations de concentrations de différents éléments (fer, phosphate..) dans les eaux interstitielles. Une perte de phosphate est observée pour des échantillons manipulés à l'air libre. Cette perte est due principalement à la précipitation du phosphate avec le fer ferreux (Fe(II)) ainsi que par la formation d'hydroxyde ferrique. Plusieurs études (Loder et al, 1978 ; Lyons et al, 1979) sur la détermination des teneurs en phosphate dans les eaux interstitielles l'ont prouvé. Des échantillons traités parallèlement à l'air libre et sous atmosphère inerte montrent que 75 à 80 % du fer (II) s'oxyde en fer (III) pour un échantillon traité à l'air libre (pour un temps de manipulation de 10 à 12 minutes). Afin d'éviter ces problèmes d'oxydation il est donc indispensable de travailler sous atmosphère inerte pendant le découpage du sédiment et l'extraction des eaux interstitielles.

### ***1.3.3.3. Contamination***

L'échantillonnage est le maillon le plus délicat dans la chaîne d'analyse. Pour s'affranchir d'une contamination éventuelle, il est nécessaire de nettoyer le matériel de prélèvement et d'échantillonnage avec de l'acide chlorhydrique dilué (10%) puis de le rincer à l'eau de très grande pureté (eau « Milli Q », dont la résistivité est supérieure à 18,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>) et de le sécher.

## 14. SITES DE PRELEVEMENT

Les deux sites de prélèvements ont été préalablement définis en concertation avec L'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Le choix des rivières s'est orienté vers la Scarpe et la Somme en raison de la médiocrité de la qualité de leurs eaux et surtout par le fait que la station d'épuration située sur la Scarpe ne traite pas le phosphore contrairement à celle de la Somme.

Les deux sites de prélèvements se situent dans le bassin Artois-Picardie. Ce bassin, d'une superficie d'environ 20 000 km<sup>2</sup> couvre trois départements (Nord, Pas-de-Calais, Somme) ainsi qu'une partie de l'Aisne (la région de Saint Quentin et l'ouest de la Thiérache). Son sol est constitué pour plus des trois quarts et sur une dizaine de mètre d'épaisseur, de terrain crayeux et imperméable. L'absence de grands fleuves ainsi que le faible relief le différencie des autres bassins (fig. I-6 et I-7).

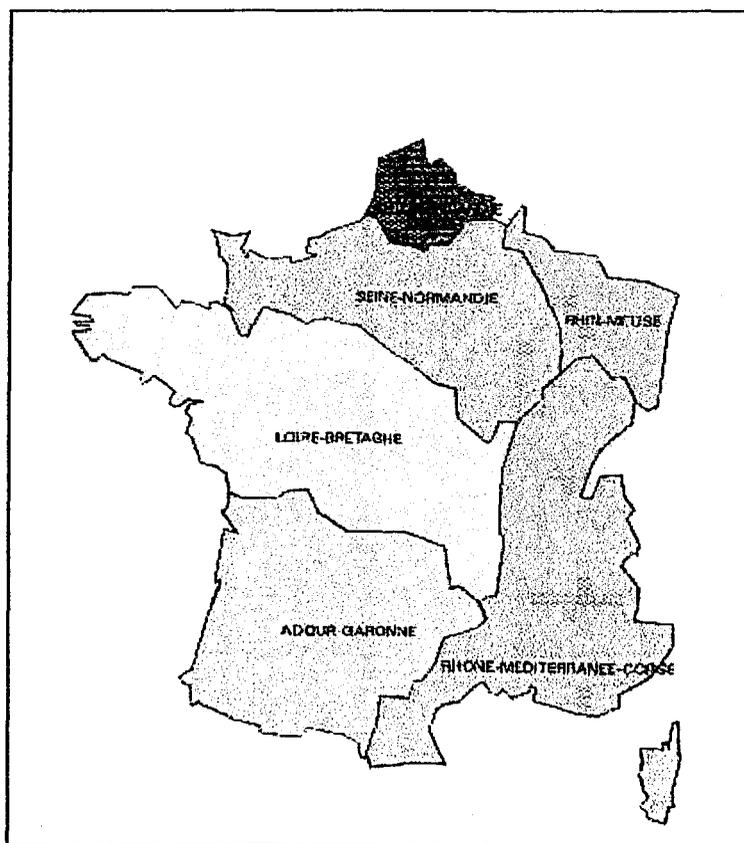


FIGURE I-6 : LOCALISATION DU BASSIN ARTOIS-PICARDIE

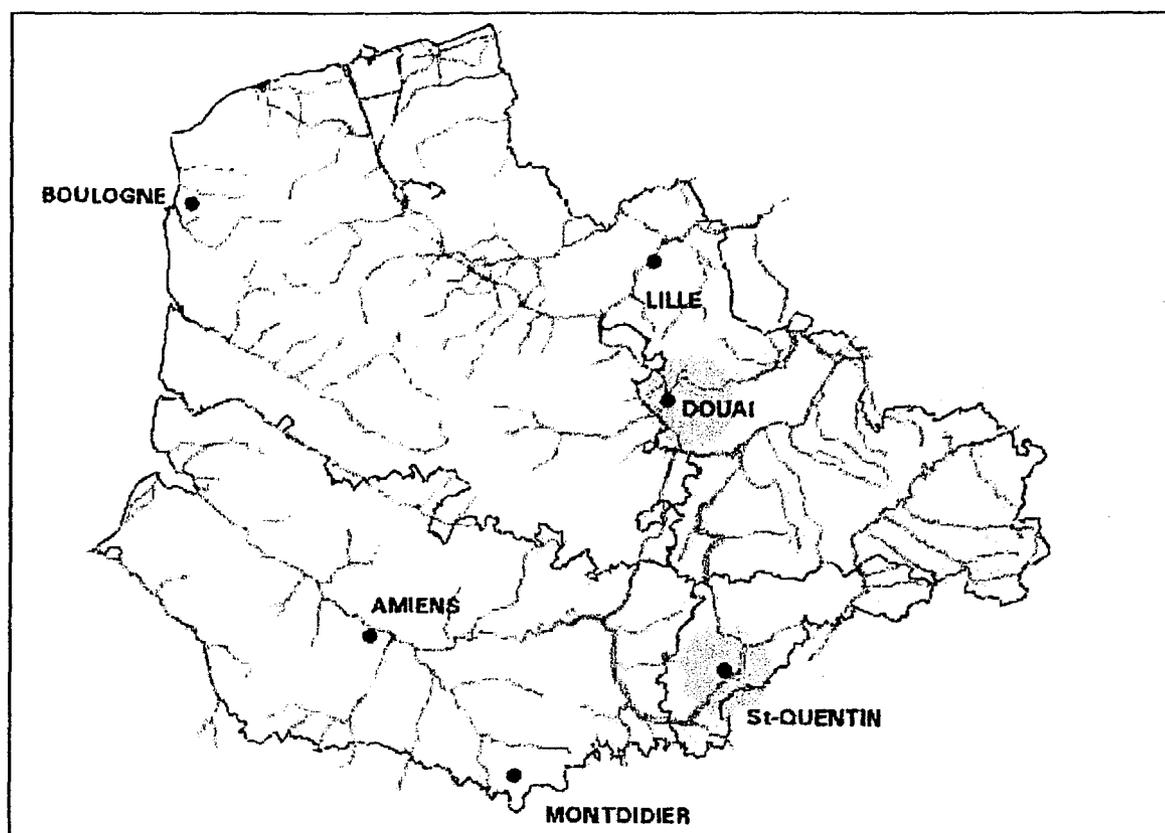


FIGURE I-7 : BASSIN ARTOIS-PICARDIE

Les deux cours d'eau étudiés sont donc la Scarpe située à proximité de la ville de Douai (Nord) et la Somme au niveau de la ville de Saint-Quentin (Aisne). Ces deux sites sont différents de par leur débit et leur profondeur. Nous allons décrire ces deux rivières, leur station d'épuration, ainsi que les moyens mis en oeuvre au niveau de la station de Saint-Quentin pour traiter le phosphore.

### 1.4.1. LA SCARPE

Le bassin versant de la Scarpe au niveau de Douai, que l'on nomme également Scarpe inférieure est étendu sur 75 communes. Sa superficie est de 600 km<sup>2</sup> dont environ 21 km<sup>2</sup> en Belgique et sa densité est de 456 habitants/km<sup>2</sup> (fig. 1-8). Le territoire garde pourtant une identité majoritairement rurale. Cinq communes ont plus de 10 000 habitants (Douai, Raismes, Saint Amand, Sin le Noble et Somain). La géologie de la zone basse du bassin est constituée de formations quaternaires plus ou moins épaisses de natures variables : sable, argile, gravier,

tourbe.... Sous la plaine de la Scarpe la nappe de la craie, essentiellement captive, est fortement exploitée pour assurer les besoins en eau potable.

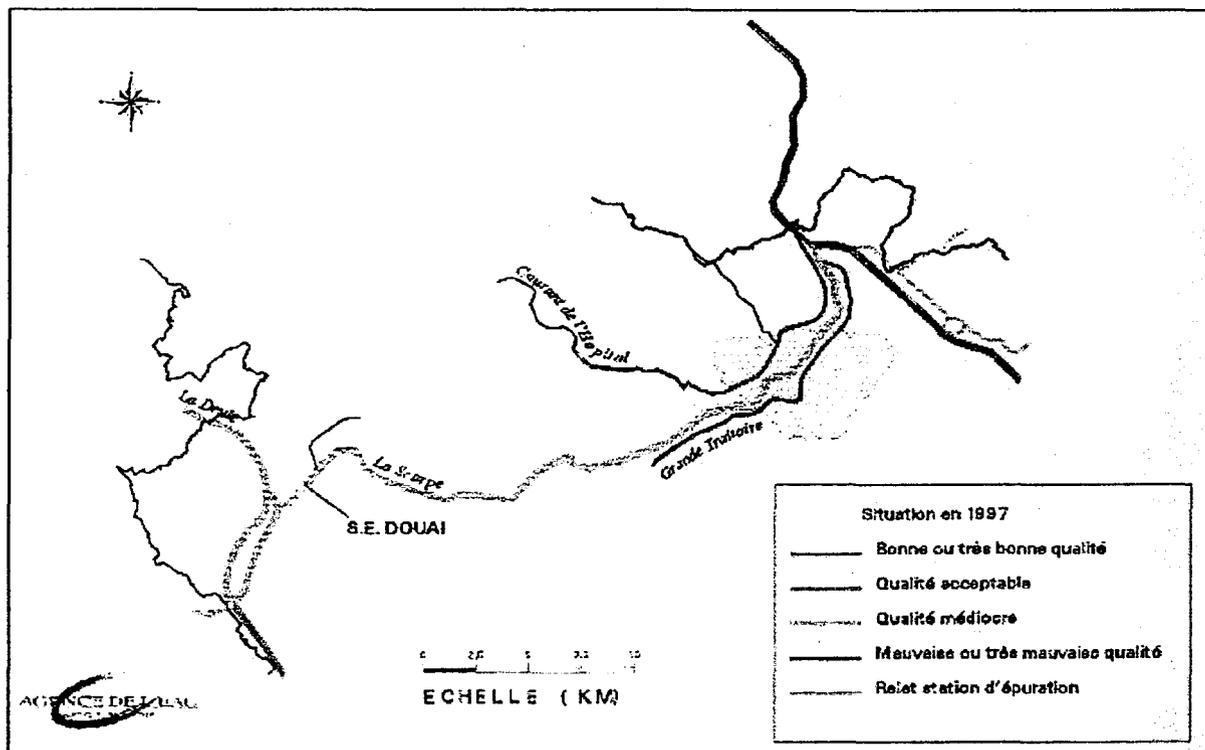


FIGURE I-8 : BASSIN VERSANT DE LA SCARPE

C'est de nos jours une rivière canalisée qui n'a pas véritablement de débit propre. En effet celui-ci est très faible :  $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à l'aval de Douai et moins de  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  avant la confluence avec l'Escaut. Il correspond en fait essentiellement aux différents apports artificiels qui sont : les eaux pluviales de Douai, les apports en eau des stations d'épuration et de relèvement. De plus, cette rivière ne connaît pas de crues naturelles du fait de son caractère allochtone vis à vis du reste du réseau hydraulique du bassin Artois-Picardie. Cette rivière canalisée, au niveau de l'écluse du Fort de Scarpe en aval de la ville de Douai, est d'une largeur d'environ 5 mètres, la colonne d'eau est comprise entre 3 et 4 mètres et les rives sont peu boisées, contrairement à la Somme (fig. I-9).

La Scarpe reçoit également les eaux de deux émissaires principaux : le Décours et la Traitore. Ces deux affluents qui lui sont parallèles se situent respectivement sur la rive gauche et la rive droite et jouent un rôle de collecteur des eaux d'un réseau hydrographique complexe.



FIGURE 1-9 : LA SCARPE EN AVAL DE LA VILLE DE DOUAI.

La qualité des cours d'eau de ce bassin est médiocre voire mauvaise. Nous pouvons constater une augmentation des teneurs en phosphates, azote et matières organiques qui sont caractéristiques de rejets urbains. Une amélioration est toutefois à souligner depuis la mise en service de la station d'épuration de la ville de Douai en Juin 1992. Mais il est à noter que le taux de raccordement de l'habitat aux stations d'épuration reste faible. Les rejets industriels, quant à eux, ne constituent plus aujourd'hui un problème majeur.

Nous prélevons au niveau de la station d'épuration de la ville de Douai, le point amont se situant à quelques dizaines de mètres en amont de l'écluse du Fort de Scarpe.

#### ***1.4.1.1. La station d'épuration***

Cette station a été construite pour le Syndicat Intercommunal d'Assainissement de la région de Douai (SIADO). Elle traite les effluents urbains de huit communes du SIADO.

Elle accueille également les eaux usées provenant d'établissements industriels de brasseries, de laiteries, d'abattoirs et d'usines métallurgiques, ainsi que les matières de vidanges des communes du SIADO.

Au démarrage de la station en 1967, sa capacité maximale était de 30 000 eq-hab. Aujourd'hui elle est portée à 165 000 eq-hab, répartis de la façon suivante : - activités humaines 85 000 eq-hab

- activités industrielles 80 000 eq-hab.

Le débit moyen de la station est de  $29\,700\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$  ce qui correspond à  $0,34\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ . Or le débit estimé de la Scarpe au niveau de Râches (en aval de la station) est de  $0,5\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ . La qualité du rejet de la station influence donc beaucoup la qualité de la rivière en aval.

Les flux journaliers admissibles des eaux à épurer sont les suivants :

-  $\text{DBO}_5$  :  $8910\text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$ .

- MES :  $14850\text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$ .

- Azote  $1980\text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$ .

Le rejet des eaux épurées se fait dans la Scarpe et doit respecter la norme de type « e-NGL1 », qui impose les concentrations maximales pour un échantillon moyen 24 heures suivante :

-  $\text{DBO}_5$  :  $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

- MES :  $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

- DCO :  $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

- Azote total :  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le traitement appliqué donne les valeurs suivantes :

-  $\text{DBO}_5$  :  $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

- MES :  $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

- DCO :  $28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

- Azote total :  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

résultats bien inférieurs aux valeurs maximales autorisées par la norme.

## 1.4.2. LA SOMME RIVIERE

Cette rivière est celle qui se situe le plus au sud du bassin Artois Picardie. Elle traverse les départements de l'Aisne et de la Somme. Elle draine le site de la Haute Somme qui constitue un réseau hydrologique complexe. En effet, d'importantes superficies en eau (étangs) et en marais (environ 1600 hectares) sont intimement liées au système hydrographique de la rivière. Ces étangs jouent un rôle important vis-à-vis de la rivière, à savoir celui de bassin naturel de décantation et de lagunage pour l'ensemble des flux de pollution du bassin versant de la haute vallée de la Somme. Le site des étangs est alimenté par la Somme et par ses affluents : La Germaine, l'Omignon, la Cologne et la Tortille pour la rive droite ; le Fossé des Allemagnes et la Sommette pour la rive gauche (fig. 10).

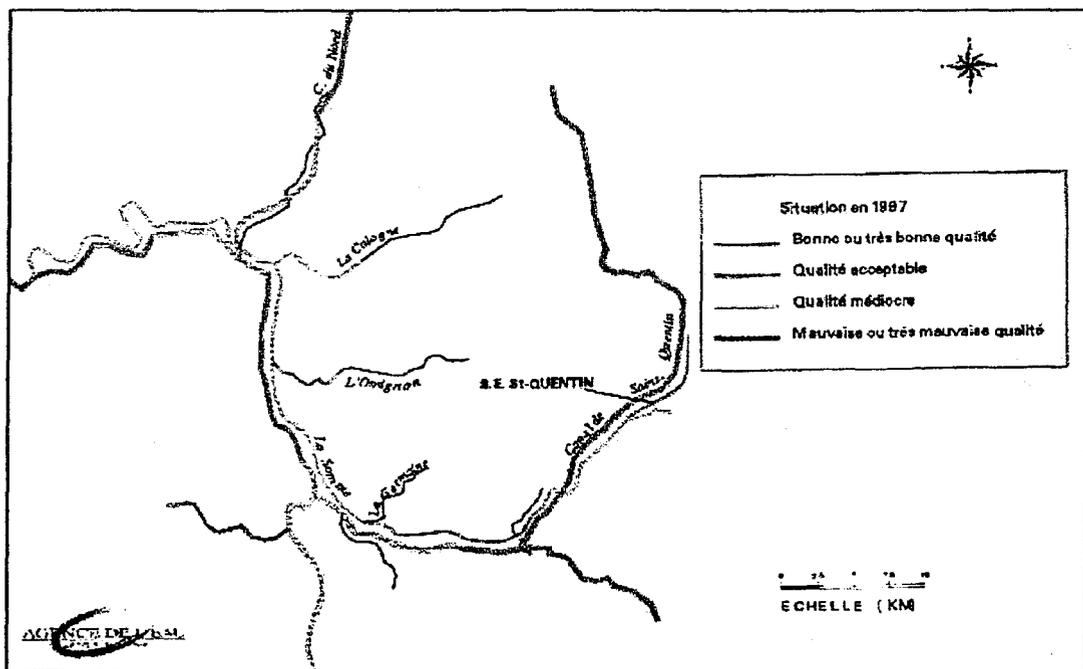


FIGURE 1-10 : BASSIN VERSANT DE LA SOMME

Entre Béthencourt sur Somme et l'aval de Saint Quentin le cours de la Somme est naturel et le débit y est faible ( $0,75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  au niveau de Gauchy). Son lit est composé principalement de graviers et de petits cailloux. En aval de la ville de Saint Quentin, la Somme a une largeur d'environ 3 mètres et est peu profonde (entre 0,4 et 0,6 mètre). Les rives de ce cours d'eau sont très boisées ce qui se ressent au niveau des sédiments dans lesquels nous retrouvons des fragments de bois et de feuilles.

La population et l'activité industrielle sont importantes notamment à Ham et Péronne pour le département de la Somme et dans l'agglomération de Saint Quentin dans l'Aisne. Ceci entraîne une dégradation très importante de la qualité des eaux de la rivière malgré les différentes stations d'épuration mises en service (Ham, Péronne, Offoy, Saint Quentin..). Le taux de raccordement des particuliers aux différentes stations reste faible, il était d'environ 18 % en 1992.

Les points de prélèvements sur ce cours d'eau ont été plus délicats à trouver et ceci en raison de la difficulté d'accès aux berges. Le point amont est à proximité de la ville de Saint Quentin et le point aval se situe à Castres, à quelques kilomètres de la station d'épuration.

#### ***1.4.2.1. La station d'épuration***

Les communes raccordées à cette station sont au nombre de 11. La station de traitement accueille également les effluents industriels des abattoirs de Saint-Quentin, de parfumeries, teintureries, chocolateries, laiteries, cartonneries et usines textiles.

La station d'épuration du district de Saint-Quentin a été construite en 1963 pour traiter 6175 m<sup>3</sup> d'eau par jour. Après avoir été modernisée à plusieurs reprises et mise aux normes européennes, elle peut accepter actuellement 26250 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>, le débit moyen est d'environ 15 000 m<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup> ce qui revient à 0,17 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Le débit moyen du Fossé des Allemagnes étant de 0,5 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, cet affluent sera influencé par la qualité du rejet de la station. La capacité de traitement de la station est de 151 000 eq-hab.

La station est également équipée, depuis peu, d'un système de déphosphatation. Celui-ci est réalisé par l'association d'un traitement biologique, mis en place au début de l'année 1995 et d'un traitement chimique depuis le mois de Juillet 1996. Seul le prélèvement réalisé au mois de Novembre pourra donc être affecté par le traitement chimique. Le rejet de la station se fait dans le Fossé des Allemagnes qui se jette dans la Somme en aval de Saint Quentin.

Les flux journaliers admissibles des eaux à épurer sont les suivants :

- DBO<sub>5</sub> : 8175 kg.j<sup>-1</sup>.
- MES : 70 000 kg.j<sup>-1</sup>.
- Azote : 1359 kg.j<sup>-1</sup>.
- Phosphore : 453 kg.j<sup>-1</sup>.

La station d'épuration de Saint-Quentin est en zone sensible à l'eutrophisation et de capacité maximale supérieure à 100 000eq-hab. Il lui faut donc assurer les concentrations maximales en rejet suivantes sur 24 h (Annexe 1, Arrêté du 22 Décembre 1994 en zone sensible) :

- DBO<sub>5</sub> : 25 mg.L<sup>-1</sup> (ou alors 80 % d'abattement) ;
- MES : 35 mg.L<sup>-1</sup> (ou 90%) ;
- DCO : 125 mg.L<sup>-1</sup> (ou 80%) ;
- Azote total : 10mg.L<sup>-1</sup> ;
- Phosphore : les concentrations en P sont réduites de 80 % par rapport aux eaux à épurer.

### 1.4.3. LE TRAITEMENT DU PHOSPHORE PAR LES STATIONS

Le phosphore total présent dans un effluent urbain est de l'ordre de 10 à 25 mg.L<sup>-1</sup> (Faup et Meganck, 1986). Les principaux apports concernant sur la base de 1 équivalent habitant sont :

- |  |            |
|--|------------|
| ✓ apports dus au métabolisme :                         | 1,5g       |
| ✓ apports de l'eau de distribution :                   | 0,1g       |
| ✓ apports dus au lavage et à la cuisson des aliments : | 0,3g       |
| ✓ apports dus aux formulations de poudre à laver :     | 2,1 à 2,3g |

---

Total 3,9 à 4,2 g/équivalent-habitants

Il faut ajouter à cela les rejets industriels plus difficiles à évaluer ainsi que les orthophosphates liés aux activités agricoles.

Dans les stations d'épuration « classiques », en l'absence de traitement spécifique du phosphore, le rendement de la déphosphatation des eaux usées au cours du traitement biologique dépend fortement de la quantité des boues produites et de la teneur en phosphore total dans l'effluent. Avec un rendement de l'ordre de 20 à 30 %, la déphosphatation par les traitements épuratoires classiques est insuffisante pour lutter contre l'eutrophisation (Laheurte et Boeglin, 1993). La station située sur la Scarpe est dite station d'épuration biologique classique, mais le taux d'abattement atteint rarement 20 %. En dépit des progrès appréciables effectués ces dernières années la déphosphatation par voie biologique n'est pas toujours efficace, ce qui est constaté dans le cas de la Scarpe.

La Directive Européenne impose qu'après épuration, les eaux rejetées doivent contenir en phosphore total (moyenne annuelle) des concentrations inférieures à :

- 2 mg.L<sup>-1</sup> pour les agglomérations de 10 000 à 100 000 équivalent-habitant
- 1 mg.L<sup>-1</sup> pour les agglomérations de plus de 100 000 équivalent-habitant et un rendement de réduction égal ou supérieur à 80 %.

Pour atteindre de tels taux d'abattement, les procédés mis en œuvre sont de nature :

- ✓ physico-chimiques (réactions de précipitation)
- ✓ biologiques (les propriétés de certains micro-organismes épurateurs assurant une surélimination du phosphore).

L'élimination physicochimique du phosphore est réalisée par ajout de réactif (sels de fer, d'alumine ou de chaux) précipitant avec le phosphore. Ce procédé présente un nombre important de variantes selon la nature des réactifs mis en jeu et selon leur intégration dans la filière de traitement. La technique de précipitation simultanée (injection de réactif dans ou immédiatement à l'amont ou à l'aval du bassin d'aération) est la plus utilisée en France. Le rendement de l'élimination du phosphore par un tel procédé varie de 70 à plus de 90 %.

Le traitement biologique implique des micro-organismes. Les bactéries aérobies stockent le phosphore sous la forme de polyphosphates après avoir subi une période anaérobie analogue à un stress (Nichols et Osborn, 1979). La déphosphatation s'effectue donc par transfert du phosphore de l'effluent (phase liquide) vers les boues activées (phase solide).

Dans le cas de la station de la ville de Saint Quentin (sur la Somme), au traitement biologique réduisant déjà le phosphore de 30 %, s'ajoute la déphosphatation chimique depuis le mois de Juillet 1996. Elle est réalisée au moyen d'ajout de chlorosulfate de fer  $\text{FeSO}_4\text{Cl}$  (couramment appelé clairtan) dans la zone anoxique. Les phosphates précipitent avec le fer sous forme de  $\text{FePO}_4$  ou s'adsorbent sur les hydroxydes de fer. Comme le montre la figure I-11, la précipitation du phosphore sera optimale pour des pH voisins de 5 pour les sels ferriques.

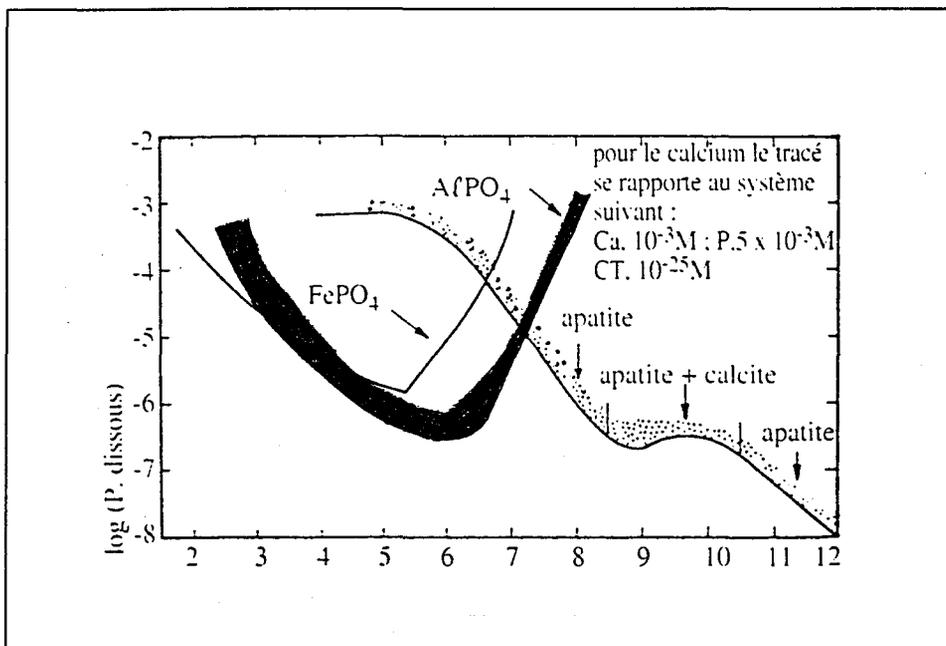


FIGURE I-11 : INFLUENCE DU pH SUR LA SOLUBILITE DES PHOSPHATES DE FER, ALUMINIUM ET CALCIUM (ETUDE INTER AGENCES N°27, 1994).

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit le cycle du phosphore en milieu aquatique et résumé les différents paramètres affectant sa mobilisation. Dans la suite de cette étude, nous allons tenter d'apporter notre contribution à l'étude du devenir du phosphore dans deux rivières du bassin Artois-Picardie.

## **CHAPITRE 2 :**

### Techniques analytiques

La détermination des teneurs en phosphore dans les phases dissoute et sédimentaire passe par une grande maîtrise des différents modes d'analyses. La chromatographie ionique, la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et la spectrophotométrie UV-visible nous ont permis d'atteindre cet objectif.

Vu l'importance de cet élément dans le milieu naturel, il nous est paru indispensable de consacrer une grande partie de ce travail à la méthodologie analytique. La connaissance de la concentration en phosphore total est nécessaire mais non suffisante. En effet, la connaissance des différentes formes de phosphore dans le sédiment (spéciation) s'est révélée indispensable afin d'évaluer la ou les formes de phosphore mobilisables.

Nous détaillerons, dans ce chapitre, les différentes techniques analytiques permettant d'atteindre les teneurs en phosphore dissous et particulaire, ainsi que celles d'autres éléments nécessaires à cette étude.

## 2.1. ANALYSE DU PHOSPHORE DISSOUS

Une étude bibliographique a été menée afin de déterminer la gamme de concentration en phosphate dissous rencontrées dans les eaux douce et marine (tableau II-1).

Auteurs	Lieu	Teneurs ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Annuaire de la qualité des eaux (1995)	Courant de l'hôpital à Millonfosse (France)	231,6 (moyenne 1995)
	Somme Rivière à Bray sur Somme (France)	0,7 (moyenne 1995)
Gaultier, 1994	Charente, en aval d'Angoulême (France).	1,1 (sept 1993)
	Seine, Maison-Lafitte (France)	3,1 (Mars 1992)
De Jonge et Engelkes (1993)	Estuaire de l'Ems, salinité 0 (NO Europe)	1 (Déc 1987)
		3 (Sept 1987)
Zwolsman (1994)	Rivière Scheldt salinité 0,6 (Belgique)	16,4 (moyenne 1987)
Robards et al (1994)	Rivière Doncaster (UK)	1,9
Cette étude	Somme (France)	4-40
Cette étude	Scarpe (France)	5-36

Tableau II-1 : TENEURS EN PHOSPHATE DISSOUS RENCONTREES DANS LA BIBLIOGRAPHIE.

Au vu de la large gamme de concentration en phosphate rencontrée, différentes méthodes de dosage sont proposées dans la littérature : une des méthodes les plus couramment utilisées est celle préconisée par Murphy et Riley (1962) et par la norme Afnor NF T90-023. Le principe du dosage des orthophosphates repose sur la formation, en milieu acide (pH

compris entre 2 et 7) et en présence de molybdate d'ammonium, d'un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue. L'échantillon est ensuite analysé par spectrophotométrie UV-visible, l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 700 nm.

Plus récemment, différentes techniques ont été développées pour des teneurs plus faibles : Helms et al (1994) proposent une méthode où les échantillons sont analysés par voie électrochimique après formation du complexe phosphomolybdique. Cette méthode de dosage est très sensible (détection limite 23 nmol.L<sup>-1</sup>) mais impose un temps d'analyse assez long ce qui limite fortement son emploi lors de l'analyse de séries importantes d'échantillons. D'autres méthodes ressortent de cette étude. Certaines nécessitent une préconcentration préliminaire. Cette démarche consiste en général en une filtration-dissolution dans du méthyl Cellosolve du produit de la réaction du complexe phosphomolybdate formé avec le vert Malachite (Susanto et al, 1995). D'autres préconisent l'adsorption des orthophosphates dissous sur un dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>), le phosphate adsorbé est ensuite élué à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium, 1M, puis analysé par spectrométrie UV-visible (Nakajima et Yoshida, 1994).

Dans ce travail, lors de l'étude d'échantillons présentant des teneurs en phosphate inférieures à 1 µmol.L<sup>-1</sup>, nous nous sommes intéressés à la méthode de préconcentration développée par Karl and Tien (1992). Cette méthode repose sur la coprécipitation des orthophosphates avec un hydroxyde de magnésium Mg(OH)<sub>2</sub>. Pour des teneurs plus élevées, nous avons utilisé une autre technique analytique : la chromatographie ionique. C'est une technique multi élémentaire qui nécessite un petit volume d'échantillon (environ 0,5 mL selon la boucle d'injection utilisée).

### 2.1.1 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie ionique est utilisée dans les eaux douces pour l'identification et la quantification des anions présents tels que le fluorure, le nitrate, le chlorure, le sulfate, le

phosphate etc. La grande plage de linéarité propre à la chromatographie ionique (de 0 à 1052  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  pour les différents anions), nous a permis de procéder sans dilution préalable aux déterminations des teneurs en phosphate. L'appareil utilisé est le modèle DX 500 (Dionex), muni d'un supprimeur et d'une cellule conductimétrique.

Les différentes espèces analysées sont séparées sur une colonne AS11 de type anionique, dont le support est constitué d'un polymère d'éthylvinylbenzène fortement réticulé (55%) avec du divinylbenzène. Les particules de ce support sont sulfonées en surface et portent une couche de microbilles poreuses de latex fonctionnalisées par des groupements aminés. Cette colonne permet la séparation en gradient (variations des concentrations des éluants au cours de l'analyse) des anions minéraux, des acides organiques et des polyphosphates. L'éluant utilisé est composé d'un mélange d'eau « Milli-Q » et de soude de grande pureté (soude Becker à 50%). La boucle d'injection utilisée est une boucle de 25  $\mu\text{L}$ .

L'utilisation d'un supprimeur permet un gain considérable de sensibilité et ce par :

- une diminution considérable du bruit de fond ;
- une augmentation du signal des espèces à analyser ;
- une élimination des principaux cations de la solution.

L'identification des anions est réalisée par comparaison des temps de rétention des échantillons avec ceux de standard. La quantification est, quant à elle, effectuée à l'aide d'une courbe de calibration obtenue à partir de standard contenant les différentes espèces.

La méthode mise au point au laboratoire pour l'analyse des eaux, utilise un gradient. Celui-ci permet en une seule injection, d'analyser des espèces peu retenues (séparées par un éluant faible) et des espèces ayant beaucoup d'affinité pour la résine (élues par une solution plus concentrée). La méthode choisie doit également permettre d'obtenir une bonne résolution de tous les pics sur l'ensemble du chromatogramme.

Un autre avantage de l'utilisation du gradient est de dilater une partie du chromatogramme, ce qui permet une meilleure séparation des pics.

### 2.1.1.1. Identification

Le chromatogramme d'une eau de la Scarpe est représenté sur la figure II-1. Différents pics apparaissent. Cinq d'entre eux ont pu être identifiés. Cette identification a été réalisée par la comparaison des temps de rétention obtenus avec ceux déterminés à l'aide d'une solution standard.

Les pics sont numérotés de 1 à 8. Seuls les pics 1, 2, 4, 7 et 8 sont identifiés. Le premier pic correspondant à un temps de rétention de 1'05'', est associé au fluorure. Les différents temps de rétention calculés pour les autres anions sont donnés dans le tableau II-2.

Il est important de noter que les temps de rétention dépendent de la concentration en éluant. Sur le chromatogramme, la pente du gradient est également indiquée. Celui-ci commence à 7'50'' et se termine à 14'. On revient alors à la ligne de base c'est à dire à la concentration initiale d'éluant.

Anions	Temps de rétention (min)
F <sup>-</sup>	1'05''
Cl <sup>-</sup>	2'33''
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5'82''
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10'87''
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12'65''

TABLEAU II-2: TEMPS DE RETENTION DES DIFFERENTS ANIONS IDENTIFIES, REPRODUCTIBILITE MEILLEURE QUE 5 %.

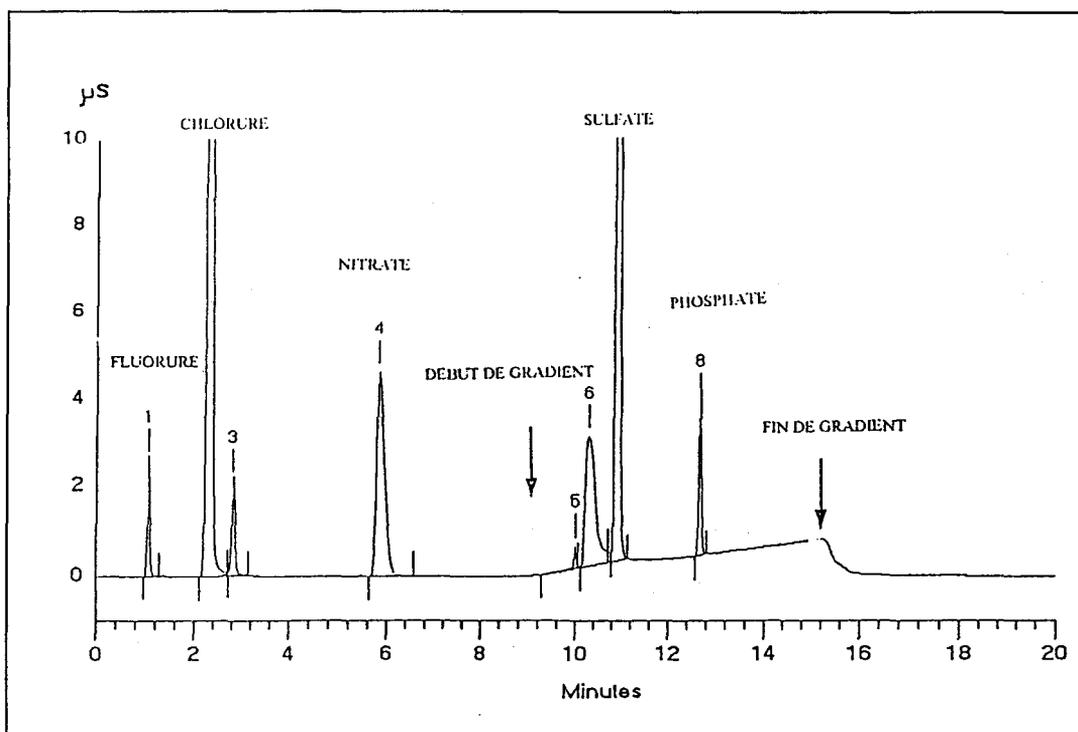


FIGURE II-1 : CHROMATOGRAMME D'UNE EAU DE LA SCARPE.

Pour les échantillons dont les teneurs en phosphate sont inférieures à  $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , donc ne pouvant être dosés ni par spectrophotométrie UV-visible avec une cuve de section 1 cm ni par chromatographie ionique avec une boucle d'injection de  $25\mu\text{L}$ , il s'est avéré nécessaire de mettre au point une méthode de préconcentration.

### 2.1.2 METHODE DE PRECONCENTRATION

Cette méthode s'applique pour des échantillons dont les teneurs varient entre  $0,04$  et  $2,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de phosphate.

### 2.1.2.1 Descriptif

Nous nous sommes plus spécialement intéressés à la méthode de préconcentration développée par Karl et Tien (1992). Cette méthode est basée sur la coprécipitation de l'orthophosphate avec l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ . Les conditions opératoires retenues (volume d'échantillon initial, volume après coprécipitation) permettent d'obtenir un facteur de préconcentration pouvant aller jusqu'à 50. L'analyse finale de l'orthophosphate est faite par spectrophotométrie UV-visible selon la norme Afnor NF T90-023. Cette norme permet le dosage spectrométrique du phosphore présent dans les eaux sous formes d'orthophosphates.

Les différents paramètres intervenant (quantité de coprécipitant  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , pH de coprécipitation, temps de contact et temps de centrifugation) ont été affinés et les problèmes de matrice liés à la préconcentration ont été étudiés.

#### 2.1.2.1.1. Etape de préconcentration

Nous allons présenter les différentes étapes de la préconcentration. Les conditions optimales choisies seront détaillées dans les paragraphes suivants.

L'échantillon (250 mL d'eau douce), préalablement filtré sur une membrane en nitrate de cellulose (Sartorius, 0,45  $\mu m$ ), est placé dans un flacon en polycarbonate. Les flacons ont été préalablement décontaminés par différents bains de lavages (HCl 10 %). La formation de l'hydroxyde de magnésium est obtenue après ajout de 7,5 g de chlorure de magnésium dans 250 mL (correspondant à un apport de 0,9 g de  $Mg^{2+}$ ) et de 4 mL d'hydroxyde de sodium 10M. Après un temps de contact de 10 minutes, la solution est ensuite centrifugée pendant 30 minutes à une vitesse de 3000 tr/mn. Le surnageant est alors éliminé et le précipité récupéré, puis dissous avec de l'acide chlorhydrique concentré (Merck, Suprapur). La solution ainsi obtenue est amenée à un pH d'environ 2 et le volume est complété à 5 mL par addition d'eau « Milli-Q » (fig. II-2).

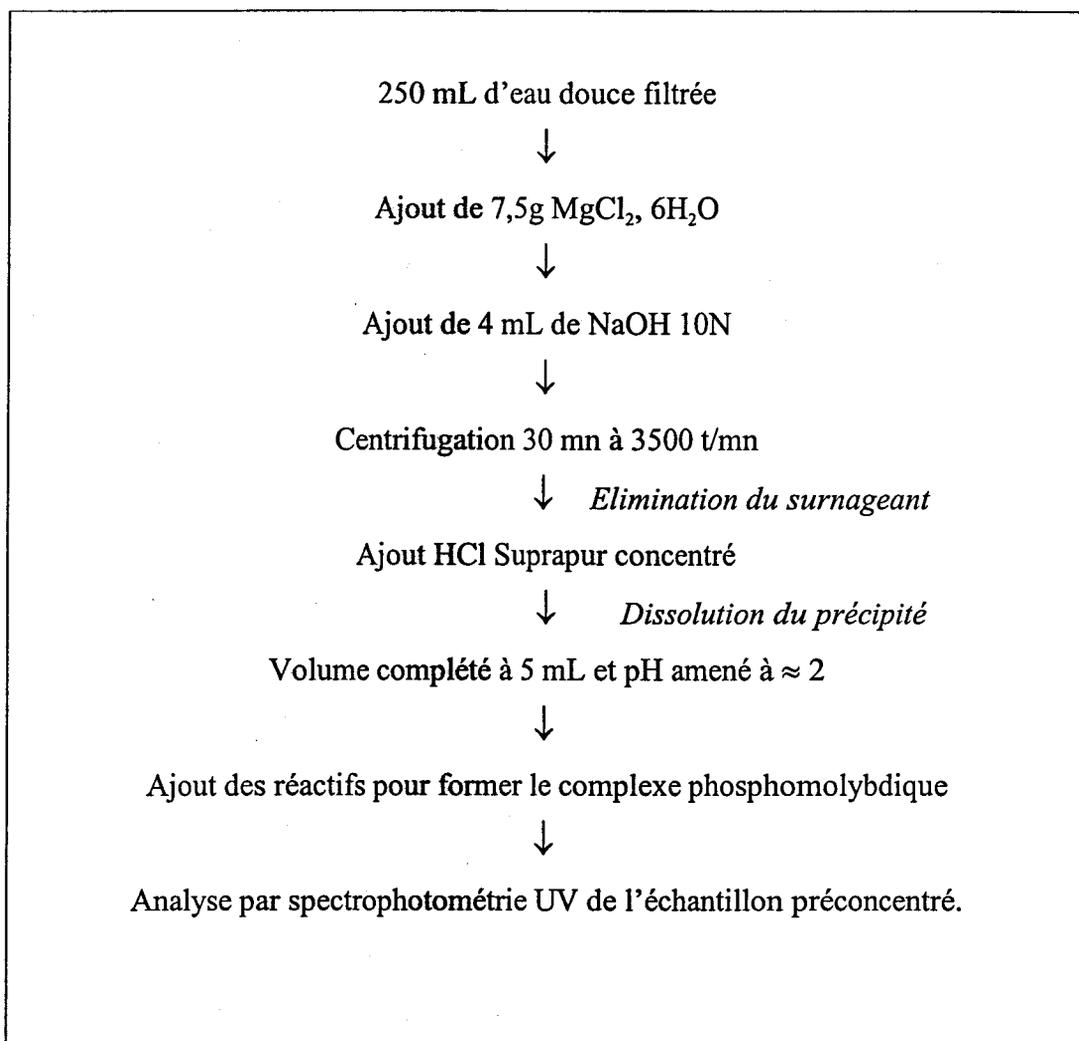


FIGURE 2-2 : PROTOCOLE DE PRECONCENTRATION DU PHOSPHATE DISSOUS.

### 2.1.2.2 Optimisation de la méthode de dosage par spectrométrie UV.

En amont de notre étude sur la préconcentration, nous avons vérifié que la présence d'une matrice de  $Mg(OH)_2$  n'introduisait pas d'interférences lors du dosage des phosphates par spectrophotométrie (norme AFNOR, NF T90-023).

Pour cela, différents échantillons préconcentrés ont été préparés dans de l'eau « Milli-Q » de la façon suivante :

↳ Teneur en  $PO_4^{3-}$  fixe de  $21 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , (soit pour un facteur de préconcentration

de 50, une teneur initiale de  $0,42 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

↳ Quantité de  $\text{Mg}^{2+}$  variant de  $0,2$  à  $2,3 \text{ mol.L}^{-1}$  (soit pour un facteur de préconcentration de 50, une teneur initiale de  $4,1$  à  $45,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$ ).

↳ pH des solutions finales voisin de  $2,1$ .

Les résultats obtenus lors du dosage des phosphates dans ces différents échantillons sont présentés sur la figure II-3.

Il est à noter qu'à une même valeur de pH, l'absorbance mesurée, pour une quantité fixe de  $\text{PO}_4^{3-}$ , augmente avec la quantité de  $\text{Mg}^{2+}$  pour ensuite diminuer. Il apparaît donc nécessaire de calibrer l'appareil en présence de la matrice de magnésium afin de s'affranchir de l'influence de ce phénomène.

Dans un deuxième temps, nous avons vérifié que le pH de l'échantillon à analyser n'influe pas sur la réponse de l'appareil. En effet, le pH des échantillons à analyser est très faible : le précipité obtenu lors de l'étape de préconcentration est dissous en milieu acide par HCl concentré (Suprapur, Merck).

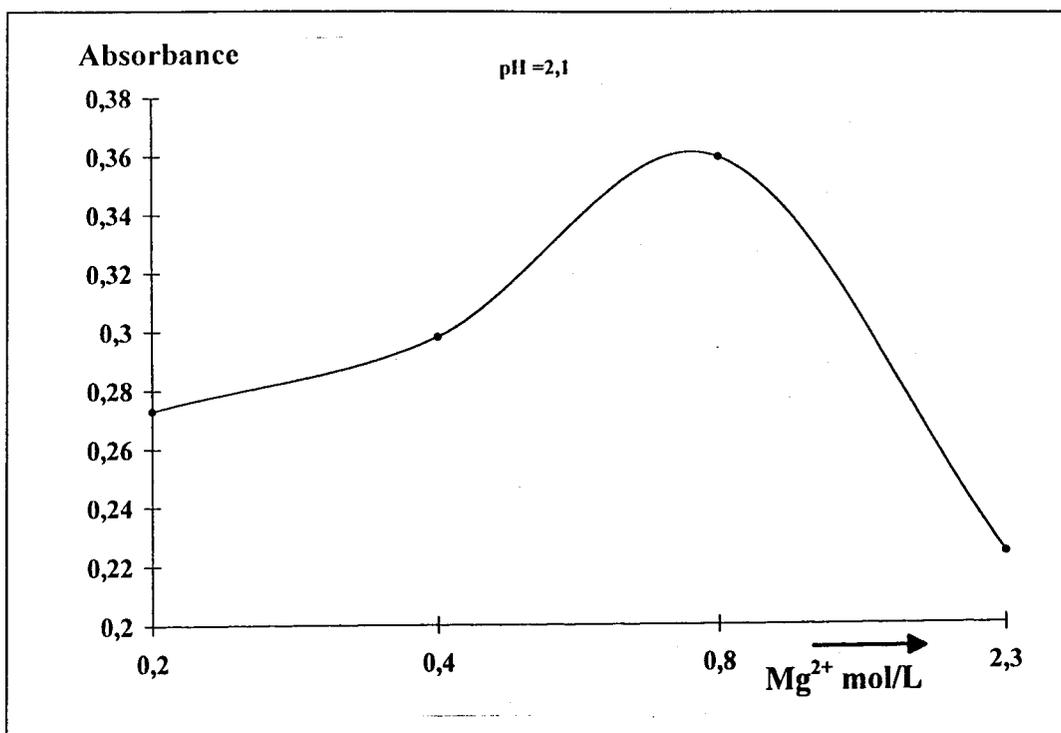


FIGURE II-3 : EVOLUTION DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DE LA QUANTITE DE Mg<sup>2+</sup>.

Pour étudier ce phénomène, différents échantillons préconcentrés ont été préparés comme suit :

↳ Teneur en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> fixe de 21 μmol.L<sup>-1</sup>, (soit pour un facteur de préconcentration de 50, une teneur initiale de 0,4 μmol.L<sup>-1</sup>).

↳ Quantité de Mg<sup>2+</sup> égale à 0,82 mol.L<sup>-1</sup>.

↳ pH variant entre 2 et 6, les autres paramètres restant inchangés.

Les résultats, présentés par la figure II-4, montrent que pour une quantité de magnésium constante, l'absorbance du phosphate varie peu en fonction du pH. Le pH de l'échantillon à analyser par spectrométrie UV-visible peut donc être compris entre 2 et 6, sans générer d'interférences.

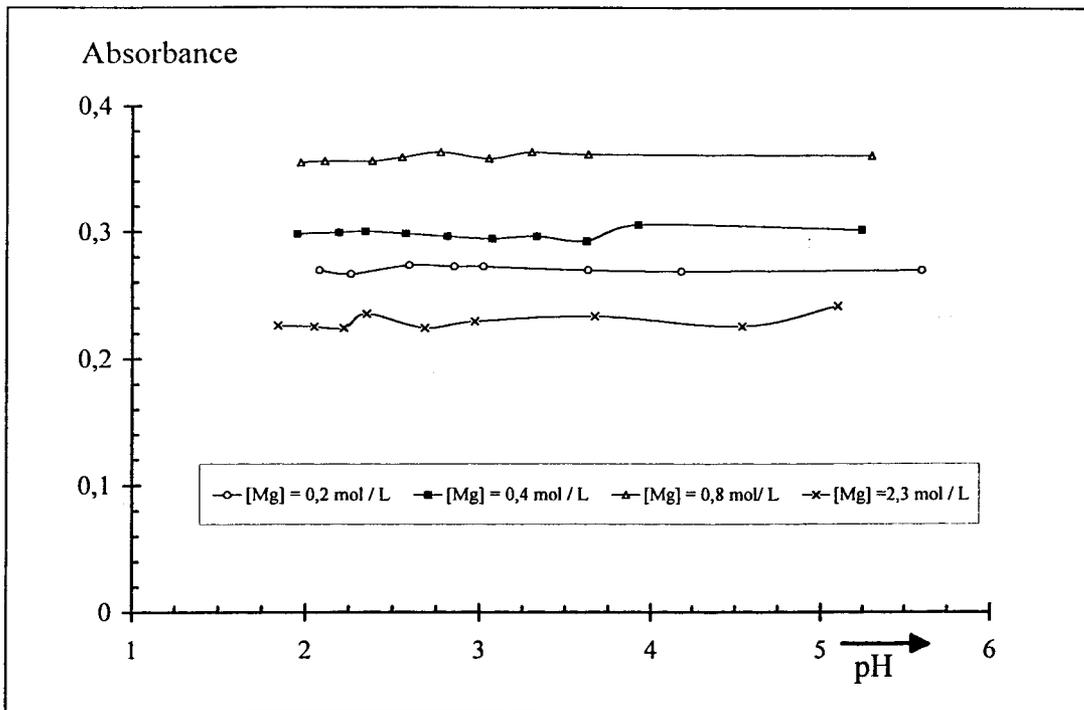


FIGURE II-4 : INFLUENCE DU pH DANS LE DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.

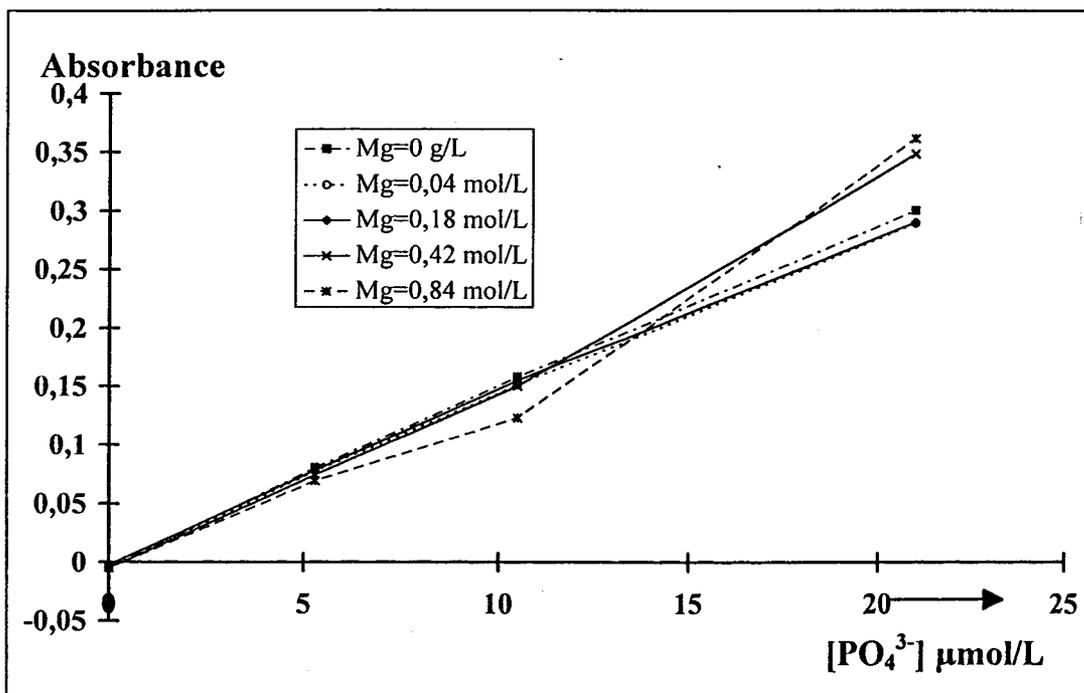


FIGURE II-5 : INFLUENCE DE Mg<sup>2+</sup> DANS LE DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.

Différentes courbes de calibration ont ensuite été tracées pour des teneurs en magnésium variant de 0 à 20 g.L<sup>-1</sup> (fig. II-5). Plusieurs remarques peuvent être faites : plus la concentration en Mg<sup>2+</sup> est importante, plus la gamme de linéarité est restreinte : pour des concentrations inférieures à 5 g.L<sup>-1</sup> de Mg<sup>2+</sup>, il est possible de doser des échantillons de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> allant jusqu'à des teneurs préconcentrées de 21 µmol.L<sup>-1</sup>. Par contre pour des teneurs allant de 5 à 20 g.L<sup>-1</sup> de Mg<sup>2+</sup>, la gamme de linéarité est plus restreinte, jusqu'à 10,5 µmol.L<sup>-1</sup> de phosphate après préconcentration.

### ***2.1.2.3 Optimisation de la méthode de préconcentration***

#### **2.1.2.3.1 Quantité de coprécipitant**

La procédure de Karl et Tien a initialement été développée pour des applications sur des échantillons d'eau de mer. Ces auteurs ont également montré que la méthode était applicable sur des échantillons d'eau douce. Il est alors nécessaire d'ajouter une certaine quantité de Mg<sup>2+</sup>, non présente initialement dans le milieu (contrairement à l'eau de mer), pour former l'hydroxyde de magnésium.

Une solution d'eau « Milli-Q » dont la concentration en phosphate est de 0,4 µmol.L<sup>-1</sup> est divisée en plusieurs aliquots de 250 mL. Dans chacune d'elles, des quantités variables de Mg<sup>2+</sup> (de 0,24 à 1,44 g) sont ajoutées. Le volume de soude est fixé à 6,25 mL, le temps de contact est de 45 minutes et le temps de centrifugation de 30 minutes ; le dosage du phosphate dans l'échantillon final s'effectue par spectrophotométrie UV. L'influence de la quantité de magnésium nécessaire afin d'obtenir le meilleur rendement de coprécipitation des orthophosphates est décrite sur la figure II-6. Nous pouvons observer qu'un palier est obtenu pour des teneurs en Mg<sup>2+</sup> supérieures à 0,72 grammes pour un volume de 250 mL de solution. Le rendement de coprécipitation atteint est alors supérieur à 94%. Pour la suite de l'étude nous avons donc fixé la quantité de coprécipitant à 0,90 grammes de Mg<sup>2+</sup> pour un volume d'eau douce de 250 mL.

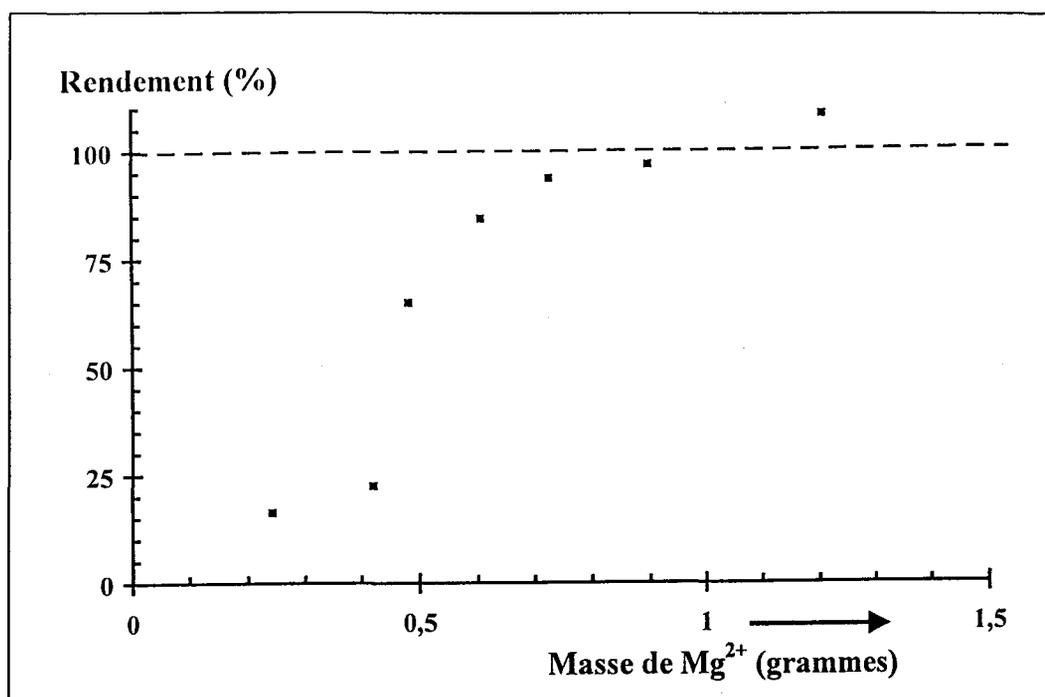


FIGURE II-6 : EVOLUTION DU RENDEMENT DE COPRECIPITATION EN FONCTION DE LA QUANTITE DE COPRECIPITANT.

### 2.1.2.3.2 pH de coprécipitation

L'étude menée par Karl et Tien (1992) sur l'eau de mer indique que le volume de soude ajouté par rapport au volume de la solution à coprécipiter doit être dans un rapport 1/40.

Notre étude portant sur de l'eau douce, nous avons réévalué le volume d'hydroxyde de sodium nécessaire pour coprécipiter quantitativement la totalité des orthophosphates contenus dans 250 mL d'échantillon. L'ajustement du pH des différentes solutions s'effectue par ajouts de quantités variables d'hydroxyde de sodium 1M. Nous avons vérifié au préalable l'absence de phosphate dans la solution de NaOH (teneur inférieure à la détection limite).

Pour un volume de 3 mL de NaOH 1M dans le cas d'un échantillon dopé avec 0,90 g de Mg<sup>2+</sup> et 0,4 μmol.L<sup>-1</sup> de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (fig. II-7), il apparaît que le rendement de coprécipitation est supérieur à 98%. Afin d'être sûr que la totalité des orthophosphates présents dans la solution initiale soit coprécipitée, nous avons opté pour un volume de soude de 4 mL.

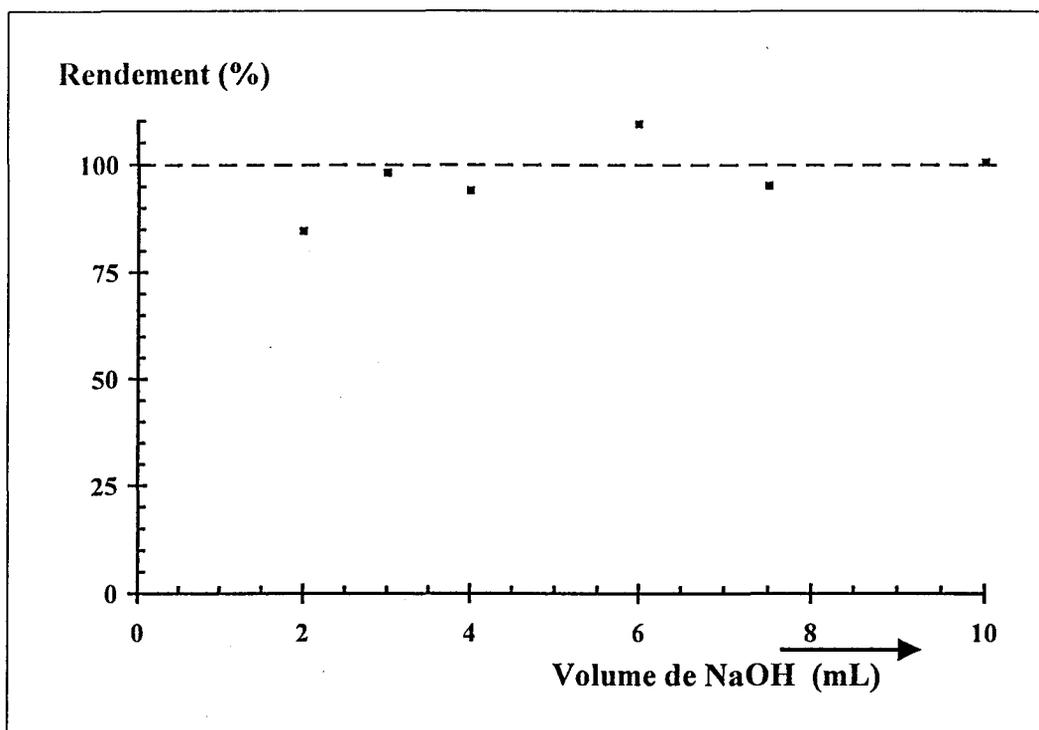


FIGURE II-7 : EVOLUTION DU RENDEMENT DE COPRECIPITATION EN FONCTION DU VOLUME DE NaOH (10N) AJOUTE.

### 2.1.2.3.3 Temps de contact

Le temps de contact entre précipitant et coprécipité est très important dans ce type d'analyse. Trop court, il risque d'entraîner une récupération non quantitative du phosphate ; trop long, les risques de contamination ou d'adsorption de l'analyte sur les parois des flacons sont augmentés (Courcot-Deram, 1995). Nous avons donc examiné le pourcentage de fixation du phosphate sur  $Mg(OH)_2$  en fonction du temps de contact entre coprécipitant et coprécipité. La masse de  $Mg^{2+}$  ajoutée est de 0,9 g, le volume de NaOH est de 4 mL.

Immédiatement après l'addition de l'hydroxyde de sodium, le mélange est vigoureusement agité pour permettre la précipitation de l'hydroxyde de magnésium puis laissé au repos pour des durées variant de 1 à 45 minutes (à température ambiante), avant d'être centrifugé. Nous pouvons remarquer que pour un temps de contact de 5 minutes la totalité du phosphate est fixée (rendement de 98%) (fig. II-8). Pour des temps plus longs, le rendement

de fixation reste constant. Pour la suite de l'étude nous avons choisi un temps de contact de 10 minutes.

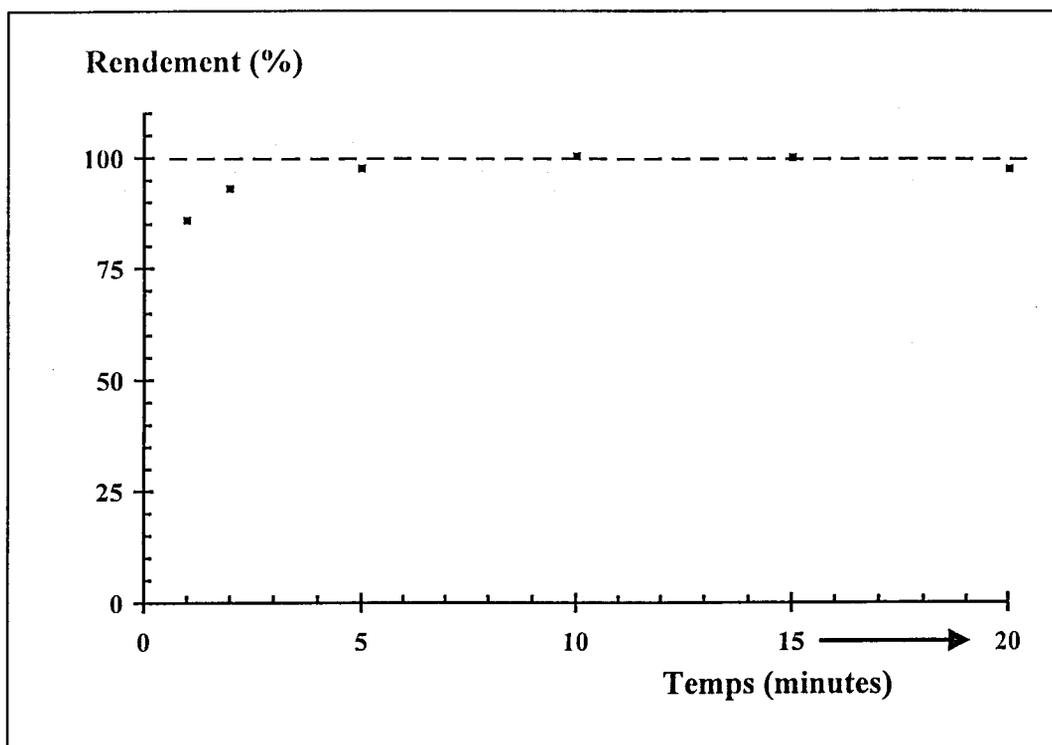


FIGURE II-8 : EVOLUTION DU RENDEMENT DE COPRECIPITATION EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT

#### 2.1.2.3.4 Temps de centrifugation

L'étude de ce paramètre est très importante car un temps de centrifugation trop court ne permet que la récupération partielle du précipité, ce qui entraînerait une sous estimation des teneurs en phosphate.

Il s'est avéré nécessaire d'optimiser ce paramètre afin de récupérer, après centrifugation, la totalité de l'hydroxyde de magnésium. L'étude a été menée sur différents aliquots d'eau « Milli-Q » de 250 mL dopées avec 0,9 g de  $Mg^{2+}$ , 4 mL de soude et un temps de contact fixé à 10 minutes. Seul le temps de centrifugation est variable. Nous avons choisi des temps de centrifugation allant de 10 à 60 minutes, pour une vitesse de centrifugation fixée à 3000 tr/min.

A partir de 30 minutes de centrifugation (fig. II-9), le rendement de coprécipitation est voisin de 100% et reste constant jusqu'à 60 minutes. C'est donc une durée de centrifugation de 30 minutes à 3000 t/mn que nous conserverons pour la suite de l'étude.

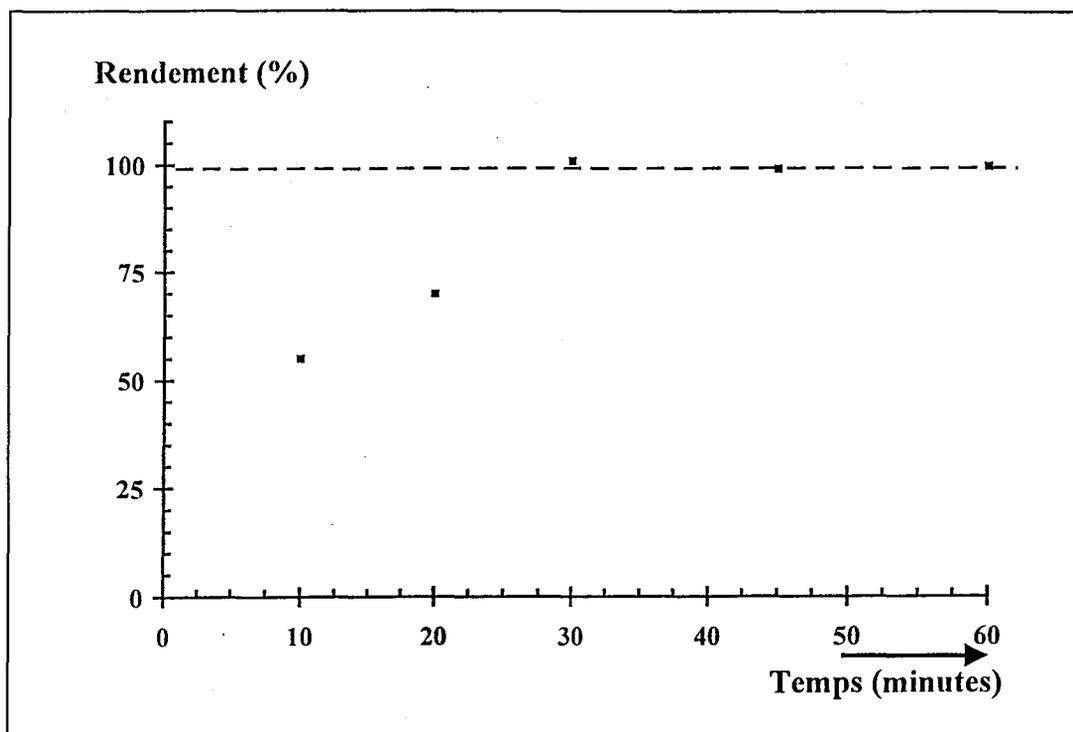


FIGURE II-9 : EVOLUTION DU RENDEMENT DE COPRECIPITATION EN FONCTION DU TEMPS DE CENTRIFUGATION

En résumé, les différents paramètres affinés dans le cas de l'analyse des orthophosphates, avec étape de préconcentration, d'un échantillon d'eau douce est le suivant :

↳ volume d'échantillon : 250 mL

↳ quantité de  $Mg^{2+}$  (coprécipitant) : 0,9 g

↳ volume de NaOH 10N : 4 mL

↳ temps de contact coprécipitant/coprécipité : 10 min

↳ temps de centrifugation : 30 min (3000 t/min)

Dans ces conditions, le rendement de coprécipitation obtenu est voisin de  $100 \% \pm 5 \%$ , la limite de détection est de  $0,04 \mu\text{mol.L}^{-1}$  en orthophosphates et les blancs ont des teneurs inférieures à la détection limite.

Cette méthode d'analyse des orthophosphates est applicable pour des échantillons dont les teneurs varient entre  $0,04$  et  $2,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (fig. II-10).

Cette méthode de dosage par préconcentration des phosphates a été appliquée à la détermination des teneurs de cet élément dans différents types d'échantillons : eau douce, eau peu saline, eau de mer. Des essais comparatifs ont été effectués avec les deux techniques de dosage : par la méthode directe (chromatographie ionique) et par la méthode de préconcentration. En fonction des teneurs en phosphate dans les échantillons, nous utiliserons l'une ou l'autre de ces techniques.

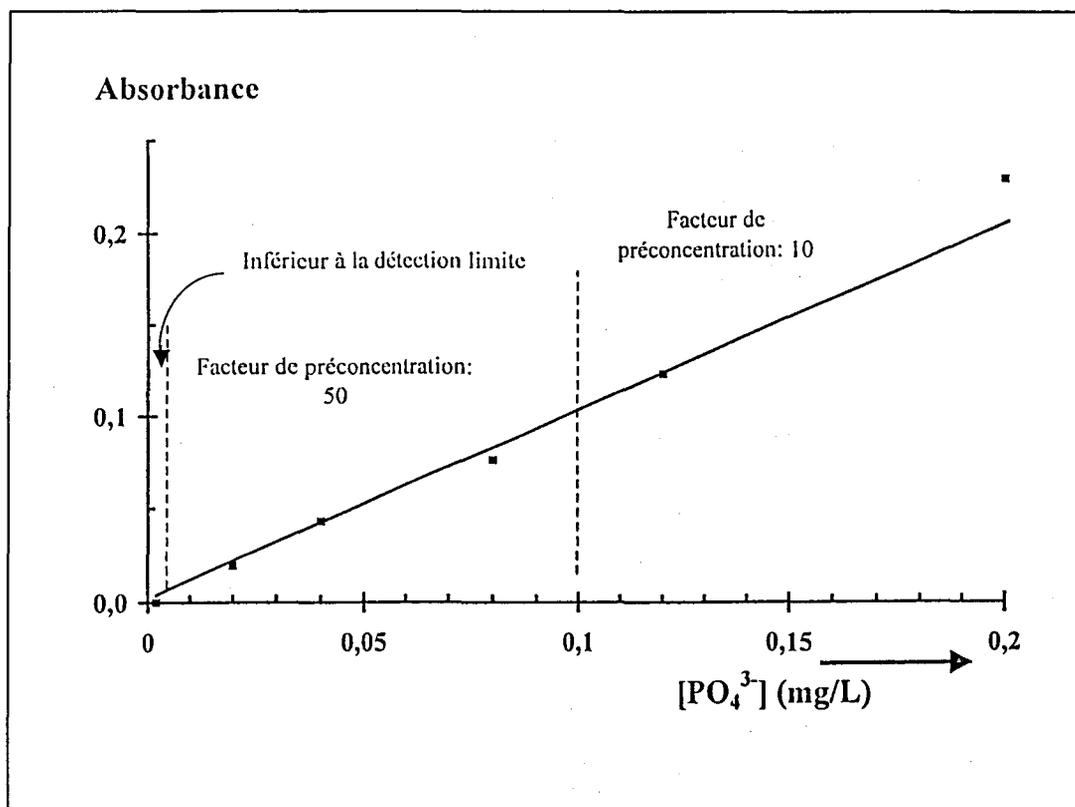


FIGURE II-10 : DOMAINE D'UTILISATION DE LA METHODE DE PRECONCENTRATION

Dans cette étude nous avons dosé des éléments autres que le phosphore. Nous résumons les techniques analytiques utilisées pour ces éléments.

### **2.1.3 LE SULFATE ET LE NITRATE DANS LES EAUX INTERSTITIELLES**

Les anions,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , ont été dosés par chromatographie ionique en même temps que les orthophosphates. Cette technique est parfaitement adaptée aux eaux interstitielles. En effet, le faible volume des échantillons (5 à 15 mL de solution récupérés selon la hauteur sédimentaire étudiée) ne permet pas de doser les phosphates par spectrophotométrie UV-visible, contrairement à la chromatographie ionique qui permet de plus en une seule injection (le volume injecté étant de l'ordre de 1 mL) d'obtenir les teneurs en  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ .

### **2.1.4 CALCIUM, FER, MAGNESIUM ET MANGANESE**

Après dosage des anions par chromatographie ionique, nous avons analysé les éléments Ca, Fe, Mg et Mn par ICP AES. La grande plage de linéarité propre à la technique d'émission atomique, du mg au g/L, nous a permis de procéder sans dilution préalable aux déterminations des teneurs en ces éléments.

### **2.1.5 LE CARBONE INORGANIQUE TOTAL ( $C_T$ )**

Le carbone inorganique total est tiré de l'alcalinité. Cette dernière est déterminée par pHmétrie (ajout d'une solution d'acide chlorhydrique). Nous utilisons une micro cellule compte tenu du faible volume d'échantillon disponible (prise d'essai de 0,5 mL).

La contribution du carbone total à l'alcalinité (C) est calculée par ajustement de la courbe pratique et de la courbe théorique par affinement de paramètres (les constantes

d'activité de l'acide carbonique, la constante et le coefficient prélogarithmique de l'électrode utilisée, l'alcalinité, le carbone inorganique total).

Le calcul de l'alcalinité a été précisé par Ouddane (1990) et Martin (1996).

## 2.2. PHOSPHORE PARTICULAIRE

Dans cette partie, nous donnons les raisons du choix de la méthode d'analyse du phosphore total dans les sédiments et de la technique des extractions séquentielles.

### 2.2.1 PHOSPHORE TOTAL

Pour déterminer la teneur en phosphore total présent dans les sédiments, il est nécessaire de passer avant analyse, par une étape de minéralisation complète de l'échantillon, dans le but de transformer en totalité le phosphore présent en orthophosphate. Dans le tableau II-3 nous avons rassemblé différentes techniques analytiques permettant cette opération. Il existe un grand nombre de techniques plus ou moins complexes permettant la minéralisation du phosphore total. Ainsi Williams et al (1976) préconisent une succession d'extractions acides et alcalines, le phosphore total étant la somme du phosphore extrait à chaque étape. Ce type de protocole est long, contraignant et difficilement applicable pour une série importante d'échantillons. Nous détaillerons les techniques les plus couramment utilisées :

☞ minéralisation par le persulfate en milieu acide

☞ minéralisation par HCl

☞ minéralisation par HF-HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Auteurs	Méthode analytique	Application
Chang et Jackson (1957)	Fusion alcaline (carbonate de sodium) Reprise à H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sols
Aspila et al (1976)	Calcination à 550°C 2h Extraction HCl 1M 25°C, 16h	sédiment
Aspila et al (1976)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bombes en PTFE 2h, 135°C	sédiment
De Lange (1992)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 atm 131°C, 1h	
Rao et Reddi (1990)	HF/HCl/HNO <sub>3</sub> /H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> T ambiante	roches et minéraux
Williams et al (1976)	HCl 1M, 16h 25°C NaOH 1M, 4h 25°C NaOH, 1M, 16h 25°C HClO <sub>4</sub> 12N	
Cette étude	HF/HCl/HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> à 120°C	sédiments

TABLEAU II-3 : EXEMPLES DE METHODES DE MINERALISATION DU PHOSPHORE

### 2.2.1.1 Minéralisation par le persulfate en milieu acide.

Cette méthode est préconisée par De Lange (1992), elle demande une minéralisation en milieu acide et à chaud.

Après solubilisation de 50 mg de particules dans une solution de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (l'emploi de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> permet d'oxyder la matière organique), l'échantillon obtenu est placé en autoclave pendant 1h à 131°C. Après refroidissement, le volume est complété par de l'eau

« Milli Q » à 100 mL avant de procéder au dosage par colorimétrie.

### ***2.2.1.2 Minéralisation par HCl***

Cette seconde méthode a été publiée par Aspila et al (1976). L'échantillon est dans ce cas préalablement chauffé dans un four à 550°C pendant une nuit. 100 mg de particules calcinées sont ensuite mis en contact avec de l'acide chlorhydrique 1N pendant une durée de 14 à 16h à température ambiante. La solution obtenue est ensuite filtrée et complétée à 100 mL avec de l'eau « Milli Q ». Par la suite, le dosage repose sur la formation, en milieu acide ( $2 < \text{pH} < 7$ ) et en présence de molybdate d'antimoine, d'un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue (Murphy et Riley, 1962 ; Norme AFNOR T90-023). L'échantillon, ainsi préparé, est analysé par spectrophotométrie UV-visible. L'absorbance est mesurée à 700 nm.

Aspila a comparé cette méthode d'extraction à une minéralisation du sédiment dans des bombes en PTFE en présence de persulfate de potassium et d'acide sulfurique concentré. Les bombes ont été ensuite chauffées pendant 2h à 135°C . Après refroidissement la solution est récupérée dans des fioles jaugées. L'analyse est réalisée comme précédemment par colorimétrie.

Les deux méthodes sont tout à fait comparables ; le choix de l'une ou de l'autre dépendra, en fait, du nombre d'échantillons à doser et du matériel disponible.

### ***2.2.1.3 Minéralisation par HF-HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>***

Ce protocole a été récemment proposé par Rao et Reddi (1990) et testé sur des standards de roches certifiées en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 100 mg de matériel de référence sont pesés et placés dans des béchers en polyéthylène. Après un ajout de 2 ml d'eau régale (HCl/HNO<sub>3</sub> v/v 3/1) et 6 mL d'acide fluorhydrique, les échantillons sont laissés 24 heures à température ambiante, puis

additionnés d'eau déminéralisée (20 mL) et d'acide borique (5,6 g). Le rôle de l'acide borique est de favoriser l'élimination de l'excès d'acide fluorhydrique par formation d'acide tétrafluorhydrique qui s'évapore par chauffage de la solution. Le volume de ces solutions est ensuite complété à 100 mL et l'analyse s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 380 nm après ajout d'acide nitrique concentré et de réactif molybdovanadate.

La technique de minéralisation totale des métaux (utilisée au Laboratoire) à l'aide d'un mélange de HF/HCl/HNO<sub>3</sub> (Courcot-Deram, 1995 ; Martin, 1996) a été testée pour le phosphore. L'ajout de HClO<sub>4</sub> dans le protocole a été rendu nécessaire en raison des teneurs importantes en matière organique des échantillons étudiés. Dans la suite de l'étude, nous avons comparé l'effet d'un autre oxydant : le persulfate de potassium. Les résultats sont reportés dans le tableau II-5. Le sédiment (100 mg) est mis en contact avec un mélange de HF et d'eau « Milli Q » (v/v 2/10). Le mélange est ensuite porté à 150°C. Après 4 à 5h de chauffage, 6 mL de HCl, 2 mL de HNO<sub>3</sub> et 2 mL de HClO<sub>4</sub> (tous trois de qualité suprapur) sont ajoutés. La solution est abandonnée pendant une nuit à la même température. L'échantillon obtenu est ensuite évaporé à sec et repris par 5 ml de HNO<sub>3</sub>. Après une nouvelle période de chauffe, la solution est à nouveau évaporée à sec et reprise par 1 mL de HNO<sub>3</sub> et environ 2 à 3 mL d'eau « Milli Q ». Après refroidissement, la solution est filtrée et le volume est complété à 25 mL. L'échantillon peut alors être analysé par ICP-AES. L'évaporation à sec est nécessaire afin de s'assurer de l'élimination de l'acide fluorhydrique dont la présence pourrait endommager le capillaire et le nébuliseur de l'ICP-AES.

Nous avons donc comparé l'efficacité et la validité de la minéralisation par HCl à froid et par le mélange HF/HCl/HNO<sub>3</sub> en présence d'acide perchlorique ou de persulfate de potassium.

Nous avons testé ces protocoles sur un sédiment que nous avons prélevé et sur un standard certifié du Centre National de Recherche Canadien (CNRC) :

PACS-1 : sédiment portuaire (*British Columbia*)

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II-5 :

	Calcination 550°C  HCl 1M	HF-HCl-HNO <sub>3</sub>	HF-HCl-HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub>	HF-HCl-HNO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/g)			
Sédiment prélevé	8.33 ± 0.50	7.25 ± 0.43	7.51 ± 0.45	7.69 ± 0.46
PACS	2.78 ± 0.17	2.95 ± 0.18	2.89 ± 0.17	2.95 ± 0.18
<i>Certifié</i>	<i>3.11 ± 0.24</i>	<i>3.11 ± 0.24</i>	<i>3.11 ± 0.24</i>	<i>3.11 ± 0.24</i>

TABLEAU II-4 : ANALYSE DU PHOSPHORE APRES MINERALISATION PAR DIFFERENTES METHODES (N=4).

Les valeurs trouvées pour le sédiment standard PACS sont proches des valeurs certifiées par le CNRC avec cependant un léger défaut systématique surtout lors de l'utilisation de HCl seul. Nous pouvons noter que l'utilisation d'un oxydant n'apparaît pas nécessaire pour la solubilisation du phosphore total dans le cas du standard. Les teneurs en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> total dans les trois protocoles employant l'acide fluorhydrique sont très proches voire identiques. Il est donc difficile de choisir une méthode plutôt qu'une autre. Il est cependant intéressant de remarquer que pour la suite de l'étude il sera nécessaire de prendre en compte des éléments comme le fer, le calcium. Or, seul l'acide fluorhydrique permet la dissolution totale des silicates et donc la libération des métaux associés, notamment le fer. De plus, il a été montré que l'ajout de HClO<sub>4</sub> permet d'éviter une précipitation de CaF<sub>2</sub>. Pour ces raisons, la méthode de minéralisation du phosphore choisie pour la suite de l'étude sera celle utilisant le mélange HF-HNO<sub>3</sub>-HCl-HClO<sub>4</sub>.

La répartition du phosphore entre les différentes fractions du sédiment est indispensable dans l'étude de la mobilisation et de la biodisponibilité de cet élément nutritif. Nous allons donc aborder dans le paragraphe suivant les différentes techniques qui permettent l'obtention des formes de phosphore sédimentaire en présentant les principales techniques d'extractions séquentielles.

## 2.2.2 EXTRACTION SEQUENTIELLE

L'approche la plus commune pour déterminer les diverses formes chimiques d'un élément dans les sédiments (spéciation) est l'utilisation de techniques dites d'extractions séquentielles sélectives. Ces techniques permettent, par utilisation d'extractants de plus en plus énergiques, de classer l'élément étudié en différentes fractions de stabilités croissantes.

Ces méthodes ont été largement utilisées pour :

- déterminer les principaux supports des éléments traces et pour calibrer les modèles d'adsorption ;
- estimer les modes de transports des éléments et mettre en évidence d'éventuelles pollutions ;
- prévoir le devenir des polluants et en particulier leur possibilité de remobilisation ;
- apprécier la disponibilité des polluants vis à vis des organismes vivants.

L'absence de standardisation de ces méthodes limite les possibilités d'intercomparaison. L'ordre des attaques est établi de façon à accroître l'agressivité des réactifs tout en limitant les recouvrements entre fractions. Ceci soulève une limite conceptuelle importante quant au pouvoir de ces méthodes pour simuler les processus naturels. Il est évident que les conditions physico-chimiques utilisées (réactifs agressifs et réactions à court terme) diffèrent considérablement des conditions naturelles (réactifs doux et réactions à plus long terme).

Au cours des années, différentes méthodes d'extractions séquentielles ont été développées pour le phosphore. Les principales fractions proposées sont :

- ❶ la fraction adsorbée sur des sites d'échange que l'on nomme également phase échangeable ou faiblement liée ;
- ❷ la fraction associée aux oxydes de fer, aluminium et manganèse, ainsi qu'aux hydroxydes ;
- ❸ le phosphore lié aux carbonates ;

④ la fraction apatitique (associée aux composés comprenant du calcium exception faite des carbonates) ;

⑤ la fraction inclus dans des minéraux très résistants tels que la monazite et la xénotime (Williams et al, 1980 b) ;

⑥ le phosphore lié à la matière organique.

La plupart de ces procédures d'extractions sont des modifications ou des améliorations de la méthode proposée par Chang et Jackson (1957). Cette méthode a été mise au point afin d'étudier la « biodisponibilité » du phosphore terrigène vis à vis des plantes. Ces auteurs avaient pour objectif de séparer le phosphore lié à différents cations métalliques présents dans les sols, tels que l'aluminium le fer et le calcium. Six phases étaient ainsi mises en évidence (tableau II-5).

Il est important de noter que le nombre de phases mises en jeu est lié au choix de la méthode de spéciation et l'ordre dans lequel elles apparaissent peut lui-même varier. De plus, le nombre de phases séparées provient uniquement du choix des réactifs et est indépendant de la composition du matériel particulière. Un bon réactif doit être capable de solubiliser le maximum d'un élément contenu dans l'une des phases sans attaquer les suivantes, tout en évitant sa refixation.

Auteurs	Réactifs	Fractions
Chang et Jackson (1957)	1M NH <sub>4</sub> Cl 0.5M NH <sub>4</sub> F pH=8.2 0.1M NaOH 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CDB* 0.1M NaOH	P échangeable P lié à Al P lié à Fe P lié à Ca P soluble réducteur P résiduel
Williams et al (1976)	CDB 1M NaOH 0.5M HCl 1M HCl, puis 1M NaOH	P non apatite P non apatite P apatite P organique
Hieltjes et Lijklema 1980	0.1M NH <sub>4</sub> Cl pH=7 0.1M NaOH 0.5M HCl	P échangeable P lié à Fe et Al P lié à Ca
Golterman et Booman (1988)	0,02M Ca-NTA+dithionite 0,05N EDTA*** 6M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P lié à Fe et Fe(OOH) P lié à Ca P organique
Berner et Rao (1994) Ruttenberg (1992)	1M MgCl <sub>2</sub> CDB 1M tampon acétate de sodium pH=4 1M HCl 1M HCl chauffé à 550°C	P échangeable P lié à Fe P lié à apatite authigénique P lié à l'apatite détritique P organique

\*CDB = Citrate Dithionite Bicarbonate

\*\*\*EDTA = éthylène dinitrilo tetracétique acide

**TABLEAU II-5 :** REACTIFS PRECONISES POUR DIFFERENTES PROCEDURES D'EXTRACTIONS SEQUENTIELLES.

D'après le tableau II-5 nous pouvons observer que les méthodes d'extractions séquentielles présentées diffèrent quelque peu. En effet, Williams et al ont démontré que le réactif utilisé par Chang et Jackson pour extraire le phosphate lié à l'aluminium n'était pas sélectif. En effet, pour des sédiments riches en calcaire, la formation de  $\text{CaF}_2$  peut se produire, pendant le traitement par  $\text{NH}_4\text{F}$  et entraîner alors une adsorption partielle des phosphates lors de l'extraction. Ces phosphates adsorbés sont ensuite relargués lors des étapes suivantes. Williams conclut que dans ce schéma d'extraction séquentielle, la fraction P-Al est sous estimée alors que les suivantes sont surestimées. Golterman emploie des agents chélatants tels que NTA (Acide Nitrilo Tri Acétique) et EDTA (Acide Ethylène Diamino Tetra Acétique) qui permettent d'extraire les phosphates liés au fer et au calcium. Il travaille au même pH que celui des sédiments prélevés et la chélation des cations évite la déstabilisation des autres structures. Les extractions sont répétées jusqu'à épuisement des phosphates dans chacune des étapes. C'est l'une des seules méthodes, avec celle de Ruttenberg (1992), qui accède par voie directe au phosphate organique.

La méthode de Ruttenberg, SEDEX, présente deux aspects caractéristiques. Tout d'abord, elle sépare l'apatite authigénique de l'apatite détritique, et l'utilisation de lavage par une solution de chlorure de magnésium entre chaque extraction, permet de retrouver les fractions réadsorbées après les attaques par le CDB et par le tampon acétate de sodium.

Le schéma d'extraction séquentielle que nous avons appliqué lors de cette étude est celui mis au point par Ruttenberg (1992). C'est une technique intéressante puisqu'elle sépare par voie chimique la fluoroapatite carbonate authigène (CFAP) de l'apatite détritique d'origine ignée ou métamorphique (FAP). Cet auteur a optimisé sa méthode sur des sédiments marins. L'efficacité, la spécificité des réactifs, les effets de matrices de même que le rapport solide/liquide et les temps de contact ont été étudiés. Cinq fractions ont ainsi été mises en évidence (fig. II-11) :

- ❶ la phase échangeable : **P<sub>ex</sub>**
- ❷ la fraction liée au fer : **P-Fe**
- ❸ la phase liée à l'apatite authigène et aux carbonates : **P-CaCO<sub>3</sub>**

④ le phosphore lié à l'apatite détritique : **P-det**

⑤ le phosphore lié à la matière organique : **P-org**

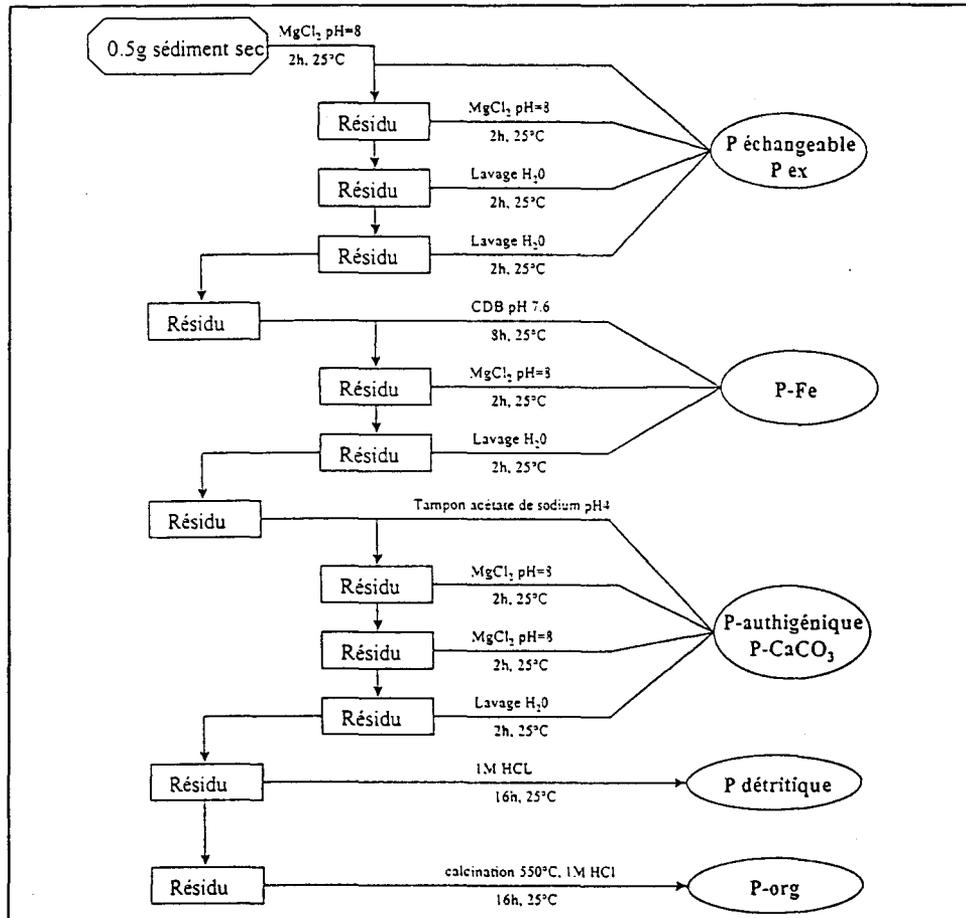


FIGURE II-11 : SCHEMA D'EXTRACTION SELON RUTTENBERG (1992)

Les lavages par une solution de  $MgCl_2$  de concentration 1M après les attaques par le CDB et par le tampon acétate permettent de retrouver les fractions de phosphore réadsorbées à la surface des solides lors de ces traitements. Ruttenger a montré que le degré de réadsorption dépend en grande partie du type de sédiment et de l'étape d'extraction. Ruttenger (1992) signale que l'adsorption peut être importante et peut compromettre la totalité de la spéciation. Le lavage par une solution de chlorure de magnésium permet de retrouver les phosphates réadsorbés sur les fractions déjà considérées en raison de l'action conjointe des ions chlorure et des ions magnésium (Barbanti et al, 1994). Une approche similaire a été effectuée par Lebo (1991) qui utilisait NaCl au lieu de  $MgCl_2$ .

Les conditions d'extraction utilisées lors de l'application de la méthode sont :

- sédiment initial séché à 60°C pendant 24 h
- rapport liquide/solide : 20/0.2
- particules inférieures à 63 µm
- solide maintenu en suspension (agitation magnétique).

Au cours de l'application de cette technique de fractionnement, nous avons rencontré plusieurs difficultés. Nous donnons les moyens mis en œuvre pour les contourner.

### ***2.2.2.1 Conservation des échantillons***

Au cours des différents essais que nous avons effectués pour extraire les phosphates des sédiments, nous nous sommes aperçus que les résultats après analyses spectrométriques, n'étaient pas reproductibles surtout lors de l'emploi de réactifs dont le pH est compris entre 6 et 8. Nous avons donc choisi de conserver les échantillons en milieu acide à 4°C et de différer le moins possible les analyses.

### ***2.2.2.2 Réadsorption lors des étapes utilisant le CDB et le tampon acétate de sodium***

Après les attaques au CDB (P-Fe) et tampon acétate de sodium (P-Ca), Ruttenberg préconise une étape de lavage par une solution de MgCl<sub>2</sub> 1M. Dans le cas d'un sédiment de surface de la Scarpe Aval, la fraction de phosphate réadsorbée sur le solide lors du traitement au CDB représente moins de 0,5% (tableau II-6), ce qui est négligeable et peut être assimilé aux erreurs analytiques. En ce qui concerne le phosphate lié au calcium, l'incidence du lavage est inférieure à 1%.

	% de la phase par rapport au phosphore total	% du lavage à MgCl <sub>2</sub> par rapport au phosphore total
<b>P-Fe</b>	46	0,3
<b>P-Ca-CO<sub>3</sub></b>	12	0,5

TABLEAU II-6 : EFFICACITE DES LAVAGES A MgCl<sub>2</sub> POUR LES FRACTION LIEES AU FER ET AU CALCIUM.

Le peu d'influence constaté peut être dû à la saturation des surfaces du solide en phosphore et donc à l'incapacité de fournir des sites d'adsorption lors de l'extraction des phases liées au fer et au calcium. Au vu de ces résultats, il apparaît que l'emploi de MgCl<sub>2</sub> s'avère inutile. Barbanti et al (1994) constatent, quant à eux, pour des sédiments de l'estuaire du Po (Italie), que le lavage à MgCl<sub>2</sub> recouvre 45 % de la fraction P-Ca-CO<sub>3</sub>.

### 2.2.2.3 *Phosphore lié à la matière organique*

Cette fraction est difficile à déterminer en raison de sa nature hétérogène due causée par des procédés de dégradation lors de son transit à l'interface eau-sédiment et lors de l'enfouissement du sédiment (Barbanti et al, 1994). Aussi beaucoup d'auteurs la déterminent par différence entre le phosphore total et la somme des phosphates réactifs contenus dans les différentes fractions inorganique (Chang et Jackson, 1957 ; Williams et al, 1976 ; Hieltjes et Lijklema, 1980, Psenner et al, 1985).

Comme l'ont souligné Barbanti et al (1994) la technique de fractionnement de Ruttenberg est l'une des seule avec celle de De Groot et Golterman (1990) capable par voie directe, d'atteindre le phosphore lié à la matière organique

Pour des raisons techniques, il nous a été impossible d'extraire le phosphore lié à la matière organique par la méthode préconisée par Ruttenberg (1992). En effet pour la

calcination, le transvasement quantitatif dans un creuset en céramique du sédiment attaqué en godet en téflon (après l'extraction du phosphore détritique) n'a pu être réalisé en raison d'une perte par adhérence trop importante. Après une recherche bibliographique, nous avons opté pour la méthode d'Aspila et al (1976).

Le phosphore organique est minéralisé par chauffage à 550°C. Le sédiment préalablement séché (60°C pendant 24h), broyé et tamisé (63 µm) est séparé en deux aliquotes. L'une est calcinée à 550°C pendant 2h, l'autre non. 200 mg de chaque aliquote sont ensuite mis en contact avec 20 mL d'acide chlorhydrique 1N pendant 16h. Après filtration, les solutions sont amenées à un volume de 100 mL, puis analysées par ICP-AES. Le P-org est la différence entre les phosphates extraits du sédiment avant et après calcination. L'attaque du sédiment calciné est en fait une solubilisation en milieu acide à froid du phosphore total. Dans le paragraphe 1-1 de ce chapitre, nous l'avons comparée à une minéralisation à chaud en présence de HF-HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> qui est le mélange retenu pour l'analyse du phosphore total.

Ruttenberg a comparé sa méthode à celle d'Aspila. Une erreur moyenne de 26 % a été trouvée avec, en général, des teneurs beaucoup plus faibles. Au regard de ces résultats, deux explications ont été avancées :

- une partie du P-org a été solubilisée lors des étapes précédentes
- une perte physique de matériel pendant la manipulation de l'échantillon pourrait également expliquer cette différence.

Une extraction préalable des phases inorganiques pourrait y remédier.

En conclusion, nous avons choisi de déterminer le phosphore organique par différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique total et ce malgré l'erreur importante signalée par Ruttenberg. Soulignons que ce choix se retrouve souvent dans la littérature. Le phosphore total sera donc obtenu après digestion à chaud à l'aide d'un mélange HF-HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> et le phosphore total inorganique par extraction en présence de HCl à froid.

#### 2.2.2.4 *Analyse du phosphate dans les différentes fractions*

↳ fraction liée au fer

Les interférences existant entre le citrate et le complexe phosphomolybdique n'ont pu permettre l'analyse directe de cette phase par spectrophotométrie. En effet, le citrate interfère avec le molybdate. Il forme des complexes très stables (Killefer et Liz, 1952) qui gênent le développement de la coloration bleue du complexe utilisé pour la détermination du phosphate par la méthode colorimétrique. Plusieurs méthodes ont alors été proposées pour résoudre ce problème analytique.

Watanabe et Olsen (1962) recommandent une extraction à l'isobutanol avant ajout des différents réactifs (chlorure stanneux, isobutanol...). Cette méthode a été appliquée à des solutions de CDB (Olsen et Sommers, 1982) pour déterminer le phosphore extrait des sols ou sédiments.

Weaver (1974), quant à lui, préconise de faire barboter de l'air dans les solutions de CDB pendant 4 h avant ajout du molybdate d'ammonium. Une autre méthode, ne nécessitant aucun traitement chimique préalable a été mise au point par Yuan et Lavkulich (1995). Elle consiste à maintenir une concentration en citrate inférieure à 2,4 mM dans l'échantillon à analyser.

En vue d'éviter ces inconvénients, nous avons analysé le phosphate dans la matrice de CDB par ICP-AES, les teneurs rencontrées dans nos échantillons étant supérieures aux limites de détection de cette technique (limite de détection  $10,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Ceci nous a permis, de plus, de nous affranchir des erreurs de dilution.

↳ fraction liée à la matière organique.

Le réactif utilisé afin d'extraire le phosphore lié à la fraction organique est l'acide chlorhydrique 1N. Les teneurs, rencontrées dans cette fraction, varient de 52,6 à 368,4

$\mu\text{mol.L}^{-1}$ . L'analyse par spectrophotométrie passe obligatoirement, dans ces cas présents, par une étape de dilution. Afin de nous éviter cette étape préalable, nous avons analysé cette phase par ICP-AES et comparé nos résultats à ceux donnés par colorimétrie. Les résultats obtenus par ces deux techniques sont rassemblées dans le tableau II-7.

Les résultats de ce tableau nous montrent que les deux méthodes d'analyse donnent des résultats comparables. Pour la suite de l'étude, dans un soucis de gain de temps, nous avons plutôt choisi le dosage par ICP-AES dès lors que l'échantillon était suffisamment concentré ( $\geq 10,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

	Spectrophotométrie ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	ICP-AES ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )
<b>Scarpe Amont Juin T1</b>	84,8 $\pm$ 5,1	73,2 $\pm$ 2,1
<b>Scarpe Aval Juin T1</b>	345,9 $\pm$ 23,6	324,6 $\pm$ 9,7
<b>Scarpe Amont Novembre T1</b>	67,6 $\pm$ 4,0	61,2 $\pm$ 1,8
<b>Scarpe Aval Novembre T1</b>	236,0 $\pm$ 14,2	220,9 $\pm$ 6,5
<b>Somme Amont Juin T1</b>	133,0 $\pm$ 8,8	122,2 $\pm$ 3,6
<b>Somme Aval Juin T1</b>	69,9 $\pm$ 4,1	60,5 $\pm$ 1,8
<b>Somme Amont Novembre T1</b>	133,0 $\pm$ 7,9	121,7 $\pm$ 3,6
<b>Somme Aval Novembre T1</b>	111,4 $\pm$ 6,6	103,2 $\pm$ 2,4

**TABLEAU II-7 : COMPARAISON DE DEUX TECHNIQUES ANALYTIQUES PERMETTANT DE DOSER LE PHOSPHATE DANS UNE MATRICE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE.**

Nous avons donc retenu le schéma d'extraction séquentielle représenté sur la figure II-12 et l'avons appliqué à nos sédiments.

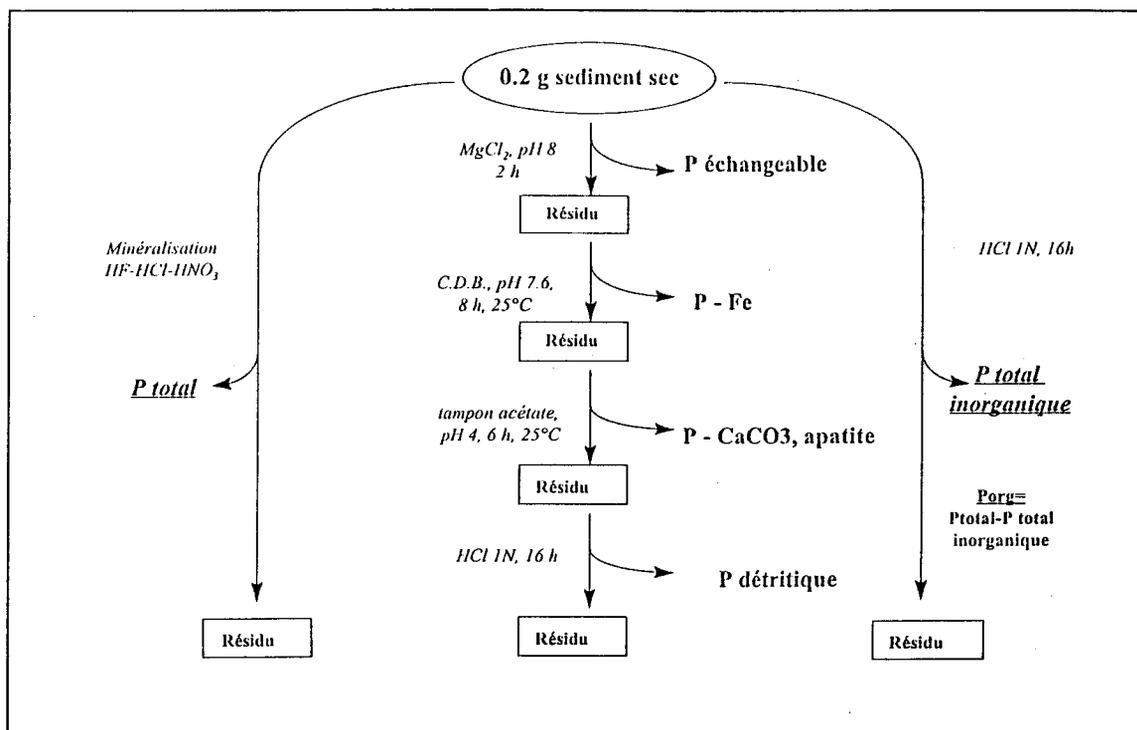


FIGURE II-12 : PROCEDURE D'EXTRACTION SEQUENTIELLE APPLIQUEE AUX SEDIMENTS ETUDIES

Dans le sédiment, nous nous sommes intéressés à d'autres éléments (COT, sulfures, métaux...) que le phosphore. Nous allons résumer les différents moyens de les doser.

### 2.2.3 LE CARBONE ORGANIQUE

Le carbone organique particulaire est déterminé par un analyseur élémentaire *LECO CHNS 932* dont le principe est le suivant. L'échantillon de sédiment est introduit dans un four chauffé à 950°C en présence de O<sub>2</sub> ultra pur. L'oxydation de l'échantillon donne du CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub> (les NO<sub>x</sub> étant réduits en N<sub>2</sub>). Trois cellules infra rouge, montées en série, permettent l'analyse respective de SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le carbone organique est obtenu par différence entre le carbone total (organique et minéral) et le carbone minéral. L'obtention de ce dernier nécessite la calcination du sédiment à 430°C pendant 24 heures. Cette différence permet de calculer le pourcentage en masse de carbone organique par rapport au sédiment sec.

## 2.2.4 LES METAUX

L'échantillon minéralisé pour l'analyse des métaux est le même que celui utilisé pour la détermination du phosphore total. Cette minéralisation nous permet d'obtenir les teneurs totales en différents éléments tels que : Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Cr, et V. Les échantillons sont analysés par ICP-AES. Cette technique analytique a été validée par l'analyse de standards certifiés PACS et MESS-1 (tableau II-8).

Elément	PACS		MESS-1	
	valeur mesurée	valeur certifiée	valeur mesurée	valeur certifiée
V ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	122 ± 7	127 ± 5	101 ± 6	72 ± 17
Cr ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	110 ± 7	113 ± 8	57 ± 3	71 ± 11
Zn ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	840 ± 50	824 ± 22	187 ± 11	191 ± 17
Mn ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	458 ± 27	470 ± 12	506 ± 30	513 ± 25
Cu ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	445 ± 27	452 ± 16	27 ± 2	25 ± 4
Ca ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	19 ± 1	20.8 ± 0.9	4,6 ± 0,3	4,8 ± 0,5
Fe ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	46,9 ± 2,8	48.7 ± 0.8	28,5 ± 1,7	30,5 ± 2
Al ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	59,2 ± 3,6	64.7 ± 1.2	53,9 ± 3,2	58,4 ± 2
Mg ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	13,5 ± 0,8	14.4 ± 0.5	7,5 ± 0,5	8,7 ± 0,6

TABLEAU II-8 : ANALYSE DE STANDARDS CERTIFIES (N=4).

## 2.2.5 LES SULFURES

Le protocole permettant l'analyse des sulfures particulaires a été mis au point au laboratoire par Martin (1996) et repose sur une attaque en deux temps qui sépare le soufre

inorganique en deux fractions. Le montage mis en place permet l'ajout de l'ensemble des réactifs sous atmosphère inerte.

Une première attaque, réalisée par ajout de 40 mL de HCl 6M à température ambiante libère les sulfures solubles en milieu acide. Cette fraction dénommée AVS (Acid Volatile Sulfide) est principalement constituée de monosulfures de fer amorphes.

Une deuxième attaque est ensuite effectuée à chaud sur le résidu de la première par ajout de chrome (II). Le chrome (II) permet la réduction des composés de soufre présents dans le sédiment à un degré d'oxydation supérieur à (-II). Cette fraction appelée couramment CRS (Chromium Reducible Sulfide) comprend la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), le soufre élémentaire ( $\text{S}^0$ ) et les polysulfures.

Couplée à la détermination des teneurs en phosphore dissous et particulaire, la connaissance des concentrations en phosphore dans le compartiment sédimentaire permettra d'une part de dresser un bilan des deux sites étudiés et d'autre part d'étudier par la suite au laboratoire les phénomènes d'adsorption/désorption du phosphore entre la phase dissoute et les sédiments.

## **CHAPITRE 3 :**

### Compartiment sédimentaire

En milieu aquatique, le phosphore dissous est consommé pendant la croissance du phytoplancton et régénéré lors de la décomposition bactérienne de la matière organique. La plupart de ces mécanismes prennent place dans la colonne d'eau mais dans les environnements peu profonds tels que les lacs, rivières et estuaires, les sédiments jouent un rôle important dans la régénération du phosphate (Fisher et al, 1982). Afin d'essayer de connaître les mécanismes qui gouvernent les échanges de phosphore entre la colonne d'eau et le compartiment sédimentaire (particule + eau interstitielle), il est intéressant de connaître le rôle du sédiment dans les processus de stockage et/ou de relargage de ce nutriment.

Les caractéristiques de la phase solide des carottes prélevées aux mois de Février, Juin et Novembre de l'année 1996 sur la Scarpe et la Somme sont discutées. De plus la composition de l'eau interstitielle en fonction de la profondeur et des périodes de prélèvement est étudiée. Cette étude nous permettra d'évaluer le ou les paramètres contrôlant les teneurs en phosphate dans les eaux interstitielles.

## **3.1. ETUDE DE LA PHASE SOLIDE**

Dans cette partie, les teneurs en carbone organique total, phosphate et métaux sont déterminées pour différents niveaux de la colonne sédimentaire, afin de tracer les profils de concentration en fonction de la profondeur. Toutes les analyses ont été réalisées sur la fraction fine du sédiment (fraction < 63  $\mu\text{m}$ ). Nous expliquerons ce choix dans la suite de l'étude. L'évolution de paramètres physicochimiques tels que le pH et le potentiel redox est donnée pour l'ensemble des carottes prélevées.

### **3.1.1. LIEUX DE PRELEVEMENTS**

Plusieurs campagnes de prélèvements ont été effectuées sur la Scarpe et sur la Somme en amont et en aval des deux stations d'épuration : une en Février 1996, une en Juin 1996 et la dernière en Novembre 1996. Le choix des points amont et aval a été fait en fonction de la présence ou non de sédiment, et suivant l'accessibilité au cours d'eau.

Les points amont et aval de la Scarpe se situent à proximité du rejet de la station d'épuration (fig. III-1 a). Le rejet de la station d'épuration de la ville de Saint Quentin (fig. III-1 b) s'effectuant dans le Fossé des Allemagnes, nous avons choisi le point aval plus éloigné de la confluence des deux cours d'eau afin d'obtenir des échantillons homogènes. Ceci explique l'éloignement des points de prélèvement du rejet de la station.

Les différentes carottes sont répertoriées en fonction du lieu et de la date du prélèvement. Le tableau III-1 résume leur appellation ainsi que différents paramètres physicochimiques de la colonne d'eau (10 cm au dessus de l'interface eau-sédiment) mesurés lors de ces campagnes. En Novembre, nous n'avons pu effectuer de prélèvement d'eau sur la Somme, en raison d'une contamination aiguë du cours d'eau juste après l'échantillonnage du sédiment.

Les eaux des rivières sont généralement moins oxygénées en Juin et Novembre, ce phénomène est accentué en aval des stations d'épuration. La matière en suspension (MES) varie peu entre l'amont et l'aval de la station d'épuration de la Scarpe. Elle est en général faible excepté en Novembre où la concentration est voisine de 60 mg.L<sup>-1</sup>. L'incidence de la station, quant à la charge des particules, est peu importante. Sur la Somme la station semble avoir plus d'influence sur la teneur en matériel particulaire, mais le manque de données ne nous permet pas de conclure.

Lieu de prélèvement	Date	Temp eau (°C)	O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	M.E.S. (mg.L <sup>-1</sup> )	Nom de la carotte
Scarpe amont	6/02/96	4,2	15,2	15,6	SCAR.AM.FEV
Scarpe aval	6/02/96	17,3	13,6	16,2	SCAR.AV.FEV
Scarpe amont	11/06/96	16,5	11,4	17,3	SCAR.AM.JUIN
Scarpe aval	11/06/96	11,3	5,9	20,2	SCAR.AV.JUIN
Scarpe amont	12/11/96	11,8	5,7	59,6	SCAR.AM.NOV
Scarpe aval	12/11/96	6,0	4,2	66,5	SCAR.AV.NOV
Somme amont	14/03/96	9,0	14,1	12,8	SOM.AM.FEV
Somme amont	17/06/96	21,4	3,2	6,8	SOM.AM.JUIN
Somme aval	25/06/96	15,3	3,0	20,4	SOM.AV.JUIN
Somme amont	26/11/96	6,7	8,1	nd	SOM.AM.NOV
Somme aval	26/11/96	8,7	3,6	25,4	SOM.AV.NOV

**TABLEAU III-1 : CONDITIONS RENCONTREES LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT**

(ND = NON DETERMINE).

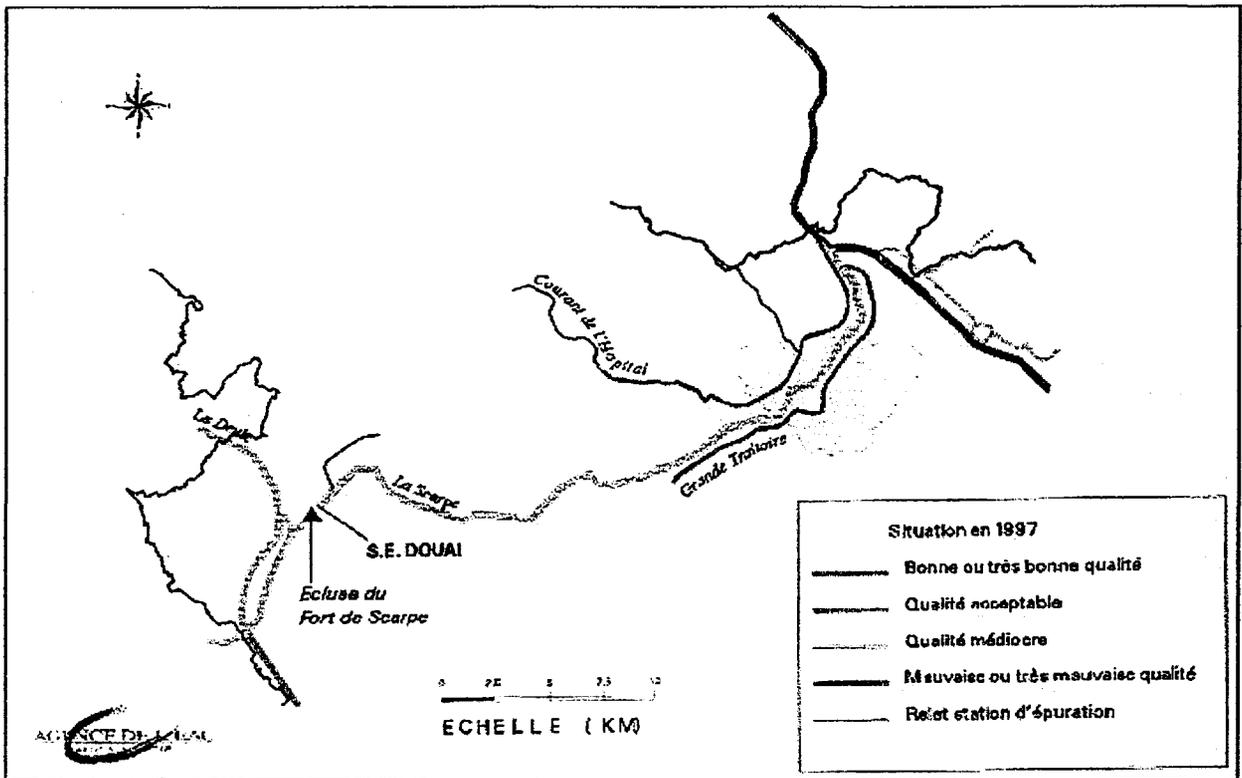


FIGURE III-1 A : LOCALISATION DE LA SCARPE

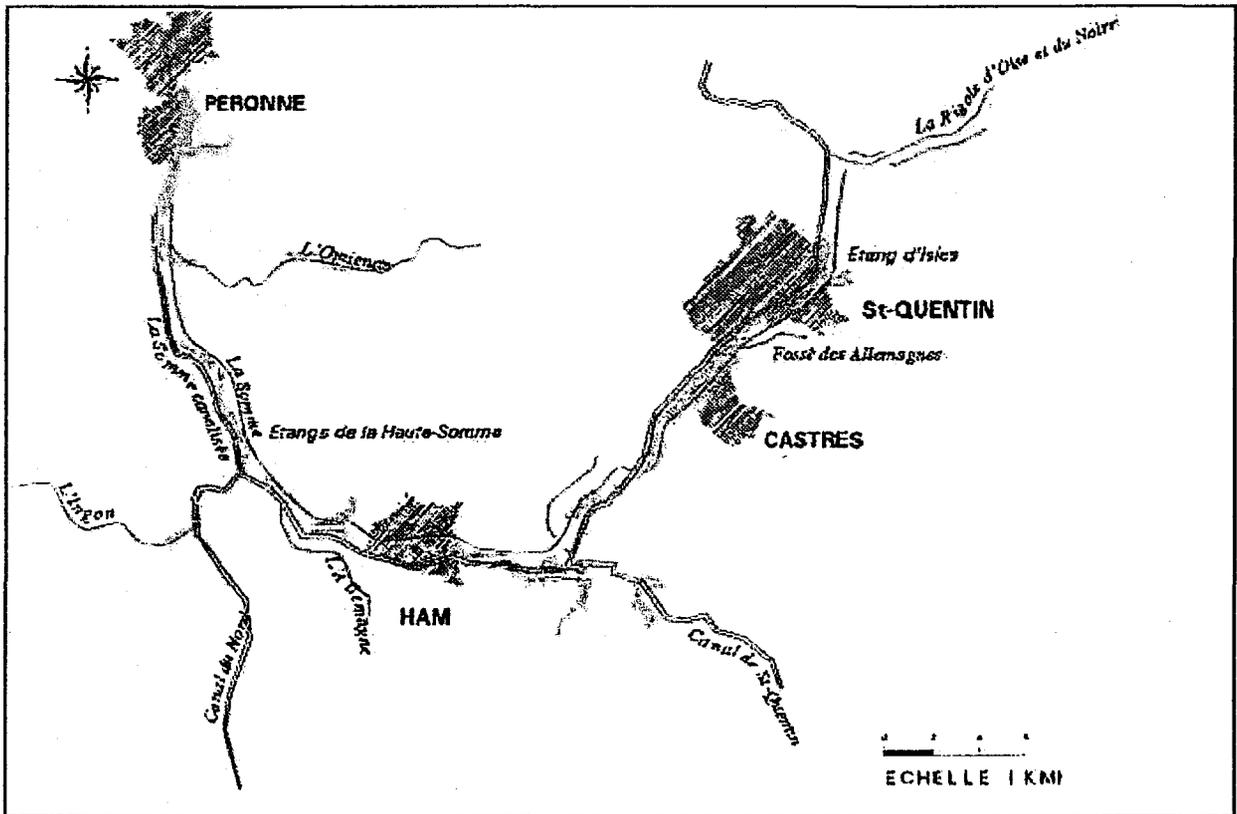


FIGURE III-1 B : LOCALISATION DES POINTS DE PRELEVEMENT SUR LA SOMME

## 3.1.2. CARACTERISTIQUES DES SEDIMENTS

### 3.1.2.1 Etude granulométrique

Nous avons utilisé, pour la caractérisation granulométrique, la classification internationale employée en géologie (Wentworth, 1962). Les particules sont classées en sept catégories en fonction de leur taille (tableau III-2).

Taille des particules	Classe granulométrique
$2 \text{ mm} < \varnothing < 2 \text{ cm}$	Graviers et cailloutis
$1 \text{ mm} < \varnothing < 2 \text{ mm}$	Sables très grossiers
$500 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 1 \text{ mm}$	Sables grossiers
$250 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 500 \text{ }\mu\text{m}$	Sables moyens
$125 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 250 \text{ }\mu\text{m}$	Sables fins
$63 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 125 \text{ }\mu\text{m}$	Sables très fins
$\varnothing < 63 \text{ }\mu\text{m}$	Silts et argiles

TABLEAU III-2 : REPARTITION GRANULOMETRIQUE (WENTWORTH, 1962).

L'analyse granulométrique, réalisée sur un granulomètre de type CILAS HR 850-B, nous a permis de préciser la distribution de particules fines dans un domaine s'étendant de 1,2 à 600  $\mu\text{m}$ . Tous les sédiments de surface ont été analysés pour les deux sites. Une étude plus fine a été réalisée dans le cadre de la campagne de Juin sur la Scarpe et la Somme, où la granulométrie a été déterminée à différents niveaux des carottes sédimentaires (fig. III-2).

Les profils granulométriques des carottes *Scar.am.juin* et *Scar.av.juin* ne montrent pas d'évolution marquée avec la profondeur. Ceci souligne la grande homogénéité verticale de ces deux colonnes sédimentaires. Cette homogénéité se retrouve sur la carotte *Som.av.juin*. Quant à la fraction fine de la carotte *Som.am.juin*, elle fluctue de 47 à 83 %. A l'inverse de la

Scarpe, les particules fines semblent légèrement plus abondantes en aval de la station d'épuration située sur la Somme.

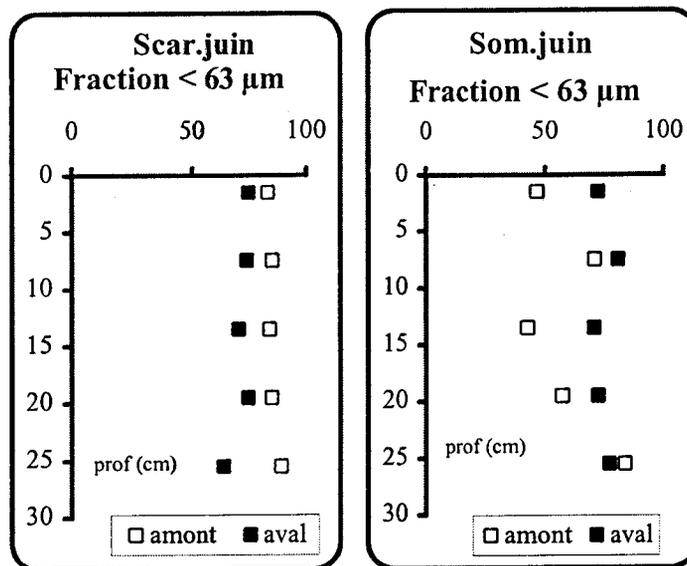


FIGURE III-2 : PROFILS GRANULOMETRIQUES DES CAROTTES *SCAR.AM.JUIN*, *SCAR.AV.JUIN*, *SOM.AM.JUIN* ET *SOM.AV.JUIN*.

Carottes	Fraction < 63 µm (%)
<i>Scar.am.fev</i>	86
<i>Scar.av.fev</i>	75
<i>Scar.am.juin</i>	84
<i>Scar.av.juin</i>	75
<i>Scar.am.nov</i>	87
<i>Scar.av.nov</i>	75
<i>Som.am.fev</i>	54
<i>Som.am.juin</i>	47
<i>Som.av.juin</i>	72
<i>Som.am.nov</i>	74
<i>Som.av.nov</i>	79

TABLEAU III-3 : GRANULOMETRIE DE L'ENSEMBLE DES SEDIMENTS DE SURFACE.

En général, la fraction inférieure à 63  $\mu\text{m}$  représente environ 75 % des sédiments de surface en aval de la station de la Scarpe (tableau III-3) et de l'ordre de 85 % pour les sédiments amont, ce qui pourrait être en faveur d'un apport de grosses particules provenant de la station d'épuration. Ceci ne s'observe pas dans le cas de la Somme. Au contraire, la fraction représentant les silts et les argiles est nettement supérieure (de 72 à 79 %) en aval de la station. Les sédiments amont apparaissent quant à eux plus hétérogènes : la fraction fine représente 47 % au mois de Juin et 74 % au mois de Novembre. Ceci est à rapprocher du fait que le point amont sur la Somme est sur un milieu à écoulement hétérogène : cela se ressent sur la régularité des colonnes sédimentaires.

Différentes études ont montré l'importance, d'un point de vue géochimique, de la fraction < 63  $\mu\text{m}$  (Ongley et al, 1982 ; Lick, 1982) et compte tenu de la répartition granulométrique rencontrée dans les sédiments prélevés, nous avons effectué la totalité des analyses des sédiments sur cette fraction.

### ***3.1.2.2 Minéralogie des argiles***

L'analyse minéralogique des argiles, réalisée au laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de l'Université de Lille I (UA CNRS n° 719), a été effectuée sur les premières tranches de chaque carotte sédimentaire pour les deux sites. Un spectre des minéraux argileux est représenté en annexe. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-4.

Dans le cas de la Scarpe, des différences peu significatives sont mises en évidence lors de cette étude. Les composés majoritaires rencontrés sont la kaolinite (25 à 50 %) et les interstratifiés (illite-smectite, 30 à 50 %). L'illite, quant à elle, est présente en plus faible quantité (15-20 %) mais peut atteindre 40 % pour les sédiments de surface des carottes *Scar.av.fev* et *Scar.av.juin*.

Dans le cas de la Somme, l'analyse des premiers centimètres des carottes *Som.am.fev* et *Som.av.nov* révèle la présence de chlorite (10 à 20 %). Les argiles rencontrées sont également constituées de kaolinite, d'illite et d'interstratifiés (illite-smectite).

	Interstratifiés (%)	Illite (%)	Kaolinite (%)	Chlorite (%)
<i>Scar.am.fev</i>	30	16	54	-
<i>Scar.av.fev</i>	35	42	23	-
<i>Scar.am.juin</i>	43	17	40	-
<i>Scar.av.juin</i>	29	35	36	-
<i>Scar.am.nov</i>	46	22	32	-
<i>Scar.av.nov</i>	48	16	36	-
<i>Som.am.fev</i>	38	36	16	10
<i>Som.av.juin</i>	42	32	26	-
<i>Som.av.nov</i>	37	24	21	18

TABLEAU III-4 : REPARTITION DES ARGILES PRESENTES DANS LES SEDIMENTS DE SURFACE

### 3.1.2.3 Carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est représentatif de la matière organique.

Pour les deux rivières et quelle que soit la saison, le COT dans la partie amont varie peu avec la profondeur (fig. III-3). Les valeurs s'échelonnent de 3 à 6 %, en moyenne, sur la Scarpe amont et sur la Somme amont, valeurs caractéristiques des milieux continentaux riches en matière organique. La fraction de carbone organique étant importante, la quantité de carbone organique facilement dégradable pourrait ne pas être un facteur limitant pour les phénomènes diagénétiques, ce qui est en accord avec les faibles variations en COT observées avec la profondeur. Le pourcentage consommé est négligeable ce qui conduit à un phénomène de préservation apparente du carbone organique (Canfield, 1994). Une différence notable est constatée dans le cas de la Scarpe aval où les valeurs sont 3 à 4 fois (de 10 à 19 %) plus importantes qu'en amont et tendent à augmenter avec la profondeur. Ceci peut s'expliquer par un apport de matière organique venant de la station d'épuration. Ce phénomène ne s'observe pas sur la Somme, en raison peut être, du choix du point de prélèvement aval. En effet, le rejet de la station s'effectue dans le fossé des Allemagnes situé très en amont du point de prélèvement aval. Le débit de ce cours d'eau étant faible (0,5 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>),

la matière organique, éventuellement rejetée par la station, pourrait facilement décanter (des curages sont d'ailleurs régulièrement effectués) et ainsi moins influencer les sédiments prélevés. Cette hypothèse n'a pu être confirmée, mais comme nous le verrons plus loin lors de l'étude des métaux, l'influence de la station est toutefois sensible quant à la qualité des sédiments au niveau du point de prélèvement aval.

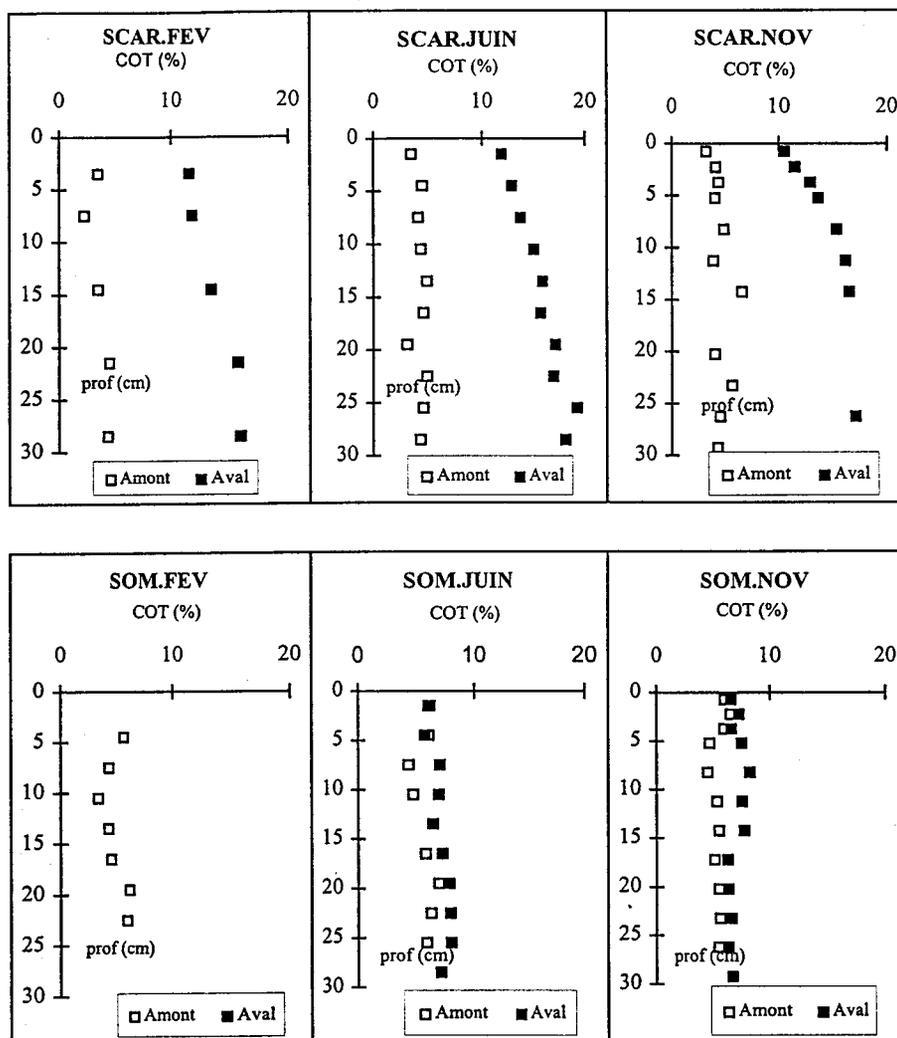


FIGURE III-3 : TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE TOTAL.

### 3.1.2.4. Les carbonates

Les profils des carbonates sont rassemblés figure III-4.

En général, on observe peu d'évolution de la teneur en carbonates en fonction de la profondeur pour toutes les carottes étudiées. Les teneurs en amont et en aval des stations sont

du même ordre de grandeur. Notons cependant que les sédiments prélevés en Somme sont plus riches en carbonates. Ceci n'est pas surprenant étant donné que la Scarpe coule en milieu alluvionnaire alors que la Somme est sur un substrat calcaire.

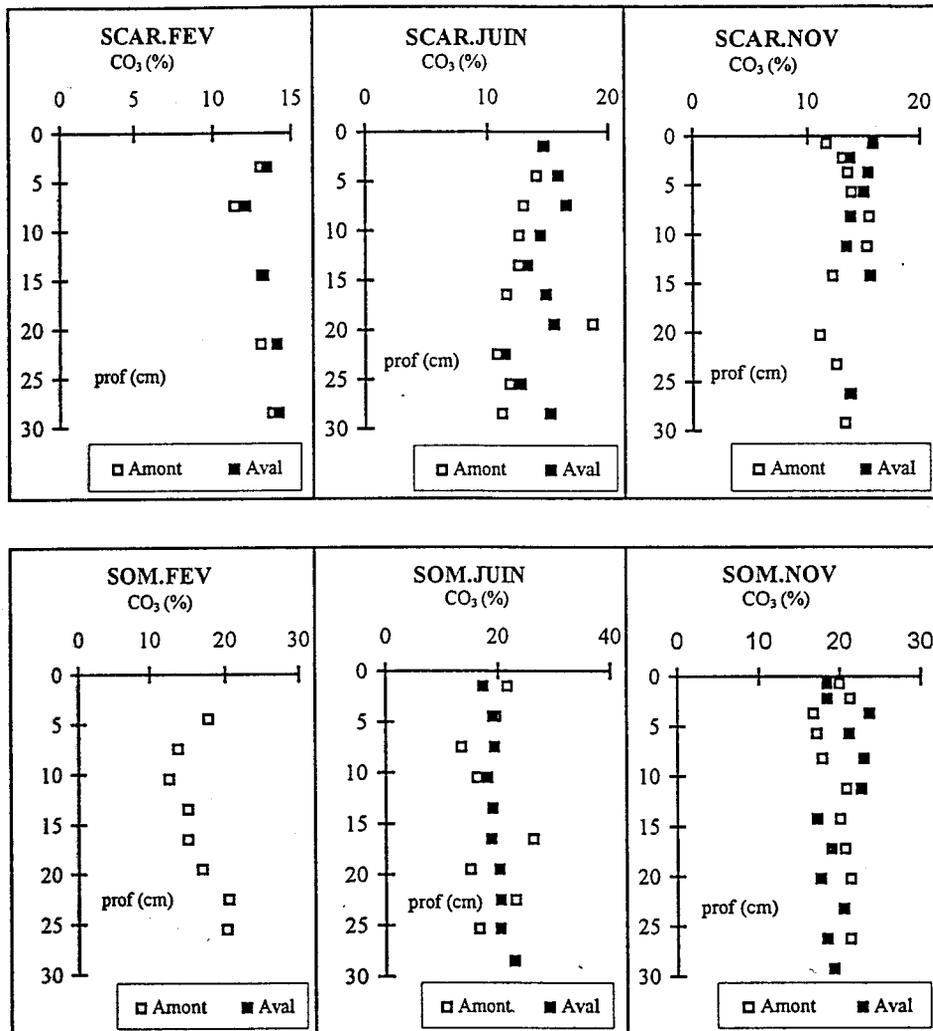


FIGURE III-4 : PROFILS EN CARBONATES POUR L'ENSEMBLE DES CAROTTES PRELEVEES.

### 3.1.3 LE PHOSPHATE ET LES METAUX DANS LA PHASE SOLIDE.

Les évolutions des teneurs en phosphate et en différents métaux sont représentées dans les figures III-5 à III-10 pour les trois campagnes réalisées sur la Scarpe et sur la Somme en amont et en aval des stations d'épuration.

### 3.1.3.1 *La Scarpe*

Nous pouvons constater dans un premier temps que les teneurs mesurées en différents éléments varient peu suivant les périodes de prélèvement, que ce soit en amont ou en aval de la station (fig. III-5 à III-7). Les points manquants dans les profils de *Scar.av.nov* sont dus à la granulométrie trop grossière de la partie intermédiaire de la carotte sédimentaire.

En amont de la station d'épuration, les concentrations varient peu avec la profondeur pour l'ensemble des éléments analysés. Ceci peut indiquer que seule une faible proportion de l'élément est mobilisée ou alors que les réactions de solubilisation sont rapidement compensées par des réprécipitations ou des réadsorptions (Martin, 1996). Nous pouvons toutefois noter une augmentation des teneurs en manganèse, zinc et fer au dessous de 15 cm de profondeur pour le mois de Novembre.

En aval de la station d'épuration, on observe une augmentation des concentrations pour toutes les carottes en Cr, Cu, V et seulement en Février et Juin pour Zn. Un enrichissement en phosphate apparaît également pour l'ensemble des campagnes. En général, les teneurs en phosphate évoluent peu en fonction de la profondeur excepté dans les 5 premiers centimètres de la carotte *Scar.av.nov* en raison peut être d'une diffusion. Cet enrichissement est à rapprocher du fait que la station de la Scarpe ne possède pas de système de déphosphatation.

Par contre, un appauvrissement en manganèse apparaît en Juin et Novembre qui pourrait s'expliquer par une réaction de réduction des oxydes comme nous le verrons lors de l'étude des eaux interstitielles.

FIGURE III-5 : PROFILS DE CONCENTRATION DE PHOSPHATE ET METAUX DANS LA CAROTTE SCAR.FEV.

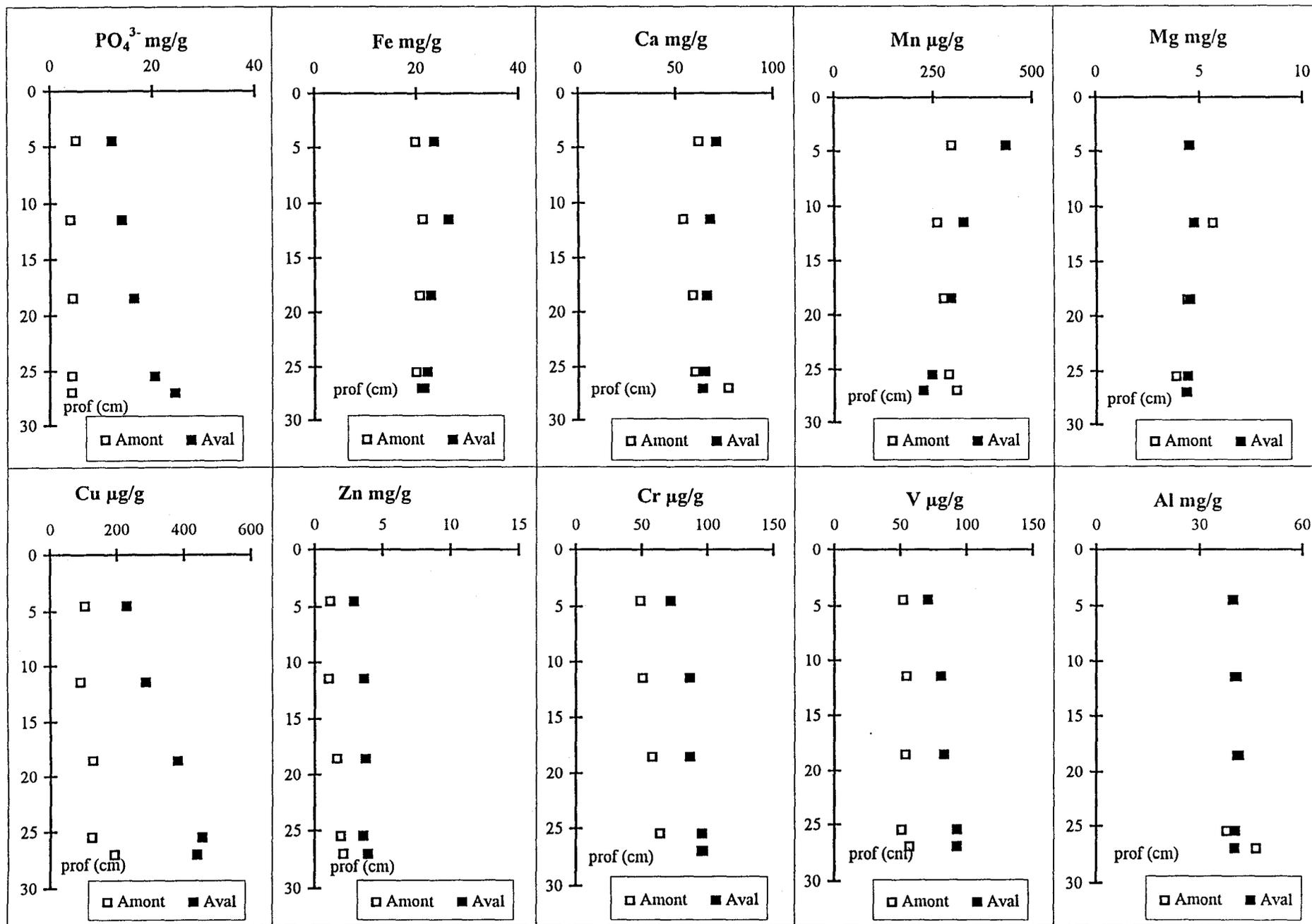


FIGURE III-6 : PROFILS DE CONCENTRATION DE PHOSPHATE ET METAUX DANS LA CAROTTE SCAR.JUIN.

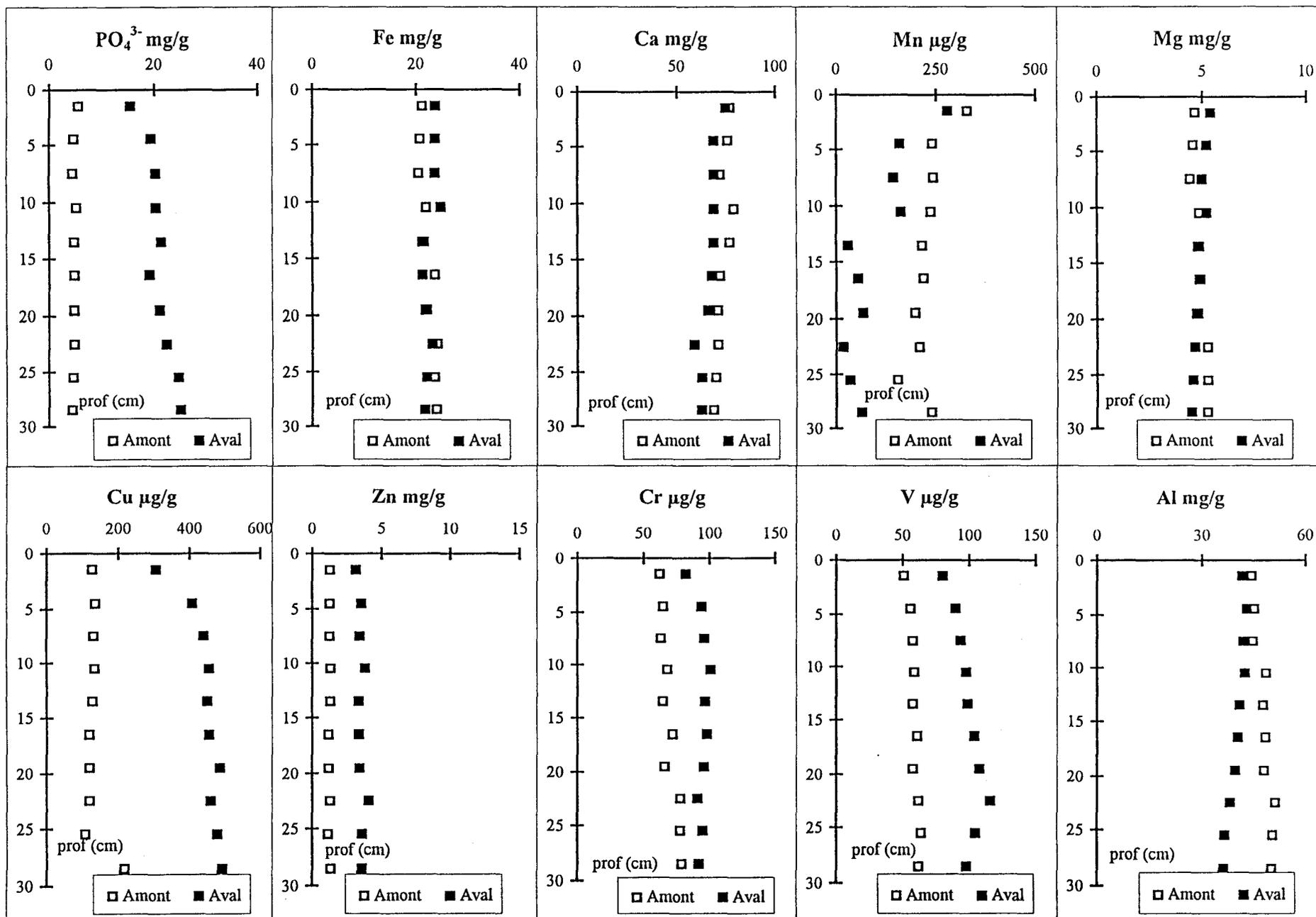
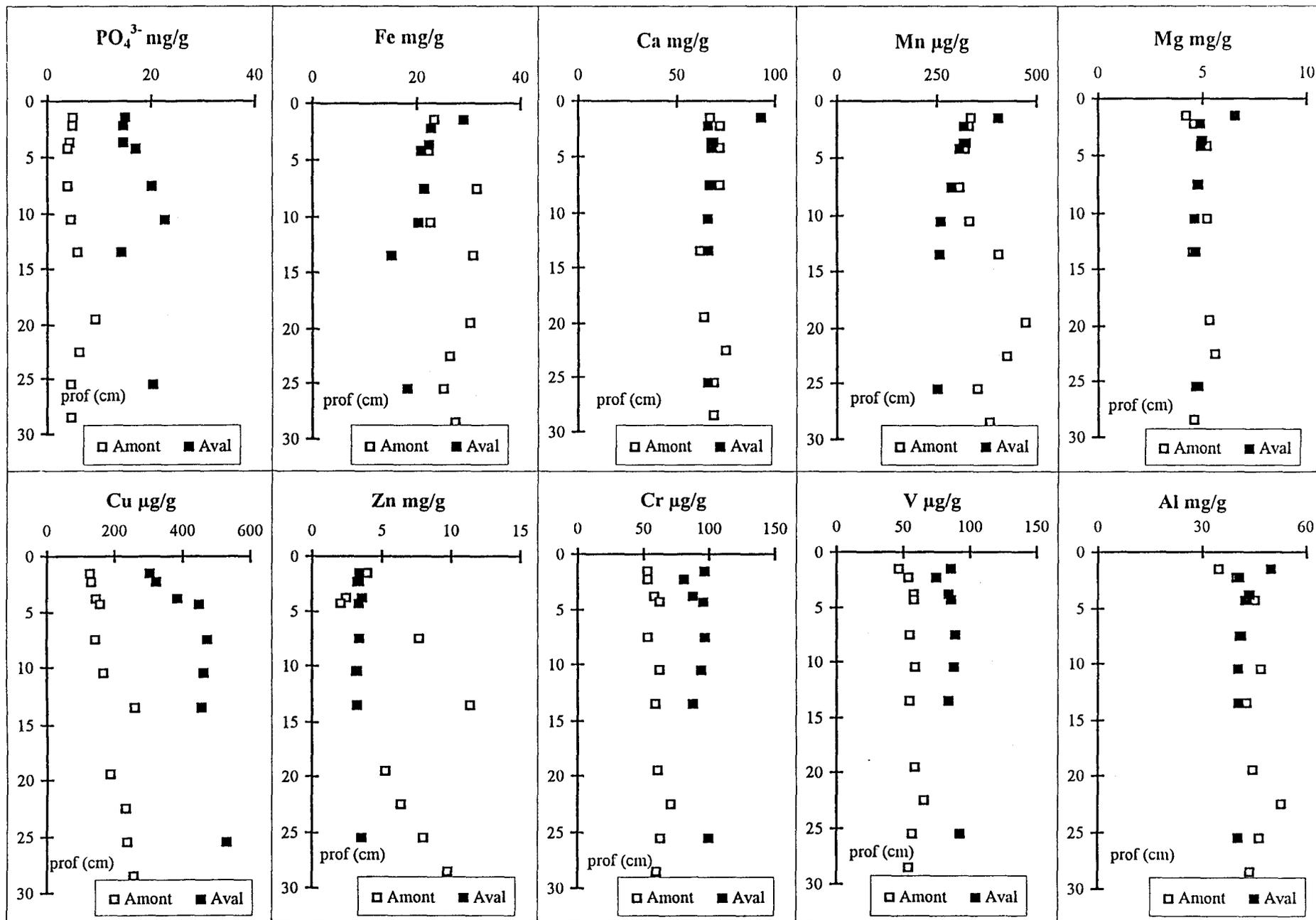


FIGURE III-7 : PROFILS DE CONCENTRATION DE PHOSPHATE ET METAUX DANS LA CAROTTE SCAR.NOV.



L'aluminium est généralement considéré comme un marqueur de la fraction argileuse. L'analyse granulométrique précédente (§ 3.1.2.1) nous a également permis, entre autres, de déterminer le pourcentage de cette fraction présente dans les sédiments étudiés (fig. III-11 b). L'ensemble des particules dont le diamètre est inférieur à  $2\ \mu\text{m}$  est généralement assimilé aux argiles par les géologues. Nous avons donc relié cette fraction aux teneurs en aluminium pour la campagne du mois de Juin.

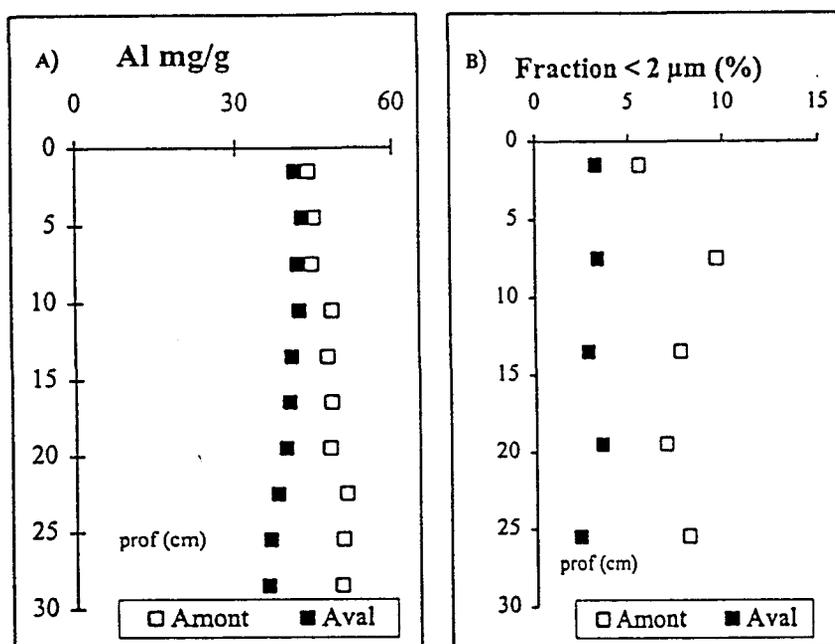


FIGURE III-11 : A) TENEUR EN ALUMINIUM DANS LA CAROTTE; B) FRACTION ARGILEUSE ( $< 2\ \mu\text{m}$ )  
*SCAR.JUIN.*

Comme le montre la figure III-11 b, la fraction argileuse est relativement stable en fonction de la profondeur pour le mois de Juin, notamment en aval de la station. Cette fraction apparaît en proportion plus importante pour la carotte amont, ce qui est en accord avec les teneurs en aluminium (fig. III-11, a) qui présentent un enrichissement en amont de la station d'épuration.

### 3.1.3.2 La Somme

Comme dans le cas de la Scarpe, nous constatons peu de variations des teneurs en métaux selon la période de prélèvement (fig. III-8 à III-10).

La répartition granulométrique des sédiments de la Somme prélevés au mois de Juin, nous a permis de déterminer la fraction argileuse (fig. III-12 a). Cette fraction est relativement stable avec la profondeur au point aval. En amont, la fraction argileuse présente une évolution irrégulière et en général moins marquée qu'en aval. Ceci est à rapprocher des concentrations en aluminium (fig. III-12 b) où toutefois l'enrichissement en cet élément en aval est moins prononcé que dans le cas de la Scarpe.

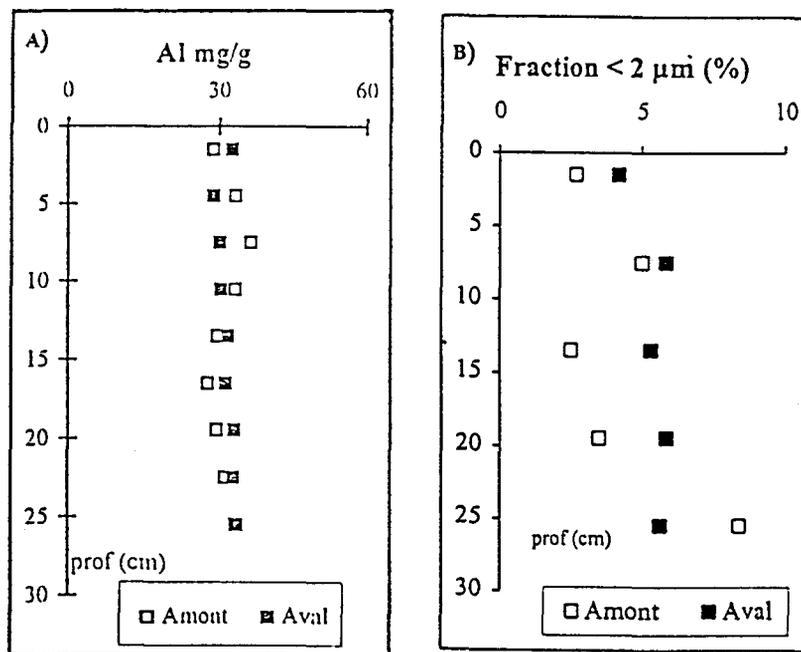


FIGURE III-12 : A) TENEUR EN ALUMINIUM ; B) FRACTION ARGILEUSE (< 2 µm) DANS LE CAS DE LA CAROTTE SOM.JUIN.

Contrairement à ce qui a été observé sur la Scarpe, les teneurs en phosphate et en métaux, pour les couches supérieures tout au moins, diffèrent peu d'amont en aval de la station d'épuration (fig. III-8 à III-10), si l'on excepte le manganèse et le zinc pour la carotte *Som.av.nov*. L'incidence de la station sur la qualité des sédiments superficiels est peu visible.

Cependant, aux mois de Juin et Novembre en aval de la station d'épuration, nous observons aux environs de 20 cm de profondeur (Fig. III-9 et III-10) une augmentation de la

FIGURE III-8 : PROFILS DE CONCENTRATION DE PHOSPHATE ET METAUX DANS LA CAROTTE SOM.FEV.

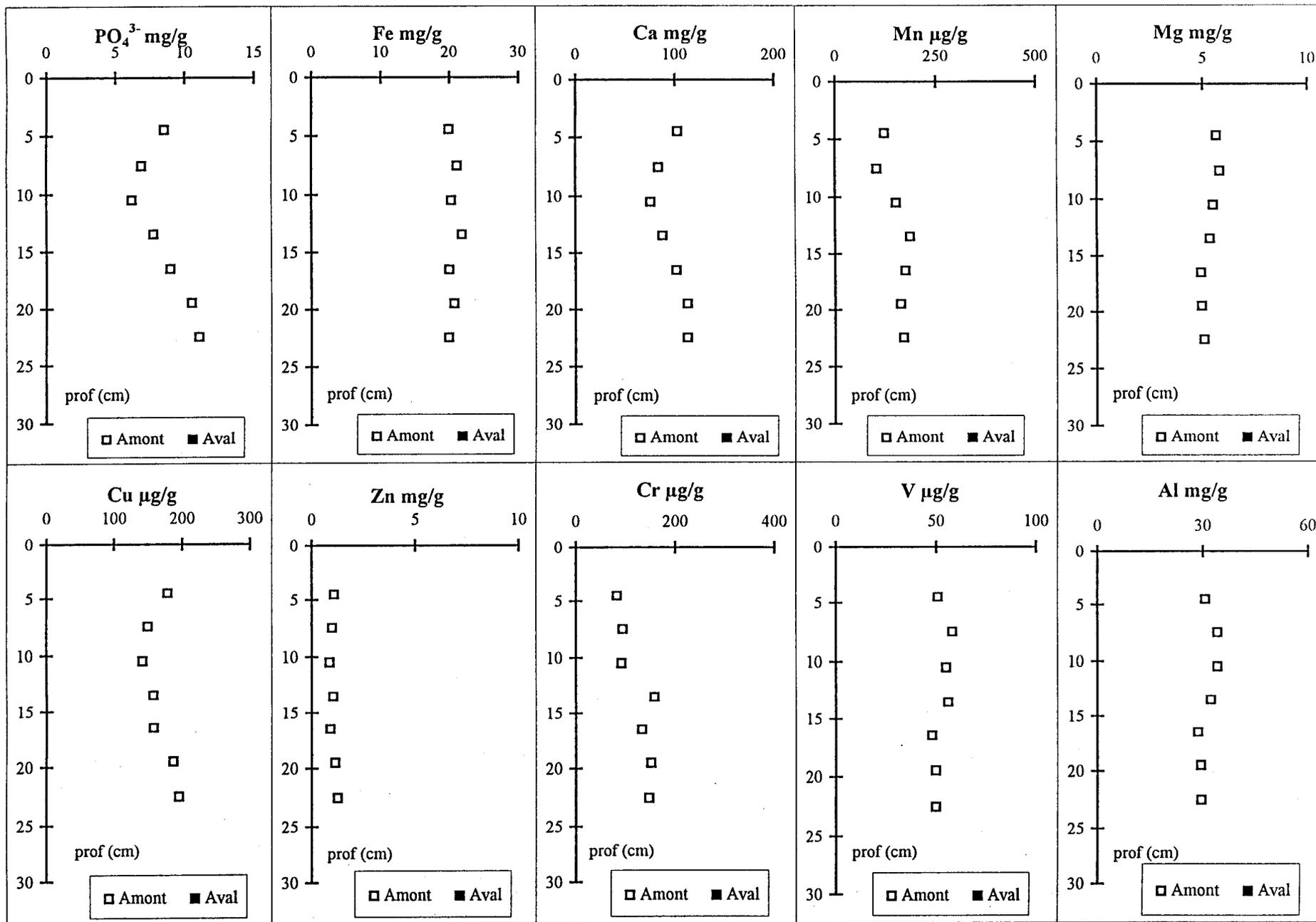
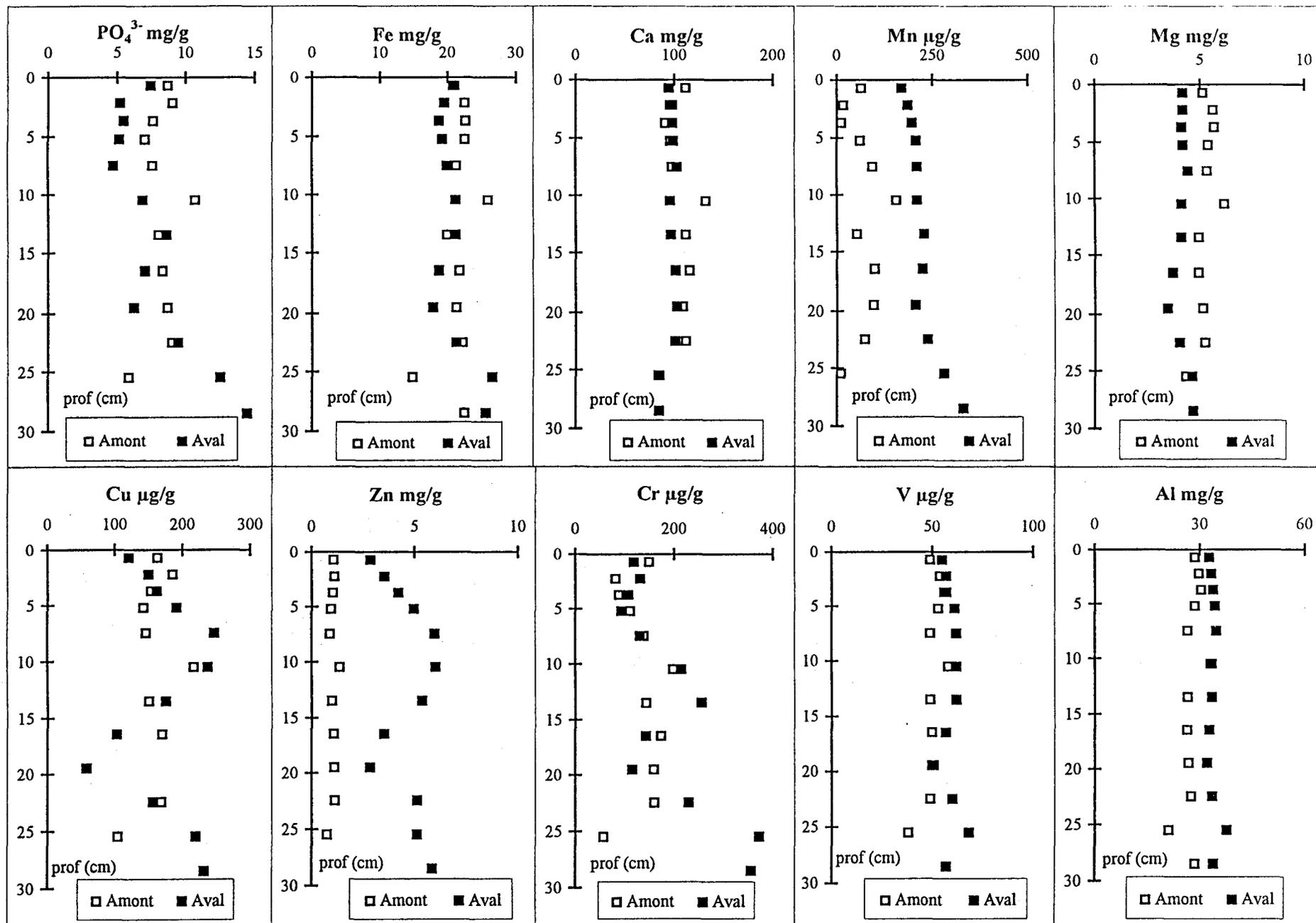




FIGURE III-10 : PROFILS DE CONCENTRATION DE PHOSPHATE ET METAUX DANS LA CAROTTE SOM.NOV.



teneur en phosphate, chrome, cuivre, zinc et vanadium, augmentation qui se caractérise par une « cassure » dans les différents profils. Ce phénomène, peu habituel, a retenu notre attention et nous avons tenté d'en donner une explication.

### 3.1.3.2.1 Etude de profils de concentration dans les carottes *Som.juin* et *Som.nov*-Datation du sédiment

Nous venons de souligner que les profils de concentrations en aval au mois de Juin en certains éléments tels que le phosphate, le vanadium, le chrome, le cuivre et le zinc ne faisaient pas apparaître de gradient en fonction de la profondeur, mais une augmentation plus ou moins marquée aux environs de -19 cm. Nous retrouvons cette particularité en Novembre (fig. III-10) mais pour une profondeur voisine de -23 cm. La « cassure » entre Juin et Novembre a subi une évolution relative, évolution que nous avons attribuée à un enfouissement progressif dû à la sédimentation durant les cinq mois séparant les prélèvements. Au dessous de cette « cassure », les teneurs en métaux tels que V, Cr, Cu et Zn et en phosphate apparaissent supérieures à celles de l'amont. Il est logique de penser que cet enrichissement relativement ancien provient des rejets de la station avant que le procédé de déphosphatation par voie biologique ne soit mis en place. L'installation de ce dernier remonte à Janvier 1995. L'existence de la « cassure » dans la colonne sédimentaire, compte tenu de l'hypothèse précédente et des dates de prélèvement (Juin 1996 et Novembre 1996), nous permet d'accéder à une estimation du taux de sédimentation moyen aux environs de 10 cm.par an. Afin de vérifier cette valeur ou tout au moins l'ordre de grandeur, nous avons procédé à la pose de pièges à sédiment en amont et en aval de la station. Les pièges utilisés sont représentés sur la figure III-13. Ils sont constitués d'un tube en polycarbonate de 30 cm de longueur environ et de 4 cm de diamètre et sont surmontés d'un entonnoir en Nalgène de 10 cm de diamètre. Le tout est fixé sur un socle en béton.



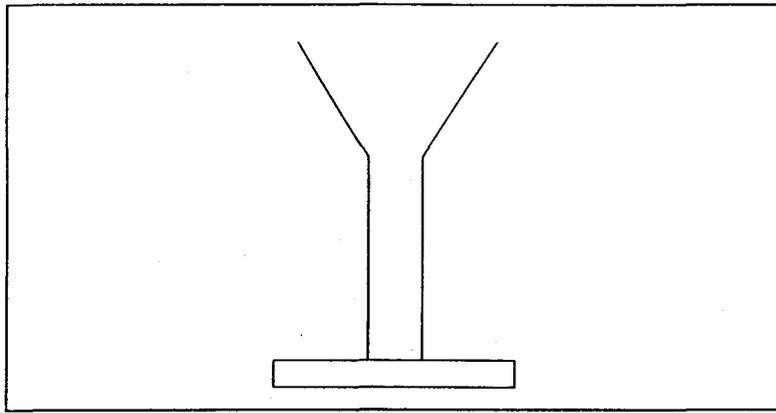


FIGURE III-13 : PIEGES A SEDIMENT.

Ces pièges ont été mis en place le 11 Mars 1997 et retirés le 25 Mai 1997. Malheureusement, un des pièges n'a pu être exploité (en raison de malveillance) ce qui nous conduit à effectuer les calculs de taux de sédimentation uniquement sur le piège amont.

Le taux de sédimentation,  $\omega$ , pour la période de pose des pièges est estimé à partir du rapport des diamètres de l'entonnoir et du tube. Il est donc calculé de la façon suivante :

$$\omega = \frac{\text{diamètre du tube}}{\text{diamètre de l'entonnoir}} \times \frac{1}{\text{nombre de jours de pose}} \times \text{hauteur de sédiment récolté} \times 365$$

$\omega$  s'exprime en  $\text{cm.an}^{-1}$ .

La hauteur de sédiment récolté (3,2 cm) nous permet d'évaluer le taux de sédimentation à environ  $6,3 \text{ cm.an}^{-1}$ . Ce taux correspond à la sédimentation en amont de la station. Si l'on tient compte de l'apport non négligeable en MES dû aux rejets de la station (tableau III-1) et des incertitudes inhérentes à ce type de calcul, nous pouvons admettre que l'ordre de grandeur pour le taux de sédimentation estimé en aval est respecté. L'hypothèse de l'attribution de la « cassure » aux rejets de la station avant l'installation du traitement de déphosphatation est tout à fait plausible. La station jouerait un rôle important sur la qualité des sédiments. De plus, le traitement biologique bloquerait également les métaux tels que : Cr, Cu, V et Zn.

L'effet du traitement chimique (ajouté au traitement biologique) du phosphore n'a pu être constaté à partir des teneurs totales en phosphates relevées lors de la campagne organisée en Novembre 1996. En effet, la station n'est équipée d'un dispositif de traitement du phosphore par voie chimique que depuis le mois de Juillet 1996.

L'analyse des métaux et du phosphate dans la colonne sédimentaire permet déjà d'observer certaines différences en aval des stations d'épuration de la Scarpe et de la Somme. Nous pouvons avancer que le simple traitement biologique du phosphore mis en place par la station de la ville de St Quentin s'avère efficace quant à la qualité des sédiments, alors que sur la Scarpe, la station contribue à la contamination des sédiments.

### ***3.1.3.3 Les sulfures particuliers***

La formation de sulfure de fer aurait un rôle non négligeable dans le cycle des sels nutritifs notamment le phosphore (De Groot, 1990 ; Golterman et De Groot, 1994). Le phosphate contenu dans le sédiment se présente sous forme organique et inorganique. La fraction inorganique est principalement constituée de phosphate lié aux hydroxydes de fer et aux minéraux authigènes. En milieu anoxique, la réduction des hydroxydes de fer libère du fer sous forme Fe(II). Combiné à  $S^{2-}$  formé pendant la sulfatoréduction, le Fe(II) forme du FeS. La conversion de FeOOH en FeS diminue alors l'adsorption du phosphate si le milieu devient anoxique.

Nous avons dosé les sulfures dans la phase solide pour les carottes *Scar.av.nov* et *Som.av.juin*. Une attaque en deux temps a permis de séparer les sulfures en deux fractions AVS (Acide Volatile Sulfide) et CRS (Chromium Reducible Sulfide) (Martin, 1996). La fraction AVS comprend le monosulfure de fer amorphe et serait thermodynamiquement métastable (Lasorsa et Casas, 19 ) ; la fraction CRS, thermodynamiquement stable, regroupe la pyrite ( $FeS_2$ ), le soufre et les polysulfures. Chacune des fractions est représentée en fonction de la profondeur pour les deux carottes (fig. III-14).

Les niveaux de concentration sont quasiment toujours supérieurs pour *Scar.av.nov*. De telles valeurs sont couramment rencontrées dans la littérature pour des milieux marins et estuariens (Howarth et Jorgensen, 1984 ; Goldhaber et al, 1977 ; Martin, 1996). Dans cette carotte, les teneurs en sulfate de l'eau interstitielle tendent rapidement vers zéro (fig III-18) ce qui est en faveur d'une limitation de la production de sulfures par la teneur en sulfate et non par la matière organique.

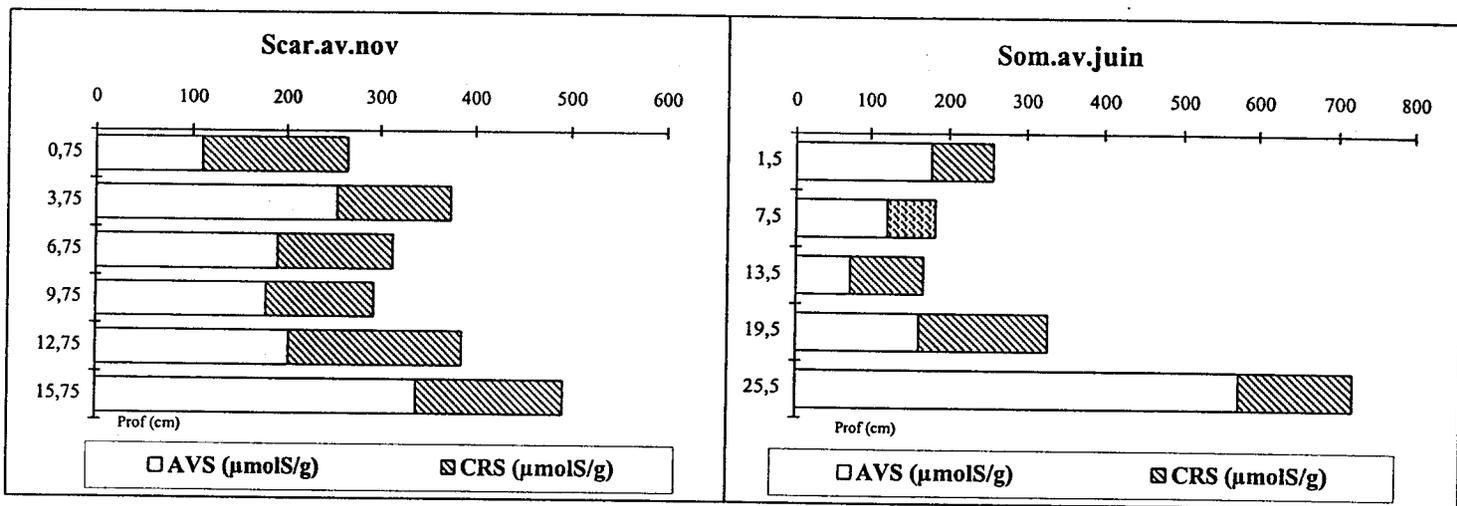


FIGURE III-14 : TENEURS EN SULFURES PARTICULAIRE POUR LES CAROTTES SCAR.AV.NOV ET SOM.AV.JUIN.

Ces profils font apparaître une augmentation nette en fonction de la profondeur. Une très forte proportion d'AVS apparaît tant pour *Scar.av.nov* que pour *Som.av.juin*. Cette répartition se retrouve en de rares occasions (Bertolin et al, 1995). Ceci serait indicateur de sédiments récents, FeS se formant beaucoup plus rapidement que FeS<sub>2</sub>. En général, les sulfures se retrouvent majoritairement sous forme de CRS (Martin, 1996).

Les fortes teneurs en sulfures présentes dans les carottes étudiées indiquent une réduction importante des oxydes et hydroxydes de fer suivie d'une libération potentielle des phosphates associés. La formation de ces sulfures aura donc une incidence sur la diagénèse des phosphates.

### ***3.1.3.4 Contamination des sédiments***

Dans le cadre de la surveillance des métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg et As) présents dans les sédiments des cours d'eau du bassin Artois-Picardie, l'Agence de l'Eau réalise des prélèvements sur l'ensemble du bassin. Au regard des résultats, elle détermine un indice global de contamination des sédiments. Lorsque celui-ci est inférieur à 3, la contamination est qualifiée de « faible », lorsqu'il est compris entre 3 et 9, la contamination est « moyenne », et lorsqu'il est supérieur à 9, la contamination est « forte ». Pour ce qui concerne la Scarpe, cet indice est de 29 à Râches (en aval de Douai, à proximité du point de prélèvement). Pour la Somme, cet indice est voisin de 9 à Gauchy (proche des points de prélèvement). Ces deux rivières sont en général fortement contaminées au niveau des sédiments.

La qualité des sédiments influence évidemment celle de l'eau. Un indice de qualité générale des eaux est également disponible. Il est déterminé par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour une fréquence annuelle de douze prélèvements. Cet indice est de 3 pour la Scarpe (Annuaire de la qualité des eaux de surface du bassin Artois-Picardie 1995, Scarpe-Escaut), ce qui correspond à des eaux pouvant poser des problèmes quant à la survie des poissons et seulement utilisables pour des usages industriels peu exigeants. Il est de 2 pour la Somme (Annuaire de la qualité des eaux de surface du bassin Artois-Picardie 1995, Somme), c'est à dire que les eaux, quoique difficilement, sont potentiellement transformables en eau potable.

### ***3.1.3.5 Teneurs en phosphate : comparaison avec d'autres sites d'étude***

Nous avons reporté dans le tableau III-5 les concentrations en phosphate total contenus dans les sédiments prélevés en différents sites (eaux douce ou marine), ainsi que celles trouvées dans les sédiments de la Scarpe et de la Somme. Les teneurs en phosphate total s'échelonnent de 0,3 à 24 mg.g<sup>-1</sup> selon le site. Les sédiments étudiés dans ce travail sont parmi les plus chargés en phosphate, particulièrement ceux de la Scarpe. Les valeurs sont proches de celles de sédiments lacustres.

Lieu	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> total (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Lac Søbygaard	≈ 24	Søndergaard et al (1993)
Lac Groot Vogelenzang	≈ 5	Quaak et al (1993)
Lagon de Venise	≈ 0,4	Sfriso et al (1995)
Wadden Sea	0,3-0,5	De Jonge et al (1993)
Golf du Mexique	0,2-4,4	Huanxin et al (1994)
Seine (estuaire)	3-5	Martin (1996)
Gironde (estuaire)	0,4-2,4	Andrieux-Loyer(1996)
Loire (estuaire)	0,6-4,3	Andrieux-Loyer (1996)
Charente	0,3-2	Gaultier (1994)
St Laurent	≈ 5	Sundby et al (1992)
Rivière Moresby	1,4-7,5	Eyre (1994)
Scarpe	5-15	Cette étude
Somme	4-8	Cette étude

TABLEAU III-5 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN PHOSPHATE TOTAL DANS DIFFERENTS SEDIMENTS DE SURFACE.

## 3.2 EAU INTERSTITIELLE

Nous donnons, dans un premier temps les résultats relatifs aux paramètres suivants : pH,  $E_H$ , alcalinité et teneurs en sulfate. Puis après une discussion globale, nous présentons les profils des teneurs métalliques et du phosphate dissous.

### 3.2.1 PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES

#### 3.2.1.1 *Variation du pH*

Le pH est mesuré directement dans le sédiment. Les profils de pH pour la Scarpe et la Somme sont rassemblés dans la figure III-15.

Quels que soient le mois de prélèvement et le cours d'eau, le pH de la colonne d'eau est en général supérieur à celui mesuré dans le sédiment. La variation du pH au niveau de l'interface s'explique par les mécanismes d'oxydation de la matière organique, de réduction des nitrates, des oxydes de fer et de manganèse. La succession de réactions redox (§ 1.2.3.3) intervenant lors de ces processus, contribue à la modification de l'acidité du milieu (Morel, 1983).

En général, les profils de pH évoluent peu en fonction de la profondeur si ce n'est dans les cinq premiers centimètres de certaines colonnes sédimentaires où les réactions d'oxydo réductions peuvent avoir le plus d'influence. Les pH les plus faibles sont observés dans les sédiments de la Somme (pH  $\approx$  6,8 en Juin et  $\approx$  6,2 en Novembre) et dans la Scarpe au mois de Juin (pH  $\approx$  6,7), en raison peut être d'une activité bactérienne plus intense. Les plus fortes différences de pH entre l'amont et l'aval sont mesurées dans la Scarpe en Novembre. L'allure de certains profils sera discutée plus loin.

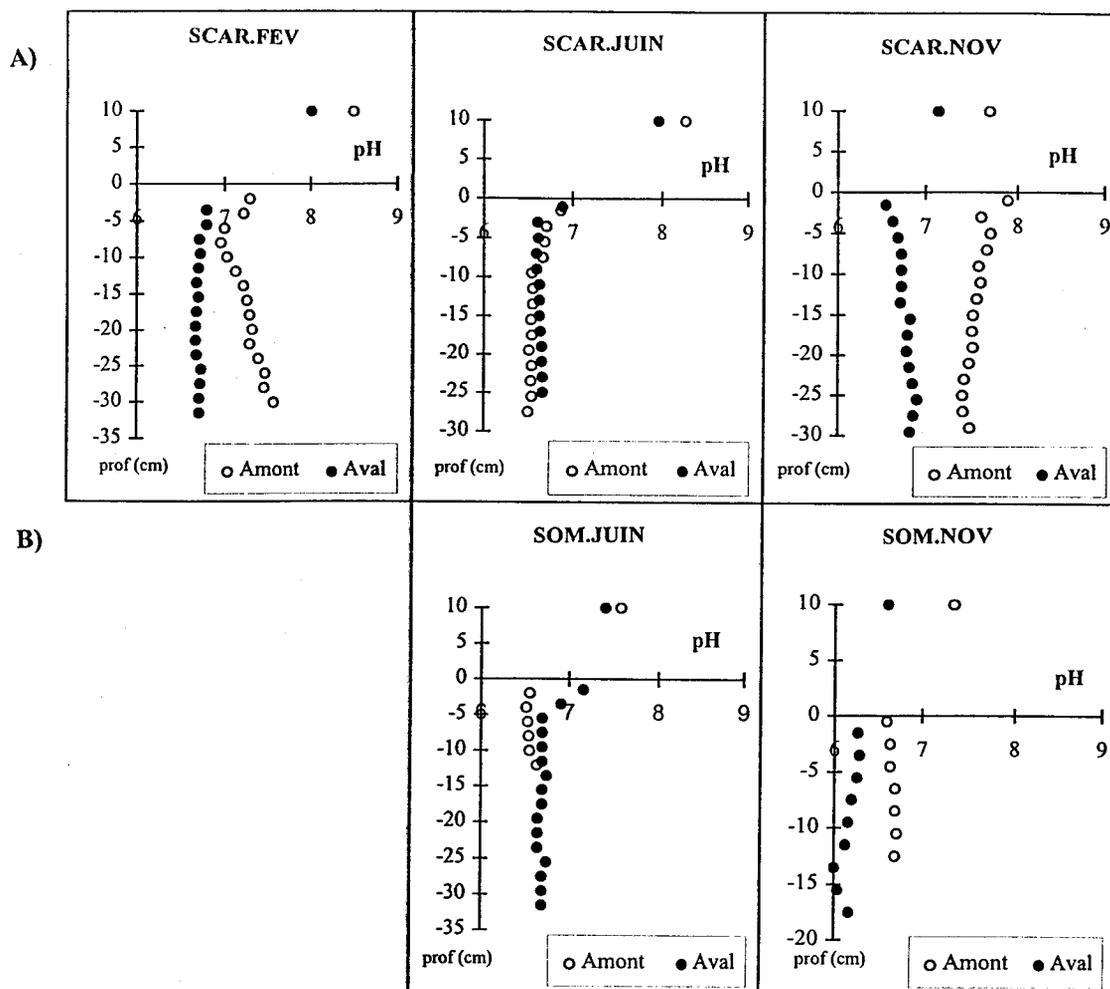


FIGURE III-15 : EVOLUTION DU pH EN FONCTION DE LA PROFONDEUR. A) LA SCARPE ; B) LA SOMME.

### 3.2.1.2 Variation du potentiel d'oxydo réduction

L'acquisition des profils de potentiel se fait directement par introduction de l'électrode dans la colonne sédimentaire. L'électrode utilisée est une électrode de marque INGOLD, combinée (référence Ag/AgCl). Les valeurs mesurées sont rapportées par rapport à l'électrode à hydrogène (E.N.H) en ajoutant +207 mV (Bülher et Galster, 1980). Il est important de souligner que le potentiel mesuré dans les sédiments est un potentiel mixte (Yu et Li, 1993), c'est à dire qu'il prend en compte plusieurs systèmes redox présents dans le milieu. Les valeurs obtenues sont donc difficilement exploitables, puisqu'elles reflètent la

superposition de l'état d'équilibre de plusieurs sous-systèmes. Cependant, le potentiel est un bon indicateur du caractère oxygène ou anoxique du milieu naturel malgré l'incertitude des valeurs obtenues. Une étude sur des sédiments de la Seine (Martin, 1996) montre une bonne corrélation entre les mesures de potentiel et les teneurs en oxygène. Ces dernières sont déterminées à l'aide d'une électrode à oxygène, pénétrant dans les premiers centimètres de la carotte. L'utilisation de cette technique, de plus en plus utilisée, reste cependant délicate et demande un dispositif micrométrique qui contrôle la profondeur de pénétration.

Les profils de potentiels mesurés lors des différentes campagnes de prélèvement sont reportés sur la figure III-16.

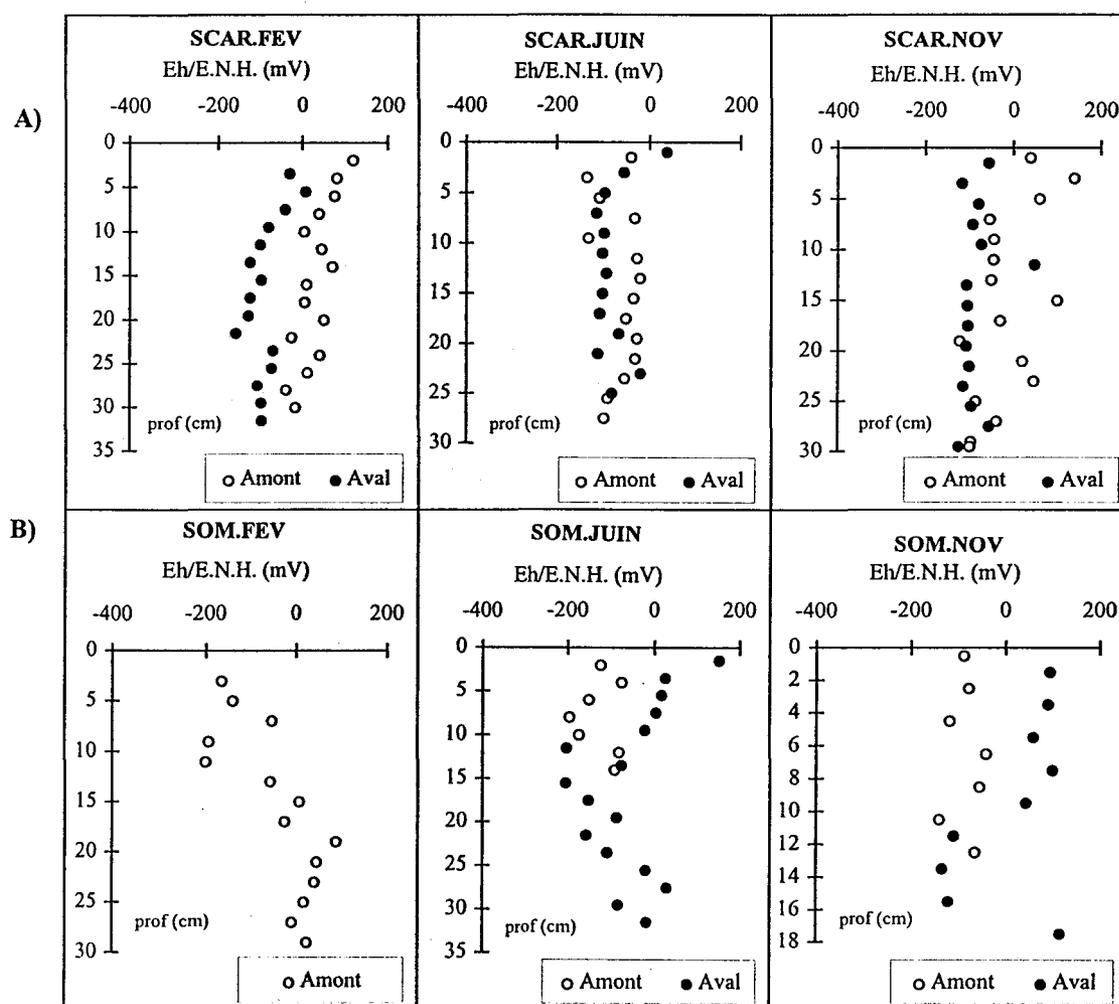


FIGURE III-16 : PROFILS DE POTENTIEL. A) LA SCARPE ; B) LA SOMME.

Les profils obtenus ne montrent pas de tendances significatives. Cependant, les mesures de potentiel effectuées dans la Scarpe montrent qu'en général les sédiments prélevés en aval de la station d'épuration présentent un caractère plus réducteur que ceux prélevés en amont. L'inverse est observé sur la Somme.

### 3.2.1.3 Carbone total inorganique dissous

La teneur en carbone total inorganique dissous ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) est obtenue par traitement mathématique, de la courbe pHmétrique destinée à déterminer l'alcalinité. Cette dernière est principalement due à l'ion  $\text{HCO}_3^-$  dans tous les échantillons étudiés. Nous avons tracé sur la figure III-17 les profils de carbone total inorganique dissous (C) pour les campagnes de Juin et Novembre.

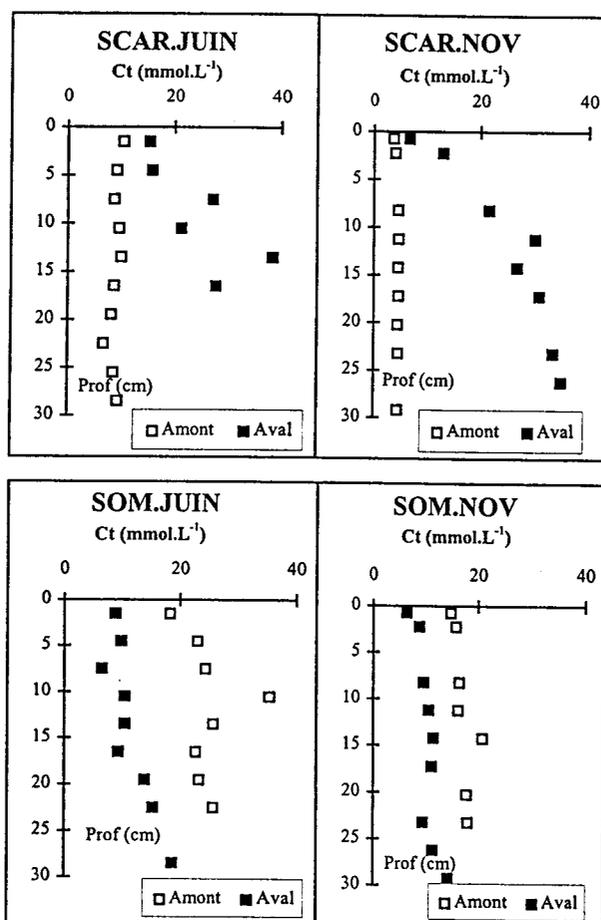


FIGURE III-17 : CARBONE TOTAL INORGANIQUE DISSOUS.

Les teneurs en  $C_i$  sont plus faibles en aval qu'en amont de la station d'épuration située sur la Somme à l'inverse de ce que l'on observe sur la Scarpe. Sur ce dernier site, les teneurs en carbone total inorganique dissous mesurées en aval augmentent de façon nette avec la profondeur, contrairement aux teneurs relevées en amont qui restent pratiquement constantes dans toute la colonne sédimentaire. De tels gradients se rencontrent fréquemment dans les sédiments côtiers riches en matière organique (Lerat et al, 1990 ; Bonanni et al, 1992 ; Barbanti et al, 1995). La majeure partie du carbone inorganique dissous provient de la dégradation de la matière organique sédimentaire. La station située sur la Scarpe rejetterait plus de carbone organique que celle de la Somme ce qui est en accord avec les valeurs de COT données dans le paragraphe précédent (3.1.2.3).

### 3.2.1.4. Les sulfates

Les teneurs en sulfate rencontrées dans les eaux interstitielles pour les deux rivières sont représentées en fonction de la profondeur dans la figure III-18.

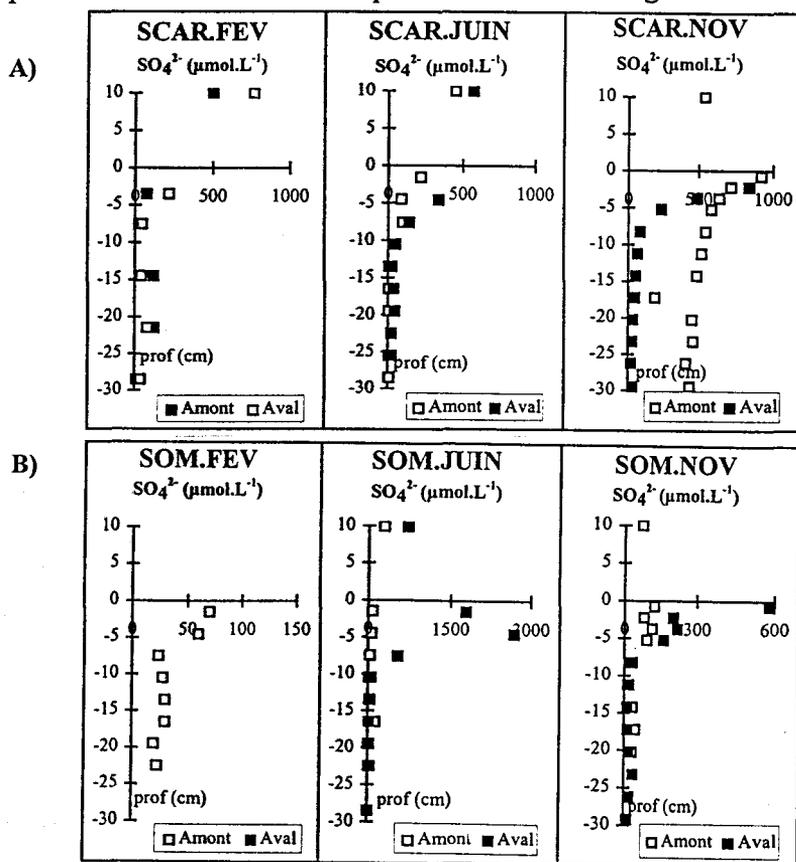


FIGURE III-18 : TENEURS EN SULFATE DISSOUS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR. A) LA SCARPE ; B) LA SOMME.

Les concentrations en sulfates dans les eaux interstitielles diminuent très rapidement avec la profondeur en raison des processus de réduction par l'intermédiaire de microorganismes en conditions anaérobies (les teneurs en nitrates sont négligeables). Ce phénomène est très net dans les deux sites d'études en aval des stations d'épuration pour le mois de Juin et surtout Novembre. Par contre, pour la Carotte *Scar.am.nov*, le profil semblerait indiquer un défaut (peu probable) de la matière organique « active », la concentration en sulfate dissous se stabilisant aux environs de 500  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ .

### 3.2.1.4.1. Réduction des sulfates et taux de sédimentation

#### 3.2.1.4.1.1. Description des profils de concentration : cas des carottes *Scar.av.nov* et *la Som.av.nov*.

Certains auteurs (Golhaber et Kaplan, 1975), ont mis en évidence, à partir de données d'un modèle diagénetique une corrélation entre le taux de dépôt d'un sédiment et le taux de réduction des sulfates. Ceci nous amène donc à détailler plus particulièrement les profils de concentration de sulfate en fonction de la profondeur pour deux carottes : *Scar.av.nov* et *Som.av.nov* (fig. III-19). Dans ces deux cas, le pas d'échantillonnage est plus précis, soit 1,5 cm. L'étude de ces profils nous permettra ainsi d'évaluer la vitesse de dépôt du sédiment dans les deux cours d'eau pour la période étudiée.

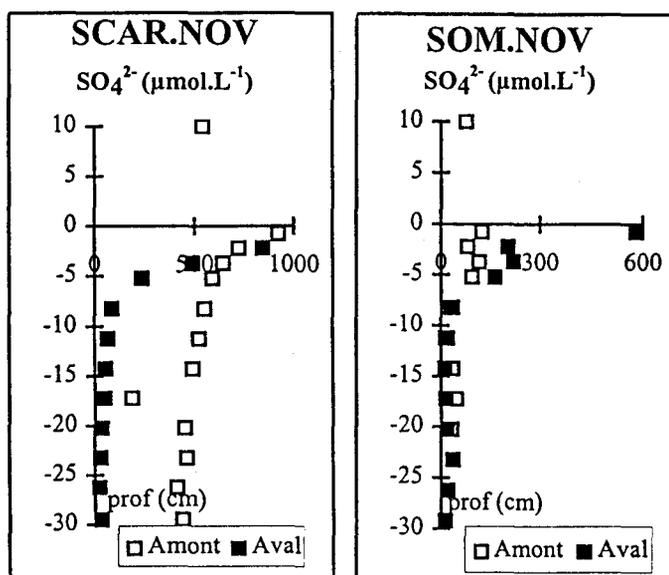


FIGURE III-19: PROFILS DE CONCENTRATION DES SULFATES EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.

A) *SCAR.AV.NOV*. B) *SOM.AV.NOV*.

Les profils de concentration de la Scarpe et de la Somme se décomposent en deux zones distinctes. Nous pouvons observer sur la première partie une diminution très nette des concentrations en sulfate de l'interface eau-sédiment à une profondeur d'environ 8 cm. Sur la seconde partie du profil, les teneurs en sulfates n'évoluent pratiquement plus. Il est courant de rencontrer de tels profils dans les eaux interstitielles (Val Klump et Martens, 1981 ; Barbanti et al, 1995 ; Martin, 1996).

La première partie de la courbe (0 à 10 cm de profondeur) reflète un état correspondant à la superposition de deux phénomènes en apparence antagonistes :

↳ la consommation des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices tend à provoquer la diminution des concentrations dans les eaux interstitielles.

↳ le gradient de concentration qui se crée ainsi à l'interface eau-sédiment et une profondeur donnée a tendance à accroître l'intensité du phénomène de diffusion.

#### 3.2.1.4.2. Principe de la méthode

Berner (1978) a regroupé une large gamme de données de taux de sédimentation variant de  $10^{-4}$  à  $100 \text{ cm.an}^{-1}$ . Le gradient de concentration correspondant à la diminution des teneurs en sulfate, ainsi que la mesure du taux de sédimentation (déterminé à l'aide de radioéléments) a permis le tracé d'un diagramme log-log représenté sur la figure III-20 et d'établir une équation empirique de la forme :

$$\omega = -B\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0$$

où  $\omega$  est le taux de sédimentation exprimé en  $\text{cm.an}^{-1}$ ,  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0$  représente le gradient de concentration de sulfate déterminé sous la zone de bioturbation (dans le cas où cette zone est non présente, juste sous l'interface eau-sédiment) et B est une constante souvent égale à 1 (Berner, 1978).

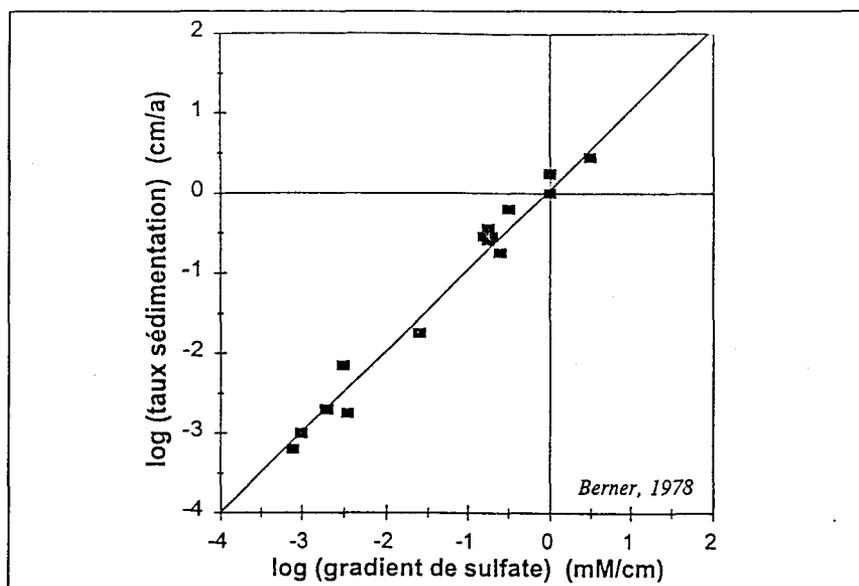


FIGURE III-20 : RELATION LOG-LOG ENTRE LE TAUX DE SEDIMENTATION ET LE GRADIENT DE CONCENTRATION EN SULFATE DANS LES EAUX INTERSTITIELLES (D'APRES BERNER, 1978).

Nous avons appliqué cette méthode de calcul, relativement simple, aux carottes *Scar.av.nov* et *Som.av.nov* afin, en particulier, de comparer dans le cas de la Somme le taux de sédimentation déterminé par le calcul à celui mesuré lors de la pose des pièges à sédiment.

Afin de valider cette méthode de calcul, Martin (1996) l'a étendue à d'autres sites pour lesquels il disposait des valeurs du taux de sédimentation ainsi que du gradient de concentration en sulfate. Berner estime que cette méthode conduit à des valeurs pouvant varier du simple au double compte tenu des erreurs expérimentales (prélèvements, analyses etc..) introduites dans le calcul des gradients de concentrations. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-6.

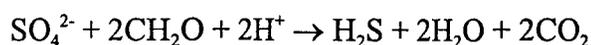
Nous n'avons pu comparer les résultats obtenus aux mesures sur le terrain en raison de malveillance. Néanmoins, la valeur mesurée (*Som.am.nov*) et estimée (à partir des profils des éléments métalliques) sont du même ordre de grandeur que celle calculée pour *Som.av.nov*. L'équation empirique est un bon moyen d'approcher un taux de sédimentation à partir des concentrations en sulfate dissous dans les eaux interstitielles.

Lieu	$\omega$ calculé (cm.an <sup>-1</sup> )	$\omega$ mesuré (cm.an <sup>-1</sup> )	Références
Baie de Villefranche sur Mer	0,4	0,1	Gaillard et al (1989)
Adriatique	2,1	3	Barbanti et al (1995)
Seine (Pont de Normandie)	1,3	-	Martin (1996)
<i>Scar.av.nov</i>	2	-	ce travail
<i>Som.am.nov</i>	-	6,3	ce travail
<i>Som.av.nov</i>	8,2	-	ce travail
<i>Som.av</i>	-	≈ 10*	ce travail

TABLEAU III-6 : COMPARAISON ENTRE LES TAUX DE SEDIMENTATIO MESURES ET CALCULES (D'APRES MARTIN, 1996). \* ESTIME A PARTIR DES PROFILS SEDIMENTAIRE (§3.1.3.2.1)

### 3.2.2. DISCUSSION

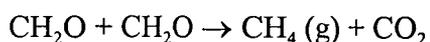
L'activité microbienne en milieu confiné agit sur la réduction des sulfates et peut également modifier le pH et l'alcalinité de l'eau interstitielle (Morel, 1983). L'évolution de ces derniers paramètres peut dans certaines conditions être expliquée de manière quantitative. Ainsi, en supposant que la réduction des sulfates s'effectue selon :



CH<sub>2</sub>O représentant la matière organique.

Morel avance que si l'alcalinité augmente de façon notable avec la profondeur et que le pH des couches superficielles est compris entre 6,3 et 7, ce dernier ne doit pratiquement pas varier en fonction de la profondeur (au cours de la réduction des sulfates). C'est ce que nous observons pour les carottes *Scar.av.juin* et *Scar.av.nov*. L'interprétation des autres carottes

est plus complexe. Toutefois dans les sédiments où l'alcalinité reste constante, Morel avance l'hypothèse que le milieu pourrait être le siège d'une fermentation selon :



Stumm et Morgan (1981) signalent que les réactions de fermentation, de réduction de sulfate et de  $\text{CO}_2$  peuvent avoir lieu simultanément.

### 3.2.3. CALCIUM ET MAGNESIUM

Les concentrations en magnésium et calcium dans les eaux interstitielles de la Scarpe évoluent très peu en fonction de la profondeur (fig. III-21). C'est un peu moins net sur la Somme. Par contre à l'inverse de la Scarpe, nous observons des concentrations en calcium et magnésium plus fortes en amont de la station ce que l'on pourrait rapprocher des concentrations en carbone total inorganique dissous.

En moyenne les teneurs en calcium et magnésium dans les eaux interstitielles sont voisines de celles rencontrées dans les eaux surnageantes.

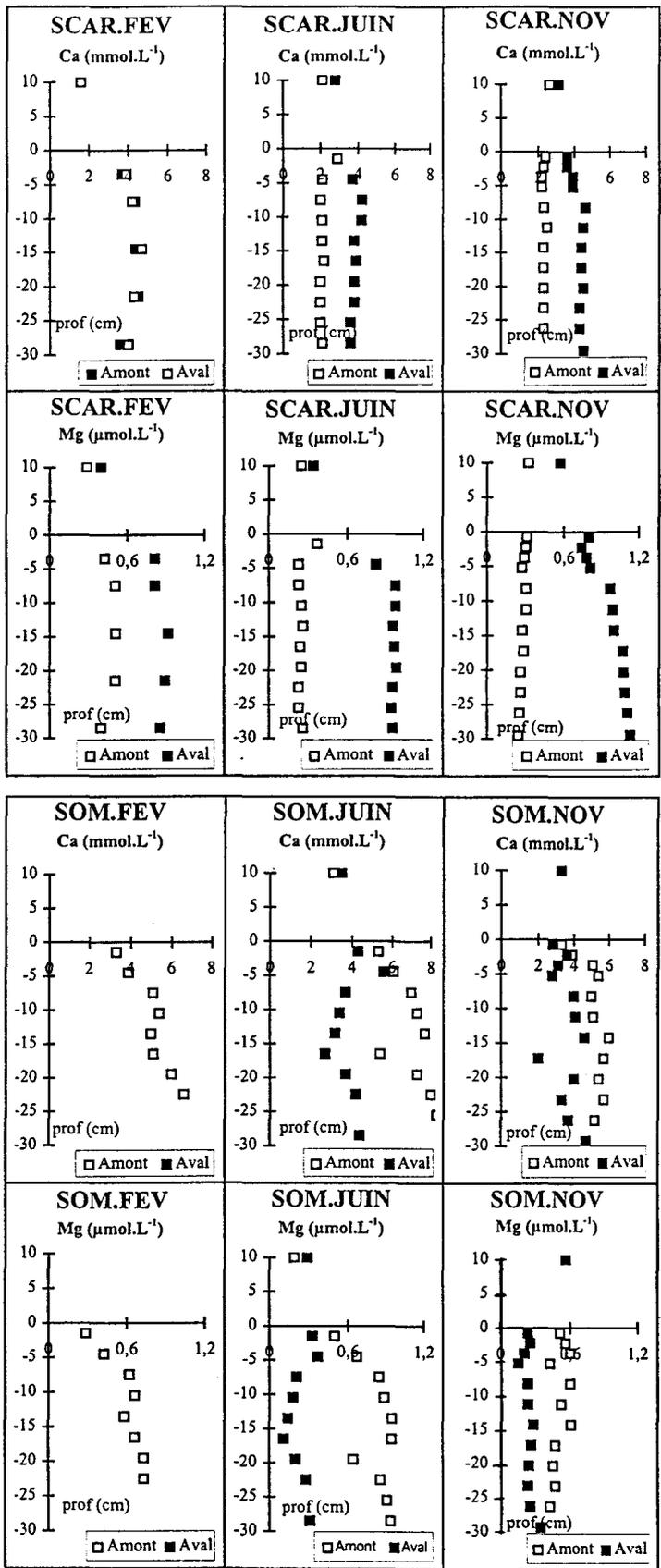


FIGURE III-21 : PROFILS DE CONCENTRATION EN CALCIUM ET MAGNESIUM DISSOUS

### 3.2.4. FER ET MANGANESE

Les teneurs en fer et en manganèse des eaux interstitielles de la Scarpe, données dans la figure III-22, sont plus élevées au mois de Février.

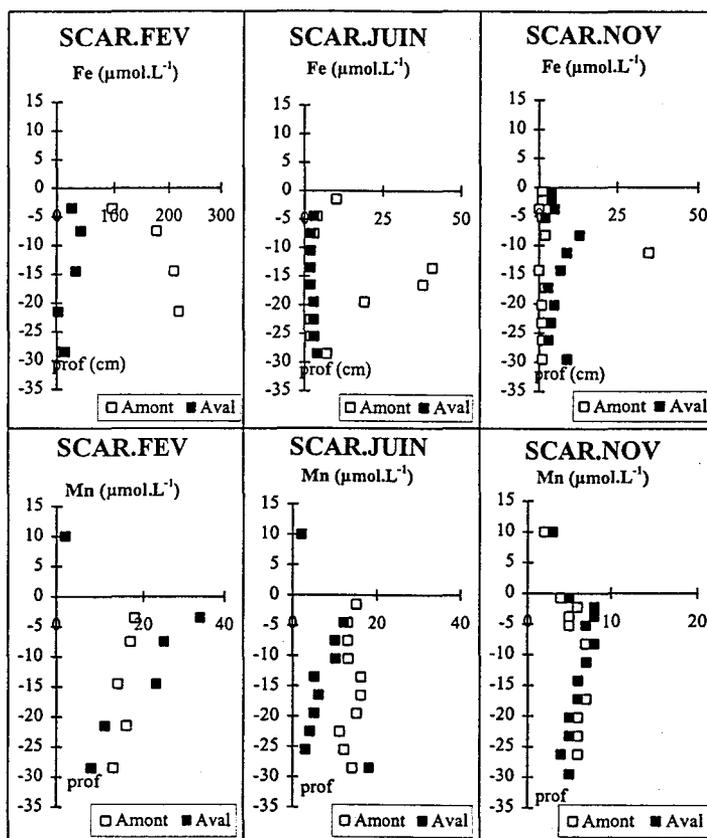


FIGURE III-22 : PROFILS DE CONCENTRATIONS EN FER ET MANGANESE POUR LA SCARPE

En général, les profils en fer présentent un maximum plus ou moins marqué pour une profondeur d'environ 10 cm, pour tendre vers des valeurs asymptotiques de l'ordre de 1 à 5 µmol par litre. Pour le manganèse le maximum, plus proche de l'interface, est peu visible sur certains profils en raison du pas d'échantillonnage. Les sels de manganèse se réduisent avant ceux du fer.

Ces maximums apparaissent également sur la Somme pour l'ensemble des carottes (fig. III-23) avec des teneurs en fer plus élevées en Juin et en Novembre. Le pic de fer le plus net est observé pour la carotte *Som.av.nov*. Il est visible pour une profondeur de 15 cm, proche de l'interface oxigène-anoxique (fig. III-16).

Ces pics sont typiques de sédiments côtiers et lacustres (Elderfield et al, 1981 ; Van Eck et Smits, 1986 , Barbanti et al, 1992 ; Viel et al, 1991). Ils sont indicateurs d'une zone de transition des conditions oxiques et anoxiques. Ces maximums nous informent également sur la profondeur de pénétration de l'oxygène (Sundby et al, 1986).

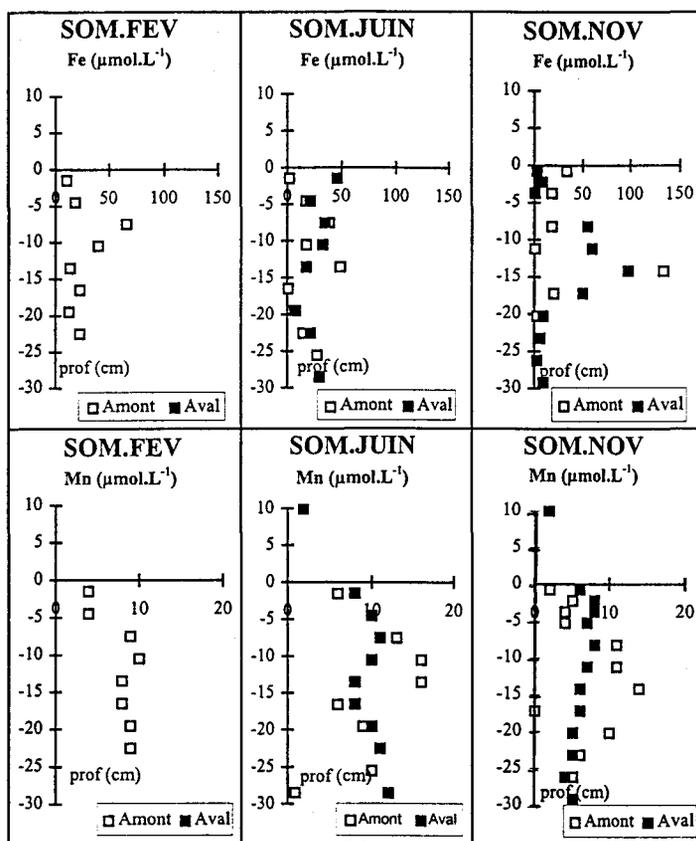


FIGURE III-23 : PROFILS DES CONCENTRATIONS EN FER ET MANGANESE POUR LA SOMME.

L'évolution des teneurs en ces deux éléments en fonction de la profondeur indique une remobilisation de fer et manganèse réduits (López et al, 1995), suivie d'une précipitation de carbonate, phosphate, sulfure. Ces précipitations seront discutées dans la suite de cette étude.

### 3.2.5. LE PHOSPHATE

Les concentrations en phosphate dans les eaux interstitielles sur la Scarpe sont reportées sur la figure III-24.

Nous remarquons que dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire, les teneurs en phosphate sont 2,5 à 44 fois supérieures à celles de la colonne d'eau. Nous

rencontrons, au mois de Février (comme pour le fer et le manganèse) des teneurs en phosphate supérieures à celles observées en Juin et Novembre aussi bien en amont qu'en aval. Les eaux interstitielles en aval de la station d'épuration sont nettement enrichies en phosphate pour l'ensemble des carottes.

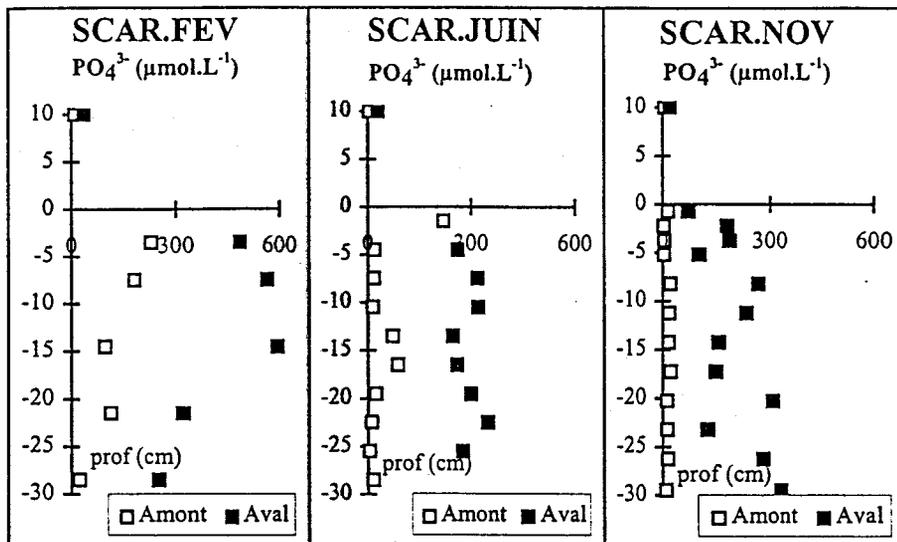


FIGURE III-24 : TENEURS EN PHOSPHATE DANS LES EAUX INTERSTITIELLES DE LA SCARPE.

L'enrichissement en phosphate des eaux interstitielles pour les carottes *Scar.av.fev*, *Scar.av.juin* et *Scar. av.nov* est sûrement dû à l'apport de la station d'épuration qui ne traite pas le phosphore.

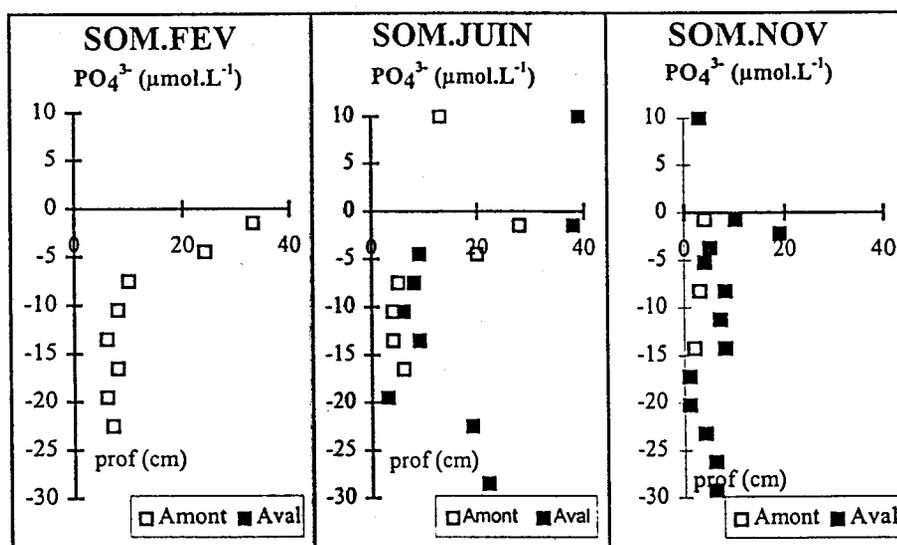


FIGURE III-25 : CONCENTRATIONS EN PHOSPHATE DISSOUS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR LA SOMME.

Les teneurs en phosphate contenues dans les eaux interstitielles de la Somme (fig. III-25) sont nettement inférieures à celles rencontrées dans la Scarpe. La différence entre le phosphate contenu dans la colonne d'eau et le phosphate interstitiel des premiers niveaux des carottes est plus faible que dans la Scarpe (de 2 à 22 fois) et parfois nulle (*Som.av.juin*, *Som.am.juin*). Il y a consommation des phosphates dès les premiers centimètres de sédiment (*Som.am.fev*, *Som.am.juin* et *Som.av.juin*). Comme dans le cas des métaux et du phosphore particulaire, les teneurs en amont et en aval sont du même ordre de grandeur.

Berner (1980) a proposé un modèle diagénétique expliquant les profils de concentration en phosphate dans les eaux interstitielles. Les hypothèses sur lesquelles est fondé le modèle sont les suivantes :

☞ la décomposition du phosphore organique en phosphate dissous s'effectue selon des cinétiques du 1<sup>er</sup> ordre ;

☞ l'équilibre d'adsorption est atteint et suit une isotherme linéaire simple ;

☞ il y a précipitation possible du phosphate sous forme de minéraux authigènes, selon une relation linéaire simple  $R = k_m(C - C_{eq})$  ;

☞ les sédiments devenus anoxiques rendent impossible l'adsorption sur les hydroxydes de fer ;

☞ la compaction, le flux d'eau et le gradient de porosité peuvent être ignorés.

☞ la diffusion s'effectue uniquement par l'intermédiaire de procédés moléculaires ;

☞ l'état d'équilibre est atteint.

L'ensemble de ces hypothèses a permis le tracé d'un profil de concentration en phosphate dans les eaux interstitielles théorique représenté par la figure III-26.

Nous obtenons ce type de profil, tenant compte de la précipitation, pour les points aval de la Scarpe. Cependant le caractère anoxique du sédiment dès les premiers centimètres ne nous permet pas de différencier le phosphate libéré par la dégradation de la matière organique du phosphate provenant de la réduction des hydroxydes de fer. Au dessous de 10 cm, les teneurs décroissent en raison d'une précipitation du phosphate sous diverses formes authigènes minérales telles que l'hydroxyapatite, la fluoroapatite ou la vivianite ( $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ).

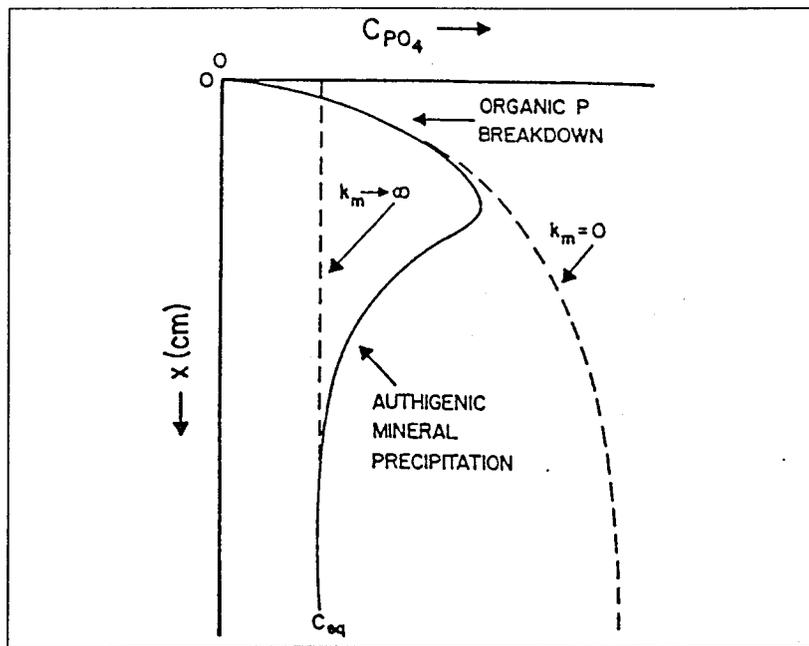


FIGURE III-26 : DIAGENESE DU PHOSPHATE SELON BERNER (1980).

Les profils du phosphate pour *Som.av.nov* et *Som.av.juin* se rapprochent du modèle proposé par Berner (1980) décrit précédemment. Les conditions oxiques du sédiment sur une hauteur de 12 cm permettent d'avancer que l'augmentation des teneurs en phosphate dès les premiers centimètres de la carotte, peut avoir pour origine la dégradation de la matière organique. Dans les couches plus profondes, le milieu devenant plus réducteur, le phosphate serait désorbé des hydroxydes de fer et de manganèse, lors de leur réduction.

Les teneurs plus élevées enregistrées au moins de Juin peuvent être dues à une activité biologique plus intense provoquée par une augmentation de la température. En effet, la température de la colonne d'eau était de 18°C au mois de Juin alors qu'elle n'atteignait que 9°C en Février et en Novembre. Cette activité biologique, influençant l'environnement physique chimique et biologique, peut favoriser la libération de phosphate (Löfgren et Boström, 1989).

L'examen des concentrations en phosphate dans les eaux interstitielles confirme l'efficacité du traitement biologique du phosphore sur la Somme.

### 3.3. DISCUSSION SUR LA DIAGENESE DES SEDIMENTS

En vue d'interpréter la distribution des différentes espèces, et en particulier celle du phosphate dans le compartiment sédimentaire, nous nous sommes intéressés aux points suivants :

- devenir des sulfates et des hydroxydes de fer et de manganèse (principaux agents responsables de l'oxydation de la matière organique dans la colonne sédimentaire). Le nitrate n'a pas été pris en compte en raison des trop faibles teneurs généralement rencontrées ;
- spéciation du phosphore ;
- réactions de précipitation-redissolution.

#### 3.3.1. RELATION SULFATE-PHOSPHATE

De nombreux auteurs (Sholkovitz, 1973 ; Hartman et al, 1973) se sont penchés sur les relations pouvant exister entre la consommation du sulfate ( $-\Delta\text{SO}_4 = \text{SO}_{4(\text{surf})} - \text{SO}_{4(x)}$ ) et la libération du phosphate ( $\Delta\text{PO}_4 = \text{PO}_{4(x)} - \text{PO}_{4(\text{surf})}$ ) de la surface du sédiment à une profondeur considérée  $x$ . Une corrélation avérée entre  $(-\Delta\text{SO}_4)$  et  $\Delta\text{PO}_4$  dans les eaux interstitielles suggère que les procédés de sulfato réduction et la production de phosphate sont intimement liés. Le phosphate serait produit principalement par la décomposition de la matière organique accompagnant la réduction des sulfates. Cette corrélation n'est pas toujours observée en raison de phénomènes plus complexes de diffusion et d'adsorption du phosphore sur d'autres phases (Berner, 1977).

Le report des variations de  $(-\Delta\text{SO}_4)$  en fonction de  $\Delta\text{PO}_4$  dans le cas des carottes *Scar.av.nov* et *Som.av.nov* (fig. III-27) ne montre aucune corrélation, seule a été considérée la portion de la carotte où les sulfates sont réduits c'est à dire, dans les cas présents, de l'interface jusqu'à environ 8 cm de profondeur.

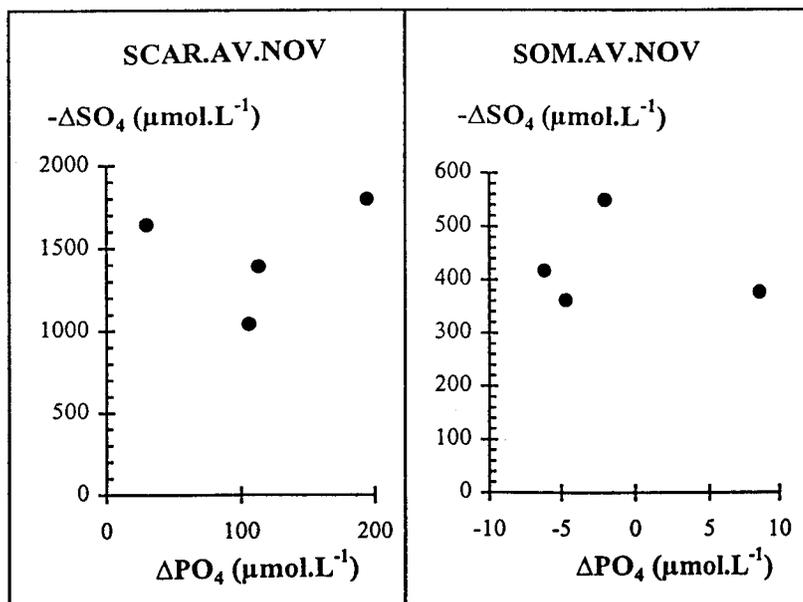


FIGURE III-27 : EVOLUTION DE  $-\Delta\text{SO}_4$  EN FONCTION DE  $\Delta\text{PO}_4$ .

L'absence de corrélation entre ces deux paramètres est en faveur de l'existence d'autres mécanismes, en particulier, les réactions inorganiques du type réduction des hydroxydes de fer et de manganèse. Ces derniers joueraient un rôle prédominant dans le contrôle des profils de concentrations en phosphate des eaux interstitielles. Que le phosphore soit traité ou non par la station d'épuration, la réduction des hydroxydes de fer et manganèse est un paramètre important dans le transfert du phosphate à l'interface eau-sédiment.

### 3.3.2. EXTRACTION SEQUENTIELLE

En vue d'estimer la quantité de phosphate potentiellement mobilisable et d'évaluer les mécanismes intervenant lors des processus d'échange à l'interface eau-sédiment, nous avons utilisé la méthode des extractions séquentielles.

#### 3.3.2.1. Application aux carottes *Scar.fev*

La répartition du phosphate dans les sédiments a été réalisée sur les carottes *Scar.am.fev* et *Scar.av.fev* pour trois niveaux de la colonne sédimentaire, ainsi que sur les sédiments de surface de l'ensemble des carottes des deux cours d'eau.

Nous avons appliqué le protocole d'extraction séquentielle présenté dans le chapitre 2 (§ 2.2.2) pour trois profondeurs des carottes *Scar.am.fev* et *Scar.av.fev*. Ces profondeurs sont notées T1, T3 et T5 et correspondent respectivement aux niveaux 0-7, 14-21 et 28-32 cm sous l'interface eau-sédiment.

Nous avons représenté (fig. III-28 a) les quantités en  $\text{mg.g}^{-1}$  de phosphate total libéré lors de chaque extraction ainsi que les pourcentages (fig. III-28 b).

Dans le cas de la carotte *Scar.am.fev*, les deux phases les plus importantes sont le phosphore lié aux hydroxydes de fer (P-Fe) et le phosphore organique (P-org). Elles représentent à elles seules entre 74 et 79% du phosphate total. Le phosphore lié aux hydroxydes de fer diminue avec la profondeur, ce qui est en accord avec les remarques vues précédemment, c'est à dire réduction des oxydes de fer par la matière organique. Cette réduction est importante puisque 30 % de phosphate changerait de phase entre les tranches T1 et T3. Au contraire le phosphate lié au calcium (P-CaCO<sub>3</sub>) augmente de 0,48 à 0,61  $\text{mg.g}^{-1}$  de sédiment. Ceci peut s'expliquer par une précipitation de l'hydroxyapatite, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. L'augmentation de P-CaCO<sub>3</sub> a déjà été mise en évidence dans la littérature (Sondergaard, 1989). Le phosphate détritique (P-det) diminue en fonction de la profondeur. Le phosphore lié à la matière organique, quant à lui, évolue peu avec la profondeur, alors qu'on pourrait s'attendre, au contraire à une diminution de cette phase par minéralisation et relargage du phosphate vers l'eau interstitielle.

En Scarpe aval, le phosphore total présente un profil moins classique : il augmente avec la profondeur. La station ne traitant pas spécifiquement les phosphates, la diminution dans les tranches supérieures peut être simplement due à une nature différente des rejets au cours du temps, en particulier à une diminution de l'emploi de phosphate dans les lessives ou une meilleure gestion des engrais. La fraction liée au fer et la fraction P-org sont majoritairement présentes (de 86 à 90%) dans cette carotte. La fraction organique apparaît en proportion nettement supérieure par rapport à l'amont de la station.

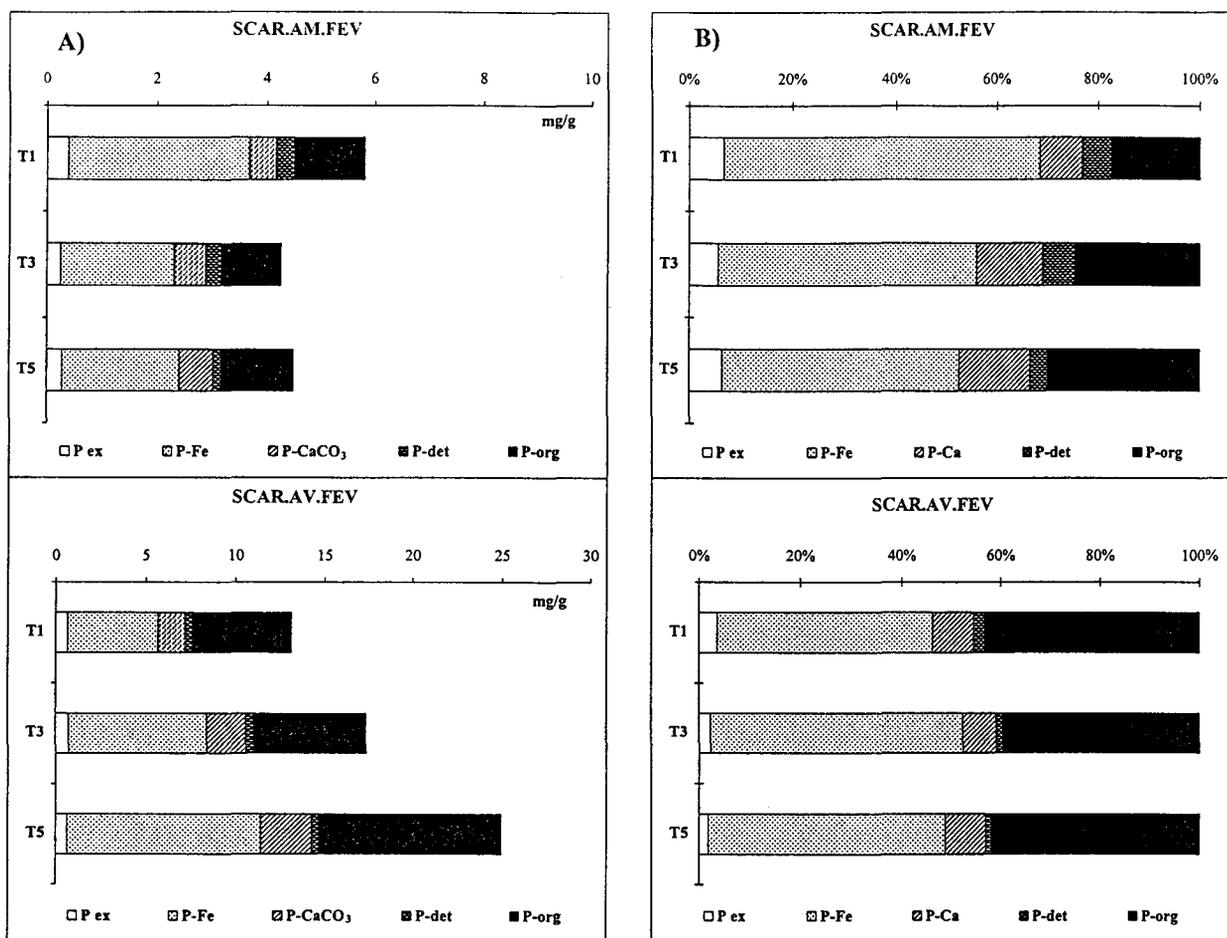


FIGURE III-28 : SPECIATION DU PHOSPHORE POUR LES CAROTTES SCAR.AM.FEV ET SCAR.AV.FEV. A) EN MG.G DE PHOSPHATE LIBERE. B) EN POURCENTAGE.

Nous observons une diminution de la phase échangeable, ce qui représente un comportement différent de *Scar.am.fev* puisque cette fraction est la seule à évoluer en fonction de la profondeur. P-Fe, P-Ca P-org et P-det sont en effet quasiment constantes.

Contrairement à de nombreux sites étudiés (Filippelli and Delaney, 1996 ; Jensen et al, 1995), la dégradation de la matière organique semble ne pas intervenir ou peu dans le relargage du phosphore vers l'eau interstitielle en amont et en aval de la station d'épuration. Le phosphate organique n'a pas un rôle prédominant dans le contrôle des profils de concentration en phosphate dans l'eau interstitielle.

### 3.3.2.2. Application aux sédiments de surface

Le protocole d'extraction séquentielle a également été appliqué aux sédiments de surface des différentes carottes prélevées aux mois de Février, Juin et Novembre 1996. Les sédiments de surface correspondent à la tranche 1 de chaque carotte. Nous donnons dans le tableau III-7 les épaisseurs correspondant à cette tranche, étant donné le pas d'échantillonnage différent selon les carottes.

Carotte	<i>Scar.am.fev</i>	<i>Scar.am.juin</i>	<i>Scar.am.nov</i>	<i>Som.am.juin</i>	<i>Som.am.nov</i>
	<i>Scar.av.fev</i>	<i>Scar.av.juin</i>	<i>Scar.av.nov</i>	<i>Som.av.juin</i>	<i>Som.av.nov</i>
Tranche 1 (cm)	7	3	1,5	3	1,5

TABLEAU III-7 : EPAISSEURS DES TRANCHES ETUDIEES

#### 3.3.2.2.1. La Scarpe

Les teneurs en phosphate total sont nettement supérieures en aval de la station d'épuration. Les phases majoritaires dans ces sédiments de surfaces sont le phosphate lié au fer (P-Fe) et le phosphate organique (P-org). Elles représentent 67 à 86 % du phosphate total pour l'ensemble des sédiments de surface (fig. III-29).

Les carottes en amont de la station d'épuration présentent des teneurs en P-Fe supérieures à celles de l'aval, 62% pour *Scar.am.fev* et 43% pour *Scar.av.fev*. L'écart entre amont et aval est plus faible en Juin et Novembre.

Les sédiments contiennent une fraction organique plus importante quelle que soit la saison, en moyenne elle s'échelonne de 30 à 43 % pour l'aval et de 14 à 17 % pour les sédiments amont. Cependant cette fraction est nettement supérieure dans le cas de la carotte *Scar.av.fev* (43 %) par rapport à *Scar.av.juin* et *Scar.av.nov* ( $\approx$  30%). Les concentrations en phosphate authigène (P-CaCO<sub>3</sub>) sont comparables pour les mois de Février, Juin et Novembre, elles avoisinent les 9%.

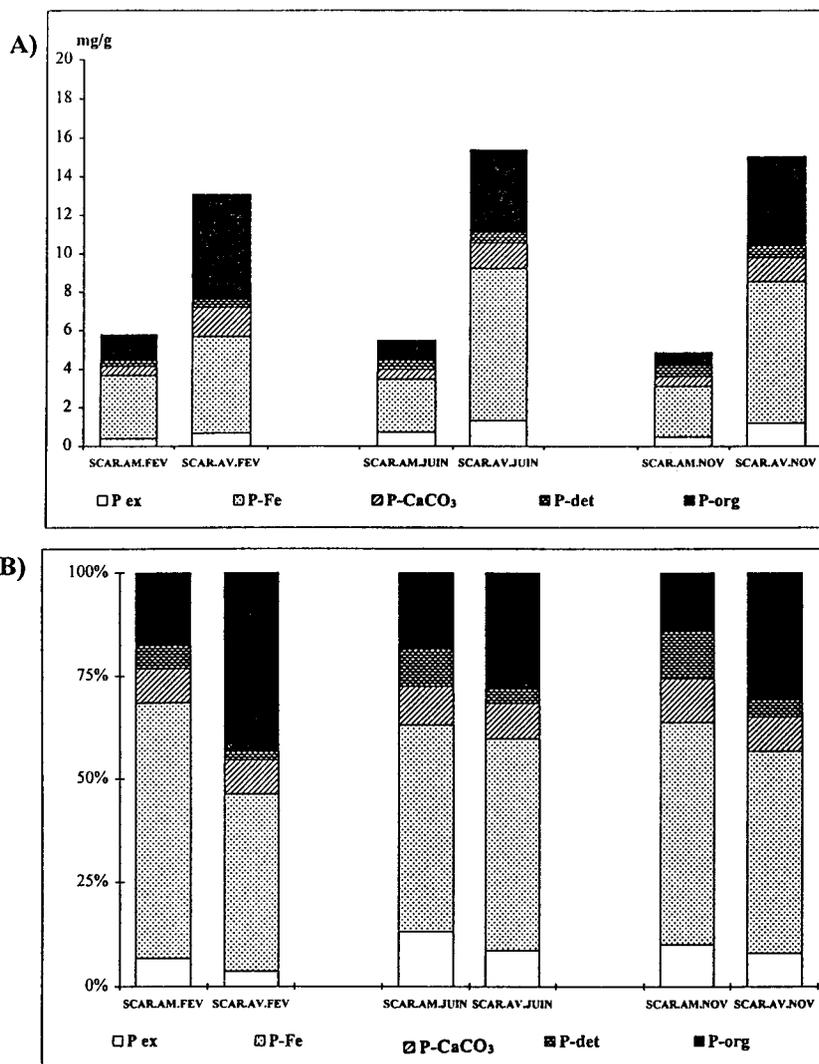


FIGURE III-29 : SPECIATION DU PHOSPHORE APPLIQUE AUX SEDIMENTS DE SURFACE DE LA SCARPE AUX MOIS DE FEVRIER, JUIN ET NOVEMBRE (A : EN CONCENTRATION ; B : EN POURCENTAGE).

Le phosphate échangeable varie au cours des prélèvements mais est toujours supérieur dans les sédiments de surface, environ 9% en moyenne en amont et 6% en aval. La même constatation peut être faite pour le phosphate détritique (P-det), les valeurs s'échelonnent de 6 à 11% en amont et de 2 à 4% en aval. Nous pouvons admettre que lors du passage dans les stations d'épuration le phosphore échangeable est adsorbé sur les particules en suspension et est éliminé lors de la centrifugation ou la filtration, de même que le phosphore détritique.

La variation de P-Fe en amont de la station d'épuration peut être expliquée par le caractère réducteur du sédiment aux différentes saisons. En effet, les potentiels d'oxydo-réduction pour les mois de Février, Juin et Novembre sont respectivement de 100, -50 et 50 mV. Le potentiel plus négatif en Juin est sûrement lié à une activité biologique plus intense, qui lors de la dégradation de la matière organique crée des conditions temporaires plus anoxique près de la surface du sédiment. La baisse du potentiel redox entraîne une libération

du phosphate lié au fer dans le compartiment sédimentaire. Cette libération du phosphate par les oxydes de fer devrait entraîner une hausse de sa concentration dans l'eau interstitielle. Or les teneurs pour *Scar.am.juin* pour ce niveau de la carotte sont de l'ordre de  $220 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Pour *Scar.am.fev* nous obtenons une concentration de l'ordre de  $230 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Aucun enrichissement en phosphate dissous n'est donc constaté. Il en est de même dans la colonne d'eau où les teneurs en phosphate sont respectivement de  $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$  pour *Scar.am.fev* et de  $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  pour *Scar.am.juin*. Ce phosphate libéré par les oxydes de fer a pu être réadsorbé sur une autre phase ou bien assimilé aussitôt par des bactéries.

L'importance de la fraction organique sur l'ensemble des carottes aval est due à l'apport de la matière organique par la station d'épuration comme nous l'avons déjà évoqué précédemment.

#### 3.3.2.2.2. La Somme

Contrairement à la Scarpe les teneurs en phosphate total (fig. III-30 a) sont nettement inférieures en aval, ce qui est en accord avec le traitement biologique appliqué en station. Cette dernière contribuerait à une amélioration de la qualité des sédiments, tout au moins en phosphate. L'effet de l'adjonction du traitement chimique, depuis Juillet 1996, est peu mis en évidence sur les prélèvements du mois de Novembre, l'abattement entre l'amont et l'aval étant plus faible. Deux hypothèses peuvent être avancées, quant à l'explication du faible abattement en phosphate total observé en Novembre :

➤ dégradation plus importante du phosphore lié au fer en Juin comme il a été observé sur la Scarpe amont.

L'examen des répartitions du phosphore (fig. III-30 a et b) indique que, malgré le traitement biologique, la station d'épuration est une source de phosphore organique (*Som.av.juin*). Par contre, au mois de Novembre, la fraction organique est plus faible en aval qu'en amont, montrant ainsi, l'influence de l'adjonction du traitement chimique (Juillet 96).

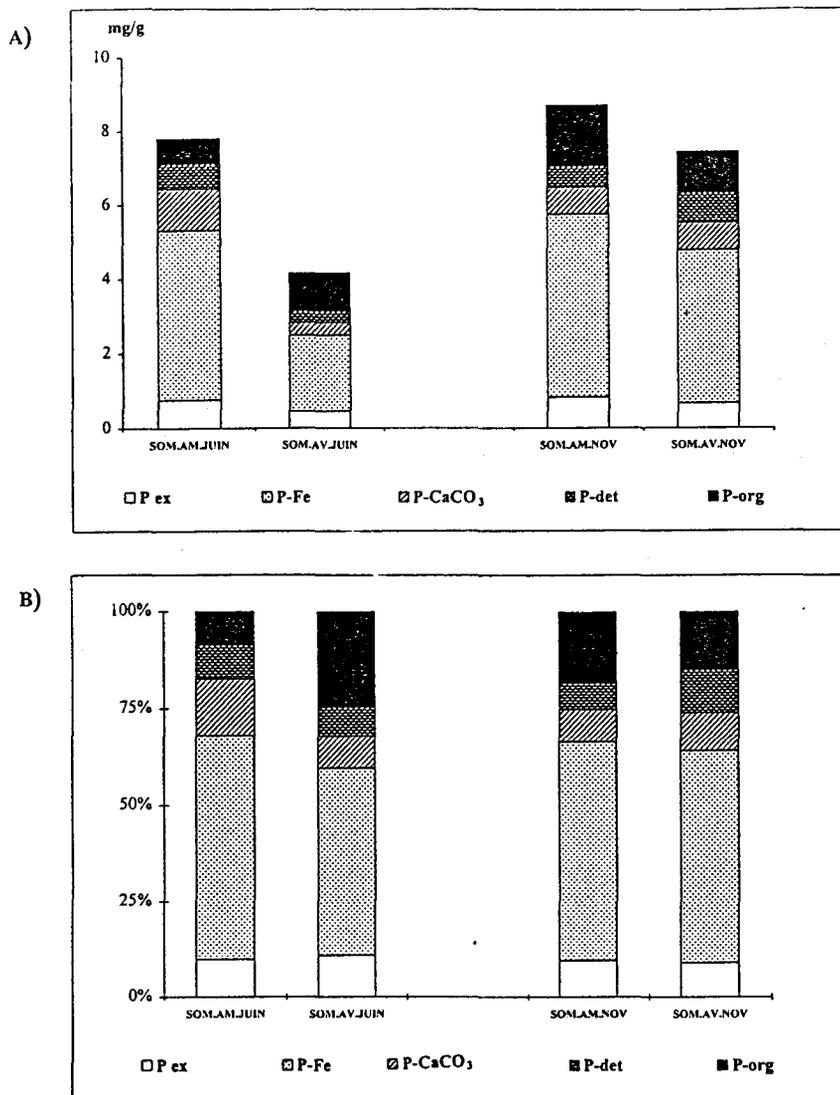


FIGURE III-30 : EXTRACTION SEQUENTIELLE DES SEDIMENTS DE SURFACE DE LA SOMME AUX MOIS DE JUIN ET NOVEMBRE (A : EN CONCENTRATION ; B : EN POURCENTAGE).

Pour observer l'effet de ce traitement chimique sur les différentes phases du schéma d'extraction séquentielle, nous avons reporté sur la figure III-31 les rapports : concentrations aval/concentration amont pour les mois de Juin et Novembre. Un rapport inférieur à 1 est caractéristique d'un abattement par la station et un rapport supérieur à 1 indique une pollution par la station. Le traitement chimique, par des sels ferriques, postérieur au traitement biologique améliore la qualité du sédiment quant à la pollution par le phosphore organique. En effet, le rapport des concentrations par cette fraction est voisine de 1,5 au mois de Juin et passe aux alentours de 0,6 au mois de Novembre.. Cependant l'adjonction du traitement chimique minimise l'effet du traitement biologique quant au phosphore lié au fer et au calcium. Mais le rapport des concentrations des différentes phases reste toujours inférieur à 1, donc globalement, le couplage de ces deux traitements est positif sur l'ensemble du phosphore.

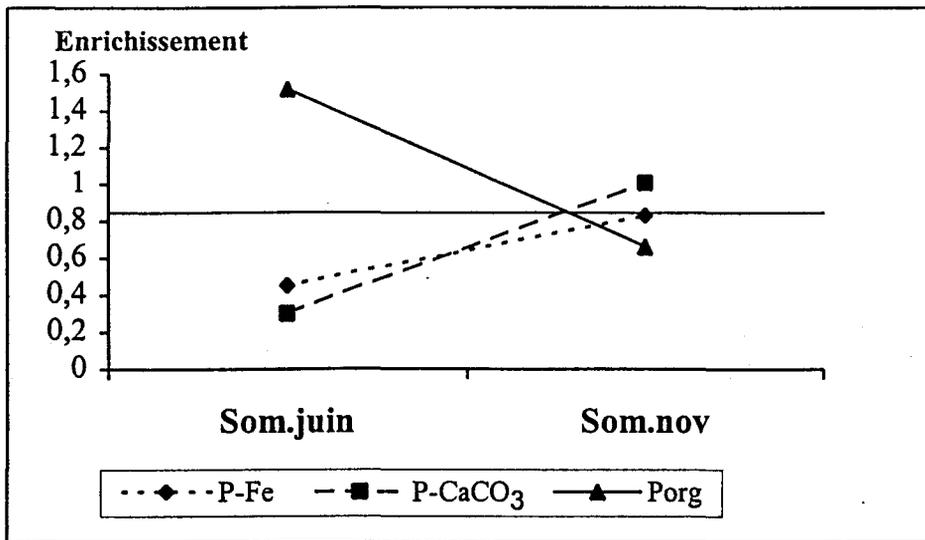
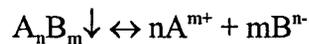


FIGURE III-31 : ENRICHISSEMENT EN PHOSPHORE SUR LA SOMME.

### 3.3.3. SOLUBILITE DU PHOSPHATE ET DE CERTAINS MINERAUX CARBONATES

#### 3.3.3.1. Principe du calcul

Si un solide  $A_nB_m$ , est mis en présence d'une phase liquide, la solubilisation partielle ou totale de ce solide va conduire à l'établissement d'un équilibre, du type :



Lorsque l'équilibre est atteint, les activités de A et B dans la solution ( $a_A$  et  $a_B$ ) sont reliées par le produit de solubilité selon la relation :

$$a_A^n \times a_B^m = K^s_{A_nB_m}$$

Les activités des entités impliquées dans les divers équilibres de solubilité, ont été calculées :

- en considérant que les coefficients d'activités ne dépendent que de la charge de l'ion. Ils sont calculés à partir de la loi empirique de Debye et Huckel et varient de

0,86 à 0,9 pour un ion monovalent et de 0,54 à 0,62 pour un ion divalent en fonction de la force ionique des milieux étudiés ;

- en négligeant les formes complexées des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  engagés dans les différents équilibres. En effet, ces métaux en solution se trouvent à plus de 90 % sous forme d'ions libres hydratés dans les eaux étudiées (Turner et al, 1981) .

Les activités, ainsi estimées, permettent de calculer un produit d'activité ionique (PAI) que l'on pourra comparer aux valeurs des produits de solubilité des différents minéraux susceptibles de se former.

La constatation d'une sursaturation ne permet pas de conclure en la précipitation mais, à l'inverse, la sous-saturation permet d'affirmer qu'aucune précipitation n'a lieu.

### ***3.3.3.2. Minéraux susceptibles de se former dans les sédiments***

Les minéraux qui ont retenu notre attention sont les suivants :

↳ minéraux carbonatés (rhodochrosite  $\text{MnCO}_3$ , sidérite  $\text{FeCO}_3$ )

↳ minéraux phosphatés (vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et hydroxy apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ).

L'ion fluorure étant généralement en faible quantité dans les eaux interstitielles, nous n'avons pas tenu compte de la fluoroapatite pourtant moins soluble (§ 1.1.2.2) et thermodynamiquement plus stable. Ne disposant pas des teneurs en sulfure dissous, nous n'avons pu nous intéresser à la précipitation du sulfure de fer.

Les valeurs des différents produits de solubilité rencontrés dans la littérature sont reportées dans le tableau III-8.

Nous avons calculé le produit d'activité ionique dans le cas des eaux interstitielles relatives aux carottes *Scar.juin*, *Scar.nov*, *Som.juin* et *Som.nov*. Les variations du PAI des différents minéraux en fonction de la profondeur et les produits de solubilité correspondants sont donnés (fig. III-32 et III-33). Les valeurs des produits de solubilité qui figurent sur les graphes sous forme de droites verticales sont celles qui nous paraissent les plus représentatives. En effet, les valeurs de  $K_s$  relevées dans la littérature peuvent varier de

plusieurs ordre de grandeur selon les solides et/ou les auteurs : malgré cette incertitude, la comparaison des PAI et des  $K_s$  est d'un bon apport pour une meilleure compréhension des phénomènes susceptibles de se produire au sein des eaux interstitielles.

Composé	$\text{Log}_{10}(K_s)$	Références
$\text{MnCO}_3$	-10	Berner (1971)
	-11,24	Van Genderen et Van der Weyden (1984)
$\text{FeCO}_3$	-9,9	Murray et al (1978)
	-10,7	Berner (1971)
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3, \text{OH}$	-50	Golterman et Meyer (1985)
	-59,5	Nriagu (1975)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	-33	Tessenow (1974)
	-36,5	Nriagu (1972)

TABLEAU III-8 : PRODUITS DE SOLUBILITE

L'examen comparatif des différentes valeurs du produit des activités ioniques (PAI) et des produits de solubilité correspondants montre principalement :

↳ une saturation des eaux en sidérite  $\text{FeCO}_3$ . La concentration en fer serait donc contrôlée par le carbonate mais également dans la plupart des carottes par le sulfure comme l'a montré l'étude faite sur les AVS et CRS. La formation de carbonate et de sulfure de fer seraient donc concomitantes comme dans le cas des sédiments de Seine où Martin (1996) a montré par spectrométrie Mössbauer la présence de sidérite et par imagerie Raman la présence de pyrite.

↳ Que les teneurs en fer dissous seraient donc contrôlées par les carbonates, et/ou les sulfures, mais non par les phosphates, les eaux apparaissant en général sous saturées en vivianite. Certains auteurs (Berner, 1971 ; Aller, 1980 ; Postma, 1982) signalent que les concentrations en carbonate et en phosphate de fer ne sont stables que lorsque les concentrations en sulfures sont faibles. Ceci n'est visible, dans notre cas, que pour la vivianite dans les couches profondes des sédiments prélevés sur la Somme en aval de la

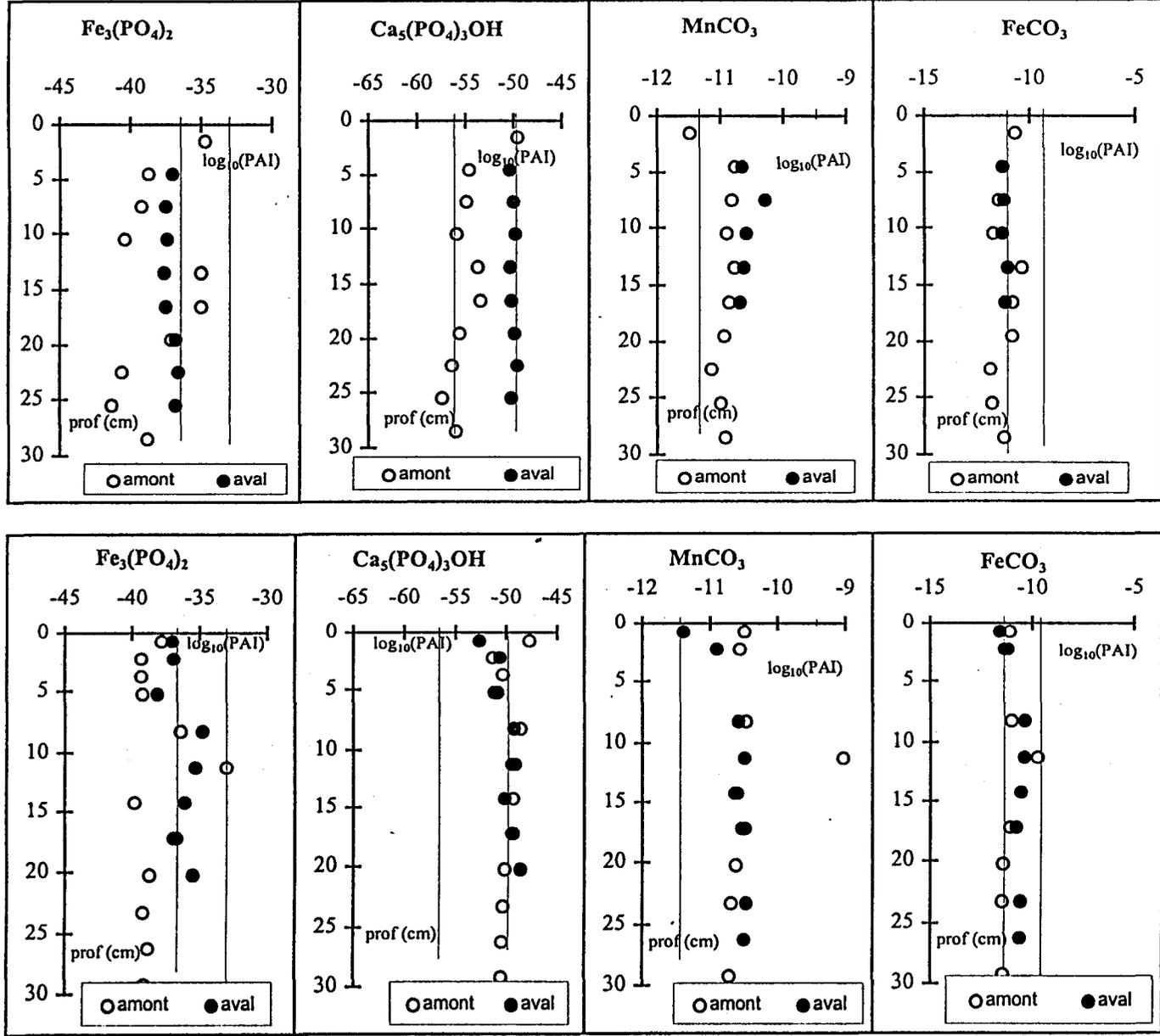


FIGURE III-32 : SATURATION DES EAUX INTERSTITIELLES DE LA SCARPE PAR RAPPORT A LA RHODOCHROSITE, LA SIDERITE, LA VIVIANITE ET L'APATITE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.

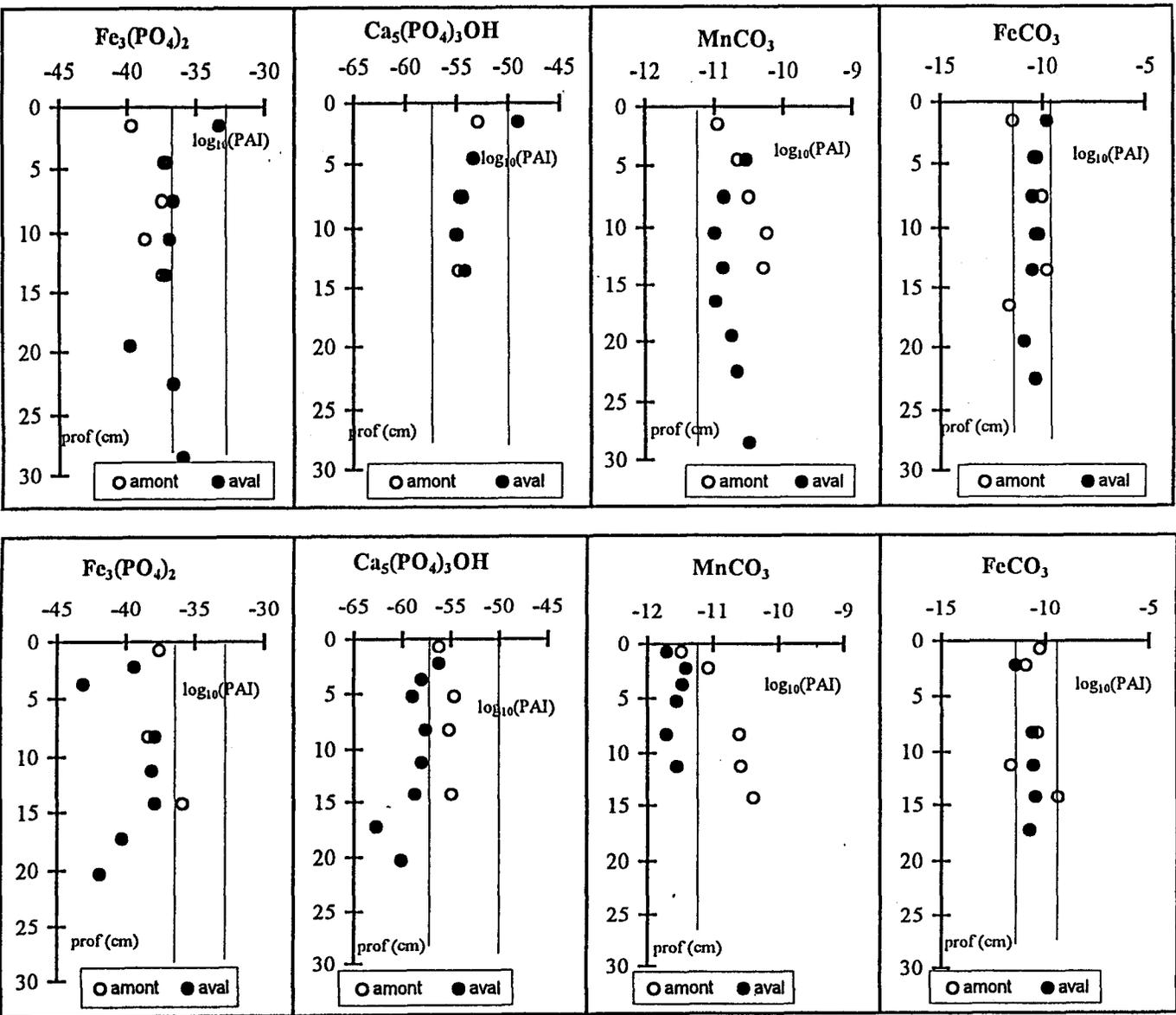


FIGURE III-33 : SATURATION DES EAUX INTERSTITIELLES DE LA SOMME PAR RAPPORT A LA RHODOCHROSITE, LA SIDERITE, LA VIVIANITE ET L'APATITE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.

station d'épuration au mois de Novembre, où les teneurs en sulfures sont très importantes ( $\approx 720 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). La fraction que nous avons dénommée P-Fe serait donc du phosphate adsorbé sur les oxy hydroxydes de fer et non de la vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ .

↳ Que malgré l'incertitude sur la valeur à retenir pour le produit de solubilité de  $\text{MnCO}_3$ , le contrôle de la solubilité du manganèse dans les eaux interstitielles fait intervenir une entité carbonatée. Si ce problème est souvent énoncé (Klinkhammer, 1980 ; Elderfield et al, 1981 ; De Lange, 1986), rares sont les mises en évidence de la nature de ces phases solides. Certains parlent de formation de rhodochrosite  $\text{MnCO}_3$  (Li et al, 1969 ; Johnson, 1982), d'autres de solutions solides  $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3$  (Suess, 1979 ; Francklin et Morse, 1983), voire de composés mixtes comme la kutnohorite  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  (Middelburg et al., 1987). Toutefois, il semble que la présence ou non de carbonate de calcium soit un facteur important pouvant conduire à rendre l'un des phénomènes cités prépondérant par rapport aux autres.

↳ Enfin, qu'à l'exception des tranches inférieures de la carotte *Som.av.nov* où les concentrations en phosphate sont très faibles, les eaux interstitielles apparaissent toutes saturées en hydroxyapatite, de même que les eaux surnageantes. Ceci est à rapprocher de Golterman (1985) qui indique que les eaux de rivières seraient saturées en phosphate dissous. Une augmentation des teneurs en phosphate ou du pH dans la colonne d'eau favoriserait une précipitation du phosphate de calcium. Le calcium et le pH contrôlent donc la solubilité du phosphate.

## CONCLUSION

Malgré le milieu alluvionnaire du bassin de la Scarpe et le milieu calcaire rencontré sur la Somme, les sédiments prélevés dans la Scarpe et dans la Somme ne se distinguent ni par leur répartition granulométrique ni par la minéralogie des argiles aussi bien en aval qu'en amont des stations d'épuration. Par contre, il n'en est pas de même quant à leurs teneurs en

éléments mineurs tels que la matière organique, les phosphates et les métaux lourds. Ainsi, d'amont en aval de la station d'épuration située sur la Scarpe à proximité de la ville de Douai, les sédiments s'enrichissent de 230 à 325 % en matière organique de la surface aux couches plus profondes. Une augmentation de la teneur en phosphate est également observée d'amont en aval, de 140 à 400 % selon la profondeur (rappelons que la station située sur la Scarpe n'est pas équipée d'un traitement spécifique du phosphate). Une contamination plus élevée en métaux lourds (Cr, Cu, V et Zn) est aussi visible en aval de l'usine de traitement. La station d'épuration située sur la Somme, semble quant à elle, contribuer à l'amélioration de la qualité des sédiments. En effet, on observe en général une baisse des teneurs pour les différents éléments étudiés, en aval de la station. L'appauvrissement en phosphate (de 20 à 60 % suivant le mois de prélèvement) est dû au traitement biologique mis en place dans la station de Saint Quentin. Ce traitement agirait, tout au moins en partie, également sur les métaux tels que le chrome, le cuivre, le vanadium et le zinc.

Sur la Scarpe, les eaux interstitielles sont aussi plus contaminées d'amont en aval de la station d'épuration. Les teneurs en phosphate sont de 2,5 à 44 fois supérieures à celles de la colonne d'eau correspondante. Sur la Somme, le gradient de concentration entre les eaux interstitielles et surnageantes est plus faible voire nul.

L'étude de la réduction du sulfate dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire de quelques carottes a permis d'estimer un taux de sédimentation en amont de la station d'épuration de la Scarpe (environ  $2 \text{ cm.an}^{-1}$ ) et sur la Somme ( $8,2 \text{ cm.an}^{-1}$ ). Sur cette rivière le taux de sédimentation déduit du profil des concentrations en sulfate est du même ordre de grandeur que celui qui a pu être déterminé lors de l'étude de la chronologie des dépôts sédimentaires en aval de la station.

Dans les eaux interstitielles comme dans la colonne d'eau de l'interface eau-sédiment, la concentration en orthophosphate dissous est contrôlée par le pH et par la teneur en calcium dissous. Le contrôle de la solubilité du fer et du manganèse dissous ferait intervenir une entité carbonatée.

La spéciation du phosphate contenu dans les sédiments a été établie par utilisation de la méthode des extractions séquentielles. Elle permet de montrer que l'adjonction d'un traitement chimique par les sels ferriques améliore la qualité du sédiment quant au phosphore organique mais minimise l'effet du traitement biologique quant aux fractions liées au fer et au calcium.

Le compartiment sédimentaire (eaux interstitielles et sédiment) est influencé par la colonne d'eau mais également par la qualité des effluents provenant de station d'épuration. Cette influence s'exerce par le biais de la sédimentation dans les particules en suspension et par l'intermédiaire des échanges à l'interface eau-sédiment. Ces deux processus ont retenu notre attention. Leur étude fait l'objet du dernier chapitre.

## **CHAPITRE 4 :**

Echanges de phosphate à  
l'interface eau-sédiment

Après une approche de l'étude de l'influence des stations d'épuration de Douai (la Scarpe) et de Saint Quentin (la Somme) sur les sédiments, nous avons voulu aborder celle de l'impact des sédiments sur la qualité des eaux quant à la teneur en phosphate. L'existence d'importants gradients de concentration entre l'eau surnageante et l'eau interstitielle peut générer des flux de diffusion moléculaire plus ou moins fortement compensés par des flux de sédimentation. Les sédiments, selon l'importance relative de ces flux, peuvent jouer le rôle de puits ou de source et contrôler ainsi la concentration en phosphate dans la colonne d'eau.

Dans un premier temps, nous avons estimé les flux de phosphate dus à la diffusion moléculaire et à la sédimentation. Ces flux ne prenant pas en compte les phénomènes d'adsorption/désorption, nous nous sommes intéressés, dans un second temps, aux équilibres solide - liquide mettant en jeu les sédiments de surface de la Scarpe et de la Somme. Un modèle d'adsorption est ensuite appliqué en vue d'une modélisation future.

## 4.1 CALCUL DU FLUX DE DIFFUSION MOLECULAIRE DU PHOSPHATE

Nous tentons d'estimer, dans cette partie, le flux de phosphate généré à l'interface eau-sédiment par la diffusion moléculaire, phénomène qui a un rôle prédominant dans le transport des substances dissoutes (Krom et Berner, 1980). En se plaçant dans le sédiment, nous pouvons définir un flux entrant (dans le sens colonne d'eau → sédiment) et un flux sortant (sens opposé) qui tous deux font intervenir des espèces solides ou dissoutes.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, la migration des ions, s'effectuant du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, engendre un flux de diffusion qui peut se calculer à partir de la première loi de Fick selon l'équation suivante :

$$J_d = -\phi^{m-1} D_0 \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

où  $\Phi$  représente la porosité que l'on peut estimer à partir de la teneur en eau  $te$  et des masses volumiques du sédiment sec ( $\varphi_{ss}$ ) et de l'eau ( $\varphi_e$ ) selon :

$$\phi = \frac{\frac{te}{\varphi_e}}{\frac{1-te}{\varphi_{ss}} + \frac{te}{\varphi_e}}$$

Les valeurs moyennes de  $te$  (0,8) et de  $\varphi_{ss}$  et  $\varphi_e$  (respectivement 2,5 et 1,02 g.cm<sup>-3</sup>) conduisent à une porosité d'environ 0,9 ce qui fixe la valeur de  $m$  à 3 (Ullman et Aller, 1982). Nous rappelons que  $m$  est un facteur dépendant de la porosité (1.2.2.1).

Le flux de diffusion s'écrit donc sous la forme :

$$J_d = -D_0 \phi^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

$J_d$  s'exprime en  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Les valeurs de  $D_0$  (coefficient de diffusion en solution infiniment diluée) ont été calculées par Li et Grégory (1974), reprises par Krom et Berner (1980) et sont corrigées en fonction de la température.  $D_0$  s'exprime en  $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Les valeurs de  $D_0$  utilisées concernent l'entité  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  essentiellement en raison de sa présence majoritaire ( $\approx 72\%$ ) en milieu aquatique non marin. La seule exception a été rencontrée pour la carotte *Scar.am.nov* où l'espèce  $\text{HPO}_4^{2-}$  est prédominante (pH de la colonne sédimentaire  $\approx 7.8$ , § 3.2.1.1)

Le gradient de concentration,  $\frac{\partial C}{\partial x}$ , est calculé à partir des profils en phosphate des eaux

interstitielles au voisinage immédiat de l'interface. Son estimation est toutefois délicate et nécessite un pas d'échantillonnage extrêmement fin que nous n'avons pu appliquer lors de toutes les campagnes. Afin d'harmoniser nos mesures, nous avons supposé que les concentrations évoluaient de façon linéaire avec la profondeur et nous avons appliqué une régression linéaire sur les concentrations en phosphate dans l'eau surnageante et dans les premiers centimètres sous l'interface eau-sédiment. Ceci nous semble être une bonne estimation des flux de diffusion. Les résultats obtenus pour les différents prélèvements des deux rivières sont reportés dans le tableau IV-1.

Les flux de diffusion moléculaire du phosphate estimés pour la Scarpe varient de 6 à  $250 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , avec des valeurs nettement supérieures au mois de Juin surtout en aval, mois où les teneurs en phosphate dans les eaux interstitielles sont les plus élevées.

Pour la Somme, seuls les flux amont en Février, Juin amont et aval en Novembre ont pu être calculés en raison de profils difficilement exploitables. La comparaison aux valeurs trouvées en Scarpe est délicate mais les flux estimés en Somme apparaissent en général plus faibles, ce qui n'est pas surprenant, compte tenu des concentrations en phosphate relevées dans les eaux interstitielles et surnageantes.

Carotte	$D_0$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$J_d$ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ )
<i>Scar.am.juin</i>	7,00	112
<i>Scar.av.juin</i>	6,84	249
<i>Scar.am.nov</i>	5,86	6
<i>Scar.av.nov</i>	5,95	51
<i>Som.am.fev</i>	5,42	20
<i>Som.am.juin</i>	7,78	13
<i>Som.av.nov</i>	5,36	5

TABLEAU IV-1 : FLUX DE DIFFUSION MOLECULAIRE ( $J_d$ ) DU PHOSPHATE A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT.

Globalement, les résultats, sur l'ensemble des deux rivières sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus sur le lac Minnie (de 21 à 74  $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , Shaw et Prepas, 1990) et sur le lac Apopka (55  $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , Moore et al, 1991). Ces valeurs sont également à rapprocher des flux calculés dans l'estuaire Tamar (Watson et al, 1993), dans le lac Mendota (Holdren et al, 1977) et dans la Seine (Gaultier, 1994). Des flux nettement supérieurs à ceux de la Scarpe et de la Somme ont été relevés sur la rivière Albufera au Nord Est de l'île de Majorque (de l'ordre de 1400  $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ , López et al, 1995).

Afin d'avoir un autre élément de comparaison au niveau des sites que nous avons étudiés, nous avons tenté d'atteindre également les flux de phosphate apportés par sédimentation. Ces flux sont estimés à partir des taux de sédimentation, de la teneur en phosphate total des particules en suspension et de la composition moyenne des sédiments de surface (teneurs en eau et en particules) au niveau des sites étudiés sur la Scarpe et sur la Somme. Etant donnée la grande variabilité de l'ensemble des paramètres nécessaires à ce type de calcul, les résultats ne peuvent conduire qu'à un ordre de grandeur du flux dû à la sédimentation. Nous nous sommes donc bornés à ne calculer qu'une « fourchette » prenant en compte des valeurs moyennes quant à certains paramètres (teneur en phosphate total dans les

particules en suspension et taux de sédimentation en particules). Les estimations conduisent aux valeurs suivantes pour les flux de phosphate dus à la sédimentation :

- pour la Scarpe, les flux varient de 800 à 3300  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  d'amont en aval de la station d'épuration ;
- pour la Somme, ces flux varient de 10300  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  en amont à 4200  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  en aval de la station de traitement.

A l'exception des carottes *Scar.am.juin* et *Scar.av.juin*, les flux de phosphate dus à la sédimentation sur la Scarpe et sur la Somme sont en général largement prépondérants par rapport aux flux diffusifs (65 à 840 fois plus élevés). C'est un peu moins net pour les carottes prélevées en Scarpe au mois de juin où les flux dus à la diffusion sont les plus élevés. Le sédiment apparaît donc comme un puits si l'on raisonne en terme de phosphate total, par contre, au voisinage immédiat de l'interface, le sédiment peut jouer le rôle de source d'orthophosphate plus facilement assimilable par les micro organismes.

Lors de l'estimation des flux de diffusion moléculaire et de sédimentation, nous n'avons pas pris en compte les phénomènes d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, nous allons, dans la suite de ce travail, nous attacher à les étudier ainsi qu'à évaluer le phosphore faiblement lié ou phosphore échangeable.

## 4.2 LE PHOSPHORE ECHANGEABLE

La forme principale du phosphore échangeable dans les systèmes aquatiques est l'ion inorganique  $\text{PO}_4^{3-}$  dissous (Lundegargh, 1966 ; Sonzogni et al, 1982 ; Currie et Kalff, 1984). Plusieurs études ont également montré la disponibilité partielle du phosphore sédimentaire pour le développement des algues (Golterman et al, 1969 ; Fred Lee, 1973 ; Batchelder, 1975 ; Cowen et Lee, 1976). Ce phosphore correspond à la quantité qui peut être libérée des sédiments par divers procédés biochimiques et chimiques sous forme de phosphate soluble. Les concentrations de phosphore passant ainsi en solution varient grandement d'un sédiment à l'autre (Kamp-Nielsen, 1974). Ces variations sont dépendantes des teneurs, de la mobilité et des différentes formes sous lesquelles le phosphore se trouve dans la phase solide. Elles sont également influencées par un certain nombre de facteurs tels que : la force ionique, la compétition entre espèces anioniques, les cations associés aux phosphates de la phase solide, le pH, les conditions d'oxydo-réduction, la nature de la phase adsorbante (énergie de liaison, degré de saturation) et le temps de contact entre les phases liquide et solide (Syers et al, 1973). Le développement des techniques évaluant la « biodisponibilité » du phosphore s'avère complexe puisqu'il faut tenir compte à la fois de l'ensemble des processus impliqués dans ce phénomène et des différents facteurs les influençant. Nous pouvons noter parmi ces techniques :

### ↳ les bioessais

Des extraits de sédiments ou de sols sont utilisés comme unique source de phosphore pour la croissance d'algues naturelles afin de déterminer la biodisponibilité du nutriment (Hegeman et al, 1983 ; Dorich et al, 1985 ; Wolf et al 1985). Les algues les plus communément testées lors de ces essais sont principalement *Scenedesmus* et *Selenastrum* (Golterman et al, 1969 ; Miller et al, 1978). Le taux de croissance algale est ensuite déterminé à partir de paramètres tels que : le nombre de cellules, méthode de mesure directe (Klapwijk et al, 1962 ; Chiou and Boyd, 1973 ; Douch et al, 1980), la détermination des teneurs en chlorophylle a permettant d'estimer la biomasse de la phase liquide (Miller et al, 1978) ou la mesure de la densité optique à 750 nm du milieu de croissance (Fitzgerald, 1970).

L'avantage présenté par les bioessais est de pouvoir observer le comportement vis-à-vis de l'espèce algale mise en présence de sédiment. Cependant, l'ensemble des organismes aquatiques ne peut être représenté lors d'un essai et les besoins nutritionnels en phosphore peuvent varier d'une espèce à l'autre.

Le temps d'incubation des bioessais reste toutefois assez long, de 7 à 29 jours selon les auteurs (Sharpley, 1993 ; Mc Kelvie et al, 1995) et peut atteindre parfois 100 jours (Miller et al, 1978).

#### ↳ les résines échangeuses d'ions

Les résines agissent comme un puits pour le phosphate en solution et provoquent la désorption du phosphate des grains de sédiment ou de sols. Ces résines ont été utilisées afin de déterminer la biodisponibilité du phosphore des suspensions de sols et de particules issues de l'érosion (Schroeder, 1976) et de sédiments (Williams et al, 1980a). La comparaison de cette technique et de l'électrodialyse a permis de trouver des teneurs en phosphate échangeable comparables (Van Eck, 1982). Certains auteurs (Cowen et Lee, 1976 ; Armstrong et al, 1979) pensent au contraire que l'utilisation de ce protocole surestime la quantité de phosphore inorganique biodisponible dans les sols et les sédiments.

Ce procédé reste toutefois long à mettre en œuvre (séparation du solide de la résine, rinçage, élution et régénération de la résine) et semble difficilement applicable à un grand nombre d'échantillons.

#### ↳ adsorption sur un oxyde de fer

Cette méthode a été développée par Menon et al (1989a, b) et a été employée afin d'estimer le phosphore disponible pour les plantes dans les sols (Sharpley, 1991). Une bonne corrélation a été observée lors de l'emploi de cette technique et la croissance d'algues de type *Selenastrum Capricornutum* (Sharpley, 1993).

L'estimation du phosphore « biodisponible » par ces méthodes, bien que se rapprochant plus des conditions naturelles, ne donne pas d'informations sur les mécanismes provoquant la mobilisation. Aussi, à la suite des bioessais, certains auteurs (Porcella et al, 1970 ; Golterman, 1973 ; Sagher, 1976 ; Williams et al, 1980a) ont cherché à déterminer la fraction de P sédimentaire assimilée par les cultures algales. Une partie importante de la fraction de

phosphore inorganique non apatitique (PINA, § chap. I) est utilisée par les organismes testés. Lors de bioessais sur *Scenedesmus Quadricauda*, Williams et al (1980a) constatent que 75% de cette fraction a été consommée pour une période d'incubation de 12 à 18 jours.

La mesure du phosphore inorganique extrait par la soude seule semble également donner des résultats satisfaisants lors de l'estimation du phosphore biodisponible (Sagher, 1976 ; Dorich et al, 1984 ; Parker, 1991).

Selon Sonzogni et al (1982), bien qu'une importante proportion de PINA soit biodisponible, l'utilisation de celui-ci pour évaluer le phosphore biodisponible conduit à une surestimation. De plus, cette fraction est obtenue selon le schéma de fractionnement de Williams et al (1976) et comprend une extraction au citrate-bicarbonate-dithionite suivie d'une extraction à la soude 1N. Ce protocole s'avère plus lourd à mettre en place pour un grand nombre d'échantillons que l'extraction à la soude seule.

L'ensemble des études effectuées sur le phosphore biodisponible sédimentaire indique que le nutriment est en partie utilisé pour la croissance de plantes (Martin et al, 1969), d'algues (Golterman et al, 1969 ; Sagher et Harris, 1972 ; Løvstad et Krogstad, 1990) et de bactéries (Lee et al, 1971). De plus, la fraction la plus largement utilisée s'avère être le phosphore inorganique non apatitique (Williams et al, 1980a ; Sonzogni et al, 1982) et principalement la fraction liée au fer (Wildung et al, 1977), le phosphore apatitique est quant à lui peu assimilé de même que le phosphore organique (Krogstad et Løvstad, 1991). Il est toutefois possible qu'après action enzymatique les composés organiques comportant du phosphore puissent libérer des ions orthophosphates. Le rôle de la minéralisation microbienne du phosphore inorganique est cependant peu important par rapport aux procédés physicochimiques tels que la désorption ou la dissolution de composés inorganiques dans le relargage du phosphore en solution (Cowen et Lee, 1976).

Afin d'évaluer le phosphore échangeable dans les sédiments de surface de la Scarpe et de la Somme, nous avons utilisé les diagrammes tampon. Nous avons également appliqué la méthode de dilution à extrapolation infinie (EDI) mise au point par Andrieux-Loyer (1997) et comparé les résultats obtenus.

## 4.2.1 DIAGRAMME TAMPON

Dans les milieux fluvial, estuarien et océanique, l'influence des sédiments benthiques ou en suspension est non négligeable dans le contrôle de la concentration du phosphate dissous dans la colonne d'eau. En raison de l'important réservoir de phosphate disponible adsorbé sur les particules, une partie peut être relarguée dans l'eau quand la teneur en phosphate en solution diminue. Le phosphate est désorbé jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Ce phénomène est fréquemment appelé « *mécanisme tampon du phosphate* ». Les réactions d'adsorption-désorption intervenant dans ce mécanisme sont schématisées sur la figure IV-1. L'adsorption est l'enrichissement de la phase particulaire au détriment de la phase dissoute. La désorption est le phénomène inverse.

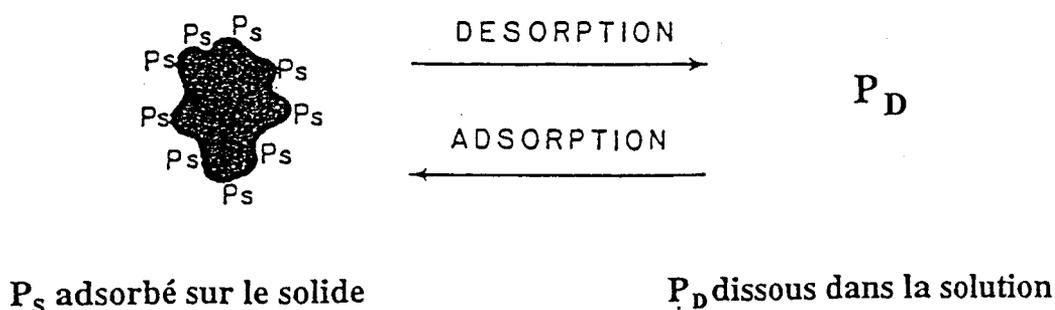


FIGURE IV-1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES REACTIONS D'ADSORPTION-DESORPTION (D'APRES FROELICH, 1988).

Au préalable, nous allons répertorier dans ce qui suit la terminologie employée tout au long de ce chapitre :

$[P_D]_{init}$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) : teneur en phosphate dissous avant introduction du solide.

$[P_D]_{finale}$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) : teneur en phosphate dissous après un temps d'agitation  $t$ .

$[P_D]$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) : phosphate dissous.

$[P_s]$  ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) : phosphate adsorbé à la surface des solides.

$M_s$  ( $\text{g.L}^{-1}$ ) : concentration du solide en suspension.

$\Delta P_D$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) :  $[P_D]_{init} - [P_D]_{finale}$

$\Delta P_s$  ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) : teneur en phosphate dissous normalisée à la concentration du solide

$$= \frac{\Delta P_D}{M_s}$$

$EPC_0$  ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) : concentration de phosphate à l'équilibre.

$k$  ( $\text{L.g}^{-1}$ ) : coefficient linéaire d'adsorption.

$(P_s - EPC_0)$  ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) : quantité de phosphate adsorbé sur les solides à l'équilibre, déterminée par la multiplication de  $EPC_0$  par  $k$  (notation selon Froelich, 1988).

Les équilibres d'adsorption-désorption entre particules sédimentaires en suspension et solution peuvent être représentés sous forme d'un diagramme tampon (Froelich, 1988) reproduit par la figure IV-2.

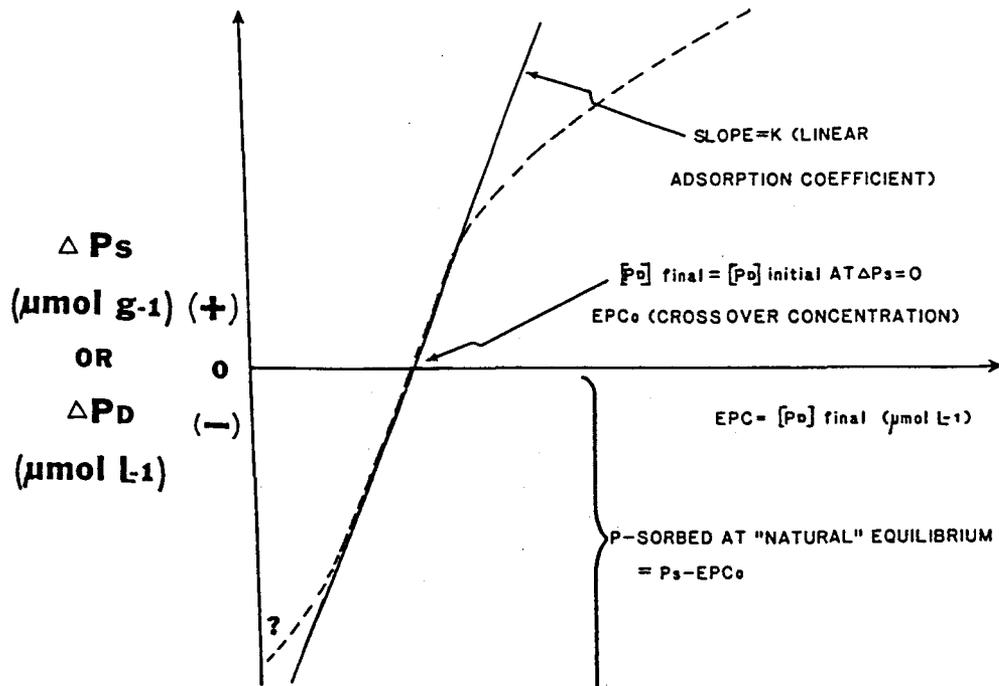


FIGURE IV-2 : DIAGRAMME TAMPON (D'APRES FROELICH, 1988)

Les tracés de ce type font généralement référence aux isothermes d'adsorption par analogie à l'adsorption de gaz à la surface de solides. Les expériences d'adsorption permettant le tracé d'un tel diagramme sont relativement simples à mettre en oeuvre. Un sédiment de masse connue est ajouté à une solution dont la teneur en phosphate  $[P_D]_{\text{init}}$  est préalablement déterminée. Après un temps d'agitation, la phase solide est séparée de la solution, laquelle est analysée afin de déterminer la teneur finale en phosphate  $[P_D]_{\text{finale}}$ . Nous

notons  $\Delta P_D$  la différence entre  $[P_D]_{\text{init}}$  et  $[P_D]_{\text{finale}}$ . Si cette différence est positive alors une partie du phosphate dissous initial a été adsorbé par les particules. Si  $\Delta P_D$  est négative une partie du phosphate particulaire initial a été désorbé. Fréquemment  $\Delta P_D$  est normalisée à la concentration du solide en solution ( $M_s$ ). Le diagramme est construit en traçant la variation de la teneur en phosphate en solution  $\Delta P_s$  en fonction de  $[P_D]_{\text{finale}}$  selon :

$$\frac{\Delta P_D}{M_s} = \Delta P_s = f([P_D]_{\text{finale}})$$

Le diagramme de la figure IV-2 fait apparaître des écarts à la linéarité à faible et forte teneurs en phosphate dissous, écarts que l'on peut attribuer à la précipitation ou à la dissolution de phases minérales de phosphate difficilement identifiables (White et Taylor, 1977).

Ce type de diagramme permet d'accéder à différentes grandeurs et notamment la concentration de phosphate à l'équilibre :  $EPC_0$  valeur de  $[P_D]_{\text{finale}}$  lorsque  $\Delta P_s = 0$ . C'est la valeur pour laquelle les particules en suspension sont en équilibre thermodynamique avec la solution : il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption. Le sédiment présente, à cette concentration  $EPC_0$ , le maximum de capacité tampon : l'équilibre est rapidement rétabli si le système est légèrement perturbé.

Le coefficient d'adsorption linéaire du sédiment ( $k$ ) peut également être déterminé. Cette grandeur est la pente de la courbe au point  $\Delta P_s = 0$ . Plus  $k$  est grand et plus le sédiment a une capacité tampon importante.

Une grandeur tout aussi intéressante, déduite de ce diagramme, est la quantité de phosphate adsorbé sur le solide à l'équilibre :  $(Ps-EPC_0)$ . C'est une mesure de la masse de phosphate réactif par gramme de solide disponible pouvant être relarguée vers une solution de volume infini et dépourvue de phosphate.  $(Ps-EPC_0)$  est défini par multiplication de  $k$  et de  $EPC_0$  :

$$(Ps-EPC_0) = (k) \times (EPC_0)$$

Cette quantité est également qualifiée de « phosphore échangeable ».

#### 4.2.2 *EXTRAPOLATION A DILUTION INFINIE (EDI)*

Cette méthode a été développée par Andrieux-Loyer (1997) et repose sur le principe suivant : des concentrations variables en sédiments (environ 50 à 2000 mg.L<sup>-1</sup>) sont mises en suspension dans de l'eau de mer ou tout autre milieu équivalent appauvri en phosphate. Après un temps de contact déterminé préalablement par une étude cinétique, le phosphate dissous libéré est analysé selon la méthode de Murphy et Riley (1962).

Andrieux-Loyer travaille en posant :

$$\Delta C_e = C_e - C_i \qquad \Delta q_e = q_e - q_i = -\frac{\Delta C_e}{S} \qquad K_p = \frac{q_e}{C_e}$$

⇒ si  $C_i = 0$  alors,

$$\frac{\Delta C_e}{S} = \frac{q_i}{1 + SK_p}$$

où :  $\Delta q_e$  = variation de concentration de phosphate sur le sédiment à l'équilibre.

$q_i$  = concentration de phosphate échangeable ;

$q_e$  = concentration de phosphate à l'équilibre ;

$\Delta C_e$  = variation de phosphate en solution à l'équilibre ;

$S$  = concentration de sédiment en suspension ;

$K_p$  = coefficient de partage ou rapport entre le phosphate adsorbé et le phosphate en solution.

Si le sédiment est infiniment dilué ( $S$  tend vers zéro),  $\Delta q_e$  tend vers  $q_i$ . En traçant  $\Delta q_e$  en fonction de  $1/S$ , on obtient la courbe représentée sur la figure IV-3. La valeur asymptotique est qualifiée de phosphore échangeable.

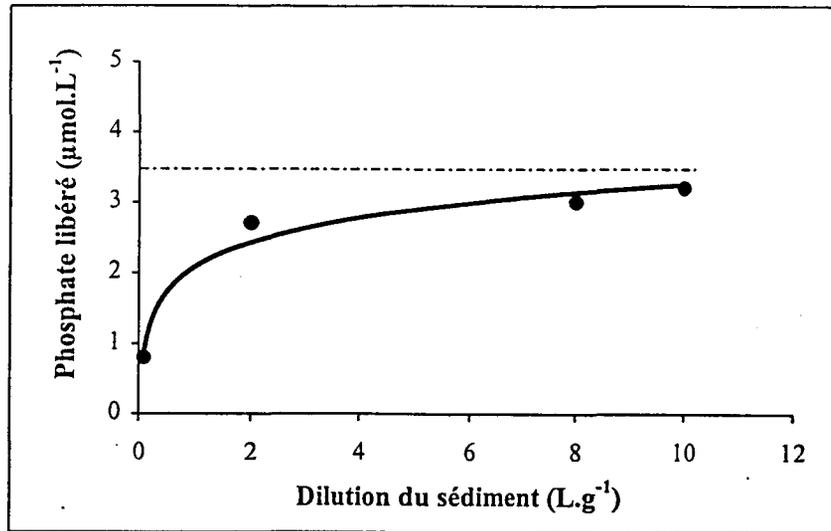


FIGURE IV-3 : APPLICATION DE LA METHODE D'EXTRAPOLATION A DILUTION INFINIE (EDI)

Les résultats obtenus par la méthode d'extrapolation à dilution infinie (EDI) sont souvent supérieurs à ceux déterminés à partir des différents schémas d'extraction séquentielles (Williams et al, 1971 ; Hieltjes et Lijklema, 1980 ; Psenner et al, 1988 ; Ruttenberg, 1992). Toutefois, ces différentes extractions semblent difficilement comparables du fait des conditions opératoires différentes : rapport liquide/solide ; temps de contact ; solution de dilution. La surestimation du phosphore échangeable par la méthode de dilution infinie tendrait cependant à montrer qu'une autre forme de phosphate (P-Fe, P-Ca-CO<sub>3</sub>,...) serait susceptible d'être disponible.

### 4.2.3 *ETUDE CINETIQUE PRELIMINAIRE*

La mise en oeuvre des diagrammes tampons a nécessité une étude cinétique préalable afin de définir le temps de contact, la concentration en solide et le milieu dans lequel nous allons travailler. Cette étude va également permettre d'établir des isothermes d'adsorption permettant d'évaluer la quantité de phosphate libérée ou stockée par les sédiments dans les conditions expérimentales fixées :

- concentration du sédiment en suspension ;
- temps de contact entre particules de sédiment en suspension et solution ;

- pH ;
- température ;
- conditions oxiques ;
- force ionique de la solution mise en contact avec le sédiment.

Nous allons expliciter le choix des conditions retenues pour l'ensemble des expérimentations.

#### ***4.2.3.1 Matériel particulaire utilisé***

Toutes les remises en suspension effectuées dans ce chapitre ont été réalisées sur du sédiment brut non séché et non tamisé. L'ensemble des résultats est ensuite rapporté à la masse de sédiment sec. Les sédiments utilisés sont ceux des tranches supérieures des carottes sédimentaires (3 premiers centimètres environ) puisque pratiquement seules les particules de surface sont soumises au phénomène de remise en suspension.

Dans le but de faciliter la lecture de ce chapitre, nous avons dénommé respectivement les sédiments de surface de la Scarpe amont et aval prélevés au mois de Novembre *Scar.am.nov.surf*, *Scar.av.nov.surf* et ceux de la Somme, *Som.am.juin.surf* et *Som.av.juin.surf*.

#### ***4.2.3.2 Solution de dilution***

Le choix de la solution utilisée lors de cette étude nous est apparu délicat. En effet, une des principales variables expérimentales affectant l'adsorption du phosphore sur des particules est la composition ionique de la solution de dilution. En général l'adsorption augmente avec la force ionique de la solution (Nair et al, 1984). Dans le but de minimiser les artefacts liés à la composition de la solution, l'étude de l'adsorption sur des sols est généralement menée dans une solution de CaCl<sub>2</sub> (Choudhary et al, 1993). Dans le cas des sédiments, de l'eau déminéralisée (Gaultier, 1994), une solution de bicarbonate (Andrieux-Loyer, 1997) ou des eaux naturelles (Olila et Reddy, 1995) sont fréquemment employées. La diversité des conditions expérimentales rend souvent la comparaison des données disponibles

difficile. Cependant, un des intérêts de ce chapitre étant de comparer les propriétés des sédiments en amont et en aval des stations d'épuration de la Scarpe et de la Somme, nous avons choisi, dans un premier temps, une solution d'hydrogencarbonate de sodium  $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  comme milieu d'étude (dénommé par la suite : « eau carbonatée »). L'alcalinité de cette solution est proche de la moyenne de celles des eaux naturelles. Les sédiments mis en suspension dans un même milieu, peuvent plus facilement être comparés. Des essais seront également réalisés en milieu « eau naturelle » dans une deuxième étape.

### ***4.2.3.3 pH et potentiel des expérimentations***

♦Le pH des sédiments de surface de la Scarpe et de la Somme varie de 6,2 à 7,9 (fig. III-15). Lors d'une remise en suspension de sédiments, l'équilibre thermodynamique du système  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  étant modifié nous avons préféré laisser le pH se stabiliser de lui-même plutôt que de l'ajuster par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Nous nous rapprochons ainsi des conditions naturelles lors d'une éventuelle remise en suspension des sédiments de surface dans une eau de rivière oxygénée (comme c'est le cas pour la Scarpe et la Somme).

♦Malgré le caractère quelque peu anoxique des sédiments de surface, en aval de la station pour la Scarpe et en amont pour la Somme, nous avons opté de travailler en milieu oxygéné. Ce choix nous est apparu judicieux compte tenu de l'état oxique de l'ensemble des eaux des deux rivières (tableau III-1).

L'étude cinétique a pour but de déterminer un temps d'équilibre optimum offrant un bon compromis quant à la stabilisation et la durée de l'expérience. Ces cinétiques ont été réalisées à différentes concentrations de solide sur l'ensemble des sédiments de surface de la Scarpe au mois de Novembre et de la Somme au mois de Juin afin de définir les effets de la concentration en solide sur la quantité de phosphate relargué. La non adsorption de phosphate par les parois des godets en Nalgène dans lesquels nous avons effectué les cinétiques a auparavant été vérifiée.

#### **4.2.4. MISE EN PLACE DES CINÉTIQUES DE DESORPTION**

Les sédiments bruts de surface de la Scarpe et de la Somme (amont et aval) ont été pesés dans des godets de 500 mL en Nalgène. Un volume d'environ 400 mL d'une solution carbonatée (pH initial =  $7,5 \pm 0,2$ ) et dépourvue de phosphate est ensuite ajoutée. Les godets sont placés dans un bain thermostaté à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , le tout est positionné sur une table d'agitation magnétique. La séparation des phases dissoute et particulaire est réalisée sur une membrane en acétate de cellulose  $0,45 \mu\text{m}$  (Alltech). Le phosphate dissous est ensuite analysé par chromatographie ionique. Cette technique analytique s'est avérée parfaitement adaptée à ce type de manipulation du fait du faible volume d'injection nécessaire à l'analyse. En effet, le volume prélevé est d'environ 3 mL ce qui perturbe peu le rapport liquide/solide initial.

L'évolution des teneurs en phosphates (rapportées à la masse de sédiment), en fonction du temps, est rassemblée dans les figures IV-4 et IV-5. Le temps de contact pour ces cinétiques de désorption varie entre 48 et 55 heures selon les échantillons.

Dans le cas des sédiments de surface prélevés au mois de Novembre sur la Scarpe, un relargage important du phosphate a lieu au cours des dix premières heures pour les diverses teneurs en sédiments. Un équilibre semble ensuite s'instaurer entre les phases liquide et solide. Le taux de relargage est d'autant plus important que la concentration du sédiment en solution est faible. Ainsi, pour une concentration de sédiment amont en suspension de 1,1 g par litre, 0,9 mg de  $\text{PO}_4^{3-}$  par gramme de sédiment sec est libéré et pour des teneurs en sédiment aval de  $0,64 \text{ g.L}^{-1}$  2,1 mg de  $\text{PO}_4^{3-}$  par gramme de sédiment sec passent en solution. Pour des teneurs élevées en solide, la solution est très rapidement saturée en phosphate provenant de la phase solide.

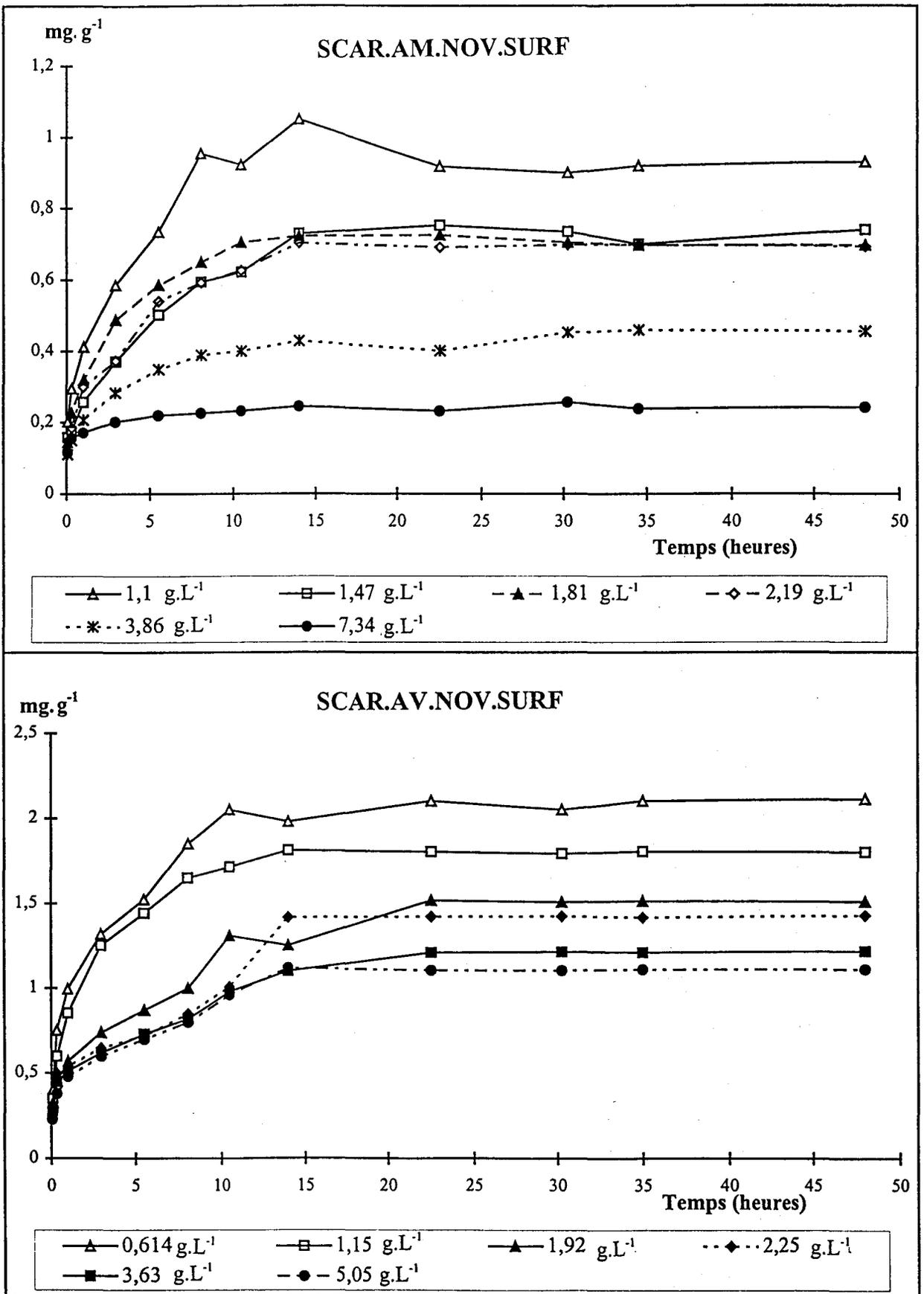


FIGURE IV- 4 : CINETIQUES DE DESORPTION DES SEDIMENTS SCAR.NOVSURF

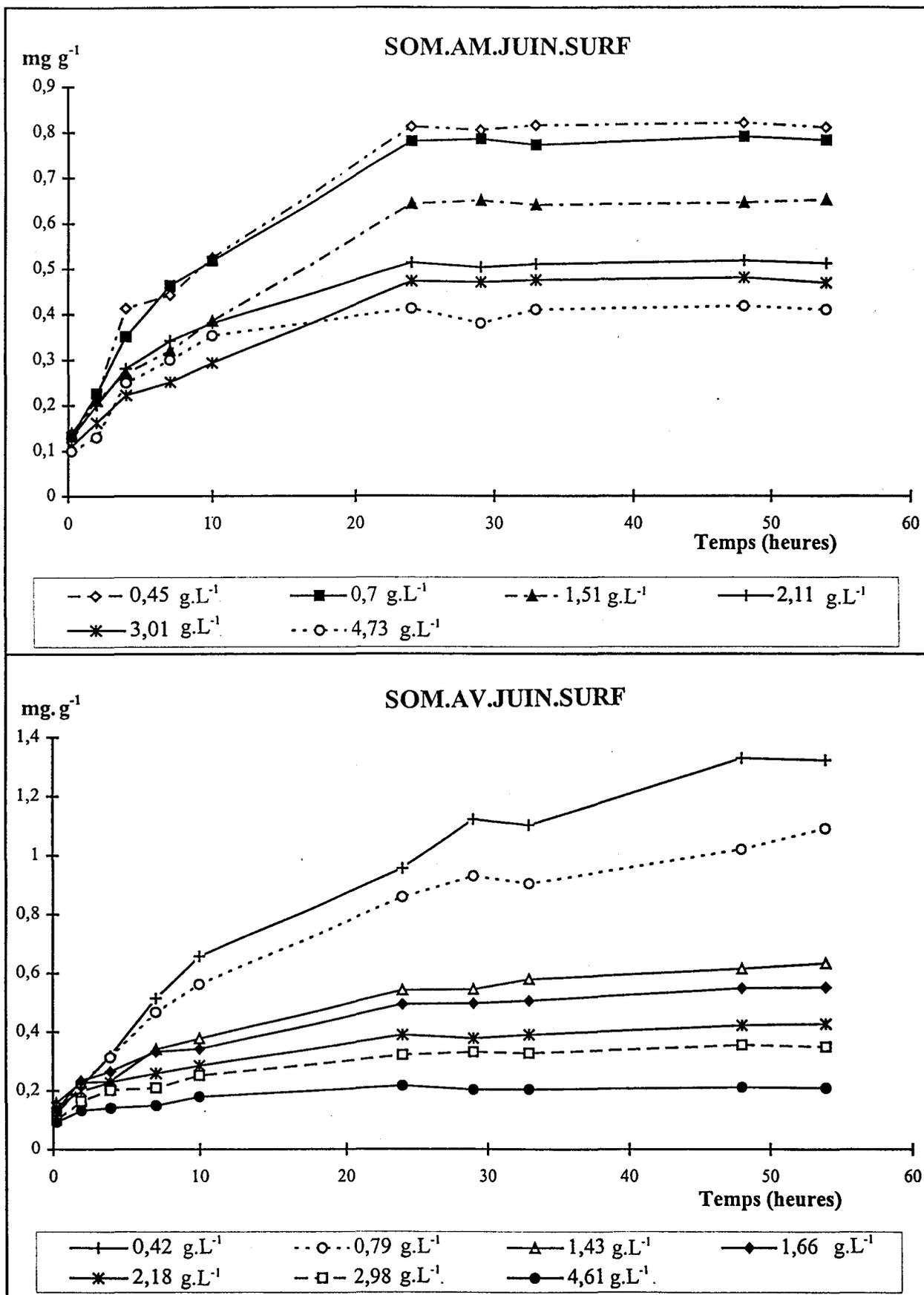


FIGURE IV- 5 : CINETIQUES DE DESORPTION DES SEDIMENTS SOM.JUIN.SURF

Pour ce qui concerne les sédiments de la Somme, le même phénomène de relargage est observé mais pour un temps de contact plus long, environ 20 heures. Ce phénomène est, de plus, suivi d'une autre libération plus faible, continue dans le temps, pour les sédiments aval dont les teneurs sont de 0,42 g.L<sup>-1</sup>, 1,79 g.L<sup>-1</sup> et 1,43 g.L<sup>-1</sup>.

Cette étude cinétique nous renseigne donc sur deux points :

- Le temps de contact minimum pour atteindre un équilibre est voisin de 20 heures pour l'ensemble des sédiments.
- Plus la concentration en sédiment dans la solution est faible, plus le relargage par gramme de sédiment est important.

Certaines de ces cinétiques, notamment dans le cas de *Scar.am.nov.surf* et *Som.av.juin.surf*, menées pendant une semaine, ont révélé une libération du phosphate plus lente après les 50 heures. Ceci peut être expliqué selon Barrow (1983) et Froelich (1988) par l'adsorption ou le relargage du phosphate qui se déroule selon un procédé en deux étapes : un relargage (ou adsorption) rapide (de l'ordre de quelques minutes ou quelques heures) en surface des particules, suivie d'une cinétique plus lente de l'intérieur vers la surface des particules (ou inversement).

L'étude des cinétiques de relargage du phosphate en solution nous a permis de fixer deux paramètres expérimentaux importants pour la suite du travail :

↳ la masse de sédiment à utiliser pour les suspensions afin d'obtenir des concentrations en phosphate facilement accessibles par la méthode analytique (tableau IV-2).

↳ le temps de « mise à l'équilibre » commun à toutes les manipulations . Notre choix s'est porté sur 24 heures, durée suffisante pour l'obtention d'un palier représentatif d'un état d'équilibre satisfaisant et permettant de minimiser l'influence de l'activité bactériologique.

Sédiment de surface	Teneur en sédiment sec (g.L <sup>-1</sup> )
<i>Scar.am.nov.surf</i>	0,50 ± 0,05
<i>Scar.av.nov.surf</i>	0,60 ± 0,05
<i>Som.am.juin.surf</i>	0,70 ± 0,06
<i>Som.av.juin.surf</i>	2,10 ± 0,10

TABLEAU IV-2 : TENEURS EN SEDIMENT RETENUES LORS DE LA MISE EN OEUVRE DES DIAGRAMMES  
TAMPON.

## 4.2.5 SEDIMENTS DE SURFACE DE LA SCARPE ET DE LA SOMME : PHOSPHORE ECHANGEABLE

### 4.2.5.1 Diagramme tampon

Le protocole d'établissement des diagrammes tampon, décrit ci dessous, a été appliqué aux sédiments suivants : *Scar.am.nov.suf*, *Scar.av.nov.surf*, *Som.am.juin.surf* et *Som.av.juin.surf*.

Le solide, séparé en différentes aliquotes, est mis en suspension dans la solution de bicarbonate de sodium (0,025 mol.L<sup>-1</sup>) contenant de 0 à 52 µmol.L<sup>-1</sup> de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Le dopage est effectué par ajout d'une solution de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 1000 mg.L<sup>-1</sup> (Merck). Après un temps d'équilibre de 24 heures, la séparation des phases dissoute et particulaire est réalisée sur des membranes en acétate de cellulose (0,45 µm de porosité). Le phosphate dissous est analysé par chromatographie ionique. Les résultats nous ont permis de tracer :

$$\Delta P_S = f([P_D]_{\text{finale}})$$

Pour des teneurs de  $[P_D]_{\text{finale}}$  inférieures à 50 µmol.L<sup>-1</sup>, nous obtenons des droites dont le coefficient de régression R<sup>2</sup> est supérieur à 0,90 tant pour les sédiments de la Scarpe (fig. IV-6) que pour ceux de la Somme (fig. IV-7).

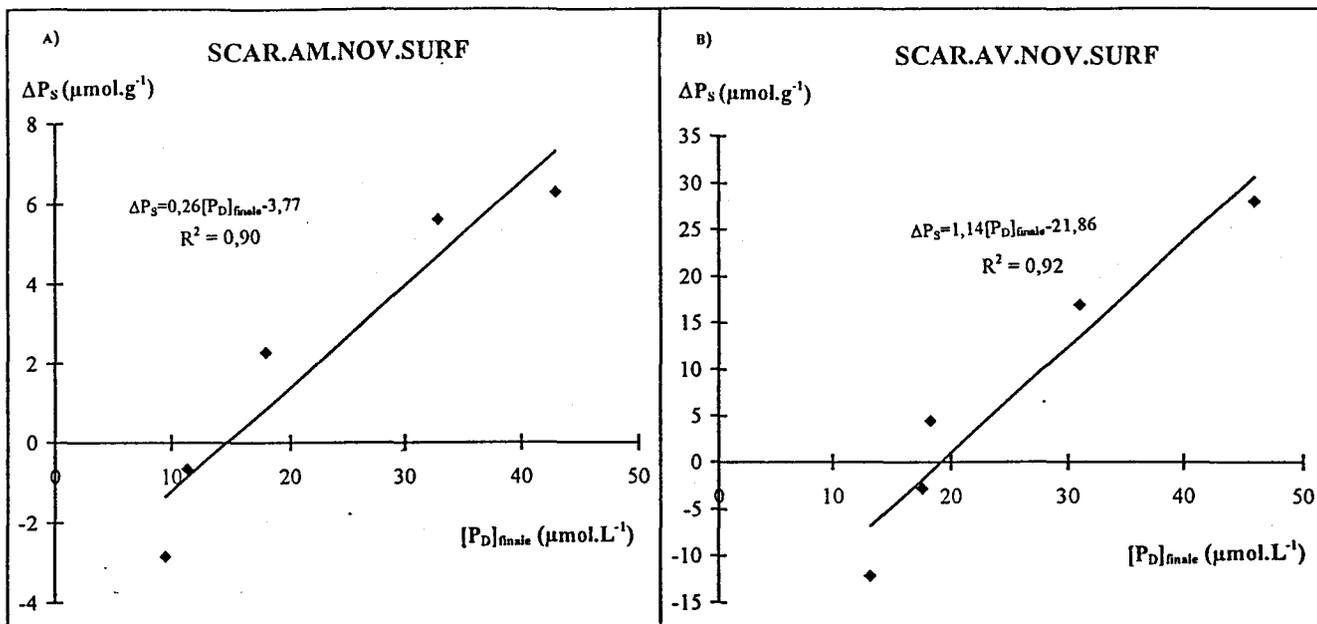


FIGURE IV-6 : DIAGRAMME TAMPON DE SEDIMENTS DE LA SCARPE : A) *SCAR.AM.NOV.SURF* ;  
 B) *SCAR.AV.NOV.SURF*.

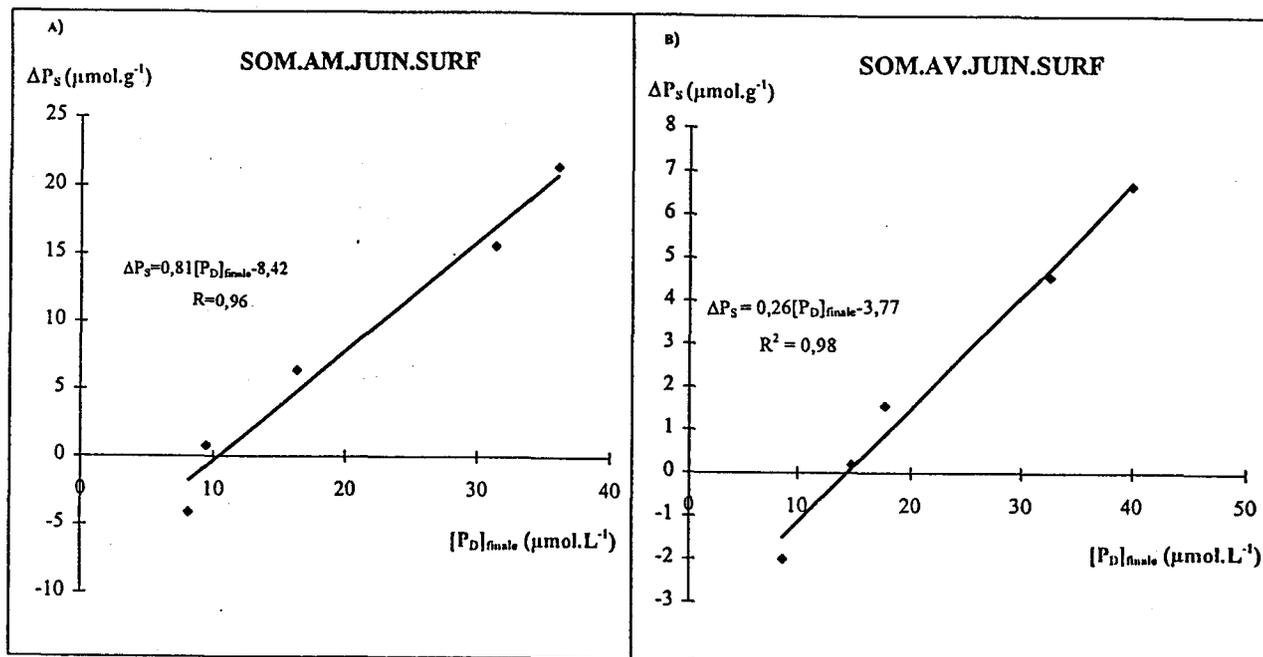


FIGURE IV-7 : DIAGRAMME TAMPON DE SEDIMENTS DE LA SOMME : A) *SOM.AM.JUIN.SURF* ;  
 B) *SOM.AV.JUIN.SURF*.

La concentration de phosphate à l'équilibre ( $EPC_0$ ), le coefficient d'adsorption linéaire,  $k$  et le phosphate échangeable ( $P_s-EPC_0$ ), pour l'ensemble des sédiments étudiés, ont été déduits de l'exploitation de ces diagrammes. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-3.

Sédiments	$EPC_0$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{L.g}^{-1}$ )	$(P_s-EPC_0)$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
<i>Scar.am.nov.surf</i>	$15 \pm 3$	$0,30 \pm 0,05$	$5 \pm 2$
<i>Scar.av.nov.surf</i>	$19 \pm 4$	$1,5 \pm 0,3$	$29 \pm 7$
<i>Som.am.juin.surf</i>	$10 \pm 2$	$0,80 \pm 0,08$	$8 \pm 2$
<i>Som.av.juin.surf</i>	$15 \pm 1$	$0,7 \pm 0,1$	$10 \pm 2$

TABLEAU IV-3 : VALEURS TIREES DE L'EXPLOITATION DES DIAGRAMMES TAMPONS

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 4.2.3.2, l'intérêt de travailler dans une solution de bicarbonate de sodium à température constante, est que l'on peut comparer l'ensemble des sédiments étudiés indépendamment de la composition de la solution de dilution, des variations de pH et de température.

Les teneurs en phosphate à l'équilibre ( $EPC_0$ ) sont quasi identiques sur la Scarpe en amont et en aval, alors que sur la Somme, cette grandeur est supérieure en aval de la station d'épuration. Le sédiment, *Scar.am.nov.surf*, possède une capacité tampon relativement faible par rapport aux autres sédiments. La concentration en phosphore échangeable la plus élevée est observée en aval de la station de traitement de la Scarpe ( $29 \pm 7 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ).

#### 4.2.5.2 Extrapolation à dilution infinie

Des masses variables de solide sont mises en suspension dans un volume de 400 mL de solution de bicarbonate de sodium  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les échantillons ainsi préparés sont agités pendant 24 h à température constante ( $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La séparation des phases liquide et solide s'effectue ensuite sur des membranes en acétate de cellulose ( $0,45 \mu\text{m}$  de porosité). Le

phosphate dissous libéré est ensuite analysé par chromatographie ionique. Nous obtenons les courbes de la figure IV-8 en reportant le phosphate dissous libéré en fonction de l'inverse de la teneur du solide mis en suspension. La concentration en phosphate dissous initiale étant nulle, nous avons montré que (§ 4.2.2) :

$$\Delta q_e = \frac{\Delta C_e}{S} = \frac{q_i}{1 + SK_p}$$

c'est à dire que  $\Delta q_e$  tend vers  $q_i$  quand  $S$  tend vers zéro.

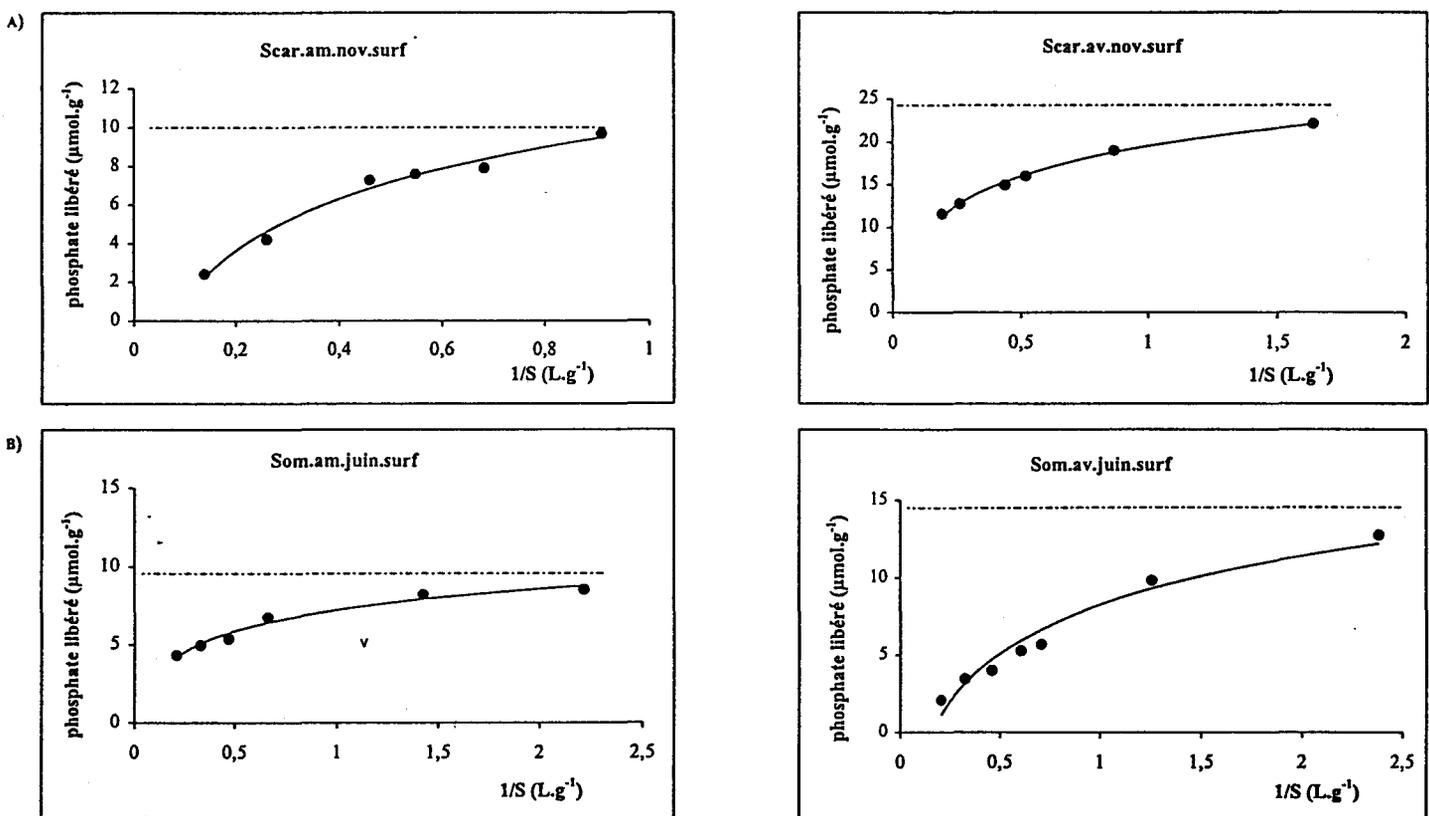


FIGURE IV-8 : EXTRAPOLATION A DILUTION INFINIE APPLIQUEE AUX SEDIMENTS DE : A) LA SCARPE :  
B) LA SOMME.

Les valeurs asymptotiques, représentant le phosphate dit « échangeable », ont été déterminées à l'aide du logiciel « Curvefits ». Ces valeurs sont respectivement de 10 et 24  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  pour *Scar.am.nov.surf* et *Scar.av.nov.surf*. Dans le cas de la Somme ses valeurs sont de 9  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  en amont de la station et de 14  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  en aval.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux déterminés par l'application des diagrammes tampons (tableau IV-3). Notons que l'utilisation de cette dernière méthode est sujette à discussion car les valeurs obtenues ne sont pas suffisamment indépendantes de la teneur en solide mis en suspension.

Sur la Scarpe, les teneurs en phosphate échangeable ( $P_s\text{-EPC}_0$ ) sont nettement plus élevées en aval qu'en amont de la station d'épuration. Ceci est à rapprocher des concentrations en phosphate total des sédiments qui sont respectivement de l'ordre de 51 et 160  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  d'amont en aval.

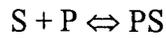
Les sédiments de surface de la Somme ont été prélevés au mois de Juin, mois où les teneurs en phosphate total sont d'environ 82  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  en amont de la station d'épuration pour seulement 44  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  en aval (conséquence tout à fait plausible du traitement de déphosphatation). Il était donc tout à fait logique de s'attendre à des valeurs de  $P_s\text{-EPC}_0$  plus faibles en aval qu'en amont. Ce n'est pas le cas puisque les quantités de phosphate échangeable sont du même ordre de grandeur (8 et 10  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ). Ce résultat est toutefois intéressant. En effet, en l'absence d'un traitement chimique joint au traitement biologique du phosphore, les polyphosphates et le phosphore organique contenus dans les effluents urbains et industriels arrivant en station sont hydrolysés et transformés à 90 % en orthophosphates (Roques, 1990). Ainsi, avant le mois de Juillet 1996, malgré l'abattement important, les phosphates résiduels contenus dans les effluents rejetés par la station de la Somme pouvaient être constitués, pour une grande part, d'orthophosphates. Cette hypothèse peut expliquer la valeur relativement élevée trouvée dans les sédiments aval quant à la teneur en phosphate échangeable.

L'estimation du phosphore échangeable par l'étude des diagrammes tampon et la méthode d'extrapolation à dilution infinie nous donne donc des résultats comparables.

Nous avons dans la suite du travail, appliqué deux modèles d'adsorption afin d'explicitier les mécanismes mis en jeu. Le premier, fréquemment utilisé, est le modèle de Langmuir ; le second est dit de « complexation de surface ».

### 4.3 MODELE D'ADSORPTION

L'adsorption du phosphate sur des particules sédimentaires peut être symbolisée par l'équilibre simple suivant :



Les charges sont volontairement omises pour ne pas alourdir la suite du développement.

Dans cet équilibre :

-S représente les sites libres à la surface des particules

-P est le phosphate en solution

-PS représente le phosphate adsorbé à la surface du solide.

Nous avons choisi d'aborder l'étude de cet équilibre de deux manières différentes, l'une basée sur le modèle classique de Langmuir, l'autre sur un modèle de complexation de surface.

Ainsi en posant :

$$K_{ads} = \frac{(PS)}{(P)(S)} : \text{constante d'adsorption}$$

$S_T = (S) + (PS)$  : concentration totale en site de surface pouvant adsorber le phosphate

$P_T = (P) + (PS)$  : concentration totale en phosphate

on aboutit :

-selon le modèle de Langmuir, à l'expression :

$$(PS) = S_T \frac{(S)K_{ads}}{1 + (S)K_{ads}}$$

qui après linéarisation, c'est à dire :

$$\frac{1}{(PS)} = \frac{1}{S_T K_{ads} (P)} + \frac{1}{S_T}$$

conduit en portant  $1/(PS)$  en fonction de  $1/P$ , à  $S_T$  (inverse de l'ordonnée à l'origine) et à la valeur de la constante d'adsorption ou coefficient de Langmuir (à partir du coefficient directeur de la droite). Les paramètres d'adsorption obtenus par cette méthode ne nous renseignent pas sur les mécanismes chimiques spécifiques de la réaction d'adsorption (Sposito, 1982) mais donnent cependant une bonne description quantitative de l'adsorption du phosphate (Olila et Reddy, 1993)

-selon le modèle de complexation de surfaces à l'expression suivante :

$$\frac{P}{P_T - P} = \frac{1}{KS_T} + \frac{P}{S_T}$$

qui permet en portant  $(P)/(P_T - P)$  en fonction de  $(P)$  d'accéder à la concentration totale  $S_T$  (inverse du coefficient directeur de la droite) et à la constante  $K_{ads}$  (à partir de l'ordonnée à l'origine). Nous avons utilisé cette méthode car elle est générale et traite la présence de complexation par des sites de surface de la même manière que l'on traite la complexation classique en solution. Cela peut simplifier une modélisation mathématique future.

La concentration en phosphate dissous ( $P$ ) figurant dans l'équilibre a été assimilée dans le développement qui suit, à la teneur obtenue après 24h de mise à l'équilibre  $[P_D]_{finale}$  (§ 4.2.4) exprimée en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  :

$$(P) = [P_D]_{finale} \text{ à } t = 24\text{h}$$

La concentration en phosphate adsorbé ( $PS$ ) est calculée à partir du  $\Delta P_s$  vu précédemment et du phosphate échangeable, pour le traitement selon le modèle de Langmuir et du phosphate échangeable et du phosphate ajouté lorsque l'équilibre est étudié selon le modèle de complexation de surface. Le phosphate échangeable initialement présent sur le sédiment est estimé de deux façons : soit à partir de  $P_s\text{-EPC}_0$  soit à partir du  $P_{ex}$  tiré des extractions séquentielles.

On aboutit donc aux relations suivantes :

$$(P) = [P_D]_{finale} \text{ à } t = 24\text{h}$$

Pour le traitement de l'équilibre par la méthode de Langmuir :

$$(PS) = \Delta P_s + P_s\text{-EPC}_0 \text{ (ou } P_{ex}) \text{ exprimé en } \mu\text{mol.g}^{-1}$$

Pour le traitement par la méthode de complexation de surface :

$$(PS) = [P_D]_{\text{initial}} + [P]_{\text{ajouté}}$$

cette concentration est exprimée en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . La concentration en phosphate initial total fait intervenir soit  $P_{ex}$  soit  $P_s\text{-EPC}_0$  exprimée en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Ces deux techniques d'approche de l'adsorption du phosphate ont été appliquées sur des sédiments prélevés en Scarpe et en Somme. L'équilibre a été étudié en premier lieu en « eau carbonatée ». Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-4.

	Langmuir				Complexe			
	$S_{TPex}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )	$S_{TPS\text{-EPC}0}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )	$S_{TPex}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )	$S_{TPS\text{-EPC}0}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )
<b>Scar.am.nov.surf</b>	22 ± 4	0,010 ± 0,003	23 ± 5	0,009 ± 0,002	58 ± 15	0,012 ± 0,003	60 ± 15	0,007 ± 0,002
<b>Scar.av.nov.surf</b>	111 ± 22	0,006 ± 0,001	77 ± 17	0,013 ± 0,004	96 ± 24	0,013 ± 0,002	100 ± 25	0,011 ± 0,002
<b>Som.am.juin.surf</b>	50 ± 10	0,015 ± 0,004	52 ± 11	0,014 ± 0,011	-	-	-	-
<b>Som.av.juin.surf</b>	108 ± 22	0,007 ± 0,002	77 ± 17	0,013 ± 0,006	-	-	-	-

TABLEAU IV-4 : RESULTATS TIRES DES EQUILIBRES D'ADSORPTION DANS « L'EAU CARBONATEE »

L'examen des résultats figurant dans ce tableau conduit à des remarques intéressantes :

↳ l'estimation du phosphate échangeable initialement présent sur les particules étudiées, faite soit à partir de  $P_{ex}$  ou soit à partir de  $P_s\text{-EPC}_0$ , influe peu sur les résultats ;

↳ les deux méthodes utilisées pour l'étude de l'équilibre d'échange de phosphate entre l'eau et les particules donnent des résultats tout à fait comparables tant pour les valeurs des concentrations totales  $S_T$  que pour celles des constantes d'adsorption. L'utilisation d'un modèle de complexation de surface est donc potentiellement intéressante et pourra par la suite être appliquée en tenant compte des modifications des charges de surface due à la composition du milieu : salinité, matière organique, etc...

En général, les capacités maximales d'adsorption (ou concentration totale en site de surface),  $S_T$ , sont plus fortes pour les sédiments prélevés en aval des stations d'épuration. Sur la Scarpe, les teneurs élevées en phosphate total des sédiments et l'absence de traitement spécifique du phosphore en station peuvent en être la cause. Sur la Somme, le traitement chimique ayant été mis en place plus tardivement que le traitement biologique, l'hydrolyse des polyphosphates et du phosphore organique peut être en partie tout au moins, responsable de l'augmentation potentielle des capacités d'adsorption du sédiment. De plus, d'après l'étude granulométrique, ces sédiments contiennent une fraction argileuse, fraction  $< 2 \mu\text{m}$ , plus importante que les sédiments amont (§ 3.1.3.2); ceci augmenterait leur capacité d'adsorption (Stirling et Wormald, 1977 ; Maher et DeVries, 1994).

Dans la suite de ce travail, lors de l'étude de l'équilibre d'adsorption en eau naturelle, seule la méthode de Langmuir a été utilisée.

## 4.4 DIAGRAMME TAMPON EN EAU NATURELLE

Le protocole mis en place pour l'établissement des diagrammes tampons en eau naturelle est identique à celui employé lors de l'étude en solution de bicarbonate de sodium. Les masses de sédiment mises en suspension sont les mêmes que précédemment. Les solutions de « dilution » sont, dans le cas présent, des eaux de la Scarpe et de la Somme prélevées à différentes saisons et choisies en fonction de leur concentration en phosphate. Nous donnons dans le tableau IV-5 les teneurs des ions majoritairement présents dans ces eaux ainsi que les valeurs de pH.

	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Ca ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	pH
<b>SCARPE</b>			
<b>Amont Fev 96</b>	4,7	1,59	8,5
<b>Aval Juin 96</b>	21,9	2,79	7,9
<b>Aval Nov 96</b>	15,8	3,14	7,1
<b>SOMME</b>			
<b>Amont Mars 97</b>	0,4	3,1	7,7
<b>Amont Juin 96</b>	5	2,9	7,6
<b>Amont Mars 96</b>	1,3	1,7	8,0

**TABLEAU IV-5 : pH ET TENEURS EN PHOSPHATE ET EN CALCIUM DES DIFFERENTES EAUX DE RIVIERES UTILISEES COMME MILIEU D'ETUDE**

Les sédiments qui ont permis de tester la méthode ont été prélevés en amont et en aval de chaque station d'épuration. Les sédiments de la Scarpe ont été mis en suspension dans une eau prélevée dans cette rivière en amont au mois de Février 1996. Les sédiments prélevés en Somme ont été mis en suspension dans une eau de ce cours d'eau prélevée aussi en amont de la station en Mars 1997, mois où nous avons simplement réalisé des prélèvements d'eau sur cette rivière.

La méthode d'extrapolation à dilution infinie, destinée à déterminer la concentration en phosphate disponible (§ 4.2.5.2), n'a pu être appliquée ici en raison de la présence de phosphate dissous dans les eaux naturelles utilisées pour la mise en suspension des sédiments ( $C_i \neq 0$  implique une expression mathématique plus difficile à exploiter).

La figure IV-9 donne une représentation des diagrammes tampon établis selon la méthode de Froelich (1988).

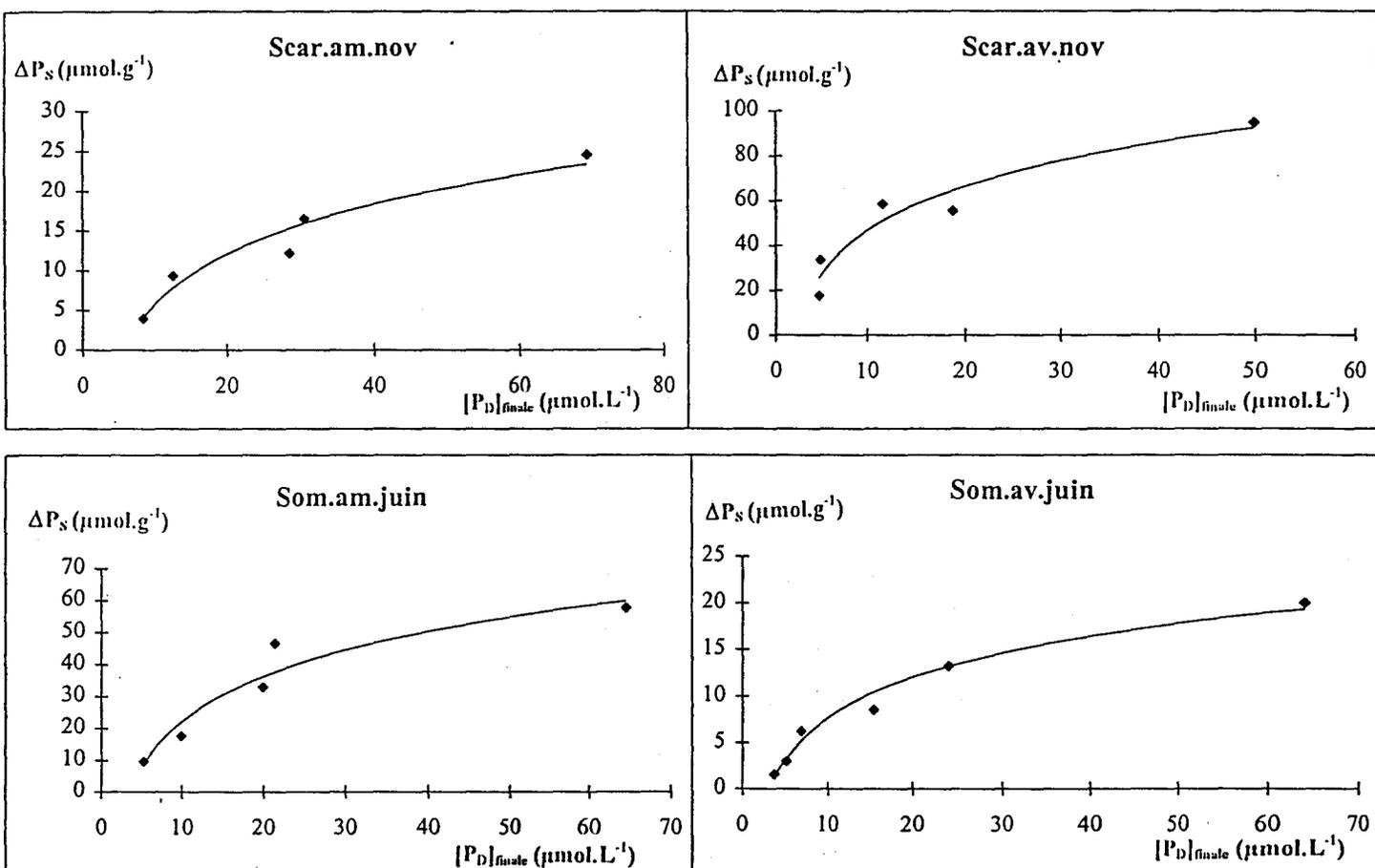


FIGURE IV-9 : DIAGRAMME TAMPON APPLIQUE AUX SEDIMENTS DE LA SCARPE ET DE LA SOMME MIS EN SUSPENSION DANS UNE EAU NATURELLE PRELEVEE EN FEVRIER 96 ET EN MARS 97.

Dans les différents cas étudiés, nous n'observons jamais de relargage de phosphate à partir des sédiments mis en suspension en raison de la teneur trop élevée en phosphate initial du milieu dispersif. Ce phénomène rend délicate, voire impossible, la détermination de la concentration du phosphate à l'équilibre ( $EPC_0$ ) par la méthode d'interpolation utilisée lors de l'emploi de « l'eau carbonatée » comme milieu d'étude. Les courbes présentent toutes une

forme incurvée très marquée due à une adsorption (ou précipitation) exacerbée par la composition de l'eau employée (teneur en calcium, pH, etc.). Ce phénomène a été observé sur l'ensemble des manipulations réalisées avec les eaux de rivière. Dans l'impossibilité d'atteindre les valeurs de  $PS-EPC_0$ , nous avons utilisé les résultats des extractions séquentielles et en particulier les valeurs de  $P_{ex}$  pour estimer le phosphate échangeable. Cette démarche est tout à fait acceptable compte tenu des très bonnes corrélations entre  $P_{ex}$  et  $P_S-EPC_0$  mises en évidence lors de l'étude dans « l'eau carbonatée ».

L'étude du comportement des sédiments prélevés mis en suspension dans une eau naturelle a donc été effectuée en utilisant le modèle de Langmuir et en assimilant  $P_{ex}$  et phosphate échangeable initialement présent sur le sédiment. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-6.

SCARPE				
	$S_T$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )	
Solution	<i>Scar.am.nov.surf</i>	<i>Scar.av.nov.surf</i>	<i>Scar.am.nov.surf</i>	<i>Scar.av.nov.surf</i>
Février 96	19 ± 5	54 ± 14	0,041 ± 0,010	0,149 ± 0,045
Juin 96	-	360 ± 90	-	0,004 ± 0,001
Novembre 96	-	55 ± 13	-	0,100 ± 0,025
SOMME				
	$S_T$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )	
	<i>Som.am.juin.surf</i>	<i>Som.av.juin.surf</i>	<i>Som.am.juin.surf</i>	<i>Som.av.juin.surf</i>
Mars 97	66 ± 16	56 ± 15	0,043 ± 0,013	0,085 ± 0,021
Juin 96	-	44 ± 11	-	0,086 ± 0,021
Mars 96	-	66 ± 16	-	0,093 ± 0,028

TABLEAU IV-6 : CAPACITES ET CONSTANTES D'ADSORPTION OU LE MILIEU DISPERSIF EST LE MILIEU NATUREL

Trois eaux naturelles ont été prises comme milieu d'étude pour les sédiments de la Scarpe et de la Somme (eaux de Février, Juin et Novembre 96 pour la Scarpe ; eaux de Mars, Juin 96 et Mars 97 pour la Somme). Les valeurs des capacités totales ( $S_T$ ) obtenues pour les sédiments prélevés en amont des stations sur la Scarpe et sur la Somme sont tout à fait du

même ordre de grandeur que celles déterminées en milieu « eau carbonatée ». Par contre, pour les sédiments prélevés en aval (excepté la valeur importante obtenue dans l'eau prélevée en Juin 96 sur la Scarpe) les capacités totales sont plus faibles (facteur 2 environ) que celles obtenues dans le milieu « eau carbonatée ». Ceci en raison peut être d'une compétition des ions majeurs au niveau des sites potentiels d'adsorption des sédiments provenant des effluents des stations.

Les teneurs des capacités totales déterminées dans ce travail en amont des stations d'épuration de la Scarpe et de la Somme, sont comparables à celles rencontrées dans la littérature (tableau IV-7) et ce malgré la diversité des milieux d'études et des conditions expérimentales (rapport solide/liquide, condition d'oxydo réduction, etc...).

Lieu	Milieu d'étude	$S_T$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$ )	Référence
Lac Kasumigaura	Eau déminéralisée	13 (pH = 7)	0,143	Furumai et Ohgaki (1989)
La Seine	Eau déminéralisée	60 à 315	0,002 à 0,031	Gaultier (1994)
Etang du Méjan	Eau de mer	18 à 52	-	Gomez-Hernandez (1996)
Embouchure de la Loire	Hydrogénocarbonate de sodium	21	0,05	Andrieux-Loyer (1997)
Lac Okeekobee	Eau de lac	1 à 40	0,009 à 0,096	Olila et Reddy (1993)
La Scarpe	Eau de rivière	38 à 92	0,04 à 0,149	Cette étude
	« Eau carbonatée »	44 à 185	0,006 à 0,010	
La Somme	Eau de rivière	21 à 94	0,043 à 0,093	Cette étude
	« Eau carbonatée »	51 à 71	0,007 à 0,015	

TABLEAU IV-7 : CAPACITES TOTALES D'ADSORPTION RENCONTREES DANS LA LITTERATURE

L'équilibre d'échange de phosphate entre l'eau et les particules semble fortement influencé par le milieu d'étude si l'on se réfère aux valeurs des constantes d'adsorption obtenues (exception faite du milieu « eau de Scarpe prélevée en Juin 96 »). En effet, ces

dernières sont beaucoup plus élevées (facteur 4 à 10) que dans « l'eau carbonatée », mais comparables aux valeurs de la littérature (tableau IV-7), l'équilibre est donc déplacé dans le sens de l'adsorption. Le sens de déplacement peut être expliqué par la présence de calcium (déjà signalée par Golterman (1995) et Gomez-Hernandez (1996)) et par la valeur de pH des eaux naturelles employées. Cette hypothèse est confortée par le calcul du produit des activités ioniques (PAI) correspondant à la composition stœchiométrique de l'hydroxyapatite. Ces calculs conduisent aux valeurs suivantes :

Eau de la Scarpe (Février 96) :  $\log(\text{PAI}) = -46$

Eau de la Scarpe (Juin 96) :  $\log(\text{PAI}) = -51,2$

Eau de la Scarpe (Novembre 96) :  $\log(\text{PAI}) = -46,2$

Eau de la Somme (Mars 97) :  $\log(\text{PAI}) = -49,2$

Eau de la Somme (Juin 96) :  $\log(\text{PAI}) = -48,5$

Eau de la Somme (Mars 96) :  $\log(\text{PAI}) = -49$

Si l'on se réfère au produit de solubilité de l'hydroxyapatite ( $P_s = 50$ , Golterman et Meyer, 1985) on remarque que les valeurs des constantes d'adsorption (tableau IV-6) augmentent avec le taux de sursaturation apparent. L'équilibre d'échange de phosphate entre les particules sédimentaires et le milieu d'étude ne serait pas simplement déplacé par une exaltation de l'adsorption du phosphate, mais surtout par un phénomène de précipitation provoqué par l'action conjointe d'une augmentation de la teneur en calcium et d'une élévation de pH. La constante d'adsorption serait en réalité une constante relative à un équilibre englobant les réactions d'adsorption vraies et les réactions de précipitation.

## Conclusion

L'échange de phosphate à l'interface eau-sédiment est assuré par deux types de flux : un flux diffusif et un flux sédimentaire. Les calculs effectués montrent que le flux diffusif quoique largement minoritaire n'est pas toujours négligeable (cas des sédiments en aval de la station de la Scarpe au mois de Juin). Si l'on raisonne en terme de phosphate total, le sédiment apparaît comme un puits pour le phosphore. Par contre au niveau immédiat de

l'interface le sédiment peut jouer le rôle de source d'orthophosphate dont la teneur est toutefois régulée, à l'instar des eaux interstitielles, par le pH et la concentration en calcium des eaux surnageantes.

L'application du modèle de Langmuir à l'équilibre d'échange du phosphate entre la solution et les particules sédimentaires a permis de montrer :

↳ la validité des méthodes de détermination du phosphate disponible ou échangeable (diagramme tampon, extrapolation à dilution infinie, extractions séquentielles) ;

↳ l'utilisation potentielle future d'un modèle de complexation de surface ;

↳ l'influence du milieu d'étude sur les paramètres caractérisant l'équilibre d'échange (constante d'adsorption en particulier).

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail, mené à l'instigation de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, est une contribution à l'étude de la dynamique du phosphate en milieu fluvial. Nous avons, de plus, tenté de mettre en évidence l'incidence des procédés de traitement des eaux appliqués en station d'épuration sur la qualité des sédiments de cours d'eau du Bassin Artois-Picardie. Deux rivières de ce Bassin, la Scarpe et la Somme, ont retenu notre attention en raison de caractéristiques hydrodynamiques et surtout de l'absence de traitement spécifique du phosphore dans la station d'épuration située sur la Scarpe.

Pour mener à bien ce travail, nous avons été amenés à utiliser différentes techniques analytiques (chromatographie ionique, spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et spectrophotométrie UV-visible) permettant la détermination des teneurs en phosphate dans les phases dissoute et particulaire. Nous avons également appliqué une méthode de préconcentration qui repose sur la coprécipitation du phosphate par l'hydroxyde de magnésium, méthode applicable pour des concentrations en phosphate inférieures à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nous avons également utilisé une technique d'extraction séquentielle afin de définir les différentes formes de phosphate présentes dans le sédiment.

Les sédiments prélevés dans la Scarpe et dans la Somme ne se distinguent ni par leur répartition granulométrique ni par la minéralogie des argiles aussi bien en aval qu'en amont des stations d'épuration. Par contre, sur la Scarpe, en aval de la station de traitement, les sédiments s'enrichissent de 230 à 325 % en matière organique de la surface aux couches plus profondes des colonnes sédimentaires. Un apport relativement important en phosphate est également observé, de 140 à 400 % selon la profondeur et le mois de prélèvement, ce qui peut être attribué à l'absence d'un traitement spécifique du phosphore. Une contamination des sédiments en métaux lourds (Cr, Cu, V et Zn) est aussi observée sur ce point. La station d'épuration située sur la Somme semble, quant à elle, contribuer à l'amélioration de la qualité

des sédiments. Les concentrations des différents éléments étudiés diminuent en aval de la station. La mise en place d'un traitement biologique par la station a entraîné un appauvrissement des teneurs en phosphate particulaire total. Ce traitement bloquerait également les métaux tels que le chrome, le cuivre, le vanadium et le zinc.

L'étude des eaux interstitielles, nous a permis de constater sur la Scarpe un apport en phosphate d'amont en aval : les teneurs sont de 2,5 à 44 fois supérieures à celles de la colonne d'eau. Sur la Somme, le gradient de concentration entre les eaux interstitielles et surnageantes est plus faible, voire nul. Un taux de sédimentation a pu être estimé, en amont des usines de traitement, à partir de la réduction des sulfates dans les premiers centimètres de certaines colonnes sédimentaire. Sur la Scarpe, il est d'environ  $2 \text{ cm.an}^{-1}$  et sur la Somme de  $8,2 \text{ cm.an}^{-1}$ . Ce dernier est du même ordre de grandeur que celui déduit de la chronologie des dépôts sédimentaires en aval de la station.

Dans les eaux interstitielles comme dans l'eau surnageante, pour les deux sites d'étude, la concentration en orthophosphate est contrôlée par le pH et par la teneur en calcium dissous. La réduction de la charge en phosphate dans la colonne d'eau n'entraînerait donc pas, dans l'immédiat, une diminution des teneurs en phosphate puisqu'elle serait compensée par une dissolution des phosphates liés au calcium.

La spéciation du phosphate sédimentaire de la Scarpe et de la Somme a été établie par utilisation des extractions séquentielles. Elle indique d'une part que les fractions P-Fe et P-org sont majoritaires et, d'autre part, que l'adjonction d'un traitement par les sels ferriques améliore la qualité des sédiments quant au phosphore organique mais minimise l'effet du traitement biologique quant aux fractions liées au fer et au calcium.

L'étude menée sur les échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment nous a conduit à évaluer l'importance des flux de diffusion moléculaire, déterminés à partir des concentrations en phosphate dans les eaux interstitielles, et des flux de sédimentation, estimés à partir des taux de sédimentation. Ces derniers sont, en général, largement prépondérants par rapport aux flux diffusifs, excepté au mois de Juin sur la Scarpe. Le sédiment apparaît donc comme un puits si on raisonne en terme de phosphate total, par contre, au voisinage immédiat de l'interface, le sédiment peut devenir une source d'orthophosphate plus facilement assimilable par les micro organismes.

Nous nous sommes également attachés à évaluer le phosphate échangeable, et ce, par l'application des diagrammes tampons et la méthode d'extrapolation à dilution infinie. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont tout à fait comparables. Les concentrations en phosphate échangeable sont plus élevées en aval des deux stations d'épuration. Sur la Scarpe, ces teneurs sont à rapprocher des concentrations en phosphate total des sédiments. Sur la Somme, l'hydrolyse des polyphosphates et du phosphore organique lors du traitement biologique pourrait expliquer ces valeurs plus élevées.

Enfin, nous avons étudié les équilibres d'échange de phosphate entre la solution et les particules sédimentaires par application du modèle de Langmuir et d'un modèle de complexation de surface. Les valeurs des concentrations totales en sites de surface et des constantes d'adsorption obtenues à l'aide de deux modèles, sont très proches et tout à fait comparables à celles rencontrées dans la littérature. Les équilibres ont été étudiés en « eau carbonatée » et en « eau naturelle ». Le milieu influe fortement sur le sens de déplacement de l'équilibre adsorption-désorption. Ainsi, en milieu « eau naturelle », l'équilibre est déplacé dans le sens de « l'adsorption » en raison de réactions de précipitations favorisées par le pH et la concentration en calcium.

Ce travail montre, sans ambiguïté, l'influence des stations d'épuration sur la contamination des sédiments de la Scarpe et de la Somme. Le traitement biologique du phosphore améliore la qualité du compartiment sédimentaire et son association avec un traitement chimique (Juillet 1996) peut améliorer l'abattement. Par manque de recul, nous n'avons pu confirmer cette amélioration. Il serait nécessaire, dans l'avenir, de donner une suite à ce travail en multipliant les prélèvements dans l'espace et le temps.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- Adams D. D. and Barby D. A. (1980). A dilutio-mixing model for dredged sediments in freshwater systems. In *Contaminants and sediments volume 1* (Edited by Baker R. A.). 373-392. *Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.*
- Afnor NF T90-023 (1982). Essais des eaux. Dosage des orthophosphates, des polyphosphates et du phosphore total.
- Agence de l'Eau (1994). L'assainissement des agglomérations : techniques d'épuration actuelles et évolutions. Etude inter agences n°27.
- Agget J. and O'Brien G. A. (1985). Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in lake Ohakuri. *Environ. Sci. Technol.* **19**. 231-238.
- Aller R. C. (1980) Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. II Fe and Mn. *Adv. Geophys.*, **22**. 351-415.
- Andersen J. M. (1982). Effects of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment. *Wat. Res* **16**. 1119-1126.
- Andrieux-Loyer F. (1997). Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyses, biodisponibilité, échange. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Bretagne Occidentale. 307p.
- Annuaire de la qualité des eaux de surface du bassin Arois Picardie, Somme et Scarpe-Escaut. Agence de l'eau Artois-Picardie (1995).
- Armstrong D. E., Perry J. R. and Flatness D. (1979). Availability of pollutants associated with suspended or settled river sediments which gain access to the Great Lakes. PLUARG tech. Rep., Int joint commission, Great Lakes Regional Office.
- Aspila K. I., Agemian H. and Chau A. S. Y. (1976). A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst.* **101**. 187-197.
- Atlas E., Culberson C. and Pytkowicz R. M. (1976). Phosphate association with Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in seawater. *Mar. Chem.* **4**. 242-254.
- Barbanti A. Bergamini M.C, Frascari F. Miserocchi S. and Rosso G. (1994). Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation. *J. Environ. Qual.* **23**. 1093-1102.
- Barbanti A. Bergamini M.C. Frascari F. Miserocchi S. Ratta M. and Rosso G. (1995). Diagenetic processes and nutrient fluxes at the sediment-water interface, Northern Adriatic Sea, Italy. *Mar. Fresh. Res.* **46**. 55-67.
- Barbanti A.; Ceccherlelli V.U; Frascari F.; Reggiani G. and Rosso G. (1992). Nutrient regeneration processes in bottom sediments in a Po delta lagoon (Italy) and the role of bioturbation in determining the fluxes at the sediment-water interface. *Hydrobiol.* **228**. 1-21.

- 📖 **Barrow N. J. (1983).** A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil. Sci.* 733-758.
- 📖 **Batchelder A. R. (1975).** Eutrophication of microponds. *J. Environ. Qual.* 4. 520-526.
- 📖 **Belzile N. and Tessier A. (1990).** Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54. 103-109.
- 📖 **Berner R. A. (1971).** Principles of chemical sedimentology.. *McGraw-Hill*, New York 240p
- 📖 **Berner R. A. (1974).** Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur phosphorus and silica in anoxic marine sediments. *Goldberg (ed.), The Sea. vol 5* J. Wiley & Sons, NY. 427-449.
- 📖 **Berner R. A. (1977).** Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.* 22. 781-786.
- 📖 **Berner R. A. (1978).** Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. *Earth. Planet. Sci. Let.* 37. 492-498.
- 📖 **Berner R. A. (1980).** Early diagenesis, a theoretical approach. Princeton series in geochemistry, *Heirich D. Holland*, 241p.
- 📖 **Berner R. A. and Rao J. L. (1994).** Phosphorus determination in sediments of the Amazon River and estuary : implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58. 2333-2339.
- 📖 **Bertolin A., Frizzo P. and Rampazzo G. (1995).** Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice : a geochemical and mineralogical study. *Mar. Geol.* 123. 73-86.
- 📖 **Bishoff J. L. Greer R. E. Luistro A. D. (1970).** Composition of interstitial waters of marine sediments : temperature of squeezing effect. *Sci.* 167. 1245-1246.
- 📖 **Bonanni P; Caprioli R; Ghiara E.; Mignuzzi C.; Orlandi C.; Paganin G. and Monti A. (1992).** Sediment and interstitial water chemistry of the Ortebello lagoon (Grosseto, Italy) : nutrient diffusion across the water-sediment interface. *Hydrobiol.* 235/236. 553-568.
- 📖 **Boström B. Jansson M. and Forsberg C. (1982).** Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 18. 5-59.
- 📖 **Boström B., Andersen J., G. Fleicher S., Jansson M. (1988).** Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiol.* 170. 229-244.
- 📖 **Boström B., Jansson M. and Forsberg C. (1982).** Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 18. 5-59.

- Bottomly E. Z. and Bayley I.L. (1984). A sediment porewater sampler used in root zone studies of the submerged macrophyte, *Myriophyllum Spicatum*. *Limnol. Oceanogr.* **29**. 671-673.
- Brandl H. and Hanselman K. W. (1991). Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment interfaces. *Aqua. Sci.* **53**. 55-73.
- Bufflap S. E. and Allen H. E. (1995) (a). Sediment pore water collection methods for trace metal analysis : a review. *Wat. Res.* **29**. 165-177.
- Bufflap S. E. and Allen H. E. (1995) (b). Comparison of pore water sampling techniques for traces metals. *Wat. Res.* **29**. 2051-2054.
- Bühler H. and Galster H. (1980). Mesures redox, bases et problèmes. Ingold Suisse (Ed et Pub). Zürich. 23p.
- Canfield D. E. (1994). Factors inflencig organic carbon preservation in marine sediments. *Chem. Geol.* **114**. 315-329.
- Carignan R. (1984). Interstitial water sampling by dialysis : methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* **29**. 667-670.
- Carignan R. Rapin F. Tessier A. (1985). Sediment porewater sampling for metal analysis : a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **49**. 2493-2497.
- Cembella A.D. and Anita N.J. (1986). The determination of phosphonates in seawater by fraction of the total phosphorus. *Mar. Chem.* **19**. 205-210.
- Chang S. C. and Jackson M. L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* **84**. 133-144.
- Chiou C. J. and Boyd C. E. (1974). The utilization of phosphorus from muds by phytoplankter *Scenedesmus dimorphus* and the significance of these findings to the pratice of pond fertilization. *Hydrobiol.* **45**. 345-355.
- Choudhary O. P.; Arora B. R.; Hundal H. S. (1993). Phosphate sorption characteristics of arid and semiarid of punjad, India, as influenced by ionic composition of the supporting medium. *Ari. Soil. Res. Rehab.* **7**. 293-301.
- Courcot-Deram L. (1995). Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la Mer du Nord. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Universsité de Lille I. 218p.
- Cowen W. F. and Lee G. F. (1976). Phosphorus availability in particulate materials transported by urban runoff. *J. Wat. Poll. Control. Fed.* **48(3)**. 580-591.
- Currie D. J. and Kalff J. (1984).The relative importance of bacterioplankton and phytoplankton in phosphorus uptake in freshwater. *Limnol. Oceanogr.* **29**. 311-321.

- ▣ **Davison (1981)**. Supply of iron and manganese to an anoxic lake basin. *Nat.* **290**. 241-243.
- ▣ **De Groot C. J. and Golterman H. L. (1990)**. Sequential fractionation of sediment phosphate. *Hydrobiol.* **192**. 143-148.
- ▣ **De Groot C. J. (1991)**. The influence of FeS on the inorganic phosphate system in sediments. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **24**. 3029-3035.
- ▣ **De Jonge V. N. and Engelkes M. N. (1993)**. The role of mineral compounds and chemical conditions in the binding of phosphate in the Ems estuary. *Nether. J. Aqua. Ecol.* **27**. 227-236.
- ▣ **De Lange G. J. (1986)**. Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (Western North Atlantic): consequences for the composition of sediment and interstitial water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**. 2543-22561.
- ▣ **De lange G. J. (1992)**. Distribution of various extracted phosphorus compounds in interbedded turbiditic/pelagic sediments of Madeira Abyssal Plain, eastern north Atlantic. *Mar.Geol.* **109**. 115-139.
- ▣ **De Lange G. J. Cranston R. E. Hydes D. H. and Boust D (1992)**. Extraction of pore water from marine sediments : a review of possible artifacts with pertinent examples from the North Atlantic. *Mar. Geol.* **109**. 53-76.
- ▣ **DeKanel J. and Morse J. W. (1978)**. The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**. 1335-1340.
- ▣ **Despréaux M. (1990)**. Phosphore et azote dans les sédiments du fleuve Charente. Variations saisonnières et mobilité potentielle Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université C. Bernard, Lyon I-Cemagref Lyon, 227p.
- ▣ **Dickson A. G. and Riley J. P. (1979)**. The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. II. The dissociation of phosphoric acide. *Mar Chem.* **7**. 101-109.
- ▣ **Dojlido J. R. and Best G. A. (1990)**. Chemistry of water and water pollution. *Ellis Horwood*. Water and waste water Tech.
- ▣ **Dorich R. A., Nelson D. W. and Sommers L. E. (1980)**. Algal Availability of sediment phosphorus in drainage water of the black creek watershed. *J. Environ. Qual.* **8**. 557-563.
- ▣ **Douch R. A., Nelson D. W. and Sommers L. E. (1985)**. Estimating algal available phosphorus in suspended sediments by chemical extraction. *J. Environ. Qual.* **14**. 400-404.
- ▣ **Edzwald J. K., Toensing D. C. and Leung M. C. (1976)**. Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **10**. 485-490.

- ☞ **Einsele W. (1936).** Über die beziehungen des eisenkreislaufes zum eutrophen see. *Arch. Hydrobiol.* **29.** 664-686.
- ☞ **Elderfield H., McCaffrey R., J., Luedtke N., Bender M. and Truesdale V., W. (1981).** Chemical diagenesis in Narrangansett bay sediments. *Amer. J. Sci.*, **281.** 1021-1055.
- ☞ **Emerson S., Jahnke R. and Heggie D. (1984).** Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Marin Res.* **42.** 709-730.
- ☞ **Enell M. and Löfgren S. (1988).** Phosphorus in interstitial water : methods and dynamics. *Hydrobiol.* **170.** 103-132.
- ☞ **Eyre B. (1994).** Nutrient biogeochemistry in the tropical Moresby river estuary system North Queensland, Australia. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* **39.** 15-31.
- ☞ **Fanning K. A. and Pilson M. E. (1971).** Interstitial silica and pH in marine sediments : some effects of sampling procedures *Sci.* **1973.** 1228-1231.
- ☞ **Faup G. and Meganck M. (1986).** L'élimination du phosphore au cours de traitements biologiques avancés. D.E.A. d'ingénierie du traitement et de l'épuration des eaux. INSA Toulouse.
- ☞ **Filippelli G. M. and Delaney M.L (1996).** Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60.** 1479-1495.
- ☞ **Fisher T. R., Carlson P. R. and barber R. T. (1982).** Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* **14.** 101-116.
- ☞ **Fitzgerald G. P. (1970).** Aerobic lake muds for the removal of phosphorus from lake waters. *Limnol. Oceanogr.* **15.** 550-555.
- ☞ **Franklin M. L. and Morse J. W. (1983).** The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solution and seawater. *Mar. Chem.* **12.** 241-254.
- ☞ **Froelich P. N. (1988).** Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries : a primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.* **25.** 12-22.
- ☞ **Furumai H. and Ohgaki S. (1989).** Adsorption-desorption of phosphorus by lake sediments under anaerobic conditions. *Wat. Res.* **23.** 677-683.
- ☞ **Gaillard J. F ; Pawels H. and Michard G. (1989).** Chemical diagenesis in coastal marine sediments. *Oceanol. Acta.* **12.** 175-187.
- ☞ **Gaultier V. (1994).** Contribution à l'étude des échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment en milieu fluvial. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-Cemagref. 305p.

- 📖 Goldhaber M. B. ; Aller R. C. ; Cochran J. K. ; Rosenfeld J. K. ; Martens C. S. and Berner R. A. (1977). Sulfate reduction, diffusion and bioturbation in Long Island Sound sediments : report of the FOAM group. *Am. J. Sci.* 277. 193-237.
- 📖 Goldhaber M. B. and Kaplan I.R. (1975). Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. *Soil. Sci.* 119. 42.
- 📖 Golterman H.L. (1960). Studies on the cycle of element in fresh water. *Acta Bot Neerl.* 9. 1-58.
- 📖 Golterman H. L., Bakels C. C., Jakobs Möglen J. (1969). Availability of mud phosphates for the growth of algae. *Ver. Int. Verein. Theor. Angew. Limnol.* 17. 467-479.
- 📖 Golterman H. L. (1973). Natural phosphate sources in relation to phosphate budgets : a contribution to the understanding of eutrophication. *Wat. Res.* 7. 3-17.
- 📖 Golterman H.L. (1975). *Physiological Limnology*. Elsevier *Sci Publ Co* Amsterdam. 484p.
- 📖 Golterman H.L. (1985). The geochemistry of the Rhine river and the Rhone. 5. Synthesis and conclusions. *Ann. Limnol.* 21. 191-201.
- 📖 Golterman H.L. and Meyer M.L. (1985). The geochemistry of two hard water river, the Rhine and the Rhône, Part 4 : the determination of the solubility product of hydroxy apatite. *Hydrobiol.* 126. 25-29.
- 📖 Golterman H. L. (1988). The calcium and iron bound phosphate phase diagram. *Hydrobiol.* 159. 149-151.
- 📖 Golterman H. L. and Booman A. (1988). Sequential extraction of iron-phosphate and calcium-phosphate from sediments by chelating agents. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 23. 904-909.
- 📖 Golterman H. L. and De Groot C. J. (1994). Nouvelles connaissances des formes du phosphate : conséquences sur le cycle du phosphate dans les sédiments des eaux douces peu profondes. *Ann. limnol.* 30. 221-232.
- 📖 Golterman H. L. (1995). The labyrinth of nutrients cycles and buffers in wetlands ; results based on research in the amargue (Southern France). *Hydrobiol.* 315. 39-58.
- 📖 Gomez Hernandez M. E. (1996). Rôle des sédiments dans l'eutrophisation d'une lagune littorale d'une lagune littorale méditerranéenne (Etang du Méjan-Hérault) : échanges du phosphate entre le sédiment et l'eau en fonction des conditions environnementales. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Montpellier I. 198p.
- 📖 Goodman K. S. (1979). An apparatus for sampling interstitial water throughout tidal cycles. *Hydrobiol. Bull.* 13 (1). 30-33.

- ☞ **Hankansson L. and Jansson M. (1983).** Principles of lake sedimentology. *Springer-Verlag*, Berlin, 316p.
- ☞ **Hartmann M.; Muller P.; Suess E.; Van der Weyden C.H. (1973).** Oxidation of organic matter in recent marine sediments. *Meteor Forschungsergeb Reihe. 12.* 74-86.
- ☞ **Hegeman D. A., Johnson A. H. and Keenan J. D. (1983).** Determination of algal available phosphorus on soil and sediment : a review and analisis. *J. Environ. Qual. 12.* 12-16.
- ☞ **Helms A.; Möller F. and Schloz F. (1994).** Extraction voltametric determination of phosphorus. *Fres. J. Anal. Chem. 349.* 575-577.
- ☞ **Herbes S.E., Allen H.E. and Manaz K.H., (1975).** Enzymatic characterisation of soluble organic phosphorus in lake water. *Sci. (Washington DC). 187.* 432-434.
- ☞ **Hesslein R. H. (1976).** An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr. 21.* 912-914.
- ☞ **Hieltjes A. H. M. and Lijklema L. (1980).** Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual. 9.* 405-407.
- ☞ **Holdren G. C. and Armstrong D. E. (1980).** Factors affecting phosphorus exchange release from intact lake sediment cores. *Envir. Sci. Technol. 14.* 79-87.
- ☞ **Holdren G. C.; Armonstrong D. E. and Harris R. F. (1977).** Interstitial inorganic phosphorus concentration in lakes Mendota and Wingra. *Wat. Res. 11.* 1041-1047.
- ☞ **Howarth R. W. and Jorgensen B. B. (1984).** Formation of  $^{35}\text{S}$ -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments during short-term  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  reduction measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta. 48.* 1807-1818.
- ☞ **Huanxin W., Presley B. J. and Armstrong D. (1994).** Distribution of sedimentary phosphorus in gulf of mexico estuaries. *Mar. Environ. Res. 37.* 375-392.
- ☞ **Jahnke R.A. (1988).** The phosphorus cycle. Chap 14. In *Global Biochemical Cycles. Butcher SS et al (Ed). Academic press, Hartcourt Brace Jovanovich (Pub), London.*
- ☞ **Jansson M. (1986).** Nitrate as a catalyst for phosphorus mobilization in sediments. In *P. G. Sly (Ed) Sediments and water interactions. Springer-verlag, NY.* 387-391.
- ☞ **Jansson M. (1987).** Anaerobic dissolution of iron-phosphorus complexes in sediments due to the activity of nitrate reduction bacteria. *Microb. Ecol. 14.* 81-89.
- ☞ **Jensen H. S., Mortensen P. B. Andersen F. Ø. Rasmussen E. and Jensen A. (1995).** Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Limnol. Oceanogr. 40.* 908-917.

- ▣ **Johansson O. and Wedborg M. (1979).** Stability constants of phosphoric acid in seawater of 5-40‰ salinity and temperature of 5-25°C. *Mar. Chem.* **8.** 57-69.
- ▣ **Johnson K. S. (1982).** Solubility of rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) in water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46.** 1805-1809.
- ▣ **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.
- ▣ **Karl D. M. and Tien G. (1992).** MAGIC : a sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. *Limnol. Oceanogr.* **37.** 105-116.
- ▣ **Kester D. R. and Pytkowicz R. M. (1967).** Determination of apparent dissociation constants of phosphoric acid in seawater. *Limnol. Oceanogr.* **12.** 243-252.
- ▣ **Kilifer D. H. and Linz A. (1952).** Molybdenum compounds : their chemistry and technology. *Intersciences Publishers, New York, NY.*
- ▣ **Klapwijk S. P., Kroon J. M. W. and Meijer M. L. (1962).** Available phosphorus in lake sediment in the Netherlands. *Hydrobiol.* **92.** 491-500.
- ▣ **Kleeberg A. and Schlungraun G. (1993).** In situ phosphorus release experiments in the Warnow River (Mecklenbourg, Northern Germany). *Hydrobiol.* **253.** 263-274.
- ▣ **Klinkhammer G. P. (1980).** Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial pacific. II. Pore water metal results. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **49.** 265-270.
- ▣ **Kolthoff I.M., Sandell E.B., Meehan E.J. and Bruckenstein S. (1969).** Quantitative chemical analysis. *London : the Macmillan Company, Collier Macmillan Limited, 1199p.*
- ▣ **Krogstad T. and Løvstad Ø. (1991).** Available soil phosphorus for planktonic blue green algae in eutrophic lake water samples. *Arch. Hydrobiol.* **122.** 117-128.
- ▣ **Krom M. .D. and Berner R. A. (1980).** The diffusion coefficients of sulfate, ammonium and phosphate ions in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **25 :** 327-337.
- ▣ **Lasorsa and Casas**
- ▣ **Laheurte J. L. and Boeglin J. (1993).** Techniques et économie du traitement des eaux résiduaires domestiques. IRH, Nancy.
- ▣ **Lebo M. E. (1991).** Particle bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Mar. Chem.* **34.** 225-246.
- ▣ **Lee F. G. (1973).** Role of phosphorus in eutrophication and diffuse source control. *Wat. Res.* **7.** 111-128.

- Lee C. C., Harris R. F., Williams J. D. H., Syers J. K. and Armonstrong D. E. (1971). Adenosine triphosphate in lake sediments : II. Origin and significance *soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 86-91.
- Lerat Y.; Lasserre P. and Le Carre P. (1990). Seasonal change in pore water concentrations of nutrients and their diffusive fluxes at the sediment-water interface. *J. Exp. Marin. Biol. Ecol.* **135**. 135-160.
- Leckie J. and Stumm W. (1970). Water quality improvment by physical and chemical process. *Water ressources symposium n°3*. University of Texas Austin.
- Li Y. H. and Gregory S. (1974). Diffusion coefficient of ions in sea water and deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **38**. 703-714.
- Li Y. H., Bischoff J. and Mathieu G. (1969). The migration of manganese in the Arctic basin sediment. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **7**. 265-270.
- Lick W. (1982). Entrainment, deposition and transport of fine-grained sediment in lakes. *Hydrobiol.* **91**. 31-40.
- Lijklema L. (1977). The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediment. In H. L. Golterman (ed). *Interactions between sediments and fresh water. Dr. W. Junk*. The Hague. 313-317.
- Lijklema L. (1980). Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminium hydroxides. *Environ. Sci Technol.* **14**. 537-541.
- Loder T. C., Lyons W. B. Murray S. and Mac Guinness H. D. (1978). Silicate in anoxic pore waters and oxidation effects during sampling. *Nat. Lond.* **273**. 373-374.
- Löfgren S. and Boström B. (1989). Interstitial water concentrations of phosphorus iron and manganese in a shallow eutrophic swedish lake. Implication for phosphorus cycling. *Wat. Res.* **23**. 1115-1129.
- López P.; Vidal M.; Lluch X. and Morgui J. A. (1995). Sediment metabolism in a traditionnal continental/marine area : Albufera of Majorca (Balearic islands, Spain). *Mar. Fresh. Res.* **46**. 45-53.
- Løvstad Ø. and Krogstad T. (1990). Availability of phosphorus for blue green algae in lakes. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **24**. 592-596.
- Lundegardh H. (1966). Plant physiology. *Oliver and Boyd*.
- Lyons W. B. Gaudette H. E. and Smith G. M. (1979). Pore water sampling in anoxic carbonate sediments oxidation artifacts. *Nat. Lond.* **277**. 48-49.
- Maher W. A. and DeVries M. (1994). The release of phosphorus from oxygenated estuarine sediments. *Chem. Geol.* **112**. 91-104.

- ☞ **Manheim F. T. (1970).** The diffusion of ions in unconsolidated sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **9.** 307-309.
- ☞ **Martin E. (1996).** Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagénèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Lille I. 257p.
- ☞ **Martin G. (1987).** Présence des produits phosphorés dans l'environnement. In : Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau/air), 3-Phosphore. G. Martin (coord). *Lavoisier Tec&Doc ed.* vol 3 1-28.
- ☞ **Martin J. B., Bradford B. N. and Kennedy H. G. (1969).** Factors affecting the growth of *Najas* in Pickwick reservoir. National Fertilizer Dev Cent T.V.A. Muscle Shoals, Ala 47p.
- ☞ **Mc Kelvie I. D. D., Peat M. W and Worsfold P. J. (1995).** Techniques for the quantification and speciation of phosphorus in natural waters. *Anal. Proc. Inc. Anal. Com.* **32.** 437-445.
- ☞ **McCaffey R. J. Myers A. C. Davey E. Morrison G. Bender M. Luedtke N. Cullen D. Froelich P. Klinkhammer G. (1980).** The relation between pore water chemistry and benthic fluxes of nutrients and manganese in Narragansett Bay, Rhode Island. *Limnol. Oceanogr.* **25.** 31-44.
- ☞ **Menon R. G., Chien S. H., and Hammon L. L. (1989a).** Comparison of Bray 1 and P<sub>1</sub> tests for evaluating plant available phosphorus from soils treated with different partially acidulated phosphate rocks. *Plant. Soil.* **114.** 211-216.
- ☞ **Menon R. G, Hammond L. L. and Sissingh H. A. (1989b).** Determination of plant available phosphorus by the iron hydroxide impregnated filter paper (P<sub>1</sub>) soil test. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **52.** 110-115.
- ☞ **Mesnage V. (1994).** L'étude de la mobilité des formes de phosphate à l'interface eau-sédiment dans des écosystème lagunaires. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Montpellier I. Unité de formation et de recherche pharmaceutiques. 253 p.
- ☞ **Middelburg J. J., De Lange G. J. and Vander Weijden C. H. (1987).** Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51.** 759-763.
- ☞ **Miller W. E., Greene J. C. and Shiroyarna T. (1978).** The *selenastrum capricornutum* printz algal assay bottle test and data interpretation protocol U. S. EPS, Tech. Rep. EPA-600/9-78-018.
- ☞ **Millero F. J. and Sohn M. L. (1992).** *Chemical oceanography.* CRC Press, 531p.
- ☞ **Moore P. A., Reddy Jr. K. R. and Graetz D. A. (1991).** Phosphorus geochemistry in the sediment water column of a hypereutrophic lake. *J. Environ. Qual.* **20.** 869-875.

- Morel F. M. M. (1983) Principles of aquatic chemistry. *Wiley Interscience*. 446p
- Mortimer C. H. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.* **29** : 280-329.
- Mortimer C. H. (1942). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. II. *J. Ecol.* **30** 147-201.
- Murphy and Riley (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* **27**. 31-36.
- Murray J. W., Grundmanis V. and Smethie W. M. Jr. (1978). Interstitial water chemistry in sediments of Saanich inlet. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**. 1011-1026.
- Nair P. S.; Logan T. J.; Sharpley A. N.; Sommers L. E.; Tabatabai M. A.; Yuan T. L. (1984). Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *J. Environ. Qual.* **13**. 591-595.
- Nakajima Y. and Yoshida I. (1994). Preconcentration method for trace amounts of phosphate ion in water using zirconium dioxide. **43**. 1169-1173.
- Nichols H. A. and Osborn D. W. (1979). Bacterial stress : a prerequisite for biological removal of phosphorus. *J. Wat. Pol. Cont. Fed.* **51**. 557-569.
- Nriagu J. O. (1972). Stability of vivianite and ion pair formation in the system  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta.* **36**. 454-470.
- Nriagu J. O. (1975). Thermochemical data for phosphate minerals. *Amer. J. Sci.*
- Ogram A., Sayler G.S., Gustin D. and Lewis R.J. (1978). DNA adsorption to soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.* **22**. 982-984.
- Olila O. G. and Reddy K. R. (1995). Influence of pH on phosphorus retention in oxidized lake sediments. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **59**. 946-959.
- Olila O. G. and Reddy K. R. (1993). Phosphorus sorption characteristics of sediments in shallow eutrophic lakes of Florida. *Arch. Hydrobiol.* **129**. 45-65.
- Olsen S. R. and Sommers L. E. (1982). Phosphorus, p403-430. In : A. L. Page (ed) *Methods of soils analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2<sup>nd</sup> ed American Society of Agronomy Inc. Madison MI.
- Oluyedum O.A. Ajayi S.O. and Van Loom G.W. (1991). Methods for fractionation of organic phosphorus in sediments. *Sci Total Environ.* **106**. 243-252.
- Ongley E. D., Bynoe M. C. and Percival J. B. (1982). Physical and geochemical characteristics of suspended solids, Wilton Creek, Ontario. *Can. J. Earth Sci.* **18**. 1365-1379.

- 📖 **Ouddane B. (1990).** Comportements des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Lille I. 227p.
- 📖 **Parker M. (1991).** Relations among NaOH extractable phosphorus, suspended solids and orthophosphorus in streams of Wyoming. *J. Environ. Qual.* **20.** 271-278.
- 📖 **Petterson K. and Boström B. (1984).** Phosphorus exchange between sediment and water in lake Balaton *3rd Int Symp «interaction between sediments and water», Geneva, August 1984,* 99-102.
- 📖 **Porcella D. B., Kumagai J. S. and Middlebrooks E. J. (1970).** Biological effects on sediment water nutrient interchange. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **96.** 911-926.
- 📖 **Postma D. (1982).** Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.,* **282.** 1151-1183.
- 📖 **Psenner R. Bostrom B. Dinka M. Pettersson K. Puckso R. sager M. (1988).** Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Ergeb Limnol.* **30.** 98-113.
- 📖 **Psenner R., Puckso R. and Sager M. (1985).** Die fraktionierung organischer und anorganischer phosphorverbindungen von sedimenten. Versuch einer definition ökologisch wichtiger fraktionen. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* **70.** 111-155.
- 📖 **Quaak M. P., Van Der Does J. Boers P. C. M. and Van der Vlugt J. C. (1993).** A new technique to reduce internal phosphorus loading by in lake phosphate fixation in shallow lakes. *Hydrobiol.* **253.** 337-344.
- 📖 **Rao C. R. M. and Reddi G. S. (1990).** Decomposition procedure with aqua regia and hydrofluoric acid at room temperature for the spectrophotometric determination of phosphorus in rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta.* **237.** 251-252.
- 📖 **Redfield A. C. (1958).** The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.,* **159.** 177-188.
- 📖 **Reeburgh W. S. (1967).** an improvment interstitial water sampler. *Limnol Oceanogr.* **12.** 163-165.
- 📖 **Robards K., McKelvie I. D., Benson L., Worsfold P. J., Blundell N. J. and Casey H. (1994).** Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Anal Chim.* **287.** 147-190.
- 📖 **Roques H. (1990).** Foncements théoriques du traitement chimique des eaux. Vol II. *Lavoisier Tec&Doc (ed).* p523-621.
- 📖 **Ruttenberg K. C. (1990).** Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments : implications for the marine phosphorus budget. Ph. D. diss. Yale University (Diss Abstr 90-34244).

- ☞ **Ruttenberg K. C. (1992).** Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37.** 1460-1482.
- ☞ **Sagher A. 1976.** Availability of soil runoff phosphorus to algae. Ph. D. Thesis University of Wisconsin-Madison. Univ.
- ☞ **Sagher A. and Harris R. F. (1972).** Microbiol availability of phosphorus in lake sediments. Abstracts of 15 th conf on Great lakes. *Res.* 193p.
- ☞ **Santshi P. H. Höhener P. Gaboury B. and Buchholtz-ten Brink M.R. (1990).** Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.* **30.** 269-315.
- ☞ **Sayles F. L. (1979).** The composition and diagenesis of interstitial solutions. Part 1. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **43.** 527-545.
- ☞ **Schroeder D. C. (1976).** Phosphate mobility in rural runoff. Ph. D. Thesis. Univ Wisconsin-Madison. 123p.
- ☞ **Sfriso A., Pavoni B. and Marcomini A. (1995).** Nutrient distributions in the surface sediment of the central lagoon Venice. *Sci. Environ.* **172.** 21-35.
- ☞ **Sharpley A. N. (1991).** Soil phosphorus extracted by iron aluminium oxide impregnated filter paper. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **55.** 1038-1041.
- ☞ **Sharpley A. N. (1993).** An innovative approach to estimate bioavailable orthophosphate in agricultural runoff using iron oxide impregnated paper. *J. Environ. Qual.* **22.** 597-601.
- ☞ **Sharpley A. N ; Daniel T. C. and Edwards D. R. (1993).** Phosphorus movement in the landscape. *J. Prod. Agric.* **6.** 453-500.
- ☞ **Shaw J. F. H. and Prepas E. E. (1990).** Exchange of phosphorus from shallow sediments at nine Alberta lakes. *J. Environ. Qual.* **19.** 249-256.
- ☞ **Sholkovitz E. (1973).** Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **37.** 2043-2073.
- ☞ **Sigg L. Stumm M. and Behra P. (1992).** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Masson, Paris.* 391p.
- ☞ **Søndergaard M. I. (1989).** Phosphorus release from a hypertrophic lake sediment cores in a continuous flow system. *Arch. Hydrobiol.* **116.** 45-59.
- ☞ **Søndergaard M. ; Kristensen P. and Jeppesen E. (1993).** Eight years of internal phosphorus loading and changes in the sediment phosphorus profile of lake Søbygaard, Denmark. *Hydrobiol.* **253.** 345-356.

- ☞ **Sonzogni W. C., Chapra S. C. Armonstrong D. E. and Logan T. J. (1982).** Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. *J. Environ Qual.* **11.** 555-563.
- ☞ **Sposito G. (1982).** On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena : II. The two surface Langmuir equation. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **46.**1147-1152.
- ☞ **Stabel H. H. (1986).** Calcite precipitation in lake Constance : chemical equilibrium, sedimentation and nucleation by algae. *Limnol. Oceanogr.* **31.** 1081-1093.
- ☞ **Stirling H. P. and Wormald A. P. (1977).** Phosphate/sediment interaction in Tolo and Long harbours, Hong Kong, and its role in estuarine phosphate availability. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* **5.** 631-642.
- ☞ **Stumm W. and Leckie J. O. (1971).** Phosphate exchange with sediments ; its role in the productivity or surface waters. Proc 5th Int Water Poll Res Conf, Pergamon Press. Dubendorf-Zurich, Seperatum. **406.** 1-26.
- ☞ **Stumm W. and Morgan J.J. (1981).** Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *Wiley-interscience 2<sup>nd</sup> edition, New-York.*
- ☞ **Stumm W. and Sigg L. (1979).** Kolloidchemische grundlagen der phosphor-elimination in fällung, flockung und filtration. *Z. Wasser u. Abwasser Forsch.* **2.** 73-83.
- ☞ **Suess E. (1979).** Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **43.** 339-352.
- ☞ **Sundby B. Gobeil C. Silverberg N. and Mucci A. (1992).** The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37.** 1129-1145.
- ☞ **Sundby B.; Anderson L. G.; Hall P. O.; Iverfeldt A. Rutgers van der Loeff M. M. and Westerlund S. F. (1986).** The effect of oxygen on release and uptake of cobalt manganese iron and phosphate at the sediment water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50.** 1281-1288.
- ☞ **Susanto J. P.; Oshima M. and Motomizu S. (1995).** Determination of micro amounts of phosphorus with malachite green using filtration-dissolution preconcentration method and flow injection-spectrophotometric detection. *Analyst.* **120.** 187-191.
- ☞ **Syers J. K., Harris R. F. and Armstrong D. E. (1973).** Phosphate chemistry in lake sediments. *Environ. Qual.* **2.** 1-14.
- ☞ **Tessenow U. (1974).** Lösungs-, diffusions-, und sorption prozesse in der Oberschicht von seesedimenten. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* **47.** 1-79.
- ☞ **Turner D. R., Whitfield M. and Dickson A. G. (1981).** The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45.** 855-881.

- Ullmann W. J. and Aller R. C. (1982). Diffusion coefficient in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **27**. 552-556.
- Val Klump J. and Martens C. S. (1981). Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin. II- Nutrient sediment water exchange processes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **45**. 101-121.
- Van Eck G. T. M. (1982). Forms of phosphorus in particulate matter from the Holland Diet Haringuliet, the Netherlands. *Hydrobiol.* **282**. 665-681.
- Van Eck G. T. M. and Smits J. G. C. (1986). Calculation of fluxes across the sediment-water interface in shallows lakes. In P. G. Sly (Ed), *sediments and water interaction*. W. R. I. G. Balkema, Rotterdam.
- Van Genderen A. C. G. and Van der Weijden C. H. (1984). Prediction of Gibbs energies of formation and stability constant of some secondary uranium minerals containing the uranyl group. *Uranium*. **1**. 249-256.
- Viel M., Barbanti A., Langone L. Buffoni G. Paltrinieri D. and Rosso G. (1991). Nutrient profiles in the pore water of deltaic lagoon : methodological considerations and evaluation of benthic fluxes. *Est. Coast. Shelf. Sci.* **33**. 361-382.
- Vinçon-Leite B. (1991). Contribution de la modélisation mathématique à l'étude de la qualité de l'eau dans les lacs sub-alpins : le lac du Bourget (Savoie). Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris. 247p.
- Watanabe F. S. and Olsen S. R. (1963). Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soils. *Soil Sci.* **93**. 183-188.
- Watson P. G., Frickers P. E and Howland R. J. M. (1993). Benthic fluxes of nutrients and some trace metals in the Tamar estuary, SW England. *Neth. J. Aqua. Ecol.* **27**. 135-146.
- Weaver R. M. (1974). A simplified determination of reductant-soluble phosphate in soil phosphate fractionation schemes. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**. 153-154.
- Wentworth C. K. (1962). Grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.* 327-392.
- White R. E. and Taylor A. W. (1977). Effect of pH on phosphate adsorption and isotopic exchange in acid soils at low and high additions of soluble phosphate. *J. Soil. Sci.* **28**. 48-61.
- Wildung R. E., Schmidt R. L. and Routson R. C. (1977). The phosphorus status of eutrophic lake sediments as related to changes in limnological condition-phosphorus mineral components. *J. Environ. Qual.* **6**. 100-104.
- Williams J. D. H. Jacquet J. M. 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. Syers J. K. Harris R. I. Armstrong D.E. (1971). fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **35**. 250-255.
- Williams J. D. H., Shear H. and Thomas R. L. (1980a). Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the great lakes. *Limnol. Oceanogr.* **25**. 1-11.
- Williams J.D.H., Mayer T. and Nriagu J.O., (1980b). Extractability of phosphorus from phosphate minerals common in soils and sediments. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **44**. 462-465.
- Wolf A. M., Baker D. E., Pionke H. B. and Kunishi H. M. (1985). Soil test for estimating labile, soluble and algae available phosphorus in agricultural soil. *J. Environ. Qual.* **14**. 341-348.
- Yu T. R. and Li G. L.(1993). Electrochemical methods in soil and water research. Pergamon Press, 462p.
- Yuan G. and Lavkulich L. M. (1995). Colorimetric determination of phosphorus in citrate-bicarbonate-dithionite extracts of soils. *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.* **26**. 1979-1988.
- Zwolsman J. J. G. (1994). Seasonal variability and biogeochemistry of phosphorus in the Sheldt Estuary, south-west Netherlands. *Est. Coast. Shelf. Sci.* **39**. 227-248.

# ANNEXES

## MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT

Arrêté du 22 décembre 1994 fixant les prescriptions techniques relatives aux ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes

NOR: ENVE9430438A

Le ministre de l'environnement,

Vu la directive européenne n° 91/271/C.E.E. du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires ;

Vu la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau ;

Vu le décret n° 93-742 du 29 mars 1993 relatif aux procédures d'autorisation et de déclaration ;

Vu le décret n° 93-743 du 29 mars 1993 relatif à la nomenclature des opérations soumises à autorisation ou à déclaration ;

Vu le décret n° 94-469 du 3 juin 1994 relatif à la collecte et au traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes, notamment ses articles 19 et 20 ;

Vu l'avis de la mission interministérielle de l'eau en date du 5 octobre 1994 ;

Vu l'avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France en date du 25 octobre 1994 ;

Vu l'avis du Comité national de l'eau en date du 26 octobre 1994,

Arrête :

Art. 1<sup>er</sup>. - I. - L'objet de cet arrêté est de fixer les prescriptions techniques minimales relatives aux ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes.

II. - Il vise le « système d'assainissement », lui-même composé du « système de collecte » et du « système de traitement ».

Le terme de « système de traitement » désigne les ouvrages d'assainissement mentionnés à la rubrique 5.1.0 (1<sup>o</sup>) du décret n° 93-743 du 29 mars 1993 (ouvrages recevant un flux polluant journalier ou de capacité supérieurs à 120 kg DBO<sub>5</sub>/j, soumis à autorisation) et les ouvrages connexes (bassins de rétention, ouvrages de surverse éventuels...).

Le terme de « système de collecte » désigne le réseau de canalisations qui recueille et achemine les eaux usées depuis la partie publique des branchements particuliers, ceux-ci compris, jusqu'aux points de rejet dans le milieu naturel ou dans le système de traitement ; il comprend les déversoirs d'orage (rubrique 5.2.0 [1<sup>o</sup>] du décret n° 93-743 du 29 mars 1993), les ouvrages de rétention et de traitement d'eaux de surverse situés sur ce réseau.

Par « nouveau tronçon », on entend : toute construction nouvelle, extension ou réhabilitation du système de collecte ; toute incorporation d'ouvrages existants au système de collecte.

La « charge brute de pollution organique » est définie conformément au décret n° 94-469 du 3 juin 1994.

Le « taux de collecte » et le « taux de raccordement » sont définis en annexe III.

III. - Il concerne également les sous-produits du système d'assainissement, à l'exclusion des prescriptions techniques relatives aux opérations d'élimination et de valorisation, en particulier l'épandage des boues (rubrique 5.4.0 du décret n° 93-743 du 29 mars 1993), qui fait l'objet d'un arrêté particulier.

IV. - Il ne concerne pas :

- les stations d'épuration et déversoirs d'orage soumis à déclaration (rubriques 5.1.0 [2<sup>o</sup>] et 5.2.0 [2<sup>o</sup>] du décret n° 93-743 du 29 mars 1993) ;
- les prescriptions relatives aux opérations d'épandage d'eaux usées traitées ou non ;
- les réseaux d'eaux pluviales des systèmes totalement séparatifs ;
- la surveillance du système d'assainissement, qui fait l'objet d'un arrêté particulier.

V. - Le présent arrêté est applicable aux systèmes de collecte unitaires et aux réseaux d'eaux usées des systèmes séparatifs et pseudo-séparatifs. Ne sont exclus que les ouvrages recevant exclusivement des eaux pluviales ou des eaux non polluées.

VI. - Les communes ou, le cas échéant, leurs groupements, désignés ci-après par « la commune », sont responsables de l'application des prescriptions du présent arrêté. Elles peuvent confier ces responsabilités à un concessionnaire ou à un mandataire, au sens de la loi n° 85-704 du 12 juillet 1985, pour ce qui concerne la construction

ou la reconstruction, totale ou partielle, des ouvrages, et à un délégataire, désigné ci-après par « l'exploitant », au sens de la loi n° 93-122 du 29 janvier 1993, en ce qui concerne leur exploitation.

### CHAPITRE I<sup>er</sup>

#### *Prescriptions générales pour les nouveaux systèmes d'assainissement*

##### Section 1

##### Contenu de la demande d'autorisation

Art. 2. - Le document mentionné à l'article 2 du décret n° 93-742 du 29 mars 1993, au titre des rubriques 5.1.0 (1<sup>o</sup>) et 5.2.0 (1<sup>o</sup>) du décret n° 93-743 du 29 mars 1993, doit mentionner les moyens, méthodes et données nécessaires à caractériser les effluents et à justifier les bases de conception et de dimensionnement des ouvrages. Il prend en compte la globalité du système de collecte et de traitement et la variabilité des effluents dans le cadre de scénarios plausibles. Il mentionne, en particulier, les bases de dimensionnement du système d'assainissement et les performances du système de collecte et de traitement envisagés.

Il justifie la compatibilité du projet avec les dispositions du présent arrêté et, lorsqu'ils ont été élaborés, de l'arrêté préfectoral fixant les objectifs de dépollution de l'agglomération (art. 15 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994), et son programme d'assainissement (art. 16 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994).

Art. 3. - Le document mentionné à l'article 2 du décret n° 93-742 du 29 mars 1993 justifie la compatibilité du projet aux réglementations et documents de planification en vigueur. Il comprend :

a) L'analyse de l'état initial du site de la station et du milieu récepteur, de leur sensibilité et de leurs usages ;

b) Une présentation de l'état du système d'assainissement existant et de ses extensions prévisibles ainsi que des dispositions prises par la commune pour s'assurer des branchements au système de collecte ; les mesures prises pour limiter le flux d'eaux pluviales véhiculés par les systèmes de collecte unitaires ;

c) La nature et le volume des effluents collectés tenant compte des variations saisonnières ; la composition et le débit des principaux effluents industriels raccordés ainsi que leur traitabilité et leurs variations prévisibles ;

d) Le débit et les charges de référence retenus pour le dimensionnement des ouvrages, tenant compte des variations saisonnières ; ce débit et ces charges sont constitués du débit et des charges de matières polluantes produits par temps sec dans la zone d'assainissement collectif que les ouvrages de collecte desservent et de la part du débit et des charges des eaux pluviales retenue par la commune ;

e) Les mesures prises pour limiter le débit et la charge de matières polluantes véhiculés par le système de collecte au-delà du débit de référence de celui-ci, de manière à réduire l'incidence des déversements sur le milieu récepteur ;

f) L'évaluation des impacts immédiats et différés du projet sur le milieu naturel et le niveau de protection choisi ; cette évaluation porte également sur les périodes d'entretien et de chômage de l'installation et sur les débits et les charges excédant les débits et les charges de référence des différents ouvrages ;

g) La cohérence du système de collecte et des installations de traitement, en particulier leur compatibilité avec les caractéristiques des effluents collectés, et la compatibilité de leur dimensionnement avec les débits et charges de matières polluantes produites ;

h) Les possibilités d'élimination et de valorisation des sous-produits ;

i) Les dispositions de conception ou d'exploitation envisagées pour minimiser l'émission d'odeurs, de bruits aériens ou de vibrations mécaniques susceptibles de compromettre la santé et la tranquillité du voisinage.

Art. 4. - Les autorisations mentionnées à l'article L. 35-8 du code de la santé publique, nécessaires à tout raccordement d'effluent non domestique, doivent être jointes au dossier de demande d'autorisation, pour tout raccordement présentant un impact notable sur le fonctionnement du système d'assainissement.

##### Section 2

##### Sous-produits

Art. 5. - I. - Les prescriptions suivantes s'appliquent à l'ensemble des sous-produits des systèmes de collecte et de traite-

ment, y compris de prétraitements (curage, dessablage, dégrillage, déshuilage, bassins d'orage...).

II. - L'arrêté d'autorisation précise la(les) filière(s) choisie(s) pour éliminer les boues (valorisation agricole, incinération, centre d'enfouissement technique...) et, le cas échéant, la(les) filière(s) alternative(s).

Les graisses font l'objet d'un traitement spécifique. Il en est de même des produits de dégrillage.

La commune doit pouvoir garantir la conformité de l'élimination ou de la valorisation des déchets avec les dispositions de l'arrêté d'autorisation et le justifier à tout moment.

III. - Dans le cas où les boues sont destinées à être épandues, l'arrêté d'autorisation peut être subordonné à la présentation d'un rapport décrivant la zone d'épandage, les relations envisagées avec les agriculteurs, établissant la compatibilité des boues (quantité et composition prévue) avec les eaux, les sols et les cultures, précisant les capacités de stockage des boues nécessaires sur et hors site, et leur compatibilité avec les bases de dimensionnement des ouvrages, et proposant une solution alternative en cas d'impossibilité majeure d'accès à l'agriculture.

A défaut, l'arrêté d'autorisation fixe le délai de fourniture de ces éléments.

IV. - Par la suite, l'exploitant doit être en mesure de justifier à tout moment de la quantité, qualité et destination des boues produites.

### Section 3

#### Conception et exploitation du système d'assainissement

Art. 6. - Tous les réseaux de collecte, les déversoirs d'orage et les stations d'épuration d'une même agglomération doivent être conçus, réalisés, exploités, entretenus et réhabilités comme constituant d'une unité technique homogène, et en tenant compte de leurs effets cumulés sur le milieu récepteur.

Les dispositions des articles 30 à 33 leur sont immédiatement applicables.

Art. 7. - Le système d'assainissement doit être exploité de manière à minimiser la quantité totale de matières polluantes déversée par le système, dans tous les modes de fonctionnement. L'exploitant du système de traitement peut à cet effet :

- admettre provisoirement un débit ou une charge de matières polluantes excédant le débit ou la charge de référence de son installation, sans toutefois mettre en péril celle-ci ;
- utiliser toute autre disposition alternative mise en œuvre par la commune (bassins de rétention, stockage en réseau...);

Les dispositions de l'article 30 ne sont pas applicables à cette situation. L'arrêté d'autorisation peut cependant prévoir les conditions de fonctionnement et de rejets du système, notamment en cas d'usages particuliers du milieu en aval ou de fragilité de ce dernier.

Art. 8. - L'arrêté d'autorisation mentionne les débits de référence des ouvrages. La commune peut retenir des ouvrages évolutifs, en particulier pour prendre en compte progressivement les matières polluantes liées aux épisodes pluviaux.

### Section 4

#### Périodes d'entretien et fiabilité

Art. 9. - La commune et son exploitant doivent pouvoir justifier à tout moment des dispositions prises pour assurer un niveau de fiabilité des systèmes d'assainissement compatible avec les termes de l'arrêté fixant les objectifs de dépollution de l'agglomération mentionné à l'article 15 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994 et l'arrêté d'autorisation. En outre, des performances acceptables doivent être garanties en période d'entretien et de réparations prévisibles.

A cet effet, l'exploitant tient à jour un registre mentionnant :

- les incidents et défauts de matériels recensés et les mesures prises pour y remédier ;
- les procédures à observer par le personnel d'entretien.

Art. 10. - L'exploitant informe au préalable le service chargé de la police de l'eau sur les périodes d'entretien et de réparations prévisibles et de la consistance des opérations susceptibles d'avoir un impact sur la qualité des eaux. Il précise les caractéristiques des déversements (flux, charge) pendant cette période et les mesures prises pour en réduire l'impact sur le milieu récepteur.

Le service chargé de la police de l'eau peut, si nécessaire, demander le report de ces opérations.

### Section 5

#### Modifications ultérieures

Art. 11. - La commune informe préalablement le préfet de toute modification des données initiales mentionnées dans le document

visé aux articles 2 et 3, notamment la nature des effluents traités, en particulier non domestiques.

## CHAPITRE II

### Prescriptions techniques particulières applicables aux nouveaux systèmes de traitement

#### Section 1

##### Conception des stations d'épuration

Art. 12. - Les systèmes d'épuration doivent être dimensionnés, conçus, construits et exploités de manière telle qu'ils puissent recevoir et traiter les flux de matières polluantes correspondant à leur débit et leurs charges de référence.

Ce dimensionnement tient compte :

- des effluents non domestiques raccordés au réseau de collecte ;
- des débits et des charges restitués par le système de collecte soit directement, soit par l'intermédiaire de ses ouvrages de stockage ;
- des variations saisonnières de charge et de flux ;
- de la production de boues correspondante.

#### Section 2

##### Fiabilité des installations et formation du personnel

Art. 13. - Avant sa mise en service, le système de traitement doit faire l'objet d'une analyse des risques de défaillance, de leurs effets et des mesures prévues pour remédier aux pannes éventuelles.

Le personnel d'exploitation doit avoir reçu une formation adéquate lui permettant de réagir dans toutes les situations de fonctionnement de la station.

#### Section 3

##### Rejet

Art. 14. - Le(s) point(s) de rejet(s) est (sont) déterminé(s) de manière à réduire au maximum les effets des déversements sur les eaux réceptrices, notamment pour les prises d'eau utilisées pour la consommation humaine, les zones de baignades, les zones piscicoles et conchylicoles. Ce point de déversement ne doit en outre pas faire obstacle à l'écoulement des eaux. Toutes dispositions doivent être prises pour prévenir l'érosion du fond ou des berges, assurer le curage des dépôts et limiter leur formation.

Le rejet dans un cours d'eau ne doit pas s'effectuer dans le bras mort. Sauf justification expresse de la commune, le rejet dans le domaine public maritime ne doit pas s'effectuer au-dessus de la laisse de basse mer.

Art. 15. - Les ouvrages de surverse éventuels sont munis de dispositifs permettant d'empêcher tout rejet d'objets flottants dans des conditions habituelles d'exploitation.

Art. 16. - Les ouvrages doivent être aménagés de façon à permettre le prélèvement d'échantillons représentatifs des différents effluents reçus ou rejetés.

#### Section 4

##### Implantation et préservation du site

Art. 17. - Les ouvrages sont implantés de manière à préserver les habitations et établissements recevant du public des nuisances de voisinage. Cette implantation doit tenir compte des extensions prévisibles des ouvrages ou des habitations.

Art. 18. - Les stations ne doivent pas être implantées dans des zones inondables. Toutefois, en cas d'impossibilité technique, une dérogation peut être accordée si la commune justifie la compatibilité du projet avec le maintien de la qualité des eaux et sa conformité à la réglementation sur les zones inondables.

Art. 19. - Le site de la station est maintenu en permanence en état de propreté.

## CHAPITRE III

### Prescriptions techniques particulières applicables aux nouveaux tronçons du système de collecte

#### Section 1

##### Conception et réalisation

Art. 20. - Les ouvrages doivent être conçus, réalisés, entretenus et exploités de manière à éviter les fuites et les apports d'eaux claires parasites et à acheminer au système de traitement les flux correspondant à son débit de référence.

Les déversoirs d'orage sont conçus et exploités de manière à répondre à ces exigences. En particulier, aucun déversement ne peut être admis en dessous de leur débit de référence. Ils sont aménagés pour éviter les érosions du milieu au point de rejet.

Art. 21. — La commune s'assure de la bonne qualité d'exécution du tronçon en référence aux règles de l'art et des mesures techniques particulières prises dans les secteurs caractérisés par des eaux souterraines très fragiles ou des contraintes liées à la nature du sous-sol.

### Section 2

#### Raccordements

Art. 22. — Les réseaux d'eaux pluviales des systèmes séparatifs ne doivent pas être raccordés au réseau des eaux usées du système de collecte, sauf justification expresse de la commune.

Art. 23. — La commune instruit les autorisations de déversement pour tout raccordement d'effluents non domestiques en fonction de la composition des effluents.

Les effluents collectés ne doivent pas contenir :

- des produits susceptibles de dégager, directement ou indirectement après mélange avec d'autres effluents, des gaz ou vapeurs toxiques ou inflammables ;
- des substances nuisant au fonctionnement du système de traitement et à la dévolution finale des boues produites ;
- des matières et produits susceptibles de nuire à la conservation des ouvrages.

Art. 24. — Le service chargé de la police de l'eau peut demander des informations sur les opérations de contrôle des branchements particuliers prévu à l'article L. 35-1 du code de la santé publique.

### Section 3

#### Contrôle de la qualité d'exécution

Art. 25. — Les ouvrages de collecte font l'objet d'une procédure de réception prononcée par la commune. A cet effet, celle-ci confie la réalisation d'essais à un opérateur qualifié et indépendant de l'entreprise chargée des travaux avant leur mise en fonctionnement.

Cette réception comprend notamment le contrôle de l'étanchéité, la bonne exécution des fouilles et de leur remblaiement, l'état des raccordements, la qualité des matériaux et le dossier de récolement. Le cahier des charges minimum de cette réception figure en annexe I.

Le procès-verbal de cette réception est adressé par la commune à l'entreprise chargée des travaux, au service chargé de la police de l'eau et à l'agence de l'eau concernée.

## CHAPITRE IV

### Prescriptions techniques applicables aux systèmes d'assainissement existants

#### Section 1

##### Dispositions générales

Art. 26. — Sont immédiatement applicables aux systèmes d'assainissement existants les prescriptions des articles 9 à 11.

#### Section 2

##### Dispositions relatives aux systèmes de traitement existants

Art. 27. — Lorsqu'il l'estime nécessaire, le préfet peut imposer par arrêté complémentaire la mise en conformité des installations avec les prescriptions des articles 2 à 19, dans les formes prévues par l'article 14 du décret n° 93-742 du 29 mars 1993.

Elles doivent être mises en conformité avec les prescriptions de l'article 30 au plus tard dans les délais fixés aux articles 9 à 13 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994.

#### Section 3

##### Dispositions relatives aux systèmes de collecte existants

Art. 28. — L'étude de diagnostic du système, visée à l'article 16 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994, doit comporter :

- a) L'inventaire des industries et établissements raccordés et la composition et le volume des principaux effluents ;
- b) L'état du réseau (étanchéité, état mécanique, entrées d'eaux claires...) et les désordres constatés ;
- c) L'évaluation des principaux rejets des déversoirs d'orage ;
- d) Les conditions dans lesquelles le système peut être modifié ou remis en état de manière à respecter les dispositions des articles 20 à 24 ;

e) Une évaluation des coûts et des bénéfices pour l'environnement résultant des principales améliorations ;

f) L'échéancier prévisible de cette mise à niveau ;

g) Les mesures envisagées pour garantir un niveau de protection du milieu compatible avec l'arrêté fixant les objectifs de dépollution de l'agglomération.

Art. 29. — Le préfet fixe par arrêté complémentaire les conditions et l'échéancier selon lesquels les dispositions de l'article 33 sont rendues applicables à l'ensemble du système de collecte existant.

## CHAPITRE V

### Obligations de résultat

#### Section 1

##### Systèmes de traitement

Art. 30. — I. — Les dispositions figurant au présent article ne sont pas applicables au-delà des débits et des charges pour lesquels l'installation est dimensionnée.

II. — L'arrêté d'autorisation fixe les valeurs limites de rejet provenant de stations d'épuration, fonctionnant dans des conditions normales, au vu du document d'incidence, des objectifs de qualité des milieux récepteurs, des usages à l'aval et de l'arrêté fixant les objectifs de dépollution de l'agglomération. Ces valeurs peuvent être évolutives.

Elles ne peuvent être moins sévères que celles figurant en annexe II pour les ouvrages visés à l'article 9 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994.

L'arrêté d'autorisation peut prévoir des prescriptions différentes en fonction des périodes de l'année.

#### Section 2

##### Systèmes de collecte

Art. 31. — Les dispositions de l'article 32 sont immédiatement applicables aux nouveaux tronçons. Il en est de même de l'article 33 pour les nouveaux systèmes de collecte. L'article 33 est également rendu applicable aux systèmes de collecte existants dans les conditions prévues à l'article 29.

Art. 32. — Nouveaux tronçons : au-delà du délai fixé par l'article L. 33 du code de la santé publique, la commune doit pouvoir justifier de l'état des raccordements.

Art. 33. — Les prescriptions suivantes se réfèrent à des situations pluviométriques normales pour l'année considérée.

I. — Systèmes de collecte véhiculant une charge brute de pollution organique supérieure à 600 kg par jour :

L'arrêté d'autorisation fixe en termes d'objectifs un échéancier de progression du taux de collecte annuel de la DBO5 de l'ensemble du système de collecte.

L'arrêté d'autorisation fixe également :

- le nombre moyen de déversements annuels dans le milieu naturel admis sur les déversoirs d'orage ;
- le taux minimum de raccordement des usagers individuels.

Un rapport annuel est adressé au service chargé de la police de l'eau et à l'agence de l'eau sur ces données.

Le système doit être conçu pour permettre la réalisation de mesures dans des conditions représentatives.

II. — Prescriptions additionnelles pour les systèmes de collecte véhiculant une charge brute de pollution organique supérieure à 6 000 kg par jour :

Au terme de l'échéancier fixé par le préfet, l'objectif du taux de collecte annuel de la DBO5 doit être supérieur à 80 p. 100 et le taux de raccordement supérieur à 90 p. 100.

Le système doit être muni de points de mesure aux emplacements caractéristiques du réseau.

## CHAPITRE VI

### Dispositions générales

Art. 34. — Le directeur de l'eau est chargé de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 22 décembre 1994.

Pour le ministre et par délégation :  
Le directeur de l'eau,  
J.-L. LAURENT

## ANNEXE I

## RÉCEPTION DES NOUVEAUX TRONÇONS

La réception doit comprendre les essais et vérifications suivantes. Ces essais sont consignés dans un procès-verbal mentionnant les repères des tronçons testés avec référence au dossier de récolement, l'identification des regards et branchements testés, les protocoles de tests d'étanchéité suivis et le compte rendu des essais effectués.

1. *Canalisations :*

- test visuel ou par caméra sur l'ensemble du tronçon ;
- test d'étanchéité à l'air ou à l'eau sur l'ensemble du tronçon, après remblaiement complet de la fouille.

Le test à l'eau doit être pratiqué selon le protocole interministériel du 16 mars 1984 ou selon un protocole équivalent soumis à l'approbation du service chargé de la police de l'eau.

Le test à l'air doit être pratiqué selon un protocole soumis à l'approbation du service chargé de la police de l'eau.

2. *Branchements et regards :*

- test visuel de conformité ;
- test d'étanchéité à l'air ou à l'eau.

Les protocoles sont soumis à l'approbation du service chargé de la police de l'eau.

Les branchements doivent être équipés d'une boîte de raccordement en limite de propriété et raccordés sur la canalisation principale au moyen de dispositifs conformes aux normes en vigueur.

## ANNEXE II

## RÈGLES GÉNÉRALES APPLICABLES AUX REJETS EN CONDITIONS NORMALES D'EXPLOITATION POUR DES DÉBITS N'EXCÉDANT PAS LEUR DÉBIT DE RÉFÉRENCE

1. *Règles générales de conformité.*

Les échantillons moyens journaliers doivent respecter :

- soit les valeurs fixées en concentration figurant au tableau 1 ;
- soit les valeurs fixées en rendement figurant au tableau 2.

Ils ne doivent pas contenir de substances de nature à favoriser la manifestation d'odeurs.

Leur pH doit être compris entre 6 et 8,5 et leur température inférieure à 25 °C.

Les rejets dans des zones sensibles à l'eutrophisation doivent en outre respecter en moyenne annuelle :

- soit les valeurs du paramètre concerné, fixées en concentration, figurant au tableau 3 ;
- soit les valeurs du paramètre concerné, fixées en rendement, figurant au tableau 4.

En cas de modification du périmètre de ces zones, un arrêté complémentaire fixe les conditions de prise en compte de ces paramètres dans le délai prévu à l'article 13 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994.

Les valeurs des différents tableaux se réfèrent aux méthodes normalisées, sur échantillon homogénéisé, non filtré ni décanté. Toutefois, les analyses effectuées dans les installations de lagunage sont effectuées sur des échantillons filtrés, à l'exception des MES.

Tableau 1

PARAMÈTRE	CONCENTRATION MAXIMALE
DBO5	25 mg/l
DCO	125 mg/l
MES	35 mg/l *

\* Pour les rejets dans le milieu naturel de bassins de lagunage, cette valeur est fixée à 150 mg/l.

Tableau 2

PARAMÈTRE	CHARGE BRUTE DE POLLUTION organique reçue en kg par jour	RENDEMENT minimum
DBO5	120 à 600 > 600	70 % 80 %
DCO	Toutes charges	75 %
MES	Toutes charges	90 %

Tableau 3

	PARAMÈTRE	CHARGE BRUTE de pollution organique reçue en kg par jour	CONCENTRATION maximale
Zone sensible à l'azote	NGL *	600 à 6 000 > 6 000	15 mg/l 10 mg/l
Zone sensible au phosphore	PT	600 à 6 000 > 6 000	2 mg/l 1 mg/l

\* Ces exigences se réfèrent à une température de l'eau du réacteur biologique aérobie de la station d'épuration d'au moins 12 °C. Cette condition de température peut être remplacée par la fixation de périodes d'exigibilité déterminées en fonction des conditions climatiques régionales.

Tableau 4

	PARAMÈTRE	CHARGE BRUTE de pollution organique reçue en kg par jour	RENDEMENT minimum
Zone sensible à l'azote	NGL	≥ 600	70 %
Zone sensible au phosphore	PT	≥ 600	80 %

2. *Règles de tolérance par rapport aux paramètres DCO, DBO5 et MES.*

Ces paramètres peuvent être jugés conformes si le nombre annuel d'échantillons journaliers non conformes à la fois aux seuils concernés des tableaux 1 et 2 ne dépasse pas le nombre prescrit au tableau 6. Ces paramètres doivent toutefois respecter le seuil du tableau 5.

Tableau 5

PARAMÈTRE	CONCENTRATION MAXIMALE
DBO5	50 mg/l
DCO	250 mg/l
MES	85 mg/l

Tableau 6

NOMBRE D'ÉCHANTILLONS prélevés dans l'année	NOMBRE MAXIMAL d'échantillons non conformes
4-7	1
8-16	2
17-28	3
29-40	4
41-53	5
54-67	6
68-81	7
82-95	8
96-110	9
111-115	10
125-140	11
141-155	12
156-171	13
172-187	14
188-203	15
204-219	16
220-235	17
236-251	18
252-268	19

NOMBRE D'ÉCHANTILLONS prélevés dans l'année	NOMBRE MAXIMAL d'échantillons non conformes
269-284	20
285-300	21
301-317	22
318-334	23
335-350	24
351-365	25

### 3. Règles de tolérance par rapport au paramètre NGL

Le paramètre peut être jugé conforme si la valeur de la concentration de chaque échantillon journalier prélevé ne dépasse pas 20 mg/l.

## ANNEXE III

### DÉFINITIONS

**Taux de collecte :** rapport de la quantité de matières polluantes captée par le réseau à la quantité de matières polluantes générée dans la zone desservie par le réseau.

La quantité de matières polluantes captée est celle parvenant aux ouvrages de traitement à laquelle se rajoutent les boues de curage et de nettoyage des ouvrages de collecte.

**Taux de raccordement :** rapport de la population raccordée effectivement au réseau à la population desservie par celui-ci.

Arrêté du 22 décembre 1994 relatif à la surveillance des ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes

NOR: ENVE9430440A

Le ministre de l'environnement et le ministre délégué à l'aménagement du territoire et aux collectivités locales,

Vu la directive européenne n° 91/271/C.E.E. du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires ;

Vu le code des communes ;

Vu la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau ;

Vu le décret n° 93-742 du 29 mars 1993 relatif aux procédures d'autorisation et de déclaration ;

Vu le décret n° 93-743 du 29 mars 1993 relatif à la nomenclature des opérations soumises à autorisation ou à déclaration ;

Vu le décret n° 94-469 du 3 juin 1994 relatif à la collecte et au traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes, notamment son article 21 ;

Vu l'avis de la mission interministérielle de l'eau en date du 5 octobre 1994 ;

Vu l'avis du Comité national de l'eau en date du 26 octobre 1994,

Arrêtent :

Art. 1<sup>er</sup>. - I. - L'objet de cet arrêté est de fixer les modalités techniques de surveillance des ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes et de leurs sous-produits.

II. - Il vise le « système d'assainissement » et les ouvrages mentionnés à l'arrêté du 22 décembre 1994 fixant les prescriptions techniques relatives aux ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes.

La « charge brute de pollution organique » est définie conformément au décret n° 94-469 du 3 juin 1994.

Le « taux de collecte » et le « taux de raccordement » sont définis conformément à l'arrêté du 22 décembre 1994 fixant les prescriptions techniques relatives aux ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L. 372-1-1 et L. 372-3 du code des communes.

III. - Les communes ou, le cas échéant, leurs groupements sont responsables de l'application des prescriptions du présent arrêté. Elles peuvent confier ces responsabilités à un concessionnaire ou à un mandataire, au sens de la loi n° 85-704 du 12 juillet 1985, pour ce qui concerne la construction ou la reconstruction, totale ou partielle, des ouvrages, et à un délégué, au sens de la loi n° 93-122 du 29 janvier 1993, pour ce qui concerne leur exploitation.

IV. - Les dispositions du présent arrêté sont applicables immédiatement aux nouveaux ouvrages ; elles sont applicables aux anciens ouvrages dans les délais suivants, à compter de sa parution :

- systèmes d'assainissement recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 6 000 kg par jour : deux ans ;
- systèmes d'assainissement recevant une charge brute de pollution organique comprise entre 601 et 6 000 kg par jour : quatre ans ;
- systèmes d'assainissement recevant une charge brute de pollution organique comprise entre 120 et 600 kg par jour : cinq ans.

Le préfet peut prévoir une mise en œuvre progressive du dispositif de surveillance.

## CHAPITRE I<sup>er</sup>

### Prescriptions relatives à la surveillance des systèmes d'assainissement et de leurs sous-produits

#### Section I

#### Autosurveillance des rejets et des sous-produits

Art. 2. - L'exploitant du système d'assainissement, ou à défaut la commune, doit mettre en place un programme d'autosurveillance de chacun de ses principaux rejets et des flux de ses sous-produits. Les mesures sont effectuées sous sa responsabilité.

La nature et la fréquence minimale des mesures sont fixées par les annexes I et II (relatives respectivement aux stations et aux réseaux). Pour la mise en place du système, des fréquences plus rapprochées peuvent être fixées afin de valider le dispositif de surveillance.

Art. 3. - L'arrêté d'autorisation peut, pour certains polluants spécifiques, prévoir le remplacement de certains paramètres, soit par le suivi en continu d'un autre paramètre représentatif du polluant, soit par d'autres méthodes. Dans ce cas, des mesures de contrôle et d'étalonnage sont réalisées selon une périodicité fixée par le préfet.

Art. 4. - I. - L'arrêté d'autorisation peut également fixer des contraintes plus sévères que celles figurant en annexes I et II lorsque le rejet est susceptible de créer un impact particulier sur le milieu récepteur, et en particulier dans les cas suivants :

- périodes particulières où le débit du rejet est supérieur à 25 p. 100 du débit du cours d'eau récepteur ;
- usages de l'eau en aval mentionnés à la rubrique 2.3.0 (1°) du décret n° 93-743 du 29 mars 1993.

II. - Sous ces mêmes conditions, l'arrêté d'autorisation peut imposer la surveillance du milieu récepteur à une fréquence déterminée. La commune doit alors aménager des points de prélèvement. Dans le cas d'un cours d'eau, deux points doivent être aménagés, l'un en amont de son rejet, l'autre en aval, à une distance telle qu'il y ait un bon mélange de son effluent avec les eaux du cours d'eau. Ces points de prélèvement sont soumis préalablement à l'accord du service chargé de la police de l'eau.

III. - L'arrêté d'autorisation peut également prévoir la prise en compte de polluants spécifiques dans le cas de raccordements au système de collecte d'industries ou d'installations particulières.

Art. 5. - I. - Sauf dans le cas où les polluants feraient l'objet de mesures de moindre fréquence, les résultats de la surveillance sont transmis chaque mois par la commune au service chargé de la police de l'eau, et à l'agence de l'eau.

Ces documents doivent comporter :

- l'ensemble des paramètres visés par l'arrêté d'autorisation et le tableau I, et en particulier le rendement de l'installation de traitement ;
- les dates de prélèvements et de mesures ;
- l'identification des organismes chargés de ces opérations dans le cas où elles ne sont pas réalisées par l'exploitant.

II. - Dans le cas de dépassement des seuils autorisés par l'arrêté d'autorisation, la transmission est immédiate et accompagnée de commentaires sur les causes des dépassements constatés ainsi que sur les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

#### Section 2

#### Autosurveillance du fonctionnement du système d'assainissement

Art. 6. - I. - L'ensemble des paramètres nécessaires à justifier la bonne marche de l'installation de traitement et sa fiabilité doit être enregistré (débits horaires arrivant sur la station, consommation de réactifs et d'énergie, production de boues...). -

II. - Le suivi du réseau de canalisations doit être réalisé par tout moyen approprié (par exemple inspection télévisée décennale, enregistrement des débits horaires véhiculés par les principaux émissaires...). Le plan du réseau et des branchements est tenu à jour.

III. - Un registre est mis à disposition du service chargé de la police de l'eau et de l'agence de l'eau comportant l'ensemble des

informations exigées dans le présent article. Un rapport de synthèse est adressé à la fin de chaque année à ces services.

### Section 3

#### Dispositions particulières pour les événements exceptionnels

Art. 7. - I. - Ces dispositions sont applicables aux systèmes d'assainissement recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 600 kg par jour et aux cas spécifiés à l'article 4-I.

II. - Des dispositions de surveillance renforcées doivent être prises par l'exploitant, lorsque des circonstances particulières ne permettent pas d'assurer la collecte ou le traitement complet des effluents. Il en est ainsi notamment en cas d'accidents ou d'incidents sur la station ou de travaux sur le réseau.

III. - L'exploitant doit estimer le flux de matières polluantes rejetées au milieu dans ces conditions et évaluer son impact sur le milieu récepteur. Cette évaluation porte au minimum sur le débit, la DCO, les MES et l'azote ammoniacal aux points de rejet et l'oxygène dissous dans le milieu récepteur.

IV. - Cette évaluation fait l'objet de la même exploitation que celle prévue à l'article 5-II. Elle est en outre élargie au service chargé de la police de la pêche et, en cas de captages d'eau utilisée pour l'alimentation humaine, de pêche à pied, de conchyliculture ou de baignades en aval, au service chargé de l'hygiène du milieu.

## CHAPITRE II

### Organisation du contrôle du système d'assainissement par le service chargé de la police de l'eau

#### Section 1

##### Contrôle du dispositif d'autosurveillance

Art. 8. - I. - Le service chargé de la police de l'eau vérifie la qualité du dispositif de surveillance mis en place et examine les résultats fournis par l'exploitant ou la commune.

II. - Mise en place du dispositif :

L'exploitant rédige un manuel décrivant de manière précise son organisation interne, ses méthodes d'analyse et d'exploitation, les organismes extérieurs à qui il confie tout ou partie de la surveillance, la qualification des personnes associées à ce dispositif. Ce manuel fait mention des références normalisées ou non.

Il est tenu à disposition du service chargé de la police de l'eau, de l'agence de l'eau, et régulièrement mis à jour.

III. - Validation des résultats :

Le service chargé de la police de l'eau s'assure par des visites périodiques de la bonne représentativité des données fournies et de la pertinence du dispositif mis en place. A cet effet, il peut mandater un organisme indépendant, choisi en accord avec l'exploitant.

Celui-ci adresse, à la fin de chaque année calendaire, au service chargé de la police de l'eau et à l'agence de l'eau un rapport justifiant la qualité et la fiabilité de la surveillance mise en place basé notamment sur un calibrage avec un laboratoire agréé et la vérifica-

tion de l'ensemble des opérations (prélèvement, transport, stockage des échantillons, mesure analytique et exploitation).

### Section 2

#### Contrôles inopinés

Art. 9. - I. - Le service chargé de la police de l'eau peut procéder à des contrôles inopinés sur les paramètres mentionnés dans l'arrêté d'autorisation. Dans ce cas, un double de l'échantillon est remis à l'exploitant. Le coût des analyses est mis à la charge de celui-ci.

II. - Le service chargé de la police de l'eau examine la conformité des résultats de l'autosurveillance et des contrôles inopinés aux prescriptions fixées par l'arrêté d'autorisation.

## CHAPITRE III

### Dispositions générales

Art. 10. - Le directeur de l'eau et le directeur général des collectivités locales sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 22 décembre 1994.

*Le ministre de l'environnement,*  
Pour le ministre et par délégation :  
*Le directeur de l'eau,*  
J.-L. LAURENT

*Le ministre délégué à l'aménagement du territoire*  
*et aux collectivités locales,*  
Pour le ministre et par délégation :  
*Le directeur général des collectivités locales,*  
M. THENAULT



## ANNEXE I

### SURVEILLANCE DES OUVRAGES DE TRAITEMENT

1. Les stations de traitement recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 600 kg par jour doivent disposer de dispositifs de mesure et d'enregistrement des débits amont et aval et de préleveurs automatiques asservis au débit. L'exploitant doit conserver au froid pendant 24 heures un double des échantillons prélevés sur la station.

Les stations de traitement recevant une charge brute de pollution organique comprise entre 120 et 600 kg par jour sont soumises aux mêmes prescriptions, à l'exception de la mesure du débit amont.

2. La fréquence des mesures figure au tableau 1. Celles-ci s'appliquent à l'ensemble des entrées et sorties de la station, y compris les ouvrages de dérivation.

3. Le planning des mesures doit être envoyé pour acceptation au début de chaque année au service chargé de la police de l'eau et à l'agence de l'eau.

Tableau 1

Fréquence des mesures (nombre de jours par an)  
Charge brute de pollution organique reçue par la station exprimée en kg par jour

CAS	PARAMÈTRES	120 à 600	601 à 1 800	1 801 à 3 000	3 001 à 6 000	6 001 à 12 000	12 001 à 18 000	> 18 000
CAS GÉNÉRAL	débit	365	365	365	365	365	365	365
	MES	12	24	52	104	156	260	365
	DBO5	4	12	24	52	104	156	365
	DCO	12	24	52	104	156	260	365
	NTK	-	6	12	24	52	104	208
	NH4	-	6	12	24	52	104	208
	NO2	-	6	12	24	52	104	208
	NO3	-	6	12	24	52	104	208
	PT	-	6	12	24	52	104	208
	boues *	4	24	52	104	208	260	365
ZONES SENSIBLES À L'AZOTE	NTK	-	12	24	52	104	208	365
	NH4	-	12	24	52	104	208	365
	NO2	-	12	24	52	104	208	365
	NO3	-	12	24	52	104	208	365

C A S	PARAMÈTRES	120 à 500	501 à 1 900	1 801 à 3 000	3 001 à 6 000	6 001 à 12 000	12 001 à 18 000	> 18 000
ZONES SENSIBLES AU PHOSPHORE	PT	-	12	24	52	104	208	365

\* Quantité et matières sèches.  
Sauf cas particulier, les mesures amont des différentes formes de l'azote peuvent être assimilées à la mesure de NTK.

## ANNEXE II

## SURVEILLANCE DES OUVRAGES DE COLLECTE

1. Les établissements raccordés au réseau d'assainissement qui rejettent plus de une tonne par jour de DCO dans celui-ci doivent réaliser avant rejet une mesure régulière de leurs effluents. Il en est de même lorsque la nature des activités exercées est susceptible de conduire à des rejets de substances dangereuses pour le système de traitement. Un point de mesure doit être aménagé à cet effet. L'arrêté d'autorisation en définit les modalités et la fréquence. Ces mesures sont régulièrement transmises à la commune qui les annexe à la transmission prévue à l'article 5. Ces dispositions ne préjugent pas du respect de la législation sur les installations classées pour l'environnement pour les établissements qui y sont soumis ; néanmoins, elles sont dans ce cas définies après avis de l'inspection des installations classées.

2. L'exploitant vérifie la qualité des branchements particuliers. Il réalise chaque année un bilan du taux de raccordement et du taux de collecte.

3. Il évalue la quantité annuelle de sous-produits de curage et de décantation du réseau (matières sèches).

4. Il réalise la surveillance des rejets des déversoirs d'orage et dérivations éventuelles situés sur un tronçon destiné à collecter une charge brute de pollution organique par temps sec supérieure à 600 kg par jour. Il réalise sur ces installations la mesure en continu du débit et estime la charge polluante (MES, DCO) déversée par temps de pluie.

Les déversoirs d'orage et dérivations éventuelles situés sur un tronçon destiné à collecter une charge brute de pollution organique par temps sec comprise entre 120 et 600 kg par jour font l'objet d'une surveillance permettant d'estimer les périodes de déversement et les débits rejetés.

5. Les dispositions de l'alinéa 4 de la présente annexe peuvent être adaptées par le préfet sur la base des résultats de l'étude diagnostique visée à l'article 16-II du décret n° 94-469 du 3 juin 1994 et remplacées par le suivi des déversoirs représentant au moins 70 p. 100 des rejets dans le milieu récepteur du système de collecte.

## MINISTÈRE DE LA FONCTION PUBLIQUE

Arrêté du 2 février 1995 fixant la liste des centres et instituts dont les stages ou sessions ouvrent droit pour l'année scolaire 1994-1995 au congé de formation syndicale

NOR : FPPA9500016A

Le ministre de la fonction publique,

Vu la loi n° 83-634 du 13 juillet 1983 modifiée portant droits et obligations des fonctionnaires, notamment son article 21, ensemble la loi n° 84-16 du 11 janvier 1984 modifiée portant dispositions statutaires relatives à la fonction publique de l'Etat, notamment son article 34 (7°) ;

Vu l'article 2 de la loi n° 82-997 du 23 novembre 1982 relative à l'attribution aux agents de l'Etat du congé pour la formation syndicale ;

Vu le décret n° 84-474 du 15 juin 1984 relatif à l'attribution aux agents de l'Etat du congé pour la formation syndicale,

Arrête :

Art. 1<sup>er</sup>. - La liste des centres et des instituts, dont les stages ou les sessions ouvrent droit au congé pour formation syndicale prévu à l'article 34 (7°) de la loi du 11 janvier 1984 susvisée pour les fonctionnaires régis par ladite loi et à l'article 2 de la loi du 23 novembre 1982 susvisée pour les agents non titulaires de l'Etat, est fixée comme suit :

Centre confédéral d'éducation ouvrière de la Confédération générale du travail (C.G.T.), 263, rue de Paris, 93516 Montreuil ;

Institut confédéral d'études et de formation syndicale de la Confédération française démocratique du travail (C.F.D.T.), 4, boulevard de La Villette, 75955 Paris Cedex 19 ;

Centre de formation de militants syndicalistes et centre d'éducation ouvrière de la Confédération générale du travail Force ouvrière (C.G.T.-F.O.), 198, avenue du Maine, 75680 Paris Cedex 14 ;

Institut syndical de formation de la Confédération française des travailleurs chrétiens (C.F.T.C.), 13, rue des Ecluses-Saint-Martin, 75010 Paris ;

Centre de formation syndicale de la Confédération française de l'encadrement Confédération générale des cadres, 30, rue de Grammont, 75002 Paris ;

Centre d'histoire sociale, de recherches, de formation et de documentation de la Fédération de l'éducation nationale (F.E.N.), 48, rue La Bruyère, 75009 Paris ;

Institut de formation syndicale de la Fédération générale autonome des fonctionnaires (F.G.A.F.), 30, avenue de la Résistance, 93100 Montreuil ;

Institut du travail de l'université Strasbourg-III, 39, avenue de la Forêt-Noire, 67000 Strasbourg ;

Institut des sciences sociales du travail de l'université Paris-I, 37, avenue du Président-Franklin-Roosevelt, 92330 Sceaux ;

Centre de culture ouvrière (C.C.O.), 51, rue Jacques-Kablé, 94130 Nogent-sur-Marne ;

Institut régional d'éducation ouvrière Nord - Pas-de-Calais (I.R.E.Q.) de la faculté des sciences juridiques, politiques et sociales, rue de Lille, B.P. 169, 59653 Villeneuve-d'Ascq ;

Institut d'études sociales de l'université des sciences sociales de Grenoble, domaine universitaire de Saint-Martin-d'Hères, B.P. 47 X, 38040 Grenoble Cedex ;

Institut régional du travail de l'université Aix-Marseille-II, 12, traverse Saint-Pierre, 13100 Aix-en-Provence ;

Institut du travail et de formation syndicale de l'université Lumière, Lyon-II, 86, rue Pasteur, 69365 Lyon Cedex 07 ;

Institut régional du travail de l'université Nancy-II, 138, avenue de la Libération, 54000 Nancy ;

Institut du travail de l'université Bordeaux-I, 1, avenue Léon-Duguit, 33604 Pessac Cedex ;

Institut régional d'éducation ouvrière de Picardie, 3, place Louis-Dewailly, 80000 Amiens ;

Institut du travail de l'université de Saint-Etienne, 2, rue de la Tréfilerie, 42023 Saint-Etienne Cedex ;

Institut des sciences sociales du travail de l'université de Haute-Bretagne, place Saint-Mélaine, 35000 Rennes ;

Institut de recherches historiques sur le syndicalisme dans les enseignements de second degré, 7, rue de Villersexel, 75007 Paris ;

Centre national de formation syndicale de la Fédération syndicale unitaire, 3-5, rue de Metz, 75010 Paris.

Art. 2. - L'arrêté du 19 janvier 1993 fixant la liste des centres et instituts dont les stages et sessions ouvrent droit pour l'année scolaire 1992-1993 au congé pour formation syndicale est abrogé.

Art. 3. - Le présent arrêté sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 2 février 1995.

ANDRÉ ROSSINOT

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SCAR.AM.FEV"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	9,70	500,2	498,90	1,6	nd	1,90	0,30	nm	10,00
T 1	230,70	75,60	2,90	3,7	97	17,60	0,43	nm	-3,50
T 2	181,60	25,50	6,1	4,3	177	17,40	0,51	nm	-7,50
T 3	96,90	121,00	11,90	4,4	210	14,40	0,51	nm	-14,50
T 4	113,00	121,30	10,80	4,5	220	16,50	0,51	nm	-21,50
T 5	23,80	11,80	15,5	3,6	10	12,90	0,40	nm	-28,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SCAR.AV.FEV"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	35,40	764,8	416,40	1,6		2,00	363,70	nm	10,00
T 1	483,40	217,50	3,20	3,9	26	33,80	0,81	nm	-3,50
T 2	564,00	46,40	2,7	4,2	42	25,40	0,81	nm	-7,50
T 3	593,60	43,10	4,50	4,7	34	23,40	0,91	nm	-14,50
T 4	320,60	79,20	6,90	4,3	3	10,90	0,89	nm	-21,50
T 5	253,50	40,50	6,4	4,0	14	7,80	0,85	nm	-28,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SCAR.AM.JUIN"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	5,00	450,5	291,40	2,1	nd	1,50	0,20		10,00
T 1	219,20	218,00	nd	2,9	10	14,70	0,37	10	-1,50
T 2	19,10	87,60	nd	2,1	4	13,40	0,23	9	-4,50
T 3	17,30	98,00	nd	2,0	3	12,70	0,23	9	-7,50
T 4	13,80	36,30	nd	2,1	2	12,70	0,25	10	-10,50
T 5	70,80	6,90	nd	2,1	41	16,50	0,26	10	-13,50
T 6	86,10	7,10	nd	2,2	38	15,80	0,24	9	-16,50
T 7	23,20	5,80	nd	2,0	19	14,90	0,25	8	-19,50
T 8	10,70	23,10	nd	2,0	2	10,70	0,23	7	22,50
T 9	4,70	6,60	nd	2,0	2	12,00	0,23	9	-25,50
T 10	15,60	10,50	nd	2,1	7	13,60	0,26	10	-28,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SCAR.AV.JUIN"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	28,60	572,4	262,40	2,8	nd	1,50	0,34	6	10,00
T 1 +T 2	260,70	336,40	nd	3,7	3	11,60	0,82	15	-4,50
T 3	318,90	141,30	nd	4,2	2	10,20	0,97	16	-7,50
T 4	321,70	50,00	nd	4,2	2	9,80	0,97	27	-10,50
T 5	247,40	26,30	nd	3,8	2	5,30	0,95	21	-13,50
T 6	258,70	38,60	nd	3,9	2	5,80	0,96	38	-16,50
T 7	300,10	45,90	nd	3,8	3	4,90	0,98	28	-19,50
T 8	350,50	23,60	nd	3,8	3	3,80	0,95	nm	-22,50
T 9	275,70	24,60	nd	3,6	3	3,40	0,94	nm	-25,50
T 10	nm	nm	nd	3,6	4	18,20	0,95	nm	-28,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SCAR.AM.NOV"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	5,7	542,3 922,3	257,90	2,6	nd	1,80	0,32	nm	10,00
T 1	16,3		nd	2,4	0,5	4,2	0,31	3,70	-0,75
T 2	3,4	721,70	nd	2,3	0,8	5,9	0,30	4,04	-2,25
T 3	5,3	643,20	nd	2,2	0,5	4,8	0,29	nm	-3,75
T 4	3,7	588,10	nd	2,2	0,7	5,3	0,27	nm	-5,25
T 5	22,1	547,90	nd	2,3	2,0	6,9	0,30	4,60	-8,25
T 6	18,6	520,60	nd	2,5	35,2	7,2	0,30	4,70	-11,25
T 7	16,6	488,60	nd	2,3	0,2	6,5	0,27	4,60	-14,25
T 8	23,4	488,30	nd	2,3	1,7	7,1	0,28	4,70	-17,25
T 9	11,8	451,80	nd	2,3	0,7	6,0	0,26	4,50	-20,25
T 10	13,0	460,30	nd	2,3	0,5	6,0	0,26	nm	-23,25
T 11	15,1	410,00	nd	2,3	0,7	6,0	0,25	nm	-26,25
T 12	10,2	436,30	nd	2,3	0,6	5,3	0,24	nm	-29,25

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SCAR.AV.NOV"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	21	1459,4	237,10	3,1	nd	3,00	0,60	nm	10,00
T 1	72		1879,9	nd	3,6	4,3	5,5	0,80	6,70
T 2	178	841,60	nd	3,6	4,3	8,1	0,74	13,00	-2,25
T 3	185	490,70	nd	3,9	4,6	8,0	0,78	nm	-3,75
T 4	102	236,80	nd	3,9	2,1	7,1	0,81	nm	-5,25
T 5	266	84,80	nd	4,6	12,7	8,1	0,97	21,60	-8,25
T 6	232	65,80	nd	4,5	9,5	7,2	0,99	30,00	-11,25
T 7	155	54,90	nd	4,4	6,8	6,3	1,00	26,70	-14,25
T 8	147	49,80	nd	4,4	3,3	6,1	1,07	30,80	-17,25
T 9	308	35,80	nd	4,5	5,3	5,3	1,08	nm	-20,25
T 10	125	29,90	nd	4,3	3,8	5,0	1,09	33,40	-23,25
T 11	280	24,50	nd	4,3	2,6	4,4	1,11	34,90	-26,25
T 12	332	32,50	nd	4,5	9,3	4,6	1,13	nm	-29,25

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SOM.AM.JUIN"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	13,40	301,2	80,20	3,1	nd	1,80	0,19	nm	10,00
T 1	27,90	80,50	nd	5,3	2	5,80	0,50	9	-1,50
T 2	20,20	61,70	nd	6,1	18	10,20	0,67	10	-4,50
T 3	5,50	34,40	nd	7,0	39	13,50	0,84	7	-7,50
T 4	3,70	17,60	nd	7,3	18	16,40	0,88	10	-10,50
T 5	3,70	25,00	nd	7,7	49	16,20	0,94	10	-13,50
T 6	6,40	133,80	nd	5,4	1	6,00	0,64	9	-16,50
T 7	nd	22,40	nd	7,3	8	9,3	0,85	14	-19,50
T 8	nd	14,80	nd	8,0	15	11,30	0,90	15	-22,50
T 9	nd	nm	nd	8,3	28	10,50	0,93	19	-25,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SOM.AV.JUIN"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	39,40	728,2	366,10	3,5	nd	1,90	0,29	8	10,00
T 1	38,10	1788,50	nd	4,3	46	7,60	0,33	18	-1,50
T 2	8,53	2687,30	nd	5,6	22	9,60	0,37	23	-4,50
T 3	8,21	542,90	nd	3,7	35	11,40	0,21	25	-7,50
T 4	5,89	54,30	nd	3,4	33	10,50	0,18	36	-10,50
T 5	9,26	41,30	nd	3,2	18	8,40	0,14	26	-13,50
T 6	nm	21,30	nd	2,7	nd	8,20	0,11	23	-16,50
T 7	2,63	17,10	nd	3,7	7	9,80	0,20	24	-19,50
T 8	18,95	40,30	nd	4,2	22	11,50	0,28	26	-22,50
T 9	nm	nm	nd	nm	nm	nm	nm	nm	-25,50
T 10	22,42	9,70		4,4	30	12,50	0,31	nm	-28,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SOM.AM.NOV"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	10,00
T 1	4,08	76,13	nd	3,3	33	1,70	0,51	15	-0,75
T 2	nd	123,46	nd	3,9	6	5,10	0,56	16	-2,25
T 3	nd	79,68	nd	5,1	18	4,10	0,60	nm	-3,75
T 4	3,67	114,37	nd	5,4	nd	3,60	0,42	nm	-5,25
T 5	2,63	93,49	nd	5,0	18	10,90	0,60	16	-8,25
T 6	nd	33,50	nd	5,1	1	11,10	0,52	16	-11,25
T 7	2,37	14,18	nd	6,0	134	14,30	0,61	21	-14,25
T 8	1,05	33,99	nd	5,7	20	0,24	0,47	nm	-17,25
T 9	1,17	44,76	nd	5,4	3	10,20	0,45	18	-20,25
T 10	nd	31,85	nd	5,7	6	6,50	0,47	18	-23,25
T 11	nd	nd	nd	5,2	3	6,10	0,42	nm	-26,25

nm : non mesuré

nd : non détecté

## RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SOM.AV.NOV"

point	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μmol/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/l)	Ca (mmol/l)	Fe (μmol/l)	Mn (μmol/l)	Mg (mmol/l)	Ct (mmol/l)	prof. (cm)
Fond	3,20	755,3	360,20	3,2	nd	2,45	0,56	nm	10,00
T 1	10,19	580,73	nd	2,8	3	5,55	0,23	6	-0,75
T 2	18,81	202,93	nd	3,6	8	8,05	0,26	9	-2,25
T 3	5,45	218,64	nd	3,1	1	8,00	0,20	nm	-3,75
T 4	3,99	162,43	nd	2,8	nd	7,11	0,15	nm	-5,25
T 5	8,14	30,48	nd	4,0	55	8,14	0,23	10	-8,25
T 6	6,78	20,45	nd	4,1	60	7,18	0,23	11	-11,25
T 7	7,79	13,44	nd	4,6	98	6,33	0,28	12	-14,25
T 8	1,15	14,06	nd	2,0	50	6,13	0,26	11	-17,25
T 9	1,40	19,39	nd	4,0	9	5,30	0,24	nm	-20,25
T 10	3,60	35,54		3,3	4	4,90	0,23	10	-23,25
T 11	5,70	19,98	nd	3,7	3	4,40	0,25	11	-26,25
T 12	6,21	13,46	nd	4,7	9	4,60	0,34	14	-29,25

nm : non mesuré

nd : non détecté

# SPECTRE MINÉRALOGIQUE D'UN SEDIMENT DE SURFACE DE LA SCARPE



28-Oct-1997 9:19

Scarpe Amont TR1 11/6/96  
(counts)

