

Comparaison de différents protocoles de spéciation séquentielle du phosphore dans des sédiments de rivière

Comparison of different sequential fractionation protocols of phosphorus from river sediments

M. Salvia-Castellvi, C. Scholer and L. Hoffmann

Volume 15, Number 1, 2002

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705448ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705448ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Salvia-Castellvi, M., Scholer, C. & Hoffmann, L. (2002). Comparaison de différents protocoles de spéciation séquentielle du phosphore dans des sédiments de rivière. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 15(1), 223–233. <https://doi.org/10.7202/705448ar>

Article abstract

The Haute-Sûre river, with a rural watershed of 428 km² is the principal entry of the Esch-sur-Sûre reservoir, which is mainly used for drinking-water supply. The role of particulate phosphorus (suspended matter and sediments) is important to maintain the trophic level of lakes, and in particular of reservoirs, often receiving higher external nutrient loads than natural lakes. Indeed, phosphorus flux in the Haute-Sûre basin occurs mainly in particulate form, closely linked to the hydrological and morphological conditions of its drainage basin. Several authors have shown that the fractionation of sedimentary phosphorus is strongly correlated with its bioavailability.

This study was carried out in the framework of a larger project concerning the characterisation of the phosphorus from the sediments of the Sûre river watershed. The choice among the fractionation procedures described in literature and the comparison of the different results remains often difficult because of the different nature of the proposed extracting solutions, but also because of variable solid: liquid ratios, or the different exposure times proposed. Three traditional fractionation methods, HIELTJES and LIJKLEMA (H and L) (1980), PALUDAN and JENSEN (P and J) (1995) and GOLTERMAN and BOOMAN (G and B) (1988), were thus tested in the present study and applied to sediments from the Sûre river bed and a selection of its tributaries of variable size as well as to the Misère predam sediments, a small reservoir located upstream from the main reservoir.

The first protocol (H and L) classes the sedimentary phosphorus in four fractions: labile-P obtained with a NO⁴C¹ 1M solution, (Fe+Al)-P with NaOH 0.1M as reagent, Ca-P with a HCl 0.5 M solution and residual-P obtained by difference of the three precedent fractions with total P. The second (P and J) separates sedimentary phosphorus in 6 fractions: labile-P extracted with H²O, Fe-P with a dithionite-bicarbonate solution (NaHCO³ 0.11 M and Na²S²O⁴ 0.11 M), Al-P with a NaOH 0.1 M solution after acidification of the supernatant to pH=1 and separation of the resultant precipitate, AH-P (humic acids - P) obtained after mineralisation (H²SO⁴/K²SO⁴ sat. at 400°C) of the previous precipitate, Ca-P with a HCl 0.5 M solution, and finally residual-P after drying and mineralisation of the sediment having undergone all the previous steps (H²SO⁴/K²SO⁴ sat. at 400°C). The third tested protocol (G and B) proposes chelates as extracting solutions: the fraction Fe-P with Ca-NTA/dithionite (CaCO³ 0.04 M + NTA 0.02 M - Na²S²O⁴ 0.045 M), and the Ca-P fraction with Na-EDTA 0.05 M at pH=8.

The obtained results demonstrate a substantial difference between the sampled sediments. The total phosphorus content of the sampled sediments varied between 0.6 mg·P·g⁻¹ dw for the small experimental basins (around 1 km²), 0.8 to 1.0 mg·P·g⁻¹ dw for the medium-sized basins (20 to 320 km²) and 1.8 mg·P·g⁻¹ dw for the Misère predam (lentic system). As regards the phosphorus fractionation, the (H and L) and the (P and J) procedures are concordant from the qualitative point of view, the relative importance of the different fractions varying nevertheless according to the used scheme. With the (G and B) method the extracted P fractions were highest. In relative terms (% P-fraction in relation to total-P), the sampled sediments have a very similar behaviour according to (G and B), the quantitative differences between samples being strongly correlated to their total phosphorus content.

A good correlation was found between the labile-P fractions determined according to (H and L) and according to (P and J) (R²=0.84, P < 0.001) with however 40% higher values for (H and L). The P-(Fe+Al) fraction of (H and L) and the sum of the fractions P-Fe + P-Al of (P and J) are correlated as well (R²=0.90, P < 0.001) with 30% higher values for (P and J). Regarding the P-Fe fraction, the results obtained with the (G and B) and (P and J) protocols are correlated (R²=0.74, P < 0.01), but results are quantitatively quite different. The P-Ca fraction of the (G and B) protocol is badly correlated and very different from the two other procedures, because of the completely different nature of the extracting solutions.

Comparaison de différents protocoles de spéciation séquentielle du phosphore dans des sédiments de rivière

Comparison of different sequential fractionation protocols of phosphorus from river sediments

M. SALVIA-CASTELLVI *, C. SCHOLER, L. HOFFMANN

SUMMARY

The Haute-Sûre river, with a rural watershed of 428 km² is the principal entry of the Esch-sur-Sûre reservoir, which is mainly used for drinking-water supply. The role of particulate phosphorus (suspended matter and sediments) is important to maintain the trophic level of lakes, and in particular of reservoirs, often receiving higher external nutrient loads than natural lakes. Indeed, phosphorus flux in the Haute-Sûre basin occurs mainly in particulate form, closely linked to the hydrological and morphological conditions of its drainage basin. Several authors have shown that the fractionation of sedimentary phosphorus is strongly correlated with its bioavailability.

This study was carried out in the framework of a larger project concerning the characterisation of the phosphorus from the sediments of the Sûre river watershed. The choice among the fractionation procedures described in literature and the comparison of the different results remains often difficult because of the different nature of the proposed extracting solutions, but also because of variable solid: liquid ratios, or the different exposure times proposed. Three traditional fractionation methods, HIELTJES and LIJKLEMA (H and L) (1980), PALUDAN and JENSEN (P and J) (1995) and GOLTERMAN and BOOMAN (G and B) (1988), were thus tested in the present study and applied to sediments from the Sûre river bed and a selection of its tributaries of variable size as well as to the Misère predam sediments, a small reservoir located upstream from the main reservoir.

The first protocol (H and L) classes the sedimentary phosphorus in four fractions: labile-P obtained with a NH_4Cl 1M solution, (Fe+Al)-P with NaOH 0.1M as reagent, Ca-P with a HCl 0.5 M solution and residual-P obtained by difference of the three precedent fractions with total P. The second (P and J) separates sedimentary phosphorus in 6 fractions: labile-P extracted with H_2O , Fe-P with a dithionite-bicarbonate solution (NaHCO_3 0.11 M and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0.11 M), Al-P with a NaOH 0.1 M solution after acidification of the supernatant to $\text{pH} = 1$ and separation of the resultant precipitate, AH-P (humic acids - P) obtained after mineralisation ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat. at 400°C) of the previous precipitate, Ca-P with a HCl 0.5 M solution, and finally residual-P after drying and mineralisation of the sediment having undergone all the previous steps ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat. at 400°C). The third tested protocol (G and B) proposes chelates as extracting solutions: the fraction Fe-P with Ca-NTA/dithionite (CaCO_3 0.04 M + NTA 0.02 M - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0.045 M), and the Ca-P fraction with Na-EDTA 0.05 M at $\text{pH} = 8$.

The obtained results demonstrate a substantial difference between the sampled sediments. The total phosphorus content of the sampled sediments varied between $0.6 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1} \text{ dw}$ for the small experimental basins (around 1 km^2), 0.8 to $1.0 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1} \text{ dw}$ for the medium-sized basins (20 to 320 km^2) and $1.8 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1} \text{ dw}$ for the Misère predam (lentic system). As regards the phosphorus fractionation, the (H and L) and the (P and J) procedures are concordant from the qualitative point of view, the relative importance of the different fractions varying nevertheless according to the used scheme. With the (G and B) method the extracted P fractions were highest. In relative terms (% P-fraction in relation to total-P), the sampled sediments have a very similar behaviour according to (G and B), the quantitative differences between samples being strongly correlated to their total phosphorus content.

A good correlation was found between the labile-P fractions determined according to (H and L) and according to (P and J) ($R^2 = 0.84$, $P < 0.001$) with however 40% higher values for (H and L). The P-(Fe+Al) fraction of (H and L) and the sum of the fractions P-Fe + P-Al of (P and J) are correlated as well ($R^2 = 0.90$, $P < 0.001$) with 30% higher values for (P and J). Regarding the P-Fe fraction, the results obtained with the (G and B) and (P and J) protocols are correlated ($R^2 = 0.74$, $P < 0.01$), but results are quantitatively quite different. The P-Ca fraction of the (G and B) protocol is badly correlated and very different from the two other procedures, because of the completely different nature of the extracting solutions.

Key-words: *sediment, phosphorus, fractionation, comparison between procedures.*

RÉSUMÉ

Trois méthodes classiques de spéciation séquentielle du phosphore ont été appliquées aux sédiments de la rivière Sûre, à une sélection de ses affluents de taille variable, ainsi qu'aux sédiments du prébarrage Misère, un petit réservoir eutrophe situé sur la Sûre. Les protocoles comparés sont ceux de HIELTJES et LIJKLEMA (H et L), de PALUDAN et JENSEN (P et J) et de GOLTERMAN et BOOMAN (G et B).

Le phosphore total des sédiments étudiés s'élève à $0,6 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1} \text{ séd. sec}$ pour les petits sous-bassins expérimentaux (de l'ordre de 1 km^2), à $0,8-1,0 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1} \text{ séd. sec}$ pour les bassins de taille moyenne (20 à 320 km^2) et à $1,8 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1} \text{ séd. sec}$ pour le prébarrage Misère. Les schémas de (H et L) et de (P et J) reproduisent de façon similaire les différences qualitatives existant entre les sédiments. Toutefois les parts relatives des différentes fractions varient selon le protocole utilisé. Les rendements d'extraction obtenus avec le schéma de (G et B) sont sensiblement supérieurs aux deux autres méthodes et sont très liés aux teneurs en phosphore total des mêmes échantillons.

Pour le P-labile, une bonne corrélation est obtenue entre les concentrations extraites selon les protocoles de (H et L) et (P et J) ($R^2 = 0,84$, $P < 0,001$) ; cependant les valeurs absolues sont 40 % supérieures pour le premier (H et L) qui utilise NH_4Cl comme extractant au lieu de H_2O . La fraction P-(Fe+Al) de (H et L) et la somme des fractions P-Fe et P-Al de (P et J) sont également bien corrélées ($R^2 = 0,90$, $P < 0,001$), mais avec des valeurs 30 % supérieures pour le second protocole (P et J) qui réalise l'extraction en deux étapes. La fraction P-Fe de (G et B) est moins bien corrélée à la fraction P-Fe de (P et J) ($R^2 = 0,74$, $P < 0,01$), et les résultats obtenus selon ces deux protocoles sont très éloignés en valeur absolue. Quant à la fraction P-Ca, les résultats du protocole de (G et B) ne sont ni corrélés ni similaires à ceux des deux autres schémas, en raison de la nature complètement différente des extractants appliqués.

Mots clés : *sédiment, phosphore, fractionnement, comparaison entre méthodes.*

1 – INTRODUCTION

Les eaux des lacs et des rivières sont de plus en plus sollicitées pour l'approvisionnement en eau potable, les loisirs et d'autres activités. Les possibilités d'utilisation d'un lac ou d'un réservoir dépendent étroitement de la qualité de l'eau, souvent dégradée par des charges excessives en éléments nutritifs. Les récents efforts de réduction des sources ponctuelles d'azote et de phosphore font clairement apparaître que le contrôle de la pollution diffuse est un facteur clé dans la lutte contre l'eutrophisation des eaux (SAS, 1989 ; VERVIER *et al.*, 1999). Dans le bassin étudié, comme dans la plupart des milieux aquatiques continentaux, le phosphore est identifié comme élément limitant du développement végétal (VOLLENWEIDER et KERKES, 1982). L'apport de phosphore dans le bassin de la Haute-Sûre a lieu majoritairement sous forme particulaire, qui est très dépendante des conditions hydrologiques et morphologiques des cours d'eau (SALVIA *et al.*, 2001). Cette dynamique est souvent observée dans d'autres bassins versants en zone tempérée (ČERNÝ *et al.*, 1994 ; MEYBECK, 1982). Aussi la compréhension des mécanismes de contrôle de la biodisponibilité des éléments nutritifs essentiels et en particulier du phosphore sédimentaire (matières en suspension et sédiments des lacs et rivières) est nécessaire pour l'appréhension des facteurs chimiques aidant au contrôle de la production et de la biomasse globale des écosystèmes aquatiques (AMINOT et ANDRIEUX, 1996 ; FROELICH, 1988). La biodisponibilité du phosphore sédimentaire est fortement liée à sa spéciation (GOLTERMAN, 1976 ; FABRE *et al.*, 1996). Le fractionnement du phosphore, appliqué tout d'abord en recherche agronomique à la fertilité des sols, fait partie intégrante de l'étude du cycle biogéochimique du phosphore. L'utilisation séquentielle de techniques d'extraction constitue l'approche la plus usuelle pour caractériser le phosphore sédimentaire. Grâce à ces protocoles, différentes fractions de phosphore sont séparées sélectivement et progressivement par le biais de solutions extractantes selon la réactivité de ces dernières avec le substrat solide. Une telle procédure ne procure pas une distribution absolue des différents types de phosphore mais une spéciation opérationnelle ou fonctionnelle, où chaque fraction représente majoritairement une « espèce » de phosphore. Depuis l'application des techniques de

spéciation au phosphore des sédiments de lacs et de rivières, de nombreux protocoles de fractionnement ont été développés (CHANG et JACKSON, 1957 ; WILLIAMS *et al.*, 1976 ; HIELTJES et LIJKLEMA, 1980 ; GOLTERMAN et BOOMAN, 1988 ; PALUDAN et JENSEN, 1995 ; etc.). Le choix de schémas d'extraction et leur comparaison sont souvent difficiles en raison de la nature différente des solutions extractantes, des différents rapports solide : liquide ou encore des temps d'exposition variables préconisés (BARBANTI *et al.*, 1994).

Le but de cette étude était de caractériser le phosphore dans une série de sédiments du lit de différents ruisseaux et d'un petit réservoir appartenant tous au bassin ardennais de la Haute-Sûre. Pour cela, trois schémas de spéciation ont été choisis : HIELTJES et LIJKLEMA (H et L) (1980), PALUDAN et JENSEN (P et J) (1995) et GOLTERMAN et BOOMAN (G et B) (1988).

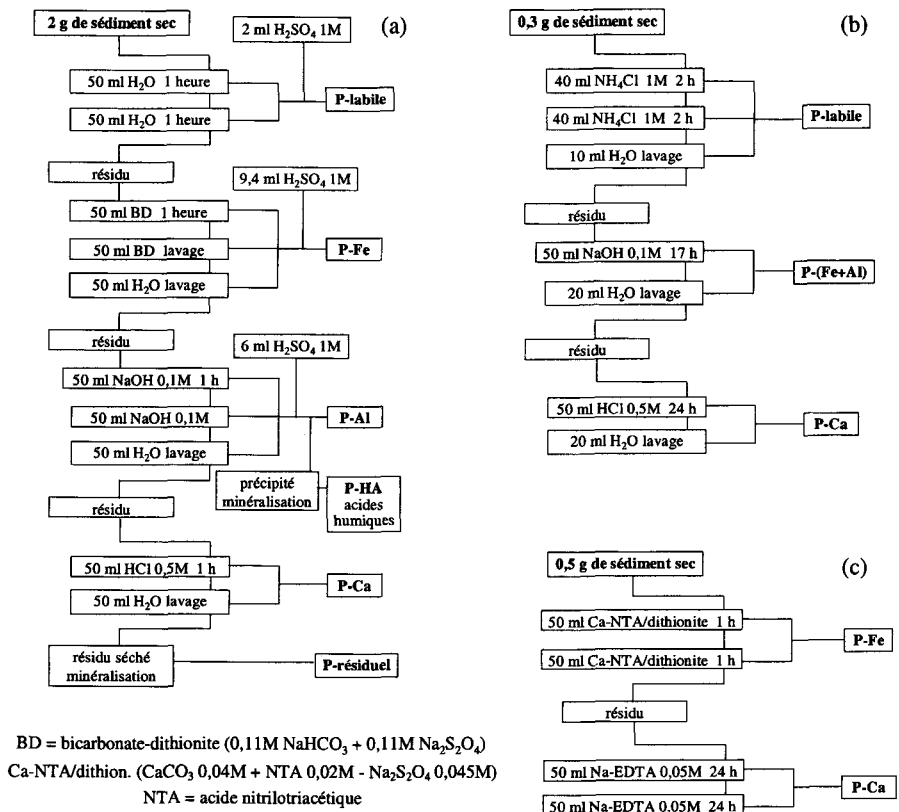


Figure 1 Description des protocoles de spéciation du phosphore sédimentaire. (a) PALUDAN et JENSEN (P et J) ; (b) HIELTJES et LIJKLEMA (H et L) ; (c) GOLTERMAN et BOOMAN (G et B).

Description of the sedimentary phosphorus fractionation schemes.

(a) PALUDAN and JENSEN (P et J); (b) HIELTJES and LIJKLEMA (H and L); (c) GOLTERMAN and BOOMAN (G and B).

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

La Haute-Sûre est un bassin versant transfrontalier belgo-luxembourgeois à caractère rural et d'une superficie de 428 km². Il se situe entièrement sur les roches primaires du dévonien inférieur, où schistes et quartzites prédominent, les roches calcaires faisant défaut (LUCIUS, 1952). La Haute-Sûre alimente le lac de barrage d'Esch-sur-Sûre, un réservoir destiné principalement à la production d'eau potable, à travers le prébarrage Misère.

Les analyses du phosphore sédimentaire ont été effectuées sur des échantillons prélevés dans 6 stations différentes du bassin. Ces sédiments sont ceux du lit de la Sûre à la station dite Moulin de Bigonville (316 km², 45 % forêt - 55 % agric.), de quatre de ses affluents : Syrbach (34,7 km², 50 % forêt - 50 % agric.), Surbich (22,3 km², 60 % forêt - 40 % agric.), Teischelt (1,2 km², 90 % forêt - non habité), et Kuebefiels (0,8 km², 80 % agric. - non habité), ainsi que du prébarrage Misère, un petit réservoir situé en amont du lac principal (volume : 500 000 m³, profondeur moyenne : 2,5 m, temps théorique de séjour de l'eau : 1,5 jour). Les sédiments des lits des rivières et ruisseaux ont été échantillonnés le 15 juillet 1996 dans la couche de surface (0-2 cm) à l'aide d'une bouteille en polyéthylène. Les sédiments du prébarrage Misère ont été échantillonnés le même jour avec une pince à sédiments Hydrobios dans la zone proche du mur de barrage (4 m de hauteur d'eau). Tous les sédiments ont été tamisés par voie humide à l'aide d'eau prélevée à la même station que le sédiment correspondant. La fraction inférieure à 200 µm a été conservée pour analyse, après séchage à l'air et broyage doux au mortier pour homogénéiser l'échantillon. Certaines stations ont fait l'objet d'une triple prise de sédiments afin d'étudier la variabilité des teneurs en phosphore sur un même site.

Le phosphore total a été dosé, après minéralisation du sédiment (H₂SO₄/K₂SO₄ sat. à 400 °C), selon la méthode du bleu de molybdène (MURPHY et RILEY, 1962). L'analyse des orthophosphates a été réalisée avec la même méthode pour chacune des étapes d'extraction, après avoir centrifugé les suspensions et filtré les surnageants (sur filtres Watman GF/C). Les protocoles de spéciation du phosphore selon HIELTJES et LIJKLEMA (1980), PALUDAN et JENSEN (1995) et GOLTERMAN et BOOMAN (1988) sont décrits sur la *figure 1*. Les deux premiers font appel à des extractants acides ou basiques, le dernier utilisant des chélatants, dont les solutions maintiennent le pH du milieu naturel. Pour les protocoles de (H et L) et (G et B), le phosphore résiduel a été calculé sur base de la différence entre le phosphore total et la somme des différentes fractions extraites.

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le rôle du phosphore particulaire (matières en suspension et sédiments) est très important dans le contrôle du niveau trophique des réservoirs, car ceux-ci reçoivent souvent une charge solide allochtone supérieure à celle des

Tableau 1 Teneur en P total ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) et résultats du fractionnement du phosphore ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ PS) selon les schémas de HIELTJES et LIJKLEMA (H et L), de PALUDAN et JENSEN (P et J) et de GOLTERMAN et BOOMAN (G et B).

Table 1 Total P content ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) and phosphorus fractionation results ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) according to the procedures of HIELTJES and LIJKLEMA (H and L), PALUDAN and JENSEN (P and J) and GOLTERMAN and BOOMAN (G and B).

Sédiment	Ptot	H et L ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec)				P et J ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec)						G et B ($\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec)		
		P-labile	P-(Fe + Al)	P-Ca	P-Rés	P-labile	P-Fe	P-Al	P-Ca	P-HA	P-rés	P-Fe	P-Ca	P-rés
Kuebefiels	0,58	0,004	0,15	0,01	0,42	0,002	0,07	0,14	0,003	0,20	0,04	0,11	0,17	0,3
Teichelt	0,65	0,003	0,19	0,02	0,43	0,009	0,09	0,08	0,003	0,18	0,03	0,26	0,21	0,18
Surbich	0,87	0,007	0,29	0,03	0,54	0,006	0,08	0,28	0,028	0,22	0,07	0,24	0,21	0,42
Syrbach	1,1	0,021	0,66	0,15	0,29	0,016	0,15	0,63	0,026	0,21	0,04	0,30	0,23	0,57
Sûre	1,0	0,02	0,51	0,19	0,33	0,016	0,15	0,62	0,046	0,25	0,04	0,29	0,30	0,41
Prébarrage	1,8	0,01	0,94	0,16	0,64	0,009	0,27	0,88	0,045	0,39	0,07	0,41	0,36	1,03

lacs naturels (STRAŠKRABA *et al.*, 1993). C'est le cas du lac de barrage d'Esch-sur-Sûre, un réservoir voué en priorité à l'approvisionnement en eau potable, alimenté principalement par la rivière Sûre au travers du pré barrage Misère.

Une différence substantielle a été observée entre les teneurs en phosphore total des sédiments étudiés (*tableau 1*). Les teneurs varient entre $0,6 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec pour les petits sous-bassins expérimentaux Teischelt et Kuebefiels, $0,8 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec pour le bassin boisé de la Surbich, $1,0 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec pour les bassins ruraux de la Syrbach et de la Sûre, et $1,8 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec pour le pré barrage Misère. La différence entre les stations est beaucoup plus importante que les variations intrasite observées (par exemple, entre 0,9 et $1,3 \text{ mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec pour la station de la Sûre). Les plus grandes différences sont observées entre les sédiments des bassins non habités (faibles teneurs) et les sédiments du pré barrage Misère (teneurs élevées). Dans tous les cas, les sédiments des eaux courantes ont des teneurs en phosphore total inférieures à celles des eaux stagnantes. Cet écart peut être expliqué par deux phénomènes conjugués. D'une part intervient l'effet granulométrique, étant donné que les particules qui sédimentent dans le pré barrage sont plus fines que celles des cours d'eau et donc *a priori* plus riches en phosphore (KUFEL, 1993). D'autre part, une sédimentation autochtone apparaît aussi dans le pré barrage due à la biomasse planctonique formée *in situ*, celle-ci apportant un matériel riche en matière organique et en phosphore.

En ce qui concerne la spéciation du phosphore (*tableau 1*), la répartition entre les différentes fractions est représentée dans la *figure 2*, en $\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{g}^{-1}$ séd. sec (colonne de gauche) et en pourcentage du phosphore total (colonne de droite). Là encore les différents échantillons présentent une variabilité importante. Ainsi les sédiments des petits bassins et du bassin boisé présentent les valeurs les plus faibles en P-labile (phosphore directement assimilable par les végétaux aquatiques), en phosphore lié au fer et à l'aluminium (phosphore disponible sous certaines conditions de pH et de potentiel redox, BOSTRÖM, 1984 ; SKOVGAARD et THAMDRUP, 1993), ainsi qu'en phosphore lié au calcium (phosphore peu bioassimilable, BOSTRÖM *et al.*, 1988). En revanche, le pourcentage de phosphore non extrait, nommé P-résiduel, est très important dans ces sédiments (entre 60 et 70 % pour H et L), contrairement aux autres sédiments qui présentent des valeurs de P-résiduel sensiblement plus faibles. Cette fraction est normalement attribuée au P-organique + P-inerte et est difficilement utilisable par les plantes (KLAPWIJK, 1982). Le protocole plus élaboré de P et J montre qu'une partie importante de ce phosphore (de l'ordre de 30 % du P-total) est effectivement organique et probablement liée aux acides humiques (fraction P-HA). Ce phosphore organique, extrait par la solution NaOH 0,1 M, n'est pas mesurable avec le protocole de H et L car non directement réactif au molybdate d'ammonium. L'approche proposée par PETERS-SON (1998) qui prévoit une double mesure du P dans cette fraction (avec et sans minéralisation de la solution) confirme ces résultats et représente une alternative comparable à l'étape d'obtention du P-HA de P et J.

Les sédiments du sous-bassin de la Syrbach, de la Sûre et du pré barrage Misère présentent des fractions similaires lorsqu'elles sont rapportées au P-total, alors qu'elles sont très différentes en valeurs absolues (séparation eaux courantes- eaux stagnantes). Cependant des teneurs plus faibles en P-labile et en P-Ca sont constatées dans le cas du pré barrage.

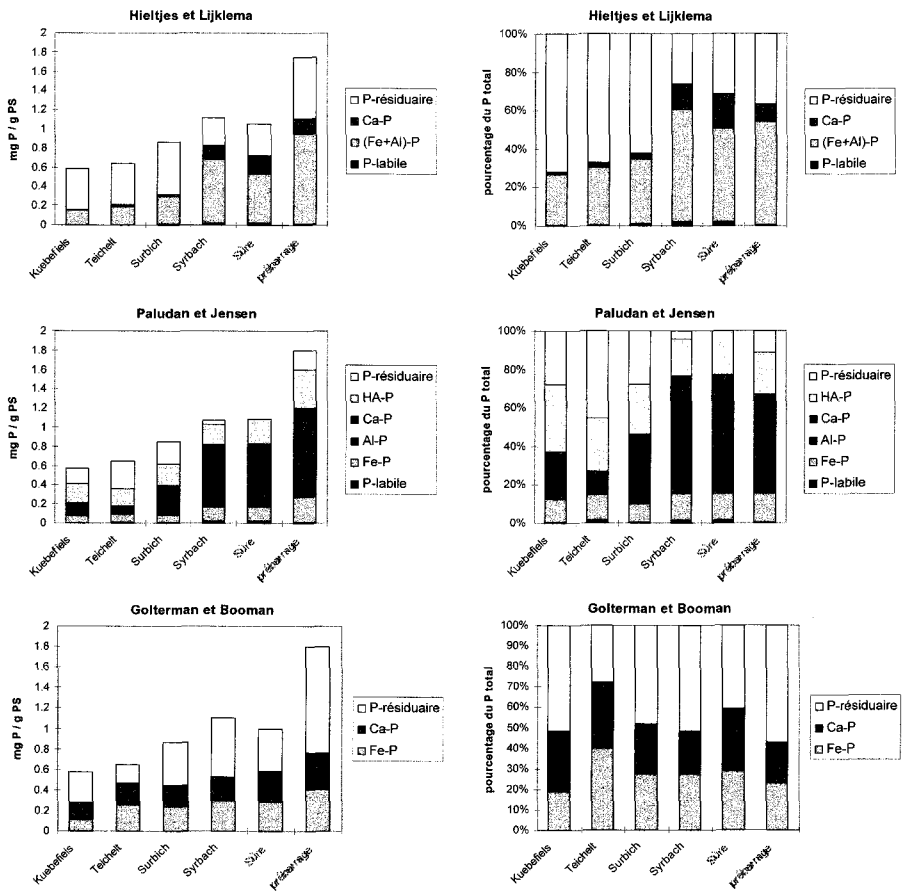


Figure 2 Résultats obtenus dans le fractionnement séquentiel du phosphore sédimentaire exprimés en termes absolus (à gauche) et en pourcentage du P-total (à droite).

Sedimentary sequential phosphorus fractionation results in absolute values (on the left) and in percentage of the total-P content (on the right).

Le protocole de G et B s'écarte des deux autres testés. En effet, s'il reflète bien les différences entre sites en quantités absolues, les proportions des deux fractions P-Fe et P-Ca relatives au P-total sont très comparables d'un site à l'autre. Seul le petit bassin forestier de la Teischelt s'écarte du comportement moyen, avec des valeurs de P-Fe supérieures à celles des autres sédiments analysés. La plus forte teneur en oxydes de fer dans ce sédiment a été confirmée par l'analyse du fer total dans la solution d'extraction. Il semblerait donc que, en termes absolus, la variabilité observée entre sites pour les fractions P-Fe et P-Ca de G et B est essentiellement le reflet des différentes teneurs en P-total des sédiments étudiés. En effet, des corrélations ont été trouvées entre la fraction P-Fe (G et B) et le P-total ($R^2 = 0,76$ avec un seuil de signification $P < 0,001$), et entre la fraction P-Ca (G et B) et le P-total ($R^2 = 0,71$, $P < 0,01$).

Dans le cas des deux autres protocoles (H et L et P et J), les coefficients de corrélation entre la fraction P-Fe et P-total sont élevés et fortement significatifs ($R^2 = 0,87$ respectivement $0,92$ avec $P < 0,001$) ; en revanche, les corrélations entre les formes liées au calcium P-Ca et le P-total sont plus faibles, de l'ordre de $0,60$ dans les deux cas. Selon ces deux protocoles, le fractionnement du phosphore dans les sédiments des différents sites présente une hétérogénéité supérieure à celle observable selon le protocole de G et B. D'autre part les rendements d'extraction du P-Fe et du P-Ca de G et B sont supérieurs à ceux des autres schémas. Dans le cas du P-Fe, le rendement inférieur de H et L peut être en partie attribué à une possible précipitation du phosphore dans une forme liée au Ca (GOLTERMAN, 1996). Cette précipitation serait favorisée par les conditions basiques de l'extraction selon H et L (NaOH 0,1N) par rapport aux conditions de neutralité de l'extractant de G et B (Ca-NTA). Cependant, pour la fraction P-Ca, les rendements très supérieurs de G et B par rapport aux autres protocoles semblent plutôt résulter d'une possible extraction du phosphore lié à d'autres métaux que Ca par la solution de Na-EDTA (par exemple P lié à l'aluminium). En effet, la spéciation selon P et J, permettant la séparation des fractions P-Fe et P-Al, a montré la prédominance de cette dernière fraction, qui est dans tous les cas plus importante que la fraction P-Ca. Ceci est en accord avec les caractéristiques géologiques du bassin ardennais de la Haute-Sûre. Par ailleurs, il est intéressant de signaler que cette dernière fraction (P-Al) est potentiellement moins réactive que celle liée aux oxydes de fer (PALUDAN et JENSEN, 1995) d'où l'intérêt de sa séparation. La fraction P-Al des sédiments analysés selon P et J présente une bonne corrélation avec la teneur en P-total de ces mêmes échantillons ($R^2 = 0,83$ et $P < 0,001$).

En représentant l'ensemble des sédiments analysés, des corrélations ont pu être établies entre les fractions équivalentes des différents protocoles (figure 3). Ainsi une bonne corrélation a été trouvée entre les concentrations de la fraction P-labile déterminée selon H et L et P et J ($R^2 = 0,84$, $P < 0,001$), avec cependant des valeurs 40 % supérieures pour H et L (extractant NH_4Cl au lieu de H_2O). La fraction P- (Fe+Al) de H et L et la somme du phosphore des fractions P-Fe + P-Al de P et J sont également bien corrélées ($R^2 = 0,90$, $P < 0,001$), avec des valeurs 30 % supérieures pour P et J qui effectue la séparation en deux étapes et avec deux extractants. Les concentrations de P-Fe obtenues par les protocoles de G et B et P et J sont liées ($R^2 = 0,74$, $P < 0,01$), mais les résultats sont quantitativement très différents (rendement supérieur du chélatant). Pour la fraction P-Ca obtenue par G et B, les résultats sont très différents de ceux obtenus par les deux autres schémas, du fait de la nature complètement différente de l'extractant utilisé.

En conclusion, les méthodes de fractionnement séquentiel du phosphore sédimentaire proposées par H et L et par P et J offrent des résultats très comparables et ont révélé des différences entre les divers sites échantillonnés. Grâce au protocole de P et J, une meilleure caractérisation du phosphore a pu être obtenue, mais la procédure analytique s'est fortement alourdie. Le schéma de G et B, plus simple parce que ciblé sur deux fractions seulement, a montré une efficacité extractive supérieure et qui, dans notre étude, était sensiblement liée aux teneurs en phosphore total.

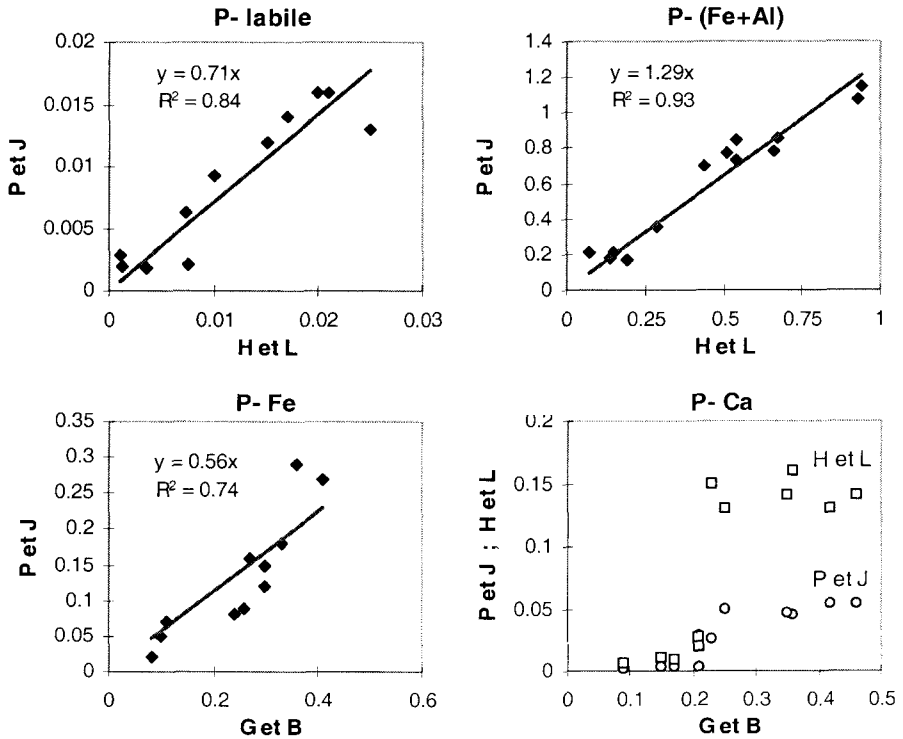


Figure 3 Corrélations entre fractions équivalentes des protocoles de HIELTJES et LIJKLEMA (H et L), de PALUDAN et JENSEN (P et J) et de GOLTERMAN et BOOMAN (G et B).

Correlations between equivalent fractions of the HIELTJES and LIJKLEMA (H and L), PALUDAN and JENSEN (P and J) and GOLTERMAN and BOOMAN (G and B) protocols.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMINOT A., ANDRIEUX F., 1996. Concept and determination of exchangeable phosphate in aquatic sediments. *Wat. Res.*, 30, 2805-2811.
- BARBANTI A., BERGAMINI M.C., MISEROCCHI S., ROSSO G., FRASCARI F., 1994. Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation. *J. Environ. Quality*, 23, 1093-1102.
- BOSTRÖM B., 1984. Potential mobility of phosphorus in different types of lake sediment. *Int. Rev. ges. Hydrobiol.*, 69, 457-474.
- BOSTRÖM B., ANDERSEN J.M., FLEISCHER S., JANSSON M., 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia*, 170, 229-244.
- ČERNÝ J., BILLET M.F., GRESSER M.S., 1994. Element budgets. In: MOLDAN B., ČERNÝ J. (Ed.), *Biogeochemistry of Small Catchments*, SCOPE 51, J. WILEY, Chichester, 189-205.
- CHANG S.C., JACKSON M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, 84, 133-144.

- FABRE A., QOTBI A., DAUTA A., BALDY V., 1996. Relation between algal available phosphate in the sediments of the river Garonne and chemically-determined phosphate fractions. *Hydrobiologia*, 335, 43-48.
- FROELICH P.N., 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.*, 33, 649-668.
- GOLTERMAN H.L., 1976. Sediment as a source of phosphate for algal growth. In: GOLTERMAN H.L. (Ed.), *Interaction between Sediment and Fresh Water*, Junk Publishers, The Hague, 286-293.
- GOLTERMAN H.L., 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia*, 335, 87-95.
- GOLTERMAN H.L., BOOMAN A., 1988. Sequential extraction of iron-phosphate and calcium-phosphate from sediments by chelating agents. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 23, 904-909.
- HIELTJES H.M., LIJKLEMA L., 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Quality*, 9, 405-407.
- KLAPWIJK S.P., KROON J.M.W., MEIJER M.L., 1982. Available phosphorus in lake sediments in The Netherlands. *Hydrobiologia*, 92, 491-500.
- KUFEL L., 1993. Particulate phosphorus sedimentation at the river inflow to a lake. *Hydrobiologia*, 251, 269-274.
- LUCIUS M., 1952. Manuel de la géologie de Luxembourg. Imprimerie de la Cour Victor Buck, S.à r.l., Luxembourg.
- MEYBECK M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Amer. J. Sci.*, 282, 401-450.
- MURPHY J., RILEY J., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphates in natural water. *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36.
- PALUDAN C., JENSEN H.S., 1995. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: Significance of humic acids. *Wetlands*, 15, 365-373.
- PETTERSSON K., 1998. Mechanisms for internal loading of phosphorus in lakes. *Hydrobiologia*, 373/374, 21-25.
- SALVIA M., DOHET A., VANDER BORGHT P., HOFFMANN L., 2001. Control of the eutrophication of the reservoir of Esch-sur-Sûre (G.-D. of Luxembourg): evaluation of the phosphorus removal by predams. *Hydrobiologia*, 459, 61-71.
- SAS H., 1989. Lake restoration by reduction of nutrient loading. Expectations, experiences, extrapolations. Academia Verlag Richarz, Sankt Augustin.
- SKOVGAARD H., THAMDRUP B., 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia*, 253, 47-59.
- STRAŠKRABA M., TUNDISI J.G., DUNCAN A., 1993. State-of-the-art of reservoir limnology and water quality management. In: STRAŠKRABA M., TUNDISI J.G., DUNCAN A., (Ed.), *Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 213-288.
- VERVIER P., PINHEIRO A., FABRE A., PINAY G., FUSTEC E., 1999. Spatial changes in the modalities of N and P inputs in a rural river network. *Wat. Res.*, 33, 95-104.
- VOLLENWEIDER R., KERÉKES J., 1982. Eutrophication of waters, monitoring, assessment and control. OCDE, Paris.
- WILLIAMS J.D.H., JACKET J.-M., THOMAS R.L., 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, 33, 413-429.