



Phosphore et azote dans les sédiments du fleuve Charente : variations saisonnières et mobilité potentielle

M. Despreaux

► To cite this version:

M. Despreaux. Phosphore et azote dans les sédiments du fleuve Charente : variations saisonnières et mobilité potentielle. Cemagref Editions, pp.227, 1990, Coll. Etudes du Cemagref, série Ressources en eau, n° 2, 2-85362-191-X. hal-02581762

HAL Id: hal-02581762

<https://hal.inrae.fr/hal-02581762>

Submitted on 21 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ETUDES

Ressources en eau

PUB00012118

n° 2



Phosphore et azote dans les sédiments du fleuve Charente

Variations saisonnières et mobilité potentielle

Marc DESPREAUX


CEMA-GHA13 REF

UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD
LYON I



LE PHOSPHORE ET L'AZOTE DANS LES SÉDIMENTS DU FLEUVE CHARENTE VARIATIONS SAISONNIÈRES ET MOBILITÉ POTENTIELLE

M. Despreaux



**CENTRE NATIONAL
DU MACHINISME AGRICOLE
DU GÉNIE RURAL
DES EAUX ET DES FORÊTS**

GROUPEMENT DE LYON
3, quai Chauveau
69336 Lyon Cedex 09
Tél. : 78.83.49.48 - Téléc : 305 270 F
Télécopie : 78.47.78.75

T H E S E

Présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE - SPECIALITE SEDIMENTOLOGIE

Pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT (NOUVEAU REGIME)

Par

MARC DESPREAUX

LE PHOSPHORE ET L'AZOTE DANS LES SEDIMENTS DU FLEUVE CHARENTE (FRANCE) :

VARIATIONS SAISONNIERES ET MOBILITE POTENTIELLE.

Soutenue publiquement le 26 Janvier 1990 devant le jury composé de :

MM. René BARDIN
René BELAMIE
Pierre COTILLON
François GADEL
Eric PATTEE
François RAPIN.

Collection **ETUDES**

Série Ressources en eau

N° 1. Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique, A. Héduit

N° 2. Le phosphore et l'azote dans les sédiments du fleuve Charente : variations saisonnières et mobilité potentielle, Marc Despreaux

Série Hydraulique Agricole

N° 1. Etude de la qualité des eaux de drainage, R. Belamie et B. Vولات ; **Diagnostic de risque de lessivage d'azote en fin de campagne culturale**, T. Guérin ; **La tranchée de drainage**, D. Zimmer ; **Une nouvelle expression de la hauteur équivalente**, G. Guyon ; **A propos des coefficients de forme de la nappe libre drainée**, B. Lesaffre.

N° 2. Hydraulique au voisinage du drain. Méthodologie et premiers résultats. Application au diagnostic du colmatage minéral des drains, Ch. Lennoz et K. Zaïdi.

N° 3. Drainage. Secteurs de références. Recueil des expérimentations, B. Vincent.

N° 4. Fonctionnement hydrologique et hydraulique du drainage souterrain des sols temporairement engorgés : débits de pointe et modèle SIDRA, B. Lesaffre.

N° 5. Transferts hydriques en sols drainés par tuyaux enterrés. Compréhension des débits de pointe et essai de typologie des schémas d'écoulement, D. Zimmer.

N° 6. Réseaux collectifs d'irrigation ramifiée sous pression. Calcul et fonctionnement, J. Béthery.

N° 7. Géologie des barrages et des retenues de petites dimensions, D. Lautrin.

Série Forêt

N° 1. Annales 1988 du département Forêt

N° 2. Le Massif Central Cristallin Analyse du milieu - Choix des essences, Alain Franc.

N° 3. Les stations forestières du pays d'Othe, Denis Girault.

A paraître :

Cultures d'arbres à bois précieux en prairies pâturées en Auvergne, J.- L. Guitton, G. Bretière, S. Saar.

Annales 1989 du département Forêt

Typologie forestière de la bordure Sud-Ouest du Massif Central, Thomas Curt.

Série Equipement des IAA

N° 1. Carbonisateur à pailles et herbes pour les pays en développement, Catherine Esnouf.

Le CEMAGREF est un organisme de recherches dans les domaines de l'eau, de l'équipement pour l'agriculture et l'agroalimentaire, de l'aménagement et de la mise en valeur du milieu rural et des ressources naturelles.

En contact permanent avec les agents économiques et les collectivités, il cherche à constituer des outils mieux adaptés dans différents secteurs d'activités :

- eau
- risques naturels et technologiques
- montagne et zones défavorisées
- forêts
- machinisme agricole
- équipement des industries agroalimentaires
- production et économie agricoles.

Le CEMAGREF est un Etablissement Public à caractère Scientifique et Technologique sous la tutelle des ministères de la Recherche et de l'Agriculture.

Il emploie 970 agents dont 420 scientifiques répartis en 10 groupements : Aix-en-Provence, Antony, Bordeaux, Clermont-Ferrand, Grenoble, Lyon, Montpellier, Nogent-sur-Vernisson, Outre-Mer (La Martinique), Rennes.

AVANT-PROPOS

Les résultats présentés dans ce mémoire n'ont pu être obtenus que grâce aux soutiens techniques et aux collaborations dont j'ai largement bénéficié au sein du CEMAGREF de LYON.

C'est aussi avec plaisir que je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé :

- Monsieur COTILLON qui m'a permis de prendre contact avec le CEMAGREF,
- Monsieur BELAMIE qui a remarquablement encadré les travaux de recherche,
- Messieurs BARDIN, GADEL et PATTEE qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail,
- Messieurs AMINOT, RAPIN et RIO pour leurs remarques pertinentes sur l'expression des résultats et des interprétations,
- Monsieur ROFES pour ses conseils éclairés sur les problèmes d'échantillonnage et les contraintes expérimentales.

Je remercie aussi vivement l'ensemble du personnel du CEMAGREF de LYON pour son active participation aux travaux de recherche et plus particulièrement :

- Mesdemoiselles SANEJOUAND et VALLON et Messieurs NAMOUR et MOTTE pour leurs contributions indispensables aux analyses et aux prélèvements réalisés parfois dans des conditions particulièrement difficiles,
- Madame JOUBERT à qui je dois la qualité de présentation de ce mémoire.

Je n'oublierai pas non plus Monsieur JEOFFRE du CEMAGREF de BORDEAUX qui a su adapter, d'une manière très efficace, l'embarcation mise à notre disposition pour le prélèvement des échantillons.

Enfin, ces trois années d'étude ont été marquées par des périodes de découragement qui ont été surmontées grâce à un certain environnement humain. Aussi, je dédie ces travaux à Hélène et à Quentin.

TABLE des MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>AVANT-PROPOS.</u>	6
<u>RESUME.</u>	13
<u>SUMMARY.</u>	15
<u>INTRODUCTION.</u>	17
<u>CHAPITRE I - PRESENTATION DU BASSIN VERSANT DE LA CHARENTE.</u>	21
1 - GEOGRAPHIE.	23
2 - GEOLOGIE.	27
3 - OCCUPATION DES SOLS.	27
4 - CARACTERISTIQUES DE LA ZONE D'ETUDE	27
5 - CONCLUSIONS.	29
<u>CHAPITRE II - DYNAMIQUE DU PHOSPHORE STOCKE DANS LES SEDIMENTS.</u>	31
1 - LES EQUILIBRES DU PHOSPHORE AU SEIN DES SEDIMENTS.	33
1.1 - Mécanismes régulateurs des équilibres de dissolution du phosphore.	34
1.11 - Précipitation.	35
1.12 - Adsorption.	37
• Adsorption sur les hydroxo-complexes ferriques.	38
• Adsorption sur les argiles.	40
• Adsorption sur les carbonates de calcium.	40
1.2 - Paramètres affectant les processus d'adsorption.	41
1.21 - La température.	41
1.22 - Le pH.	42
1.23 - Le potentiel rédox.	43
1.24 - La concentration en orthophosphates.	44
1.25 - L'activité biologique.	44

2 - LES ECHANGES DE PHOSPHORE ENTRE LES SEDIMENTS ET L'EAU DE SURFACE.	46
2.1 - La diffusion.	46
2.2. - La bioturbation.	47
2.3 - La remise en suspension des sédiments.	47
3 - MODELISATION DES ECHANGES DE PHOSPHORE.	48
• Les modèles à l'équilibre.	48
• Les modèles non équilibrés.	49

CHAPITRE III - MOYENS ET METHODES. **51**

1 - MOYENS ET METHODES MIS A DISPOSITION PAR LE CEMAGREF.	53
1.1 - Observations in situ.	53
1.11 - Mesures et prélèvements sur la colonne d'eau.	53
1.12 - Mesures et prélèvements des sédiments.	54
1.2 - Méthodes d'analyse en laboratoire.	57
1.21 - Analyse de la colonne d'eau.	57
1.22 - Analyse des sédiments.	58
1.3 - Différenciation des formes de phosphore stockées dans les sédiments.	59
1.31 - Schéma d'extraction du phosphore appliqué aux sédiments.	63
1.32 - Variabilité des résultats obtenus selon la méthode de WILLIAMS et al. (1976).	63
2 - MISES AU POINT PROPRES A L'ETUDE DE LA MOBILITE DU PHOSPHORE.	75
2.1 - Méthode de terrain : prélèvement et dosage des orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle.	75
2.11 - Protocole élaboré pour mesurer la concentration en orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle.	77
2.12 - Variabilité de la méthode.	81
2.2 - Etude expérimentale en laboratoire de la mobilité des orthophosphates et de l'azote ammoniacal.	82

2.21 - Etude en réacteur : protocole expérimental.	85
2.22 - Reproductibilité de la méthode.	87

<u>CHAPITRE IV - ETUDE DU SEDIMENT - CARACTERISATION DES VARIATIONS SAISONNIERES.</u>	91
1 - CAMPAGNE AMONT-AVAL.	95
1.1 - Eau de surface et eau interstitielle.	95
1.11 - pH et rH.	95
1.12 - Carbone Organique Total (COT) et potassium.	95
1.13 - Fer, sodium, chlorures et sulfates.	97
1.14 - Nitrates, nitrites, azote ammoniacal et orthophosphates.	97
1.15 - Bicarbonates, calcium et conductivité.	99
1.2 - Sédiments.	99
1.21 - Texture.	101
1.22 - Carbonates.	101
1.23 - Carbone minéral et carbone organique.	101
1.24 - Perte au feu, azote Kjeldahl et phosphore total.	101
1.25 - Spéciation du phosphore.	103
1.3 - Synthèse des observations de la campagne amont-aval.	104
2 - ETUDE DES VARIATIONS SAISONNIERES DES PARAMETRES DE LA COLONNE D'EAU ET DES SEDIMENTS.	105
2.1 - Stratégies de choix des paramètres et des stations.	105
2.11 - Analyses en composantes principales.	106
2.12 - Synthèse des analyses en composantes principales.	117
2.2 - Variations saisonnières de la colonne d'eau.	118
2.21 - Mesures in situ.	118
2.22 - Teneurs en orthophosphates, fer et azote ammoniacal.	119
2.3 - Variations saisonnières des sédiments.	122
2.31 - Aspects visuels des sédiments.	122

2.32 - Mesures in situ.	124
2.33 - Eau interstitielle (Port-d'Envaux aval).	127
2.34 - Sédiments.	131
3 - CONCLUSIONS.	135
 <u>CHAPITRE V - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MOBILITE DES ORTHOPHOSPHATES ET DE L'AZOTE AMMONIACAL.</u>	 137
1 - SCHEMA EXPERIMENTAL.	140
2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS EN REACTEUR.	143
2.1 - pH, rH et température des sédiments utilisés pour les expérimentations.	143
2.2 - Variations des teneurs en oxygène dissous, du rH et du pH dans le réacteur.	145
2.21 - Variations des teneurs en oxygène dissous.	145
2.22 - Variation du rH.	147
2.23 - Variations du pH.	149
2.3 - Variations des teneurs en orthophosphates.	151
2.31 - Observations d'ensemble.	151
2.32 - Incidence de la charge en MES.	155
2.33 - Incidence de la température.	159
2.34 - Incidence de la teneur en oxygène dissous.	161
2.4 - Variations des teneurs en fer.	163
2.41 - Incidence de la charge en MES.	163
2.42 - Incidence de la température.	165
2.43 - Incidence de la teneur en oxygène dissous.	165
2.5 - Relations fer-phosphates.	167
2.6 - Variations des teneurs en azote ammoniacal.	173
2.61 - Incidence de la charge en MES.	173
2.62 - Incidence de la température et de la saturation en oxygène dissous.	173

3 - FRACTIONNEMENT DU PHOSPHORE AU COURS DES ESSAIS EN REACTEUR.	175
4 - CONCLUSIONS.	178
<u>CONCLUSION GENERALE.</u>	181
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.</u>	187
<u>ANNEXES.</u>	199
1 -	201
2 -	211
3 -	217
4 -	223
<u>TERMES ABREGES ET LEUR SIGNIFICATION.</u>	227

LE PHOSPHORE ET L'AZOTE DANS LES SEDIMENTS DU FLEUVE CHARENTE (FRANCE) :

VARIATIONS SAISONNIERES ET MOBILITE POTENTIELLE.

RESUME.

Une double approche a été retenue :

- observation in situ des variations saisonnières,
- expérimentation en réacteur au laboratoire,

pour définir les périodes et les modes de transfert des orthophosphates ($P-PO_4^{3-}$) et de l'azote ammoniacal ($N-NH_4^+$) stockés dans les sédiments de la Charente.

Afin de se situer le plus près possible du milieu estuarien, les sites étudiés sont localisés aux environs de Saintes en amont du barrage de Saint-Savinien.

L'étude de la colonne d'eau durant les années 1987 et 1988 met en évidence une stratification estivale caractérisée par un accroissement des teneurs en PO_4^{3-} et NH_4^+ à proximité du fond. Cette stratification paraît liée à la fermeture du barrage de Saint-Savinien en période d'étiage qui stoppe l'écoulement de la Charente.

L'étude du phosphore dans l'eau interstitielle a nécessité la mise en place d'un protocole particulier demandant l'utilisation de carottiers étanches et d'une boîte à gants disponible sur le terrain afin d'effectuer le dosage dans les 12 heures qui suivent le prélèvement. Ce protocole a permis d'observer en période de crue hivernale une modification considérable des sédiments sur 25 cm d'épaisseur. En effet, les concentrations en $P-PO_4^{3-}$ dissous passent de 3 mg/l pour l'ensemble des campagnes à 7,5 mg/l pour des sédiments prélevés en fin de crue.

En ce qui concerne l'azote ammoniacal, on peut observer en hiver et au printemps un accroissement des teneurs (jusqu'à 70 mg/l) dans l'eau interstitielle avec la profondeur.

Les expérimentations en réacteur permettent de mesurer des teneurs en azote ammoniacal élevées dans l'eau lors de la remise en suspension des sédiments à 7°C. Pour les orthophosphates, les concentrations en $P-PO_4^{3-}$ dépendent de la teneur en oxygène, les plus basses concentrations étant observées au cours des expérimentations en milieu oxygéné. Ces faibles teneurs seraient liées à l'adsorption des orthophosphates sur les hydroxo-complexes ferriques particuliers comme le suggèrent les mesures de Fe^{2+} dissous dans le mélange eau-sédiment du réacteur.

L'examen conjoint des observations de terrain et des résultats expérimentaux indique deux périodes favorables à la mobilisation de NH_4^+ et PO_4^{3-} :

- les périodes de hautes eaux hivernales,
- les périodes d'étiage estival,

le phosphore étant mobilisé sous forme particulaire et l'azote ammoniacal sous forme dissoute.

La spéciation des échantillons prélevés lors d'une campagne amont-aval selon une méthode inspirée par celle de WILLIAMS et al. (1976) permet de déterminer le Phosphore Inorganique Non Apatitique (PINA) et le Phosphore Inorganique Apatitique (PIA) contenus dans les sédiments de l'ensemble de la Charente. Cette spéciation met en évidence l'impact de la ville d'Angoulême sur les teneurs en phosphore des sédiments.

Entre l'amont et l'aval de cette agglomération, les teneurs en P total et en PIA augmentent d'un facteur 3, tandis que le PINA croît d'un facteur 4 et le P organique d'un facteur 2 seulement.

L'application de cette spéciation à des prélèvements issus du réacteur n'indique pas une modification du fractionnement du phosphore lors des expérimentations, vraisemblablement en raison des écarts entre les teneurs mesurées par les deux méthodes. Les teneurs de l'eau du réacteur sont de l'ordre de 25 mg/kg de sédiment sec alors que les valeurs de PINA atteignent 500 mg/kg de sédiment sec.

PHOSPHORUS AND NITROGEN IN SEDIMENTS OF THE CHARENTE RIVER (FRANCE) :

SEASONAL VARIATIONS AND POTENTIAL MOBILITY.

SUMMARY.

Two approaches were used :

- in situ observations of seasonal variations,
- laboratory experiments in a reactor,

to define phosphate ($P-PO_4^{3-}$) and ammonia ($N-NH_4^+$) mobility (modalities and periods) in the sediments of the River Charente.

The sites retained were located around Saintes, upstream from the Saint-Savinien dam, to be as near as possible to the estuarine zone.

In 1987 and 1988, a summer stratification appeared in the water column with increasing PO_4^{3-} and NH_4^+ concentrations near the bottom. This stratification during low-water periods, presumably depends on the closing of the Saint-Savinien dam, which stopped the Charente flow.

The study of phosphorus in interstitial waters required special methods using air-proof corers and field glove-box to measure concentrations within the 12 hours succeeding sediment sampling. This method made it possible to record important sediment modifications in a 25 cm layer during winter spate.

In fact, pore water $P-PO_4^{3-}$ concentrations increased from 3 mg/l in usual sediment samples to 7,5 mg/l in those of the end of a spate. An increase in interstitial water ammonia concentrations (up to 70 mg/l) with depth could be observed in winter and in spring.

Reactor experiments showed high dissolved ammonia concentrations during sediment resuspension at 7°C. The lower orthophosphate values were recorded during oxygenated experiments and depended essentially on the oxygen enrichment. These low values could be due to phosphate adsorption on the particulate ferric hydroxo-complexes, as suggested by dissolved Fe^{2+} values measured in the reactor water- sediment mixture.

The sum of the in situ observations and experimental data indicates two periods with higher NH_4^+ and PO_4^{3-} mobilities :

- winter spates,
- summer low-water,

phosphorus moving in particulate form and ammonia in soluble form.

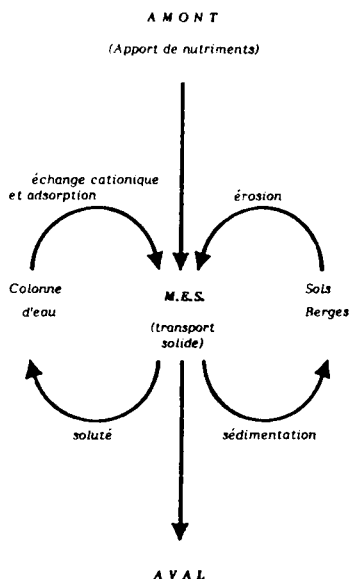
Chemical speciation, according to a method similar to that of WILLIAMS et al. (1976), was applied to sediments sampled during an upstream to downstream survey, and made it possible to measure Non Apatitic Inorganic Phosphorus (NAIP) and Apatitic Inorganic Phosphorus (AIP) stocked in Charente sediments. This speciation proved the impact of the city of Angoulême on sediment phosphorus contents.

Total phosphorus and AIP increased by a factor 3, NAIP by a factor 4 and organic phosphorus only by a factor 2, downstream from Angoulême.

The chemical speciation was applied to sediments taken off from the reactor and did not indicate any modification in the phosphorus partitioning during laboratory experiments. This lack of partitioning seems to be due to the difference between the concentrations measured by both methods. In the reactor, the phosphorus dissolved in the water was about 25 mg/kg dry sediment while for the speciation, NAIP was up to 500 mg/kg dry sediment.

INTRODUCTION

Le transfert des nutriments (azote, phosphore) à l'échelle d'un bassin versant se trouve conditionné par de nombreux facteurs et des processus physiques et chimiques complexes dont les principaux sont représentés dans le schéma ci-dessous.



d'après LEENAERS et al. (1988).

Les transferts dans les cours d'eau des éléments sous formes dissoute et particulaire sont fortement influencés par le régime hydrologique en raison de l'enchaînement complexe des stockages et des remises en suspension lors des déplacements vers l'aval (PILLEBOUE-BAPTENDIER, 1987).

Le comportement des éléments varie grandement en fonction de la distribution des débits pendant un régime annuel auquel se surimposent des fluctuations de courte durée provoquées par le régime des crues.

C'est ainsi que les mécanismes de sédimentation et de remise en suspension peuvent modifier l'état d'équilibre entre les phases dissoutes et particulaires ; dans cette situation, la capacité d'adsorption ou de désorption du sédiment (matières organiques, argiles...) joue un grand rôle et se trouve étroitement contrôlée par les conditions physico-chimiques du milieu.

Dans les sédiments en place, les équilibres entre l'eau interstitielle et la fraction solide sont dépendants du potentiel d'oxydo-réduction (MORTIMER, 1941 et 1942, STUMM & MORGAN, 1970) et du pH (STUMM & MORGAN, 1970).

Enfin, les échanges par diffusion sont fonction des concentrations rencontrées dans l'eau interstitielle (YOSHIDA, 1984) et des équilibres physico-chimiques entre l'eau de surface et l'eau interstitielle (MORTIMER, 1941 et 1942 et VAN ECK & SMITS, 1984).

Les nutriments en solution dans les eaux interstitielles constituent une fraction négligeable (souvent moins de 1 % du poids sec) mais cette eau interstitielle joue toutefois un grand rôle dans les échanges entre le sédiment et les eaux de surface. Ainsi, l'étude de l'intensité de ces échanges -et donc l'appréciation du rôle joué par les sédiments dans la contamination des eaux de surface- passe par une connaissance précise de la concentration des éléments en solution (azote, phosphore) dans l'eau interstitielle et de ses variations.

Les mécanismes de rétention au sein des cours d'eau évoqués précédemment ou bien la quantification des échanges entre l'eau et les sédiments, restent encore à caractériser en dépit de nombreux travaux déjà entrepris, qu'il s'agisse d'observations in situ, d'expérimentations en laboratoire ou bien de modélisation.

En conséquence, l'appréciation du rôle joué par les sédiments de la Charente dans l'apport en phosphore et en azote au bassin de Marennes-Oléron doit s'appuyer :

- sur l'étude des variations saisonnières des paramètres du sédiment en place (mesures in situ) d'une part,
- et sur la caractérisation de la mobilité potentielle du phosphore et de l'azote à l'aide d'expérimentations en laboratoire d'autre part.

Les observations ne portent pas sur la totalité des composés phosphorés et azotés, seuls les orthophosphates (PO_4^{3-}) et l'azote ammoniacal (NH_4^+) sont pris en compte.

Après une brève présentation des caractères d'ensemble du bassin versant, les facteurs et les mécanismes contrôlant la mobilité du phosphore stocké dans les sédiments seront décrits dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'exposé des méthodes d'étude de terrain et de laboratoire. Les mises au point de terrain et de laboratoire réalisées dans le cadre de cette étude seront décrites dans la dernière partie de ce chapitre.

Le quatrième chapitre réunit :

- les observations effectuées au cours d'une campagne amont-aval qui ont permis de caractériser l'ensemble des sédiments du fleuve,*
- et les observations permettant de décrire les variations saisonnières.*

Les données nécessaires à la caractérisation des variations saisonnières sont recueillies à l'aval du bassin versant à l'aide de sédiments prélevés par carottage. Les campagnes d'échantillonnage sont réparties sur deux années consécutives, une durée minimum de 3 mois séparant chaque campagne.

L'étude des variations saisonnières permet de préciser les périodes favorables au transfert des nutriments.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre expose les résultats fournis par les expérimentations en laboratoire. Ces expérimentations de courte durée (4 heures) ont permis de mettre en évidence les facteurs -température, teneur en oxygène dissous et charge en matières en suspension- contrôlant la mobilité de $P-PO_4^{3-}$ et $N-NH_4^+$.

Les cinétiques de désorption de ces éléments, observées suivant des conditions expérimentales fixées au préalable, donnent des indications quant à la forme possible (dissoute ou particulaire) sous laquelle les transferts peuvent se produire.

CHAPITRE I

PRESENTATION DU BASSIN VERSANT DE LA CHARENTE

1 - GEOGRAPHIE.

Le bassin versant de la Charente (figure 1.1) d'une superficie de 10 000 km² recouvre la majeure partie des départements de Charente et de Charente-Maritime. Le point culminant du bassin se situe à Nontron (Dordogne) à 496 m d'altitude, l'altitude moyenne du bassin versant est donc assez faible.

La Charente est un fleuve côtier de 380 km de long débouchant dans l'océan atlantique au niveau du bassin de Marennes-Oléron. Il prend sa source à 260 m d'altitude dans les reliefs cristallins du haut-limousin au sud-ouest de la Rochechouart. Sur la figure 1.2, la pente est de 1,3 % jusqu'à Mansle, elle chute ensuite régulièrement pour prendre les valeurs de 0,4 % entre Mansle et Cognac et 0,06 % de Cognac à l'embouchure.

La population totale du bassin versant de la Charente est de 600 000 habitants avec une densité au km² de 60 habitants. 25 % de la population totale sont regroupés dans quatre villes de plus de 20 000 habitants : Angoulême, Cognac, Saintes et Rochefort, toutes étant localisées sur le cours de la Charente.

L'estimation des rejets industriels et urbains en azote et phosphore présentée dans le tableau 1.1 met en évidence l'impact des rejets industriels sur la pollution azotée alors que la pollution phosphorée dépend essentiellement des rejets urbains.

	Rejet industriel	Rejet urbain	Rejet total
N Kjeldahl	<u>2,8</u>	1,5	4,3
P total	0,28	<u>0,63</u>	0,91

Tableau 1.1 - Estimation des rejets industriels et urbains en azote Kjeldahl et en phosphore. Ces résultats sont exprimés en tonne/jour (d'après CEMAGREF, 1989).

L'agglomération angoumoise apporte 34 % des rejets totaux en **azote Kjeldahl** et la ville de Saintes contribue pour 22 % à cette pollution.

La pollution phosphorée dépend de rejets répartis sur plusieurs sites importants en particulier ceux des agglomérations d'Angoulême et de Saintes qui apportent respectivement 15 % et 22 % des rejets ponctuels totaux de phosphore.

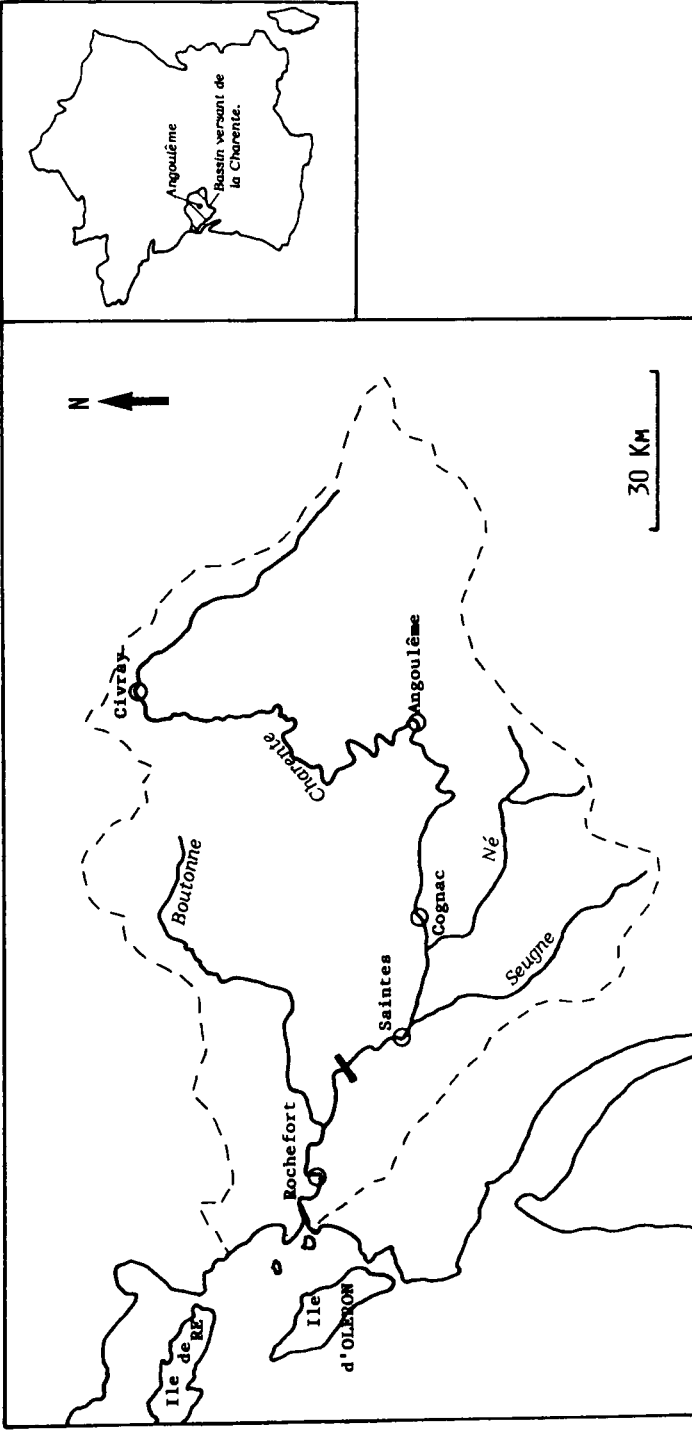


Figure 1.1 - Localisation du bassin de la Charente.  : Barrage de Saint-Savinien.

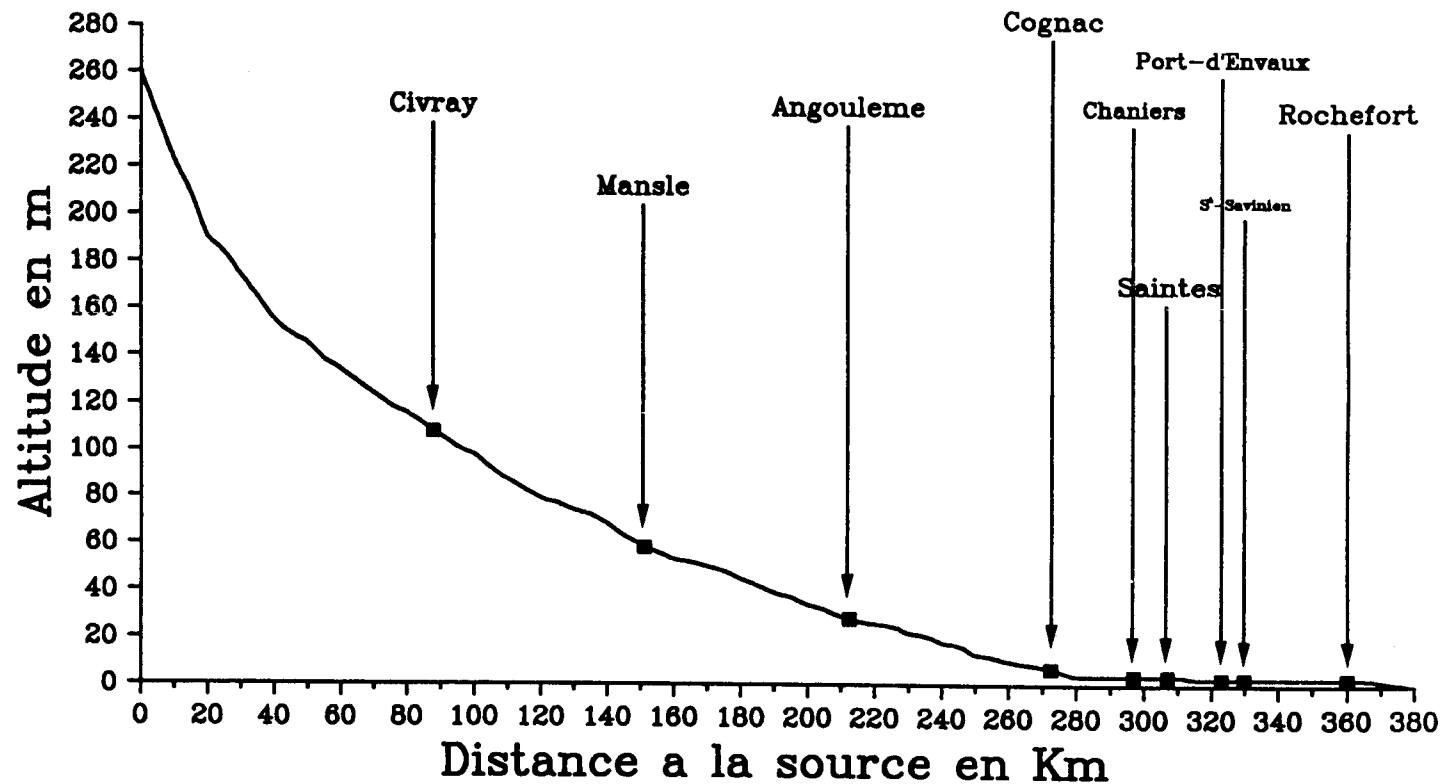


Figure 1.2 - Profil des pentes de la Charente.

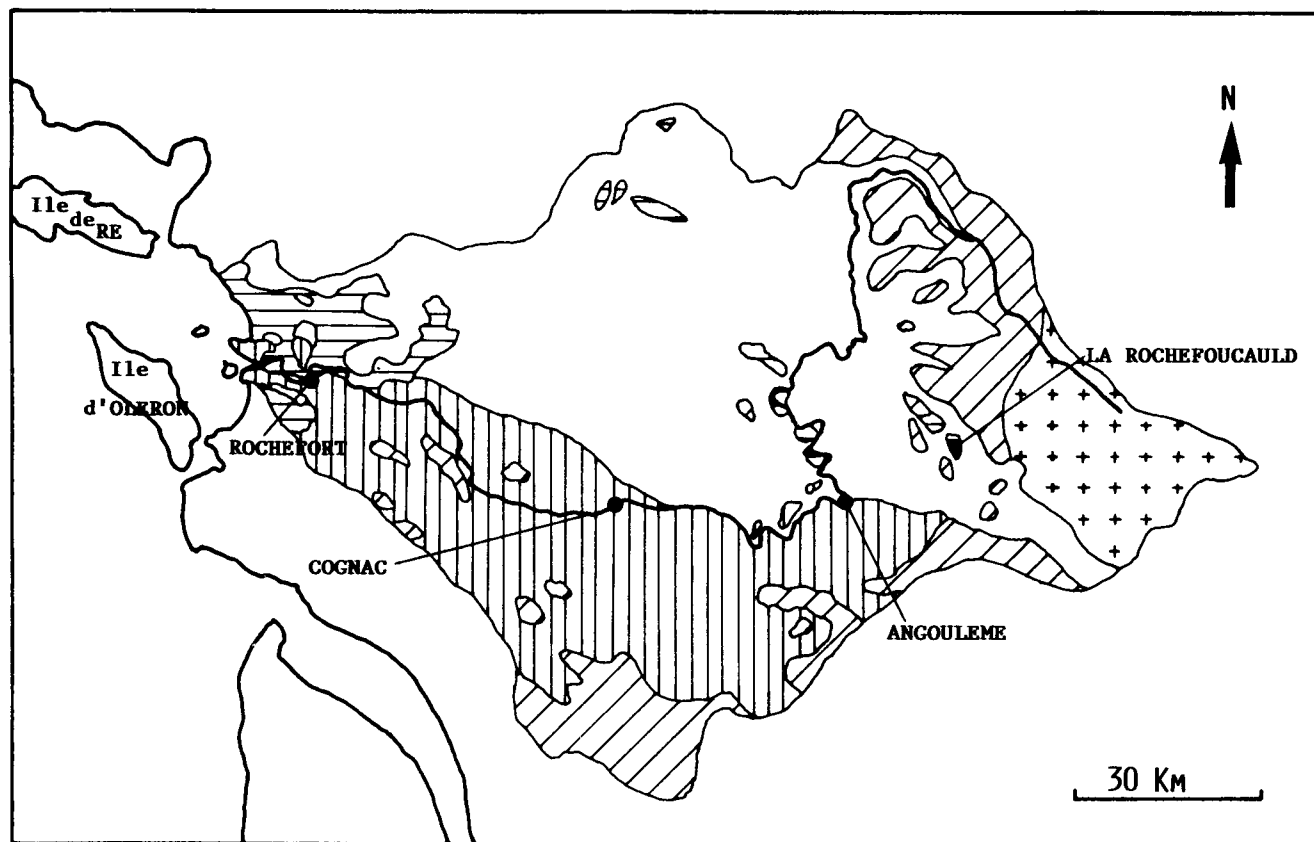


Figure 1.3 - Esquisse géologique du bassin de la Charente.

Socle cristallin,
 Jurassique,
 Crétacé,
 Tertiaire,
 Quaternaire

2 - GEOLOGIE.

La partie orientale du bassin versant est formée de terrains cristallins gneissiques et granitiques bordés à l'ouest d'une auréole de dépôts tertiaires (figure 1.3). Le reste du bassin est composé de dépôts calcaires et marmo-calcaires jurassiques au nord d'une ligne Angoulême-Cognac-Rochefort et crétacés au sud de cette ligne.

La présence d'un karst développé dans les calcaires jurassiques de la région de la Rochefoucauld constitue un caractère remarquable de la géologie du bassin versant. Malgré cet important réservoir karstique, la Charente connaît des crues d'hiver (par exemple en Décembre 1982) et des étiages très marqués.

3 - OCCUPATION DES SOLS.

75 % de la surface du bassin versant sont utilisés en surface agricole, ce qui représente une large dominante rurale, les espaces boisés largement disséminés occupant 15 % de la superficie. L'occupation de la surface agricole se répartit de la manière suivante (MONTBARBON, 1987) :

- 44 % de prairie localisés dans les régions orientales et occidentales du bassin,
- 41 % de céréale situés surtout au nord d'Angoulême,
- 12 % de vigne exploités aux alentours de Cognac.

4 - CARACTERISTIQUES DE LA ZONE D'ETUDE.

La partie de la Charente retenue pour l'étude des variations saisonnières se situe entre le point de confluence avec la Seugne et le barrage de Saint-Savinien (figure 1.1). Ce tronçon subit l'influence mécanique de la marée. Les variations du niveau de la Charente sur une hauteur de 50 cm sont limitées vers l'amont par l'écluse de la Baine qui est localisée à la confluence avec la Seugne.

Cette zone du fleuve présente des caractéristiques typiques du milieu continental tout en étant très proche de l'estuaire. Elle ne subit pas d'influences chimiques marines. Généralement la limite de salure des eaux se situe au point de confluence avec la Boutonne (Figure 1.1). Mais au cours de la campagne amont-aval d'Octobre 1987 (Chapitre IV) une très légère salure a été observée 8 km seulement en aval du barrage de Saint-Savinien.

Le barrage de Saint-Savinien mis en service en 1968, 55 km en amont de l'embouchure, a pour objectif d'arrêter l'onde de marée provoquée par le flux. Il devrait donc être toujours fermé à marée montante. Cependant, pour les marées dont le coefficient est supérieur à 70 -le coefficient moyen étant de 56- le barrage est ouvert et laisse passer le flux sinon l'aval de Saint-Savinien serait inondé.

Comme les coefficients de marée varient au cours du temps selon une sinusoïde d'une période de 15 jours, le barrage fonctionne une semaine sur deux. Les vannes s'ouvrent alors deux fois par jour pour laisser passer le flux des marées. Etant donné ce mode de fonctionnement, la durée de fermeture du barrage en période d'étiage n'excède pas 10 jours consécutifs.

En période d'étiage le débit de la Charente, à l'aval de Saintes, peut chuter jusqu'à 5 m³/s. Dans ces conditions, la fermeture du barrage de Saint-Savinien permet de maintenir le niveau d'eau du fleuve. Au-delà de 150 m³/s, le barrage est totalement ouvert pour faciliter l'écoulement de la Charente qui quitte son lit mineur pour des débits supérieurs à 200 m³/s. La dernière crue centennale de 1982 a atteint un débit de 820 m³/s. Généralement le débit moyen, calculé de 1973 à 1983, est voisin de 50 m³/s.

Six kilomètres en amont du barrage de Saint-Savinien, sur le site de Port-d'Envaux, la hauteur de la colonne d'eau atteint 7 mètres comme l'illustre le profil en travers de la figure 1.4. L'effet mécanique de la marée se traduit par un véritable dragage du fond de la Charente qui est totalement dépourvu de sédiments. Ces derniers sont prélevés de 3 à 7 mètres de la berge. Le battement des marées rend les berges abruptes et ne permet pas un dépôt des sédiments à moins de 3 mètres de la berge. La Charente étant navigable jusqu'à Angoulême, il est probable que la navigation accentue l'effet des marées sur la mise en suspension des sédiments proches de la berge.

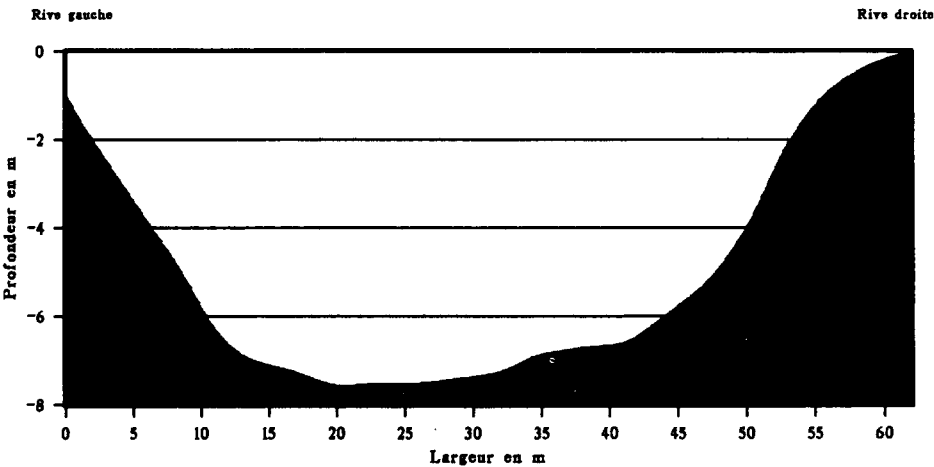


Figure 1.4 - Profil en travers de la Charente sur le site de Port-d'Envaux.

Les campagnes d'échantillonnage pour l'étude des variations saisonnières ont eu lieu au cours des périodes suivantes :

- du 04 au 06 NOVEMBRE 1986
- du 03 au 05 FEVRIER 1987
- du 12 au 14 MAI 1987
- du 18 au 20 AOUT 1987
- du 22 au 24 MARS 1988
- du 21 au 23 JUIN 1988
- et du 04 au 06 OCTOBRE 1988.

En Novembre 1986 et Mai 1987, les coefficients de marée étaient tels que le barrage était ouvert deux fois par jour pour laisser passer le flux. Le barrage était complètement ouvert en Mars 1988, car la campagne s'est déroulée en fin de crue hivernale. En Août 1987 et Juin et Octobre 1988, le barrage de Saint-Savinien était clos, les coefficients de marée ne dépassant pas 50. Seule la campagne de Février 1987 s'est déroulée au cours d'une période mixte puisque le barrage était ouvert les 3 et 4 Février, alors qu'il était fermé le 5 Février.

5 - CONCLUSIONS.

La Charente draine donc un bassin contrasté avec une zone amont cristalline et une zone aval marno-calcaire. L'occupation des sols est surtout agricole (75 % de la surface de bassin) et les agglomérations importantes regroupant plus de 25 % de la population sont localisées sur le cours de la Charente.

L'étude des variations saisonnières a donc été réalisée dans les environs de Saintes pour se situer le plus près possible de l'estuaire tout en conservant un environnement continental. La partie du fleuve prise en compte ne subit pas l'influence chimique de la marée mais est soumise à son influence mécanique qui dépend par ailleurs du fonctionnement du barrage de Saint-Savinien.

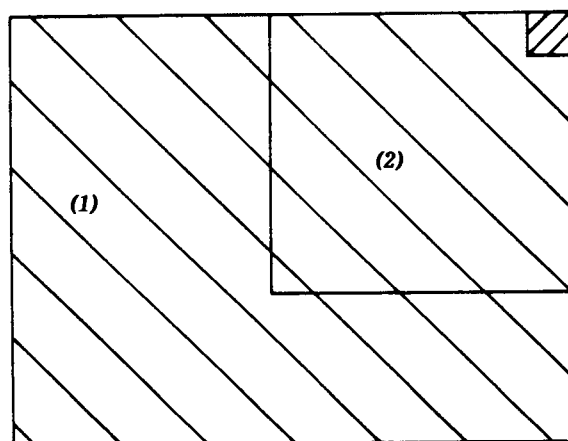
CHAPITRE II

DYNAMIQUE DU PHOSPHORE STOCKE DANS LES SEDIMENTS

Le phosphore stocké dans les sédiments est en partie disponible pour être utilisé par la biomasse. La disponibilité du phosphore dépend des équilibres établis au sein du sédiment et des mécanismes et paramètres qui contrôlent ces équilibres. Le passage du phosphore stocké dans les sédiments vers l'eau de surface est fonction des échanges qui existent entre ces deux compartiments et qui dépendent de mécanismes complexes. La mobilité du phosphore a été modélisée et les conditions d'utilisation de ces modèles doivent être précisées.

1 - LES EQUILIBRES DU PHOSPHORE AU SEIN DES SEDIMENTS.

Le phosphore total dans les sédiments existe sous forme dissoute et sous forme particulaire (figure 2.1). Sous chaque forme le phosphore est à la fois minéral et organique, le phosphore minéral représente une fraction plus mobile et plus abondante que le phosphore organique (SYERS et al., 1973 et LOGAN, 1982). Le phosphore organique représente 15 à 50 % du phosphore total des sédiments (BOSTRÖM et al., 1982).



Phosphore dissous



Phosphore particulaire

(1) Phosphore particulaire fixe, immobile.

(2) Phosphore particulaire mobilisable.

Figure 2.1 - Répartition du phosphore total. Chaque fraction contient du phosphore minéral et une moindre part de phosphore organique.

Le phosphore minéral se répartit dans les sédiments de la manière suivante (SYERS et al., 1973, ANDERSEN, 1975, FILLOS & SWANSON, 1975, FILLOS & BISWAS, 1976 et LOGAN, 1982) :

- Phosphore minéral particulaire stable, fixé, immobile.
- Phosphore minéral particulaire mobilisable.
- Phosphore minéral dissous dans l'eau interstitielle, essentiellement PO_4^{3-} , représentant en général moins de 1 % du phosphore total (BOSTRÖM et al., 1982 et 1988, ENELL & LÖFGREN, 1988).

Les équilibres établis au sein du sédiment dépendent de la solubilité des nombreuses formes de phosphore particulaire et représentent un système tampon pour la mobilité du P stocké dans les sédiments (CARRITT & GOODGAL, 1954, STUMM & LECKIE, 1971, SYERS et al., 1973, PATRICK & KHALID, 1974, CROSBY et al., 1984, LENNOX, 1984 et FROELICH, 1988).

1.1 - Mécanismes régulateurs des équilibres de dissolution du phosphore.

Les multiples équilibres contrôlant la distribution entre phases dissoutes et phases solides (STUMM & LECKIE, 1971 et SYERS et al., 1973) dépendent de la solubilité des formes particulières du phosphore.

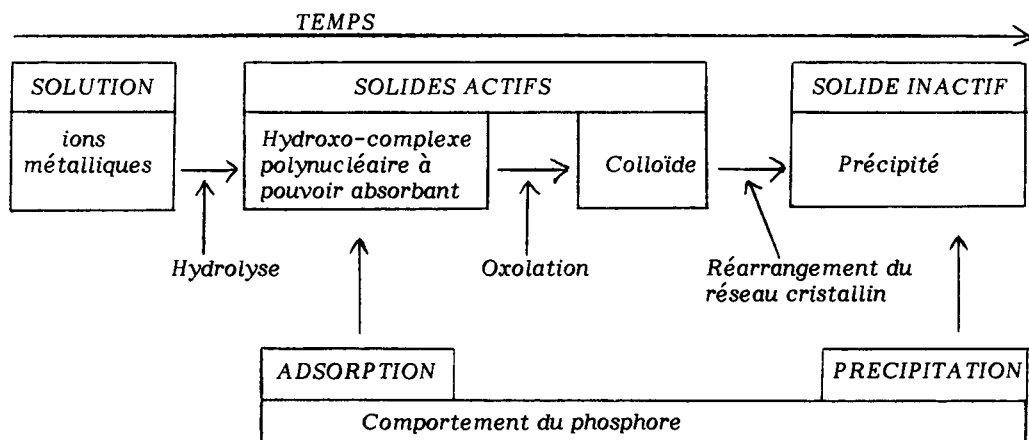
Les composés solides peuvent être actifs, c'est-à-dire capables de modifier la composition de la solution environnante ou bien inactifs, sans impact sur leur milieu de formation. Les solides actifs de faible cristallinité présentent des produits de solubilité plus grands que ceux des formes inactives (STUMM & MORGAN, 1970). La connaissance des produits de solubilité peut être utile pour définir les composés thermodynamiquement stables ou qui peuvent se former en théorie. Cependant, il est difficile, sinon impossible, d'utiliser les résultats obtenus en laboratoire avec des systèmes purs et basés sur des données thermodynamiques précises pour les extrapoler aux milieux extrêmement complexes que sont les sédiments dans lesquels les cinétiques des réactions peuvent être modifiées par d'autres espèces dissoutes ou solides (HEM, 1970, STUMM & MORGAN, 1970, SYERS et al., 1973, KU et al., 1978).

Les cations présents dans les formes particulières ont pu subir une hydrolyse formant ainsi des hydroxo-complexes à fort pouvoir absorbant. Si plusieurs cations (souvent métalliques) sont mis en jeu, on parle de complexes polynucléaires ou de

complexes multinucléaires. Les constantes de formation des hydroxo-complexes sont grandes par rapport à la plupart des autres ligands minéraux, c'est pourquoi, les complexes formés avec des ions métalliques tri ou tétravalents sont stables dans la gamme de pH habituellement rencontrée dans les milieux naturels (STUMM & MORGAN, 1970).

Les hydroxo-complexes polynucléaires peuvent subir une oxolation en vieillissant. C'est-à-dire, un remplacement des liaisons OH par des liaisons oxygène qui confère une meilleure stabilité à l'hydroxo-complexe. Une séquence d'oxolation peut conduire à la formation d'hydroxo-polymères colloïdaux (STUMM & MORGAN, 1970). Un vieillissement de ces colloïdes peut former des composés inactifs par réarrangement du réseau cristallin. Il existerait donc un continuum entre formes adsorbées actives et formes cristallines inactives (RAO & DAVIDSON, 1982 et HOLTAN et al., 1988) qui se traduirait par une mobilité décroissante au cours du temps des ions adsorbés (CARRITT & GICCDGAL, 1954, KUO & LOTSE, 1974).

On aurait ainsi le schéma suivant :



où les deux mécanismes les plus importants pour la régulation des équilibres de dissolution du phosphore dans les sédiments sont la précipitation et l'adsorption.

1.11 - Précipitation.

RAO & DAVIDSON (1982) définissent la précipitation comme un déplacement d'au moins deux composants d'une solution par leur combinaison mutuelle dans un nouveau composé solide. La précipitation correspond à la formation d'un composé insoluble.

La formation des précipités demande des concentrations importantes en ions dissous tels que PO_4^{3-} , Fe et Ca^{2+} (ENELL & LÖFGREN, 1988). Si les conditions d'équilibre présentent une sursaturation des ions en relation, il peut se produire une précipitation qui sera rapide dans le cas notamment de la formation d'hydroxyapatite à partir d'un mélange ionique de carbonate de calcium et d'orthophosphates (OTSUKI & WETZEL, 1972 et ANDERSEN, 1975). Cependant, les précipités peuvent se former de manière beaucoup plus lente par vieillissement des complexes phosphatés obtenus par adsorption de PO_4^{3-} sur des argiles, des oxydes ou hydroxydes de fer ou d'aluminium ou bien par piégeage sur de la calcite. STUMM & LECKIE (1971) proposent le schéma suivant :

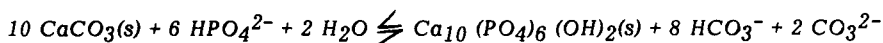
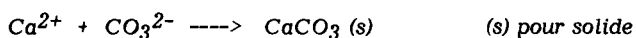
- 1 - Adsorption chimique de PO_4^{3-} avec formation de noyaux de phosphates de calcium amorphes.
- 2 - Transformation lente de ces noyaux en phase cristalline.
- 3 - Croissance des cristaux.

Schéma peu différent de celui que proposent GRIFFIN & JURINAK (1973) :

- 1 - Adsorption sur des sites variés à la surface de la calcite.
- 2 - Adsorption en couches à la surface de la calcite.
- 3 - Nucléation d'espèces minérales spéciales en surface.
- 4 - Croissance des noyaux.

On remarquera que les premières phases de ces deux schémas ne sont pas caractéristiques de la précipitation mais de l'adsorption.

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



Pour des concentrations importantes en phosphates (supérieures à 10^{-5} mole/l) la formation de la calcite est inhibée (REDDY, 1979 et HOUSE & DONALDSON, 1986) ce qui peut accentuer la lenteur des processus de précipitation.

Les autres minéraux précipités, c'est-à-dire essentiellement vivianite ($\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et variscite ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se forment aussi au cours de processus lents (ENELL & LÖFGREN, 1988).

Généralement les minéraux formés par précipitation sont très stables et interviennent peu dans les propriétés tampons des sédiments (ENELL & LÖFGREN, 1988), ils ne contrôlent pas la chimie de l'eau interstitielle (EMERSON & WIDMER, 1978).

1.12 - Adsorption.

L'adsorption que RAO & DAVIDSON (1982) définissent comme une réaction enlevant le PO_4^{3-} d'une solution par concentration dans une phase solide, regroupe en fait deux types d'adsorption :

- l'adsorption physique,

- **L'adsorption physique** qui est très rapide, s'effectue à la surface des particules et représente un phénomène totalement réversible (désorption très rapide) par simple changement de la concentration dans le soluté (CARRITT & GOODGAL, 1954, OTSUKI & WETZEL, 1972, SYERS et al., 1973, KU et al., 1978, OLOYA & LOGAN, 1980, RAO & DAVIDSON, 1982 et BOSTRÖM et al., 1982). KUO & LOTSE (1972) observent 80 % d'adsorption de PO_4^{3-} sur la calcite en 10 secondes. L'adsorption physique met en jeu des liaisons de faible énergie (type Force de Van Der Waals) obtenues par la formation de dipôles électriques et qui permettent l'adsorption d'anions (tels que PO_4^{3-}) sur des particules ayant des surfaces chargées positivement, comme on l'observe pour des particules au contact de l'eau (CARRITT & GOODGAL, 1954, STUMM & MORGAN, 1970 et BOSTRÖM et al., 1988).

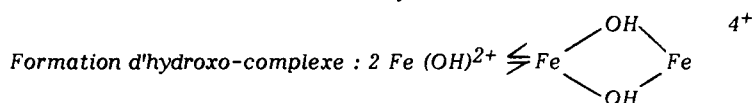
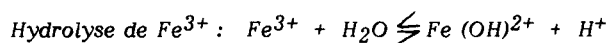
- **L'adsorption chimique** qui est moins rapide, s'effectue à la surface des particules et représente un phénomène non totalement réversible par simple changement de concentration dans le soluté lorsque pH et potentiel rédox restent constants (OLOYA & LOGAN, 1980, RAO & DAVIDSON, 1982 et BOSTRÖM et al., 1982). Ce type d'adsorption met en jeu des liaisons chimiques, comme les complexes de coordination, lors de l'adsorption de PO_4^{3-} sur des hydroxo-complexes polynucléaires par échanges de ligands (STUMM & MORGAN, 1970, RAO & DAVIDSON, 1982, BOSTRÖM et al., 1982 et 1988). Sous une forme plus poussée l'adsorption chimique peut mettre en jeu des liaisons covalentes qui forment des précipités actifs devenant inactifs en vieillissant (STUMM & MORGAN, 1970, RAO & DAVIDSON, 1982 et BOSTRÖM et al., 1982).

Dans les sédiments en contact avec l'eau, la majeure partie du phosphore mobilisable est ainsi adsorbée avec des énergies de liaisons variables (LOGAN, 1982).

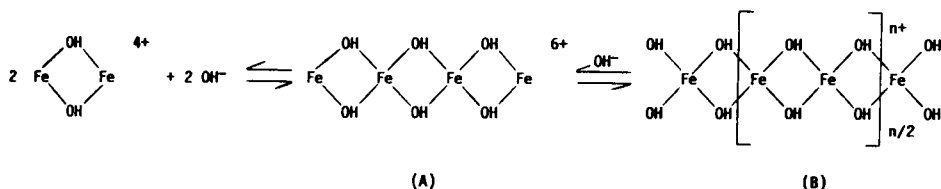
Les solides organiques sont de faibles adsorbants par rapport aux solides minéraux et le recouvrement des particules minérales par des composés organiques diminue la capacité adsorbante des éléments minéraux. Les éléments minéraux qui jouent un rôle important dans la mobilité de PO_4^{3-} , sont principalement le fer, les argiles et le calcium (STUMM & MORGAN, 1970).

- Adsorption sur les hydroxo-complexes ferriques.

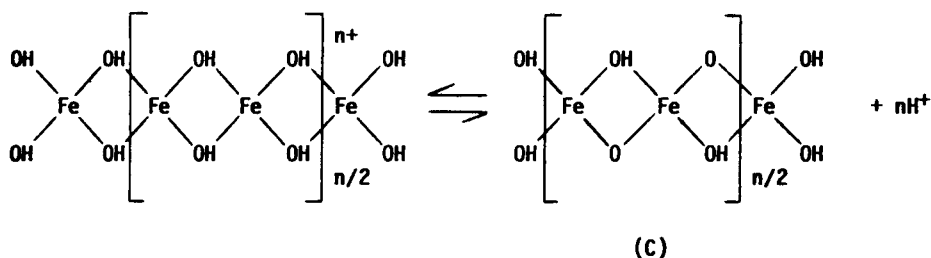
L'adsorption de PO_4^{3-} sur le fer nécessite une oxydation du fer ferreux en fer ferrique pour permettre l'hydrolyse de Fe^{3+} qui est à l'origine du pouvoir complexant du fer ferrique (HEM & CROPPER, 1959). LIJKLEMA (1980) expose pour le fer les transformations suivantes :



Formation d'hydroxo-complexe polynucléaire par polymérisation :



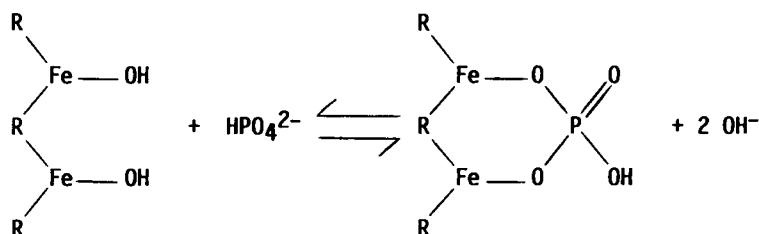
Oxydation de l'hydroxo-complexe polynucléaire :



- La formation d'hydroxo-complexes de plus en plus polymérisés, à partir de mono ou dimères, diminue le nombre des sites d'adsorption potentiels que sont les ions hydroxyles simplement coordonnés, localisés en bout de chaîne. L'oxydation des hydroxo-complexes polynucléaires du type C leur confère une plus grande stabilité alors que les polymères de type A et B se forment et se décomposent relativement vite (LIJKLEMA, 1980).

La polymérisation et l'oxolation des hydroxo-complexes s'accroissent avec le vieillissement des produits formés. C'est pourquoi l'adsorption des PO_4^{3-} est abondante mais fragile lorsque le Fe^{2+} s'oxyde en présence d'ions PO_4^{3-} tandis que l'adsorption est moins abondante et moins fragile quand les orthophosphates sont adsorbés par des hydroxo-complexes ferriques déjà formés (PATRICK & KHALID, 1974, PARFITT et al., 1975, LIJKLEMA, 1980 et RAO & DAVIDSON, 1982).

Les observations de PARFITT et al. (1975) expliquent la fixation de PO_4^{3-} sur les hydroxo-complexes ferriques par le remplacement de deux ions hydroxyles de surface auxquels se substitue un ion PO_4^{3-} . Deux des atomes d'oxygène de l'ion PO_4^{3-} sont coordonnés chacun à un ion Fe^{3+} , formant ainsi un complexe binucléaire de surface de type $\text{Fe-O-P(O)}_2\text{-O-Fe}$. Ce type de fixation s'illustre par l'équation suivante (d'après BOSTRÖM et al., 1982) :



L'adsorption chimique des ions PO_4^{3-} par échanges de ligands sur des hydroxo-complexes ferriques en milieu oxygéné représente la forme de piégeage de PO_4^{3-} par Fe^{3+} qui donne naissance à des mélanges ferriques hydroxo-phosphatés (GALAL-GORCHEV & STUMM, 1963, HEM, 1970, SYERS et al., 1973, PATRICK & KHALID, 1974, LIJKLEMA, 1980, BOSTRÖM et al., 1982, CROSBY et al., 1984 et MARTIN, 1985).

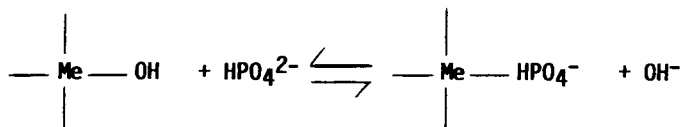
L'adsorption peut être très rapide : CROSBY et al. (1984) rapportent des durées inférieures à 5 minutes pour le piégeage des PO_4^{3-} sur des solides ferriques. Au cours du temps l'adsorption de PO_4^{3-} augmente et serait causée par une redistribution des phosphates à l'intérieur des particules d'hydroxyde de fer par diffusion à l'état solide (BOLAN et al., 1985).

Le phosphore peut se fixer sur le Fe^{3+} des complexes humiques pour former des complexes humiques phosphato-ferriques qui sont plus stables que les complexes minéraux en cas de diminution du potentiel rédox (BOSTRÖM et al., 1982). L'adsorption de PO_4^{3-} sur des complexes humiques peut donc diminuer la mobilité des orthophosphates.

- Adsorption sur les argiles.

L'adsorption de PO_4^{3-} sur les argiles est due à des mécanismes semblables à ceux qui régissent l'adsorption par le Fe^{3+} . L'adsorption des argiles serait liée aux métaux (Fe et Al) qu'elles contiennent (HASEMAN et al., 1950, STUMM & LECKIE, 1971, ANDERSEN, 1975, RAO & DAVIDSON, 1982 et FROELICH, 1988).

La fixation se réaliserait de la manière suivante (STUMM & MORGAN, 1970 et ANDERSEN, 1975) :



L'adsorption chimique des ions PO_4^{3-} par échanges de ligands, confère aux argiles la capacité d'une adsorption forte par vieillissement des hydroxydes de fer et d'aluminium qui sont associés à leur surface. Une fois débarrassées de leurs hydroxydes, les argiles ne présentent plus qu'une adsorption rapide de surface (FROELICH, 1988), probablement une adsorption physique.

Les argiles n'adsorbent pas toutes de la même manière. Les observations de HASEMAN et al. (1950) et de LAKE & Mac INTYRE (1977) permettent de les classer par capacité d'adsorption croissante dans l'ordre suivant :

montmorillonite < kaolinite << illite < chlorite.

Les argiles riches en fer comme illite et chlorite absorbent mieux les ions PO_4^{3-} que les argiles pauvres en fer comme montmorillonite et kaolinite (LAKE & Mac INTYRE, 1977).

- Adsorption sur les carbonates de calcium.

L'adsorption de PO_4^{3-} sur le calcium est surtout étudiée par le piégeage des orthophosphates sur les carbonates de calcium. KUO & LOTSE (1972) et GRIFFIN & JURINAK (1973) proposent deux types d'adsorption : une adsorption en surface et une adsorption chimique dont la force dépendra du produit formé.

L'adsorption d'une monocouche de PO_4^{3-} à la surface de la calcite rapportée par de nombreux auteurs (KUO & LOTSE, 1972, REDDY, 1979, RAO & DAVIDSON, 1982,

BOSTRÖM et al., 1988, etc...) présente les caractéristiques d'une adsorption physique, c'est-à-dire, rapidité (OLOYA & LOGAN, 1980, RAO & DAVIDSON, 1982 et HOUSE & DONALDSON, 1986) et réversibilité totale (HOUSE & DONALDSON, 1986).

L'adsorption chimique qui dépend en fait du pH, produit essentiellement des minéraux par coprécipitation avec la calcite (LIJKLEMA et al., 1983, BOSTRÖM et al., 1988).

Les différents éléments minéraux fer, argiles et calcium peuvent être classés par ordre d'adsorption croissante (RAO & DAVIDSON, 1982) comme suit :

Argiles < Carbonates de calcium < Hydroxo-complexes de fer.

Des deux mécanismes (précipitation et adsorption) qui contrôlent la mobilité de PO_4^{3-} , seule l'adsorption joue un rôle important dans les équilibres de dissolution. Cependant, l'adsorption sur les phases minérales précipitées dépend en fait de nombreux paramètres qui affectent les équilibres établis au sein des sédiments.

1.2 - Paramètres affectant les processus d'adsorption.

D'une manière générale, les auteurs définissent la température, le pH et le potentiel rédox comme les paramètres les plus importants pour la mobilité de PO_4^{3-} (BOSTRÖM & PETTERSSON, 1982, BOSTRÖM et al. 1982 et 1988). Cependant, d'autres paramètres comme la concentration en PO_4^{3-} et l'activité biologique peuvent aussi modifier les équilibres établis au sein du sédiment.

1.21 - La température.

Une augmentation de la température favorise l'adsorption de PO_4^{3-} sur les argiles, les hydroxo-complexes ferriques (HASEMAN et al., 1950) et sur la calcite (GRIFFIN & JURINAK, 1973).

La formation des hydroxo-complexes de fer est plus rapide à 30°C qu'à 5°C (SUNG & MORGAN, 1980) et favorise donc l'adsorption de PO_4^{3-} sur Fe^{3+} à température élevée.

D'une manière générale, l'adsorption du phosphore croît avec l'augmentation de la température (RAO & DAVIDSON, 1982 et CROSBY et al., 1984).

Mais l'impact de la température sur la mobilité du phosphore se ressent aussi par l'intermédiaire de l'activité bactérienne (BOSTRÖM et al., 1982 et BOSTRÖM & PETTERSSON, 1982). Une température élevée favorise le développement bactérien qui pourrait bien être responsable des relargages de phosphore plus importants à 30°C qu'à 24°C observés par FILLOS & SWANSON (1975).

1.22 - Le pH.

Les effets du pH diffèrent suivant la nature du solide concerné.

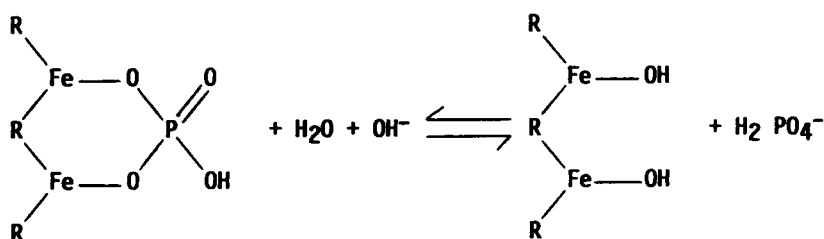
* Adsorption de P par les **carbonates de calcium.**

L'augmentation du pH facilite la fixation de PO_4^{3-} par les carbonates (MARTIN, 1985). KUO & LOTSE (1972) et ANDERSEN (1975) considèrent que la coprécipitation de PO_4^{3-} avec les carbonates est effective pour des pH supérieurs ou égaux à 9,5. Pour des valeurs plus faibles l'adsorption chimique de PO_4^{3-} sur la calcite serait négligeable.

* Adsorption de P par les **hydroxo-complexes ferriques.**

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

Le rôle du pH sur la mobilité de PO_4^{3-} lié au fer en condition oxygénée s'exprime de la manière suivante (LIJKLEMA, 1976 et 1980) :



par compétition des ions OH^- et PO_4^{3-} sur un complexe binucléaire.

A pH élevé, les mécanismes d'échanges de ligands dans lesquels les ions OH^- remplacent les ions PO_4^{3-} deviennent importants et favorisent le relargage de phosphore (BOSTRÖM et al., 1982). ANDERSEN (1975) et DRAKE & HEANEY (1987) observent une désorption maximale par ce processus pour des pH de 10,5 - 11. Ce mécanisme d'échanges de ligands peut expliquer les parallèles entre désorption croissante et augmentation de pH observés par CASEY & FARR (1982) ou bien entre adsorption croissante et diminution de pH rapportés par STUMM & MORGAN (1970) et CROSBY et al. (1984).

Ainsi les variations de pH pourraient entraîner des phénomènes d'adsorption ou de désorption par échanges de ligands. Mais ces échanges ne se réalisent qu'avec un certain retard par rapport aux variations de pH et cette hystérèse est attribuée aux faibles vitesses d'échange des ions PO_4^{3-} à liaisons binucléaires (LIJKLEMA, 1976 et 1980).

* Adsorption de P par les argiles.

Le rôle est identique à celui que joue le pH dans la complexation du phosphore par le fer ferrique. C'est-à-dire, que pour les argiles les échanges de ligands (OH^- ou PO_4^{3-}) sont aussi responsables de la mobilité de PO_4^{3-} en fonction du pH (ANDERSEN, 1975). Ce phénomène explique bien le parallèle entre une adsorption décroissante de phosphore sur les argiles et une augmentation du pH rapporté par de nombreux auteurs (HASEMAN et al., 1950, KUO & LOTSE, 1972, LAKE & Mac INTYRE, 1977, BOSTRÖM et al., 1982 et RAO & DAVIDSON, 1982).

STUMM & MORGAN (1970) et KU et al. (1978) expriment l'idée que pour des pH bas il peut se produire une protonation à la surface des solides qui augmente le nombre de sites positifs favorisant ainsi l'adsorption des PO_4^{3-} .

On constate donc que le rôle du pH sur la mobilité de PO_4^{3-} sera différent suivant la nature du sédiment. Le comportement sera fonction de la richesse relative du sédiment en carbonates de calcium, en argiles ou en fer. Pour les sédiments riches en fer le potentiel rédox représentera un facteur déterminant pour la solubilité des orthophosphates.

1.23 - Le potentiel rédox.

L'effet du potentiel rédox sur la solubilité de PO_4^{3-} n'est observé que pour les sédiments riches en fer. Avec un potentiel rédox élevé le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est

important et l'hydrolyse des ions ferriques favorise la complexation de PO_4^{3-} avec le fer (HEM & CROPPER, 1959) par l'intermédiaire des hydroxo-complexes ferriques (STUMM & MORGAN, 1970 et FILLOS & SWANSON, 1975).

Les milieux à faible potentiel d'oxydo-réduction présentent un relargage de P important (SYERS et al., 1973). Des études en laboratoire ont montré que le phosphore minéral est retenu par des hydroxo-complexes ferriques et que les sédiments oxydés absorbent jusqu'à plus de 25 fois le PO_4^{3-} absorbé par les sédiments réduits de la même localité (CALLENDER, 1982).

1.24 - La concentration en orthophosphates.

La concentration en orthophosphates joue un rôle très important. En effet, la majeure partie des équations qui décrivent la solubilité des ions PO_4^{3-} sont des équations d'équilibre, c'est-à-dire, qu'une augmentation de la concentration en PO_4^{3-} favorise l'adsorption alors qu'une diminution de cette concentration, facilite une désorption. Une importante concentration en PO_4^{3-} augmente l'adsorption sur les argiles (HASEMAN et al., 1950) et rend l'adsorption plus rapide (KUO & LOTSE, 1972).

1.25 - L'activité biologique.

La mise en évidence des effets de l'activité biologique sur la solubilisation de PO_4^{3-} demande des expérimentations d'une durée supérieure à 24 h. Durée au-delà de laquelle, l'activité biologique peut influencer le comportement des orthophosphates (OLOYA & LOGAN, 1980). FILLOS & SWANSON (1975) évoquent le rôle de l'activité biologique pour le brassage des sédiments et pour l'altération des cinétiques d'échange au cours d'expérimentations dont la durée peut aller jusqu'à 32 jours. FILLOS & BISWAS (1976) exploitent les résultats d'expériences réalisées sur 18 jours au moins et KHALID et al. (1978) laissent incuber des sédiments estuariens 17 jours avant de commencer leurs expériences.

L'activité biologique est favorisée par des températures élevées (BOSTRÖM et al., 1982 et BOSTRÖM & PETTERSSON, 1982) et ses effets sur la mobilité de PO_4^{3-} dépendent de plusieurs mécanismes.

- La **dégradation de la matière organique** consomme de l'oxygène, produit du CO_2 et des acides gras (entraînant une baisse du pH) et peut libérer du phosphore par minéralisation de la matière organique (CARRITT & GOODGAL, 1954, KU et al., 1978, LIJKLEMA, 1980, BOSTRÖM et al., 1982, BOSTRÖM & PETTERSSON, 1982 et MARTIN, 1985).

- La **photosynthèse** utilise le CO_2 (favorisant une augmentation du pH) et dégage de l'oxygène (OTSUKI & WETZEL, 1972 et LIJKLEMA, 1980).

- La **bioturbation** contribue au brassage de la couche superficielle du sédiment et favorise le transport du phosphore dissous dans l'eau interstitielle des sédiments (PETR, 1976, LIJKLEMA, 1980, BOSTRÖM et al., 1982 et MARTIN, 1985).

CALLENDER (1982) observe des flux de PO_4^{3-} mesurés in situ (0,1 à 2 mmoles/m².jour) 5 à 10 fois plus grands que les flux calculés (0,02 à 0,3 mmoles/m².jour). Il attribue ces écarts à l'irrigation macrofaunale.

- L'**assimilation** de PO_4^{3-} nécessaire à la croissance biologique (bactéries, macrophytes) contribue à une diminution de la quantité de PO_4^{3-} dissous dans l'eau interstitielle (BOSTRÖM et al., 1982 et MARTIN, 1985).

Les activités biologiques modifient ainsi la teneur en oxygène et le pH qui sont tous les deux des paramètres importants pour la solubilité des orthophosphates. Par exemple, l'activité bactérienne qui consomme de l'oxygène peut créer, dans un sédiment oxydé, des microzones réduites favorables à la libération de PO_4^{3-} adsorbé par des hydroxo-complexes ferriques (LIJKLEMA, 1980, BOSTRÖM et al., 1982 et BOSTRÖM & PETTERSSON, 1982). L'activité bactérienne serait donc responsable d'une bonne part du phosphore soluble dans l'eau interstitielle (BANOUB, 1976 et EMERSON, 1976). En ce qui concerne l'activité de la macrofaune, GRANELI (1979) met en évidence une désorption de phosphore accrue d'un facteur 2, en milieu oxygéné, par adjonction de larves de chironomes (1 000 individus/m²). Pour des sédiments riches en fer, il constate cependant, que les quantités libérées par ce moyen sont bien plus faibles que celles mises en jeu lors d'une mobilisation en milieu désoxygéné. Dans des sédiments calcaires, il observe, après adjonction des larves, une mobilisation plus forte en milieu oxygéné qu'en milieu désoxygéné.

2 - LES ECHANGES DE PHOSPHORE ENTRE LES SEDIMENTS ET L'EAU DE SURFACE.

Les échanges de phosphore entre les sédiments et l'eau de surface relèvent de phénomènes très complexes qui regroupent des processus chimiques, biologiques et physiques (BOSTRÖM et al., 1988). Les principaux mécanismes de transport sont : diffusion, bioturbation et remise en suspension des sédiments (BOSTRÖM et al., 1982).

2.1 - La diffusion.

L'intensité de la diffusion du phosphore dépend du gradient de concentration établi entre les sédiments et l'eau de surface (KAMP-NIELSEN, 1974). Une concentration dans l'eau interstitielle supérieure (5 à 20 fois) à celle de l'eau de surface favorise la diffusion du phosphore des sédiments vers l'eau de surface (SYERS et al., 1973 et BOSTRÖM et al., 1982). Des différences de concentration peuvent exister au sein des sédiments et un mécanisme de diffusion peut drainer le phosphore dissous dans l'eau interstitielle vers la surface du sédiment (HARMS et al., 1978).

- **La circulation de l'eau** à la surface des sédiments favorise la diffusion en augmentant le taux d'échange entre les sédiments et l'eau sus-jacente (CALLENDER, 1982) et en modifiant la profondeur de la diffusion dans les sédiments (BOSTRÖM et al., 1982).

- **L'oxydation de la couche superficielle** du sédiment dont l'épaisseur n'est que de quelques millimètres (FILLOS & SWANSON, 1975 et CALLENDER, 1982) peut empêcher la migration du phosphore dissous par complexation avec des hydroxo-complexes ferriques (CASEY & FARR, 1982 et CALLENDER, 1982) et peut même piéger le phosphore dissous dans l'eau de surface (FILLOS & BISWAS, 1976). FILLOS & SWANSON (1975) rapportent les flux de diffusion de $P-PO_4^{3-}$ suivants :

- conditions oxygénées :

- Muddy River 9,6 mg/m².jour
- Lake Warner 1,2 mg/m².jour

- conditions désoxygénées :

- Muddy River 96 mg/m².jour
- Lake Warner 26 mg/m².jour

LENNOX (1984) avec des sédiments du Lough Ennell mesure les concentrations de $P-PO_4^{3-}$ dans l'eau de surface : - en milieu oxygéné 0,025 mg/l
- en milieu désoxygéné 0,183 mg/l.

- L'activité bactérienne crée des microzones réduites à la surface des sédiments oxydés et favorise ainsi la diffusion du phosphore vers l'eau de surface. Par l'intermédiaire de la minéralisation de la matière organique, l'activité bactérienne enrichit l'eau interstitielle en phosphore. D'ailleurs, BANOUB (1976) constate que les bactéries sont plus nombreuses dans les zones du sédiment où les concentrations en phosphore sont plus élevées.

2.2 - La bioturbation.

La bioturbation augmente les échanges entre l'eau de surface et les sédiments. Elle peut accélérer la diffusion du phosphore vers l'eau de surface et modifier ainsi les flux comme l'observe CALLENDER (1982) dans la zone tidale de la rivière Potomac.

La bioturbation peut modifier les conditions d'échange entre phases solides et phases dissoutes lors de la remise en suspension du sédiment par les organismes benthiques (PETR, 1976).

La convection des gaz qui représente un autre aspect de la bioturbation, modifie la perméabilité des sédiments, l'importance des phénomènes de diffusion et peut remettre le sédiment en suspension lorsque les poches de gaz crèvent la surface du sédiment.

2.3 - La remise en suspension des sédiments.

La remise en suspension des sédiments peut affecter une quantité variable de sédiment. Le taux de resuspension dépend des propriétés du sédiment (granulométrie, cohésion, teneur en eau, poids spécifique, rugosité, etc...) et de la contrainte d'arrachement (LIJKLEMA et al., 1983).

La remise en suspension des sédiments favorise la diffusion de l'eau interstitielle vers l'eau de surface dont la teneur en phosphore peut ainsi augmenter (BOSTRÖM et al., 1982 et CASEY & FARR, 1982). Cependant, les concentrations en phosphore dissous observées lors de l'érosion des sédiments dépendent des processus d'échange

qui s'établissent entre les particules mises en suspension et le milieu de suspension. Les particules fraîchement exposées peuvent développer des mécanismes d'adsorption ou de désorption suivant les caractéristiques (pH, température, potentiel rédox, concentration en orthophosphates) de leur nouvel environnement (BOSTRÖM et al., 1982, CASEY & FARR, 1982 et LIJKLEMA et al., 1983). Les hydroxo-complexes ferriques dispersés ou agglomérés sur des particules de plus grande taille (STUMM & MORGAN, 1970 et FOX, 1988) sont les particules les plus actives dans les interactions chimiques entre PO_4^{3-} et les solides en suspension, même si les carbonates représentent une proportion dominante des sédiments (REDDY, 1979 et GOLTERMAN, 1988). Dans un milieu oxygéné les hydroxo-complexes ferriques piègent le phosphore disponible et la remise en suspension des sédiments peut entraîner une adsorption du phosphore de l'eau de surface (LENNOX, 1984).

Lors d'une remise en suspension, les sédiments atteignent rapidement leur état d'équilibre, c'est-à-dire de quelques minutes à quelques heures (LIJKLEMA et al., 1983 et FROELICH, 1988).

Les échanges de phosphore entre formes particulaires et formes dissoutes sont donc contrôlés par des états d'équilibre sensibles aux paramètres physico-chimiques tant au sein du sédiment qu'à l'interface eau-sédiment.

3 - MODELISATION DES ECHANGES DE PHOSPHORE.

La désorption et surtout l'adsorption du phosphore ont été décrites avec des modèles existants comme ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin à partir des résultats d'isothermes d'adsorption (LOGAN, 1982 et RAO & DAVIDSON, 1982). Deux types de modèles sont à envisager.

- Les modèles à l'équilibre.

L'équation de Langmuir, $S = (S_{\text{max}} \cdot kC)/(1 + kC)$ avec :

S = quantité de phosphore adsorbée à la concentration d'équilibre,

C = concentration d'équilibre,

S_{max} = adsorption maximale,

k = constante reliée à l'énergie d'adsorption.

présente l'avantage de permettre de calculer une adsorption maximale.

Cette équation suppose une adsorption en mono-couche et une énergie d'adsorption ne variant pas avec le degré de saturation de la surface adsorbante.

L'équation de Freundlich, $S = kC^{1/n}$ avec S et C définis précédemment, k et n étant des constantes, prend en compte la diminution de l'énergie d'adsorption au cours de la saturation des sites d'adsorption.

L'équation de Temkin, $S/S_{\max} = RT/b \ln(AC)$ avec R constante des gaz parfaits, T , température absolue, A et b constantes, les autres paramètres étant définis précédemment, introduit une linéarité dans la décroissance de l'énergie d'adsorption lors de la saturation des sites d'adsorption (RAO & DAVIDSON, 1982 et HOLTAN et al., 1988).

Ces trois équations décrivent des modèles à l'équilibre avec des phénomènes d'adsorption ou de désorption rapides et suffisamment de sédiment pour tamponner le phosphore dissous. Les 3 équations mentionnées ci-dessus ont été développées initialement pour les systèmes gaz-solides et adaptées pour modéliser l'adsorption des ions PO_4^{3-} . Les expressions employées pour l'adsorption des gaz par les solides ne contiennent pas explicitement les termes qui considèrent les interactions ioniques. Ces modèles s'appliquent pour des surfaces propres avec des potentiels de surfaces uniformes bien différentes de celles rencontrées dans les systèmes offerts par les sédiments (RAO & DAVIDSON, 1982).

- Les modèles non équilibrés.

Les phénomènes d'adsorption ou de désorption peuvent être décrits par des équations de cinétiques (KUO & LOTSE, 1974 et LOGAN, 1982) qui tiennent compte de la diffusion à l'état solide des ions adsorbés vers l'intérieur du solide (BOLAN et al., 1985) ou de l'impact du temps sur la désorption (SHARPLEY et al., 1981). Souvent les modèles cinétiques ont été obtenus avec des concentrations importantes en phosphore qui sont différentes de celles rencontrées dans les milieux naturels. Les résultats fournis par les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas pour des conditions expérimentales semblables. La vitesse de désorption est beaucoup plus lente que la vitesse d'adsorption, ce qui ne permet pas d'extrapoler les résultats des isothermes d'adsorption pour déterminer la quantité de phosphore qui sera libérée dans l'eau (LOGAN, 1982 et BOWMAN & OLSEN, 1985).

L'ensemble des modèles d'adsorption-désorption proposés pour caractériser les échanges de phosphore entre formes dissoutes et formes particulières ne paraît donc pas encore bien adapté à la prévision des quantités de phosphore labile. LOGAN (1982), WAUCHOPE & Mac DOWELL (1984) et FROELICH (1988) proposent d'utiliser un paramètre :

- la concentration de phosphore à l'équilibre (CPE) qui correspond à la concentration en phosphore de l'eau avec laquelle aucune adsorption ou désorption n'apparaît,*

pour estimer la quantité de phosphore susceptible d'être libérée.

CHAPITRE III

MOYENS ET METHODES

L'étude des sédiments de la Charente et de la colonne d'eau sus-jacente est réalisée à l'aide d'observations in situ et d'analyses en laboratoire. L'ensemble des techniques utilisées couramment par le CEMAGREF pour ce type d'étude est décrit dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie est consacrée aux mises au point nécessaires à l'étude de la mobilité du phosphore.

1 - MOYENS ET METHODES MIS A DISPOSITION PAR LE CEMAGREF.

1.1 - Observations in situ.

L'ensemble des observations in situ réalisées au cours de chaque campagne nécessite des prélèvements d'eau et de sédiment à partir d'une embarcation.

1.11 - Mesures et prélèvements sur la colonne d'eau.

La colonne d'eau est échantillonnée en deux points sur une même verticale, à la surface et à 50 centimètres du fond, à l'aide d'une bouteille de Friedinger. Les paramètres retenus pour l'étude in situ de la colonne d'eau sont pH, température, potentiel d'oxydo-réduction (électrode de référence Ag/AgCl), teneur en oxygène dissous et rH.

- Le rH représente le cologarithme de la pression partielle d'hydrogène dissous dans le milieu étudié (MATHIEU, 1986). La notion de rH a été établie par CLARK en 1921 et sert à intégrer le pH, la température et le potentiel d'oxydo-réduction dans une même mesure.

Il s'exprime de la manière suivante :

$$rH = \frac{EH \text{ (Volts)}}{RT/2F} + 2 \text{ pH}$$

avec : EH : potentiel d'oxydo-réduction par rapport à l'électrode à hydrogène.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : 1 Faraday.

Le rH qui augmente avec le potentiel d'oxydo-réduction est souvent utilisé dans l'étude des milieux naturels car il représente un bon indicateur de l'état réduit ou oxydé des milieux étudiés. Le tableau 3.1 donne, à titre indicatif, les degrés d'oxydation de quelques éléments et le rH correspondant. Ce tableau met en évidence l'apparition de très faibles valeurs de rH dans des milieux très réduits ; en présence de fermentations sulfhydriques le rH pouvant être inférieur à 10.

Eléments et milieux naturels correspondants	rH
Eaux courantes, pauvres en matières organiques, agitées et aérées.	36 - 30
NO_3^- NO_2^-	29 - 27
Neutralité d'oxydo-réduction	28
NO_2^- NH_3	27 - 25
Fe^{+++} , formes insolubles	> 21
Fe^{++} , formes solubles	< 21
Formation de CO_2	18 - 12
Matière organique en voie de putréfaction SO_4^{--} H_2S	17 - 13
Formation de H_2S	12 - 10
Formation de FeS , MnS , CH_4	< 8
Milieu saturé d'hydrogène moléculaire à la pression atmosphérique. Conditions réalisées en laboratoire et non observées dans les milieux naturels.	0

Tableau 3.1 - Valeurs de rH dans les milieux naturels (d'après CEMAGREF, 1980).

Les prélèvements de la colonne d'eau ont lieu en milieu de journée du mardi au jeudi de chaque semaine d'échantillonnage. Ils sont stockés à 4°C dans des flacons en polyéthylène afin de limiter une éventuelle évolution (LATTERELL et al., 1974) puis sont analysés au laboratoire dès le lundi qui suit la campagne de prélèvement.

1.12 - Mesures et prélèvements des sédiments.

Les sédiments sont prélevés à l'aide de drague à main et de carottiers (CEMAGREF, 1980). La couche de surface (0 à 5 cm) est échantillonnée à l'aide de

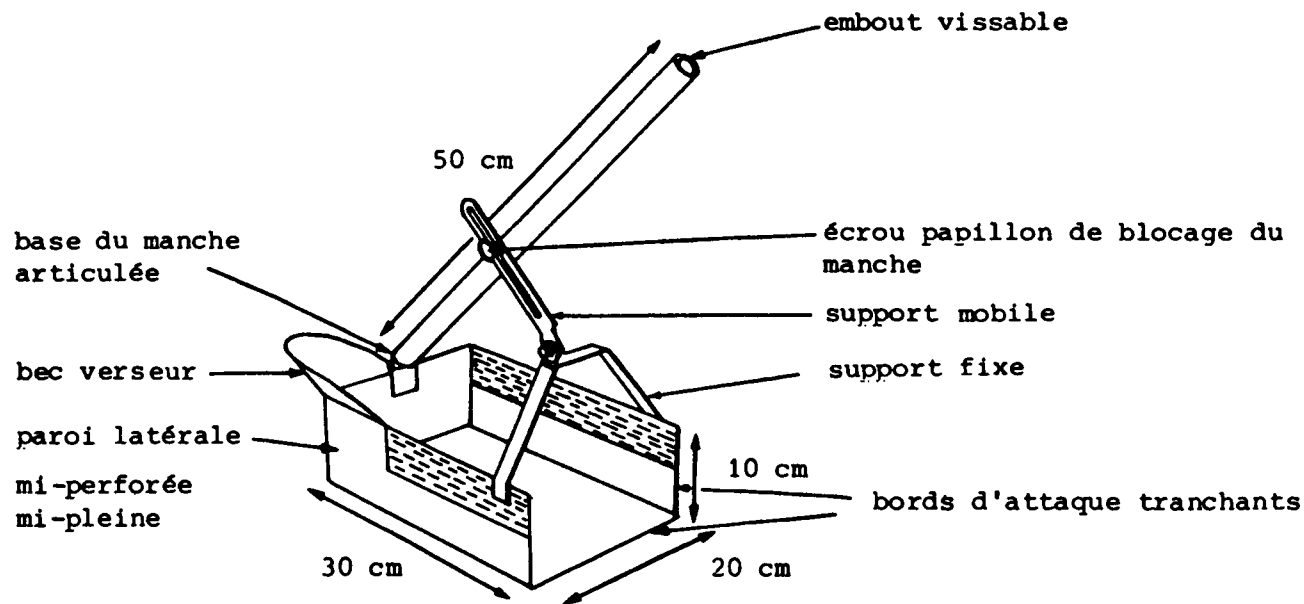


Figure 3.1 - Schéma de la drague à main à fond plat (poids 2,7 kg, sans les manches).
D'après CEMAGREF (1980).

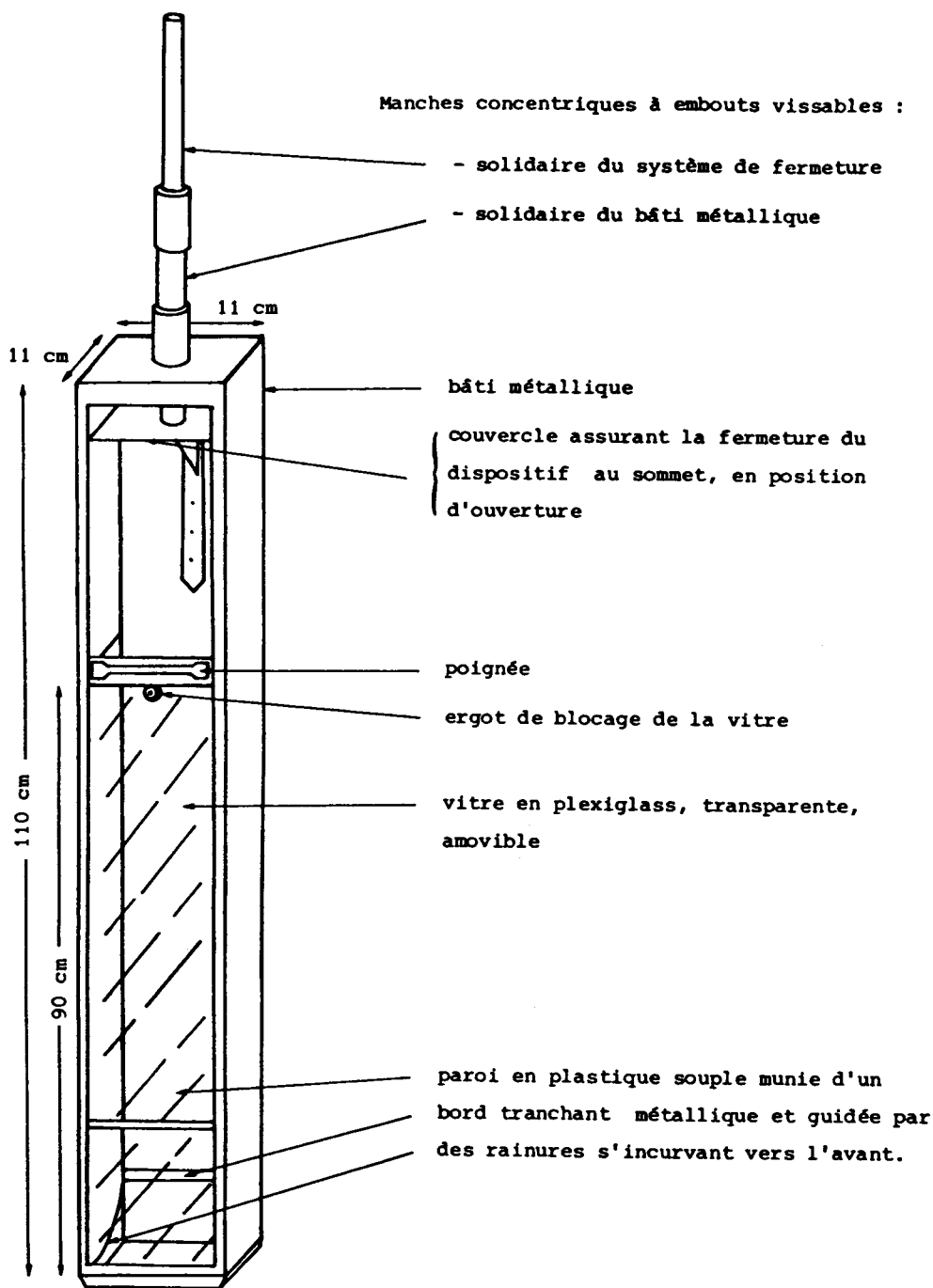


Figure 3.2 - Schéma du carottier à main (d'après CEMAGREF, 1980).

la drague à main illustrée par la figure 3.1. Les couches plus profondes sont échantillonnées grâce au carottier décrit par la figure 3.2 et séparées en niveaux de 10 cm d'épaisseur jusqu'à 55 cm de profondeur. Ces moyens de prélèvements permettent d'étudier les sédiments à divers niveaux : 0-5 cm, 5-15 cm, 15-25 cm, 25-35 cm, 35-45 cm et 45-55 cm.

Chaque niveau est analysé pour les paramètres suivants : pH, température, potentiel d'oxydo-réduction et rH. La détermination des concentrations en $P-PO_4^{3-}$ de l'eau interstitielle a fait l'objet d'une mise au point spécifique décrite dans la seconde partie de ce chapitre (§ 2).

Les sédiments prélevés in situ sont stockés dans des sacs en polyéthylène de la même manière que les échantillons de la colonne d'eau avant d'être analysés en laboratoire.

Les échantillons prélevés reflètent une image ponctuelle de la qualité des sédiments. En effet, les stratégies d'échantillonnage (YAKSICH & VERHOFF, 1983, HAKANSON, 1984, AICHBERGER et al., 1986 et GOMEZ et al., 1986) permettant d'exprimer la dispersion des valeurs due aux variations intrinsèques des sédiments, ne sont pas appliquées étant donné la charge de travail in situ qu'elles représentent.

1.2 - Méthodes d'analyse en laboratoire.

1.21 - Analyse de la colonne d'eau.

Les analyses d'eau de la colonne d'eau de la Charente sont réalisées par le laboratoire de Chimie du CEMAGREF selon les normes AFNOR (1986) pour les paramètres suivants : pH, conductivité et teneurs en carbone organique total (COT), azote Kjeldahl, phosphore total, SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et NH_4^+ . Les concentrations en HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont mesurées par potentiographie, celles de Na^+ et K^+ par spectrophotométrie de flamme. La teneur en fer total est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique.

Les concentrations en **azote ammoniacal** (NH_4^+) sont déterminées par la méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol (norme NF T 90-015) dont le principe est le suivant :

- Formation, en milieu alcalin ($10,4 < \text{pH} < 11,5$) d'un composé type indophénol par réaction des ions ammonium avec du phénol et de l'hypochlorite, en présence de nitroprussiate comme catalyseur.

- Mesure spectrophotométrique, à une longueur d'onde voisine de 630 nm, de la coloration obtenue.

Les détails de cette méthode sont présentés en annexe 1.

Les teneurs en **orthophosphates** (PO_4^{3-}) sont mesurées par dosage spectrométrique selon la norme NF T 90-023, nommée plus couramment méthode de MURPHY & RILEY (1962), dont le principe est le suivant :

- Formation, en milieu acide, d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium.

- Réduction par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption, l'une vers 700 nm, l'autre, plus importante à 880 nm.

Les détails expérimentaux de cette technique d'analyse sont présentés en annexe 1.

Le phosphore total est dosé avec la même méthode après minéralisation sous pression en présence d'acide sulfurique et de persulfate de sodium afin de transformer la totalité du phosphore en orthophosphates.

1.22 - Analyse des sédiments.

Les sédiments représentatifs d'un échantillon moyen obtenu par 10 carottages environ sont analysés suivant les protocoles pratiqués par le laboratoire de sédimentologie du CEMAGREF (CEMAGREF, 1980). Les échantillons sont homogénéisés à l'air et toutes les analyses sont réalisées sur la fraction inférieure à 2 mm.

La **teneur en eau** et la **texture** sont déterminées à partir des sédiments humides. La texture obtenue lors de tamisages par voie humide permet une répartition en 4 classes granulométriques :

- 2 mm à 500 μm
- 500 μm à 200 μm
- 200 μm à 50 μm
- inférieure à 50 μm ,

chaque classe représentant un pourcentage du poids total du sédiment sec.

L'eau interstitielle est extraite du sédiment frais tamisé à 2 mm par centrifugation (30 minutes à 10 000 tours/minute ou 17 700 g) comme le proposent EDMUNDS & BATH (1976). L'eau interstitielle extraite par centrifugation puis filtrée à 1,2 µm est analysée de la même manière que l'eau de surface pour l'ensemble des paramètres sauf les orthophosphates et le fer. Ces deux éléments sont extraits directement sur le terrain selon un protocole spécialement mis au point dans le cadre de ce travail (§ 2 de ce chapitre).

Une fraction du sédiment frais tamisé à 2 mm est séchée à 105°C, finement broyée et analysée pour les paramètres suivants :

- **perte au feu** par calcination à 550°C durant 30 minutes.
- teneur en **carbone** (total, minéral et organique) à l'aide d'un analyseur de carbone par calcination à 1 300°C.
- teneur en **carbonate** avec un calcimètre de Bernard par mesure du dégazage de CO₂ en présence d'acide chlorhydrique.
- teneur en **azote Kjeldahl** après minéralisation à chaud en milieu acide (les détails de la méthode sont présentés en annexe 1).
- teneur en **phosphore total** mesurée par la méthode de dosage des orthophosphates décrite précédemment (norme NF T 90-023) après fusion alcaline et remise en solution en milieu acide.

Le détail de cette méthode est présenté en annexe 1.

L'ensemble de ces paramètres est toujours exprimé en proportion du poids sec des sédiments.

1.3 - Différenciation des formes de phosphore stockées dans les sédiments.

Les développements du chapitre précédent sur la dynamique du phosphore stocké dans les sédiments font apparaître différentes formes de phosphore, minérales ou organiques :

- une forme très disponible présente dans l'eau interstitielle et recouvrant moins de 1 % du phosphore total ;

	Extraction	Proposed fraction	Shortcomings
1. Chang and Jackson (1957)	a. NH_4Cl 1 mol/l b. NH_4F 0.5 mol/l pH 8.2 c. NaOH 0.1 mol/l d. HCl 0.5 mol/l e. CDB f. NaOH	labile P Al-bound P Fe-bound P Ca-bound P reductant-soluble P refractory P	extraction of Fe-P by NH_4F resorption by CaF_2 precipitation of phosphate with iron
2. Williams <i>et al.</i> (1971)	a. NaOH/NaCl 0.1/1.0 mol/l b. CDB 85 °C c. HCl 0.5 mol/l	non-occluded Fe-, Al-P reductant-soluble P apatite P	resorption by carbonates in calcareous sediments Ca-P released by CDB
3. Williams <i>et al.</i> (1976)	a. CDB 0.22/1.0 g/0.1 M b. NaOH 1 mol/l c. HCl 0.5 mol/l	non-apatite P apatite P	resorption by carbonates in calcareous sediments Ca-P and org-P released by CDB
4. Hieltes and Lijklema (1980)	a. NH_4Cl 1 mol/l pH 7 b. NaOH 0.1 mol/l c. HCl 0.5 mol/l	labile P Fe- and Al-bound P Ca-bound P	dissolution of small amounts of Fe-P and Al-P by NH_4Cl
5. Psenner <i>et al.</i> (1985)	a. H_2O b. DB 0.11 mol/l 40 °C c. NaOH 1 mol/l d. HCl 0.5 mol/l e. NaOH 1 mol/l 85 °C	water-soluble P reductant-soluble P Fe- and Al-bound P Ca-bound P refractory P	resorption by carbonates in calcareous sediments

Tableau 3.2 - Schémas d'extraction pour la détermination des formes de phosphore du sédiment (d'après PETTERSSON *et al.*, 1988).

C : citrate de sodium - D : dithionite de sodium - B : bicarbonate de sodium.

- une forme particulière adsorbée physiquement, faiblement liée aux particules et facilement mobilisable ;

- une forme particulière adsorbée chimiquement, fortement liée aux particules et disponible par échanges de ligands en présence d'ions OH^- ;

- une forme piégée dans la matrice des particules, notamment des carbonates, obtenue par précipitation et très difficilement mobilisable.

Chacune de ces formes du phosphore présente donc des mobilités potentielles très variables qu'il convient d'étudier afin de mieux apprécier l'impact des sédiments sur la teneur en phosphore de la colonne d'eau sus-jacente (BOSTRÖM et al., 1982, GOLTERMAN, 1984, HOLTAN et al., 1988 et NÜRNBERG, 1988).

De nombreux schémas d'extraction ont été développés et modifiés (PETTERSSON et al., 1988) depuis la mise en place du schéma d'extraction de CHANG & JACKSON (1957) appliqué à la spéciation des formes du phosphore stocké dans les sols. L'ensemble des schémas d'extraction est basé sur le principe des attaques chimiques séquentielles. Cinq de ces schémas sont présentés dans le tableau 3.2. Ce tableau montre qu'il est possible d'associer une forme de phosphore à chaque agent chimique mais avec toutefois des risques d'erreur compte tenu des limites de ces schémas d'extraction. Par exemple, les dissolutions ou les piégeages qui ont lieu pour chaque schéma peuvent modifier l'association préétablie entre une forme donnée du phosphore et un extractant chimique.

Les formes de phosphore déterminées par les méthodes de spéciation chimique sont des formes assimilées à la fraction minérale du phosphore et la proportion de phosphore organique est calculée par différence entre le phosphore total et l'ensemble du phosphore (minéral) extrait au cours de la spéciation (BONZONGO et al., 1989). Les résultats obtenus en appliquant différents schémas d'extraction aux mêmes sédiments présentent de grandes différences (VAN ECK, 1982) qui seraient en fait liées à l'extraction du phosphore organique par des extractants chimiques "durs" auxquels sont associées des formes minérales de phosphore (BONZONGO et al., 1989). Compte tenu des différences apportées par l'utilisation de divers schémas d'extraction, il convient donc de comparer des résultats obtenus avec des schémas identiques (PETTERSSON et al., 1988 et PSENNER & GUNATILAKA, 1988) en attendant la mise au point d'un schéma admis par tous (PSENNER & GUNATILAKA, 1988).

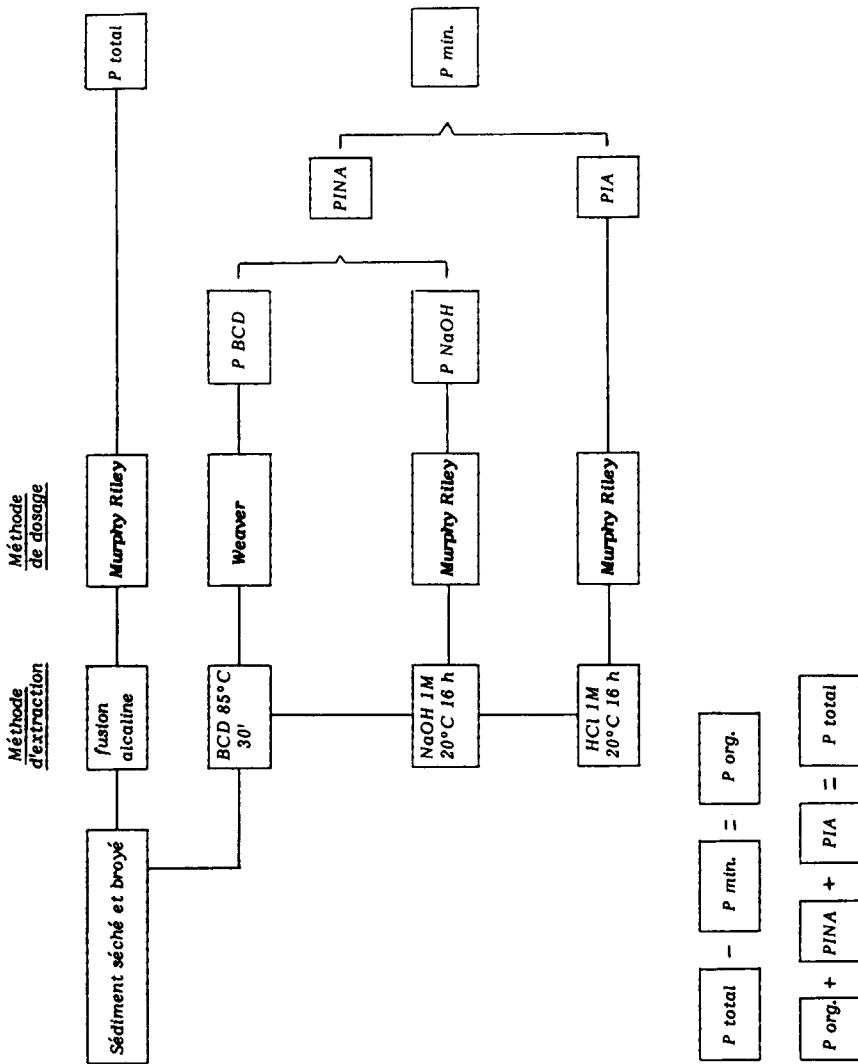


Figure 3.3 - Schéma d'extraction et de dosage des différentes formes de phosphore.
 BCD : solution de Bicarbonate Citrate Dithionite de sodium.
 P min. : P minéral - P org. : P organique -
 PINA : P Inorganique Non Apatitique - PIA : P Inorganique Apatitique

1.31 - Schéma d'extraction du phosphore appliqué aux sédiments.

La méthode proposée par WILLIAMS et al. (1976) qui s'applique à des sédiments carbonatés, est préférée aux autres séquences décrites dans la littérature (BOSTRÖM et al., 1982, VAN ECK, 1982 et PETTERSSON et al., 1988). Le schéma d'extraction séquentielle du phosphore utilisé est illustré par la figure 3.3. Ce schéma inspiré par celui de WILLIAMS et al. (1976) permet de distinguer trois formes de phosphore :

- le Phosphore Inorganique (minéral) Non Apatitique (PINA) qui représente le phosphore adsorbé chimiquement et physiquement donc potentiellement disponible. Cette forme comprend les orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle ;

- le Phosphore Inorganique Apatitique (PIA) qui est incorporé dans le réseau cristallin des carbonates de calcium, représente une forme de phosphore totalement piégée par la matière minérale sans mobilité potentielle ;

- le Phosphore organique calculé par différence dont la mobilité potentielle est mal définie et supposée inerte vis-à-vis des extractants utilisés.

Le protocole de la méthode est présenté à l'annexe 1.

Compte tenu des limites de ce schéma d'extraction -adsorption d'une fraction de PINA sur les carbonates et extraction d'une part de phosphore organique assimilée à du phosphore minéral (tableau 3.2)- il convient de garder en mémoire que les termes de PINA, PIA, P organique regroupent des formes de phosphore extraites dans certaines conditions sans pour autant exprimer une forme de phosphore associée à un élément spécifique (minéral ou organique) du sédiment (MARTIN et al., 1987). Cependant, les formes de phosphore extraites par le schéma de spéciation retenu peuvent être classées par ordre décroissant de disponibilité (CIPEL, 1988) de la manière suivante :

- phosphore inorganique non apatitique (PINA),
- phosphore organique (P org.),
- phosphore inorganique apatitique (PIA).

1.32 - Variabilité des résultats obtenus selon la méthode de WILLIAMS et al. (1976).

La méthode de spéciation est appliquée sur un grand nombre d'échantillons prélevés lors d'essais en réacteur qui sont présentés dans la seconde partie de ce

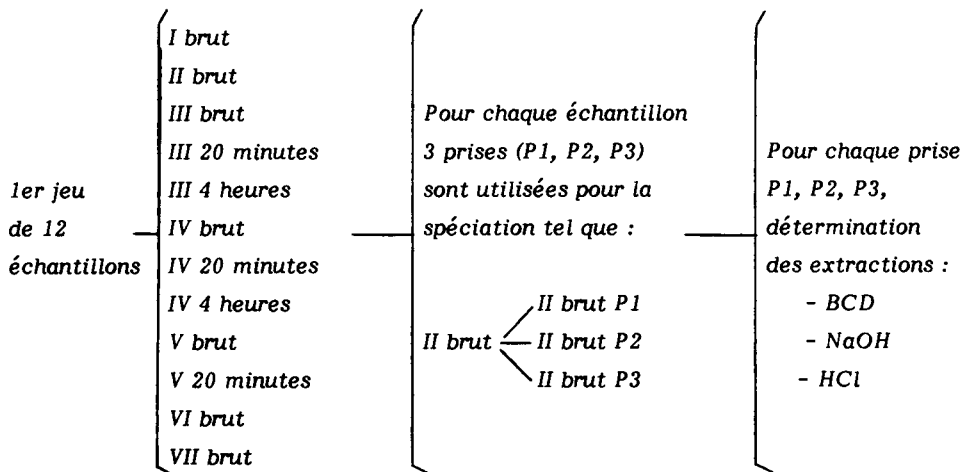
chapitre. Au cours de huit essais en réacteur (numérotés I à VIII) les échantillons suivants sont soumis à la spéciation :

- des sédiments bruts (avant introduction dans le réacteur),
- des sédiments prélevés après 20 minutes d'expérimentation,
- des sédiments prélevés après 4 heures d'expérimentation.

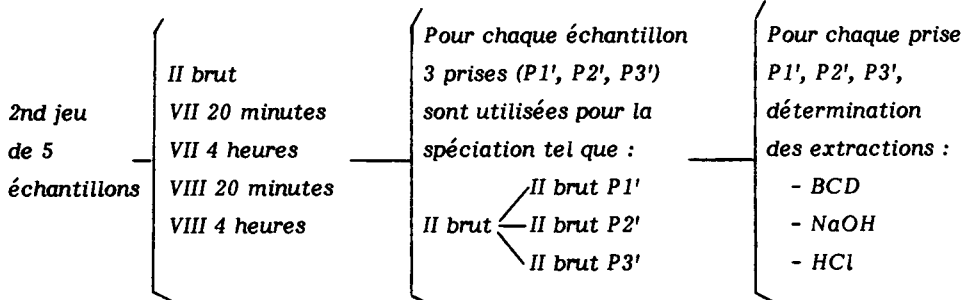
La comparaison des résultats de la spéciation, obtenus pour chaque échantillon, a pour objectif de mettre en évidence une modification éventuelle de la répartition des formes du phosphore au cours des essais en réacteur.

L'ensemble des échantillons est analysé par spéciation à l'aide de deux séries traitant chacune un jeu d'échantillons de la manière suivante :

- 1ère série d'extraction.



- 2nde série d'extraction.



L'échantillon II brut qui fait partie des deux séries d'extraction donne les résultats du tableau 3.3 représentant les moyennes de chaque extraction pour les 3 prises P ou P'.

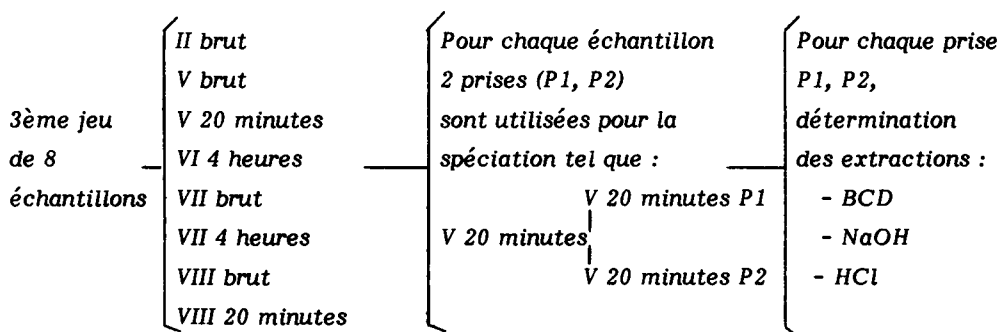
Extraction BCD		Extraction NaOH		Extraction HCl		Total des 3 extractions = P minéral	
Série 1	Série 2	Série 1	Série 2	Série 1	Série 2	Série 1	Série 2
658	477	21	32	73	224	753	733

Tableau 3.3 - Valeurs moyennes des teneurs en phosphore exprimées en mg/kg de sédiment sec pour le sédiment brut de l'essai II soumis à la même spéciation au cours de 2 séries de spéciation successives.

Les résultats de ce tableau montrent une disparité des valeurs obtenues pour chaque extraction (BCD, NaOH ou HCl) malgré le résultat cohérent fourni par la somme des trois extractions. Ces observations nous ont conduits à rechercher la cause de cette disparité.

Une recherche rapide des causes possibles d'erreur nous a amenés à mettre en doute la qualité d'un réactif, le dithionite de sodium. Deux nouvelles séries d'extraction sont alors réalisées avec un dithionite de sodium récent selon le schéma suivant :

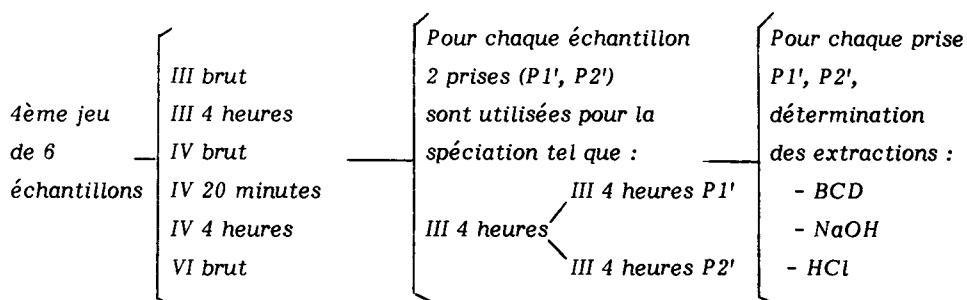
- 3ème série d'extraction.



Test et résultat série	Test utilisé pour comparer les variances des échantillons pour chaque extraction BCD, NaOH et HCl	Test utilisé pour comparer les moyennes des échantillons pour chaque extraction BCD, NaOH et HCl	Résultat
1 ^{ère} série	Cochran $g = s_{\max}^2 / s_i^2$	Analyse de variance $F_A = q_A / q_R$	Moyennes indiscernables pour chaque extraction
2 ^{ème} série	Cochran $g = s_{\max}^2 / s_i^2$	Analyse de variance $F_A = q_A / q_R$	Moyennes indiscernables pour chaque extraction
3 ^{ème} série	Cochran $g = s_{\max}^2 / s_i^2$	Analyse de variance $F_A = q_A / q_R$	Extractions BCD et NaOH : moyennes différentes Extraction HCl : moyennes indiscernables
4 ^{ème} série	Cochran $g = s_{\max}^2 / s_i^2$	Analyse de variance $F_A = q_A / q_R$	Moyennes différentes pour chaque extraction

Tableau 3.4 - Tests et résultats de l'analyse statistique des données des 4 séries d'extraction.

- 4ème série d'extraction.



Les échantillons sont analysés en double (2 prises) compte tenu des faibles quantités de sédiment restant après les deux premières séries d'extraction (séries 1 et 2).

Les méthodes statistiques paramétriques (C.E.A., 1978) utilisées pour l'analyse de ces quatre séries d'extraction ainsi que les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 3.4.

Dans ce tableau les comparaisons des moyennes sont réalisées après vérification de l'égalité des variances entre échantillons. Les analyses de variance des deux premières séries indiquent une forte variabilité des résultats qui masque les variations entre échantillons. On conclut donc que les échantillons de chaque série sont indiscernables.

Par contre les résultats des séries 3 et 4, présentant des variances égales, se caractérisent par des moyennes différentes entre échantillons. L'utilisation d'un réactif de bonne qualité permet ainsi de diminuer la variabilité intrinsèque de la spéciation, quelles que soient les extractions (BCD, NaOH ou HCl) considérées. L'abaissement de la variabilité intrinsèque rend possible les distinctions entre les moyennes calculées pour chaque échantillon.

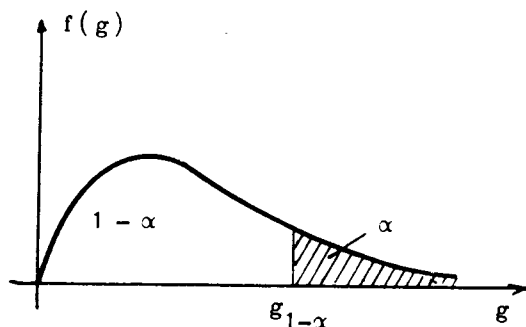
Dans un premier temps l'égalité des variances entre échantillons (analysés en triple) d'une même série (1 ou 2) est vérifiée pour chaque extraction par l'utilisation du test de Cochran. Ce test s'emploie pour des populations normales -ce que nous admettons pour les valeurs en triple- et de mêmes degrés de liberté associés à chaque estimation de variance. Dans notre cas $\sqrt{1} = \sqrt{2} = \dots = \sqrt{k} = \sqrt{2}$. La fonction discriminante est : $g = s^2_{\max} / \sum s^2_i$ avec $s^2_{\max}$ pour la plus forte des estimations s^2_i des variances des différents échantillons. Une inégalité des variances ne peut entraîner qu'une augmentation de la fonction discriminante.

Nom de l'échantillon	I Brut	II Brut	III Brut	III 20 min.	III 4 h	IV Brut	IV 20 min.	IV 4 h	V Brut	V 20 min.	VI Brut	VII Brut
EXTRACTION	BCD 1 ^{ère} SERIE											
Valeurs expérimentales	906 830 795	606 688 680	1070 580 661	423 732 451	633 812 567	700 543 758	657 586 751	462 565 923	679 861 681	554 795 775	807 732 777	1139 718 893
Variance estimée s^2_i	3220	2044	68990	29204	16070	12373	6850	58549	10921	17887	1425	44730
$\sum_i s^2_i = 272263$	g=68990/272263				g=0,2534							
EXTRACTION	NaOH 1 ^{ère} SERIE											
Valeurs expérimentales	16 19 18	28 18 17	23 28 36	26 28 23	31 32 29	40 23 29	30 36 24	35 30 34	19 18 37	23 25 40	27 21 21	33 28 33
Variance estimée s^2_i	2,3	37	43	6,3	2,3	74,3	36	7	114,3	86,3	12	8,3
$\sum_i s^2_i = 429,3$	g=114,3/429,3				g=0,2663							
EXTRACTION	HCl 1 ^{ère} SERIE											
Valeurs expérimentales	96 91 17	64 73 83	109 58 77	98 141 133	78 102 85	55 37 54	63 126 76	102 84 87	93 112 93	126 119 87	92 76 73	84 76 76
Variance estimée s^2_i	1952	90,3	664,3	523	152,3	102,3	1106,3	93	120,3	432,3	104,3	21,3
$\sum_i s^2_i = 5362$	g=1952/5362				g=0,3640							

Nom de l'échantillon	II Brut	VII 20 min.	VII 4 h	VIII 20 min.	VIII 4 h
EXTRACTION	BCD 2 ^{ème} SERIE				
Valeurs expérimentales	479 465 488	506 553 517	544 445 477	541 459 452	398 502 535
Variance estimée s^2_i	134,3	604,3	2552,3	2449	5112,3
$\sum_i s^2_i = 10852,3$	g=5112,3/10852,3		g=0,4711		
EXTRACTION	NaOH 2 ^{ème} SERIE				
Valeurs expérimentales	29 23 44	61 41 36	24 59 50	55 30 44	47 47 44
Variance estimée s^2_i	117	175	110	157	3
$\sum_i s^2_i = 782$	g=330/782		g=0,4220		
EXTRACTION	HCl 2 ^{ème} SERIE				
Valeurs expérimentales	236 208 227	225 235 229	234 236 158	198 234 206	197 224 191
Variance estimée s^2_i	204,3	25,3	1977,3	357,3	309
$\sum_i s^2_i = 2873,3$	g=1977,3/2873,3		g=0,6882		

Tableau 3.5 - Valeurs expérimentales des teneurs en P exprimées en mg/kg de sédiment sec et variances estimées de chaque échantillon, regroupées suivant les séries et les extractions.
 Pour chaque extraction la valeur de la fonction discriminante g est calculée.
 Les variances estimées soulignées représentent $s^2_{\max}$.

Le risque α de refuser l'égalité des variances alors qu'elle est vraie en réalité ayant été choisi, le domaine de refus est situé entièrement à droite de la limite supérieure $g_{1-\alpha}$, du domaine d'acceptation (schéma ci-dessous).



Des tables donnent les limites $g_{1-\alpha}$ en fonction de $\sqrt{V}$ (nombre de degrés de liberté) et de k (nombre d'échantillons comparés) pour les risques α de 5 % ou de 1 %.

La décision est prise en comparant la valeur numérique g , calculée à partir des résultats expérimentaux, à la limite $g_{1-\alpha}$. L'Hypothèse H_0 de l'égalité des variances est refusée quand la valeur numérique est supérieure à la limite, elle est acceptée quand cette valeur est inférieure à la limite. En cas de refus de l'Hypothèse H_0 le risque d'erreur, c'est-à-dire, la probabilité pour qu'en réalité H_0 soit vraie, est égal à α .

Les résultats expérimentaux des extractions au Bicarbonate Citrate Dithionite de sodium (BCD), à la soude (NaOH) et à l'acide chlorhydrique (HCl) ainsi que leurs variances et les valeurs de g pour chaque série sont présentés dans le tableau 3.5.

Les valeurs numériques g , calculées dans ce tableau, doivent être comparées aux valeurs données par les tables, c'est-à-dire :

pour $\sqrt{V} = 2$, $k = 12$, de la 1ère série, $\alpha = 1\%$, $g_{0,99} = 0,4751$.
et pour $\sqrt{V} = 2$, $k = 5$, de la 2ème série, $\alpha = 1\%$, $g_{0,99} = 0,7885$.

Les valeurs de g , calculées dans le tableau 3.5, pour chaque extraction de chaque série, sont toutes inférieures aux $g_{0,99}$ donnés pour chaque série. Donc, les variances entre échantillons sont égales au seuil de 1 % pour chaque extraction des deux séries.

Après avoir vérifié l'égalité des variances entre échantillons et en admettant toujours la normalité des résultats d'analyse en triple, nous pouvons vérifier l'égalité des moyennes entre échantillons pour chaque extraction des deux séries en appliquant une méthode issue de l'analyse de variance (C.E.A., 1978). L'Hypothèse H_0 à vérifier par cette méthode est l'égalité des moyennes, c'est-à-dire, $m_1 = m_2 = \dots = m_i = \dots = m_p$ de chaque échantillon i regroupant n_i résultats notés $x_{i\alpha}$. La réalisation de cette hypothèse H_0 permet de considérer l'ensemble des N résultats expérimentaux des extractions d'une même série comme un échantillon d'une population statistique dont la variance totale peut être estimée par $s^2_T = Q_T/\mathcal{V}_T$ avec Q_T , somme des carrés de la totalité des écarts à la moyenne qui se décompose en 2 termes : $Q_T = Q_A + Q_R$ (équation d'analyse de variance).

$$Q_T = \sum_i \sum_{\alpha} x_{i\alpha}^2 - \frac{(\sum_i \sum_{\alpha} x_{i\alpha})^2}{N}$$

$$Q_A = \sum_i \frac{(\sum_{\alpha} x_{i\alpha})^2}{n_i} - \frac{(\sum_i \sum_{\alpha} x_{i\alpha})^2}{N}$$

comme dans notre cas tous les n_i sont égaux à n :

$$Q_A = \frac{1}{n} \sum_i (\sum_{\alpha} x_{i\alpha})^2 - \frac{(\sum_i \sum_{\alpha} x_{i\alpha})^2}{N}$$

$$Q_R = Q_T - Q_A$$

Les nombres de degrés de liberté associés à ces termes sont : $\mathcal{V}_A = p - 1$ (p = nombre d'échantillons dont les moyennes sont comparées), $\mathcal{V}_T = N - 1$ ($N = \sum_i n_i$ résultats expérimentaux) et $\mathcal{V}_R = N - p$.

On appelle carré moyen le quotient d'un terme de l'équation d'analyse de variance par le nombre de degrés de liberté correspondant : $q_R = Q_R/\mathcal{V}_R$, $q_A = Q_A/\mathcal{V}_A$.

Le premier de ces carrés, $q_R = Q_R/\mathcal{V}_R$ est une estimation de la variance résiduelle σ^2_R , variance intraclass commune à tous les échantillons, calculée pour chaque extraction des 2 séries. Le second de ces carrés, $q_A = Q_A/\mathcal{V}_A$ est représentatif de la dispersion des moyennes arithmétiques $\bar{X}_i$. Quand l'hypothèse H_0 est réalisée, c'est-à-dire quand les moyennes sont égales, leur dispersion provient uniquement de la variance intraclass et q_A est une seconde estimation de σ^2_R . Par conséquent,

Paramètre Extraction	$\sum_i \sum_{\alpha} x_{i\alpha}$	$\sum_i \sum_{\alpha} x_{i\alpha}^2$	$\sum_i (\sum_{\alpha} x_{i\alpha})^2$	N	n	ν_A	ν_R	q_A	q_R	F_A
BCD 1 ^{ère} SERIE	25790	19352480	56423848	36	3	11	24	30207,3	22688,8	1,33
NaOH 1 ^{ère} SERIE	978	28166	81922	36	3	11	24	67,1	35,8	1,88
HCl 1 ^{ère} SERIE	3096	289746	837036	36	3	11	24	1159,6	447,3	2,59
BCD 2 ^{ème} SERIE	7361	3638733	10851085	15	3	4	10	1185,1	2170,5	0,55
NaOH 2 ^{ème} SERIE	634	28776	81634	15	3	4	10	103,6	156,5	0,66
HCl 2 ^{ème} SERIE	3238	706058	2100934	15	3	4	10	333,8	574,7	0,58

Tableau 3.6 - Valeurs des paramètres utilisés pour comparer les moyennes des échantillons pour chaque extraction des 2 séries. Les paramètres sont calculés à partir des résultats expérimentaux du tableau 3.5.

la vérification de l'hypothèse H_0 se fera en appliquant le test de Snedecor aux deux estimations indépendantes q_A et q_R . La fonction discriminante $F_A = q_A/q_R$ suit une loi de Snedecor à ν_A et ν_R degrés de liberté si les moyennes sont considérées comme égales. La valeur de F_A est comparée à la valeur $F_{1-\alpha}(\nu_A; \nu_R)$ donnée par la table de Snedecor pour les nombres de degrés de liberté ν_A et ν_R et le niveau de probabilité $(1-\alpha)$ choisi - α étant la probabilité de refuser l'égalité des moyennes alors qu'elle est vraie-. Si $F_A > F_{1-\alpha}(\nu_A; \nu_R)$ l'hypothèse H_0 est refusée, on admet que les moyennes ne sont pas égales avec un risque α d'émettre une conclusion fausse. Si $F_A < F_{1-\alpha}(\nu_A; \nu_R)$ l'hypothèse H_0 est acceptée.

Le tableau 3.6 présente pour chaque extraction des séries 1 et 2 les valeurs des paramètres utilisés pour comparer les moyennes entre échantillons.

Les valeurs numériques F_A calculées dans le tableau 3.6 doivent être comparées aux valeurs données par la table de Snedecor, c'est-à-dire :

pour $\nu_A = 11$, $\nu_R = 24$, de la 1ère série, $\alpha = 1\%$, $F_{0,99}(11; 24) = 3,10$
 et pour $\nu_A = 4$, $\nu_R = 10$, de la 2ème série, $\alpha = 1\%$, $F_{0,99}(4; 10) = 5,99$

Les valeurs de F_A du tableau 3.6, pour chaque extraction des deux séries, sont inférieures aux $F_{0,99}(\nu_A; \nu_R)$ données pour chaque série. Donc les moyennes entre échantillons ne sont pas discernables au seuil de 1 % pour chaque extraction des deux premières séries.

Deux autres séries d'extraction (les 3ème et 4ème séries) sont à nouveau réalisées mais avec du dithionite de sodium récent. Cependant, les quantités prélevées lors des essais en réacteur n'étant pas toujours suffisantes, les analyses sont réalisées en double et seulement sur 14 échantillons. La 3ème série porte sur 8 échantillons choisis au hasard et la 4ème série sur les 6 restants.

Comme précédemment, nous considérons chaque extraction de chaque série indépendamment. Les comparaisons entre variances utilisent le test de Cochran défini précédemment et les comparaisons entre les moyennes des échantillons font appel aux méthodes de l'analyse de variance évoquées plus haut. Le tableau 3.7 présente les valeurs expérimentales des échantillons et les résultats des comparaisons de variances et de moyennes des extractions des 3ème et 4ème séries. Les résultats de ce tableau montrent que les moyennes des essais en double de chaque extraction ne sont pas équivalentes, après avoir vérifié l'égalité des variances. L'utilisation d'un réactif (dithionite de sodium) de bonne qualité permet ainsi de réaliser la spéciation dans de bonnes conditions analytiques et donc de diminuer la variabilité des résultats.

Nom des échantillons	II Brut	V Brut	V 20 min.	VI 4 h	VII Brut	VII 4 h	VIII Brut	VIII 20 min.	III Brut	III 4 h	IV Brut	IV 20 min.	IV 4 h	VI Brut
Extraction	BCD 3 ^{ème} SRIK								BCD 4 ^{ème} SRIK					
Valeurs expérimentales	511 493	568 579	569 581	538 546	498 521	480 498	535 531	547 525	500 465	488 490	487 490	489 476	478 471	555 584
Comparaison des variances	$\chi^2=1$ $q=0,263$; $q_{0,99}=0,795$ $k=8$ Les variances sont égales au seuil de 1%								$\chi^2=1$ $q=0,533$; $q_{0,99}=0,883$ $k=6$ Les variances sont égales au seuil de 1%					
Comparaison des moyennes	$\chi^2_A=7$ $\chi^2_F=8$ $F_A=15,82$; $F_{0,99(7;8)}=6,18$ Les moyennes sont différentes au seuil de 1%								$\chi^2_A=5$ $\chi^2_F=6$ $F_A=13,20$; $F_{0,99(5;6)}=8,75$ Les moyennes sont différentes au seuil de 1%					
Extraction	NaOH 3 ^{ème} SRIK								NaOH 4 ^{ème} SRIK					
Valeurs expérimentales	25 25	25 24	32 33	33 32	27 27	34 33	28 27	28 27	23 23	26 26	26 26	34 32	40 41	22 22
Comparaison des variances	$\chi^2=1$ $q=0,166$; $q_{0,99}=0,795$ $k=8$ Les variances sont égales au seuil de 1%								$\chi^2=1$ $q=0,800$; $q_{0,99}=0,883$ $k=6$ Les variances sont égales au seuil de 1%					
Comparaison des moyennes	$\chi^2_A=7$ $\chi^2_F=8$ $F_A=61,07$; $F_{0,99(7;8)}=6,18$ Les moyennes sont différentes au seuil de 1%								$\chi^2_A=5$ $\chi^2_F=6$ $F_A=239,24$; $F_{0,99(5;6)}=8,75$ Les moyennes sont différentes au seuil de 1%					
Extraction	HCl 3 ^{ème} SRIK								HCl 4 ^{ème} SRIK					
Valeurs expérimentales	246 273	244 258	240 268	250 263	236 258	261 216	224 267	269 249	226 228	220 218	218 218	211 212	206 208	233 238
Comparaison des variances	$\chi^2=1$ $q=0,305$; $q_{0,99}=0,795$ $k=8$ Les variances sont égales au seuil de 1%								$\chi^2=1$ $q=0,658$; $q_{0,99}=0,883$ $k=6$ Les variances sont égales au seuil de 1%					
Comparaison des moyennes	$\chi^2_A=7$ $\chi^2_F=8$ $F_A=0,25$; $F_{0,99(7;8)}=6,18$ Les moyennes ne sont pas différentes au seuil de 1%								$\chi^2_A=5$ $\chi^2_F=6$ $F_A=67,56$; $F_{0,99(5;6)}=8,75$ Les moyennes sont différentes au seuil de 1%					

Tableau 3.7 - Valeurs expérimentales des teneurs en P exprimées en mg/kg de sédiment sec pour les extractions des séries 3 et 4. Pour chaque extraction les résultats des comparaisons de variances et de moyennes sont présentés.

Nom de l'échantillon	P I N A		P I A	
	Valeur expérimentale	C.V. %	Valeur expérimentale	C.V. %
II brut	536 518	2 %	246 273	7 %
III brut	523 488	5 %	226 228	1 %
III 4 heures	514 516	0 %	220 218	1 %
IV brut	513 516	0 %	218 218	0 %
IV 20 minutes	523 508	2 %	211 212	0 %
IV 4 heures	518 512	1 %	206 208	1 %
V brut	593 603	1 %	244 258	4 %
V 20 minutes	601 614	2 %	240 268	8 %
VI brut	577 606	3 %	233 238	2 %
VI 4 heures	571 578	1 %	250 263	4 %
VII brut	525 548	3 %	236 258	6 %
VII 4 heures	514 531	2 %	261 216	13 %
VIII brut	563 558	1 %	224 267	12 %
VIII 20 minutes	575 552	3 %	269 249	5 %

Tableau 3.8 - Valeurs expérimentales des teneurs en P exprimées en mg/kg de sédiment sec et coefficients de variation (C.V. %) associés pour les déterminations de PINA et de PIA des échantillons des 3ème et 4ème séries.

En utilisant les données des 2 dernières séries d'extraction, il est possible d'estimer **les coefficients de variation** (C.V.) associés aux déterminations des formes de phosphore par la méthode de spéciation chimique retenue (figure 3.3). Les coefficients de variation du tableau 3.8 sont calculés pour les deux formes mises en évidence :

- le PINA (somme des extractions BCD et NaOH),
- le PIA (extraction HCl).

Les résultats de ce tableau indiquent :

- Pour le PINA, une fourchette des C.V. comprise entre 0 % et 5 %, le C.V. moyen atteignant 2 %.
- Pour le PIA, les C.V. sont compris entre 0 % et 13 % avec une moyenne de 5 %.

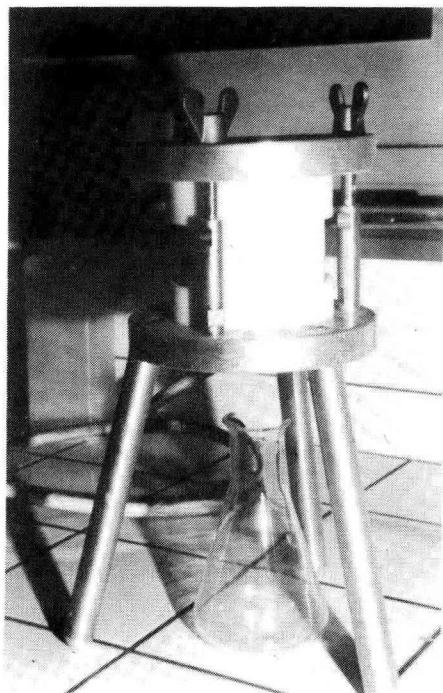
Les deux coefficients de variation moyens mettent en évidence la bonne reproductibilité de la spéciation utilisée étant donné qu'il est probable que ces dispersions de faibles amplitudes soient liées à l'extraction par les réactifs chimiques d'une quantité aléatoire de phosphore organique.

2 - MISES AU POINT PROPRES A L'ETUDE DE LA MOBILITE DU PHOSPHORE.

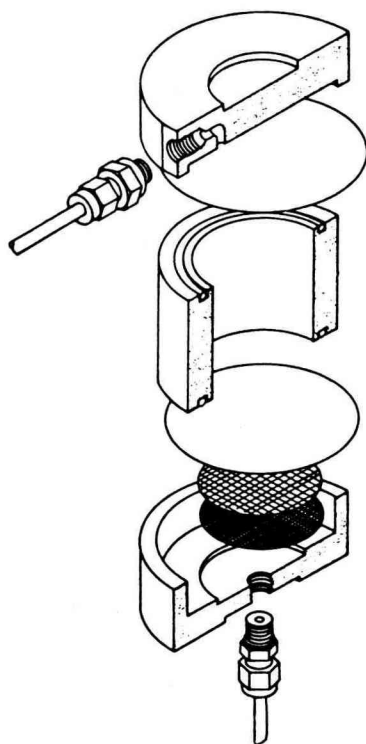
L'étude de la mobilité du phosphore stocké dans les sédiments de la Charente à l'aide d'observations in situ ou en laboratoire a nécessité la mise au point de techniques spécifiques tant pour les observations de terrain que pour les expérimentations en laboratoire.

2.1 - Méthode de terrain : prélèvement et dosage des orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle.

Le comportement du phosphore dissous dans l'eau interstitielle est très sensible aux variations de l'état d'oxydation du milieu car en présence de fer, le phosphore est adsorbé par les hydroxo-complexes ferriques qui se forment au cours de l'oxydation des sédiments. Dans les sédiments présentant des caractères réduits (rH inférieur à 20), le fer est dissous sous forme de fer ferreux. L'oxydation des sédiments entraîne une oxydation du fer en Fe^{3+} qui s'hydrolyse rapidement pour former des hydroxo-complexes ferriques adsorbant le phosphore dissous dans l'eau interstitielle (chapitre II). L'oxydation



(a)



(b)

Figure 3.4 - Presse à sédiment utilisée pour l'extraction de l'eau interstitielle.

a) Presse et son bâti. b) Vue éclatée d'après REEBURGH (1967).

des sédiments, occasionnée pour des échantillons mis brutalement au contact de l'air, pouvant entraîner une diminution des teneurs en phosphore et en fer dissous dans l'eau interstitielle (BRAY et al., 1973 et TROUP et al., 1974), il convient d'éviter tout contact des sédiments avec l'air jusqu'à l'extraction de l'eau interstitielle.

De nombreuses techniques permettent de mesurer correctement les teneurs en phosphore dans l'eau interstitielle, elles ont d'ailleurs fait l'objet d'une revue récente par ENELL & LÖFGREN (1988) qui fait apparaître quatre principales techniques de séparation :

- séparation par centrifugation,
- séparation par pressage,
- séparation par dialyse,
- séparation par succion directe.

La séparation de l'eau interstitielle devant être réalisée à l'abri de l'air, chacune de ces techniques fait appel à des matériels spécifiques dont l'utilisation n'est pas toujours très répandue.

La méthode utilisée au CEMAGREF est la séparation par pressage. La presse (figure 3.4) est munie d'un filtre en esters de cellulose de maille à 0,45 micron conventionnellement utilisée pour séparer les phases dissoutes et particulaires (DANIELSSON, 1982, CASEY & WALKER, 1983 et HUNTER & LEONARD, 1988). L'extraction de l'eau interstitielle est obtenue en soumettant les sédiments à 15 bars de pression.

La manipulation de cette presse est effectuée en atmosphère inerte dans une boîte à gants du modèle présenté à la figure 3.5. L'alimentation en azote par des bouteilles de gaz comprimé et la taille de cette boîte à gants rendent possible son utilisation sur le terrain dans un véhicule laboratoire.

2.11 - Protocole élaboré pour mesurer la concentration en orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle.

La mesure des teneurs en orthophosphates de l'eau interstitielle représentant la dernière des 3 étapes suivantes : 1) Echantillonnage, 2) Extraction et 3) Dosage, il convient de réaliser le prélèvement et l'extraction dans les meilleures conditions afin d'obtenir une donnée la plus proche possible de la réalité.

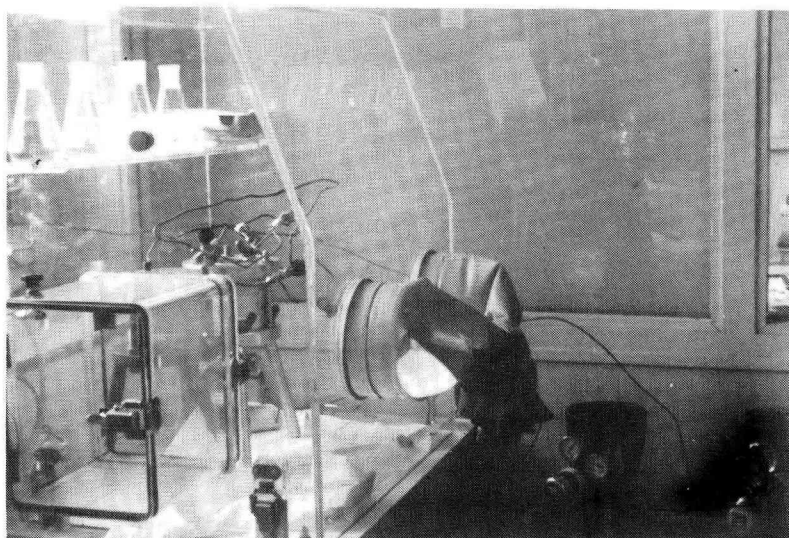


Figure 3.5 - Boîte à gants.

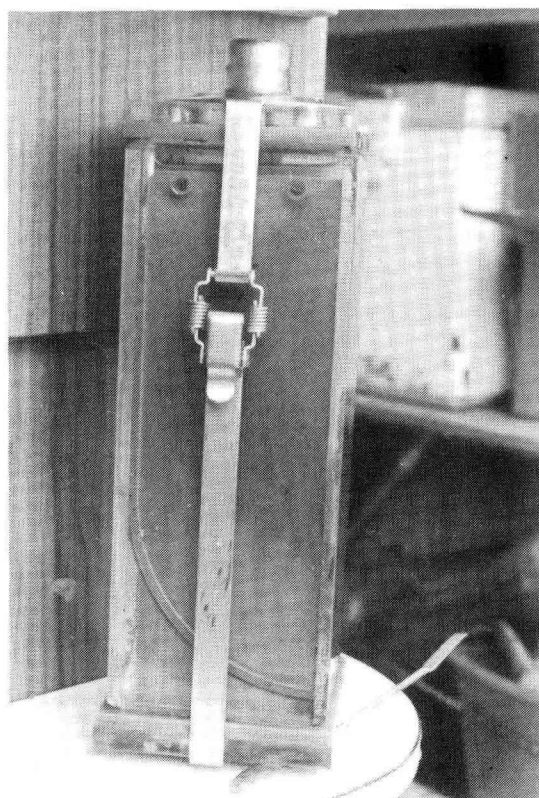


Figure 3.6 - Carottier étanche de taille réduite.
Hauteur : 30 cm.
Section carrée de 10 cm de côté.

D'après BRINKMAN et al. (1982) **l'échantillonnage** de l'eau interstitielle doit répondre aux exigences suivantes :

- provoquer un minimum de perturbation de l'interface eau-sédiment et des structures du sédiment,
- empêcher l'oxydation des eaux interstitielles anoxiques,
- limiter les variations de température,
- obtenir un volume d'eau suffisant en fonction des analyses à réaliser,
- réduire la dilution de l'eau interstitielle par l'eau de surface,
- permettre une résolution suffisante à proximité de l'interface eau-sédiment où les gradients de concentration peuvent parfois être forts.

Pour répondre à la plupart de ces exigences, il a fallu concevoir **un carottier étanche** de taille réduite (section carrée de 10 cm de côté et hauteur de 30 cm) illustré par la figure 3.6. Ce carottier réalisé en PVC transparent permet de contrôler de visu l'état de l'interface eau-sédiment. L'étanchéité de ce carottier est assurée par des bandes de gomme collées sur la base et le couvercle de fermeture. Les variations de température ne sont pas contrôlées car elles ne semblent pas influencer les concentrations en phosphore dissous dans l'eau interstitielle (FANNING & PILSON, 1971). Le carottier illustré par la figure 3.6 permet donc d'échantillonner le sédiment dans des conditions peu susceptibles de modifier les teneurs en orthophosphates dissous dans l'eau interstitielle.

Pour **extraire l'eau interstitielle** des sédiments le carottier est introduit dans une boîte à gants (disponible dans le camion laboratoire) sous flux d'azote et munie d'une sonde à oxygène permettant de contrôler une teneur en oxygène inférieure à 0,1 mg/l. Une fois la teneur en oxygène inférieure à cette limite, le carottier est ouvert et le sédiment qu'il contient est pressé. L'épaisseur minimale de sédiment pressé est de 1 cm afin d'obtenir suffisamment d'eau interstitielle pour les analyses d'orthophosphates et de fer dissous.

Après le pressage, **l'analyse** des teneurs en phosphore par la méthode décrite précédemment (norme NF T 90-023) a lieu moins de 12 heures après le prélèvement. Une partie aliquote de l'eau interstitielle est minéralisée par ajout d'acide nitrique concentré en vue de l'analyse du fer au laboratoire par spectrométrie d'absorption atomique.

TERRAIN

LABORATOIRE

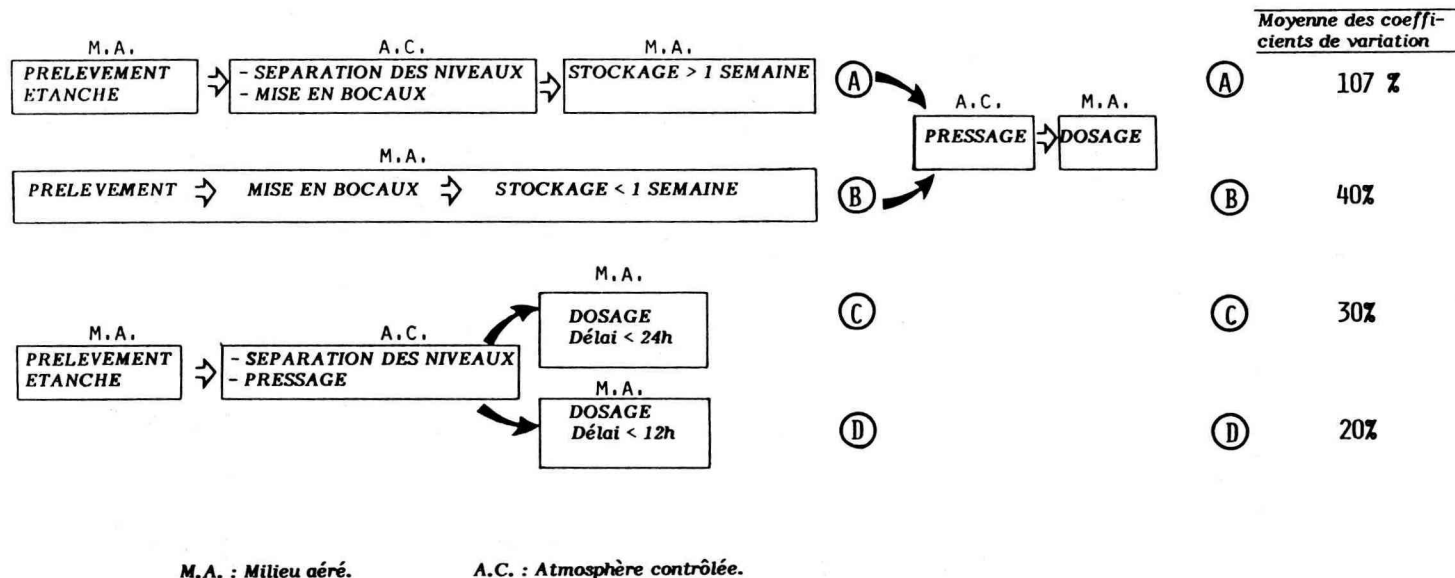


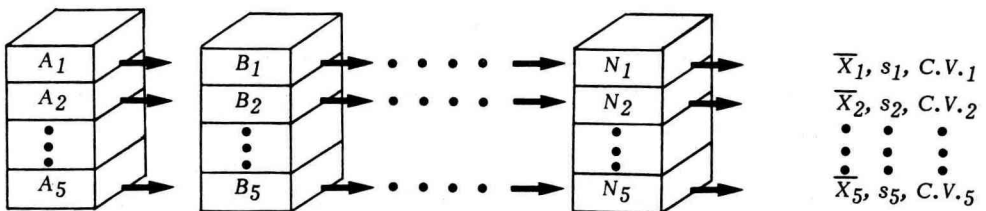
Figure 3.7 - Méthodes de prélèvement et dosage. Présentation des différentes séquences comparées. Appréciation des coefficients de variation de la teneur en $P-PO_4^{3-}$ associés à chaque séquence.

2.12 - Variabilité de la méthode.

Plusieurs séquences illustrées par la figure 3.7 ont été réalisées avant la mise en place du protocole défini précédemment afin de déterminer celle qui présente la plus faible variabilité. La variabilité de chaque séquence est estimée par le calcul du coefficient de variation moyen selon le schéma de la figure 3.8.

Les séquences comparées sur la figure 3.7 diffèrent par les durées de stockage et les conditions d'échantillonnage. La plus forte variabilité (coefficient de variation moyen à 107 %) est observée lorsque le dosage est effectué au laboratoire après plus d'une semaine de stockage.

Le protocole retenu, celui de la dernière séquence (D), réalise l'ensemble des opérations -du prélèvement au dosage- sur le terrain en moins de 12 heures et permet d'atteindre un coefficient de variation moyen de 20 %.



$$\frac{C.V._1 + C.V._2 + \dots + C.V._5}{5} = \overline{C.V.}$$

$\overline{C.V.}$: Moyenne des coefficients de variation

Figure 3.8 - Moyennes des coefficients de variation obtenues à partir de N carottes séparées en 5 niveaux.

L'application de cette dernière séquence lors de la campagne de Mai 1987 permet d'obtenir les résultats présentés par le tableau 3.9.

Niveau	Teneur moyenne en $P-PO_4^{3-}$ (mg/l)	Ecart type en mg/l	Coefficient de variation C.V. %
0 - 5 cm	5,87	1,65	28
5 - 10 cm	5,62	1,91	34
10 - 15 cm	4,58	0,54	12
15 - 20 cm	4,43	0,30	7
20 - 25 cm	4,29	0,56	13

Tableau 3. 9 - Teneurs moyennes en $P-PO_4^{3-}$ dissous de l'eau interstitielle des sédiments prélevés en Mai 1987 et expression des écarts types et coefficients de variation.

Les coefficients de variation exprimés par ce tableau mettent en évidence des valeurs inférieures à 35 %. Les plus fortes variations sont observées pour les niveaux proches de la surface jusqu'à 10 cm de profondeur dans le sédiment. Ces variations pourraient être provoquées par la dilution de l'eau interstitielle, l'eau de surface en contact avec le sédiment étant susceptible de s'infiltrer le long des parois du carottier étanche, malgré la faible épaisseur (5 mm) d'eau surnageante contenue dans cet outil. Ainsi, pour limiter les coefficients de variation des teneurs en phosphore mesurées dans l'eau interstitielle, les échantillons seront prélevés au moins en double et le plus grand soin sera apporté à l'échantillonnage afin de limiter au minimum la quantité d'eau de surface présente dans la partie supérieure du carottier.

2.2 - Etude expérimentale en laboratoire de la mobilité des orthophosphates et de l'azote ammoniacal.

Le rôle des sédiments dans les teneurs en nutriments de l'eau de surface dépend de la quantité de nutriments stockés dans les sédiments, susceptible d'être libérée suivant les conditions physico-chimiques et hydrologiques rencontrées. Il est donc important de préciser les mobilités potentielles du phosphore et de l'azote stockés dans les sédiments afin de mieux comprendre le rôle des sédiments dans l'apport en azote et phosphore à la colonne d'eau sus-jacente (BOSTRÖM et al., 1982, GOLTERMAN, 1984, HOLTAN et al., 1988 et NÜRNBERG, 1988). Diverses méthodes développées in situ ou en laboratoire permettent d'étudier la mobilité des éléments stockés dans les sédiments.

Les méthodes utilisées in situ tentent de mesurer directement les flux à l'interface eau-sédiment à l'aide de chambres benthiques. Ces chambres benthiques (SONZOGNI et al., 1977) posées sur le sédiment sont munies de sondes et d'un système d'échantillonnage pour enregistrer les variations in situ des paramètres du milieu. Elles permettent d'isoler un volume d'eau connu qui reste en contact avec une surface donnée de sédiment. On mesure ainsi le transfert d'une quantité d'élément par unité de temps et par unité de surface.

Les méthodes de laboratoire qui permettent de maîtriser les paramètres influençant la mobilité de P sont beaucoup plus variées et les plus fréquemment rencontrées sont présentées ci-dessous. Parmi ces méthodes, nous avons développé les essais en réacteur pour l'étude de la mobilité de PO_4^{3-} et NH_4^+ .

- **Le marquage isotopique** (LI et al., 1973, CAPBLANCQ et al., 1986 et VAAS et al., 1987) permet d'étudier le comportement d'un isotope du phosphore (^{32}P) incorporé dans des sédiments, une adsorption entraînant une diminution du ^{32}P ajouté à l'eau interstitielle.

- **Les bio-essais** (DE PINTO, 1982 et ELLIS & STANFORD, 1988) sont basés sur le principe de la croissance algale en présence de phosphore considéré comme facteur limitant de croissance. Les sédiments sont dilués dans un milieu sans phosphore et la biomasse croît en fonction du phosphore libéré par les sédiments.

- **Les mesures d'isothermes d'adsorption** ou de désorption (OLSEN & WATANABE, 1957, BARROW, 1972, EDZWALD et al., 1976 et RAO & DAVIDSON, 1982) permettent d'estimer la quantité de phosphore piégée ou libérée par les sédiments dans des conditions de dilution, température et pH variables. Pour l'adsorption le sédiment est introduit dans un milieu riche en phosphore dissous alors que pour la désorption le milieu contient très peu de phosphore en solution.

- **La spéciation chimique** (WILLIAMS et al., 1967, 1971 (a), (b) et 1976, HIELTJES & LIJKLEMA, 1980, GOLTERMAN, 1982, OLIVE, 1985 et GOLTERMAN & BOOMAN, 1988) permet d'extraire du sédiment des formes de phosphore associées aux particules à l'aide d'extractants chimiques (§ 1.3 du présent chapitre).

- **Les essais en réacteur** (KAMP-NIELSEN, 1974, FILLOS & SWANSON, 1975 et FREVERT, 1980) permettent de simuler en laboratoire les conditions observées sur le terrain. Dans le réacteur le sédiment est mis en contact avec l'eau de surface dans des conditions les plus proches possibles de celles observées in situ, notamment

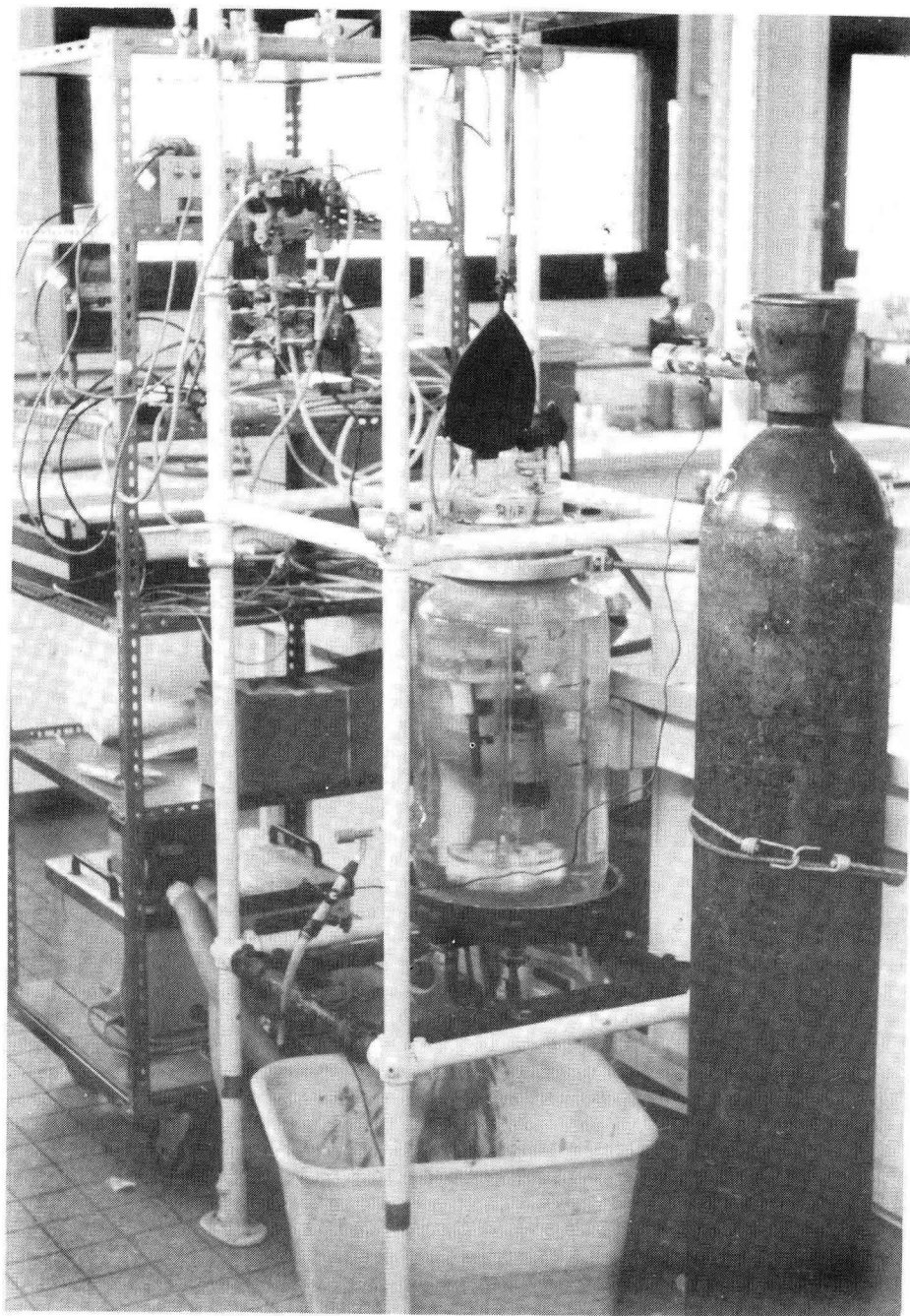


Figure 3.9 - Réacteur et appareils de mesure.

comme en période de crue où les sédiments sont remis en suspension. Ils permettent aussi d'observer l'évolution des paramètres qui contrôlent la mobilité du phosphore tels que la température, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, le rH et la teneur en oxygène dissous (chapitre II).

Ces différentes techniques de laboratoire sont parfois utilisées en parallèle, par exemple bio-essais et marquage isotopique (HELFRICH & KEVERN, 1973) ou bio-essais et spéciation chimique (WILLIAMS et al., 1980 et BRADFORD & PETERS, 1987).

2.21 - Etude en réacteur : protocole expérimental.

Le protocole mis en place devant répondre aux exigences suivantes :

- favoriser les échanges eau-sédiment,
- réaliser des essais à température, charge en MES (Matières En Suspension) et teneur initiale en oxygène dissous variables,
- observer les variations de pH, Eh, rH et teneur en oxygène dissous au cours des expérimentations,

nous avons utilisé le réacteur illustré par la figure 3.9. Ce réacteur largement inspiré par les travaux de nombreux auteurs (FREVERT, 1980, GAMBRELL et al., 1980 et 1984 et HIRST & ASTON, 1983), se compose d'un récipient cylindrique en verre de vingt litres à double paroi pour permettre la régulation thermique et coiffé d'un couvercle amovible. Ce couvercle est percé de plusieurs orifices qui permettent :

- le passage d'un agitateur à palettes utilisé pour mettre le sédiment en suspension afin de favoriser les échanges entre l'eau et les particules,

- l'introduction du sédiment en quantités variables pour obtenir différentes charges en MES,

- le passage de tubulures nécessaires à la diffusion des gaz (azote ou oxygène) permettant d'établir les teneurs initiales en oxygène dissous,

- la mise en place des sondes pH, Eh, rH et à oxygène dissous, utilisées pour l'enregistrement des variations de ces paramètres en cours d'expérimentation.

Une poche souple est adaptée sur le couvercle afin de compenser les variations de volume produites par les prélèvements d'échantillons du mélange eau-sédiment.

L'introduction du sédiment se réalise à l'aide d'un ballon en plastique souple rempli de sédiment frais et homogénéisé sous atmosphère d'azote dans une boîte à gants.

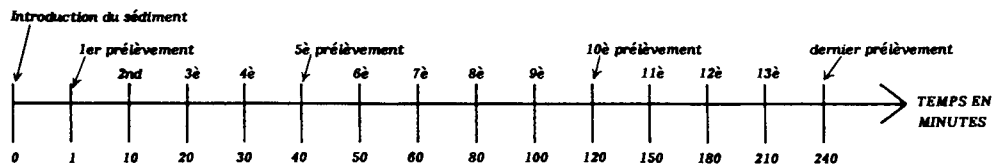
L'orifice de prélèvement du réacteur est balayé par un flux d'azote pour permettre un échantillonnage à l'abri de l'air. Après chaque prélèvement, le mélange issu du réacteur est filtré à 0,45 micron sous boîte à gants. Les teneurs en $P-PO_4^{3-}$ et $N-NH_4^+$ du filtrat sont dosées dans un délai de 24 heures selon les méthodes décrites précédemment (normes NF T 90-023 et NF T 90-015) et une fraction du liquide filtré est acidifiée par ajout d'acide nitrique concentré pour l'analyse du fer par spectrométrie d'adsorption atomique. Les teneurs en fer mesurées selon ce protocole sont assimilées à du fer ferreux (Fe^{2+}) mais indiquent en réalité le fer total de taille inférieure à 0,45 micron.

Divers essais préliminaires ont permis de définir le protocole suivant :

- remplissage du réacteur par vingt litres d'eau environ,
- agitation de l'eau assurant : 1) la diffusion d'azote ou d'oxygène durant 2 à 3 heures pour amener aux conditions de saturation en oxygène prédéfinies.
2) la mise à l'équilibre thermique de l'eau du réacteur.

- introduction du sédiment, l'agitation étant maintenue pour obtenir un mélange homogène entre l'eau et les sédiments.

La séquence d'échantillonnage du mélange eau-sédiment est réalisée selon l'échelle de temps suivante :



En fin d'essai, après 4 heures d'expérimentation, 200 ml du mélange eau-sédiment sont prélevés pour déterminer la charge en MES dans le réacteur.

2.22 - Reproductibilité de la méthode.

Les résultats obtenus au cours de quatre expérimentations, illustrés par la figure 3.10, permettent d'apprécier la reproductibilité des essais. Les quatre essais présentés sur cette figure sont réalisés en condition anoxique (teneur initiale en oxygène dissous nulle) à 20°C et avec des sédiments de la Charente prélevés en Août 1987. Les deux courbes des essais à 20 g/l de MES présentent de grandes similitudes de même que celles des essais à 10 g/l de MES. La figure 3.10 met ainsi en évidence l'homogénéité des résultats obtenus dans des conditions expérimentales identiques.

Il est possible statistiquement de vérifier cette homogénéité des résultats en utilisant un test sur les valeurs associées en paires (BOX et al., 1978). Pour cela, il est nécessaire de calculer l'écart moyen qui existe entre les valeurs obtenues pour chaque prélèvement à un même temps t . Ensuite, il faut comparer cet écart moyen à une valeur de référence, en l'occurrence 0 si l'on cherche à montrer l'égalité entre les deux courbes. La comparaison de l'écart moyen à une valeur de référence est possible par l'emploi de la loi de Student en admettant que les écarts de chaque paire de valeurs représentent une population normale (C.E.A., 1978). La fonction discriminante est définie par :

$$t = \frac{\bar{x} - m_0}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

avec : $\bar{x}$ = écart moyen

m_0 = valeur de référence

s = variance estimée de l'écart moyen

n = nombre d'écarts utilisés pour calculer l'écart moyen.

Le risque $\alpha = \alpha/2 + \alpha/2$, ayant été préalablement choisi, les limites du domaine de refus - $t_{1-\alpha/2}$ et $t_{1-\alpha/2}$ de H_0 ($m = m_0$) sont tirées de la table de Student à $\sqrt{}$ degrés de liberté attachés à l'estimation de la variance.

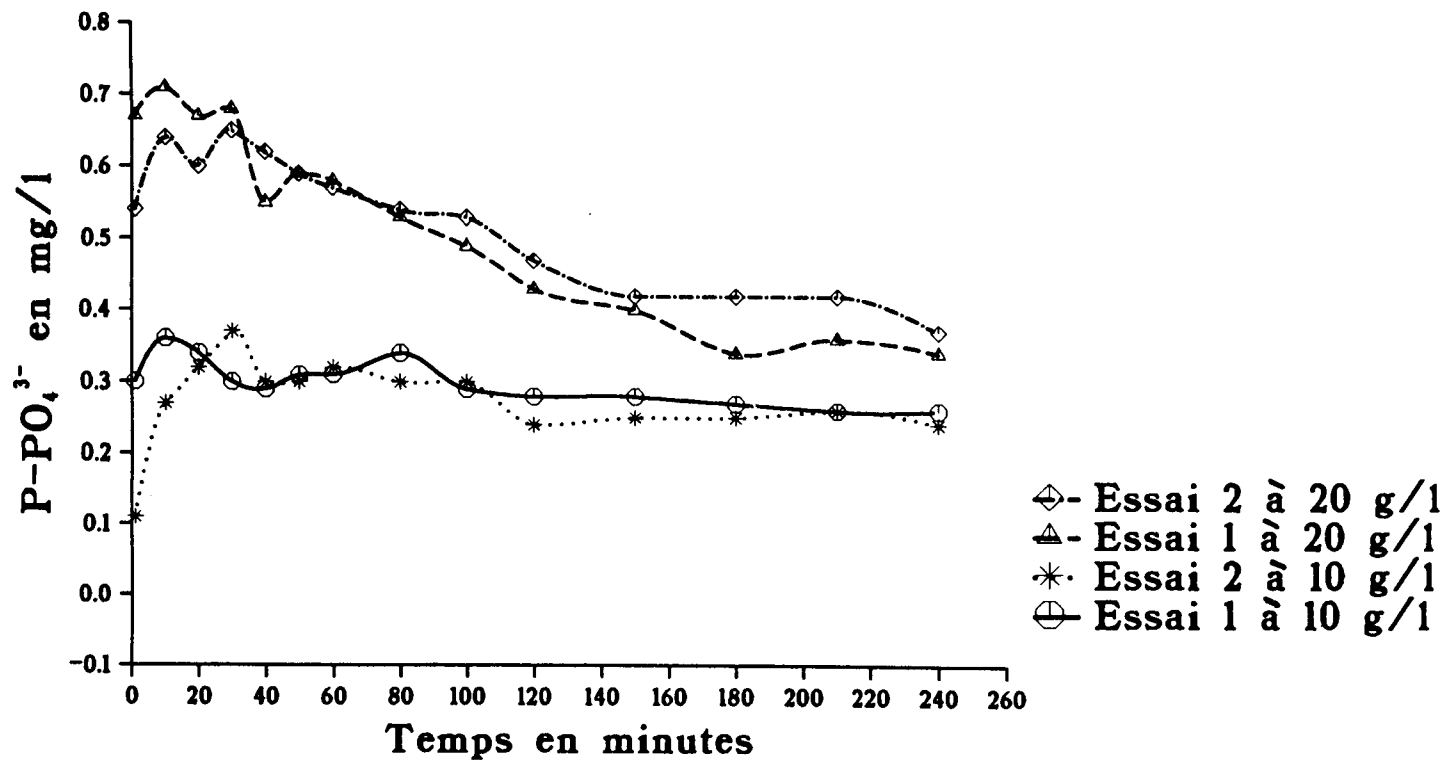
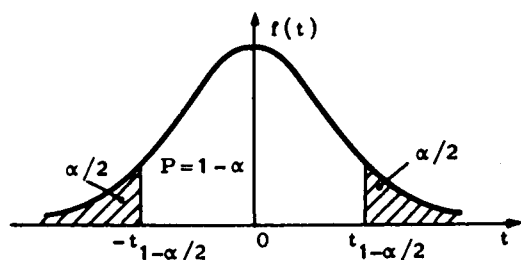


Figure 3.10 - Variations des teneurs en $P-PO_4^{3-}$ apportées par les sédiments au cours des essais en réacteur à 20°C en milieu désoxygéné.
2 essais sont présentés pour des charges en MES de 20 g/l et 10 g/l.



L'hypothèse H_0 ($m = m_0$) est refusée si $t < -t_{1-\alpha/2}$ ou $t > t_{1-\alpha/2}$, elle est acceptée si $-t_{1-\alpha/2} < t < t_{1-\alpha/2}$.

Le tableau 3.10 présente les écarts à chaque temps de prélèvement pour les essais à 10 et 20 g/l de MES ainsi que l'écart moyen pour chaque paire de courbes et la valeur de t calculée pour comparer l'écart moyen à la valeur nulle ($t = (\bar{X} - 0)/(s/\sqrt{n})$).

Temps t du prélèvement en minutes	Ecart entre les courbes à 10 g/l de MES (1 - 2)	Ecart entre les courbes à 20 g/l de MES (2 - 1)
1	0,19	- 0,13
10	0,09	- 0,07
20	0,02	- 0,07
30	- 0,07	- 0,03
40	- 0,01	0,07
50	0,01	0,00
60	- 0,01	- 0,01
80	0,04	0,01
100	- 0,01	0,04
120	0,04	0,04
150	0,03	0,02
180	0,02	0,08
210	0,00	0,06
240	0,02	0,03
	$\bar{X}_{10} = 0,0257$	$\bar{X}_{20} = 0,0028$
	$t_{10} = 1,626$	$t_{20} = 0,178$

Tableau 3.10 - Ecart entre les courbes à 10 et 20 g/l de MES calculés pour chaque temps de prélèvement. Les écarts sont exprimés en mg/l de $P-PO_4^{3-}$. Les écarts moyens sont $\bar{X}_{10}$ et $\bar{X}_{20}$. Les valeurs de la fonction discriminante retenue sont t_{10} et t_{20} avec $t = (\bar{X} - 0)/(s/\sqrt{n})$.

Les tables de Student donnent pour $\nu = 13$ et $\alpha = 1\%$; $-t_{1-\alpha/2} = -t_{0,995} = -3,012$ et $t_{1-\alpha/2} = t_{0,995} = 3,012$.

On peut constater que les valeurs de t_{10} et t_{20} sont comprises dans la fourchette fixée par la table de Student ce qui permet de considérer comme égaux au seuil de 1 % les résultats obtenus lors de deux essais consécutifs réalisés dans des conditions identiques.

Les résultats de la figure 3.10 et ceux de l'analyse statistique permettent donc de conclure à la bonne reproductibilité des essais en réacteur. Cependant, une confirmation de cette reproductibilité demanderait peut-être la comparaison d'un plus grand nombre d'essais ainsi que l'utilisation de tests statistiques non paramétriques.

CHAPITRE IV

ETUDE DU SEDIMENT - CARACTERISATION DES VARIATIONS SAISONNIERES

Une campagne de caractérisation de l'eau de surface et des sédiments est réalisée de l'amont à l'aval de la Charente au cours du mois d'Octobre 1987.

L'étude in situ des variations saisonnières est réalisée dans la partie aval de la Charente où les pentes sont les plus faibles, c'est-à-dire inférieures à 0,06 % en aval de Cognac. Les stations retenues pour cette étude sont localisées en amont de l'estuaire afin de considérer les comportements du phosphore et de l'azote uniquement dans le milieu continental.

Les campagnes d'échantillonnage à l'aval de la Charente se sont déroulées au cours des mois suivants : Novembre 1986, Février, Mai et Août 1987, Mars, Juin et Octobre 1988.

Les points de prélèvement sont représentés sur la figure 4.1 et localisés dans le tableau 4.1. Les * de la figure 4.1 indiquent en outre, les sites de Chaniers et Port-d'Envaux retenus pour l'étude des variations saisonnières. Les sites 1 et 2 sont localisés en milieu cristallin tandis que les autres sites se trouvent sur des terrains sédimentaires.

N° du site	Lieu-dit	PK du code hydrologique
1	La Chassagne	622,5
2	La Péruse	639,2
3	Charroux	691,5
4	La Terne	776,8
5	Saint-Simeux	850,7
6	Chaniers	911,0
7	Port-d'Envaux	939,5
8	L'Hôpiteau	953,5

Tableau 4.1 - Lieux-dits et points kilométriques (PK) du code hydrologique de chaque site d'échantillonnage.

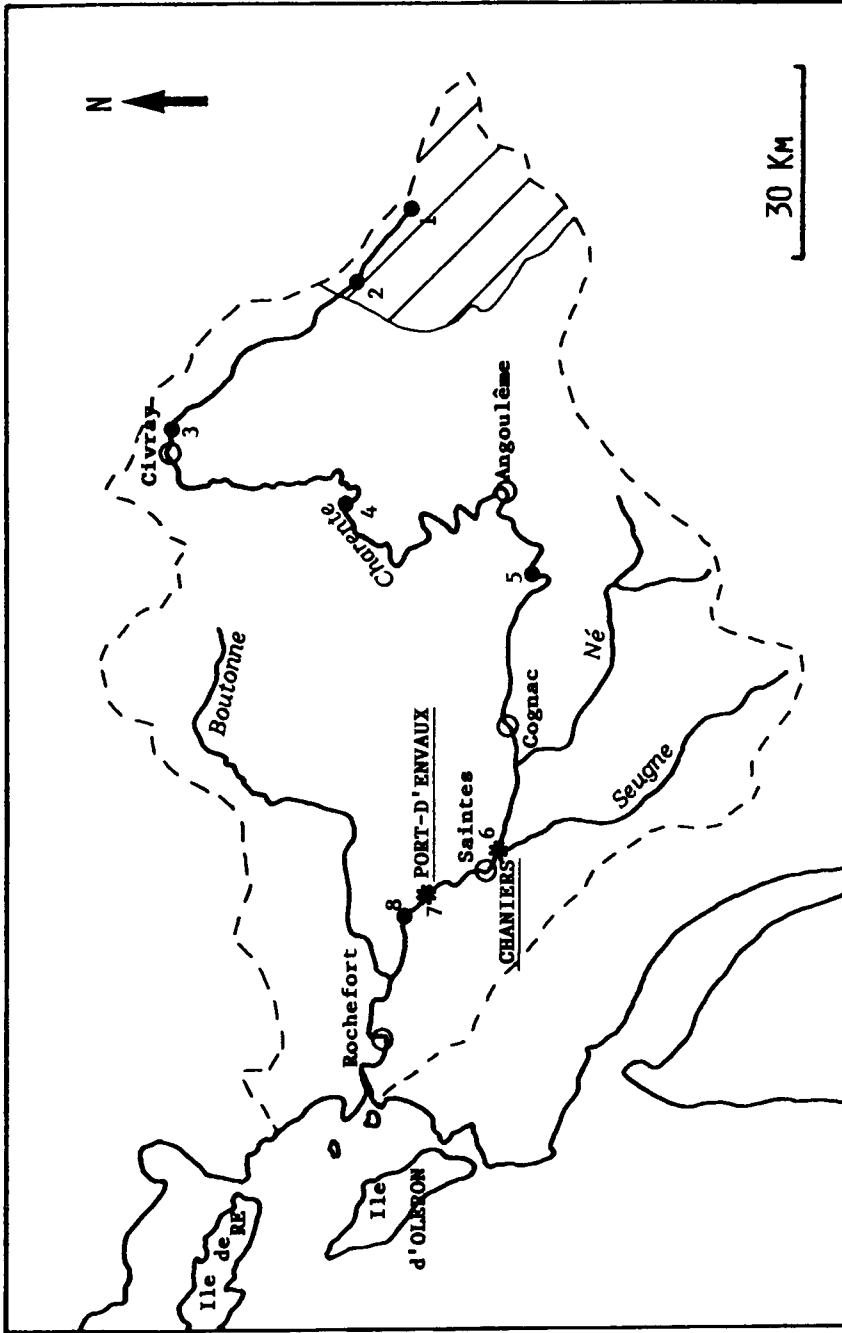


Figure 4.1 - Localisation des points de prélèvement sur la Charente.

Les points numérotés 1 à 8 : sites retenus pour campagne amont-aval.

Les * : sites retenus pour l'étude des variations saisonnières.

□ Terrain cristallin. □ Terrain sédimentaire.

1 - CAMPAGNE AMONT-AVAL.

La campagne amont-aval porte sur les paramètres suivants : pH, rH, COT, K^+ , Fe , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et conductivité pour les eaux de surface et les eaux interstitielles de la couche 0-5 cm des sédiments. Les variations de ces paramètres sont regroupées sur les figures 4.2 et 4.3.

1.1 - Eau de surface et eau interstitielle.

1.11 - pH et rH.

Les valeurs de pH et de rH sont mesurées dans l'eau de surface et à la surface des sédiments (couche 0-5 cm). On note une valeur du pH plus faible dans les sédiments, l'écart étant de l'ordre d'une unité pH. On ne constate pas d'écart très marqué entre les pH mesurés en milieu cristallin (stations 1 et 2) et ceux mesurés en milieu sédimentaire carbonaté.

Il convient de remarquer l'écart de pH plus faible entre l'eau de surface et les sédiments pour le point le plus aval (station 8) soumis à l'influence de la marée et vraisemblablement situé dans la zone du bouchon vaseux de la Charente compte tenu de la turbidité observée de visu.

Les valeurs de rH mettent en évidence, pour l'ensemble des sites, le caractère plus réduit des sédiments ($rH < 21$) par rapport au caractère oxydé de l'eau de surface ($rH > 28$), à l'exception de la station 8 qui présente pour les sédiments une oxydation nettement marquée.

1.12 - Carbone Organique Total (COT) et potassium.

Les concentrations en COT mesurées dans l'eau interstitielle, plus riche que l'eau de surface, sont toujours inférieures à 10 mg/l sauf pour la station 1. Cette station manifeste une teneur significativement différente qui semble plutôt être due à une contamination des flacons d'échantillonnage.

Le potassium prend des valeurs plus élevées dans l'eau interstitielle que dans l'eau de surface à l'exception de la station 8 où cette tendance est inversée et pourrait révéler une influence marine compte tenu de la localisation de cette station à proximité de l'estuaire.

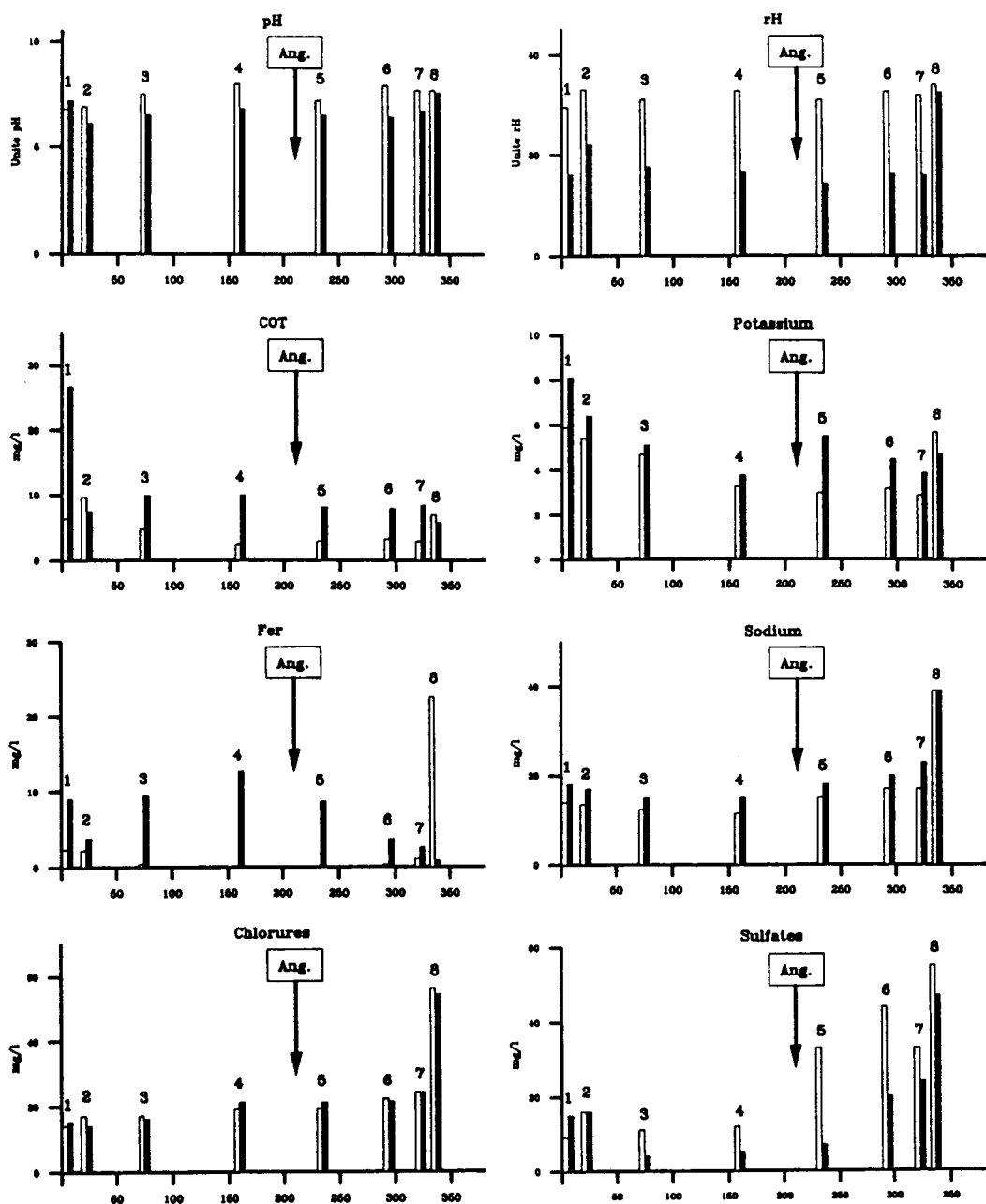


Figure 4.2 - Profils en long de la Charente. L'axe des abscisses représente la distance à la source en km.

Variations des pH, rH et des teneurs en carbone organique total (COT), K^+ , Fe, Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-} .

Eau de surface : ☐

Eau interstitielle : ☒

Ang. : localisation de l'agglomération angoumoise.

On constate par ailleurs que les concentrations en potassium de l'eau interstitielle sont les plus fortes en milieu cristallin (stations 1 et 2), ce qui pourrait s'expliquer par la présence de minéraux riches en potassium tels que les feldspaths potassiques ou la biotite plus abondants dans ce secteur géographique que dans les terrains sédimentaires calcaires et marno-calcaires rencontrés en aval.

1.13 - Fer, sodium, chlorures et sulfates.

Les variations du fer mesuré selon les méthodes décrites dans le chapitre III font apparaître, dans l'eau de surface, des teneurs plus élevées pour les deux stations amont (1 et 2) que pour les sites 3 à 7.

La concentration très forte (22,5 mg/l) en fer de l'eau de surface rencontrée sur le site 8 (figure 4.2) paraît vraisemblablement liée à la turbidité importante que présente la colonne d'eau sur ce site. Le fer dosé se présenterait alors sous forme particulière.

Le sodium et les chlorures ne manifestent pas de variations significatives à l'exception de la station 8. Au niveau de cette station ces deux éléments augmentent nettement et atteignent les teneurs de 39 mg/l pour le sodium et 55 mg/l pour les chlorures, ce qui pourrait traduire une influence du domaine maritime sur ce site.

Les sulfates augmentent dans l'eau de surface dès l'aval d'Angoulême et les teneurs dans l'eau interstitielle croissent de manière significative à l'aval de Cognac.

1.14 - Nitrates, nitrites, azote ammoniacal et orthophosphates.

Les variations des nitrates et nitrites illustrées par la figure 4.3 concernent seulement les eaux de surface car les teneurs des eaux interstitielles sont inférieures aux limites de détection.

On peut remarquer pour les nitrates des teneurs élevées à l'amont d'Angoulême. D'après les données de l'inventaire national de pollution des eaux de surface de 1981, des concentrations du même ordre de grandeur (4 mg/l de $N-NO_3^-$) sont mesurées dès l'aval de Civray, tandis qu'en amont de cette ville les teneurs mesurées au cours de la campagne amont-aval sur la station 3 sont beaucoup plus faibles. Il semblerait donc que l'accroissement des nitrates dans les eaux de surface soit significatif en aval de Civray.

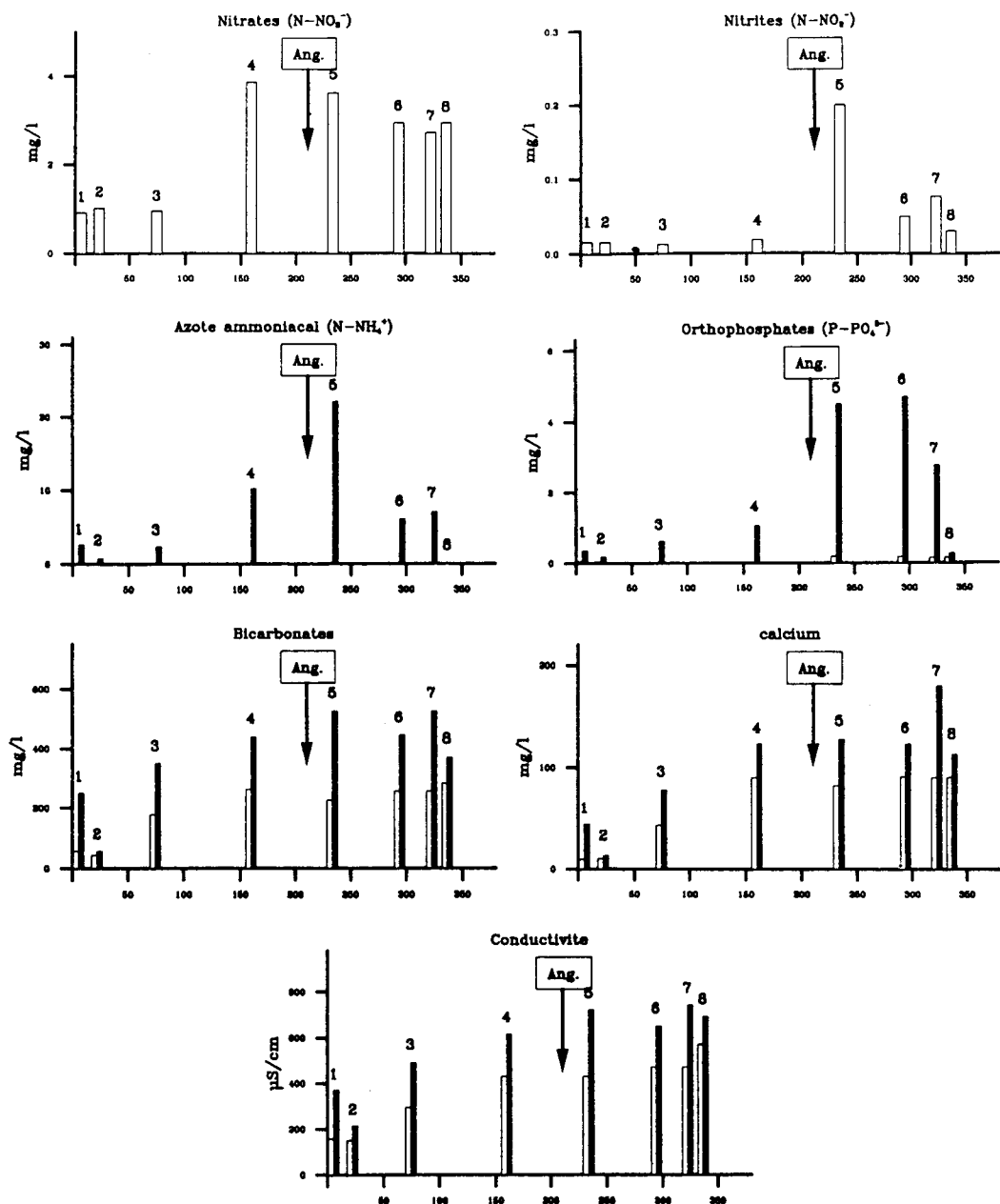


Figure 4.3 - Profils en long de la Charente. L'axe des abscisses représente la distance à la source en km.
Variations des teneurs en $N-NO_3^-$, $N-NO_2^-$, $N-NH_4^+$, $P-PO_4^{3-}$, HCO_3^- , Ca^{2+} et de la conductivité.

Eau de surface : ☐

Eau interstitielle : ☒

Ang. : localisation de l'agglomération augoumoise.

L'incidence des rejets d'Angoulême se fait nettement sentir pour les teneurs en nitrites de l'eau de surface et en azote ammoniacal de l'eau interstitielle sur la station 5. On y note en effet, les plus fortes valeurs observées au cours de la campagne amont-aval qui sont : 0,20 mg/l de N-NO_2^- et 22 mg/l de N-NH_4^+ .

Il convient de remarquer aussi que les teneurs en N-NO_2^- et N-NH_4^+ chutent rapidement à l'aval de cette station pour atteindre des valeurs non détectables en NH_4^+ à la station 8.

On observe, comme pour NH_4^+ et NO_2^- , l'influence d'Angoulême sur les teneurs en phosphore. A l'aval de cette agglomération, tant pour l'eau de surface que pour l'eau interstitielle, ces teneurs augmentent significativement et restent élevées sur l'ensemble des stations 5 à 7.

La figure 4.3 met en évidence pour le phosphore une grande disparité entre l'eau de surface et l'eau interstitielle, cette dernière fournissant des concentrations beaucoup plus élevées avec un rapport eau interstitielle/eau de surface moyen de 35 pour les stations 1 à 7.

Les teneurs en phosphore de l'eau interstitielle décroissent notablement à la station 8 où le rapport eau interstitielle/eau de surface chute à 2. Cela pourrait-il résulter du brassage important des sédiments déjà signalé sur cette station ?

1.15 - Bicarbonates, calcium et conductivité.

Ces trois paramètres présentent une augmentation progressive des teneurs de l'amont vers l'aval (figure 4.3) qui traduit l'influence de l'environnement calcaire des stations 3 à 8. On note sur cette dernière station une diminution des concentrations en bicarbonates et calcium dans l'eau interstitielle par rapport à la station 7 alors que les conductivités restent comparables entre ces deux stations (7 et 8).

1.2 - Sédiments.

Pour l'ensemble des sédiments prélevés lors de la campagne amont-aval, les variations de la texture et des teneurs en carbonates, carbone (organique et minéral), perte au feu, azote Kjeldahl et phosphore total sont illustrées par la figure 4.4.

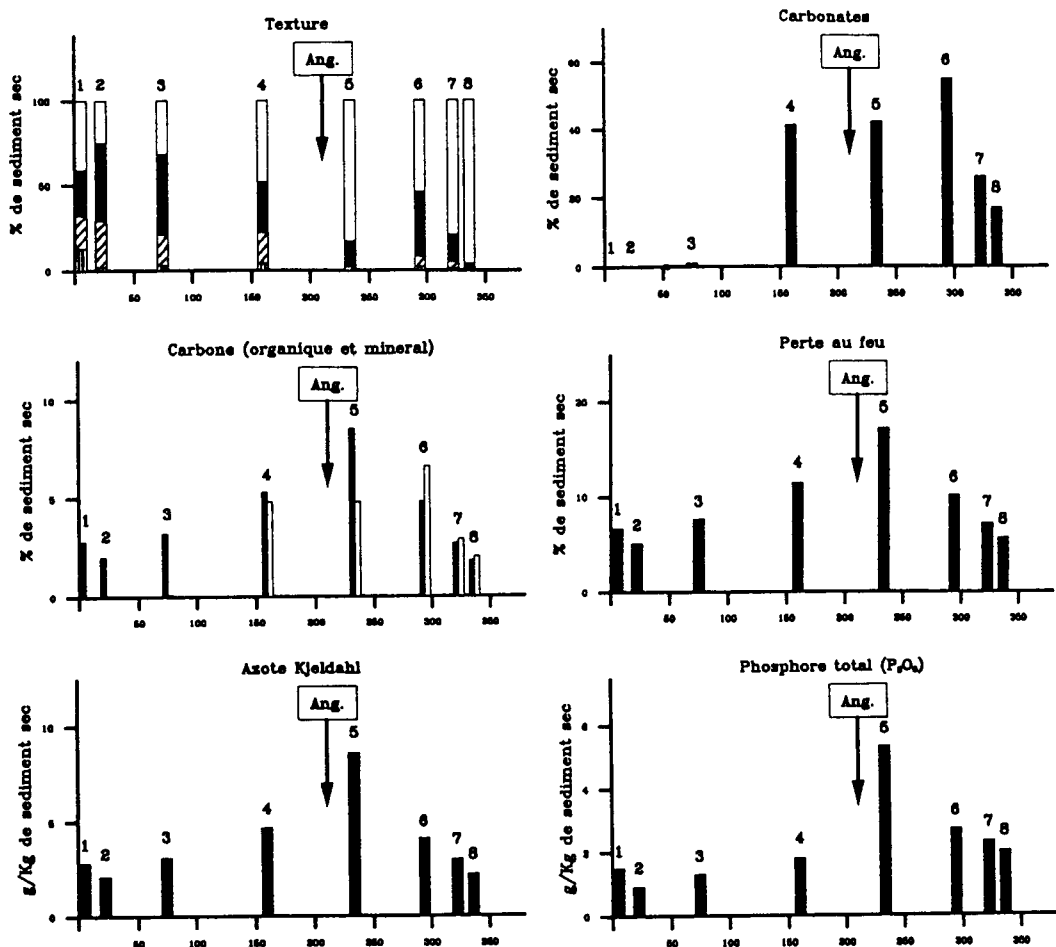


Figure 4.4 - Profils en long de la Charente. L'axe des abscisses représente la distance à la source en km.

Paramètres des sédiments. Texture : de 2 mm à 500 microns, de 500 à 200 microns, de 200 à 50 microns et inférieur à 50 microns. Carbonates, carbone organique () et minéral () , perte au feu, azote Kjeldahl et phosphore total.

Ang. : localisation de l'agglomération angoumoise.

1.21 - Texture.

La station 8 se caractérise par l'absence de particules de taille supérieure à 200 microns et par la plus forte proportion de particules fines inférieures à 50 microns (96 % du poids sec).

Les fractions inférieures à 200 microns deviennent prépondérantes à l'aval d'Angoulême.

1.22 - Carbonates.

Les teneurs en carbonates sont influencées par la nature géologique du bassin versant. Dans le secteur cristallin du bassin versant (stations 1 et 2) les sédiments sont pauvres en carbonates, tandis que les stations situées dans le domaine calcaire et marno-calcaire se caractérisent, à partir de la station 4, par des teneurs élevées en carbonates.

1.23 - Carbone minéral et carbone organique.

Le carbone minéral et les carbonates des sédiments présentent naturellement une même évolution.

Le carbone organique fournit des valeurs croissantes depuis l'amont jusqu'à l'aval d'Angoulême (station 5) puis décroissantes jusqu'à la station 8. Le pic localisé à l'aval d'Angoulême traduit vraisemblablement l'influence de cette agglomération.

1.24 - Perte au feu, azote Kjeldahl et phosphore total.

Ces trois paramètres suivent une évolution tout à fait comparable : augmentation significative des teneurs à l'aval d'Angoulême puis décroissance progressive sur les 3 stations aval.

Cet enrichissement à la station 5 est à mettre en relation avec l'apport de matière organique par l'agglomération angoumoise.

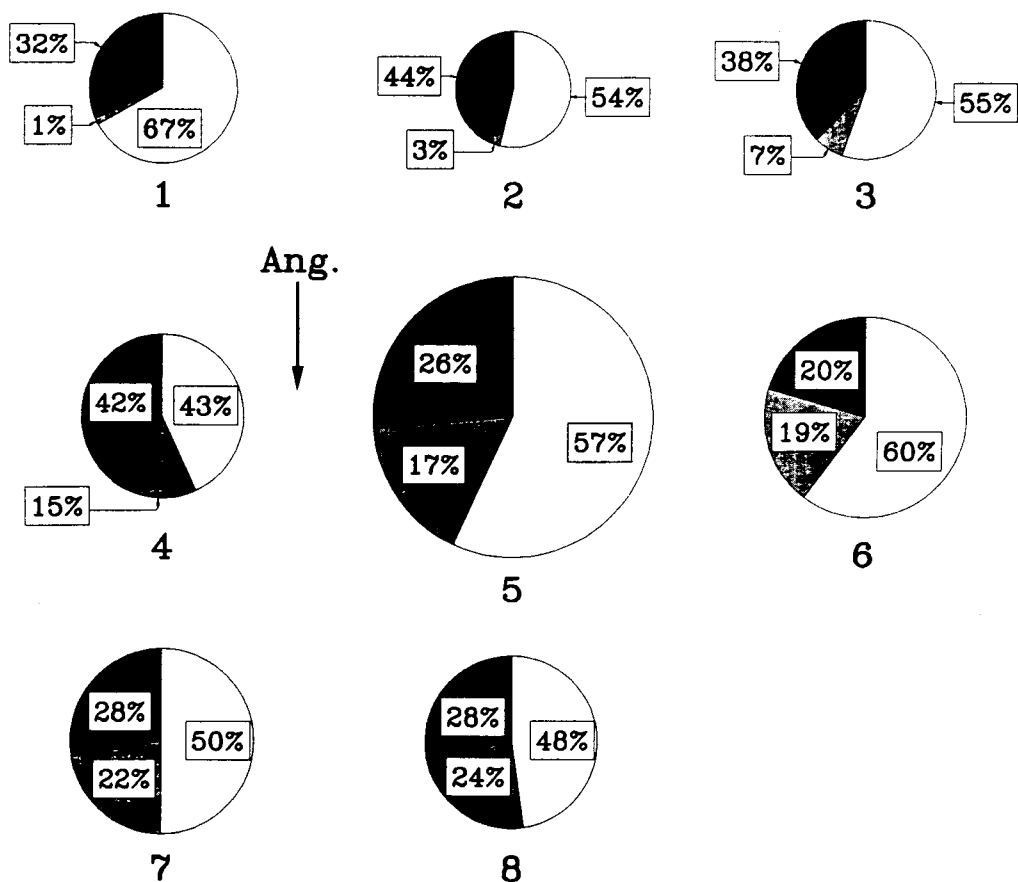


Figure 4.5 - Variations des formes du phosphore dans les sédiments de la Charente pour les stations 1 à 8. La surface des disques est proportionnelle à la quantité de P total des sédiments.

□ PINA ■ PIA ▨ P organique

Ang. : localisation de l'agglomération augoumoise.

Cependant, un examen plus attentif des teneurs en perte au feu, azote et phosphore à l'aval d'Angoulême met en évidence un accroissement plus marqué pour le phosphore. La comparaison des rapports azote Kjeldahl/perte au feu et phosphore total/perte au feu reportés dans le tableau 4.2, montre un rapport entre azote et perte au feu constant pour l'ensemble des sédiments de la Charente sauf pour la station 5 (aval d'Angoulême) qui présente un rapport plus élevé. Il semblerait que cette augmentation soit liée aux teneurs très importantes en azote ammoniacal de l'eau interstitielle de cette station illustrées par la figure 4.3.

Site	1	2	3	4	5	6	7	8
Azote Kjeldahl/Perte au feu x 1 000	42	41	40	41	<u>50</u>	40	42	39
Phosphore total/Perte au feu x 1 000	22	18	17	16	<u>31</u>	<u>26</u>	<u>32</u>	<u>35</u>

Tableau 4.2 - Variations des rapports Azote Kjeldahl/Perte au feu et Phosphore total/Perte au feu en fonction des sites de prélèvement.

Ce tableau présente pour les rapports phosphore total/perte au feu un accroissement des valeurs à l'aval d'Angoulême. En effet, le rapport moyen des quatre premiers sites est de 18, tandis qu'il atteint 31 pour les quatre derniers sites. Si on considère que la perte au feu est représentative de la matière organique stockée dans les sédiments, une augmentation du rapport phosphore total/perte au feu traduit un enrichissement du sédiment en phosphore dont l'origine n'est pas organique. Ce phosphore apparemment apporté par l'agglomération angoumoise est donc d'origine minérale.

1.25 - Spéciation du phosphore.

Les résultats de cette spéciation représentés sur la figure 4.5 indiquent une faible variation du PINA qui représente en moyenne 55 % du phosphore total.

La proportion de PIA (phosphore apatitique) augmente progressivement de l'amont vers l'aval de la Charente (figure 4.5). Cet accroissement peut être expliqué par un changement de la nature géologique du milieu. Le passage d'un domaine granitique et gneissique à un milieu sédimentaire calcaire s'accompagne d'un enrichissement des sédiments en carbonates de calcium (figure 4.4) favorable à la formation de carbonates riches en phosphore (§ 1.1 du Chapitre II).

La figure 4.5 illustre une augmentation de la fraction minérale du phosphore à l'aval d'Angoulême pour les sites 5 à 8. La proportion moyenne de phosphore minéral (PINA + PIA) passe de 60 % pour les sites 1 à 4 à 75 % pour les sites 5 à 8. Cet accroissement de la proportion de phosphore minéral à l'aval d'Angoulême confirme les variations du rapport phosphore total/perte au feu observées précédemment qui attribuaient l'augmentation du phosphore total des sédiments à un apport en phosphore minéral.

Entre l'amont et l'aval d'Angoulême, le phosphore total et le PIA augmentent tous les deux d'un facteur 3, tandis que le PINA croît d'un facteur 4 et le phosphore organique d'un facteur 2 seulement. L'apport en phosphore minéral lié à l'activité humaine de l'agglomération angoumoise serait donc essentiellement du PINA. C'est d'ailleurs dans ce sens que VERNET & FAVARGER (1982) interprètent l'accroissement de PINA dans les sédiments du Lac LEMAN.

Les données de la littérature qui indiquent des proportions de PINA très variables suivant l'origine des échantillons traités (CEMAGREF, 1983, BURRUS, 1984 et CIPEL, 1988), permettent cependant de considérer les fractions de PINA rencontrées sur la Charente (55 % du phosphore total) comme des proportions très importantes.

1.3 - Synthèse des observations de la campagne amont-aval.

Les observations réalisées au cours de la campagne amont-aval permettent de distinguer trois zones bien spécifiques.

- **Une zone amont** localisée dans un domaine granitique et gneissique, caractérisée par une forte pente et une granulométrie grossière. Les teneurs en azote et en phosphore des sédiments et de l'eau sont faibles. L'eau de surface présente des concentrations élevées en fer. Les teneurs en phosphore apatitique révélées par la spéciation du phosphore y sont faibles et la proportion de PIA est donc négligeable.

- **Une zone intermédiaire** située dans un domaine calcaire et marno-calcaire. Cette zone présente un enrichissement en PIA par rapport à la zone amont sans doute lié à la présence de carbonates de calcium plus abondants en milieu sédimentaire.

Les teneurs en azote ammoniacal et en orthophosphates dans l'eau de surface et l'eau interstitielle augmentent considérablement à l'aval d'Angoulême ainsi que les teneurs en azote et en phosphore des sédiments secs. La spéciation du phosphore entre l'amont et l'aval d'Angoulême met en évidence un apport de PINA, par cette agglomération, lié à l'activité humaine.

- Une zone aval proche de l'estuaire et localisée dans un milieu influencé par l'effet des marées. Les teneurs en chlorures et en sodium rencontrées dans cette zone caractérisent l'influence du domaine maritime. Le battement des marées provoque un brassage important des sédiments. La mise en suspension des sédiments produit une forte turbidité vraisemblablement responsable des teneurs en fer particulière élevées. Le brassage des sédiments entraîne une oxydation des sédiments de surface présentant un fort rH et diminue les écarts de concentration entre l'eau de surface et l'eau interstitielle. L'oxydation et le brassage des sédiments ne permettent pas d'observer des teneurs importantes en azote ammoniacal et en orthophosphates dissous, ces derniers devant être vraisemblablement piégés par des hydroxo-complexes ferriques particuliers. La granulométrie très fine des sédiments prélevés dans cette zone reflète sans doute les très faibles pentes rencontrées dans la partie aval de la Charente.

2 - ETUDE DES VARIATIONS SAISONNIERES DES PARAMETRES DE LA COLONNE D'EAU ET DES SEDIMENTS.

2.1 - Stratégies de choix des paramètres et des stations.

Deux sites d'étude sont retenus dans un premier temps, Chaniers et Port-d'Envaux (figure 4.1). Chaniers est localisé à l'amont de Saintes et Port-d'Envaux se situe en aval de Saintes et six kilomètres en amont du barrage de Saint-Savinien qui assure le maintien du niveau de la Charente en période d'étiage. Ces deux sites sont soumis à l'effet mécanique de la marée, le niveau d'eau variant d'au moins 50 cm suivant les marées.

L'étude des variations saisonnières sur les 2 sites de Chaniers et Port-d'Envaux est réalisée à partir des échantillons prélevés durant une année au cours des quatre campagnes suivantes : Novembre 1986, Février, Mai et Août 1987.

Les résultats recueillis lors de ces quatre campagnes, pour l'ensemble des paramètres présentés dans le chapitre précédent, sont regroupés à l'annexe 2. Ils sont traités par une technique de l'analyse de données : l'Analyse en Composantes Principales (A.C.P.), afin de préciser les paramètres et les sites d'observation caractéristiques (COLIN, 1986). L'A.C.P. devrait ainsi permettre de simplifier les campagnes de terrain de la seconde année d'observation en limitant le nombre de paramètres et de sites étudiés.

2.11 - Analyses en composantes principales.

Les A.C.P. sont réalisées à l'aide du logiciel ANCOMP-202 d'après YAGOLNITZER et TABET issu de la bibliothèque ADDAD (Association pour la Diffusion et le Développement de l'Analyse de Données).

Les paramètres pris en compte pour les A.C.P. sur les eaux et les sédiments sont indiqués dans le tableau 4.3. Dans l'eau interstitielle, les variables NNO2 et NNO3 ne sont pas prises en compte car leurs concentrations sont inférieures aux limites de détection ainsi que FE, PTOT et PPO4 qui n'ont pas pu être déterminées correctement durant les trois premières campagnes, ces campagnes ayant été mises à profit pour l'élaboration du protocole décrit dans le chapitre III.

Fraction analysée	Termes des variables de l'A.C.P.	Paramètres correspondants aux variables
Eaux de surface et eaux interstitielles*	PH COND COT PTOT* HCO3 CL SO4 NNO2* NNO3* PPO4* CA MG NA K FE* NNH4 NORG	pH. Conductivité. Carbone organique total. Phosphore total. Bicarbonates. Chlorures. Sulfates. Nitrites exprimés en N. Nitrates exprimés en N. Orthophosphates en P. Calcium. Magnésium. Sodium. Potassium. Fer total. Azote ammoniacal en N Azote organique en N.
Sédiments	HUM P2O5 NTOT S500 S200 S50 1F50 MO CTOT CMIN CORG CARB	Teneur en eau. Phosphore total en P ₂ O ₅ . Azote Kjeldahl. Fraction granulométrique comprise entre 2 mm et 500 microns. Fraction comprise entre 500 et 200 microns. Fraction comprise entre 200 et 50 microns. Fraction granulométrique inférieure à 50 microns. Perte au feu. Carbone total. Carbone minéral. Carbone organique. Carbonates.

Tableau 4.3. - Variables des A.C.P. et paramètres correspondants. Les variables avec une * ne sont pas prises en compte dans l'A.C.P. des eaux interstitielles.

Caractères communs pour les 3 A.C.P. : Localisation et Mois de la campagne				Caractères pour la colonne d'eau	Caractères pour les eaux interstitielles et les sédiments
1er caractère	2ème caractère	3ème caractère	4ème caractère		
C pour Chaniers	1 pour la zone amont du site	N pour Novembre	S pour Surface au milieu du chenal	0 couche	0-5 cm
P pour Port-d'Envaux	2 pour la zone médiane du site	F pour Février	F pour Fond au milieu du chenal	1 couche	5-15 cm
	3 pour la zone aval du site	I pour Mai	X pour Bordure du chenal	2 couche	15-25 cm
		U pour Août	Sans caractère pour la mi-profondeur	3 couche	25-35 cm
				4 couche	35-45 cm
				5 couche	45-55 cm

Tableau 4.4 - Nomenclature des individus utilisés dans les A.C.P.

Ex.: P1IF représente un échantillon d'eau de fond prélevé à Port-d'Envaux amont au mois de Mai 1987.

C2U4 représente un sédiment ou son eau interstitielle prélevé à Chaniers médian en Août dans la couche 35-45 cm.

La nomenclature des individus utilisés pour les A.C.P. est expliquée dans le tableau 4.4. L'absence du 4ème caractère dans la nomenclature des eaux de surface indique un prélèvement à mi-profondeur (4 mètres) réalisé à marée descendante.

EAU de SURFACE.

La matrice des corrélations du tableau 4.5 suggère pour des coefficients de corrélation supérieurs à 0,85, les regroupements suivants :

- conductivité, bicarbonates, calcium et nitrates,
- nitrites et magnésium.

L'association conductivité, bicarbonates et calcium, déjà présentée dans le paragraphe précédent (figure 4.3), est un phénomène classique des eaux naturelles continentales drainant un bassin versant calcaire et marno-calcaire. Les teneurs en nitrates des eaux de surface de la Charente semblent évoluer parallèlement à la conductivité.

La corrélation entre nitrites et magnésium ne trouve pas d'explication au simple examen de ces résultats.

Les deux premiers vecteurs propres expriment 61 % de la dispersion des variables, 41 % de la variance totale étant représentés sur le premier facteur.

La position des variables et leurs corrélations avec ces deux vecteurs propres indiqués dans le tableau 4.6 mettent en évidence les rôles de la conductivité et dans une moindre mesure, des bicarbonates, calcium, nitrates, sulfates et nitrites dans la représentativité de l'axe 1 (1er facteur). Il convient de remarquer sur ce tableau la position négative du sodium sur le premier axe. Cette apparente contradiction entre l'augmentation de la teneur en sodium et celle de la conductivité s'explique par le fait qu'en milieux continentaux carbonatés, les teneurs en sodium sont faibles et n'influencent pratiquement pas la conductivité, tandis que les teneurs en bicarbonates et calcium contrôlent la conductivité comme l'illustre par ailleurs, la matrice des corrélations (tableau 4.5). Les valeurs du tableau 4.6 suggèrent le contrôle du COT dans la répartition suivant le second axe.

La représentation des variables et des individus suivant les deux premiers axes de la figure 4.6 permet de préciser les tendances générales des eaux de surface de la Charente. Il apparaît que les échantillons de Novembre s'opposent à ceux d'Août

	PH	COND	COT	PTOT	HCO3	CL	SO4	NNO2	NNO3	PPO4	CA	MG	NA	K	FE	NNH4	NORG
PH	1000																
COND	157	1000															
COT	-715	32	1000														
PTOT	-640	-237	402	1000													
HCO3	309	<u>889</u>	-228	-74	1000												
CL	286	501	-245	-75	591	1000											
SO4	-6	742	357	-60	598	11	1000										
NNO2	2	700	274	-307	407	-54	804	1000									
NNO3	399	<u>851</u>	-36	-549	633	379	647	807	1000								
PPO4	220	470	-359	328	777	351	260	1	146	1000							
CA	336	<u>885</u>	-263	-150	<u>942</u>	709	465	341	678	673	1000						
MG	-247	483	543	-20	166	-131	703	<u>883</u>	573	-135	108	1000					
NA	-535	-569	59	629	-394	77	-660	-779	-809	-31	-330	-575	1000				
K	-636	-281	495	182	-535	-44	-407	-84	-224	-586	-384	139	416	1000			
FE	-372	-274	0	419	-120	99	-388	-527	-530	145	-84	-346	638	161	1000		
NNH4	-36	-349	-309	200	-266	264	-718	-376	-248	-3	-120	-267	477	465	360	1000	
NORG	-119	-548	-45	-144	-696	-118	-673	-281	-270	-606	-508	-172	317	666	221	648	1000

Tableau 4.5 - Matrice des corrélations entre les variables de l'eau de surface.
Tous les coefficients sont multipliés par 1 000.

-----*											
: J1 : QLT POID INR: 1#F COR CTR: 2#F COR CTR:											
-----*											
1: PH :	983	59	59:	408	167	24:	501	251	72:		
2: COND:	998	59	59:	<u>909</u>	<u>826</u>	120:	37	1	0:		
3: COT:	941	59	59:	-72	5	1:	<u>-765</u>	<u>585</u>	167:		
4: PTOT:	981	59	59:	-363	132	19:	22	0	0:		
5: HCO3:	991	59	59:	<u>839</u>	<u>704</u>	102:	420	176	50:		
6: CL :	979	59	59:	322	104	15:	559	312	89:		
7: SO4 :	965	59	59:	<u>836</u>	<u>698</u>	101:	-381	145	41:		
8: NNO2:	981	59	59:	<u>752</u>	<u>566</u>	82:	-562	316	90:		
9: NNO3:	974	59	59:	<u>872</u>	<u>761</u>	110:	-139	19	5:		
10: PPO4:	966	59	59:	451	204	30:	643	413	118:		
11: CA :	973	59	59:	<u>769</u>	<u>592</u>	86:	463	214	61:		
12: MG :	968	59	59:	504	254	37:	-727	528	150:		
13: NA :	960	59	59:	<u>-792</u>	<u>628</u>	91:	299	89	25:		
14: K :	971	59	59:	-553	306	44:	-452	204	58:		
15: FE :	996	59	59:	-492	242	35:	339	115	33:		
16: NNH4:	981	59	59:	-523	274	40:	343	118	34:		
17: NORG:	922	59	59:	-667	445	64:	-145	21	6:		
-----*											

Tableau 4.6 - Représentativité des variables de l'eau de surface sur les deux premiers vecteurs propres.

sur le premier axe qui exprime la concentration des ions majeurs contrôlant la conductivité. Cette opposition indique des concentrations en bicarbonates, calcium et nitrates de l'eau de surface plus élevées en Novembre qu'en Août. Ces phénomènes s'expliquent vraisemblablement par un drainage du bassin versant plus important en automne qu'en été (MONTBARBON, 1987) permettant ainsi un accroissement des teneurs en bicarbonates, calcium et nitrates dans les eaux prélevées en Novembre. La position des échantillons de Mai sur le second axe contrôlé essentiellement par le COT traduit un enrichissement en matière organique des eaux de surface de la Charente au printemps.

EAU INTERSTITIELLE.

La matrice des corrélations entre paramètres analysés (tableau 4.7) indique les regroupements suivants (coefficient de corrélation supérieur à 0,85) :

- conductivité, bicarbonates, calcium, azote ammoniacal et potassium,
- chlorures et sodium.

Les corrélations entre conductivité, bicarbonates et calcium sont tout à fait plausibles dans des sédiments issus d'un environnement calcaire et marno-calcaire et indiquent que bicarbonates et calcium contrôlent la conductivité. Les corrélations de ces paramètres avec l'azote ammoniacal et le potassium caractérisent les sédiments de la Charente mais ne trouvent pas d'explications au simple examen de ces résultats.

La corrélation entre Na^+ et Cl^- exprime la présence de chlorure de sodium dans l'eau interstitielle. Cependant, l'absence de corrélations entre conductivité et chlorures ou sodium montre que cette présence de sel n'est pas observée sur l'ensemble des sites. La corrélation entre Na^+ et Cl^- caractériserait apparemment un phénomène local dans l'eau interstitielle des sédiments de la Charente.

68 % de la variance des variables sont exprimés sur les deux premiers vecteurs propres, le facteur 1 représentant à lui seul 50 % de la dispersion totale.

D'après le tableau 4.8, le premier axe semble contrôlé par les paramètres associés à la conductivité, c'est-à-dire, bicarbonates, calcium, azote ammoniacal et potassium, tandis que les chlorures et le sodium influencent considérablement le second axe de répartition comme l'expriment les fortes valeurs négatives des positions de Na^+ et Cl^- sur cet axe.

	PH	COND	COT	HCO3	CL	SO4	CA	MG	NA	K	NNH4	NORG
PH	1000											
COND	-429	1000										
COT	-216	709	1000									
HCO3	-377	<u>989</u>	713	1000								
CL	-261	206	169	112	1000							
SO4	-225	303	385	254	239	1000						
CA	-377	<u>953</u>	687	<u>966</u>	129	110	1000					
MG	-239	610	315	616	47	121	601	1000				
NA	-199	93	97	-5	<u>963</u>	269	-6	-23	1000			
K	-304	<u>881</u>	714	<u>894</u>	102	367	816	524	3	1000		
NNH4	-342	<u>956</u>	669	<u>966</u>	-1	318	<u>888</u>	561	-90	<u>903</u>	1000	
NORG	109	105	45	103	-132	89	86	110	-99	-33	94	1000

Tableau 4.7 - Matrice des corrélations entre les variables de l'eau interstitielle.
Tous les coefficients sont multipliés par 1 000.

-----*											
: J1 : QLT POID INR: 1#F COR CTR: 2#F COR CTR:											
-----*											
1: PH :	998	14	83:	447	200	34:	300	90	42:		
2: COND :	990	14	83:	<u>-985</u>	<u>971</u>	163:	9	0	0:		
3: COT :	998	14	83:	<u>-771</u>	595	100:	-52	3	1:		
4: HCO3 :	993	14	83:	<u>-981</u>	<u>962</u>	162:	111	12	6:		
5: CL :	988	14	83:	-195	38	6:	<u>-938</u>	<u>881</u>	409:		
6: SO4 :	990	14	83:	-372	138	23:	-351	123	57:		
7: CA :	958	14	83:	<u>-936</u>	<u>877</u>	147:	116	13	6:		
8: MG :	999	14	83:	-645	416	70:	135	18	8:		
9: NA :	985	14	83:	-86	7	1:	<u>-959</u>	<u>919</u>	427:		
10: K :	912	14	83:	<u>-918</u>	<u>842</u>	142:	67	4	2:		
11: NNH4 :	975	14	83:	<u>-949</u>	<u>900</u>	151:	187	35	16:		
12: NORG :	997	14	83:	-81	7	1:	234	55	25:		
-----*											

Tableau 4.8 - Représentativité des variables de l'eau interstitielle sur les deux premiers vecteurs propres.

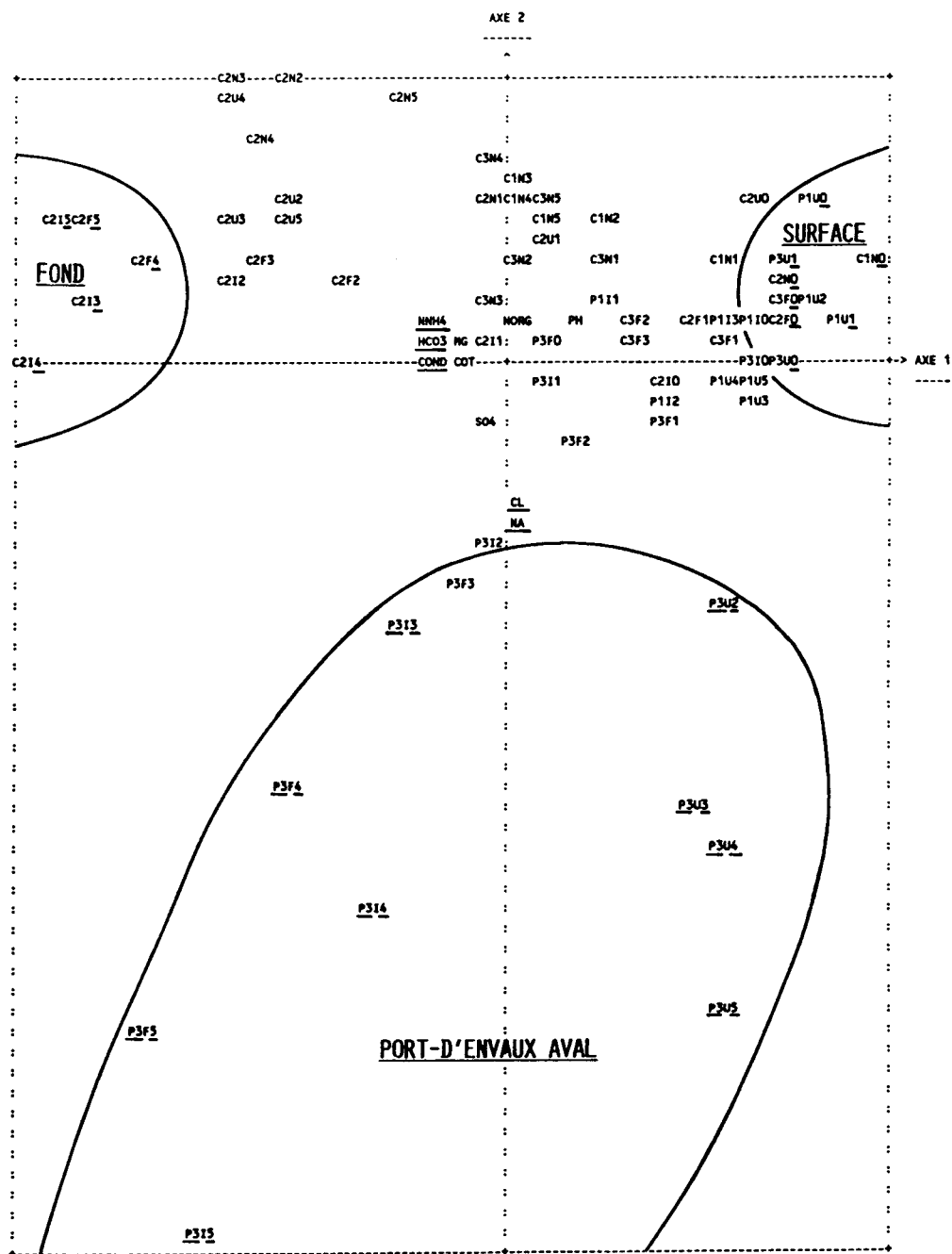


Figure 4.7 - Présentation des variables et des individus de l'eau interstitielle sur les axes 1 et 2.

CA, K et HCO3 sont superposés, seul le dernier apparaît.

La représentation des variables et des individus sur le plan factoriel 1-2, illustrée par la figure 4.7, met en évidence l'opposition entre les eaux interstitielles de surface et celles de fond sur le premier axe qui est fortement influencé par les variables associées à la conductivité. L'augmentation de ces paramètres avec la profondeur, s'explique par la diffusion des eaux interstitielles proches de la surface en contact avec la colonne d'eau de la Charente. En effet, comme on l'a observé lors de la campagne amont-aval (§ 1 de ce chapitre), les concentrations en ions (HCO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+) dissous dans l'eau interstitielle sont très souvent supérieures à celles rencontrées dans les eaux de surface. Compte tenu de cet écart, les ions dissous dans l'eau interstitielle à proximité de l'interface eau-sédiment migrent vers la colonne d'eau diminuant ainsi les concentrations dans les couches de surface.

Les teneurs des eaux interstitielles de fond présentent des concentrations plus élevées que celles de la surface sans que l'on puisse noter de variations, ce qui semble indiquer un état d'équilibre des sédiments dans les couches profondes.

La position des individus prélevés à Port-d'Envaux aval (P3) sur le second axe contrôlé par les teneurs en chlorures et sodium indique une augmentation des teneurs en sel dissous dans l'eau interstitielle avec la profondeur. Cette caractéristique observée uniquement à Port-d'Envaux aval exprime un caractère local de l'augmentation des teneurs en chlorure de sodium déjà présenté à l'examen de la matrice des corrélations.

SEDIMENTS.

L'A.C.P. sur les sédiments fait apparaître les associations de paramètres suivantes, suggérées par la matrice des corrélations représentée au tableau 4.9 :

- azote Kjeldahl, perte au feu, carbone total, carbone minéral, carbone organique et carbonates,
- fraction granulométrique inférieure à 50 microns opposée à celle comprise entre 50 et 200 microns.

L'association de l'azote Kjeldahl à la perte au feu, aux carbonates et aux différentes formes de carbone, déjà observée en partie dans le § 1 de ce chapitre, peut avoir une double origine :

- une représentation des paramètres liés à la matière organique,
- des recoupements entre les différentes formes de carbone et les carbonates.

	HUM	P205	NTOT	S500	S200	S50	1F50	MO	CTOT	CMIN	CORG	CARB
HUM	1000											
P205	615	1000										
NTOT	716	680	1000									
S500	458	168	489	1000								
S200	469	361	381	630	1000							
S50	674	409	512	521	590	1000						
1F50	-693	-423	-556	-623	-698	-983	1000					
MO	752	582	886	525	393	493	-543	1000				
CTOT	810	667	911	601	537	661	-704	928	1000			
CMIN	794	666	859	632	642	722	-768	842	964	1000		
CORG	776	629	904	540	415	570	-609	950	973	877	1000	
CARB	795	668	854	624	643	728	-770	849	963	994	881	1000

Tableau 4.9 - Matrice des corrélations entre les variables des sédiments.
Tous les coefficients sont multipliés par 1 000.

-----*-----*-----*-----*-----*											
: J1 : QLT POID INR: 1#F COR CTR: 2#F COR CTR:											
-----*-----*-----*-----*-----*											
1:HUM :	997	14	83:	853	728	85:	74	6	4:		
2:P205:	996	14	83:	683	467	54:	366	134	98:		
3:NTOT:	925	14	83:	881	775	90:	346	120	87:		
4:S500:1000		14	83:	664	441	51:	-418	175	127:		
5:S200:	998	14	83:	651	424	49:	-540	291	212:		
6:S50:	998	14	83:	773	598	70:	-448	201	146:		
7:1F50:	998	14	83:	-821	674	79:	480	230	167:		
8:MO :	971	14	83:	881	777	91:	327	107	78:		
9:CTOT:	992	14	83:	974	949	111:	168	28	21:		
10:CMIN:	997	14	83:	973	947	110:	17	0	0:		
11:CORG:	972	14	83:	918	844	98:	289	83	61:		
12:CARB:	994	14	83:	974	949	111:	18	0	0:		
-----*-----*-----*-----*-----*											

Tableau 4.10 - Représentativité des variables des sédiments sur les deux premiers vecteurs propres.

L'opposition entre les deux fractions granulométriques (1F50 et S50) traduit la représentativité de ces deux fractions dans la texture des sédiments comme l'illustre l'histogramme des textures de la figure 4.4.

Les deux premiers vecteurs propres expriment 83 % de la dispersion des variables et le premier axe explique à lui seul 71 % de la variance totale.

Ce premier axe regroupe en fait l'ensemble des paramètres mesurés sur les sédiments sauf le phosphore total et les fractions granulométriques grossières (tableau 4.10).

Malgré le manque de discrimination entre les paramètres du sédiment, il est possible de différencier les sites de Chaniers et de Port-d'Envaux comme l'indique la figure 4.8. En effet, sur le premier axe Chaniers présente les plus fortes teneurs en azote et carbone et s'oppose à Port-d'Envaux qui se caractérise par une texture plus fine.

2.12 - Synthèse des analyses en composantes principales.

L'A.C.P. des eaux de surface met en évidence les variations saisonnières de la qualité des eaux de surface de la Charente quels que soient les sites et la profondeur du prélèvement dans la colonne d'eau. Toutefois et compte tenu de l'incidence du barrage de St-Savinien, il convient de conserver un échantillonnage de surface et de fond pour tenter de mettre en évidence une hétérogénéité de la colonne d'eau en période d'étiage.

L'A.C.P. conduite sur les sédiments fait apparaître une redondance des paramètres totaux du sédiment séché, tandis que ceux mesurés dans l'eau interstitielle semblent beaucoup plus discriminants.

Compte tenu des résultats sur les eaux interstitielles et des objectifs de cette étude, les paramètres retenus pour l'étude des eaux sont les suivants :

- azote ammoniacal,
- sodium,
- orthophosphates,
- fer.

L'A.C.P. sur les sédiments séchés fait cependant apparaître une granulométrie plus fine à Port-d'Envaux qui nous suggère de conserver le site de Port-d'Envaux aval présentant un volume de sédiment apparemment plus important que celui de Port-d'Envaux amont.

Bien que les informations fournies par les paramètres du sédiment sec se recoupent largement, l'ensemble de ces paramètres est conservé afin de mettre en évidence une éventuelle variation au cours de la seconde année d'observations.

2.2 - Variations saisonnières de la colonne d'eau.

Les paramètres suivants sont mesurés in situ : température, pH, potentiel d'oxydo-réduction, rH et teneur en oxygène dissous. Les teneurs en PO_4^{3-} , Fe et NH_4^+ sont déterminées au laboratoire.

2.21 - Mesures in situ.

Les variations saisonnières des paramètres observés in situ sont présentées dans le tableau 4.11

Paramètre Période	Température en °C			pH en unité pH			Potentiel rédox en mV (Ag/AgCl)			rH en unité rH			Oxygène dissous en mg/l		
	ES	EM	EF	ES	EM	EF	ES	EM	EF	ES	EM	EF	ES	EM	EF
Février 1987	8,0			7,6			+ 290			32,5			9,7		
Mai 1987	16,8			8,0			+ 320			33,9			10,2		
Août 1987	25,4		22,6	8,3		7,6	+ 284		+ 360	33,7		33,3	12,7		5,2
Mars 1988	12,4		12,4	8,3		8,5	+ 220		+ 230	32		32	8,1		8,1
Juin 1988	20,6		20,5	7,4		7,0	+ 188		+ 150	28,6		26,6	5,9		5,5
Octobre 1988	15,3		15,1	7,5		7,3	+ 144		+ 124	27,4		26,1	8,9		7,5

Tableau 4.11 - Mesures in situ des paramètres suivants : température, pH, potentiel d'oxydo-réduction, rH et oxygène dissous, à Port-d'Envaux aval lors des six campagnes de prélèvement de la colonne d'eau.
ES = eau de surface, EF = eau de fond, EM = eau de mi-profondeur prélevée à marée descendante.

Les **températures**, d'après le tableau 4.11, oscillent entre 8° et 25°C, les plus faibles étant mesurées en Février et les plus élevées en Août. L'écart thermique entre la surface et le fond est toujours faible (inférieur à 0,2°C) sauf pour la campagne d'Août 1987 où il atteint presque 3°C, la température de fond étant plus basse que celle de la surface.

Les écarts **de pH** entre le fond et la surface de la colonne d'eau sont inférieurs à 0,4 unité pH pour l'ensemble des campagnes sauf pour celle d'Août. En Août 1987, le pH de l'eau de fond est égal à 7,6 alors qu'il est de 8,3 dans l'eau de surface, révélant ainsi un écart de 0,7 unité pH.

Les valeurs du **potentiel rédox** et du **rH** présentées dans le tableau 4.11, ne manifestent pas de fluctuations vraiment significatives et illustrent un état d'oxydation quelles que soient les saisons. En effet, tous les potentiels rédox sont positifs et les rH supérieurs à 26 unités rH. On remarque toutefois, pour les valeurs observées en Juin et Octobre 1988 une diminution des potentiels rédox et du rH par rapport aux valeurs mesurées de Février 1987 à Mars 1988. Cette diminution traduit à l'évidence un état d'oxydation moins élevé sans qu'il soit possible de trouver une explication à cette évolution.

Les teneurs en **oxygène dissous** de la colonne d'eau présentent de larges variations puisqu'elles sont comprises entre 5,2 et 12,7 mg/l. Cependant, si les écarts entre la surface et le fond sont généralement faibles, il convient de remarquer qu'en Août 1987 et Octobre 1988, les différences sont plus marquées, 7,5 et 1,4 mg/l respectivement, les teneurs étant plus faibles à proximité du fond de la Charente.

Les mesures in situ permettent donc de caractériser deux campagnes, celles d'Août 1987 et d'Octobre 1988, présentant des différences entre l'eau de surface et l'eau de fond de la colonne d'eau.

2.22 - Teneurs en orthophosphates, fer et azote ammoniacal.

Les concentrations en orthophosphates, fer et azote ammoniacal des eaux de surface et des eaux de fond suivant les campagnes d'échantillonnage sont illustrées par le tableau 4.12.

Paramètre / Période	P-PO ₄ ³⁻ en mg/l			Fe en mg/l			N-NH ₄ ⁺ en mg/l		
	ES	EM	EF	ES	EM	EF	ES	EM	EF
Février 1987	0,10			0,27			0,19		
Mai 1987	0,07			0,83			0,15		
Août 1987	0,09		0,19	0,34		0,73	0,28		0,36
Mars 1988	0,02		0,01	0,73		1,10	0,05		0,05
Juin 1988	0,04		0,04	0,34		0,83	0,12		0,12
Octobre 1988	0,12		0,15	0,13		0,23	0,17		0,19

Tableau 4.12 - Mesures des teneurs en P-PO₄³⁻, Fe et N-NH₄⁺ à Port-d'Envaux aval lors des 6 campagnes de prélèvement de la colonne d'eau.
ES = eau de surface, EF = eau de fond, EM = eau de mi-profondeur prélevée à marée descendante.

Les concentrations en **orthophosphates** mesurées sur la colonne d'eau de la Charente varient entre 0,01 et 0,19 mg/l en P. Généralement, dans les lacs en présence d'oxygène, les teneurs en P-PO₄³⁻ rencontrées sont comprises entre 0,01 et 0,05 mg/l (SYERS et al., 1973 et YOUSEF et al., 1980) et dans le bassin versant de Fall Creek, JOHNSON et al. (1976) observent des fourchettes identiques. Dans la colonne d'eau de la Charente, les plus faibles valeurs mesurées en Mars 1988 sont égales à 0,02 et 0,01 mg/l respectivement pour les eaux de surface et les eaux de fond. Les plus fortes concentrations sont observées en Août 1987 et Octobre 1988 avec des eaux de fond toujours plus riches que les eaux de surface, l'écart entre les deux allant jusqu'à 0,1 mg/l.

Les teneurs en **fer** total des eaux de la Charente, d'après le tableau 4.12, indiquent toujours un écart entre les eaux de surface et les eaux de fond, ces dernières présentant des teneurs plus élevées que les eaux de surface.

Dans le tableau 4.12, la campagne de Mars 1988 se distingue par des concentrations importantes allant jusqu'à 1,10 mg/l de fer, tandis que celle d'Octobre 1988, se caractérise par les plus faibles teneurs mesurées c'est-à-dire inférieures à 0,23 mg/l de fer.

Les concentrations en **azote ammoniacal** dissous dans la colonne d'eau présentent des valeurs inférieures à 0,4 mg/l de $N-NH_4^+$, d'après le tableau 4.12. Il convient de noter que les plus fortes valeurs s'observent pour les campagnes d'Août 1987 et d'Octobre 1988 et mettent en évidence une augmentation des teneurs à proximité du fond. Les concentrations mesurées lors des autres campagnes sont inférieures à 0,19 mg/l, seuil comparable au bruit de fond de 0,2 mg/l rapporté par WUKASCH & MOOS (1984) et ne montrent pas d'écart entre les eaux de surface et les eaux de fond. Les plus faibles teneurs atteignent 0,05 mg/l et s'observent au cours de la campagne de Mars 1988.

Les variations saisonnières des orthophosphates, du fer et de l'azote ammoniacal mettent ainsi en évidence des différences notables entre la campagne de Mars 1988 et celles d'Août 1987 et d'Octobre 1988.

Pour la campagne de **Mars 1988**, les concentrations de $P-PO_4^{3-}$ et $N-NH_4^+$ sont les plus faibles observées, tandis que celles du fer représentent les plus fortes concentrations mesurées en surface et au fond.

Cette campagne s'est déroulée à la fin d'une crue hivernale, c'est-à-dire dans une période de hautes eaux favorable à la dilution des ions en solution dans la colonne d'eau (MEYBECK, 1985). Le mécanisme de dilution peut donc expliquer vraisemblablement les faibles concentrations en ions PO_4^{3-} et NH_4^+ mesurées.

L'augmentation des teneurs en fer total en période de crue semble liée à l'augmentation de la charge en MES, classique en période de hautes eaux (MEYBECK, 1985), qui entraînerait un accroissement de la concentration des particules riches en fer. Un débit élevé susceptible de remettre le sédiment en suspension favorise vraisemblablement la mobilité du fer stocké dans les sédiments sous forme dissoute et particulaire.

Dans un milieu oxygéné le fer en solution se transforme facilement en hydroxo-complexes particuliers (chapitre II) ce qui pourrait impliquer que l'augmentation du fer de la colonne d'eau -en période de crue- soit liée à un accroissement de la concentration en fer particulaire.

Les campagnes **d'Août 1987** et **d'Octobre 1988** se caractérisent par des teneurs remarquablement élevées en orthophosphates et en azote ammoniacal et par un accroissement de ces teneurs avec la profondeur d'échantillonnage de la colonne d'eau. Parallèlement à ces observations, en Août 1987, la température, le pH et la teneur en oxygène dissous chutent avec la profondeur, tandis que seule la diminution de la concentration en oxygène dissous avec la profondeur s'observe en Octobre 1988. L'ensemble des

observations in situ et des résultats d'analyse indique donc un début de stratification de la colonne d'eau en période estivale.

L'augmentation de la teneur en PO_4^{3-} avec la profondeur n'est pas synchrone de celle du fer total comme le montre le tableau 4.12 où les teneurs en fer croissent de manière identique pour les campagnes d'Août 1987 et de Juin 1988 alors que l'augmentation avec la profondeur des concentrations en PO_4^{3-} diffère radicalement pour les deux campagnes. En outre, la présence d'oxygène dissous dans la colonne d'eau en Août 1987 ainsi qu'en Octobre 1988 traduit des conditions aérobies et non des conditions anaérobies comme celles requises pour la désorption simultanée de phosphore et de fer dissous à partir des sédiments (MORTIMER, 1941 et 1942, SYERS et al., 1973 et BOSTRÖM et al., 1982).

Ainsi l'ensemble des observations réalisées en Août 1987 et en Octobre 1988 met en évidence un accroissement des teneurs en NH_4^+ et PO_4^{3-} et suggère une remobilisation de ces éléments stockés dans les sédiments consécutive à la fermeture estivale du barrage de Saint-Savinien. Dans cette situation, l'écoulement de la Charente est stoppé et le fleuve semble se comporter comme un plan d'eau dont l'activité biologique favoriserait l'augmentation des teneurs en orthophosphates et en azote ammoniacal dans la colonne d'eau.

2.3 - Variations saisonnières des sédiments.

Compte tenu des résultats de l'analyse de données (§ 2.1 de ce chapitre), l'ensemble des six couches de sédiments (0-5 cm, 5-15 cm,, 45-55 cm) est étudié sur le site de Port-d'Envaux aval au cours des 6 campagnes saisonnières de Février 1987 à Octobre 1988.

2.31 - Aspects visuels des sédiments.

L'ensemble des carottages effectués à Port-d'Envaux aval sur la rive droite du cours d'eau met en évidence deux zones principales : la première allant de la surface jusqu'à 25 ou 30 cm de profondeur et la seconde représentant la partie inférieure des carottages (de 25-30 cm à 55 cm de profondeur). La description des sédiments est illustrée par le croquis de la figure 4.9.

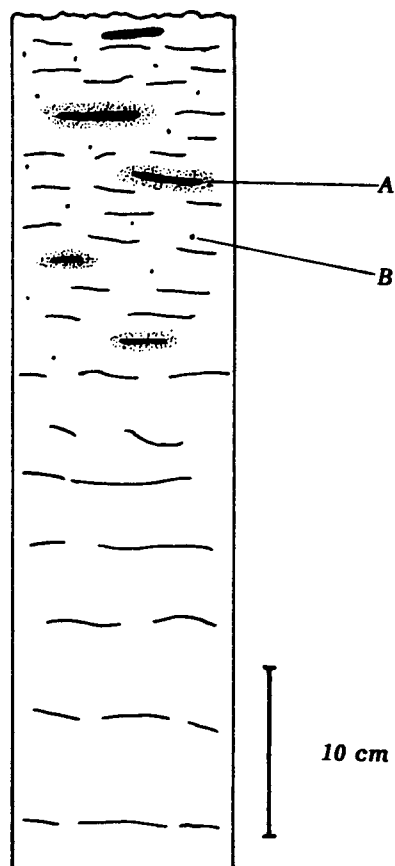


Figure 4.9 - Croquis des échantillons prélevés sur 50 cm de profondeur.

A : débris végétal enveloppé d'un hâlot noirâtre.

B : débris coquillier.

La **zone de surface** (0 à 30 cm de profondeur) est riche en débris végétaux (feuilles, tiges, racines) de taille inférieure à 5 cm, sans doute liés à la présence de roselières à proximité du lieu de prélèvement.

Les sédiments présentent de larges bandes beige clair alternant avec des niveaux noirs discontinus de quelques millimètres d'épaisseur localisés aux environs des débris végétaux.

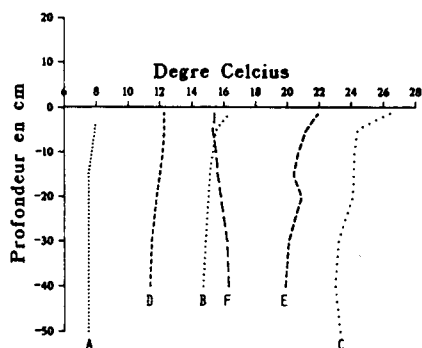
La texture ne paraît pas grossière en l'absence de galets, graviers et sables. Cependant, les débris coquilliers de petite taille (inférieure à 1 mm) sont abondants et il n'est pas rare de trouver dans ces sédiments des coquilles intactes de gastéropodes d'eau douce (nérinées). En période estivale des Unios peuvent apparaître en surface, tandis qu'en profondeur, la présence de civelles n'est pas rare. Ces organismes peuvent engendrer une bioturbation favorisant les échanges à l'interface eau-sédiment.

Lors de la campagne de Mars 1988 réalisée en fin de crue, l'ensemble de la zone de surface des sédiments présente des caractéristiques semblables à celles observées pour la zone de fond décrite ci-dessous. La transformation de la zone de surface en période de crue peut s'expliquer de deux façons. Soit la couche est décapée en période de crue et les sédiments alors observés sont ceux de la zone profonde, d'où leur ressemblance. Soit les matières en suspension (MES) drainées par la Charente en période de crue ont remplacé les sédiments en place et l'aspect de la nouvelle zone de surface paraît semblable à celui de la zone profonde.

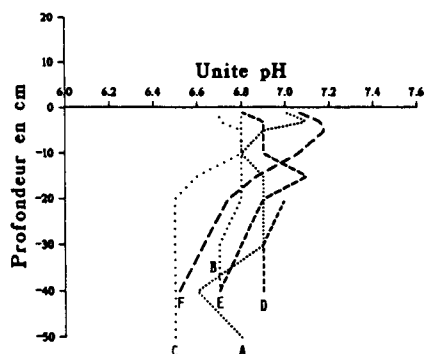
La **zone de fond** (30 à 55 cm de profondeur) présente des contrastes vis-à-vis de la zone de surface. En effet, les sédiments sont de couleur beige clair homogène, c'est-à-dire sans niveaux noirs. Ils sont toujours de texture apparemment fine (absence de galets, graviers et sables) mais sont exempts de débris végétaux et coquilliers. Les sédiments de fond se caractérisent en outre par une adhérence plus marquée sur les parois du carottier que celle observée pour les couches moins profondes.

2.32 - Mesures in situ.

Les mesures in situ qui regroupent : température, pH, potentiel rédox et rH sont réunies sur la figure 4.10. L'absence de mesures dans la couche 45-55 cm des sédiments de Mai 1987, Mars, Juin et Octobre 1988 est due aux difficultés de carottage rencontrées au cours de ces campagnes.

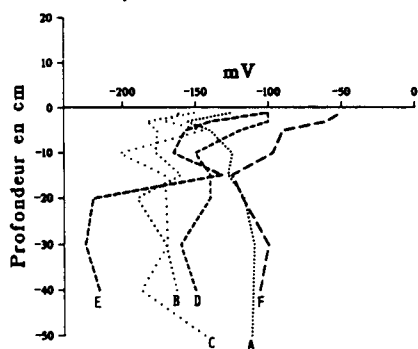


a)

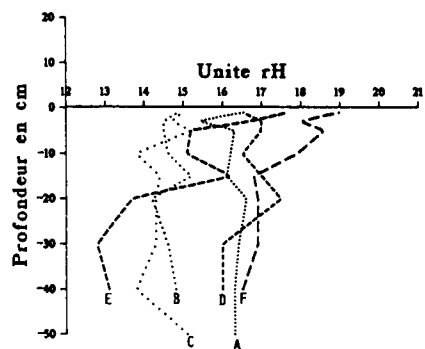


b)

A Fevrier 1987
 B Mai 1987
 C Aout 1987
 D ---- Mars 1988
 E --- Juin 1988
 F -- Octobre 1988



c)



d)

Figures 4.10 - Variations saisonnières à Port-d'Envaux aval des mesures in situ.

a) Température, b) pH, c) potentiel rédox, d) rH.

Les variations de **température** (figure 4.10 (a)) se situent dans la fourchette 7°C-26°C, les plus faibles valeurs étant observées en hiver lors de la campagne de Février 1987 et les plus fortes en période estivale au cours de la campagne d'Août 1987.

Cette figure montre une absence de variation des températures avec la profondeur indiquant une mise à l'équilibre thermique des sédiments jusqu'à 55 cm de profondeur.

Les mesures in situ de **pH** illustrées par la figure 4.10 (b) montrent une faible variation du pH suivant les campagnes et la profondeur, les valeurs étant comprises entre 6,5 et 7,2. On note toutefois sur cette figure une légère tendance à un accroissement de l'acidité avec la profondeur.

Les comportements du **potentiel rédox** et du **rH** (figures 4.10 (c) et (d)) présentent de grandes similarités qui ne sont pas surprenantes compte tenu des faibles variations de pH et des relations entre ces trois paramètres (pH, Eh et rH) que l'on peut exprimer comme suit :

$$rH = \frac{Eh}{RT/2F} + 2 \text{ pH}$$

Les détails de cette expression ont été exposés dans le chapitre III.

Les valeurs de Eh et de rH se situent respectivement entre - 230 et - 50 mV et entre 12,8 et 19 unités rH pour l'ensemble des observations, ce qui traduit le caractère réduit des sédiments. L'examen des figures 4.10 (c) et (d) permet les regroupements de campagnes suivants :

- Octobre, Février, Mars : valeurs moyennes à - 117 mV pour le Eh et à 16,8 pour le rH,
- Mai, Juin et Août : valeurs moyennes à - 169 mV pour le Eh et à 14,7 pour le rH.

Les valeurs mesurées en Mai, Juin et Août traduisent à l'évidence un milieu plus réduit qu'en Octobre, Février et Mars.

Les variations des mesures in situ indiquent donc une mise à l'équilibre thermique des sédiments jusqu'à 50 cm de profondeur ainsi qu'un caractère réduit plus marqué de Mai à Août que d'Octobre à Mars.

2.33 - Eau interstitielle (Port-d'Envaux aval).

Les comportements saisonniers sont observés au cours de 6 campagnes (Février, Mai et Août 1987 et Mars, Juin et Octobre 1988) pour les teneurs en Na^+ et NH_4^+ dissous dans l'eau interstitielle. Les teneurs en PO_4^{3-} et Fe^{2+} de l'eau interstitielle ne sont déterminées qu'à partir d'Août 1987, les campagnes précédentes ayant été mises à profit pour l'élaboration d'un protocole adapté (chapitre III).

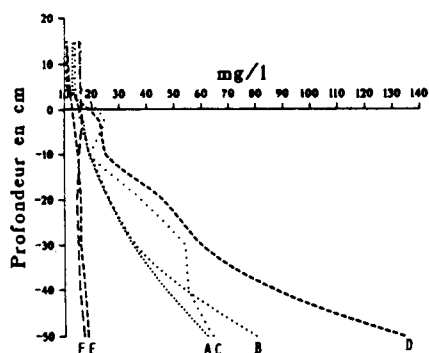
Le comportement du **sodium** dissous dans l'eau interstitielle des sédiments de Port-d'Envaux aval (figure 4.11 (a)) indique un accroissement des teneurs avec la profondeur pour toutes les campagnes sauf celles de Juin et d'Octobre 1988. Cette augmentation avec la profondeur, déjà mise en évidence pour ce site par l'Analyse en Composantes Principales (A.C.P.) -§ 2.1 de ce chapitre-, représente une particularité de la station de Port-d'Envaux aval qui se retrouve durant les 4 premières campagnes de Février 1987 à Mars 1988.

Cette caractéristique du Na^+ se trouve confirmée par l'analyse de carottes de sols prélevés dans une pâture proche du point de prélèvement dont les teneurs en Na^+ mesurées par extraction de bases échangeables (PELLOUX et al., 1971) passent de 244 mg/kg de sédiment sec en surface à 520 mg/kg de sédiment sec à 3 m de profondeur.

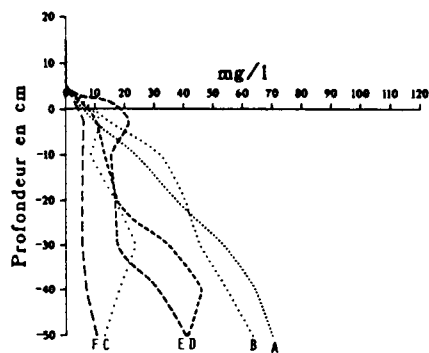
Les sédiments de Juin 1988 à l'inverse, ne présentent pas d'accroissement des teneurs en Na^+ avec la profondeur (figure 4.11 (a)) et ceci jusqu'à plus de 50 cm.

Si l'on tente une explication de cette différence, la première hypothèse que l'on peut avancer est celle d'un remaniement des sédiments par un épisode de crue, mais les variations de débits sont notablement insuffisantes entre Mars et Juin 1988.

La seconde hypothèse pourrait être une modification importante de la porosité des sédiments permettant la diffusion du Na^+ de l'eau interstitielle vers l'eau de surface, entraînant ainsi une diminution des concentrations mesurées. Cette dernière hypothèse semble plus réaliste compte tenu du nombre important de carottages réalisés sur ce site. En effet, les carottages sont prélevés sur quelques dizaines de m^2 et chaque campagne nécessite 15 à 20 carottages qui créent chacun un vide de 60 cm de profondeur sur une section carrée de 12 cm, soit plus de 8,5 litres de sédiment remaniés. Il semble donc qu'un grand nombre de carottages réalisés sur une surface restreinte entraîne une perturbation considérable des sédiments révélée par un comportement paradoxal du sodium. Le sodium joue le rôle, pour les sédiments de Port-d'Envaux aval, d'indicateur de la qualité du prélèvement.

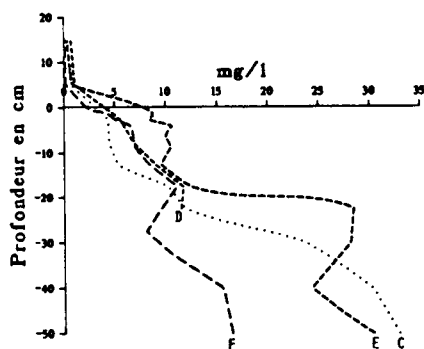


a)

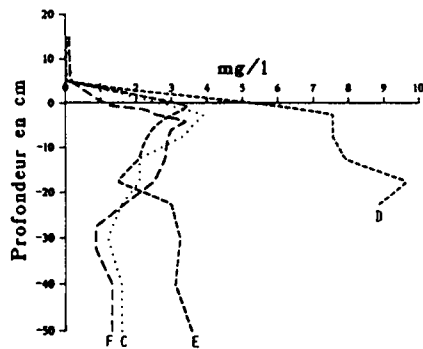


b)

A Fevrier 1987
 B Mai 1987
 C Aout 1987
 D --- Mars 1988
 E --- Juin 1988
 F --- Octobre 1988



c)



d)

Figures 4.11 - Variations saisonnières à Port-d'Envaux aval des teneurs de l'eau interstitielle.

a) Na^+ , b) N-NH_4^+ , c) Fe^{2+} , d) P-PO_4^{3-} .

Compte tenu de ces observations, la campagne d'Octobre 1988 a été réalisée en rive gauche. Sur ce nouveau point de prélèvement les teneurs en sodium de l'eau interstitielle des sédiments non remaniés ne présentent pas d'accroissement avec la profondeur (figure 4.11 (a)), ce qui semblerait confirmer le caractère très local de l'augmentation avec la profondeur des teneurs en Na^+ des échantillons prélevés en rive droite.

L'azote ammoniacal dont les variations sont illustrées sur la figure 4.11 (b) présente un accroissement des teneurs avec la profondeur, observé pendant deux années consécutives, pour les périodes hiémales et vernales. Cette évolution avec la profondeur est semblable à celle rapportée par REDDY et al. (1988) qui attribuent les fortes concentrations de NH_4^+ dans l'eau interstitielle à une importante activité métabolique microbienne locale.

L'augmentation des concentrations avec la profondeur est moins marquée en été (figure 4.11 (b)) et disparaît en automne.

Une tentative d'explication du comportement de l'azote ammoniacal dans l'eau interstitielle des sédiments devrait ainsi tenir compte du rôle déterminant de l'activité microbienne dans le cycle de l'azote comme l'ont montré de nombreux auteurs tels que PETR (1976), MARTIN (1979) et PRISCU & DOWNES (1987).

Les variations saisonnières des teneurs en **fer** de l'eau interstitielle présentées par la figure 4.11 (c) ne paraissent pas affectées par le cycle des saisons. Les concentrations en fer augmentent avec la profondeur comme l'ont déjà observé par ailleurs CALLENDER (1982) et VAN ECK & SMITS (1984).

Les échantillons prélevés en période de crue, en Mars 1988, pour les mesures in situ en fer dissous ne représentent que les concentrations des 20 premiers centimètres du sédiment. Les conditions de hautes eaux rencontrées lors de cette campagne n'ont pas permis d'effectuer des carottages étanches pour les sédiments des couches profondes.

Les **orthophosphates** (figure 4.11 (d)) présentent des variations avec la profondeur différentes de celles du fer. Pour l'ensemble des campagnes, sauf celle de Mars 1988, les concentrations augmentent rapidement de l'interface eau-sédiment jusqu'à 5 cm de profondeur puis décroissent progressivement jusqu'à 25 cm de profondeur. Pour des profondeurs plus importantes, les valeurs varient beaucoup moins. Cette évolution d'ensemble est tout à fait comparable aux données présentées par CARIGNAN & FLETT (1981) et par CALLENDER (1982).

Local	Trophic state	Method	Minimum mg/l	Mean mg/l	Maximum mg/l	Sampling period	Reference
Fegen 6-38 m	O	PF	0.01	0.05	0.11	Su, A	Enell (1975)
Hinnasjön	O	PF	0.02		0.04		Graneli (1975)
Fiolen	O	PF	<0.01	0.04	0.07	W, Sp, Su	Enell (unpubl.)
Sörmogen	O	D	<0.01	0.09	0.20	Su, A	Enell (unpubl.)
Skärsjön 1) 8 m	O	D	0.01	0.05	0.08	Y	Enell & Löf (1983, 1984)
Skärsjön 2) 8 m	O	D		2.83		Y	Enell & Löf (1983, 1984)
Viaaredssjön	O-M	PF	0.07	0.29	0.54	Su, A	Enell & Karlberg (1975)
Öresjö	M	PF	0.10	0.56	1.9	Y	Enell (1979b)
Byasjön 1) 8 m	M-E	D		0.46		Y	Enell & Löf (1983, 1984)
Byasjön 2) 8 m	M-E	D		2.20		Y	Enell & Löf (1983, 1984)
Lillesjön 3)	E	D		0.80		Y	Ripl (1978)
Lillesjön 4)	E	D		0.73		Y	Ripl (1978)
Laduviken	E	D	0.62	0.7	0.77	Sp, Su, W	Enell (1984)
Trekanten	E	D	0.16	1.01	2.66	Y	Enell & Lundqvist (1983)
Vallentunasjön 2 m	E	D	<0.03		2.82	Y	Löfgren (unpubl.)
Vallentunasjön 4 m	E	D	1.45		3.45	Y	Löfgren (unpubl.)
Trummen 3)	E	PF		2.39		W, Su	Bengtsson <i>et al.</i> (1975)
Trummen 4)	E	PF		0.05		W, Su	Bengtsson <i>et al.</i> (1975)
Södra Bergundasjön 1973	HE	PF	2.2	9.3	15.2	Y	Bengtsson (1975)
1974	HE	PF	6.2	9.7	12.9	Y	Lindmark & Bengtsson (1979)
Bysjön 1974-1977	HE	PF	0.33	5.3	8.7	Y	Enell (1980)
L. Woahink	O	C			<0.01		Gahler (1969)
L. Leman 300 m	O-M	C	1.06		1.47	Sp, Su	Nembrini <i>et al.</i> (1982)
L. 227 in the Expe- rimental Lake Ar- ea	O-M	D			>0.001	Y	Schindler <i>et al.</i> (1977)
L. Minoqua 4.5 m	M	C	0.01		0.14	Sp, A	Holdren & Armstrong (1985)
L. Minoqua 12 m	M	C	0.13		0.43	Sp, A	Holdren & Armstrong (1985)
L. Piburger See	M	C	0.02		0.24	Y	Psenner (1984)
L. Kinneret	E	C	0.02		0.80	Y	Serruya <i>et al.</i> (1974)
L. Mendota 5 m	E	C	0.14		0.56	Sp, A	Holdren & Armstrong (1985)
L. Mendota 19 m	E	C	3.27		4.24	Sp, A	Holdren & Armstrong (1985)
L. Wingra 3.5 m	E	C	0.03		1.6	Y	Holdren <i>et al.</i> (1977)
L. Wingra	E	C	0.25		2.7	Y	Holdren <i>et al.</i> (1977)
L. Plusssee	E	C	0.67		3.6	Y	Golachowska (1979)
Stone Lake	HE	?	0.21		3.7	Sp, Su, A	Theis & McCabe (1978)
L. Charles East	HE	?	0.15		2.5	Sp, Su, A	Theis & McCabe (1978)
Funka Bay, Japan	Mar	PF	<0.7		>7.7	Y	Watanabe & Tsunogai (1984)
Mikawa Bay, Japan	Mar	D	0.01		1.86	A, W, Sp	Yoshida (1985)
Narrangansett Bay, USA	Mar	C	0.9		24.8	W, A, Su	Elderfield <i>et al.</i> (1981)

1) at a reference station
2) under a cage fish farm
3) before restoration
4) after restoration

O = oligotrophic
M = mesotrophic
E = eutrophic
HE = hypertrophic
Mar = marine

PF = pressurefiltration
D = dialysis
C = centrifugation

Su = summer value
A = autumn value
W = winter value
Sp = spring value
Y = year value

Tableau 4.13 - Concentrations en phosphore dans l'eau interstitielle des sédiments (environ 0-5 cm) pour différents systèmes aquatiques d'états trophiques différents (d'après ENELL & LÖFGREN, 1988).

Les teneurs mesurées dans les 5 premiers centimètres du sédiment présentent des valeurs maximales comprises entre 3 et 4 mg/l de P. Ces valeurs peuvent être comparées à celles du tableau 4.13 bien que les milieux aquatiques ne soient pas identiques (lacs ou baies). Dans ce tableau les valeurs maximales proches de 4 mg/l caractérisent des états d'eutrophie voire même d'hypereutrophie. On peut donc considérer les sédiments de la Charente comme des sédiments à eau interstitielle riche en phosphore telle qu'elle existe dans des milieux aquatiques susceptibles de présenter une forte production primaire.

Les sédiments de fond prélevés en Juin 1988 se caractérisent pas des teneurs proches de celles mesurées en surface (figure 4.11 (d)). Ce comportement inattendu pourrait s'expliquer par une perturbation de la porosité du sédiment déjà mise en évidence pour les teneurs en sodium des eaux interstitielles.

La campagne de **Mars 1988** se caractérise par des concentrations qui peuvent atteindre plus du double de celles mesurées au cours des autres campagnes (figure 4.11 (d)). Ces valeurs, observées seulement sur les 20 premiers centimètres du sédiment pour les mêmes raisons que celles évoquées plus haut au sujet du fer, seraient vraisemblablement liées à un changement de la nature des sédiments. La présentation visuelle des sédiments (§ 2.31 de ce chapitre) fait état de transformations importantes affectant les sédiments de surface. Ces transformations semblent dues à un apport de sédiments nouveaux présentant le même aspect que les sédiments de fond (§ 2.31) mais dont la nature probablement différente induit des teneurs en orthophosphates élevées dans les eaux interstitielles (figure 4.11 (d)). L'augmentation des concentrations en PO_4^{3-} dans l'eau interstitielle serait donc un évènement associé aux périodes de crues.

2.34 - Sédiments.

Les valeurs moyennes des paramètres mesurés en laboratoire sur les sédiments de Port-d'Envaux aval sont présentées dans le tableau 4.14 pour l'ensemble des campagnes tous niveaux confondus. Pour la majorité des paramètres, les coefficients de variation sont inférieurs à 20 % ce qui traduit une assez bonne homogénéité de la qualité du sédiment compte tenu des variations naturelles pouvant affecter ces milieux. Le coefficient de variation le plus élevé (26 %) calculé pour les teneurs en carbone organique peut être expliqué par le dépôt de quantités variables de débris végétaux et par l'influence de l'activité microbienne sur le cycle du carbone (THURMAN, 1985).

	Concentration en sédiment en g/l	P ₂ O ₅ en %	Azote Kjeldahl en %	Perte au feu en %	Carbo- nates en %	Carbone total en %	Carbone minéral en %	Carbone organique en %
<i>n</i>	36	36	36	36	36	36	36	36
<i>Minimum</i>	425,7	0,08	0,24	6,6	14	5,5	2,7	1,7
<i>Maximum</i>	745,2	0,28	0,41	10,0	33	10,1	4,2	5,9
<i>X</i>	596,0	0,22	0,34	8,1	26,3	6,8	3,3	3,5
<i>s</i>	80,9	0,04	0,04	0,8	5,5	1,0	0,4	0,9
<i>C. V. (%)</i>	14	19	11	10	21	15	12	26

Tableau 4.14 - Caractéristiques des sédiments établies pour l'ensemble des campagnes à Port-d'Envaux aval, tous niveaux confondus.

Les teneurs sont exprimées en % du sédiment sec sauf la concentration en sédiment qui est exprimée en g de sédiment sec par litre de sédiment frais.

La figure 4.12 illustre le rôle prépondérant des fractions fines dans la texture des sédiments (limons, argiles et sables fins) déjà mis en évidence par la figure 4.4. (§ 1.32) et par l'A.C.P. des sédiments (§ 2.11).

Cette figure 4.12 illustre aussi une hétérogénéité de la granulométrie du sédiment qui paraît être en relation avec les saisons et la profondeur. Plusieurs facteurs comme les crues, les battements de marée et les remous dus à la navigation peuvent être responsables de cette hétérogénéité.

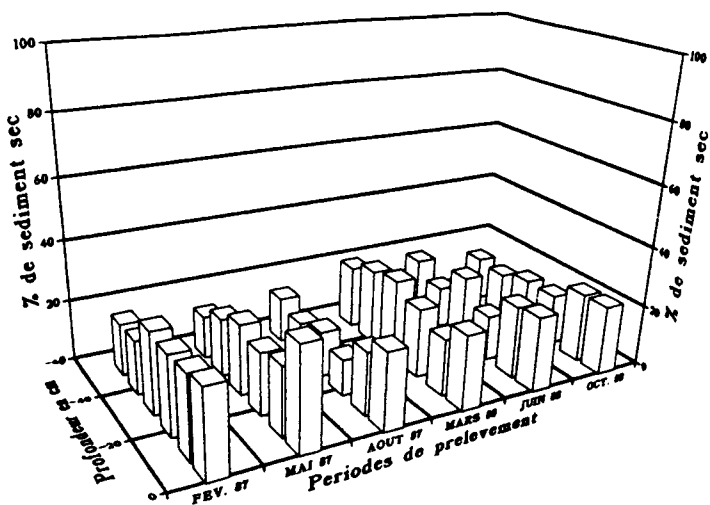
La **spéciation chimique du phosphore** des sédiments de surface (0-5 cm) de Port-d'Envaux aval est illustrée par le tableau 4.15 pour les échantillons prélevés lors des campagnes suivantes :

- Août et Octobre 1987 (campagne amont-aval),
- Mars, Juin et Octobre 1988.

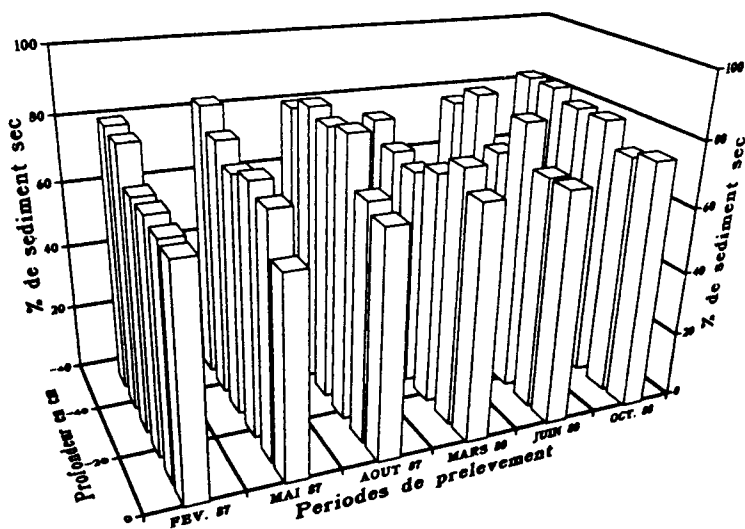
Les résultats de ce tableau indiquent à l'évidence qu'aucun changement dans la répartition des formes du phosphore n'est décelé au cours de la spéciation malgré les faibles coefficients de variation pouvant affecter la mesure du PINA (jusqu'à 5 %) ou celle du PIA (jusqu'à 13 %).

Période de prélèvement	PINA mg/kg	PIA mg/kg	P organique mg/kg	P total mg/kg
AOUT 1987	568 (54 %)	243 (23 %)	237 (23 %)	1.048 (100 %)
OCTOBRE 1987	501 (50 %)	225 (22 %)	278 (28 %)	1.004 (100 %)
MARS 1988	545 (52 %)	246 (23 %)	257 (25 %)	1.048 (100 %)
JUIN 1988	587 (50 %)	249 (21 %)	343 (29 %)	1.179 (100 %)
OCTOBRE 1988	466 (51 %)	224 (25 %)	215 (24 %)	905 (100 %)

Tableau 4.15 - Répartition des formes du phosphore dans la couche de surface (0-5 cm) des sédiments de Port-d'Envaux aval. Les teneurs en P sont exprimées en mg/kg de sédiment sec et en % du phosphore total.



a) Taille comprise entre 200 et 50 μm .



b) Taille inférieure à 50 μm .

Figure 4.12 - Répartition des deux principales fractions granulométriques en fonction des campagnes et des profondeurs à Port-d'Envaux aval.

3 - CONCLUSIONS.

Les observations d'une campagne amont-aval de prélèvements d'eau et de sédiment permettent de distinguer trois zones spécifiques sur le cours de la Charente.

Une **zone amont** située dans un domaine géologique granitique et gneissique qui se caractérise par de faibles teneurs en azote et en phosphore dans l'eau et les sédiments. La granulométrie des sédiments est grossière et l'eau de surface riche en fer. La spéciation du phosphore révèle une faible proportion de phosphore apatitique (en moyenne 5 % du P total), tandis que le PINA facilement mobilisable représente 55 % en moyenne du phosphore total.

Une **zone intermédiaire** recouvrant des terrains calcaires et marno-calcaires qui est marquée essentiellement par l'impact de la ville d'Angoulême. A l'aval de cette agglomération les teneurs en azote et en phosphore augmentent considérablement dans l'eau et les sédiments. La teneur en PINA est multipliée par 4 et celle du phosphore total par 3 par rapport à l'amont de cette agglomération. Les rejets de phosphore par la ville d'Angoulême se traduisent ainsi par une augmentation de la proportion de PINA dans les sédiments.

Une **zone aval** située en milieu maritime et influencée par les marées. Le brassage des sédiments et leur oxygénation y sont importants. Les teneurs en phosphore et en azote de l'eau sont faibles et les concentrations de fer particulaire sont élevées. La spéciation du phosphore indique que 24 % du phosphore total se trouvent sous forme de PIA et 50 % sous forme de PINA.

L'augmentation de la proportion de PIA d'amont en aval de la Charente serait vraisemblablement liée à l'enrichissement en carbonates du milieu sédimentaire par rapport au domaine cristallin.

L'Analyse en composantes principales (A.C.P.) des données recueillies à l'aval de la zone intermédiaire dans une partie proche de l'estuaire, lors de la première année d'étude, fournit les éléments suivants :

- importance des saisons sur la qualité de l'eau de surface,
- variations des teneurs dans l'eau interstitielle en fonction de la profondeur de prélèvements,
- influence du site d'échantillonnage sur le comportement des paramètres observés.

Les résultats des A.C.P. ont donc permis de retenir les éléments suivants pour caractériser les variations observées sur les sédiments du site de Port-d'Envaux aval : Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} et PO_4^{3-} dissous dans l'eau interstitielle.

Les observations de deux années consécutives permettent de distinguer deux périodes favorables à la mobilité de l'azote et du phosphore stockés dans les sédiments :

- Une période de **hautes eaux hivernales** qui entraîne une remise en suspension des sédiments et favorise ainsi le transfert des éléments présents dans les sédiments. Les teneurs en NH_4^+ durant cette période atteignent cependant les plus faibles valeurs observées, apparemment en raison des phénomènes de dilution qui accompagnent les périodes de crues. Pour les orthophosphates, on observe aussi des concentrations peu élevées qui seraient en partie dues à la dilution mais aussi à des phénomènes d'adsorption sur les particules ferriques abondantes en périodes de hautes eaux.

- Une période **d'étéage** durant laquelle on observe une stratification estivale de la colonne d'eau. Cette stratification se traduit par une augmentation des teneurs en PO_4^{3-} , NH_4^+ et Fe ainsi que par une chute du pH et de la teneur en oxygène à proximité du fond. Les variations sont vraisemblablement liées à l'activité biologique. Le développement de cette biomasse semble être favorisé par la fermeture, en période d'étéage, du barrage de Saint-Savinien situé 6 km en aval de Port-d'Envaux et qui assure le maintien du niveau d'eau de la Charente.

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MOBILITE DES ORTHOPHOSPHATES ET DE L'AZOTE AMMONIACAL

L'étude de la mobilité du phosphore stocké dans les sédiments par des essais en réacteur nécessite une bonne connaissance des facteurs susceptibles d'affecter son adsorption et sa désorption. L'ensemble de ces facteurs est présenté dans le chapitre II. La température, le pH, le potentiel rédox, la concentration en phosphore dissous et l'activité biologique apparaissent comme les principaux paramètres qui contrôlent la mobilité du phosphore (DMITRIEVA & EINOR, 1984).

- Le rôle de la **température** est souvent marqué par l'intermédiaire de l'activité biologique. En effet, l'activité bactérienne est souvent plus intense à 25°C qu'à 7°C et une activité bactérienne importante favorise la minéralisation et la désorption du phosphore.

- L'influence **du pH** se traduit, à des pH supérieurs à 9,5, par la formation d'hydroxyapatite qui piège les orthophosphates. Pour les hydroxo-complexes ferriques et les argiles, une désorption se trouve favorisée par une augmentation de pH.

- Le **potentiel rédox** qui définit l'état d'oxydation du fer, traduit une quantité importante de fer ferrique pour des valeurs supérieures à 0 mV par rapport à l'électrode Ag/AgCl (HEM & CROPPER, 1959 et MATHIEU, 1986). Dans l'eau le fer ferrique s'hydrolyse très rapidement (SUNG & MORGAN, 1980), formant ainsi des hydroxo-complexes ferriques (LIJKELEMA, 1980) à fort pouvoir absorbant (STUMM & MORGAN, 1970). Un potentiel rédox positif (électrode Ag/AgCl) favorise l'adsorption des orthophosphates sur les hydroxo-complexes ferriques.

- La **teneur en PO_4^{3-}** de l'eau interstitielle joue un rôle très important dans la désorption des orthophosphates car les équations qui régissent l'adsorption du phosphore sont très souvent des équations d'équilibre. Ainsi une baisse significative de la teneur en P dissous dans l'eau accentue les phénomènes de désorption.

- L'**activité biologique** peut favoriser une désorption du phosphore par minéralisation de la matière organique ou notamment par la formation de microzones réduites. Elle peut aussi piéger les orthophosphates par assimilation. Dans tous les cas, la mise en évidence des phénomènes biologiques demande des durées d'expérience d'au moins 24 heures (OLOYA & LOGAN, 1980). Compte tenu de la courte durée (4 heures) des expérimentations, il semble peu probable qu'une activité bactérienne puisse influencer la mobilité du phosphore. Ce facteur ne sera donc pas pris en compte dans l'interprétation des résultats.

1 - SCHEMA EXPERIMENTAL.

La mobilité du phosphore et de l'azote ammoniacal est étudiée à l'aide du protocole expérimental présenté dans le chapitre III.

L'incidence de trois principaux facteurs est étudiée :

- La température,
- La teneur en oxygène dissous dans l'eau qui influence le potentiel rédox,
- La concentration en MES qui modifie les teneurs en phosphore dissous à l'équilibre.

Le schéma des expérimentations est résumé dans le tableau 5.1.

Séries expérimentales	N° d'ex- périence	Température en °C	Oxygène dissous initialement en % de saturation	Concentration en MES en g/l
<u>1ère série : Prélèvements de Mars 1988</u>				
	1	25	100	20
Températures : 25°C - 7°C	2	7	100	20
Oxyg. dissous : 100 % - 0 %	3	7	0	20
Conc. MES : 20 g/l	4	25	0	20
<u>2ème série : Prélèvements d'Octobre 1988</u>				
	5	25	0	20
	6	25	0	10
Température : 25°C	7	25	0	5
Oxygène dissous : 0 %	8	25	0	2
Conc. MES : 20-10-5-2-1 g/l	9	25	0	1

Tableau 5.1 - Schéma expérimental suivi pour l'étude de la mobilité de PO_4^{3-} et de NH_4^+ stockés dans les sédiments de Port-d'Envaux aval.

La fourchette des températures (7°C à 25°C) tient compte des valeurs mesurées in situ lors de la première année d'étude. Les conditions anoxiques sont retenues pour favoriser la mobilité de PO_4^{3-} et les conditions oxydantes pour simuler le cas le plus fréquemment rencontré sur la Charente. Les concentrations en MES choisies (20 g/l à 1 g/l) permettent de mesurer les teneurs en P- PO_4^{3-} selon la norme NF T 90-023 mais sont largement supérieures aux charges en MES mesurées dans la Charente en période de crue.

Le caractère carbonaté (25 % du poids sec) des sédiments rend délicat un contrôle du pH, en raison des modifications considérables de la force ionique que provoquerait un apport d'acide et la dissolution des carbonates qui en résulterait. Toutefois, les variations de pH au cours des essais en réacteur sont enregistrées en continu ainsi que celles du rH et de la teneur en oxygène dissous. On étudie le comportement du rH et non celui du potentiel rédox, car le niveau d'oxydation du milieu indiqué par le rH tient compte du potentiel rédox, du pH et de la température du milieu ce qui permet d'utiliser directement les mesures de rH sans employer les termes de correction indispensables pour l'exploitation des mesures de potentiel rédox.

Compte tenu du pouvoir absorbant des hydroxo-complexes ferriques vis-à-vis des orthophosphates, l'évolution des teneurs en fer dissous est observée au cours des cinétiques parallèlement à celle des concentrations en phosphore afin de mettre en évidence, pour les sédiments de Port-d'Envaux aval, le rôle du fer dans la mobilité des orthophosphates.

Toutes les expériences du tableau 5.1 ont été réalisées en double, sauf l'expérience 6 qui a été triplée et l'expérience 9 qui n'a donné lieu qu'à un seul essai.

Les figures illustrant les observations utilisent une échelle de temps logarithmique compte tenu des variations très rapides qui ont lieu durant la première minute d'expérimentation. Ces figures ne présentent pas l'ensemble des résultats, mais seulement des exemples représentatifs des phénomènes observés. Le détail des résultats expérimentaux est présenté à l'annexe 3.

L'eau de dilution utilisée pour l'ensemble des expériences provient de la Saône, étant prélevée le jour même de la réalisation de chaque essai. L'eau de la Charente n'est pas utilisée par commodité en raison des volumes importants à prélever et des durées de stockage susceptibles de modifier les caractères physico-chimiques de l'eau de la Charente.

Les compositions des eaux de la Charente et de la Saône sur deux stations permanentes de l'inventaire national de pollution des eaux, pour la période 1987-1988, sont reproduites dans le tableau suivant.

Paramètre	Ca^{2+}		Mg^{2+}		K^+		NH_4^+		SO_4^{2-}		PO_4^{3-}	
	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S
Nombre de mesures	16	4	16	4	16	4	16	21	16	4	16	22
Minimum	58	75	3,5	4,2	1,6	1,9	0,10	0,02	12	24	0,09	0,10
Maximum	130	90	8,3	6,0	3,6	4,4	0,80	0,60	38	38	0,70	0,55
Moyenne	87	83	6	4,8	2,2	3,1	0,30	0,20	25,7	30,4	0,26	0,33
Ecart type	15	6	1	0,9	0,5	1,1	0,20	0,10	6,3	7,2	0,18	0,12

Tableau 5.2 - Fourchettes, moyennes et écarts types estimés pour les teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} en mg/l mesurées sur la Charente (C) et la Saône (S) durant les années 1987 et 1988.

La comparaison des données de ce tableau ne fait pas apparaître de différences significatives entre les deux compositions.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ESSAIS EN REACTEUR.

2.1 - pH, rH et température des sédiments utilisés pour les expérimentations.

Les sédiments utilisés pour les essais en réacteur proviennent du même site (Port-d'Envaux aval) mais ont été prélevés à deux périodes différentes : Mars 1988 et Octobre 1988. Les caractéristiques de ces sédiments sont regroupées dans le tableau 5.3.

<i>Paramètre</i>	<i>pH</i>	<i>rH</i>	<i>Température en °C</i>
<i>Nombre de mesures</i>	18	18	17
<i>Valeur minimale</i>	6,8	11,8	13,1
<i>Valeur maximale</i>	7,1	16,0	21,3
<i>Moyenne</i>	7,0	14,4	18,3
<i>Ecart type</i>	0,1	1,2	2,5
<i>Coefficient de variation en %</i>	1	8	14

Tableau 5.3 - Valeurs du pH, du rH et de la température des sédiments utilisés pour l'ensemble des deux séries expérimentales.

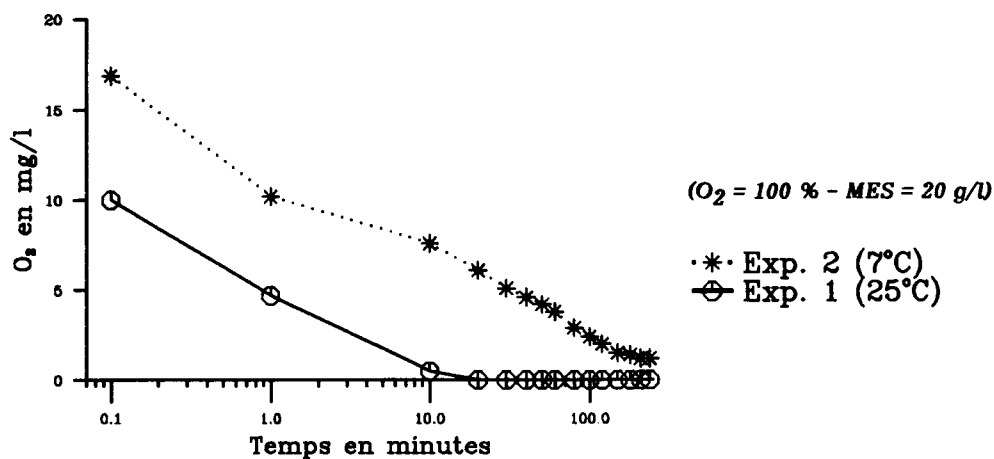


Figure 5.1 - Variations des teneurs en oxygène dissous suivant la température.
 Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments
 sont reportées au temps 0,1 minute.

Les variations de pH des sédiments humides mesurés avant expérimentation en réacteur sont faibles d'après les valeurs présentées dans ce tableau (coefficient de variation égal à 1 %), malgré la discordance des périodes de prélèvement. Il en est de même pour les valeurs de rH dont le coefficient de variation atteint 8 %. L'écart relevé pour les températures provient des conditions de mesure en laboratoire dont la température n'est pas régulée.

Toutefois, les faibles coefficients de variation de ce tableau montrent que la qualité des sédiments, en ce qui concerne le pH et le rH, tend à devenir homogène après un mois et demi de stockage quelles que soient les campagnes de prélèvement.

2.2 - Variations des teneurs en oxygène dissous, du rH et du pH dans le réacteur.

2.21 - Variations des teneurs en oxygène dissous.

L'évolution des teneurs en oxygène dissous au cours des expérimentations n'est étudiée que pour les expériences 1 et 2 où les teneurs initiales en oxygène dissous correspondent à 100 % de saturation. Dans tous les autres cas, la teneur initiale est de 0 % (0 mg/l d'oxygène dissous) et l'introduction de sédiments anoxiques réduits ne permet pas d'observer une modification de la teneur en oxygène dissous qui reste nulle durant les 4 heures d'expérimentation.

Les résultats des expériences 1 et 2 mettent en évidence l'influence de la température sur le comportement de l'oxygène. La figure 5.1 représente les variations enregistrées pour des températures de 25°C et 7°C. Les valeurs au temps 0,1 minute représentent les teneurs en oxygène dissous initiales avant l'introduction du sédiment. Cette figure indique une teneur en oxygène dissous plus importante à 7°C (17 mg/l) qu'à 25°C (10 mg/l). Ce phénomène souvent observé est dû à l'augmentation de la solubilité de l'oxygène dans l'eau associée à une baisse de température (STUMM & MORGAN, 1970). Les concentrations initiales en oxygène mesurées dans ce cas correspondent en réalité à une sursaturation bien que l'appareil de mesure ait indiqué 100 % de saturation. Après une minute d'expérimentation la chute des teneurs en oxygène dissous est très marquée. Pour les essais à 25°C la teneur en oxygène dissous atteint 0 mg/l dès 30 minutes d'expérimentation alors qu'à 7°C elle n'est pas encore nulle après 4 heures d'expérimentation.

Ainsi, la mise en suspension de sédiments réduits abaisse la teneur en oxygène dissous dans l'eau et les teneurs sont d'autant plus faibles que la température de l'eau est plus élevée.

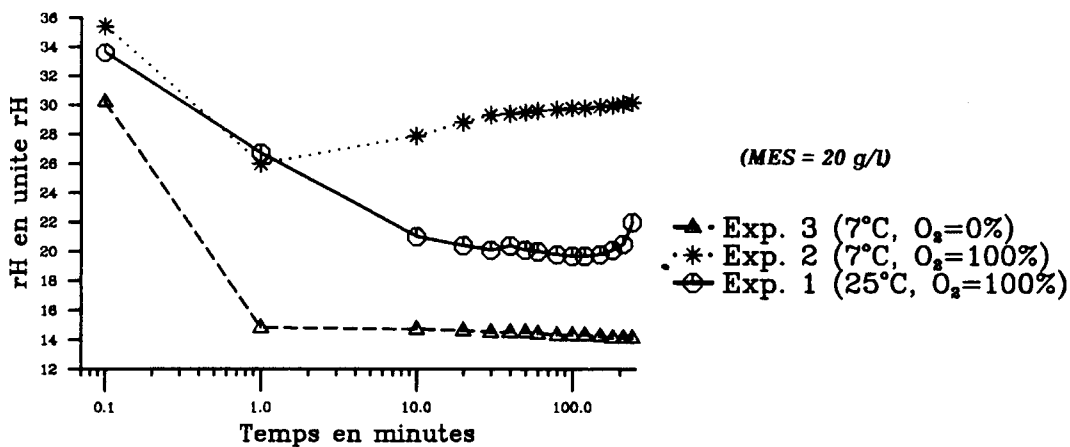


Figure 5.2 - Variations du rH suivant la température et la teneur en oxygène dissous.
Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

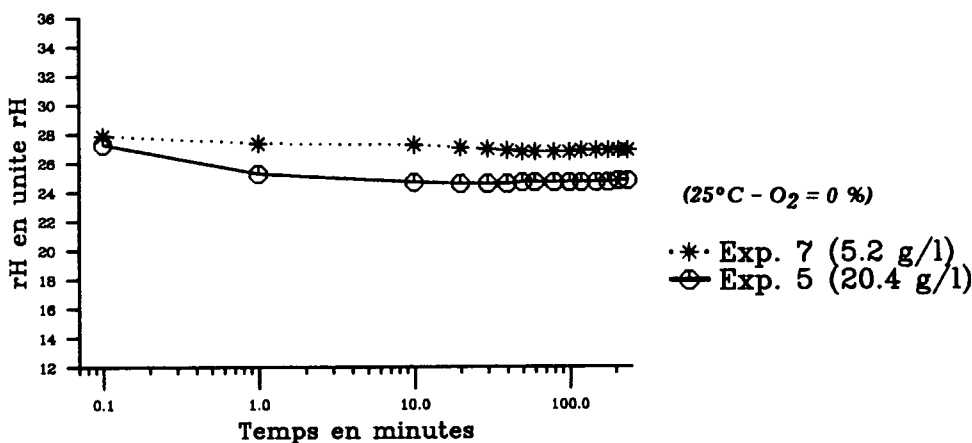


Figure 5.3 - Variations du rH suivant la charge en MES.
Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

2.22 - Variations du rH.

L'évolution du rH en fonction de la teneur en oxygène dissous et de la température est illustrée sur la figure 5.2 qui met en évidence une valeur de rH initiale dans l'eau de dilution (au temps 0,1 minute) plus faible pour les essais en milieu anoxique (expérience 3) que pour les essais en milieu oxygéné (expériences 1 et 2). Cette différence traduit bien le fait que le rH représente l'état d'oxydation du milieu. Une teneur élevée en oxygène caractérise un milieu oxydé dont le rH est important.

L'effet de la température, illustré par les expériences 1 et 2 (100 % d'oxygène dissous), se ressent rapidement en cours d'expérimentation. Après 20 minutes d'expérimentation le rH des essais à 7°C est largement supérieur à celui enregistré lors des essais à 25°C. Cet écart semble lié au comportement de l'oxygène dissous en fonction de la température. En effet, comme il est présenté dans le paragraphe précédent, la teneur en oxygène dissous du mélange eau-sédiment après 20 minutes d'expérimentation est nulle pour des essais à 25°C tandis qu'à 7°C, il reste encore de l'oxygène dissous. En absence d'oxygène, le rH chute très légèrement, ce qu'on observe à 25°C, alors qu'en présence d'oxygène dissous, le rH augmente sensiblement. Ces observations peuvent être dues à une consommation continue d'oxygène par le mélange eau-sédiment. Une fois l'oxygène totalement utilisé, il reste encore des éléments réduits en solution dont l'existence est révélée par les faibles valeurs du rH que l'on observe lors des essais à 25°C.

Ainsi, la mise en suspension des sédiments de Port-d'Envaux dans une eau oxygénée présentant un rH élevé, se traduit par une chute de rH d'autant plus marquée que la température de l'eau est plus élevée. Ce comportement peut être associé aux teneurs en oxygène dissous plus faibles décrites dans le paragraphe précédent pour des températures élevées.

La concentration en MES peut modifier les variations de rH (figure 5.3). Durant la première minute, le rH chute de manière plus prononcée pour les essais avec 20 g/l de MES (expérience 5) que pour les essais à 5 g/l (expérience 7).

Ce comportement est lié à une diminution de la quantité d'éléments réduits dans le mélange eau-sédiment qu'entraîne un apport moins abondant (5 g/l au lieu de 20 g/l de MES) de sédiments réduits dans le réacteur. En effet, le comportement du rH qui traduit l'état d'oxydation du milieu, est sensible aux variations du potentiel d'oxydo-réduction et lorsque ce potentiel décroît, le rH diminue. Plus un milieu est riche en éléments réduits plus la valeur de rH mesurée est faible.

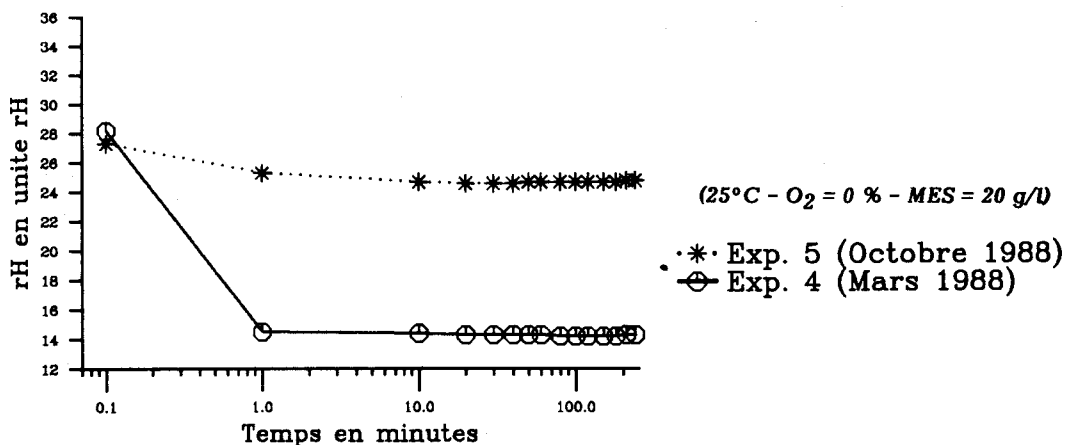


Figure 5.4 - Variations du rH suivant la période d'échantillonnage des sédiments.
 Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

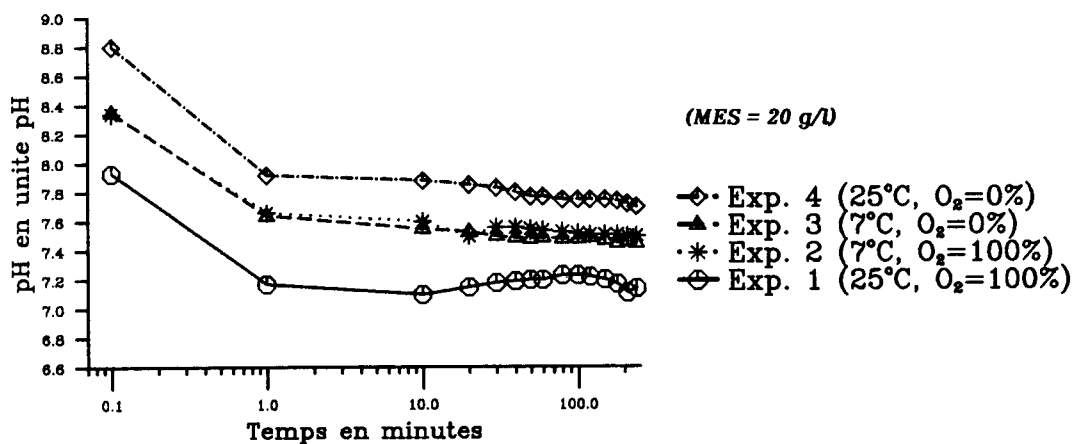


Figure 5.5 - Variations du pH suivant la température et la teneur en oxygène dissous.
 Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

La concentration en fer dissous constituée pour l'essentiel par du fer ferreux (DAVISON, 1979) semble jouer un rôle important dans le comportement du rH.

L'examen de la figure 5.4 montre les inflexions suivantes :

- chute de 14 unités rH pour les essais avec des sédiments de Mars 1988 (Exp. 4),
- chute de 2 unités rH seulement avec des sédiments d'Octobre 1988 (Exp. 5),

alors que les valeurs de rH sont identiques avant l'introduction des sédiments.

Par ailleurs, les analyses de fer dissous sous sa forme réduite (DAVISON, 1979) révèlent une concentration dans le mélange du réacteur plus élevée (en moyenne 2,46 mg/l) lors des expérimentations réalisées avec les sédiments de Mars 1988 que lors des essais avec les sédiments d'Octobre 1988 (en moyenne 1,41 mg/l).

La concentration en fer ferreux du mélange eau-sédiment serait donc en grande partie responsable des variations de rH. Une concentration importante en Fe^{2+} entraînerait ainsi de faibles valeurs de rH. Cette relation Fe^{2+} -rH est également observée au cours des expériences 1 à 4 réalisées en milieu oxygéné (expériences 1 et 2) ou en milieu anoxique (expériences 3 et 4). En effet, après 1 minute d'expérimentation en milieu oxygéné le rH est supérieur à 20 unités rH (figure 5.2) et la teneur en Fe^{2+} dissous inférieure à 0,5 mg/l, alors que pour les essais en milieu anoxique, le rH égale 14 unités rH (figure 5.2) et la teneur moyenne en Fe^{2+} dissous est de 2,46 mg/l.

Cette relation entre le rH et le Fe^{2+} dissous est liée à l'état d'oxydation du milieu exprimé par les valeurs de rH. Plus le milieu est oxydé, plus le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} est élevé et plus le potentiel d'oxydo-réduction est grand. Comme le rH croît avec le potentiel d'oxydo-réduction, un milieu oxydé se traduit donc par des rH élevés et des teneurs en Fe^{2+} faibles, ce qui est bien observé au cours de nos expérimentations.

2.23 - Variations du pH.

Les variations du pH dans le réacteur en fonction de la **température** et de la **teneur initiale en oxygène dissous** sont illustrées par la figure 5.5 qui montre les résultats des expériences 1 à 4. L'allure de ces 4 courbes semblables se caractérise par une baisse de pH de 0,8 unité durant la première minute d'expérimentation et des

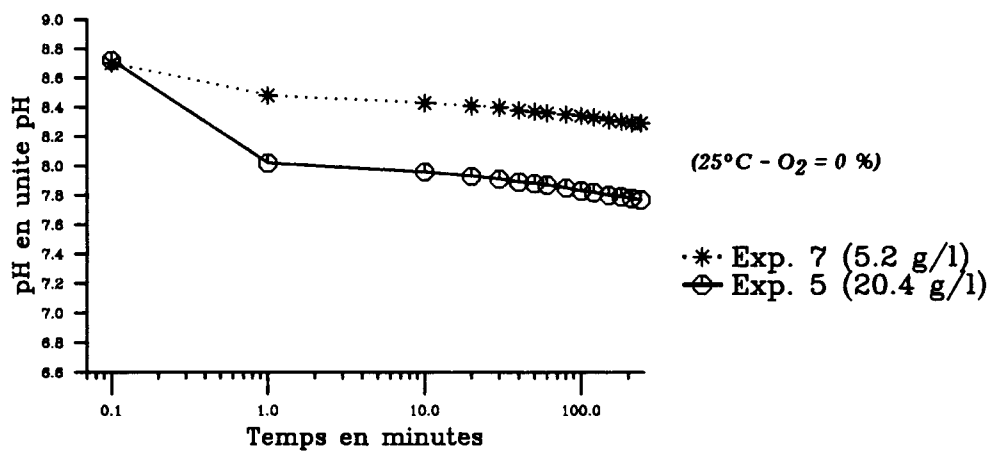


Figure 5.6 - Variations du pH suivant la charge en MES.
 Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments
 sont reportées au temps 0,1 minute.

valeurs stables jusqu'à la fin des expérimentations. Cependant, les valeurs initiales du pH de l'eau de dilution (au temps 0,1 minute) présentent une forte dispersion (0,9 unité pH) que n'expliquent ni les écarts de température, ni les teneurs en oxygène dissous. En effet, si la température contrôlait le pH initial, les valeurs de pH seraient regroupées pour chaque température, ce qui n'est pas le cas, puisque les valeurs observées à 25°C encadrent celles enregistrées à 7°C.

La saturation du milieu en oxygène entraîne un dégazage de gaz carbonique qui appauvrit l'eau en acide carbonique favorisant ainsi une augmentation du pH. Or, à 7°C, les variations de pH n'apparaissent pas suivant le taux d'oxygénation et à 25°C, la saturation du milieu en oxygène se traduit par un pH plus acide qu'en milieu anoxique. Ainsi, les écarts entre les valeurs initiales de pH enregistrées pour les expériences 1 à 4, pourraient s'expliquer par une hétérogénéité du pH de l'eau prélevée dans la Saône qui varie, selon l'inventaire national des pollutions de 1981 et selon les données des années 1987 et 1988, dans une fourchette de 0,5 unité pH en moyenne.

L'influence de la charge en MES sur les variations de pH est décrite sur la figure 5.6 pour les expériences 5 et 7. Cette figure met en évidence, durant la première minute, une baisse de 0,7 unité pH lors des essais à 20 g/l de MES alors que les essais à 5 g/l de MES se caractérisent par une décroissance de 0,1 unité pH seulement.

Ainsi, la mise en suspension de quantités importantes (20 g/l de MES) de sédiments de la Charente lors des essais en réacteur entraîne une baisse marquée des valeurs de pH du mélange eau-sédiment. Moins les charges en MES sont importantes, moins les variations de pH de l'eau de dilution sont grandes.

2.3 - Variations des teneurs en orthophosphates.

2.3.1 - Observations d'ensemble.

L'ensemble des expérimentations réalisées en milieu anoxique permet d'observer les variations de $P-PO_4^{3-}$ illustrées par la figure 5.7. Les résultats des expériences 4 et 7 présentés sur cette figure décrivent les variations des teneurs en $P-PO_4^{3-}$ apportées par le sédiment (eau interstitielle et fraction solide). Les concentrations exprimées au temps 0,1 minute représentent les quantités de phosphore apportées seulement par la dilution de l'eau interstitielle. Cette figure indique une augmentation de la teneur en phosphore dissous dans le mélange eau-sédiment du réacteur durant

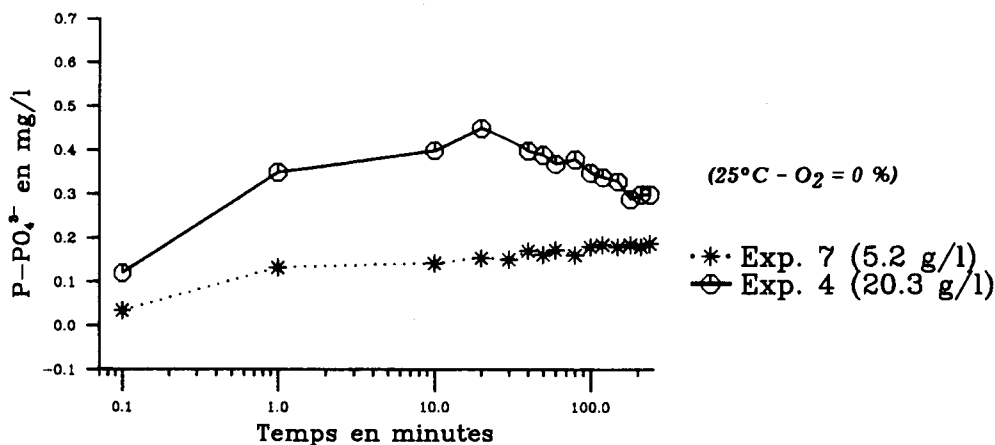


Figure 5.7 - Variations des teneurs en $P-PO_4^{3-}$ suivant la charge en MES.
 Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

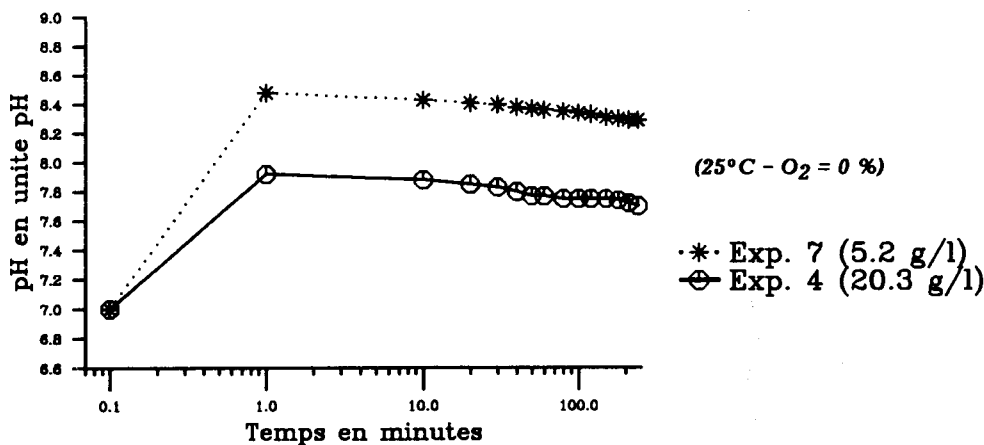


Figure 5.8 - Variations du pH suivant la charge en MES.
 Les valeurs initiales mesurées dans les sédiments avant d'être introduits dans le réacteur, sont reportées au temps 0,1 minute.

la première minute d'expérimentation aussi bien pour les essais à 20 g/l qu'à 5 g/l de MES. Cette augmentation des teneurs en PO_4^{3-} proviendrait d'une désorption rapide des orthophosphates piégés sur les particules, compte tenu des concentrations mesurées qui dépassent largement les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle. Cette désorption rapide, qui est caractéristique d'une désorption physique (chapitre II), serait due à la dilution de l'eau au contact des particules et aux modifications des équilibres établis entre l'eau et les particules qui en découlent. Une baisse de la concentration en phosphore dans l'eau au contact des particules entraîne un départ rapide du phosphore adsorbé sur les particules (désorption physique) afin de rétablir l'équilibre entre la teneur en phosphore dissous et la quantité de phosphore adsorbée.

Les résultats des expériences réalisées avec de fortes charges en MES (20 g/l de MES) sont caractérisés par une augmentation croissante des teneurs en phosphore jusqu'à 25 minutes d'expérimentation puis par une diminution des concentrations jusqu'à la fin des essais comme l'illustre la figure 5.7 (expérience 4). Tandis que pour les expériences réalisées avec de faibles charges en MES (moins de 5 g/l), les teneurs atteintes après une minute d'expérimentation ne présentent qu'un très faible accroissement jusqu'à la fin des essais (figure 5.7, expérience 7).

Pour tenter une explication de ces différences de comportement, il est nécessaire de considérer, en parallèle, les variations des teneurs en orthophosphates et celles du pH.

Dans les sédiments les mesures du tableau 5.3 indiquent un pH de 7 tandis que celui des eaux de dilution du réacteur atteint des valeurs supérieures à 8 unités pH. Au moment de l'introduction des sédiments, le pH de l'eau interstitielle augmente très rapidement comme le montre la figure 5.8 où la valeur au temps 0,1 minute représente le pH des sédiments avant introduction. Le sédiment se trouve donc dilué dans un milieu riche en ions OH^- (pH basique) susceptibles de remplacer les ions HPO_4^{2-} adsorbés sur les particules. La dilution et l'augmentation du pH sont d'autant plus importantes que la charge en MES dans le réacteur est faible (figure 5.8).

Si la désorption rapide observée durant la première minute semble résulter de la dilution de l'eau interstitielle, il paraît vraisemblable que l'augmentation des teneurs en P-PO_4^{3-} entre 1 et 25 minutes lors des essais à 20 g/l de MES soit liée à l'augmentation de pH qui favorise la désorption. En effet, d'après LIJKLEMA (1976 et 1980) la désorption chimique induite par l'accroissement du pH présente une hystérèse, c'est-à-dire que la désorption chimique par échanges de ligands apparaît après l'augmentation du pH. Le pic à 25 minutes résulterait donc de l'augmentation de pH subie par les sédiments.

Les résultats illustrés par les figures 5.7 et 5.8 étant obtenus lors d'essais en milieu anoxique, il est peu probable que des hydroxo-complexes ferriques soient impliqués dans cette désorption chimique. Il paraît plus vraisemblable que ces phénomènes d'échange aient lieu entre la fraction argileuse et l'eau du réacteur compte tenu que la désorption chimique citée précédemment s'applique aussi aux argiles (STUMM & MORGAN, 1970 et ANDERSEN, 1975).

La très faible désorption observée pour les essais avec 5 g/l de MES (figure 5.7), malgré une forte augmentation de pH subie par le sédiment (figure 5.8), peut s'expliquer par un nombre de particules argileuses 4 fois plus faible avec 5 g/l de MES qu'avec 20 g/l de MES. Avec une charge en MES plus faible le nombre de sites susceptibles de libérer du phosphore par échanges de ligands diminue et pour des essais avec moins de 5 g/l de MES, les quantités de phosphore mises en solution par désorption chimique ne sont plus détectables, malgré une augmentation de pH importante. Pour de faibles charges en MES, l'apport de phosphore par la fraction solide du sédiment, se ferait donc essentiellement par désorption physique.

L'abaissement des teneurs en orthophosphates dissous dans le mélange eau-sédiment du réacteur après 30 minutes d'expérimentation lors des essais en milieu anoxique avec 20 g/l de MES (figure 5.7, expérience 4) ne peut pas s'expliquer par des variations de facteurs physico-chimiques au sein du réacteur puisque l'ensemble des facteurs pris en compte présente des valeurs stabilisées depuis les premières minutes d'expérimentation (§ 2.2 du présent chapitre). L'hypothèse que l'on pourrait avancer serait celle d'un fractionnement des agrégats de particules adsorbantes au sein du réacteur. Pour des charges en MES importantes, ce fractionnement se réaliserait à la faveur des chocs entre éléments solides entraînant une augmentation de la surface d'échange entre les particules et l'eau du réacteur ainsi qu'un accroissement des sites d'adsorption susceptibles de piéger le phosphore en solution. Le fractionnement des particules serait donc responsable de la diminution des teneurs en phosphore observée après 25 minutes d'expérimentation pour des essais effectués avec des charges en MES importantes.

L'abaissement des concentrations en phosphore n'apparaît pas lors des expérimentations réalisées avec des concentrations à 5, 2 et 1 g/l de MES. Ce comportement, différent de celui observé avec 20 g/l de MES, peut s'expliquer de deux façons. Soit la charge en MES est trop faible et les chocs entre particules trop peu fréquents, ce qui n'entraîne pas un accroissement du nombre de sites d'adsorption. Soit le fractionnement a toujours lieu, mais en raison du peu de particules fractionnées, le nombre de sites d'adsorption n'augmente pas suffisamment pour que l'effet soit visible lors

des essais en réacteur. De plus, les teneurs en phosphore plus faibles et les augmentations de pH plus marquées avec 5 g/l de MES qu'avec 20 g/l de MES (figures 5.7 et 5.8) diminuent les possibilités d'adsorption de PO_4^{3-} compte tenu de la "compétition" entre les ions OH^- et HPO_4^{2-} pour la fixation sur les sites d'adsorption.

Ainsi l'ensemble des observations réalisées en milieu anoxique (expériences 3 à 9 du tableau 5.1) met en évidence les phénomènes décrits par la figure 5.7 qui, mis en parallèle avec les variations de pH subies par le sédiment (figure 5.8), peuvent s'expliquer par le schéma suivant :

1 - Désorption physique rapide au cours de la première minute d'expérimentation liée à la dilution de l'eau au contact des particules.

2 - Désorption chimique jusqu'à 25 minutes d'expérimentation par échanges de ligands dus à une augmentation de pH. Le phosphore adsorbé sur les argiles est libéré dans l'eau du réacteur. Début du fractionnement des particules adsorbantes.

3 - Réadsorption des orthophosphates liée au fractionnement croissant des particules adsorbantes favorisé par les chocs interparticulaires au sein du réacteur. L'augmentation des surfaces d'échange et du nombre de sites d'adsorption entraîne une diminution de la teneur en phosphore dissous dans le réacteur.

Les phases 2 et 3 du schéma précédent ne sont pas observées lors des expérimentations réalisées avec des concentrations inférieures à 5 g/l de MES, probablement parce que les charges en MES sont trop faibles.

2.32 - Incidence de la charge en MES.

La seconde série d'expériences du tableau 5.1 permet d'étudier l'influence de la charge en MES sur les variations des teneurs en PO_4^{3-} dans l'eau du réacteur pour des expériences en milieu anoxique à 25°C.

La figure 5.9 représente les résultats de deux essais à 20 et 5 g/l de MES qui montrent des teneurs en P-PO_4^{3-} plus fortes pour des charges en MES plus importantes. Les teneurs mesurées semblent liées à des phénomènes de désorption puisqu'elles sont supérieures à la concentration apportée par la dilution de l'eau interstitielle (valeur au temps 0,1 minute). Ainsi, de fortes charges en MES entraînent une augmentation

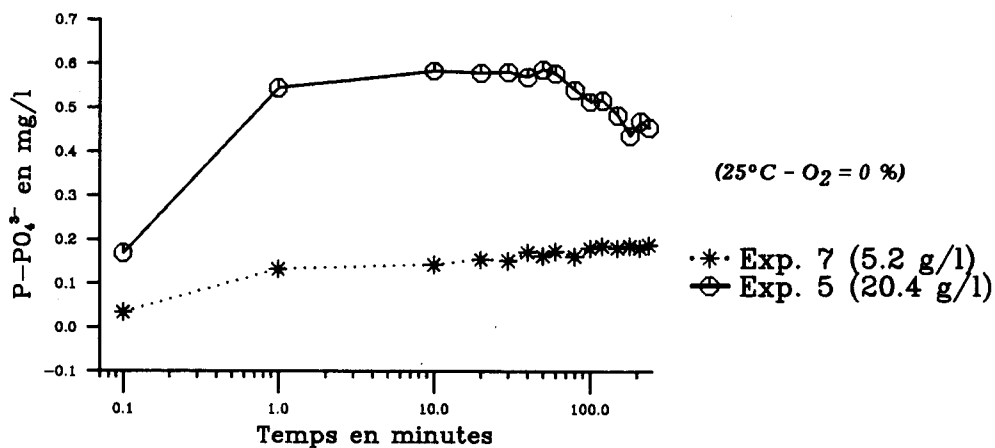


Figure 5.9 - Variations des teneurs en $P-PO_4^{3-}$ suivant la charge en MES.
 Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

importante des concentrations en phosphore dissous. Mais quelle est l'influence de la charge en MES sur l'intensité de la désorption ?

Afin de pouvoir comparer les phénomènes de désorption suivant la charge en MES, il est nécessaire d'homogénéiser les données brutes obtenues au cours des expériences en fonction de trois variables :

- concentration en phosphore initiale contenue dans l'eau de dilution du réacteur,
- concentration en phosphore contenue dans l'eau interstitielle du sédiment frais,
- concentration en MES associée à chaque expérience.

La normalisation des données brutes en fonction de ces 3 variables permet d'exprimer les résultats en **indices de désorption** directement comparables et calculés comme suit :

$$ID \text{ (indice de désorption)} = (C - C_0)/C_0$$

$$C = C_t - C_{ed}.$$

C = concentration apportée par l'eau interstitielle et la désorption éventuelle.

C_t = concentration mesurée au temps t .

C_{ed} = concentration dans l'eau de dilution mesurée avant expérimentation.

$$C_0 = K.C_{ei}$$

K = coefficient de dilution de l'eau interstitielle.

C_0 = concentration apportée par l'eau interstitielle.

C_{ei} = concentration mesurée dans l'eau interstitielle avant expérimentation.

$$K = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \left(\frac{C_{si}}{C_{MES}} - 1 \right)}$$

C_{MES} = concentration de MES mesurée après 4 heures d'expérimentation.

C_{si} = concentration de MES du sédiment initial avant expérimentation.

v = rapport volumique de la teneur en eau sur le volume de sédiment initial avant expérimentation.

avec $ID \text{ nul}$: équilibre entre phases dissoutes et particulaires.

$ID \text{ négatif}$: adsorption sur les phases particulaires.

$ID \text{ positif}$: désorption à partir des phases particulaires.

illustrés par le schéma suivant :

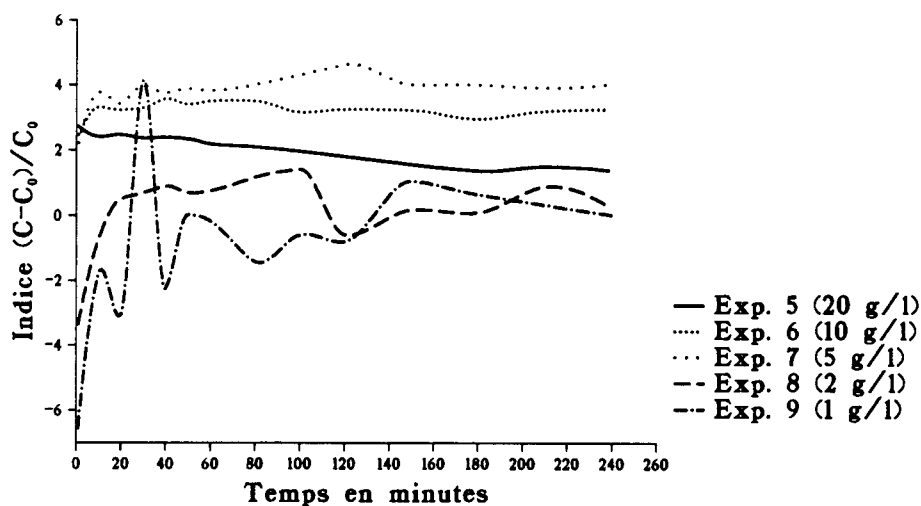


Figure 5.10 - Evolutions des indices de désorption de $P-PO_4^{3-}$ suivant la charge en MES.

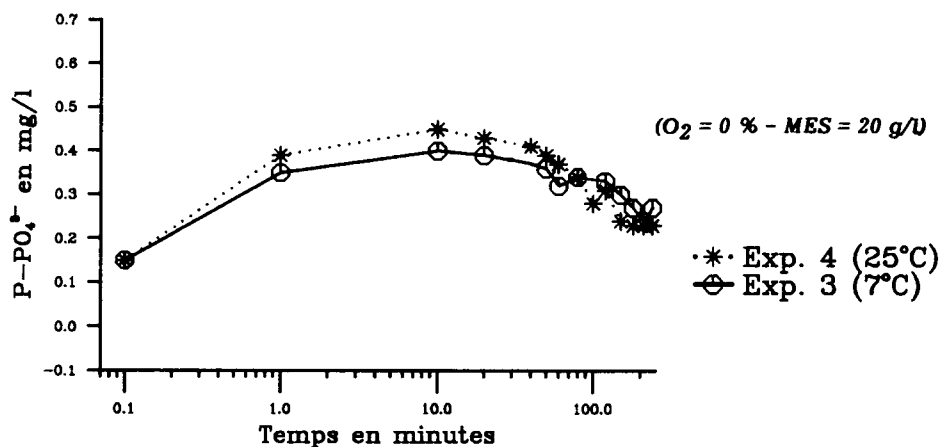
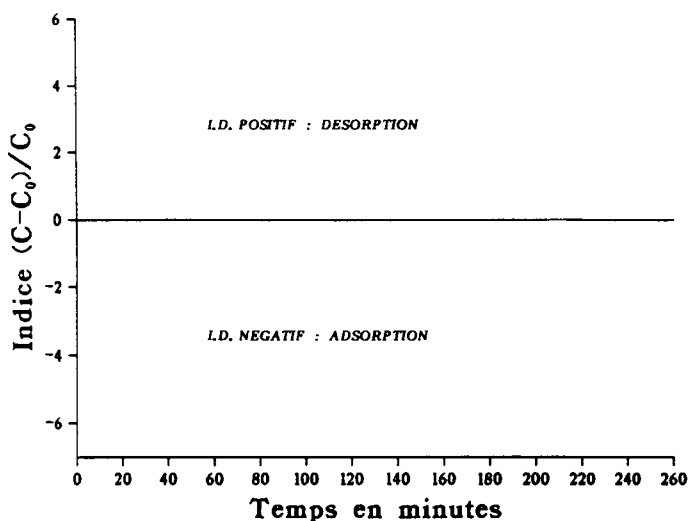


Figure 5.11 - Variations des teneurs en $P-PO_4^{3-}$ suivant la température. Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

SCHEMA SUR LES INDICES DE DESORPTION



Dans la suite de cet exposé, les résultats exprimés sous forme d'indices de désorption représentent les moyennes des cinétiques réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Pour faciliter la lecture, les courbes présentant les variations d'indices de désorption sont lissées et ne représentent donc pas le détail des expérimentations. L'échelle de temps arithmétique de ces illustrations permet une meilleure comparaison des indices de désorption.

L'incidence de la charge en MES sur la désorption du phosphore est illustrée par la figure 5.10 qui montre des indices de désorption rapidement stabilisés pour les essais à 20, 10 et 5 g/l de MES. Elle indique aussi pour ces 3 expériences que la désorption croît lorsque la charge en MES diminue.

Les indices calculés pour les expérimentations à 2 et 1 g/l de MES, présentent des fluctuations importantes en comparaison de celles à 20, 10 et 5 g/l. La concentration apportée par le sédiment, $C = C_t - C_{ed}$, prend souvent des valeurs proches de l'erreur de l'analyse, dans ces conditions on se trouve dans une situation indéterminée qui peut expliquer les fluctuations observées pour la désorption dans le cas des faibles charges en MES.

2.33 - Incidence de la température.

L'effet de la température sur les variations des teneurs en phosphore dissous dans le réacteur est illustré sur la figure 5.11 par les expériences 3 et 4 du tableau 5.1.

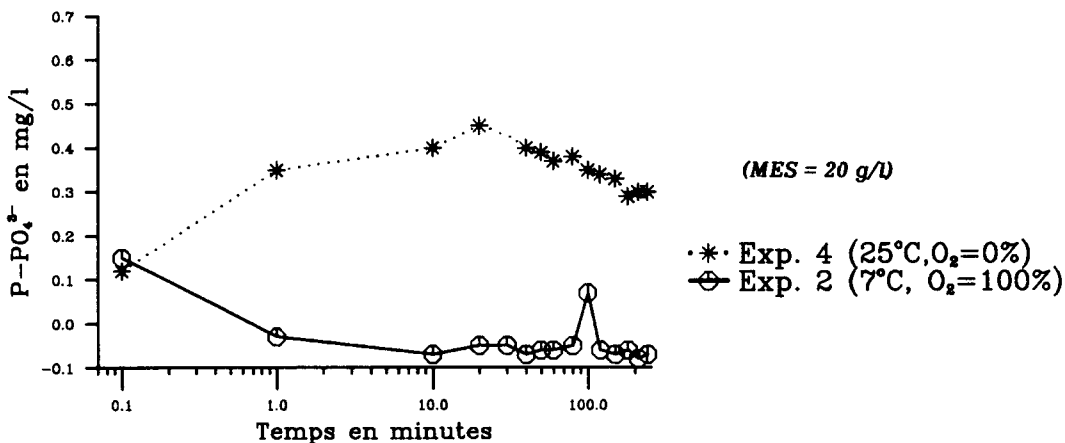


Figure 5.12 - Variations des teneurs en $P-PO_4^{3-}$ suivant la teneur en oxygène dissous. Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

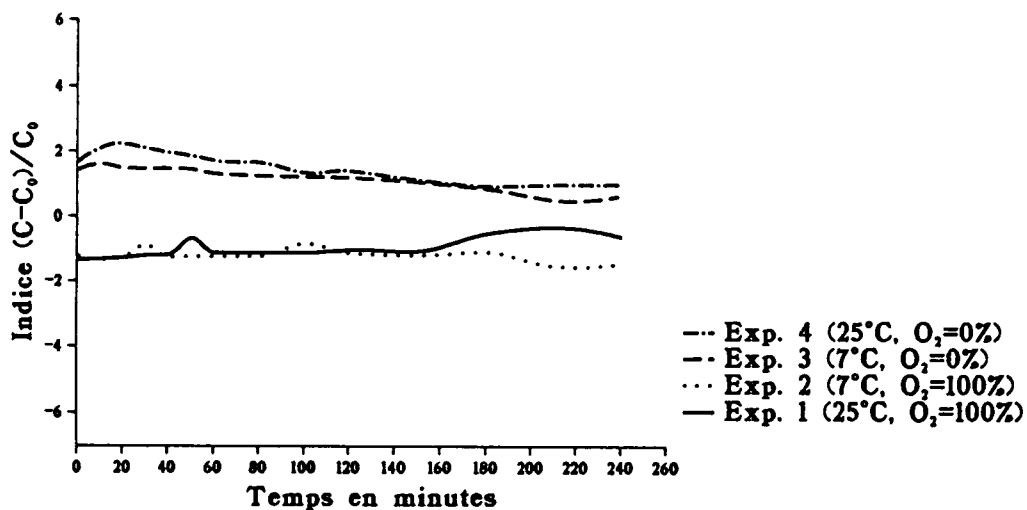


Figure 5.13 - Evolutions des indices de désorption de $P-PO_4^{3-}$ suivant la température et la teneur en oxygène dissous.

Pour cette étude les essais réalisés avec une eau de dilution saturée en oxygène dissous ne sont pas pris en considération car les très faibles teneurs mesurées dans ces conditions ne permettent pas d'observer l'influence de la température sur les concentrations en phosphore dissous. La figure 5.11 montre que la température d'expérimentation ne modifie pas significativement la teneur en phosphore libéré.

L'absence d'incidence de la température sur la mobilité du phosphore peut paraître surprenante au vu des résultats présentés dans la littérature qui proposent une désorption croissante avec la température (FILLOS & SWANSON, 1975, BOSTRÖM et al., 1982, BOSTRÖM & PETTERSSON, 1982 et RAO & DAVIDSON, 1982). Cependant, comme le font remarquer KAMP-NIELSEN (1974), MARTYNOVA (1981) et DMITRIEVA & EINOR (1984) l'activité biologique serait en grande partie responsable de cette augmentation de désorption parallèle à un accroissement de température. Or, dans le cas des essais à court terme (4 heures) l'activité biologique n'intervient probablement pas (OLOYA & LOGAN, 1980). Le manque d'incidence de la température sur la désorption du phosphore, dans la fourchette considérée (7°C - 25°C), serait donc dû au fait que les changements des équilibres d'adsorption sont très faibles dans cette gamme de températures et ne modifient pratiquement pas les taux d'échange de phosphates entre l'eau et les sédiments (MARTYNOVA, 1981).

2.34 - Incidence de la teneur en oxygène dissous.

Les résultats des expériences 2 et 4 de la figure 5.12 indiquent, en milieu anoxique, une désorption de phosphore (concentrations supérieures à la dilution de l'eau interstitielle située au temps 0,1 minute) alors que les concentrations mesurées au cours des essais en milieu oxygéné ne caractérisent pas une désorption puisqu'elles atteignent des valeurs inférieures à la dilution de l'eau interstitielle et fournissent des valeurs négatives. Les teneurs négatives expriment des concentrations en P dissous dans le réacteur inférieures à la teneur initiale de l'eau de dilution (avant introduction du sédiment) car sur cette figure sont représentées les concentrations en phosphore apportées par le sédiment, c'est-à-dire la concentration brute observée moins la concentration initiale de l'eau de dilution ($C = C_t - C_{ed}$). De telles teneurs négatives mettent en évidence qu'en milieu oxygéné, la mise en suspension des sédiments de la Charente peut entraîner un piégeage du phosphore dissous dans la colonne d'eau sus-jacente.

L'expression des résultats sous forme d'indices de désorption illustrée par la figure 5.13 permet de comparer les résultats obtenus lors de la première série d'expériences (températures 25°C et 7°C, saturations en oxygène dissous à 100 % et 0 %, 161

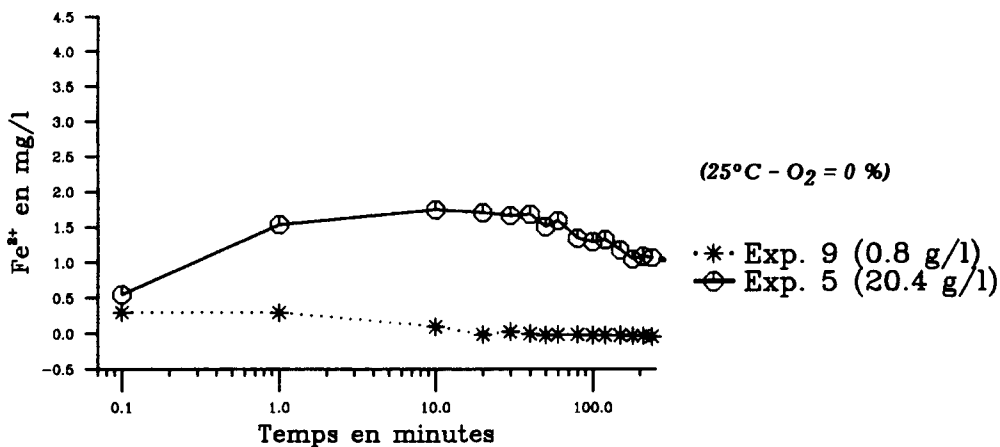


Figure 5.14 - Variations des teneurs en Fe²⁺ suivant la charge en MES.
 Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

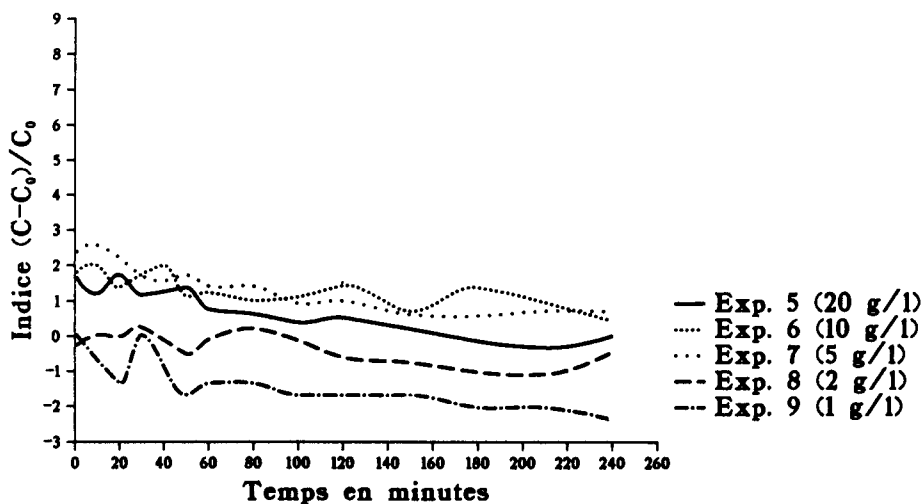


Figure 5.15 - Evolutions des indices de désorption de Fe²⁺ suivant la charge en MES.

charge en MES de 20 g/l). Cette figure met bien en évidence des indices de désorption positifs compris entre 0,3 et 2,2 quelles que soient les températures, pour les expériences en milieu anoxique, tandis que pour les expériences en milieu oxygéné à 7°C et 25°C (expériences 1 et 2), les indices négatifs compris entre - 0,3 et - 1,6 traduisent une adsorption du phosphore dissous.

La teneur en oxygène dissous de l'eau de dilution joue donc un rôle prépondérant dans la mobilité du phosphore stocké dans les sédiments de la Charente.

Les indices de désorption calculés pour des expériences sur les sédiments de Mars 1988 réalisées en condition anoxique à 25°C et avec 20 g/l de MES (figure 5.13, expérience 4), présentent des valeurs comprises entre 0,9 et 2,2, tandis que les expérimentations effectuées dans les mêmes conditions, mais avec des sédiments d'Octobre 1988 (figure 5.10, expérience 5) indiquent des indices compris entre 1,4 et 2,6. L'écart entre ces deux fourchettes pourrait être associé à un très léger enrichissement en orthophosphates mobilisables des sédiments entre les campagnes de Mars et d'Octobre 1988.

2.4 - Variations des teneurs en fer.

De nombreux auteurs (MORTIMER, 1941 et 1942, SYERS et al., 1973, TESSENOW, 1974 et BOSTRÖM et al., 1982) associent la mobilité des orthophosphates à celle du fer. Pour cette raison, nous avons étudié les variations des concentrations en fer dans l'eau du réacteur afin de mettre en évidence les relations pouvant exister, au cours des expériences, entre $P-PO_4^{3-}$ et Fe^{2+} .

2.4.1 - Incidence de la charge en MES.

Les observations des expériences 5 et 9 (figure 5.14) mettent en évidence des teneurs élevées en fer dissous lorsque les charges en MES sont importantes comme c'est le cas pour les orthophosphates.

L'expression des résultats en indices de désorption (figure 5.15) montre une désorption de fer plus forte pour les essais à 5 g/l que pour ceux à 20 g/l. Cependant, l'écart entre les désorptions de fer pour des expériences avec 20 g/l, 10 g/l et 5 g/l de MES semble moins marqué que celui observé pour les orthophosphates (figure 5.10). Pour les essais avec 2 g/l et 1 g/l de MES les indices de désorption sont négatifs et présentent des variations importantes au cours des essais. Ce comportement pourrait être vraisemblablement lié aux concentrations en Fe^{2+} mesurées, souvent proches de la limite de détection.

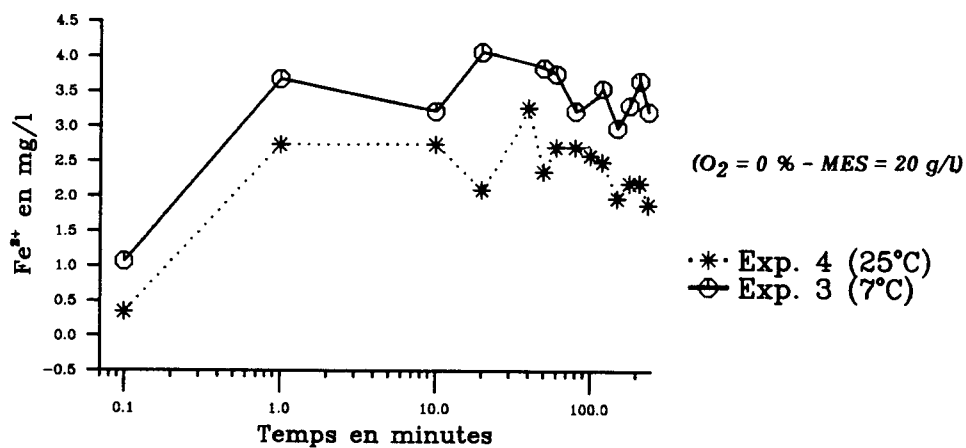


Figure 5.16 - Variations des teneurs en Fe²⁺ suivant la température.

Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

2.42 - Incidence de la température.

Sur la figure 5.16 (expériences 3 et 4) on note des teneurs en fer plus importantes à 7°C qu'à 25°C. Cependant, l'écart entre les deux courbes paraît vraisemblablement lié à la différence entre les concentrations apportées par les dilutions des eaux interstitielles (représentées au temps 0,1 minute). Ainsi, comme pour les orthophosphates, la mobilité du fer ne manifeste pas une dépendance significative vis-à-vis de la température. L'incidence de la température sur la mobilité du fer en milieu oxygéné n'est pas prise en compte car les faibles concentrations mesurées (inférieures à 0,5 mg/l) ne mettent pas en évidence une influence marquée de la température sur les variations des teneurs en fer.

2.43 - Incidence de la teneur en oxygène dissous.

La teneur en oxygène dissous joue un rôle très important dans les variations de concentrations en fer dissous. En effet, la figure 5.16 présente des teneurs supérieures à 2 mg/l mesurées dans des conditions anoxiques tandis qu'une saturation en oxygène de l'eau du réacteur ne permet de déterminer que des concentrations comprises entre 0 et 0,5 mg/l.

Contrairement à ce qu'on observe pour le phosphore lors des essais en milieu oxygéné, les teneurs en fer dissous ne sont pas négatives. La mise en suspension des sédiments de la Charente dans une eau oxygénée n'entraîne donc pas un piégeage du fer dissous dans l'eau de dilution. Ceci s'explique par l'existence de très faibles teneurs en Fe^{2+} dissous dans les eaux oxygénées (HEM & CROPPER, 1959) qui ne peuvent donc pas être piégées du fait de leur quasi absence.

L'expression en indices de désorption des résultats de la première série d'expériences (charge en MES de 20 g/l, températures à 25°C et 7°C et saturations en oxygène dissous à 100 % et 0 %) illustrés par la figure 5.17 met en évidence l'opposition qui existe entre les résultats obtenus en milieu anoxique (expériences 3 et 4) et ceux fournis par les expériences en milieu oxygéné (expériences 1 et 2). Les indices de désorption en milieu anoxique sont compris entre 2 et 5,5 tandis que pour les essais en milieu oxygéné les indices négatifs expriment une adsorption du Fe^{2+} dissous dans l'eau interstitielle. Les deux pics observés pour les expériences 1 et 2 sont vraisemblablement liés à des problèmes analytiques (mauvaises conditions de filtration ou contaminations lors du dosage).

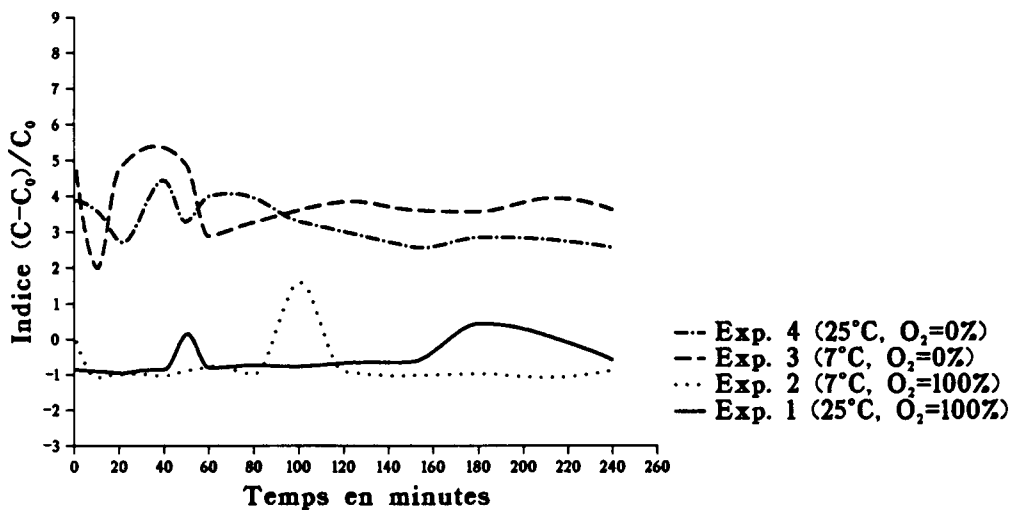


Figure 5.17 - Evolutions des indices de désorption de Fe^{2+} suivant la température et la teneur en oxygène dissous.

La saturation en oxygène dissous dans l'eau de dilution représente donc un facteur majeur dans la mobilité du fer stocké dans les sédiments de la Charente comme c'est le cas pour la mobilité du phosphore (§ 2.34 du présent chapitre). La disparition du Fe^{2+} dissous dans le mélange eau-sédiment du réacteur lors des essais en milieu oxygéné, par rapport aux concentrations importantes mesurées pour des expériences en milieu anoxique, s'explique par la modification de l'état d'oxydation du fer. En milieu anoxique, le fer est dissous sous forme de Fe^{2+} (HEM & CROPPER, 1959 et DAVISON, 1979), tandis qu'en milieu oxygéné la forme oxydée (Fe^{3+}) du fer s'hydrolyse rapidement pour former des hydroxo-complexes (LIJKLEMA, 1980) qui peuvent donner des colloïdes (chapitre II) ou bien se fixer à la surface des particules en suspension (STUMM & MORGAN, 1970). Le fer ferrique se présente donc sous une forme particulière qui se trouve éliminée de la solution par la filtration à $0,45 \mu\text{m}$ (chapitre III). Donc, la mise en suspension des sédiments de la Charente dans une eau oxygénée ne permet pas l'augmentation des teneurs en Fe^{2+} dissous dans l'eau de dilution car dans ces conditions, le fer ferreux soluble se transforme en fer ferrique particulaire.

La comparaison des indices de désorption calculés lors des expériences 4 et 5 (tableau 5.1) réalisées dans des conditions identiques (milieu désoxygéné, température de 25°C et avec 20 g/l de charge en MES) met en évidence une désorption plus importante pour les sédiments prélevés en Mars -indice compris entre 2,6 et 4,5- (figure 5.17). La décroissance de la mobilité du fer en Octobre 1988, contrairement à ce qui est observé pour le phosphore (§ 2.34 du présent chapitre), peut être associée à un appauvrissement en fer du sédiment. Cet appauvrissement serait lié à un départ du fer soluble du sédiment vers la colonne d'eau, départ favorisé par les conditions réductrices et une augmentation de l'activité biologique du milieu en périodes estivales (chapitre IV).

2.5 - Relations fer-phosphates.

Les relations entre fer et phosphates en solution sont exprimées en mg/kg de sédiment sec (C/C_{MES}) pour tenir compte des variations de la charge en MES d'une expérience à l'autre.

$$C = C_t - C_{ed}.$$

C = concentration apportée par l'eau interstitielle et la désorption éventuelle.

C_t = concentration mesurée au temps t .

C_{ed} = concentration dans l'eau de dilution mesurée avant expérimentation.

C_{MES} = concentration de MES mesurée après 4 heures d'expérimentation.

avec $\frac{C}{C_{MES}}$ nul : pas de modifications de la qualité de l'eau de dilution par le sédiment.

$\frac{C}{C_{MES}}$ négatif : piégeage par le sédiment des formes dissoutes.

$\frac{C}{C_{MES}}$ positif : apport par le sédiment de PO_4^{3-} et de Fe^{2+} dissous.

La figure 5.18 (a) illustre les relations linéaires qui s'établissent entre Fe^{2+} et $P-PO_4^{3-}$ lors des essais à 20 g/l de MES (coefficient de corrélation supérieur à 0,90). A l'inverse, on ne retrouve pas cette corrélation (coefficient de corrélation inférieur à 0,30) lors des expérimentations à 10 g/l de MES (figure 5.18 (b)). Dans ce cas, l'absence de corrélation entre Fe^{2+} et PO_4^{3-} indique vraisemblablement des sites d'adsorption différents pour le fer et le phosphore.

L'indépendance du fer et du phosphore dans des sédiments à caractère réduit, comme ceux de la Charente, n'est pas surprenante puisque l'adsorption du phosphore sur les hydroxo-complexes ferriques (phénomène majeur intervenant dans les relations entre Fe^{2+} et PO_4^{3-}) n'est effective qu'en milieu oxygéné (chapitre II) grâce à la formation d'hydroxo-complexes ferriques (STUMM & MORGAN, 1970 et LIJKLEMA, 1980).

Les fortes corrélations observées pour des charges en MES de 20 g/l ne sont pas liées à des phénomènes d'oxydation compte tenu des conditions expérimentales anoxiques. Il paraît plus probable que ces corrélations entre Fe^{2+} et P représentent un artéfact induit par des concentrations en MES trop importantes.

Les résultats des expériences 8 et 9 de la figure 5.18 (c) présentent les dispersions des points obtenus pour de faibles charges en MES (2 g/l et 1 g/l de MES). Cette dispersion ainsi que la présence de nombreuses valeurs négatives s'expliquent par de très faibles variations des concentrations en fer et en phosphore, déjà exposées aux § 2.32 et 2.41 de ce chapitre, qui introduisent de ce fait des incertitudes.

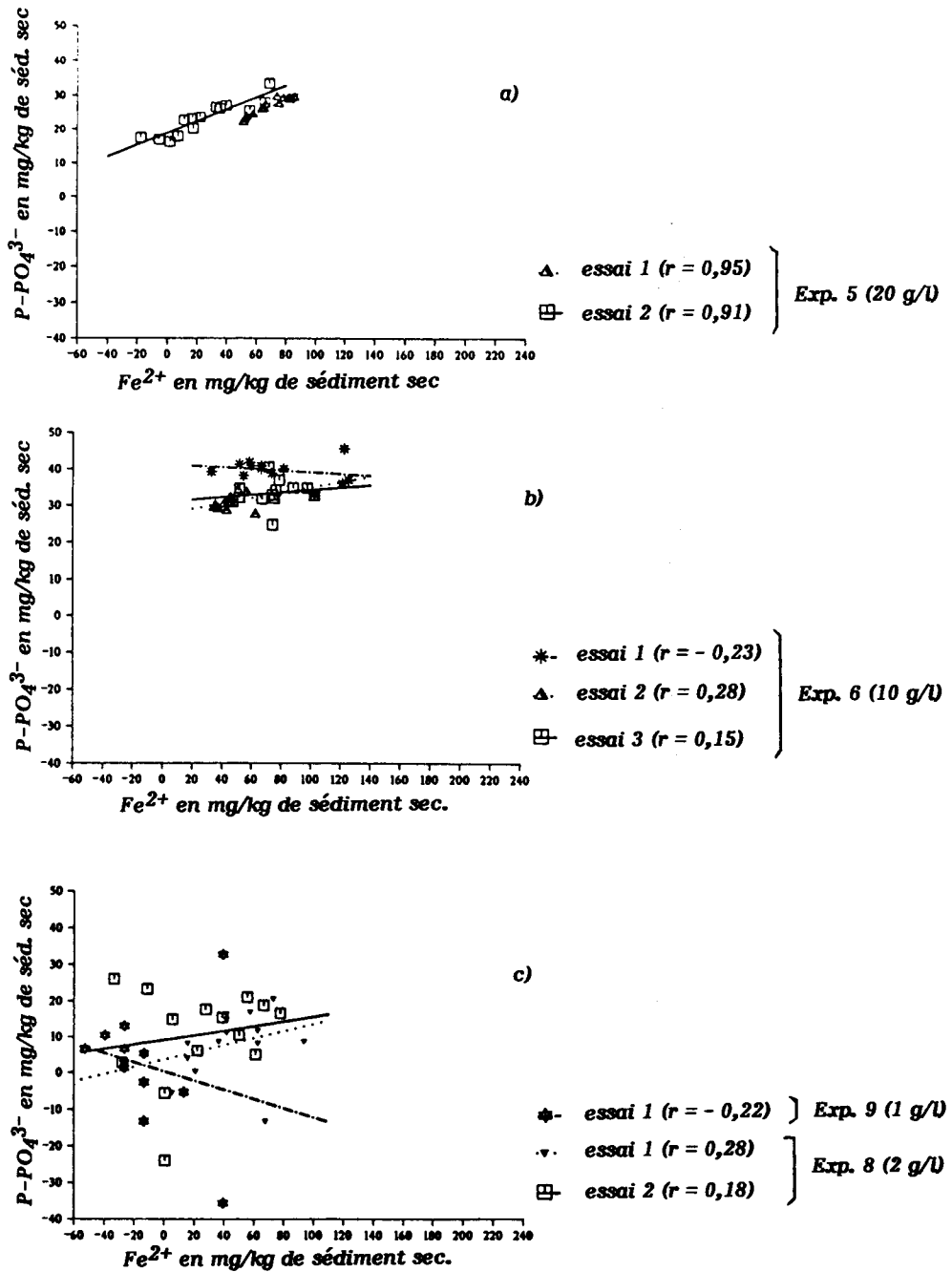


Figure 5.18 - Relations entre Fe^{2+} et $P-PO_4^{3-}$ suivant les charges en MES.
 r = coefficient de corrélation des droites de moindres carrés.

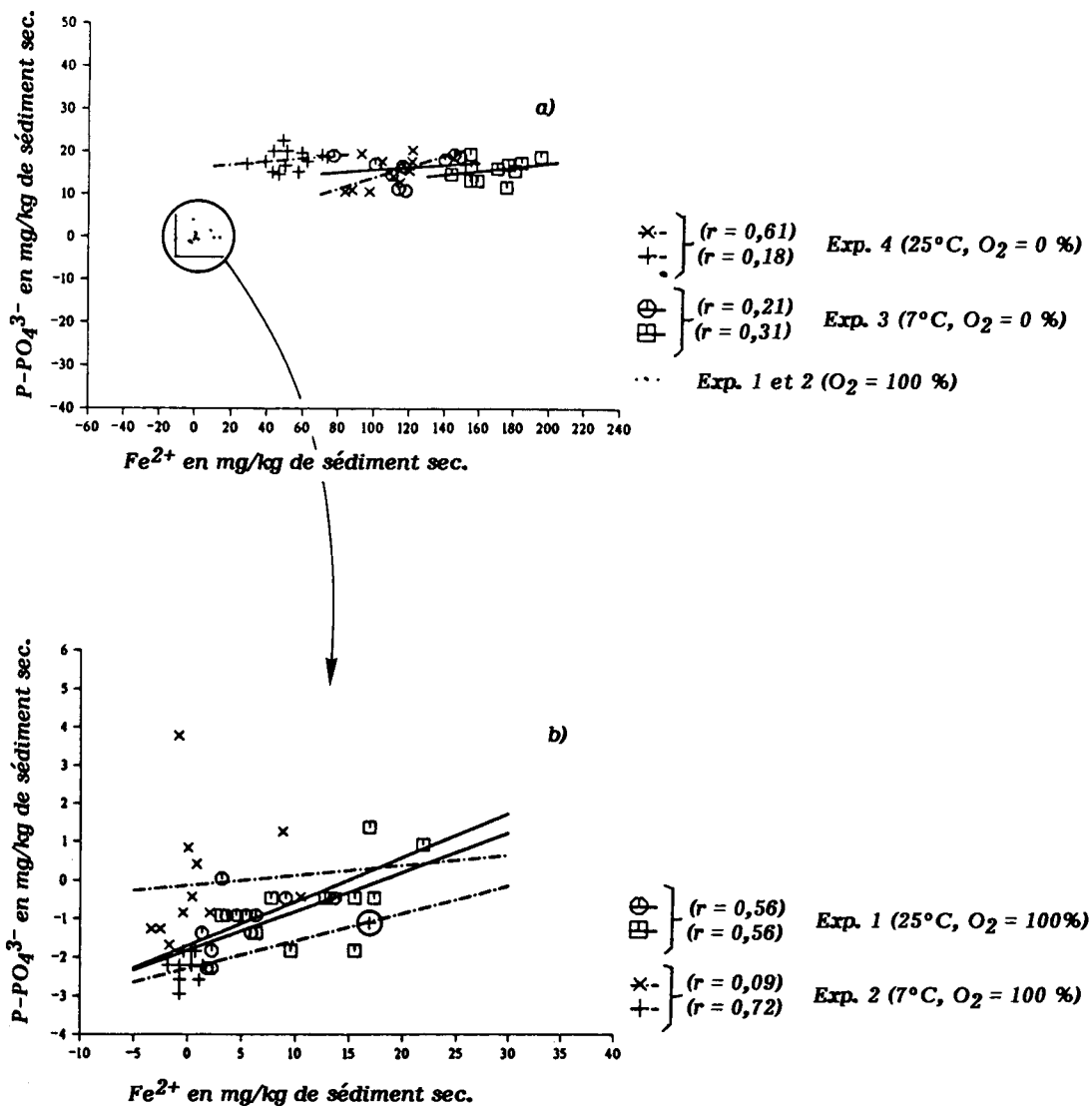


Figure 5.19 - Relations entre Fe^{2+} et $P-PO_4^{3-}$.

a) suivant la température et la teneur en oxygène dissous.

b) suivant la température à 100 % de saturation en oxygène.

r = coefficient de corrélation des droites de moindres carrés.

L'influence de la **température** n'est pas mise en évidence pour les relations entre fer et phosphore, le coefficient de corrélation moyen étant de 0,33 pour les quatre essais de la figure 5.19 (a).

Le rôle de la **saturation en oxygène dissous** sur les relations fer-phosphates, illustré par la figure 5.19 (a), se traduit par un écart entre les essais en milieu oxygéné et ceux réalisés en milieu anoxique. Les concentrations en fer et en orthophosphates mesurées en milieu saturé en oxygène sont toutes les deux proches de 0, tandis que pour les essais en milieu anoxique, les concentrations en P oscillent entre 10 et 25 mg/kg et celles du fer varient de 20 à 200 mg/kg. Les expériences en milieu oxydé se distinguent donc par de très faibles concentrations en fer et phosphore dissous (§ 2.34 et 2.43 de ce chapitre).

La figure 5.19 (b) illustre les relations fer-phosphates pour des essais effectués en conditions oxygénées. Les coefficients de corrélation ne sont pas significatifs au seuil de 1 % pour 12 degrés de liberté. Le seul coefficient paraissant significatif est $r = 0,72$. Cependant, cette valeur élevée est due à la position d'un seul point (encerclé sur la figure 5.19 (b)) qui une fois éliminé ne permet plus de calculer qu'un faible coefficient de corrélation : $r = 0,24$.

L'absence de corrélation entre fer et phosphates dissous lors des expérimentations en milieu oxygéné semble liée aux faibles concentrations mesurées. Ces résultats ne sont pas surprenant d'après les observations de MORTIMER (1941 et 1942), SYERS et al. (1973), TESSENOW (1974) et de BOSTRÖM et al. (1982) sur les relations Fe-P et d'après les travaux de HEM & CROPPER (1959), STUMM & MORGAN (1970) et de BOSTRÖM et al. (1988) concernant le pouvoir absorbant, vis-à-vis du phosphore, des hydroxo-complexes ferriques présents dans les eaux oxygénées.

L'étude des relations entre le fer et le phosphore dissous dans l'eau du réacteur permet ainsi de préciser le mécanisme intervenant dans la mobilité du phosphore qui dépend essentiellement de la saturation initiale en oxygène dissous (§ 2.3 précédent). En présence d'oxygène, le fer désorbé des sédiments de la Charente mis en suspension s'oxyde puis subit rapidement une hydrolyse et forme des hydroxo-complexes ferriques qui absorbent tous les orthophosphates apportés par les sédiments et même les orthophosphates dissous dans l'eau de dilution (cas des teneurs négatives rapportées au § 2.34 de ce chapitre).

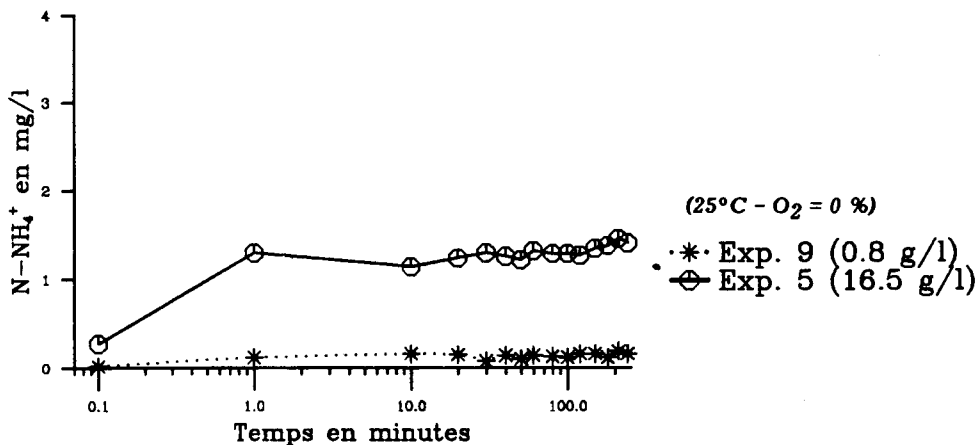


Figure 5.20 - Variations des teneurs en N-NH₄⁺ suivant la charge en MES.
 Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

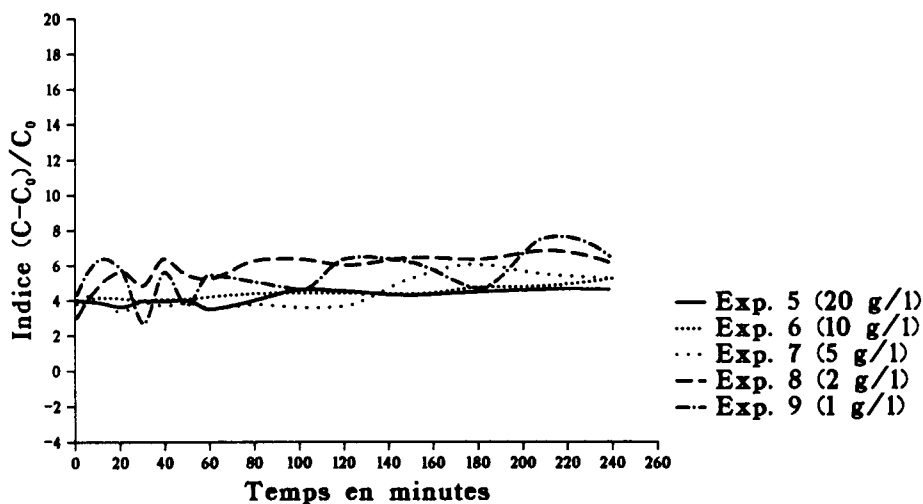


Figure 5.21 - Evolutions des indices de désorption de N-NH₄⁺ suivant la charge en MES.

2.6 - Variations des teneurs en azote ammoniacal.

2.61 - Incidence de la charge en MES.

Les variations des teneurs en NH_4^+ en fonction de la charge en MES, illustrées sur la figure 5.20 (expériences 5 et 9), font apparaître des teneurs supérieures à celles apportées par la dilution de l'eau interstitielle pendant toute la durée des expérimentations. Ce comportement, qu'on retrouve pour l'ensemble des expériences, caractérise des phénomènes de désorption de l'azote ammoniacal initialement piégé sur les particules.

Les teneurs en N-NH_4^+ sont plus importantes pour les essais réalisés avec 20 g/l de MES et traduisent un apport plus élevé en NH_4^+ dans le cas des fortes charges en MES.

Les variations des concentrations en N-NH_4^+ sous forme d'indices de désorption (§ 2.32) sont illustrées par la figure 5.21. Les indices de désorption ne diffèrent pas significativement lorsque la charge diminue, cependant, les fluctuations d'indices au cours des essais sont plus marquées avec de faibles charges en MES (1 et 2 g/l de MES) qu'avec de fortes charges en MES (10 et 20 g/l de MES).

2.62 - Incidence de la température et de la saturation en oxygène dissous.

Les résultats obtenus lors des expériences de la première série (tableau 5.1) ne sont pas complets compte tenu de difficultés rencontrées dans la mesure des teneurs en N-NH_4^+ au cours de l'expérience 1. L'observation porte donc sur les résultats des expériences 2, 3 et 4 (figure 5.22) qui mettent en évidence une désorption pour chacune des expériences. La désorption de l'expérience 3 paraît légèrement plus marquée que celle des expériences 2 et 4 compte tenu des écarts plus importants entre la valeur de la dilution de l'eau interstitielle (temps 0,1 minute) et les valeurs observées en cours d'essai.

Les indices de désorption de la figure 5.23 fluctuent considérablement pour l'essai 3 (température 7°C, oxygène dissous 0 %) et à un moindre degré pour l'essai 2 (température 7°C, oxygène dissous 100 %). Pour l'expérimentation à 25°C (essai 4), l'indice de désorption reste stable durant toute l'expérimentation. Cette différence de comportement pourrait être liée à une mise à l'équilibre entre un sédiment à la température du laboratoire (tableau 5.2) et une eau de dilution du réacteur beaucoup plus froide (7°C).

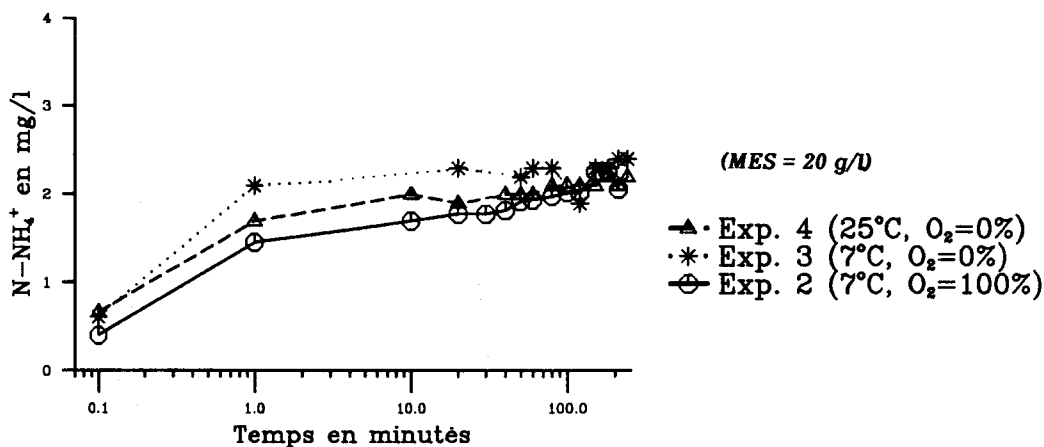


Figure 5.22 - Variations des teneurs en $N-NH_4^+$ suivant la température et la teneur en oxygène dissous.
Les teneurs apportées par la dilution de l'eau interstitielle sont reportées au temps 0,1 minute. Les autres concentrations représentent les valeurs brutes moins les teneurs des eaux de dilution.

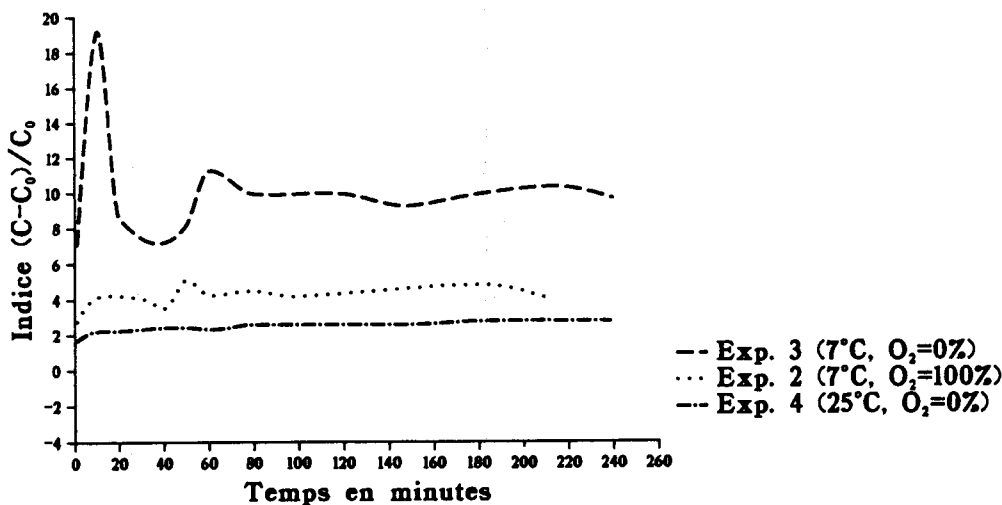


Figure 5.23 - Evolutions des indices de désorption de $N-NH_4^+$ suivant la température et la teneur en oxygène dissous.

La désorption plus marquée à 7°C qu'à 25°C peut paraître surprenante si l'on se réfère aux données de la littérature qui présente souvent la désorption de NH_4^+ proportionnelle à la température (MARTYNOVA, 1981). Cette dépendance vis-à-vis de la température exprime beaucoup plus un accroissement de l'activité biologique (MARTYNOVA, 1981) associé à l'augmentation de la température et favorable à un enrichissement de l'eau en N-NH_4^+ . La désorption augmentant avec une décroissance de la température, il paraît difficile, compte tenu de ce qui précède, de trouver une explication dans l'activité biologique. En outre, ces expériences se déroulent sur un laps de temps très court (4 heures) insuffisant pour favoriser un développement de l'activité bactérienne.

Enfin, pour les essais à 7°C (figure 5.23, expériences 2 et 3), la désorption de NH_4^+ est plus marquée en milieu anoxique.

3 - FRACTIONNEMENT DU PHOSPHORE AU COURS DES ESSAIS EN REACTEUR.

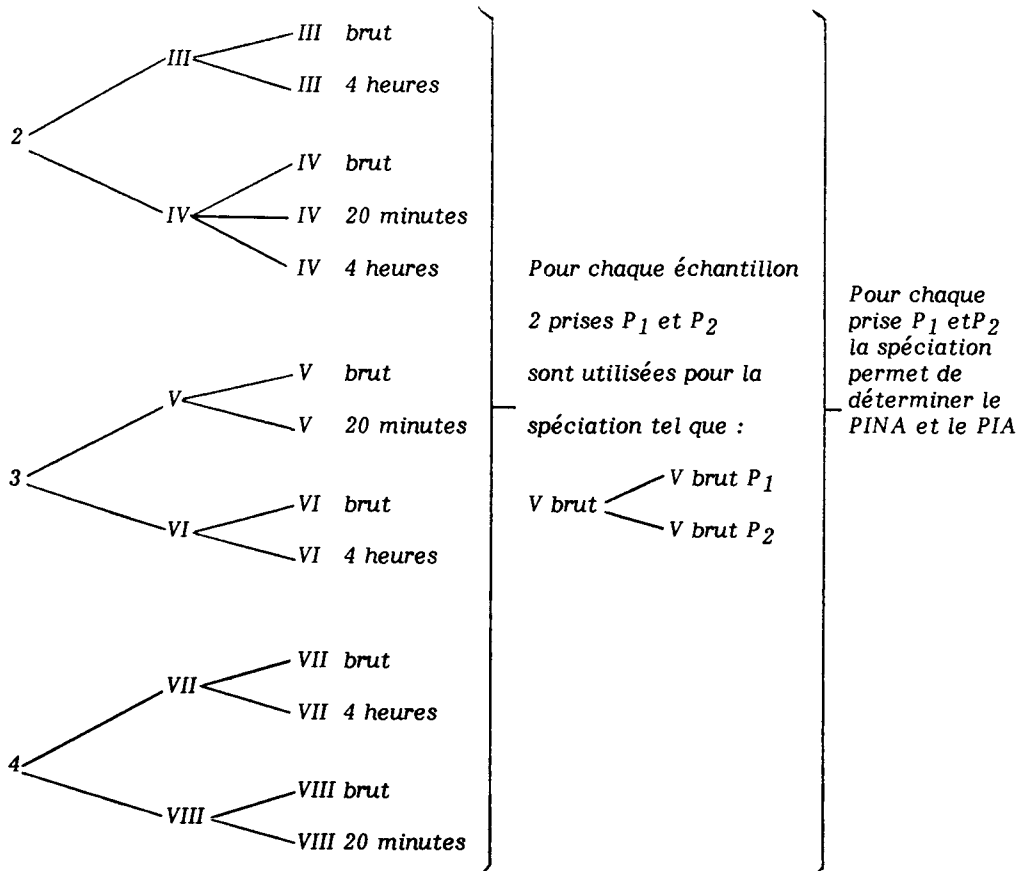
Le fractionnement du phosphore par spéciation chimique lors des expérimentations en réacteur est utilisé pour définir les formes de phosphore impliquées dans la désorption comme le proposent HOLTAN et al. (1988) et PSENNER et al. (1988).

Des échantillons prélevés au cours des expériences de la première série (tableau 5.1) sont analysés par la méthode de spéciation décrite dans le chapitre III. Les échantillons étudiés regroupent :

- des sédiments bruts (avant introduction du sédiment dans le réacteur),
- des sédiments prélevés à 20 minutes, susceptibles de présenter une désorption maximale (§ 2.31 du présent chapitre),
- des sédiments prélevés après 4 heures d'expérimentation (durée limite des essais en réacteur).

Seuls les résultats obtenus durant les expériences 2, 3 et 4 sont présentés car les quantités d'échantillon prélevées à partir du réacteur n'ont pas toujours été suffisantes pour effectuer le nombre de spéciations nécessaires à la résolution des problèmes analytiques évoqués au chapitre III. Les expérimentations ont été réalisées en double ainsi que les spéciations de chaque échantillon comme le montre le schéma suivant :

Expérience Essai Echantillons



Pour chaque essai les valeurs obtenues à chaque prélèvement (brut, 20 minutes et 4 heures) sont comparées pour les 2 formes de phosphore mises en évidence, PINA et PIA. La comparaison des moyennes (sur deux prises) de chaque échantillon d'un même essai, est réalisée au moyen de tests paramétriques choisis dans les ouvrages du C.E.A. (1978).

Les comparaisons entre 2 moyennes (brut et 20 minutes ou brut et 4 heures) d'une même cinétique sont effectuées grâce à une fonction discriminante utilisant l'étendue des valeurs mesurées pour chaque prélèvement.

La fonction discriminante est :

$$q = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\frac{1}{2} (W_1 + W_2)}$$

avec $\bar{X}_1$: moyenne du premier prélèvement.

$\bar{X}_2$: moyenne du second prélèvement.

W_1 : étendue des valeurs pour le premier prélèvement (x_1 max. - x_1 min.).

W_2 : étendue des valeurs pour le second prélèvement (x_2 max. - x_2 min.).

dont l'utilisation est décrite en annexe 4.

Lorsqu'il existe plus de 2 moyennes à comparer, c'est-à-dire la moyenne du sédiment brut, celle du prélèvement à 20 minutes et celle du prélèvement à 4 heures, une méthode de l'analyse de variance décrite dans le chapitre III est utilisée.

La synthèse des comparaisons dont les détails sont présentés en annexe 4 est illustrée par le tableau 5.4. L'ensemble des résultats de ce tableau montre que les teneurs en PINA et en PIA du sédiment ne varient pas (au seuil de 1 %) au cours des expérimentations en réacteur.

N° d'expérience	2		3		4		P I N A
N° de prélèvement	III brut	IV brut	V brut	VI brut	VII brut	VIII brut	
pour une même cinétique	III 4 heures	IV 20 minutes	V 20 minutes	VI 4 heures	VII 4 heures	VIII 20 minutes	
		IV 4 heures					
Egalité des moyennes au seuil de 1 %	oui	oui	oui	oui	oui	oui	
N° d'expérience	2		3		4		P I A
N° de prélèvement	III brut	IV brut	V brut	VI brut	VII brut	VIII brut	
pour une même cinétique	III 4 heures	IV 20 minutes	V 20 minutes	VI 4 heures	VII 4 heures	VIII 20 minutes	
		IV 4 heures					
Egalité des moyennes au seuil de 1 %	oui	non	oui	oui	oui	oui	

Tableau 5.4 - Comparaisons des moyennes calculées des teneurs en PINA et PIA entre chaque prélèvement d'une même cinétique.

Ainsi, il semblerait que la forme la plus mobile du phosphore (PINA) ne soit pas significativement modifiée lors de remises en suspension. Au demeurant, les quantités de P mises en jeu lors des processus de désorption ou d'adsorption sont faibles (de l'ordre de 25 mg/kg de sédiment sec sur les figures 5.18 et 5.19) par rapport aux teneurs mesurées par la spéciation (de l'ordre de 500 mg/kg de sédiment sec pour le PINA présenté en annexe 4). La méthode de spéciation retenue n'est à l'évidence pas suffisamment précise pour apprécier d'éventuelles variations dans la composition des formes du phosphore lors des expérimentations en réacteur.

4 - CONCLUSIONS.

Les expérimentations en laboratoire (réacteur) mettent en évidence une désorption d'azote ammoniacal quelles que soient les teneurs en oxygène dissous de l'eau de dilution laissant donc supposer un transport de l'azote ammoniacal sous forme dissoute lors de la remise en suspension des sédiments de la Charente. Ces mêmes essais en réacteur montrent que la désorption de NH_4^+ est plus importante si la mise en suspension des sédiments est réalisée à basse température. Ces observations permettent de penser que le transfert de l'azote ammoniacal, vraisemblablement sous forme dissoute, se trouvera favorisé par une remise en suspension des sédiments en période hivernale.

Les résultats obtenus sur la mobilité du phosphore mettent en évidence un piégeage des orthophosphates dissous lorsque les sédiments sont remis en suspension dans une eau riche en oxygène (cas le plus fréquemment rencontré sur la Charente) quelles que soient les températures d'expérimentation. D'après les variations des teneurs en fer dissous dans le mélange eau-sédiment du réacteur, il paraît vraisemblable que le piégeage du phosphore soit lié à une adsorption sur les hydroxo-complexes ferriques particuliers (taille supérieure à $0,45 \mu\text{m}$). Il est donc probable que les transferts du phosphore stocké dans les sédiments de la Charente se réaliseront uniquement sous forme particulaire.

Les essais réalisés avec de faibles charges en MES (2 g/l et 1 g/l) permettent de mesurer des teneurs en P dont les très faibles variations sont inférieures à la limite de sensibilité de la méthode d'analyse utilisée. Les résultats obtenus dans de telles conditions (faibles charges en MES) sont donc difficilement exploitables et expriment les limites actuelles d'utilisation du réacteur pour l'estimation de la mobilité du phosphore.

Enfin, l'application d'une méthode simple de spéciation chimique (WILLIAMS et al., 1976) pour caractériser une éventuelle modification de la composition des formes du phosphore dans les sédiments mis en suspension ne paraît pas adaptée. Ceci semble lié à l'écart existant entre les quantités de phosphore mises en jeu lors des essais en réacteur (25 mg/kg de sédiment sec) et celles déterminées par la méthode de spéciation retenue (500 mg/kg de sédiment sec) pour la forme la plus mobile du phosphore (PINA).

CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'ensemble des sédiments de la Charente réalisée en Octobre 1987 au cours d'une campagne "Amont-Aval" permet de distinguer deux secteurs bien caractérisés :

- un secteur amont recouvrant des domaines géologiques gneissiques et granitiques qui se distingue par des eaux de surface riches en fer et des sédiments de texture sableuse, pauvres en azote et en phosphore. L'étude de la répartition des formes de phosphore (spéciation) réalisée sur les sédiments permet de caractériser ce secteur amont par des proportions élevées en phosphore organique (en moyenne 40 % du phosphore total) et faibles en phosphore apatitique (PIA) (en moyenne 5 % du phosphore total) ;

- un secteur aval situé sur des ensembles sédimentaires calcaires et marno-calcaires et marqué par l'impact de la ville d'Angoulême à l'aval de laquelle la Charente s'enrichit en azote et en phosphore. Entre l'amont et l'aval de cette agglomération, la concentration en phosphore total du sédiment est multipliée par 3 et la concentration en phosphore inorganique non apatitique (PINA) multipliée par 4. La spéciation chimique des formes de phosphore révèle, en outre, une augmentation significative de la proportion du PIA (en moyenne 18 % du phosphore total) et une diminution de la part du phosphore organique à l'aval d'Angoulême (en moyenne 25 % du phosphore total).

Par ailleurs, les sédiments prélevés à l'aval du barrage de Saint-Savinien et donc dans une zone déjà influencée par la marée se caractérisent par de faibles concentrations en PO_4^{3-} et NH_4^+ dans l'eau et par la proportion de PIA la plus élevée de l'ensemble des sédiments du bassin versant (24 % du phosphore total). De plus, ces sédiments subissent un brassage important consécutif à l'effet mécanique de la marée.

La spéciation chimique des formes du phosphore fait donc apparaître une augmentation de la fraction apatitique de l'amont vers l'aval. Cette augmentation semble être liée à un enrichissement progressif en carbonate de calcium dû à la présence, vers l'aval, de terrains calcaires favorables à la formation d'apatite. Cette spéciation permet d'identifier également de fortes proportions de phosphore mobile (PINA) dont la valeur ne paraît pas évoluer d'une façon significative selon les sites de prélèvement (en moyenne 55 % du phosphore total).

Les observations in situ mettent en évidence, en période de crue, une remise en suspension des sédiments, une augmentation de la teneur en fer particulaire et une faible concentration en phosphore dissous. Ces comportements des orthophosphates et du fer sont également observés lors des expérimentations en laboratoire réalisées avec un sédiment mis en suspension (comme en période de crue) et en milieu oxygéné, cas le plus fréquemment rencontré sur la Charente.

Les observations in situ concordent avec les résultats expérimentaux qui suggèrent un piégeage du phosphore par le fer ferrique. Ainsi, un des mécanismes responsables des faibles teneurs en PO_4^{3-} dissous en période de crue serait vraisemblablement une adsorption sur les hydroxo-complexes ferriques.

En période d'étiage, les observations de terrain indiquent de fortes teneurs en orthophosphates dissous dans l'eau à proximité du fond ainsi que des conditions plus réduites dans les sédiments. Cependant, bien que la teneur en oxygène dissous soit faible (5 mg/l) à proximité du fond, elle ne traduit pas des conditions d'anoxie indispensables à une mobilisation du phosphore par les seules modifications physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la teneur en phosphore dissous serait donc probablement liée à l'activité biologique favorisée par des températures élevées en période d'étiage et par l'absence de courant due à la fermeture du barrage de Saint-Savinien. La chute du pH à proximité du fond, l'état plus réduit des sédiments et l'augmentation de la teneur en NH_4^+ au fond du cours d'eau seraient aussi liés à un accroissement de l'activité biologique.

A l'automne l'ouverture du barrage de Saint-Savinien peut provoquer une réoxygénation de l'eau et un brassage du sédiment. Le phosphore en solution dans l'eau sera alors sans doute piégé par les hydroxo-complexes ferriques compte tenu des conditions rencontrées se rapprochant de celles des périodes de crue (mise en suspension des sédiments et oxygénation de l'eau).

En période de crue hivernale, les très faibles teneurs en NH_4^+ dissous dans la colonne d'eau de la Charente diffèrent des résultats fournis par les essais en réacteur qui indiquent de fortes teneurs pour des essais à faibles températures. Cette différence entre les observations peut s'expliquer par des phénomènes de dilution, fréquemment rencontrés en période de crue, provoquant une diminution des teneurs en sels dissous.

Ainsi, les observations réalisées in situ et à l'aide d'expérimentations en réacteur permettent de retenir pour le **phosphore** deux périodes favorables à sa mobilisation : la période de hautes eaux hivernales et la période d'étiage. Ces mêmes observations précisent aussi la nature du transfert qui s'effectuerait principalement sous **forme particulaire**.

L'**azote ammoniacal** semble être mobilisé de préférence sous **forme dissoute** durant les mêmes périodes (crue hivernale et étiage estival) mais en période de crue, les phénomènes de dilution pourraient modifier les teneurs en NH_4^+ dissous.

L'étude réalisée sur les sédiments de la Charente a rendu possible la description de la mobilité, à l'aide des observations in situ, et la mise au point d'un outil, le réacteur, susceptible de définir les mobilités potentielles des nutriments. Cette phase descriptive ne donne pas les moyens de prévoir le rôle des sédiments dans les flux de nutriments apportés au bassin de Marennes-Oléron. Cependant, elle représente les prémices d'une démarche d'ensemble dont l'objectif est de fournir un outil prévisionnel permettant de quantifier les échanges de nutriments à l'interface eau-sédiment par l'intermédiaire de la modélisation.

Dans cette optique, il conviendrait de développer des techniques de terrain plus fines pour une meilleure appréciation des flux à l'interface eau-sédiment (cellules à dialyse, chambres benthiques) et d'adapter les méthodes de dosage à l'analyse de volumes d'eau et de concentrations plus faibles (microdosages).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1986).**- Recueil de normes françaises. Eaux. Méthodes d'essai.
Afnor pub., Paris, 1986, 624 p.
- AICHBERGER K., EIBELHUBER A., HOFER G. (1986).**- Soil sampling for trace element analysis and its statistical evaluation in A. Gomez, R. Leschber and P. L'Hermite. Sampling problems for the chemical analysis of sludge, soils and plants. Elsevier applied science pub., London, 1986, pp. 38-44.
- ANDERSEN J.M. (1975).**- Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. Arch. Hydrobiol., vol. 76, n° 4, pp. 411-419.
- BANOUB M.W. (1976).**- Experimental investigation on the release of phosphorus in relation to iron in freshwater/mud system in H.L. Golterman. Interactions between sediments and freshwater. W. Junk pub., The Hague, 1976, pp. 324-330.
- BARROW N.J. (1972).**- Influence of solution concentration of calcium on the adsorption of phosphate, sulfate and molybdate by soils. Soil Sci., vol. 113, n° 3, pp. 175-180.
- BOLAN N.S., BARROW N.J., POSNER A.M. (1985).**- Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. J. Soil Sci., n° 36, pp. 187-197.
- BONZONGO J.C., BERTRU G., MARTIN G. (1989).**- Les méthodes de spéciation du phosphore dans les sédiments : critiques et propositions pour l'évaluation des fractions minérales et organiques. Arch. Hydrobiol., vol. 116, n° 1, pp. 61-69.
- BOSTRÖM B., JANSSON M., FORSBERG C. (1982).**- Phosphorus release from lake sediments. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., n° 18, pp. 5-59.
- BOSTRÖM B., PETTERSSON K. (1982).**- Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments. Hydrobiologia, vol. 92, pp. 415-429.
- BOSTRÖM B., ANDERSEN J.M., FLEISCHER S., JANSSON M. (1988).**- Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. Hydrobiologia, vol. 170, pp. 229-244.
- BOWMAN R.A., OLSEN S.R. (1985).**- Assessment of phosphate-buffering capacity : 1. laboratory methods. Soil Sci., vol. 140, n° 4, pp. 287-291.
- BOX G.E.P., HUNTER W.G., HUNTER J.S. (1978).**- Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building. John Wiley & Sons pub., New-York, 1978, 653 p.
- BRADFORD M.E., PETERS R.E. (1987).**- The relationship between chemically analyzed phosphorus fractions and bioavailable phosphorus. Limnol. Oceanogr., vol. 32, n° 5, pp. 1124-1137.

- BRAY J.T., BRICKER O.P., TROUP B.N. (1973).**- Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments : oxidation effects during sampling procedure.
Science, vol. 180, pp. 1362-1364.
- BRINKMAN A.G., VAN RAAPHORST W., LIJKLEMA L. (1982).**- In situ sampling of interstitial water from lake sediments.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 659-663.
- BURRUS de Boncourt D. (1984).**- Contribution à l'étude du transport du phosphore dans le Rhône alpin.
Thèse n° 2135. Université de Genève. Institut F.A. FOREL. Faculté des Sciences. Imprimerie Nationale Genève. 100 p.
- CALLENDER E. (1982).**- Benthic phosphorus regeneration in the Potomac river estuary.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 431-446.
- CAPBLANCQ J., LABROUE L., FARDEAU J.C. (1986).**- Echanges de phosphore entre les sédiments et l'eau. Influence de la dilution sur les cinétiques de traçage isotopique.
Annls. Limnol., vol. 22, n° 3, pp. 277-283.
- CARIGNAN R., FLETT R.J. (1981).**- Postdepositional mobility of phosphorus in lake sediments.
Limnol. Oceanogr., vol. 26, n° 2, pp. 361-366.
- CARRITT D.E., GOODGAL S. (1954).**- Sorption reactions and some ecological implications.
Deep-Sea Research, vol. 1, pp. 224-243.
- CASEY H., FARR L.S. (1982).**- The influence of within-stream disturbance on dissolved nutrient levels during spates.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 447-462.
- CASEY H., WALKER S.M. (1983).**- Comparison of filtration methods using GF/C and 0,45 um membrane filters for reactive phosphate, dissolved silicon and iron concentrations in chalk water samples.
Arch. Hydrobiol., vol. 94, n° 4, pp. 515-520.
- C.E.A. (1978).**- Statistique appliquée à l'exploitation des mesures.
Masson pub., Paris, 1978, 2 tomes, 415 p.
- CEMAGREF (1980).**- Etude des sédiments : méthodes de prélèvements et d'analyses pratiquées au laboratoire de sédimentologie.
CEMAGREF (Lyon), étude n° 47, 50 p.
- CEMAGREF (1983).**- Etude méthodologique de la différenciation des formes de phosphore contenues dans les sédiments lacustres. Application à quelques sédiments du Lac du Bourget.
CEMAGREF (Lyon), 87 p.
- CEMAGREF (1989).**- Programme Charente Marennes-Oléron. Volet continental. Rapport de fin de première phase.
CEMAGREF (Lyon), 193 p.
- CHANG S.C., JACKSON M.L. (1957).**- Fractionation of soil phosphorus.
Soil Sci., n° 84, pp. 133-144.

- CIPEL (1988).**- Rapport de l'étude des pollutions d'origine diffuse dans le bassin lémanique.
CIPEL, 23, av. de Chailly, B.P. 80 - CH - 1000 LAUSANNE 12. 123 p.
- COLIN F. (1986).**- Application of data analysis techniques to sludge and soil sampling operations in A. Gomez, R. Leschber and P. L'Hermite. Sampling problems for the chemical analysis of sludge, soils and plants.
Elsevier applied science pub., London, 1986, pp. 66-78.
- CROSBY S.A., MILLWARD G.E., BUTLER E.I., TURNER D.R., WHITFIELD M. (1984).**- Kinetics of phosphate adsorption by iron oxyhydroxides in aqueous systems.
Estuar., Coastal Shelf Sci., n° 19, pp. 257-270.
- DANIELSSON L.G. (1982).**- On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters.
Water Research, vol. 16, pp. 179-182.
- DAVISON W. (1979).**- Soluble inorganic ferrous complexes in natural waters.
Geochim. Cosmochim. Acta., vol. 43, pp. 1693-1696.
- DE PINTO J.V. (1982).**- An experimental apparatus for evaluating kinetics of available phosphorus release from aquatic particulates.
Water Research, vol. 16, pp. 1065-1070.
- DMITRIEVA N.G., EINOR L.O. (1984).**- Phosphorus forms and content in natural water and factors determining its cycling.
Water Resources, vol. 11, n° 4, pp. 360-370.
- DRAKE J.C., HEANEY S.I. (1987).**- Occurrence of phosphorus and its potential remobilization in the littoral sediments of a productive english lake.
Freshwater Biology, n° 17, pp. 513-523.
- EDMUNDS W.M., BATH A.H. (1976).**- Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters.
Environ. Sci. Technol., vol. 10, n° 5, pp. 467-472.
- EDZWALD J.K., TOENSING D.C., CHI-YEW LEUNG M. (1976).**- Phosphate adsorption reactions with clay minerals.
Environ. Sci. Technol., vol. 10, n° 5, pp. 485-490.
- ELLIS B.K., STANFORD J.A. (1988).**- Phosphorus bioavailability of fluvial sediments determined by algal assays.
Hydrobiologia, vol. 160, pp. 9-18.
- EMERSON S. (1976).**- Early diagenesis in anaerobic lake sediments : chemical equilibria in interstitial waters.
Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 40, pp. 925-934.
- EMERSON S., WIDMER G. (1978).**- Early diagenesis in anaerobic lake sediment. II - Thermodynamic and kinetic factors controlling the formation of iron phosphate.
Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 42, pp. 1307-1316.
- ENELL M., LÖFGREN S. (1988).**- Phosphorus in interstitial water : methods and dynamics.
Hydrobiologia, vol. 170, pp. 103-132.
- FANNING K.A., PILSON M.E.Q. (1971).**- Interstitial silica and pH in marine sediments : some effects of sampling procedures.
Science, vol. 173, pp. 1228-1230.

- FILLOS J., SWANSON W.R. (1975).**- The release rate of nutrients from river and lake sediments.
J.W.P.C.F., vol. 47, n° 5, pp. 1032-1042.
- FILLOS J., BISWAS H. (1976).**- Phosphate release and sorption by lake Mohegan sediments.
J. Environ. Engineer. Div., vol. 102, n° EE2, pp. 239-249.
- FOX L.E. (1988).**- Solubility of colloidal ferric hydroxide.
Nature, vol. 333, pp. 442-444.
- FREVERT T. (1980).**- Dissolved oxygen dependent phosphorus release from profundal sediments of lake Constance (Obersee).
Hydrobiologia, vol. 74, pp. 17-28.
- FROELICH P.N. (1988).**- Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries : a primer on the phosphate buffer mechanism.
Limnol. Oceanogr., vol. 33, n° 4; pp. 649-668.
- GALAL-GORCHEV H., STUMM W. (1963).**- The reaction of ferric iron with orthophosphate.
J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 25, pp. 567-574.
- GAMBRELL R.P., KHALID R.A., PATRICK W.H. Jr. (1980).**- Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions.
Environ. Sci. Technol., vol. 14, n° 4, pp.431-436.
- GAMBRELL R.P., REDDY C.N., COLLARD V., GREEN G., PATRICK W.H. Jr. (1984).**- The recovery of DDT, kepone and permethrin added to soil and sediment suspensions incubated under controlled redox potential and pH conditions.
J.W.P.C.F., vol. 56, n° 2, pp. 174-182.
- GOLTERMAN H.L. (1982).**- Differential extraction of sediment phosphates with NTA solutions.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 683-687.
- GOLTERMAN H.L. (1984).**- Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater.
Verh. Internat. Verein. Limnol., vol. 22, pp. 23-59.
- GOLTERMAN H.L. (1988).**- The calcium-and iron bound phosphate phase diagram.
Hydrobiologia, vol. 159, pp. 149-151.
- GOLTERMAN H.L., BOOMAN A. (1988).**- Sequential extraction of iron-phosphate and calcium-phosphate from sediments by chelating agents.
Verh. Internat. Verein. Limnol., n° 23, pp. 904-909.
- GOMEZ A., LESCHBER R., COLIN F. (1986).**- Sampling techniques for sludge, soil and plants in A. Gomez, R. Leschber and P. L'Hermite. Sampling problems for the chemical analysis of sludge, soils and plants.
Elsevier applied science pub., London, 1986, pp. 80-90.
- GRANELI W. (1979).**- The influence of chironomus plumosus larvae on the exchange of dissolved substances between sediment and water.
Hydrobiologia, vol. 66, pp. 149-159.
- GRIFFIN R.A., JURINAK J.J. (1973).**- The interaction of phosphate with calcite.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 37, pp. 847-850.

- HAKANSON L. (1984).**- Sediment sampling in different aquatic environments : statistical aspects.
Wat. Resour. Res., vol. 20, n° 1, pp. 41-46.
- HARMS L.L., VIDAL P.H., Mac DERMOTT T.E. (1978).**- Phosphorus interactions with stream-bed sediments.
J. Environ. Engineer. Div., vol. 104, n° EE2, pp. 271-288.
- HASEMAN J.F., BROWN. E.H., WHITT C.D. (1950).**- Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminium.
Soil Sci., vol. 70, pp. 257-271.
- HELFRICH L.A., KEVERN N.R. (1973).**- Availability of phosphorus-32, adsorbed on clay particles, to a green alga.
The Michigan academician, n° 6, pp. 71-81.
- HEM J.D., CROPPER W.H. (1959).**- Chemistry of iron in natural water. Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials.
Geological survey water-supply paper 1459-A, 31 p.
- HEM J.D. (1970).**- Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Second edition.
Geological survey water-supply paper 1473, 363 p.
- HIJLTJES A.H.M., LIJKLEMA L. (1980).**- Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments.
J. Environ. Qual., vol. 9, n° 3, pp. 405-407.
- HIRST J.M., ASTON S.R. (1983).**- Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments.
Estuar., Coastal Shelf Sci., vol. 16, pp. 549-558.
- HOLTAN H., KAMP-NIELSEN L., STUANES A.O. (1988).**- Phosphorus in soil, water and sediment : an overview.
Hydrobiologia, vol. 170, pp. 19-34.
- HOUSE W.A., DONALDSON L. (1986).**- Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite.
J. Colloid Interf. Sci., vol. 112, n° 2 pp. 309-324.
- HUNTER K.A., LEONARD M.W. (1988).**- Colloid stability and aggregation in estuaries : 1 - Aggregation kinetics of riverine dissolved iron after mixing with seawater.
Geochim. Cosmochim. Acta., vol. 52, pp. 1123-1130.
- JOHNSON A.H., BOULDIN D.R., GOYETTE E.A., HEDGES A.M. (1976).**- Phosphorus loss by stream transport from a rural watershed : quantities, processes and sources.
J. Environ. Qual., vol. 5, n° 2, pp. 148-157.
- KAMP-NIELSEN L. (1974).**- Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates.
Arch. Hydrobiol., vol. 73, n° 2, pp. 218-237.
- KHALID R.A., PATRICK, W.H. Jr., GAMBRELL R.P. (1978).**- Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus and nitrogen in an estuarine sediment.
Estuarine and Coastal Marine Science, vol. 6, pp. 21-35.

- KU W.C., DIGIANO F.A., FENG T.H. (1978).**- Factors affecting phosphate adsorption equilibria in lake sediments.
Water Research, vol. 12, pp. 1069-1074.
- KUO S., LOTSE E.G. (1972).**- Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 36, pp. 725-729.
- KUO S., LOTSE E.G. (1974).**- Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 38, pp. 50-54.
- LAKE C.A., Mac INTYRE W.G. (1977).**- Phosphate and tripolyphosphate adsorption by clay minerals and estuarine sediments.
Virginia Wat. Resources Research Center, Bulletin 109, pp. 1-58.
- LATTERELL J.J., TIMMONS D.R., HOLT R.F., SHERSTAD E.M. (1974).**- Sorption of orthophosphate on the surface of water sample containers.
Water Resources Research, vol. 10, n° 4, pp. 865-869.
- LEENAERS H., SCHOUTEN C.J., RANG M.C. (1988).**- Variability of the metal content of flood deposits.
Environ. Geol. Water Sci., vol. 11, n° 1, pp. 95-106.
- LENNOX L.J. (1984).**- Lough Ennell : laboratory studies on sediment phosphorus release under varying mixing, aerobic and anaerobic conditions.
Freshwater Biology, vol. 14, pp. 183-187.
- LI W.C., ARMSTRONG D.E., HARRIS R.F. (1973).**- Measurement of exchangeable inorganic phosphate in lake sediments.
Environ. Sci. Technol., vol. 7, n° 5, pp. 454-456.
- LIJKLEMA L. (1976).**- The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments in H.L. Golterman. Interactions between sediments and fresh water.
W. Junk pub., The Hague, 1976, pp. 313-317.
- LIJKLEMA L. (1980).**- Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminium hydroxides.
Environ. Sci. Technol., vol. 14, n° 5, pp. 537-541.
- LIJKLEMA L., GELENCSEER P., SZILAGYI F. (1983).**- Sediments and sediment-water interaction in L. Somlyódy, S. Herodek et J. Fisher. Eutrophication of shallow lakes : modeling and management.
IIASA Collaborative Proc. Ser. CP-83-S3, pp. 81-100.
- LOGAN T.J. (1982).**- Mechanisms for release of sediment-bound phosphate to water and the effects of agricultural land management on fluvial transport of particulate and dissolved phosphate.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 519-530.
- MARTIN G. (1979).**- Le problème de l'azote dans les eaux.
Technique et documentation, Lavoisier pub., Paris, 1979, 279 p.
- MARTIN G. (1985).**- Les échanges phosphates/eau/sédiments.
G. Martin, laboratoire C.N.G.E. Rennes, France, pp. 12-34.

- MARTIN J.M., NIREL P., THOMAS A.J. (1987).**- Sequential extraction techniques : promises and problems.
Marine Chemistry, n° 22, pp. 313-341.
- MARTYNOVA M.V. (1981).**- Bottom sediments as a source of nitrogen and phosphorus in water.
Water Resources, vol. 8, n° 1, pp. 91-106.
- MATHIEU J.L. (1986).**- Applications et limites des électrodes rédox en contrôle des eaux résiduaires.
Conférence présentée aux Journées d'Information - Eau de Poitiers, Septembre 1986, pp. 21-31.
- MEYBECK M. (1985).**- Variabilité dans le temps de la composition chimique des rivières et de leurs transports en solution et en suspension.
Rev. Fr. Sci. Eau, vol. 4, pp. 93-121.
- MONTBARBON F. (1987).**- Les pratiques culturales et leurs rapports avec la qualité et le régime des eaux dans le bassin versant de la Charente : situation générale et cas particuliers.
CEMAGREF (Bordeaux), 126 p.
- MORTIMER C.H. (1941).**- The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. 1.2.
J. Ecol., n° 29, pp. 280-329.
- MORTIMER C.H. (1942).**- The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. 3.4.
J. Ecol., n° 30, pp. 147-201.
- MURPHY J., RILEY J.P. (1962).**- A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters.
Anal. Chim. Acta., n° 27, pp. 31-36.
- NÜRNBERG G.K. (1988).**- Prediction of phosphorus release rates from total and reductant-soluble phosphorus in anoxic lake sediments.
Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 45, pp. 453-462.
- OLIVE P. (1985).**- Spéciation du phosphore.
Comité Environnement - Détergent. Sous groupe de travail : Eutrophisation - Phosphore - Recherche. Février 1985, pp. 2-15.
- OLOYA T.O., LOGAN T.J. (1980).**- Phosphate desorption from soils and sediments with varying levels of extractable phosphate.
J. Environ. Qual., vol. 9, n° 3, pp. 526-531.
- OLSEN S.R., WATANABE F.S. (1957).**- A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm.
Soil Sci. Soc. Proc., pp. 144-149.
- OTSUKI A., WETZEL R.G. (1972).**- Coprecipitation of phosphate with carbonates in a marl lake.
Limnol. Oceogr., vol. 17, n° 5, pp. 763-767.
- PARFITT R.L., ATKINSON R.J., SMART R.S.L.C. (1975).**- The mechanism of phosphate fixation by iron oxides.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 39, pp. 837-841.

- PATRICK, W.H. Jr., KHALID R.A. (1974).**- Phosphate release and sorption by soil and sediments : effect of aerobic and anaerobic conditions.
Science, vol. 186, pp. 53-55.
- PELLOUX P., DABIN B., FILLMANN G., GOMEZ P. (1971).**- Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols.
O.R.S.T.O.M. - Initiations - Documentations techniques, n° 17, 117 p.
- PETR T. (1976).**- Bioturbation and exchange of chemicals in the mud-water interface in H.L. GOLTERMAN. Interactions between sediments and fresh water.
W. Junk pub., The Hague, 1976, pp. 216-226.
- PETTERSSON K., BOSTRÖM B., JACOBSEN O.S. (1988).**- Phosphorus in sediments-speciation and analysis.
Hydrobiologia, vol. 170, pp. 91-101.
- PILLEBOUE-BAPTENDIER E. (1987).**- Origines, bilans et mécanismes de transfert du phosphore et de l'azote d'un bassin versant vers un lac.
Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 251 p.
- PRISCU J.C., DOWNES M.T. (1987).**- Microbial activity in the surficial sediments of an oligotrophic and eutrophic lake with particular reference to dissimilatory nitrate reduction.
Arch. Hydrobiol., vol. 108, n° 3, pp. 385-409.
- PSENNER R., BOSTRÖM B., DINKA M., PETTERSSON K., PUCSKO R., SAGER M. (1988).**- Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment.
Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., n° 30, pp. 98-103.
- PSENNER R., GUNATILAKA A. (1988).**- Proceedings of the first international workshop on sediment phosphorus.
Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., n° 30, pp. 1-115.
- RAO P.S.C., DAVIDSON J.M. (1982).**- Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems : a critical review.
Environ. Research. Lab. Off. Research. Develop. U.S. Environ. Protec. Agency. Athens, Georgia 30613. EPA 600/3-82-060. Grant n° R.805529-01. 341 p.
- REDDY K.R., JESSUP R.E., RAO P.S.C. (1988).**- Nitrogen dynamics in a eutrophic lake sediment.
Hydrobiologia, vol. 159, pp. 177-188.
- REDDY M.M. (1979).**- Distribution, transport, adsorption, and precipitation of inorganic phosphorus in the Genesee river.
Symposium on chemical modeling systems.
Amer. Chem. Soc., pub. Washington, 1979, pp. 737-759.
- REEBURGH W.S. (1967).**- An improved interstitial water sampler.
Limnol. Oceanogr., vol. 12, pp. 163-165.
- SHARPLEY A.N., AHUJA L.R., YAMAMOTO M., MENZEL R.G. (1981).**- The kinetics of phosphorus desorption from soil.
Soil Sci. Soc. Amer. J., vol. 45, n° 3, pp. 493-496.
- SONZOGNI W.C., LARSEN D.P., MALUEG K.W., SCHULDT M.D. (1977).**- Use of large submerged chambers to measure sediment-water interactions.
Water Research, vol. 11, pp. 461-464.

- STUMM W., MORGAN J.J. (1970).**- Aquatic Chemistry.
John Wiley & Sons pub., New-York, 1970, 583 p.
- STUMM W., LECKIE J.O. (1971).**- Phosphate exchange with sediments and its role in the productivity of natural surface waters in S. Jenkins. Proceeding 5th international water pollution research conference, vol. 2.
Pergamon pub., London, 1971, pp. III-26/1-III-26/16.
- SUNG W., MORGAN J.J. (1980).**- Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems.
Environ. Sci. Technol., vol. 14, n° 5, pp. 561-568.
- SYERS J.K., HARRIS R.F., ARMSTRONG D.E. (1973).**- Phosphate chemistry in lake sediments.
J. Environ. Qual., vol. 2, n° 1, pp. 1-14.
- TESSENOW U. (1974).**- Solution, diffusion and sorption in the upper layer of lake sediments. IV - Reaction mechanisms and equilibria in the system iron-manganese-phosphate with regard to the accumulation of vivianite in lake Ursee.
Arch. Hydrobiol./Suppl. 47, n° 1, pp. 1-79.
- THURMAN E.M. (1985).**- Organic geochemistry of natural waters.
W. Junk pub., The Hague, 1985, 497 p.
- TROUP B.N., BRICKER O.P., BRAY J.T. (1974).**- Oxidation effect on the analysis of iron in the interstitial water of recent anoxic sediments.
Nature, vol. 249, pp. 237-239.
- VAAS L.H., COMANS R.N.J., DAS H.A., REITH J.M.M., VAN DER WEIJDEN C.H. (1987).**- Isotopically exchangeable phosphate in freshwater sediments : effects of U.V.-irradiation, formaldehyde, solid/solution ratio, and pH on its experimental determination.
Water Research, vol. 21, n° 9, pp. 1135-1142.
- VAN ECK G.T.M. (1982).**- Forms of phosphorus in particulate matter from the Hollands Diep/Haringvliet, The Netherlands.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 665-681.
- VAN ECK G.T.M., SMITS J.G.C. (1984).**- Calculation of nutrient fluxes across the sediment-water interface in shallow lakes in Interactions between sediments and water, third international symposium, Geneva, August 1984.
CEP Consultants pub., Edinburgh U.K., 1984, pp. 166-171.
- VERNET J.P., FAVARGER P.Y. (1982).**- Climatic and anthropogenic effects on the sedimentation and geochemistry of lakes Bourget, Annecy and Leman.
Hydrobiologia, vol. 92, pp. 643-650.
- WAUCHOPE R.D., Mac DOWELL L.L. (1984).**- Adsorption of phosphate, arsenate, methanearsonate and cacodylate by lake and stream sediments : comparisons with soils.
J. Environ. Qual., vol. 13, n° 3, pp. 499-504.
- WEAVER R.M. (1974).**- A simplified determination of reductant-soluble phosphate in soil phosphate fractionation schemes.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 38, pp. 153-154.
- WILLIAMS J.D.H., SYERS J.K., WALKER T.W. (1967).**- Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 31, pp. 736-739.

- WILLIAMS J.D.H., SYERS J.K., HARRIS R.F., ARMSTRONG D.E. (1971 (a)).**- Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 35, n° 2, pp. 250-255.
- WILLIAMS J.D.H., SYERS J.K., ARMSTRONG D.E., HARRIS R.F. (1971 (b)).**- Characterization of inorganic phosphate in non-calcareous lake sediments.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 35, pp. 556-561.
- WILLIAMS J.D.H., JAQUET J.M., THOMAS R.L. (1976).**- Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie.
J. Fish. Res. Board Can., vol. 33, pp. 413-429.
- WILLIAMS J.D.H., SHEAR H., THOMAS R.L. (1980).**- Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the great lakes.
Limnol. Oceanogr., vol. 25, n° 1, pp. 1-11.
- WUKASCH R.F., MOOS L.P. (1984).**- Sorption of ammonia nitrogen on river borne suspended solids.
Wat. Sci. Tech., vol. 17, pp. 713-718.
- YAKSICH S.M., VERHOFF F.H. (1983).**- Sampling strategy for river pollutant transport.
J. Environ. Engineer., vol. 109, n° 1, pp. 219-231.
- YOSHIDA T. (1984).**- On the behaviour of nutrients in sediment pore water and on sediment surface in Interactions between sediments and water, third international symposium, Geneva, August 1984.
CEP Consultants pub., Edinburgh U.K., 1984, pp. 172-175.
- YOUSEF Y.A., Mac LELLON W.M., ZEBUTH H.H. (1980).**- Changes in phosphorus concentrations due to mixing by motorboats in shallow lakes.
Water Research, vol. 14, pp. 841-852.

ANNEXES

ANNEXE 1

- Dosage de l'azote ammoniacal selon la norme NF T 90-015.

- Réactifs.

Solution alcaline, complexante et chlorée.

Dissoudre dans environ 800 ml d'eau, 20 g d'hydroxyde de sodium en pastilles et 380 g de citrate trisodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Porter à ébullition et maintenir une ébullition douce pendant 20 minutes.

Refroidir, ajouter 4 g de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique ($\text{C}_3\text{NaCl}_2\text{N}_3\text{O}_3$) et amener le volume à 1 000 ml. Conserver cette solution à une température de 4°C environ.

Solution de phénol et de nitroprussiate.

Dissoudre dans de l'eau 35 g de phénol et 0,4 g de nitroprussiate de sodium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et amener le volume à 1 000 ml.

Conserver cette solution dans un flacon en verre brun et à une température de 4°C environ. Ne jamais la placer à la lumière directe du soleil. La manipuler en lumière atténuée.

Azote ammoniacal, solution étalon.

Solution mère à 100 mg/l de N-NH_4^+ .

Dissoudre 382 mg de chlorure d'ammonium dans l'eau et amener à 1 000 ml en fiole jaugée.

- Solution à 1 mg/l : diluer au centième la solution mère.
- Solution à 0,5 mg/l : diluer au deux-centième la solution mère.

- Dosage.

Introduire 20 ml de l'échantillon à analyser dans un tube à essai pour des concentrations en N-NH_4^+ inférieures à 1 mg/l, sinon effectuer les dilutions nécessaires. Ajouter dans l'ordre et sans attendre entre chaque ajout :

- 1 ml de la solution de phénol et nitroprussiate ; agiter.
- 1 ml de la solution alcaline.

Agiter et placer à l'obscurité pendant au moins 6 h. Réaliser la même opération pour les solutions étalons à 0,5 et 1 mg/l de N-NH_4^+ .

Effectuer la mesure spectrophotométrique à 630 nm après avoir réglé l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'essai témoin. Cet essai témoin est confectionné à partir des réactifs seuls et de 20 ml d'eau introduits juste avant la mesure.

Déduire de la courbe d'étalonnage (0-0,5-1 mg/l de N-NH_4^+), mesurée pour chaque série de dosage, la teneur de l'échantillon en N-NH_4^+ .

- Limites de détection.

Limite inférieure : 0,03 mg/l en N.

Limite supérieure : 1 mg/l en N.

- Dosage des orthophosphates selon la norme NF T 90-023.

- Réactifs.

Acide sulfurique à 5 N environ.

Tartrate de potassium et d'antimoine : solution à 2,8 g/l.

Dissoudre 0,28 g de tartrate de potassium et d'antimoine $[K(SbO) C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O]$ dans de l'eau et compléter à 100 ml avec celle-ci.

Molybdate d'ammonium : solution à 40 g/l.

Dissoudre 20 g de molybdate d'ammonium $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ dans de l'eau et compléter à 500 ml avec celle-ci.

Réactif combiné de Murphy-Riley.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, mélanger :

- 50 ml d'acide sulfurique
- 5 ml de la solution de tartrate
- 15 ml de la solution de molybdate d'ammonium.

Compléter au volume avec de l'eau. Ce réactif peut être conservé à 4°C.

Réactif de dosage à préparer le jour du dosage.

Mélanger :

- 80 ml de réactif de Murphy-Riley
- 1 g d'acide ascorbique

Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Solution mère de phosphate, correspondant à 100 mg/l de $P-PO_4^{3-}$.

Peser 0,4387 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4), séché à 105°C à l'étuve pendant 1 heure, puis dissoudre dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec celle-ci.

- Solution à 1 mg/l : diluer au centième la solution mère.
- Solution à 0,5 mg/l : diluer au deux-centième la solution mère.

- Dosage.

Amener si besoin le pH de l'échantillon entre 2 et 7.

- **Eau de surface** dosée par le laboratoire de chimie.

Mélanger 10 ml de réactif de dosage à 50 ml d'échantillon.

Laisser réagir 30 minutes.

Réaliser la même opération pour les solutions étalons à 0,5 et 1 mg/l de $P-PO_4^{3-}$.

Effectuer la mesure spectrophotométrique à 880 nm après avoir réglé l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'essai à blanc (10 ml de réactif de dosage additionnés à 50 ml d'eau).

Déduire de la courbe d'étalonnage (0-0,5-1 mg/l de $P-PO_4^{3-}$), mesurée pour chaque série de dosage, la teneur de l'échantillon en P.

- Limite inférieure : 0,01 mg/l en P.

- Limite supérieure : 1,0 mg/l en P.

- **Eau interstitielle** dosée par le laboratoire de sédimentologie.

Les mesures sont effectuées en cuves jetables de 10 mm d'épaisseur à une longueur d'onde de 700 nm à l'aide d'un spectromètre de terrain.

Introduire 2 ml de l'échantillon à analyser dans une cuve jetable pour des concentrations en $P-PO_4^{3-}$ inférieures à 1 mg/l, sinon effectuer les dilutions nécessaires. Ajouter 1 ml de réactif de dosage. Agiter. Attendre 30 minutes le développement de la coloration bleue.

Effectuer la mesure spectrophotométrique après avoir réglé l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'essai à blanc (1 ml de réactif de dosage additionné à 2 ml d'eau).

Déduire de la courbe d'étalonnage (0-0,5-1 mg/l de $P-PO_4^{3-}$), mesurée pour chaque série de dosage, la teneur de l'échantillon en P.

- Limite inférieure : 0,03 mg/l en P.

- Limite supérieure : 1,0 mg/l en P.

Les mesures de $P-PO_4^{3-}$ en cuves jetables et à l'aide d'un spectromètre de terrain sont aussi effectuées pour la spéciation du phosphore, pour le dosage du phosphore total par fusion alcaline et pour les essais en réacteur.

- Dosage de l'azote Kjeldahl dans les sédiments.

- Principe.

L'échantillon de vase finement broyé est chauffé en présence d'acide sulfurique concentré. Les matières organiques azotées (composés humiques, débris végétaux)

sont transformées en ammoniacque, fixé sous forme de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La transformation nécessite l'emploi d'un catalyseur.

L'ammoniacque est déplacé en milieu très basique (soude concentrée), par distillation et entraînement de vapeurs recueillies dans une solution d'acide borique. On dose par H_2SO_4 titré N/10.

- Réactifs.

Acide borique à 3,5 % (3,5 g de H_3BO_3 dans 100 g d'eau distillée).

Acide sulfurique N/10.

Soude 15 N (600 g de soude en pastilles dans 1 l d'eau distillée).

Catalyseur : mélange à parts égales de sulfate de cuivre (CuSO_4) en poudre et d'oxalate de potassium ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en poudre.

Indicateur : rouge de méthyle : vert de bromocrésol (0,1 g de vert de bromocrésol, 0,03 g de rouge de méthyle, 100 ml d'alcool).

- Mode opératoire.

- Minéralisation.

Peser 1 g de vase (séchée et finement broyée) dans un ballon de 250 ml à col long rodé, taille moyenne. Ajouter 1 g de catalyseur, 3 ou 4 billes de verre et 10 ml d' H_2SO_4 pur. Placer le ballon sur une rampe de minéralisation. Chauffer 48 heures à ébullition douce et terminer par 1/2 heure d'ébullition forte. Le contenu du ballon se décolore et blanchit lorsque la minéralisation s'achève.

- Distillation.

Introduire la totalité du produit de minéralisation dans l'ampoule à distiller. Ajouter 5 à 10 gouttes d'indicateur coloré, puis 50 ml de soude 15 N. Rincer les parois avec 50 ml d'eau distillée (l'indicateur à l'intérieur de l'ampoule passe du rouge au vert ; s'il n'a pas lieu, il convient de rajouter de la soude).

Recueillir les vapeurs à la sortie dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 5 ml d'acide borique à 3,5 %, 10 ml d'eau distillée et 5 gouttes d'indicateur.

Distiller pendant 1/4 d'heure (200 ml de distillat environ).

- Dosage.

Doser l'ammoniacque contenu dans l'erlenmeyer par une solution d' H_2SO_4 N/10 (virage du vert au rose vif).

Soit V le volume d'acide sulfurique utilisé.

- Expression des résultats.

1 ml d'acide sulfurique 1 N neutralise 14 mg d'azote. Par conséquent, la teneur

en azote Kjeldahl exprimée en pourcentage de sédiment sec est donnée par l'expression :

$$\text{Azote en \%} = \frac{V \times 14 \times 10}{M}$$

avec : V : volume d'acide sulfurique N/10

M : masse de sédiment sec en mg.

- Dosage du phosphore total par fusion alcaline.

- Principe.

L'échantillon est porté à haute température (plus de 850°C) en présence de carbonate double de sodium et de potassium qui détruit tous les silicates et dissout la silice. Le fondu est repris par une solution acide, le phosphore étant ensuite dosé dans la même solution.

- Réactifs.

Carbonate double de sodium et de potassium (KNaCO_3).

Acide sulfurique 1 N et à 4 %.

- Mode opératoire.

Peser 0,5 g de sédiment broyé dans un creuset de platine.

Ajouter 2,5 g de carbonate double de Na et K et mélanger soigneusement. Recouvrir d'une fine pellicule de carbonate pour éviter les projections. Poser le couvercle en platine sur le creuset.

Chauffer progressivement sur bec Mecker jusqu'au début de la fusion, puis au rouge jusqu'à fusion complète et tranquille, pendant 1/2 heure.

Laisser refroidir. Placer le couvercle (10 minutes) puis le creuset dans un becher de 250 ml contenant 50 ml d'acide sulfurique à 4%. Couvrir par un verre de montre et laisser dissoudre à chaud pendant 14 heures.

Extraire le couvercle et le creuset du becher après les avoir rincés avec de l'acide sulfurique 1 N.

Filtrer le contenu du becher et recueillir dans une fiole jaugée de 200 ml.

Rincer le filtre avec de l'acide sulfurique 1 N à chaud et compléter à 200 ml.

Amener le filtrat à pH 2.

- Dosage.

Doser la concentration en phosphore du filtrat selon la méthode décrite précédemment (Norme NF T 90-023).

- **Spéciation des formes du phosphore.**

- **Réactifs.**

Solution de bicarbonate-citrate (B-C).

Dissoudre 67 g de citrate de sodium di-hydraté ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 9,3 g de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec celle-ci.

Chlorure de sodium 1 M.

Dissoudre 58,5 g de NaCl dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec celle-ci.

Chlorure ferrique 1 M.

Dissoudre 70 g de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans de l'acide chlorhydrique 0,2 N et compléter à 1 000 ml avec celui-ci.

Solution de soude 1 N.

Dissoudre 40 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec cette dernière.

Acide chlorhydrique 1 N.

Diluer 81 ml d'acide chlorhydrique à 38 % dans de l'eau et compléter à 1 000 ml avec celle-ci.

Molybdate d'ammonium : solution à 10 g/l.

Dissoudre 10 g de molybdate d'ammonium $\left[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\right]$ dans de l'eau et compléter à 100 ml avec celle-ci.

Réactif A à préparer juste avant le dosage.

Dissoudre 0,61 g d'acide ascorbique dans 115 ml de réactif combiné de Murphy-Riley (dosage des orthophosphates selon la norme NF T 90-023). Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Etalons de Phosphore dans réactif B-C.

- Solution à 5 mg/l : dans une fiole jaugée de 100 ml introduire 5 ml d'étalon à 100 mg/l en P. Ajouter 50 ml de réactif bicarbonate-citrate (B-C). Compléter à 100 ml avec de l'eau.

- Solution à 2 mg/l : dans une fiole jaugée de 100 ml introduire 2 ml d'étalon à 100 mg/l en P. Ajouter 50 ml de réactif B-C. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

- Mode opératoire.

1ère extraction par le bicarbonate-citrate et dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

- Dans un tube à centrifuger de 125 ml, peser 0,5 g de sédiment à analyser.
- Ajouter dans le tube 50 ml de réactif B-C (dans un deuxième tube on fait un blanc avec 50 ml de B-C seul, que l'on traite dans les mêmes conditions).
- Placer les tubes dans un portoir et plonger le tout dans un bain-marie thermostaté à 85°C sous une hotte aspirante. Laisser chauffer 15 minutes.
- Pendant ce temps, préparer deux petits bechers dans lesquels on pèse 1 g de dithionite de sodium.
- A 15 minutes, ajouter le dithionite dans les tubes puis pendant les 30 minutes suivantes, remuer régulièrement à l'aide d'une petite spatule en polyéthylène pour homogénéiser du mieux possible sédiment et réactif d'extraction.
- Ensuite laisser refroidir aux environs de la température ambiante après avoir retiré le portoir du bain-marie.
- Centrifuger 15 minutes à 4 000 tours/mn.
- Transvaser le surnageant dans des erlens propres et secs.
- Laver le sédiment restant avec 20 ml de chlorure de sodium 1M, bien remélanger, puis centrifuger 15 minutes à 4 000 tours/mn.
- Mélanger le surnageant au 1er extrait et garder le résidu pour la seconde extraction.
- Ajouter dans les erlens du surnageant et du "blanc" 1 ml de chlorure ferrique 1M.
- Laisser oxyder 1 à 2 jours à l'air l'excès de dithionite (une coloration jaune doit apparaître, le "blanc" devant servir de témoin visuel).
- Transvaser la totalité de l'extrait et le "blanc" en fioles de 100 ml, rincer les tubes à l'eau en récupérant dans les fioles le produit du rinçage, compléter à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser.

- Dosage.

Dans des cuves jetables de 10 mm à l'aide d'un spectromètre de terrain.

Introduire dans la cuve jetable dans l'ordre suivant :

- 0,3 ml de l'échantillon à doser,
- 0,1 ml de molybdate d'ammonium à 10 g/l,
- 2,6 ml de réactif A.

Agiter. Attendre 30 minutes le développement de la coloration bleue.

Effectuer la mesure spectrophotométrique après avoir réglé l'appareil au zéro d'absorbance par rapport au blanc étalon (échantillon composé de 50 % d'eau et 50 % de réactif bicarbonate-citrate).

Déduire de la courbe d'étalonnage (0-2-5 mg/l de $P-PO_4^{3-}$ dans réactif B-C), mesurée pour chaque série de dosage, la teneur de l'échantillon en P en tenant compte de l'absorbance du blanc opératoire qui contient du dithionite et du chlorure ferrique.

- Limite inférieure : 0,03 mg/l en P.

- Limite supérieure : 5,0 mg/l en P.

Si les concentrations à mesurer sont supérieures à cette limite, effectuer les dilutions avec un mélange à 50 % d'eau et 50 % de réactif bicarbonate-citrate.

2ème extraction par la soude 1N.

- Dans le tube à centrifuger contenant le résidu de l'extraction précédente, ajouter 50 ml de soude 1N puis boucher hermétiquement. Mettre le tube dans un portoir incliné que l'on place sur une table oscillante.

Le réglage de la table oscillante doit permettre une bonne homogénéisation sédiment-soude.

L'extraction dure 16 heures, à la température d'environ 20°C.

- Ensuite centrifuger le tube 15 minutes à 4 000 tours/mn. Entraîner le surnageant dans une fiole de 100 ml.

- Introduire dans le tube 20 ml de chlorure de sodium 1M, bien mélanger avec le sédiment, puis recentrifuger 15 minutes à 4 000 tours/mn.

- Le surnageant est mélangé avec le premier extrait.

- Amener son pH entre 0 et 1 pour précipiter les acides humiques (utiliser 2 ml d'acide sulfurique pur).

- Compléter à l'eau à 100 ml et homogénéiser.

- Immédiatement transvaser le contenu de la fiole dans un tube à centrifuger propre et sec et attendre quelques minutes la formation éventuelle de flocons.

- Ensuite centrifuger 15 minutes à 4 000 tours/mn.

- Sur le surnageant se dose l'orthophosphate selon la norme NF T 90-023 décrite précédemment.

3ème extraction par l'acide chlorhydrique 1N.

- Dans le tube à centrifuger contenant le résidu de l'extraction précédente, ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique 1N.

- Ne pas boucher et placer les tubes dans le portoir incliné que l'on pose sur une table oscillante.

- Agiter moyennement vite de manière à faire dégager le gaz carbonique provenant de l'attaque des carbonates du sédiment par l'acide. (1 h d'agitation s'est révélée suffisante pour nos essais).

- Puis bien boucher hermétiquement les tubes et agiter pendant 16 heures à une température d'environ 20°C.

- En fin d'extraction, centrifuger 15 minutes à 4 000 tours/mn et verser le surnageant dans une fiole de 100 ml.

- Ajouter 20 ml d'eau déminéralisée dans le tube d'extraction, bien mélanger puis recentrifuger 15 minutes à 4 000 tours/mn.

- Le surnageant est mélangé avec le premier extrait, la fiole est complétée à 100 ml par de l'eau puis homogénéisée.

- Les orthophosphates sont dosés selon la norme NF T 90-023 décrite précédemment.

ANNEXE 2

Les tableaux présentés dans cette 2ème annexe regroupent les résultats utilisés pour l'analyse de données. La nomenclature des variables et des individus est expliquée dans le § 2.11 du chapitre IV.

	PH	COND	COT	PTOT	HCO3	CL	SO4	NNO2	NNO3	PP04	CA	MG	NA	K	FE	NNH4	NORG
C1NX	7.9	490	3.50	0.18	270	21	41	0.07	5.4	0.13	098	3.5	12.5	2.3	0.19	0.06	0.23
C1NF	7.9	490	3.50	0.17	270	21	40	0.08	5.2	0.15	096	4.5	12.0	2.3	0.15	0.03	0.19
C1NS	7.9	490	3.50	0.17	270	21	40	0.08	5.0	0.15	097	5.0	12.5	2.4	0.15	0.04	0.24
C2F	8.0	480	2.10	0.12	260	22	29	0.07	6.0	0.10	095	3.0	12.5	3.2	0.20	0.25	1.05
C2I	7.7	460	3.40	0.16	240	19	38	0.11	4.6	0.07	086	7.0	12.0	3.0	0.06	0.12	0.82
C2N	7.9	490	3.45	0.19	270	22	42	0.07	5.0	0.14	097	5.5	12.5	2.3	0.51	0.06	0.32
C2U	7.9	400	3.85	0.17	215	19	23	0.02	1.7	0.05	080	2.5	13.5	3.2	0.34	0.16	1.14
C3F	8.0	485	3.15	0.14	260	22	30	0.08	6.5	0.11	096	5.5	12.0	3.4	0.16	0.34	0.81
C3N	7.9	490	3.55	0.17	270	21	36	0.06	5.0	0.15	096	3.5	12.5	2.3	0.20	0.03	0.35
P11F	7.6	480	5.45	0.18	250	21	36	0.08	4.5	0.06	092	6.0	13.0	4.3	0.14	0.09	0.83
P11S	7.5	480	5.50	0.22	250	21	37	0.08	5.0	0.09	092	6.0	14.0	3.8	0.04	0.12	0.50
P1UF	7.7	450	3.10	0.20	250	21	24	0.03	2.3	0.11	091	3.0	15.0	3.2	0.73	0.24	0.56
P1US	7.7	450	3.10	0.15	245	21	26	0.02	2.2	0.08	090	1.0	15.5	3.3	0.51	0.10	0.70
P3F	8.0	490	2.35	0.13	260	22	30	0.06	6.1	0.10	100	3.5	13.0	3.0	0.27	0.19	0.96
P3I	7.5	480	5.60	0.19	250	21	37	0.08	4.7	0.08	092	6.0	14.0	3.7	0.83	0.16	0.96
P3UF	7.6	460	3.00	0.26	260	21	26	0.03	2.1	0.19	095	2.5	16.0	3.4	0.73	0.36	0.84
P3US	7.8	430	3.55	0.22	240	22	25	0.02	2.0	0.09	088	2.5	16.0	3.2	0.34	0.28	0.92

Tableau A2.1 - Résultats des analyses de la colonne d'eau.

	PH	COND	COT	HCO3	CL	SO4	CA	MG	NA	K	NNH4	NORG
C1N0	7.3	0570	05.85	0385	21	02	113	08.5	13.0	03.0	005.1	2.6
C1N1	7.2	0820	11.20	0560	20	02	151	10.5	12.0	04.6	021.1	0.0
C1N2	7.4	1070	13.00	0810	21	02	194	09.5	12.5	05.2	039.3	0.0
C1N3	7.4	1220	13.80	0875	22	02	200	16.5	14.5	05.8	051.3	0.7
C1N4	7.2	1180	14.30	0875	21	02	200	13.0	13.0	05.1	050.5	1.5
C1N5	7.2	1180	15.30	0835	20	02	195	10.0	12.0	04.8	053.4	0.0
C2F0	7.4	0690	12.30	0490	22	05	130	06.0	15.0	06.1	013.3	0.7
C2F1	7.3	0825	15.25	0590	23	05	125	06.0	15.0	08.3	039.9	0.0
C2F2	7.1	1325	20.70	0960	23	09	190	12.0	15.0	12.2	074.9	0.7
C2F3	7.3	1600	24.40	1190	23	11	242	05.0	15.0	13.2	092.4	1.4
C2F4	7.1	1750	28.40	1220	23	11	250	12.0	14.0	13.2	100.1	0.0
C2F5	7.2	1800	26.50	1355	23	11	260	15.0	14.0	13.4	101.5	0.0
C2I0	7.0	0820	13.30	0595	23	10	145	09.0	14.0	06.4	021.0	0.4
C2I1	7.0	1100	17.80	0785	22	11	165	13.0	14.0	08.9	052.1	0.0
C2I2	7.3	1500	22.20	1100	22	17	210	15.0	14.5	12.5	087.1	0.4
C2I3	7.0	1650	26.10	1230	23	18	235	12.0	14.0	17.5	101.1	0.9
C2I4	7.0	1750	27.60	1300	24	28	245	18.0	15.0	14.5	112.0	0.0
C2I5	7.1	1900	26.30	1375	23	21	235	16.0	15.0	13.0	112.8	5.7
C2N0	7.3	0725	10.00	0525	21	01	146	04.0	13.5	06.5	013.3	0.7
C2N1	7.2	1150	12.05	0865	21	02	185	18.0	13.5	08.5	052.0	0.0
C2N2	7.4	1480	17.25	1120	21	03	250	19.0	12.5	11.0	080.1	3.9
C2N3	7.3	1620	19.50	1210	20	02	242	15.5	12.0	12.0	095.7	3.3
C2N4	7.3	1640	18.75	1215	21	02	246	10.0	13.5	12.0	098.0	1.0
C2N5	7.6	1480	19.10	1075	20	01	210	09.0	12.0	10.0	091.0	1.0
C2U0	8.1	0750	15.00	0550	23	06	145	12.0	15.5	06.0	017.5	2.1
C2U1	7.7	1030	20.15	0775	22	07	175	09.0	15.0	08.6	045.5	1.4
C2U2	7.5	1400	24.20	1070	22	11	220	15.0	14.5	12.0	076.3	1.4
C2U3	7.4	1450	25.70	1210	22	11	225	13.0	15.0	13.0	084.7	0.7
C2U4	7.6	1600	24.50	1220	22	07	225	15.0	15.0	13.6	088.9	4.9
C2U5	7.6	1500	25.40	1110	23	09	215	12.0	15.0	13.2	087.5	0.0
C3F0	7.6	0750	12.50	0540	21	08	153	05.5	14.0	05.5	010.5	0.7
C3F1	7.3	0790	12.40	0550	21	08	137	06.0	14.0	06.0	022.4	0.0
C3F2	7.3	0970	14.25	0710	21	11	165	06.0	15.0	07.0	035.7	1.4
C3F3	7.4	0970	15.20	0700	21	15	152	04.5	15.0	07.0	044.5	1.0
C3F4	7.4	0960	17.20	0685	21	12	142	04.5	14.0	07.1	051.1	0.0
C3N0	7.4	0705	11.85	0490	22	04	130	07.0	14.0	05.0	017.5	0.5
C3N1	7.4	0980	15.20	0700	21	10	161	09.0	13.5	06.5	040.1	2.9
C3N2	7.4	1160	16.90	0885	22	09	181	09.5	14.0	07.0	056.2	0.8
C3N3	7.2	1180	18.50	0825	21	14	182	10.5	13.5	06.0	056.9	2.1
C3N4	7.2	1180	18.65	0855	21	11	180	12.0	13.5	06.0	050.6	9.4
C3N5	7.3	1150	16.05	0795	21	12	182	07.0	13.5	05.0	047.1	7.9

Tableau A2.2 - Résultats des analyses d'eau interstitielle.

	PH	COND	COT	HCO3	CL	SO4	CA	Mg	NA	K	NNH4	NORG
P110	7.4	0720	16.00	0520	21	08	140	06.0	16.0	05.3	014.1	1.3
P111	7.2	0950	14.00	0670	22	06	177	14.0	16.5	06.0	016.9	0.6
P112	7.2	0750	26.00	0520	23	07	135	09.0	16.5	05.0	014.8	0.0
P113	7.3	0750	14.50	0505	23	05	120	12.0	17.0	06.2	021.1	0.6
P1U0	8.1	0670	11.80	0490	23	04	130	12.0	17.0	05.6	011.2	2.8
P1U1	7.5	0620	13.60	0425	23	02	125	03.0	16.0	04.7	011.2	0.8
P1U2	8.0	0700	11.75	0480	24	11	125	09.0	16.0	05.3	015.4	0.6
P1U3	7.4	0730	13.10	0490	24	14	115	09.0	17.0	05.6	021.0	0.0
P1U4	7.7	0780	18.55	0525	25	15	120	06.0	18.0	06.4	025.2	1.8
P1U5	7.8	0780	12.10	0510	26	16	115	09.0	18.0	06.5	028.0	0.0
P3F0	7.5	0910	35.70	0675	27	05	190	07.5	17.0	05.7	009.7	1.5
P3F1	7.4	0890	14.85	0645	29	05	160	09.0	19.0	06.6	023.8	0.0
P3F2	7.2	1050	15.50	0730	32	06	175	09.0	26.0	07.6	037.8	0.7
P3F3	7.3	1250	18.30	0905	44	05	200	09.0	35.0	08.7	053.9	0.0
P3F4	7.1	1525	22.40	1090	58	08	235	09.0	47.0	09.6	064.4	0.0
P3F5	7.1	1750	24.40	1250	78	08	260	12.0	62.0	12.6	070.0	0.0
P3I0	7.1	0720	13.30	0520	22	05	132	08.0	16.0	05.2	014.8	0.0
P3I1	7.1	1000	10.60	0730	28	09	170	15.0	19.5	07.4	032.3	0.6
P3I2	6.9	1250	14.50	0790	35	12	180	12.0	26.5	07.7	040.8	0.5
P3I3	7.0	1300	17.50	0840	44	12	185	12.0	36.0	09.5	045.7	3.7
P3I4	7.1	1400	19.80	0920	59	13	190	12.0	54.0	09.0	054.8	0.0
P3I5	7.0	1600	23.30	1060	80	15	220	16.0	80.0	11.0	063.2	0.5
P3U0	7.6	0730	17.55	0490	25	04	140	06.0	25.0	04.6	011.9	2.1
P3U1	7.8	0710	11.55	0500	25	04	135	12.0	19.0	04.6	008.4	2.1
P3U2	7.5	0765	13.90	0495	37	12	130	06.0	38.0	05.6	016.8	2.2
P3U3	7.4	0795	16.60	0495	43	15	110	09.0	54.0	05.8	023.8	0.7
P3U4	7.3	0790	13.85	0490	46	12	120	06.0	55.0	04.8	018.2	1.4
P3U5	7.4	0820	14.95	0500	57	16	125	06.0	64.0	04.2	013.3	2.1

Tableau A2.2 - Résultats des analyses d'eau interstitielle (suite).

	HUM	P205	NTOT	S500	S200	S50	1F50	MO	CTOT	CMIN	CORG	CARB
C1N0	65.8	0.25	0.50	3	08	48	41	11.3	13.4	6.7	6.7	56
C1N1	66.1	0.25	0.50	2	05	34	59	12.1	12.7	5.9	6.8	49
C1N2	67.1	0.27	0.55	3	04	34	59	14.0	14.3	5.7	8.6	48
C1N3	63.3	0.29	0.48	2	02	29	67	11.7	12.7	5.9	6.8	47
C1N4	64.0	0.29	0.53	1	02	25	72	12.3	13.0	5.7	7.3	48
C1N5	66.3	0.30	0.58	2	03	21	74	14.1	14.3	5.7	8.6	48
C2F0	66.4	0.28	0.43	2	05	33	60	10.7	11.5	6.2	5.3	54
C2F1	64.4	0.28	0.48	2	04	30	64	10.9	11.7	6.3	5.4	51
C2F2	64.2	0.30	0.52	2	03	20	75	11.6	11.5	5.8	5.7	48
C2F3	62.5	0.31	0.52	2	04	25	69	13.0	12.1	5.7	6.4	48
C2F4	60.7	0.29	0.51	1	02	17	80	11.5	11.3	5.6	5.7	48
C2F5	60.8	0.36	0.51	2	07	16	75	11.7	11.8	6.0	5.8	49
C2I0	65.4	0.29	0.52	2	05	44	49	10.1	11.2	6.4	4.8	54
C2I1	64.2	0.29	0.54	2	04	32	62	11.3	11.5	5.9	5.6	49
C2I2	63.8	0.30	0.57	2	04	28	66	11.9	11.3	5.6	5.7	47
C2I3	61.5	0.29	0.53	2	07	30	61	12.0	11.8	6.0	5.8	51
C2I4	61.6	0.29	0.57	2	05	16	77	11.5	11.7	5.9	5.8	44
C2I5	61.7	0.24	0.62	2	09	18	71	12.0	11.6	5.9	5.7	48
C2N0	64.9	0.28	0.47	2	05	25	68	10.4	11.9	5.8	6.1	50
C2N1	64.5	0.30	0.48	2	06	27	65	11.5	13.0	6.2	6.8	51
C2N2	63.3	0.30	0.51	1	04	19	76	11.1	12.0	5.6	6.4	46
C2N3	62.3	0.29	0.49	1	03	25	71	11.4	12.4	5.9	6.5	48
C2N4	60.7	0.28	0.52	1	04	15	80	11.1	12.3	5.7	6.6	46
C2N5	60.8	0.32	0.56	1	05	15	79	10.6	11.6	5.7	5.9	47
C2U0	63.5	0.27	0.46	2	06	39	53	10.3	11.4	6.7	4.7	52
C2U1	64.7	0.29	0.51	2	04	35	59	12.3	11.5	6.1	5.4	51
C2U2	63.6	0.30	0.48	1	02	20	77	12.5	11.0	5.4	5.6	46
C2U3	62.0	0.28	0.49	1	03	24	72	11.8	11.2	5.7	5.5	48
C2U4	60.2	0.28	0.56	1	05	22	72	12.2	11.5	5.7	5.8	49
C2U5	60.6	0.29	0.55	2	04	16	78	12.3	11.3	5.7	5.6	48
C3F0	60.3	0.25	0.36	5	11	30	64	08.9	11.3	6.8	4.5	58
C3F1	61.3	0.26	0.44	3	07	30	60	11.1	12.3	6.8	5.5	54
C3F2	63.8	0.27	0.53	2	03	27	68	13.3	13.1	6.4	6.7	51
C3F3	65.1	0.22	0.55	3	05	31	61	14.0	13.8	6.4	7.4	52
C3F4	62.5	0.17	0.55	9	07	31	53	12.5	13.9	7.1	6.8	57
C3N0	64.5	0.26	0.46	3	09	37	51	10.7	12.5	6.9	5.6	56
C3N1	65.5	0.30	0.65	3	03	26	68	12.5	12.9	6.2	6.7	52
C3N2	65.6	0.30	0.59	3	04	24	69	13.1	13.2	6.2	7.0	50
C3N3	65.3	0.28	0.62	4	04	30	62	13.7	13.5	6.0	7.5	49
C3N4	64.5	0.17	0.57	2	03	35	60	13.3	13.6	6.2	7.4	52
C3N5	63.4	0.21	0.58	2	03	34	61	12.2	12.8	6.3	6.5	51

Tableau A2.3 - Résultats des analyses de sédiment sec.

	HUM	P205	NTOT	S500	S200	S50	1F50	MO	CTOT	CHIN	CORG	CARB
P1I0	65.0	0.24	0.40	0	01	15	84	06.7	07.0	4.1	2.9	30
P1I1	46.2	0.23	0.43	1	01	09	89	06.7	05.7	2.8	2.9	23
P1I2	56.4	0.19	0.26	1	02	06	91	06.7	04.3	2.2	2.1	18
P1I3	52.8	0.17	0.25	0	01	02	97	06.0	03.8	2.0	1.8	17
P1U0	63.3	0.25	0.34	1	03	20	76	07.3	05.6	2.9	2.7	24
P1U1	56.6	0.21	0.33	2	04	15	79	07.2	05.3	2.8	2.5	23
P1U2	55.1	0.18	0.25	1	01	04	94	08.0	04.2	1.9	2.3	17
P1U3	54.0	0.14	0.24	0	00	02	98	06.7	03.4	1.7	1.7	16
P1U4	51.6	0.14	0.24	0	00	02	98	06.8	03.6	1.8	1.8	16
P1U5	52.1	0.11	0.25	0	01	04	95	07.3	03.8	1.9	1.9	17
P3F0	63.3	0.25	0.40	1	03	29	67	06.8	06.8	3.7	3.1	31
P3F1	58.0	0.23	0.35	1	03	27	69	07.0	07.1	3.8	3.3	32
P3F2	56.6	0.23	0.38	1	03	26	70	07.6	07.6	4.0	3.6	33
P3F3	54.0	0.23	0.37	1	03	27	69	06.6	07.4	4.2	3.2	32
P3F4	53.7	0.25	0.36	1	02	18	79	07.1	06.6	3.4	3.2	28
P3F5	54.3	0.24	0.40	1	01	17	81	07.3	06.8	3.4	3.4	28
P3I0	58.8	0.24	0.32	1	05	34	60	07.5	06.1	2.9	3.2	27
P3I1	54.6	0.22	0.31	1	04	23	72	07.7	06.8	3.7	3.1	32
P3I2	53.4	0.23	0.34	1	03	21	75	07.5	06.7	3.6	3.1	31
P3I3	52.7	0.22	0.32	1	03	24	72	07.2	06.8	3.7	3.1	30
P3I4	53.5	0.23	0.36	1	02	19	78	08.0	06.8	3.2	3.6	28
P3I5	54.8	0.25	0.40	1	01	14	84	07.4	06.7	3.5	3.2	28
P3U0	64.8	0.24	0.30	1	05	26	68	08.0	06.4	3.5	2.9	28
P3U1	59.4	0.24	0.32	2	06	21	71	08.6	06.6	3.3	3.3	26
P3U2	55.1	0.21	0.33	1	02	12	85	09.3	06.6	3.0	3.6	24
P3U3	53.4	0.22	0.32	0	02	15	83	07.8	05.7	2.9	2.8	24
P3U4	53.3	0.21	0.34	1	02	12	85	08.8	05.8	2.7	3.1	22
P3U5	49.5	0.17	0.31	1	03	15	81	07.8	05.5	2.9	2.6	24

Tableau A2.3 - Résultats des analyses de sédiment sec (suite).

ANNEXE 3

Les résultats regroupés dans cette 3ème annexe ont été recueillis au cours des essais en réacteur.

N° d'essai	N° d'expérience	Conditions expérimentales	Date de prélèvement
I et II	1	25°C, O ₂ =100%, MRS=20g/l	Mars 1988
III et IV	2	7°C, O ₂ =100%, MRS=20g/l	
V et VI	3	7°C, O ₂ =0%, MRS=20g/l	
VII et VIII	4	25°C, O ₂ =0%, MRS=20g/l	
a et b	5	25°C, O ₂ =0%, MRS=20g/l	Octobre 1988
c, d et e	6	25°C, O ₂ =0%, MRS=10g/l	
f et g	7	25°C, O ₂ =0%, MRS=5g/l	
h et i	8	25°C, O ₂ =0%, MRS=2g/l	
j	9	25°C, O ₂ =0%, MRS=1g/l	

Tableau A3.1 - Correspondances entre N° d'essai et N° d'expérience.

Temps en minutes	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV
000.1	10.0	10.7	16.9	16.9
001.0	04.7	08.7	10.2	09.6
010.0	00.5	03.3	07.6	07.0
020.0	00.0	01.5	06.1	04.4
030.0	00.0	00.4	05.1	03.3
040.0	00.0	00.0	04.6	02.8
050.0	00.0	00.0	04.2	02.4
060.0	00.0	00.0	03.8	02.1
080.0	00.0	00.0	02.9	01.5
100.0	00.0	00.0	02.4	01.1
120.0	00.0	00.0	02.0	00.8
150.0	00.0	00.0	01.5	00.5
180.0	00.0	00.0	01.4	00.3
210.0	00.0	00.0	01.2	00.3
240.0	00.0	00.0	01.2	00.3

Tableau A3.2 - Teneurs en oxygène dissous exprimées en mg/l, mesurées lors des essais (Ess.) en milieu oxygéné.

Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

Temps en minutes	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV	Ess. V	Ess. VI	Ess. VII	Ess. VIII	Ess. a	Ess. b	Ess. c	Ess. d	Ess. e	Ess. f	Ess. g	Ess. h	Ess. i	Ess. j
000.1	33.6	33.9	35.4	34.1	29.9	30.2	29.5	28.2	27.0	27.3	28.3	27.7	26.7	27.3	27.9	26.9	27.4	27.5
001.0	26.7	28.0	26.0	25.3	14.4	14.8	13.9	14.5	18.8	25.3	27.5	26.9	25.9	26.9	27.4	26.7	27.2	27.4
010.0	21.0	27.3	27.9	27.2	14.3	14.7	13.9	14.4	20.0	24.7	26.7	26.3	25.7	26.8	27.3	26.7	27.1	27.4
020.0	20.4	22.1	28.8	26.4	14.2	14.6	13.9	14.3	20.3	24.6	26.4	26.0	25.5	26.7	27.1	26.7	27.1	27.3
030.0	20.1	23.4	29.3	27.6	14.2	14.5	13.9	14.3	20.7	24.6	26.3	25.9	25.4	26.5	27.0	26.7	27.1	27.4
040.0	20.4	22.8	29.4	28.0	14.2	14.5	13.9	14.3	21.0	24.6	26.3	25.9	25.4	26.5	26.9	26.6	27.0	27.4
050.0	20.1	22.0	29.5	28.2	14.2	14.5	13.9	14.3	21.3	24.7	26.3	25.9	25.4	26.5	26.8	26.6	27.0	27.4
060.0	20.0	20.5	29.6	28.3	14.2	14.4	14.0	14.3	21.6	24.7	26.3	25.9	25.5	26.4	26.8	26.5	27.0	27.4
080.0	19.8	19.9	29.7	28.3	14.2	14.3	14.0	14.2	22.1	24.7	26.3	25.9	25.5	26.4	26.8	26.5	27.0	27.4
100.0	19.7	19.7	29.8	28.3	14.1	14.3	14.0	14.2	22.5	24.7	26.3	25.9	25.6	26.5	26.8	26.5	27.0	27.4
120.0	19.7	19.6	29.8	28.2	14.1	14.3	14.0	14.2	22.9	24.7	26.3	26.0	25.6	26.5	26.9	26.6	27.0	27.5
150.0	19.8	19.6	29.9	27.9	14.1	14.2	14.0	14.2	23.3	24.7	26.2	26.0	25.8	26.5	26.9	26.6	27.0	27.5
180.0	20.1	19.9	30.0	27.6	14.0	14.1	14.0	14.2	23.8	24.7	26.3	26.1	25.9	26.5	26.9	26.6	27.0	27.6
210.0	20.5	20.7	30.1	27.6	14.0	14.1	14.0	14.3	24.1	24.8	26.4	26.1	26.0	26.6	26.9	26.7	27.1	27.6
240.0	22.0	21.7	30.2	27.7	14.0	14.1	14.0	14.3	24.3	24.8	26.5	26.1	26.0	26.6	26.9	26.7	27.2	27.7

Tableau A3.3 - Valeurs de rH mesurées pour l'ensemble des essais (Ess.).

Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

Temps en minutes	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV	Ess. V	Ess. VI	Ess. VII	Ess. VIII	Ess. a	Ess. b	Ess. c	Ess. d	Ess. e	Ess. f	Ess. g	Ess. h	Ess. i	Ess. j
000.1	7.93	8.03	8.34	8.34	8.21	8.35	8.80	8.55	8.65	8.72	8.80	8.77	8.75	8.72	8.70	8.64	8.57	8.78
001.0	7.17	7.61	7.66	7.64	7.51	7.64	7.92	7.56	8.00	8.02	8.43	8.34	8.37	8.56	8.48	8.56	8.50	8.73
010.0	7.10	7.33	7.60	7.58	7.41	7.55	7.88	7.60	7.95	7.96	8.36	8.27	8.30	8.50	8.43	8.54	8.48	8.72
020.0	7.15	7.30	7.50	7.54	7.39	7.53	7.85	7.67	7.93	7.93	8.33	8.24	8.27	8.48	8.41	8.53	8.47	8.71
030.0	7.18	7.26	7.56	7.53	7.38	7.50	7.83	7.63	7.92	7.91	8.31	8.22	8.26	8.47	8.40	8.53	8.46	8.71
040.0	7.19	7.25	7.56	7.55	7.37	7.49	7.80	7.58	7.90	7.89	8.28	8.19	8.24	8.46	8.38	8.52	8.46	8.71
050.0	7.20	7.22	7.55	7.55	7.37	7.48	7.77	7.54	7.92	7.88	8.26	8.18	8.23	8.45	8.37	8.51	8.46	8.71
060.0	7.20	7.20	7.54	7.55	7.37	7.49	7.77	7.51	7.91	7.87	8.25	8.17	8.22	8.44	8.36	8.51	8.45	8.70
080.0	7.23	7.16	7.53	7.56	7.37	7.48	7.75	7.47	7.89	7.85	8.23	8.15	8.20	8.43	8.35	8.50	8.44	8.70
100.0	7.23	7.11	7.52	7.55	7.37	7.48	7.75	7.45	7.88	7.83	8.22	8.13	8.19	8.42	8.34	8.50	8.43	8.70
120.0	7.22	7.06	7.51	7.55	7.37	7.49	7.75	7.33	7.86	7.82	8.20	8.12	8.17	8.41	8.33	8.50	8.43	8.70
150.0	7.20	7.00	7.51	7.53	7.33	7.47	7.75	7.32	7.85	7.80	8.18	8.10	8.16	8.40	8.31	8.49	8.42	8.70
180.0	7.17	6.99	7.51	7.54	7.33	7.45	7.74	7.35	7.84	7.79	8.17	8.09	8.15	8.38	8.30	8.48	8.41	8.70
210.0	7.11	6.98	7.50	7.53	7.32	7.46	7.72	7.40	7.83	7.78	8.16	8.08	8.15	8.38	8.29	8.48	8.41	8.69
240.0	7.14	6.98	7.50	7.53	7.32	7.45	7.70	7.41	7.83	7.77	8.16	8.08	8.14	8.37	8.29	8.48	8.42	8.70

Tableau A3.4 - Valeurs de pH mesurées pour l'ensemble des essais (Ess.).

Les valeurs initiales de l'eau de dilution avant l'introduction des sédiments sont reportées au temps 0,1 minute.

Temps en minutes	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV	Ess. V	Ess. VI	Ess. VII	Ess. VIII	Ess. a	Ess. b	Ess. c	Ess. d	Ess. e	Ess. f	Ess. g	Ess. h	Ess. i	Ess. j
1.0	0.05	0.03	0.06	0.03	0.42	0.53	0.42	0.49	0.72	0.72	0.42	0.52	0.48	0.29	0.35	0.18	0.18	0.17
10.0	0.06	0.03	0.03	0.03	0.47		0.47	0.55	0.61	0.76	0.50	0.59	0.50	0.37	0.36	0.21	0.22	0.19
20.0		0.05	0.04	0.03	0.46	0.50	0.52	0.53	0.63	0.75	0.48	0.56	0.53	0.35	0.37	0.25	0.22	0.19
30.0	0.08	0.04	0.04	0.15					0.60	0.76	0.49	0.58	0.52	0.38	0.36	0.23	0.25	0.22
40.0	0.07	0.05	0.03	0.05			0.47	0.51	0.61	0.75	0.49	0.59	0.57	0.35	0.38	0.25	0.23	0.19
50.0	0.05	0.18	0.03	0.05	0.43	0.52	0.46	0.49	0.59	0.76	0.50	0.56	0.54	0.36	0.38	0.25	0.23	0.20
60.0	0.08	0.06	0.03	0.05	0.39	0.52	0.44	0.47	0.55	0.75	0.52	0.56	0.53	0.35	0.39	0.25	0.22	0.20
80.0	0.08	0.06	0.04	0.04	0.41	0.47	0.45	0.44	0.56	0.72	0.55	0.55	0.51	0.37	0.37	0.25	0.24	0.20
100.0	0.08	0.06	0.16	0.04			0.42	0.38	0.55	0.69	0.48	0.55	0.53	0.37	0.39	0.26	0.24	0.20
120.0	0.11	0.06	0.03	0.08	0.40	0.46	0.41	0.41	0.50	0.69	0.50	0.53	0.53	0.39	0.40	0.23	0.21	0.20
150.0	0.08	0.07	0.03	0.07	0.37	0.45	0.40	0.34	0.47	0.66	0.48	0.55	0.54	0.36	0.39	0.22	0.23	0.21
180.0	0.27	0.07	0.03	0.09	0.34	0.41	0.36	0.33	0.45	0.61	0.47	0.53	0.50	0.35	0.40	0.26	0.20	0.21
210.0	0.12	0.21			0.31	0.32	0.37	0.33	0.45	0.65	0.49	0.54	0.53	0.35	0.39	0.27	0.21	0.20
240.0	0.22	0.08	0.03		0.34	0.33	0.37	0.33	0.44	0.63	0.50	0.54	0.52	0.35	0.40	0.24	0.22	0.20
Ced	0.09	0.08	0.09	0.06	0.07	0.06	0.07	0.10	0.18	0.18	0.21	0.24	0.23	0.22	0.21	0.22	0.21	0.20
Cei	4.24	3.37	3.77	3.50	4.41	4.61	3.78	3.85	4.08	4.45	4.36	4.70	4.33	4.55	3.91	4.38	4.27	3.78
C MES	21.90	21.95	27.20	23.80	20.80	24.70	20.25	22.55	16.52	20.36	8.48	10.20	7.32	4.00	5.24	1.80	1.92	0.76
K*1000	41.44	33.30	40.34	43.12	34.72	39.38	32.88	39.22	31.48	37.91	14.21	17.81	15.33	6.30	9.06	3.33	3.37	1.29

Tableau A3.5 - Teneurs en $P-PO_4^{3-}$ dissous exprimées en mg/l, mesurées pour l'ensemble des essais (Ess.).

C_{ed} = concentration dans l'eau de dilution mesurée avant expérimentation.

C_{ei} = concentration mesurée dans l'eau interstitielle avant expérimentation.

C_{MES} = concentration de MES mesurée après 4 heures d'expérimentation.

K = coefficient de dilution de l'eau interstitielle.

Temps en minutes	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV	Ess. V	Ess. VI	Ess. VII	Ess. VIII	Ess. a	Ess. b	Ess. c	Ess. d	Ess. e	Ess. f	Ess. g	Ess. h	Ess. i	Ess. j
1.0	0.21	0.05	0.46	-0.04	3.68	3.59	1.26	2.74	2.44	1.61	0.72	0.67	0.86	0.40	0.64	0.10	0.15	0.09
10.0	0.14	0.04	-0.02	-0.08	3.22		0.88	2.75	1.85	1.82	0.84	0.55	1.00	0.51	0.55	0.10	0.20	0.07
20.0		0.03	0.02	-0.06	4.07	3.46	0.99	2.10	2.39	1.78	0.73	0.51	0.71	0.40	0.59	0.17	0.14	0.05
30.0	0.17	0.05	0.01	-0.02					1.89	1.74	0.96	0.61	0.65	0.36	0.49	0.21	0.16	0.09
40.0	0.07	0.13	-0.02	0.01			1.03	3.27	1.96	1.76		0.55	1.01	0.32	0.50	0.15	0.14	0.06
50.0	0.34	1.32	-0.02	0.25	3.84	3.68	1.20	2.36	2.22	1.58	0.74	0.50	0.54	0.35	0.51	0.11	0.10	0.04
60.0	0.28	0.08	0.01	0.33	3.76	1.91	1.49	2.71	1.58	1.67	0.76	0.49	0.60	0.34	0.43	0.22	0.09	0.05
80.0	0.38	0.12	-0.01	0.05	3.23	2.49	1.43	2.71	1.67	1.42	0.70	0.48	0.51	0.34	0.43	0.24	0.13	0.05
100.0	0.34	0.10	1.25	-0.01			0.79	2.59	1.49	1.37	0.66	0.50	0.60	0.23	0.43	0.20	0.10	0.04
120.0	0.48	0.14	0.04	0.00	3.55	2.87	0.58	2.50	1.59	1.40	0.92	0.47	0.60	0.30	0.36	0.14	0.06	0.04
150.0	0.28	0.30	-0.02	0.02	2.99	2.90	1.01	1.98	1.42	1.25	0.53	0.45	0.49	0.22	0.35	0.05	0.10	0.04
180.0	2.77	0.20	-0.05	0.21	3.31	2.72	0.94	2.20	1.21	1.12	0.49	0.41	1.03	0.24	0.31	0.08	0.03	0.03
210.0	0.37	1.25	-0.02		3.66	2.91	0.87	2.20	1.01	1.16	0.72	0.38	0.55	0.22	0.38	0.04	0.05	0.03
240.0	0.79	0.07	0.03		3.22	2.81	1.16	1.89	1.33	1.14	0.53	0.39	0.35	0.23	0.36	0.19	0.05	0.02
Ced	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.30	0.07	0.09	0.03	0.11	0.07	0.06	0.10	0.02	0.06
Cei	25.82	19.82	5.95	19.02	30.82	11.43	20.07	8.92	14.57	14.39	17.30	13.60	15.10	17.90	16.60	35.50	25.90	22.50
C MES	21.90	21.95	27.20	23.80	20.80	24.70	20.25	22.55	16.52	20.36	8.48	10.20	7.32	4.00	5.24	1.80	1.92	0.76
K*1000	41.44	33.30	40.34	43.12	34.72	39.38	32.88	39.22	31.48	37.91	14.21	17.81	15.33	6.30	9.06	3.33	3.37	1.29

Tableau A3.6 - Teneurs en Fe^{2+} dissous exprimées en mg/l, mesurées pour l'ensemble des essais (Ess.).

C_{ed} = concentration dans l'eau de dilution mesurée avant expérimentation.

C_{ei} = concentration mesurée dans l'eau interstitielle avant expérimentation.

C_{MES} = concentration de MES mesurée après 4 heures d'expérimentation.

K = coefficient de dilution de l'eau interstitielle.

Temps en minutes	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV	Ess. V	Ess. VI	Ess. VII	Ess. VIII	Ess. a	Ess. b	Ess. c	Ess. d	Ess. e	Ess. f	Ess. g	Ess. h	Ess. i	Ess. j
1.0			1.52	1.20	2.00	2.18	1.42	2.04	1.54	1.52	0.83	0.98	0.90	0.55	0.67	0.40	0.41	0.30
10.0			1.76	1.80	3.10		1.74	2.30	1.37	1.62	0.91	1.00	0.90	0.60	0.63	0.44	0.51	0.35
20.0			1.84	1.80	2.40	2.37	1.84	2.25	1.48		0.94	1.00	0.86	0.53	0.58	0.54	0.47	0.34
30.0			1.84	1.70					1.53	1.52	0.93	0.95	0.87	0.55	0.65	0.53	0.42	0.27
40.0			1.88				1.93	2.33	1.50	1.55	0.91	0.96	0.92	0.54	0.63	0.56	0.52	0.33
50.0			1.96	2.20	2.30	2.28	1.94	2.34	1.46	1.62	0.95	0.93	0.89	0.57	0.61	0.55	0.45	0.29
60.0			2.00	1.70	3.20	2.39	1.82	2.33	1.56	1.27	0.91	0.97	0.96	0.54	0.60	0.52	0.46	0.33
80.0			2.04	1.80	2.80	2.37	2.03	2.45	1.52	1.55	1.01	0.97	0.92	0.57	0.60	0.55	0.52	0.32
100.0			2.08	1.60			2.03	2.42	1.53	1.84	0.98	1.00	0.93	0.55	0.59	0.55	0.53	0.31
120.0			2.08	1.70	2.90	1.98	2.04	2.44	1.51	1.82	0.95	1.04	0.93	0.56	0.59	0.55	0.50	0.35
150.0			2.32	1.70	2.60	2.38	2.02	2.40	1.59	1.64	0.96	0.97	0.96	0.66	0.71	0.57	0.51	0.34
180.0			2.32	1.80	2.80	2.39	2.12	2.55	1.62	1.70	0.95	1.11	1.00	0.74	0.73	0.58	0.50	0.31
210.0			2.12		2.90	2.47	2.20	2.44	1.70	1.70	0.97	1.12	1.00	0.67	0.74	0.55	0.56	0.37
240.0					2.70	2.49	2.13	2.53	1.65	1.74	1.07	1.16	1.00	0.67	0.70	0.49	0.57	0.35
Ced			0.06	0.10	0.10	0.08	0.03	0.34	0.24	0.27	0.27	0.28	0.34	0.25	0.27	0.22	0.26	0.19
Cei			10.00	6.50	4.30	15.50	15.20	16.90	8.56	6.44	7.43	8.29	8.18	9.44	8.68	11.93	11.91	16.75
C MES	21.90	21.95	27.20	23.80	20.80	24.70	20.25	22.55	16.52	20.36	8.48	10.20	7.32	4.00	5.24	1.80	1.92	0.76
K*1000	41.44	33.30	40.34	43.12	34.72	39.38	32.88	39.22	31.48	37.91	14.21	17.81	15.33	6.30	9.06	3.33	3.37	1.29

Tableau A3.7 - Teneurs en $N-NH_4^+$ dissous exprimées en mg/l, mesurées pour l'ensemble des essais (Ess.).

C_{ed} = concentration dans l'eau de dilution mesurée avant expérimentation.

C_{ei} = concentration mesurée dans l'eau interstitielle avant expérimentation.

C_{MES} = concentration de MES mesurée après 4 heures d'expérimentation.

K = coefficient de dilution de l'eau interstitielle.

ANNEXE 4

Les comparaisons de moyennes des échantillons prélevés au cours des expériences de type 2, 3 et 4 (tableau 5.1, chapitre V) demande des populations (analyses en double) normales et de variances égales, ce que nous admettrons.

Pour l'essai IV la comparaison des trois moyennes (IV brut, IV 20 minutes et IV 4 heures) fait appel à une méthode de l'analyse de variance (C.E.A., 1978) exposée dans le chapitre III. Le tableau A4.1 présente les résultats de la comparaison des moyennes en PINA et en PIA de l'essai IV.

P I N A				
Noms des échantillons	Valeurs expérimentales	F_A	$F_{0,99} (2;3)$	Egalité des 3 moyennes au seuil de 1 %
IV brut	513 516	0,01	30,82	OUI
IV 20 minutes	523 508			
IV 4 heures	518 512			
P I A				
Noms des échantillons	Valeurs expérimentales	F_A	$F_{0,99} (2;3)$	Egalité des 3 moyennes au seuil de 1 %
IV brut	218 218	73,69	30,82	NON
IV 20 minutes	211 212			
IV 4 heures	206 208			

Tableau A4.1 - Valeurs expérimentales de PINA et de PIA (en mg/kg de sédiment sec) pour l'essai IV et comparaison des moyennes.

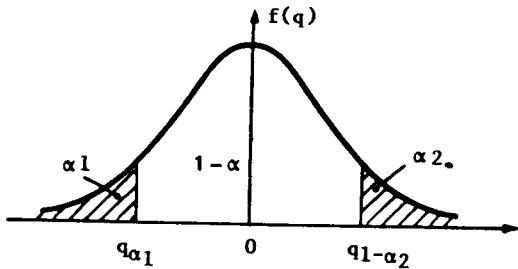
Pour les autres essais la comparaison de deux moyennes est réalisée par l'emploi de la méthode des étendues. Cette méthode s'applique bien dans notre cas où les effectifs sont faibles $n_1 = n_2 = n = 2$.

- Exposé de la méthode.

Si W_1 et W_2 sont les étendues de deux séries de résultats de moyennes $\bar{X}_1$ et $\bar{X}_2$, la fonction discriminante est :

$$q = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\frac{1}{2}(W_1 + W_2)}$$

Les limites du domaine de refus q_{α_1} et $q_{1-\alpha_2}$ sont données par une table en fonction de n et pour un risque $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ choisi.



Il est possible de se placer dans le cas où la limite d'acceptation est une limite supérieure $q_{1-\alpha}$ ce qui permet de réaliser un test unilatéral plus puissant qu'un test bilatéral (C.E.A., 1978). Pour cela il suffit de choisir les indices 1 et 2 de façon que le risque α soit bloqué à droite, c'est-à-dire, de façon que les seules hypothèses à envisager soient :

- hypothèse à contrôler $H_0 : \bar{X}_1 \leq \bar{X}_2$
- hypothèse alternative $H_1 : \bar{X}_1 > \bar{X}_2$

en écartant au vu des résultats expérimentaux, l'hypothèse invraisemblable $\bar{X}_1 < \bar{X}_2$.

Si le test unilatéral conduit à accepter l'hypothèse H_0 , cette conclusion est adoptée puisqu'elle serait a fortiori la même avec le test bilatéral, étant donné la valeur expérimentale de la fonction discriminante.

Si le test unilatéral conduit à refuser H_0 , on peut le recommencer, sous sa forme bilatérale cette fois. Si la nouvelle conclusion obtenue est la même que la première fois (refus de H_0), elle est adoptée. Par contre, si le test bilatéral conduit à accepter H_0 , donc infirme la conclusion du test unilatéral, celle-ci doit être revue en fonction des conditions expérimentales.

Le schéma suivant résume ce qui précède.

Eléments de décision		Conclusion
Test unilatéral H_0 acceptée H_0 refusée Test bilatéral H_0 refusée H_0 acceptée	H_0 acceptée	H_0 acceptée
	H_0 refusée	H_0 refusée
	H_0 refusée	H_0 refusée
	H_0 acceptée	Doute

La décision est prise en comparant la valeur numérique calculée à partir des résultats expérimentaux aux limites q_1 et $q_{1-\alpha_2}$ de la manière indiquée dans le tableau A4.2.

Le risque est partagé $H_0 : m_1 = m_2$	$q < q_{\alpha_1}$ $q > q_{1-\alpha_2}$	$q_{\alpha_1} < q < q_{1-\alpha_2}$
Le risque est bloqué à droite : $\alpha_1 = 0$ $H_0 : m_1 \leq m_2$	$q > q_{1-\alpha_2}$	$q < q_{1-\alpha_2}$
Décision	H_0 refusée	H_0 acceptée

Tableau A4.2 - Décision à prendre en fonction des résultats du test de comparaison des deux moyennes.

Le tableau A4.3 présente les résultats de comparaison des moyennes en PINA et PIA des essais III, V, VI, VII et VIII en utilisant un test unilatéral bloquant le risque α à droite.

P I N A									
Noms des échantillons	Valeurs expérimentales		$\bar{X}_1$	$\bar{X}_2$	W_1	W_2	q	$q_{0,99}$ n = 2	Egalité des 2 moyennes au seuil de 1 %
III brut	523	488		505,5		35	0,505	5,553	OUI
III 4 heures	514	516	515		2				
V brut	593	603		598		10	0,826		OUI
V 20 minutes	601	614	607,5		13				
VI brut	577	606	591,5		29		0,944		OUI
VI 4 heures	571	578		574,5		7			
VII brut	525	548	536,5		23		0,700		OUI
VII 4 heures	514	531		522,5		17			
VIII brut	563	558		560,5		5	0,214		OUI
VIII 20 minutes	575	552	563,5		23				

P I A									
Noms des échantillons	Valeurs expérimentales		$\bar{X}_1$	$\bar{X}_2$	W_1	W_2	q	q0,99 n = 2	Egalité des 2 moyennes au seuil de 1 %
III brut	226	228	227		2		4,000	5,553	OUI
III 4 heures	220	218		219		2			
V brut	244	258		251		14	0,143		OUI
V 20 minutes	240	268	254		28				
VI brut	233	238		235,5		5	2,333		OUI
VI 4 heures	250	263	256,5		13				
VII brut	236	258	247		22		0,253		OUI
VII 4 heures	261	216		238,5		45			
VIII brut	224	267		245,5		43	0,429		OUI
VIII 20 minutes	269	249	259		20				

Tableau A4.3 - Valeurs expérimentales de PINA et de PIA des essais III, V, VI, VII et VIII et comparaison des moyennes obtenues pour chaque essai.

TERMES ABREGES ET LEUR SIGNIFICATION

M.E.S. : *Matières en Suspension.*

P.I.A. : *Phosphore Inorganique Apatitique.*

P.I.N.A. : *Phosphore Inorganique Non Apatitique.*

P. min. : *Phosphore minéral.*

P. org. : *Phosphore organique.*

"Etudes" du CEMAGREF, Série Ressources en Eau n° 2, **Phosphore et azote dans les sédiments du fleuve Charente. Variations saisonnières et mobilité potentielle** - 1990, **Marc Despreaux** - 1^{re} édition, ISBN 2-85362-191-X. Dépôt légal 4^e trimestre 1990 - Coordonnateur de la série : Jean-Louis Verrel, chef de département - Photo de couverture : CEMAGREF Lyon - Impression intérieure : Ateliers CEMAGREF-DICOVA, impression couverture et façonnage : Imprimerie Fricotel, 88000 Epinal - Edition et diffusion : CEMAGREF-DICOVA, BP 22, 92162 Antony Cedex, tél. (1) 40.96.61.32 et CEMAGREF Lyon, 3 quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, tél. 72.20.87.87 - Prix : 250 F TTC