

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE I  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de  
**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE EN CHIMIE**

**Spécialité: Chimie Analytique**  
**Option: Environnement**

Par

**Sarah Azzouz**

**Spéciation du Phosphore dans des Sédiments  
Aquatiques  
Optimisation Analytique  
Application Environnementale**

<b>Président :</b>	Pr. A. KETTAB	Ecole Nationale Polytechnique - Alger
<b>Rapporteur :</b>	Pr. C. BOUKHALFA-DJEBBAR	Université Constantine I
<b>Examineur :</b>	Pr. A. AMERANE	Université de Rennes1 - France
<b>Examineur :</b>	Pr. A. BOULKAMH	Université Constantine I
<b>Examineur :</b>	Pr. K. DJEBBAR	Université Constantine I

**05 mai 2014**

*A mes parents*

*Vous représentez pour moi le symbole de la bonté, la source de tendresse et l'exemple du dévouement, vous n'avez cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon éducation et mon bien-être.*

*J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi. Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de reconnaissance éternelle et de mon amour infini. Vous résumez si bien le mot parents qu'il serait superflu d'y ajouter quelque chose. Que Dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.*

*A ma sœur Lina et à mon frère Nassim qui m'ont énormément aidée et soutenue à qui je témoigne mon affection.*

*Je ne peux exprimer à travers ces lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse envers vous. Puisse l'amour et la fraternité nous unissent à jamais.*

*A tous ceux qui me sont chers*

## *Remerciements*

Au terme de la rédaction de cette thèse, il m'honore de témoigner ma profonde gratitude à tout ceux qui ont permis sa réalisation et avant tout, j'ai un devoir de reconnaissance que je voudrais exprimer ici.

Je voudrais saluer particulièrement Mme Chahrazed Boukhalifa-Djebbar, Professeur au Département de chimie de l'Université de Constantine I, mon directeur de thèse qui m'a accompagnée des années durant, partageant mes difficultés, mes inquiétudes, m'encourageant à persévérer sans relâche. J'ai beaucoup appris auprès d'elle, et je me permets de dire ici combien j'ai apprécié sa passion pour la recherche et son encadrement efficace. Sa rigueur scientifique, ses remarques et ses conseils avisés m'ont été d'un grand secours pour la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr Abdeltif Amrane professeur à l'université de Rennes 1 pour l'aide précieuse qu'il m'a octroyée lors de mon stage.

Qu'il me soit aussi permis de saisir l'opportunité qui m'est offerte pour exprimer toute ma gratitude à tous les professeurs du département et d'ailleurs qui ont contribué à ma formation académique et qui m'ont aidée de leurs conseils et soutenue dans mon parcours. Je pense particulièrement à Mr Mennour et Mr Sehili Professeurs au Département de Chimie de l'Université de Constantine I.

Je tiens à remercier Monsieur Ahmed Ketab Professeur à l'Université de Bab Ezzouar, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je tiens également à remercier les membres du jury, pour avoir accepté de lire ce travail en dépit des multiples préoccupations qui sont les leurs. Il s'agit de Mr Abdeltif Amrane Professeur à l'université de Rennes 1, de Mr Boulkamh Professeur à l'université de Constantine I et de Mr Djebbar Kamel Ezzine Professeur à l'université de Constantine I.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Mr Smaine Chellat maître assistant à l'Université de Ouargla, Mr Anthony Szymczyk et Mr Didier Hauchard professeurs à l'Université de Rennes 1 ainsi qu'à Mme Laurence Oughebbi technicienne à l'Université de Rennes 1 pour leur aide.

Que mes remerciements aillent également à Imen pour son aide précieuse lors de mon stage à Rennes et l'amitié dont elle m'a témoignée.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillées. Il s'agit de Rayene, Lamia, Soad, Mounia, Imen, Besma, Moufida, Amina et Loubna, sans oublier ma cousine Chahinez.

## RÉSUMÉ

Dans la présente étude, des échantillons de sédiments ont été prélevés au niveau de trois oueds situés dans le Nord-est Algérien: oued El-Kbir, oued Boumerzoug et oued Rhumel.

La composition minéralogique des sédiments a été évaluée par des analyses de Fluorescence X et Infrarouge. Les teneurs des métaux Al, Ca, Fe, Mn, de la matière organique et du phosphore total ont été déterminés.

Généralement, les sédiments étudiés se caractérisent par un pH alcalin, une conductivité électrique élevée et des teneurs importantes en matière organique. La fluorescence X montre que les principaux éléments constitutifs de la matrice des sédiments sont le calcium en majeure partie, le fer, le silicium et l'aluminium. Les spectres infrarouges des échantillons de sédiments révèlent la présence des carbonates, de la goethite et de la Kaolinite.

L'évaluation globale de la rétention du phosphore dans les sédiments des trois oueds a été appréciée par des essais de fractionnements et des essais d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que le phosphore se trouve majoritairement sous forme inorganique avec prédominance de la fraction calcique. La rétention des ions phosphates dépend de la composition des échantillons. Les sédiments de oued El-Kébir retiennent plus les ions phosphates que ceux des oueds Boumerzoug et Rhumel.

En fonction, de la composition des sédiments et de la méthode de dosage du phosphore, un schéma d'extractions séquentielles du phosphore est proposé dans la présente étude, en optimisant les réactifs utilisés et les conditions opératoires.

En appliquant ce schéma d'extraction, l'évolution spatiotemporelle de la spéciation du phosphore durant l'année 2012, a été étudiée dans les sédiments des cours d'eau qui traversent la ville de Constantine : oued Rhumel et son affluent Boumerzoug.

Au niveau des deux oueds, les résultats obtenus montrent la prédominance de la fraction résiduelle et l'importance du phosphore lié à l'apatite détritique. L'évolution des fractions échangeable et celle liée à l'apatite authigénique dépend du pH des sédiments. La fraction réductible est caractérisée par une évolution spatiotemporelle importante. A la fin de la période estivale, la contribution de la fraction organique résiduelle est moins importante.

Des fluctuations spatiotemporelles de la distribution et la mobilité du phosphore sont enregistrées dans les sédiments de l'oued Rhumel. Dans ceux de oued Boumerzoug, le phosphore est plus mobile en hivers et au printemps.

**Mots clés:** phosphore; sédiment; spéciation; adsorption; mobilité; Rhumel; Boumerzoug; El-kebir

## ABSTRACT

In this study, sediments samples were collected at three oueds in the north-east Algeria: oued El-Kebir, oued Boumerzoug and oued Rhumel.

The mineralogical composition of the sediments was evaluated by X-ray fluorescence and Infrared analysis. The contents of metals Al, Ca, Fe, Mn, organic matter and total phosphorus were determined. Generally, the studied sediments are characterized by an alkaline pH, a high electrical conductivity and significant contents of organic matter. The X-ray fluorescence shows that the main components of the sediment matrix are calcium in major part, iron, silicon and aluminum. The infrared spectra show the presence of carbonates, goethite and Kaolinite.

The evaluation of the phosphorus retention in the sediments of the three oueds was assessed by fractionation and adsorption tests. The obtained results show that phosphorus is mainly in inorganic form with prevalence of calcic fraction. The phosphorus retention depends on the samples composition. The sediments of oued El-Kebir retain more phosphorus than those of oued Boumerzoug and Rhumel.

In a relation with the sediments composition and the method of phosphorus determination, a phosphorus extraction scheme is proposed in this study by optimizing the used reagents and the operating conditions.

By applying this extraction scheme, the spatiotemporal evolution of phosphorus speciation during the year 2012, was studied in the sediments of the rivers which cross Constantine city: oued Rhumel and its tributary Boumerzoug.

In the sediments of the two streams, the results show the predominance of the residual fraction and the importance of phosphorus bound to detrital apatite. The evolution of the exchangeable fraction and that related to authigenic apatite depends on the pH of the sediments. The reducible fraction is characterized by a significant spatiotemporal evolution. At the end of the summer period, the contribution of the residual organic fraction is less significant.

Spatiotemporal changes in the distribution and the mobility of phosphorus are recorded in the sediments of oued Rhumel. In those of oued Boumerzoug, phosphorus is more mobile in the winter and spring.

**Keywords:** phosphorus; sediment; speciation; mobility; Rhumel; Boumerzoug; El-kebir

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: SITES D'ETUDE</b>	
<b>I.1. Localisation et description du bassin versant Kébir-Rhumel</b> .....	3
<b>I.2. Localisation de l'oued El-Kébir</b> .....	7
<b>I.3. Localisation et description de l'oued Rhumel</b> .....	8
<b>I.4. Localisation et description de l'oued Boumerzoug</b> .....	9
<b>Références bibliographiques</b> .....	10
<b>CHAPITRE II: LES SEDIMENTS</b>	
<b>II.1. Synthèse bibliographique</b> .....	11
II.1.1. Définition des Sédiments.....	11
II.1.2. Origines des sédiments .....	11
II.1.3. Le mécanisme de transport des sédiments.....	11
II.1.4. Propriétés physico-chimiques des sédiments .....	12
II.1.4.1. Granulométrie des sédiments .....	12
II.1.4.2. Composition des sédiments .....	13
II.1.4.2.1. Particules inorganiques.....	13
II.1.4.2.2. Particules organiques.....	15
II.1.5. Pollution des sédiments.....	15
II.1.5.1. Les micropolluants organiques.....	15
II.1.5.2. Les métaux lourds.....	17
II.1.5.3. Les éléments nutritifs.....	19
<b>II.2. Méthodes de caractérisation des sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel</b> .....	20
II.2.1. Caractérisation physicochimique des sédiments.....	20
II.2.2. Dosage du phosphore total et des métaux.....	21

II.2.2.1. Minéralisation.....	21
II.2.2.2. Dosage du phosphore total.....	21
II.2.2.2.1. Méthode colorimétrique.....	21
II.2.2.2.2. Méthode par chromatographie ionique.....	21
II.2.2.3. Dosage des métaux .....	22
II.2.3. Caractérisation minéralogique des sédiments.....	22
Références bibliographiques.....	23

## **CHAPITRE III: EVALUATION DE LA RETENTION DU PHOSPHORE DANS LES SEDIMENTS**

<b>III.1. Synthèse bibliographique .....</b>	<b>26</b>
III.1.1. Cycle terrestre du phosphore.....	26
III.1.2. Le phosphore dans le milieu aquatique .....	28
III.1.2.1. Le cycle aquatique du phosphore.....	28
III.1.2.2. Le phosphore dissous.....	30
III.1.2.3. Le phosphore particulaire .....	31
III.1.2.4. Le phosphore biodisponible.....	31
III.1.2.4.1. Méthode d'évaluation du phosphore biodisponible.....	32
III.1.3. Pollution par le phosphore.....	33
<b>III.2. Evaluation de la répartition du phosphore dans les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel.....</b>	<b>36</b>
III.2.1. Localisation des stations de prélèvements .....	36
III.2.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons de sédiments.....	38
III.2.3. Répartition du phosphore dans les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel.....	40
III.2.3.1. Schéma de fractionnement .....	40
III.2.3.2. Fractionnement du phosphore dans les sédiments de oued El-Kébir.....	41
III.2.3.3. Fractionnement du phosphore dans les sédiments de oued Rhumel	



et de Oued Boumerzoug.....	42
<b>III.3. Fixation du phosphore sur les sédiments des oueds El-Kebir, Boumerzoug et Rhumel.....</b>	<b>49</b>
III.3.1. Localisation des stations de prélèvements .....	49
III.3.2. Caractérisation des sédiments .....	49
III.3.2.1. Analyses physico-chimiques.....	49
III.3.2.2. Analyse minéralogique des sédiments.....	51
III.3.3. Essais de fixation des ions phosphates.....	52
III.3.4. Caractérisation de la fixation du phosphore sur les sédiments.....	53
III.3.4.1. Effet de la quantité du sédiment.....	53
III.3.4.2. Effet du temps-Etude cinétique.....	54
III.3.4.3. Effet de la concentration- isotherme d'adsorption.....	57
Conclusion.....	62
Références bibliographiques.....	63

## **CHAPITRE IV: OPTIMISATION D'UNE METHODE DE SPECIATION DU PHOSPHORE**

<b>IV.1. Synthèse bibliographique.....</b>	<b>68</b>
IV.1.1. Schéma d'extraction du phosphore de Chang et Jackson, 1957.....	68
IV.1.2. Schéma d'extraction du phosphore de Williams et al., 1967.....	69
IV.1.3. Schéma d'extraction du phosphore de Engler et al., 1977.....	70
IV.1.4. Schéma d'extraction du phosphore de Hieltjes et Lijklema 1980.....	70
IV.1.5. Schéma d'extraction du phosphore de Balzer, 1986.....	71
IV.1.6. Schéma d'extraction du phosphore de Ruttenberg, 1992.....	71
IV.1.7. Schéma d'extraction du phosphore de Groot et Golterman, 1993.....	72

<b>IV.2. Optimisation de la méthode de fractionnement du phosphore des sédiments</b> .....	74
IV.2.1. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction échangeable.....	74
IV.2.2. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction liée au fer, à l'aluminium et au manganèse.....	76
IV.2.2.1. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction réductible.....	76
IV.2.2.2. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction liée aux oxyhydroxydes.....	79
IV.2.3. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction liée au calcium.....	79
IV.2.3.1. Optimisation du Phosphore lié à l'apatite authigénique.....	79
IV.2.3.2. Phosphore lié à l'apatite détritique .....	80
IV.2.4. Le phosphore organique résiduel.....	81
Références bibliographiques.....	84

## **CHAPITRE V: EVOLUTION SPATIOTEMPORELLE DE LA SPECIATION DU PHOSPHORE**

<b>V.1. Localisation des échantillons</b> .....	87
<b>V.2. Caractérisation des sédiments</b> .....	90
V.2.1. Caractérisation physico-chimique des sédiments.....	90
V.2.2. Caractérisation minéralogique.....	93
<b>V.3. Evolution spatiotemporelle du phosphore total</b> .....	95
<b>V.4. Evolution spatiotemporelle du phosphore échangeable</b> .....	96
<b>V.5. Evolution spatiotemporelle du phosphore lié au fer à l'aluminium et au manganèse</b> .....	98
V.5.1. Evolution spatiotemporelle de la fraction réductible.....	101
V.5.2. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée aux oxyhydroxydes.....	103

<b>V.6. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée au calcium</b> .....	105
V.6.1. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'Apatite authigenique.....	106
V.6.2. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'Apatite détritique.....	106
<b>V.7. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à la matière organique résiduelle</b> .....	109
<b>V.8. Evolution spatiotemporelle de la fraction résiduelle</b> .....	112
<b>V.9. Distribution du phosphore non résiduel dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel</b> .....	113
<b>V.10. Evaluation de la disponibilité du phosphore dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel</b> .....	117
Conclusion.....	119
Références Bibliographiques.....	120
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	123
<b>Annexes</b> .....	125

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

### Liste des figures

#### Chapitre I

- Figure 1:** Sous bassin et réseau hydrographique du bassin versant Kébir-Rhumel.
- Figure 2 :** Profil en long de l'oued Kébir-Rhumel.
- Figure 3 :** La moyenne de la pluviométrie entre 2003 et 2012 au niveau de la station de Béni. (A.N.R.H.)
- Figure 4:** La moyenne de la pluviométrie entre 2003 et 2012 dans la ville de Constantine. (A.N.R.H.)
- Figure 5:** Carte des rejets industriels dans le bassin versant Kébir-Rhumel.
- Figure 6:** Localisation de l'oued Rhumel.
- Figure 7:** Localisation de l'oued Bumerzoug.

#### Chapitre II

- Figure 1:** Diagramme triangulaire pour classer les sédiments selon leur texture.
- Figure 2 :** Schéma simplifié du cycle de l'azote dans les sédiments.

#### Chapitre III

- Figure 1:** Le cycle du P dans le système sol/engrais/plante.
- Figure 2 :** Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques.
- Figure 3 :** Formes biogéochimiques du phosphore.
- Figure 4:** Les espèces ioniques de l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) en fonction du pH de la solution.
- Figure 5:** Sources et formes majoritaires de l'azote et du phosphore des rivières.
- Figure 6:** Localisation de la station d'échantillonnage de oued El-Kébir.
- Figure 7:** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Rhumel et de oued Bumerzoug.
- Figure 8:** Protocole d'extractions séquentielles des sédiments.
- Figure 9:** Concentrations et distribution des différentes formes du phosphore dans les sédiments de oued El-Kébir.
- Figure 10:** Evolution spatiale de la fraction échangeable dans les sédiments des oueds Bumerzoug et Rhumel.

- Figure 11:** Evolution spatiale de la fraction liée oxyhydroxydes dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 12:** Evolution spatiale de la fraction liée au calcium dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 13:** Evolution spatiale de la fraction organique dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 14:** Evolution spatiale de la distribution du phosphore dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 15:** Evolution du potentiel Zêta des sédiments en fonction du pH.
- Figure 16:** Evolution de l'adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued Rhumel (SR) et de oued Boumerzoug (SB). Effet de la quantité de sédiments.
- Figure 17:** Cinétique d'adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued Rhumel, de oued Boumerzoug et de oued El-Kébir.
- Figure 18:** Effet de la concentration initiale en phosphate sur les sédiments de oued Rhumel, de oued Boumerzoug et de oued El-Kébir.
- Figure 19:** Isothermes d'adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued Rhumel et de oued Boumerzoug et de oued El-Kébir.

#### **Chapitre IV**

- Figure 1 :** Schéma proposé pour l'extraction séquentielle du phosphore dans les sédiments.

#### **Chapitre V**

- Figure 1:** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Rhumel et de oued Boumerzoug.
- Figure 2 :** Photo Satellites des stations de prélèvements
- Figure 3 :** Pluviométrie de l'année 2012 dans la ville de Constantine (A.N.R.H.).
- Figure 4:** Les spectres FX et IR du sédiment B1 d'oued Boumerzoug prélevé en Avril.
- Figure 5:** Les spectres FX et IR du sédiment B3 d'oued Boumerzoug prélevé en Avril.
- Figure 6:** Les spectres FX et IR du sédiment R1 d'oued Rhumel prélevé en Avril
- Figure 7:** Les spectres FX et IR du sédiment R4 d'oued Rhumel prélevé en Avril
- Figure 8:** Les spectres FX et IR du sédiment R6 d'oued Rhumel prélevé en Avril

- Figure 9:** Evolution spatiotemporelle du phosphore échangeable dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 10:** Evolution spatiotemporelle de la fraction réductible dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 11:** Evolution spatiotemporelle de la fraction liée aux oxyhydroxydes dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 12:** Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'apatite authigénique dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 13:** Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'apatite détritique dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 14:** Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à la matière organique résiduelle dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 15:** Evolution spatiotemporelle de la fraction résiduelle dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 16:** Evolution spatiotemporelle de la distribution du phosphore dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Figure 17:** Evolution spatiotemporelle du rapport Fe/P dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau 1:** Analyse des eaux des cours d'eau du bassin versant Kébir-Rhumel.

### Chapitre II

**Tableau 1:** Classement granulométrique des sédiments.

**Tableau 2:** Origine des micropolluants organiques.

**Tableau 3:** Source de la pollution par les métaux lourds.

**Tableau 4:** Conditions opératoires du dosage des métaux.

### Chapitre III

**Tableau 1:** Classification de l'état trophique.

**Tableau 2:** Analyses physico-chimiques des échantillons de sédiments des oueds El-Kébir, Rhumel et Boumerzoug.

**Tableau 3:** Localisation des stations de prélèvements.

**Tableau 4:** Analyses physico-chimiques des échantillons de sédiments des oueds Rhumel, Boumerzoug et El-Kébir.

**Tableau 5:** Contenu élémentaire des échantillons de sédiments (%).

**Tableau 6:** Bande IR des échantillons de sédiments.

**Tableau 7:** Les équations des modèles cinétiques d'adsorption

**Tableau 8:** Paramètre des modèles cinétiques d'adsorption de phosphate sur les sédiments des oueds Rhumel (SR), Boumerzoug (SB) et El-Kébir (SK).

**Tableau 9:** Équations des modèles d'isothermes d'adsorption.

**Tableau 10:** Paramètre des isothermes d'adsorption des ions phosphates sur les sédiments des oued Rhumel (SR), Boumerzoug (SB) et El-Kébir (SK).

### Chapitre IV

**Tableau 1:** Schéma d'extraction du phosphore de Chang et Jackson, 1957.

**Tableau 2:** Schéma d'extraction du phosphore de Williams et al., 1967.

**Tableau 3:** Schéma d'extraction du phosphore de Engler et al., 1977.

**Tableau 4:** Schéma d'extraction du phosphore de Hieltjes et Lijklema, 1980

- Tableau 5:** Schéma d'extraction du phosphore de Balzer, 1986.
- Tableau 6:** Schéma d'extraction du phosphore de Ruttenberg, 1992.
- Tableau 7:** Schéma d'extraction du phosphore de Groot et Golterman, 1993.
- Tableau 8:** Schémas d'extractions du phosphore de Spear 1970, Shukla 1973, Cowen 1974
- Tableau 9:** Teneurs en phosphore total des sédiments des oueds El-Kébir et Rhumel (mg/kg).
- Tableau 10:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1M). Effet du temps d'agitation.
- Tableau 11:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Effet de la concentration.
- Tableau 12:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite. Effet de la concentration du  $\text{NaHCO}_3$ . (Temps d'agitation: 1 heure).
- Tableau 13:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite. Effet de la concentration du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- Tableau 14:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0.11M)/ $\text{NaHCO}_3$  (1M) (mg/kg). Effet du temps d'agitation.
- Tableau 15:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0.11M)/ $\text{NaHCO}_3$  (1M). Effet de la température.
- Tableau 16:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{NaOH}$  (0.1M). Effet du temps d'agitation.
- Tableau 17:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{NaOH}$ . Effet de concentration
- Tableau 18:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le Tampon acétique pH=4. Effet du temps d'agitation.
- Tableau 19:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par  $\text{HCl}$ . Effet de concentration
- Tableau 20:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par  $\text{HCl}$  après calcination.
- Tableau 21:** Améliorations proposées aux schémas d'extractions du phosphore dans les sédiments.

## Chapitre V

- Tableau 1:** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Boumerzoug
- Tableau 2:** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Rhumel
- Tableau 3:** Caractérisation physicochimique des sédiments de oued Boumerzoug
- Tableau 4:** Caractérisation physicochimique des sédiments de oued Rhumel
- Tableau 5:** Teneurs en phosphore total des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.
- Tableau 6:** Teneurs en fer, en aluminium et en manganèse des sédiments de oued



Boumerzoug.

**Tableau 7:** Teneurs en fer, en aluminium et en manganèse des sédiments de oued Rhumel.

**Tableau 8:** Teneurs en calcium des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel

**Tableau 9:** Teneurs en matière organique des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel

**Tableau 10:** Ordre de contribution des fractions dans la rétention du phosphore non résiduel dans les sédiments de oued Boumerzoug.

**Tableau 11** Ordre de contribution des fractions dans la rétention du phosphore non résiduel dans les sédiments de oued Rhumel

## **Introduction**

Le phosphore est un élément essentiel dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques, il est considéré comme l'un des principaux éléments nutritifs. Cependant, à des concentrations excessives dans les écosystèmes aquatiques, il stimule la croissance des plantes et des algues impliquant le développement du phénomène d'eutrophisation qui reste un sérieux problème environnemental au niveau mondial.

La géochimie du phosphore est complexe avec l'alternance sans cesse renouvelée de phase minérale et organique, dissoute ou particulaire. Les échanges à l'interface eau - sédiment constituent un point essentiel dans son cycle, selon sa concentration et les caractéristiques du milieu, il peut s'accumuler dans les sédiments. Ainsi, les sédiments dans les milieux aquatiques jouent le rôle de piège de phosphore qu'ils libèrent en fonction de leur composition et des facteurs physico-chimiques tels que le pH et le potentiel redox.

La spéciation qui est la connaissance des différentes formes du phosphore dans les sédiments, est indispensable afin d'évaluer sa mobilité. En effet, le fait de savoir sous quelles formes se trouve le phosphore dans les sédiments est capital pour pouvoir déterminer le phosphore biodisponible qui représente la fraction susceptible d'être remise en solution et pouvant être assimilée par les plantes aquatiques. Afin d'identifier les différentes formes du phosphore et d'estimer la quantité de phosphore mobilisable et biodisponible pour les algues; de nombreux schémas d'extractions chimiques sont utilisés dans la littérature. Cependant, le choix d'une méthode dépend largement du type de sédiments et de la méthode d'analyse du phosphore. Dans cette perspective, nous nous sommes intéressés dans la présente étude à l'optimisation d'une méthode d'extraction du phosphore que nous avons utilisée.

Soumis à une pression agricole, urbaine et industrielle plus fortes durant ces dernières années, le bassin versant Kébir-Rhumel est un milieu sensible, notamment en ce qui concerne l'enrichissement en cet élément nutritif. Le présent travail, est une étude de la rétention et de la distribution du phosphore dans les sédiments des oueds El-Kébir, Rhumel et son affluent Boumerzoug; considérés comme les cours d'eau les plus importants du bassin.

Le présent manuscrit, est divisé en cinq chapitres:

**Le premier chapitre** est consacré à la présentation des cours d'eau qui ont fait l'objet de ce travail.

**Le deuxième chapitre** divisé en deux parties, donne un aperçu sur la nature et la constitution des sédiments dans l'environnement et présente les méthodes de caractérisation des sédiments utilisés.

**Le troisième chapitre**, concerne l'évaluation de la rétention du phosphore dans des échantillons de sédiments prélevés au niveau des trois cours d'eau. Une étude bibliographique sur le phosphore dans l'environnement y est aussi développée.

**Le quatrième chapitre** est consacré à l'optimisation d'une méthode d'extraction sélective du phosphore. Les différentes méthodes d'extraction du phosphore jusque-là utilisées sont présentées et discutées.

**Le cinquième chapitre** est une étude de l'évolution spatio-temporelle de la distribution du phosphore dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

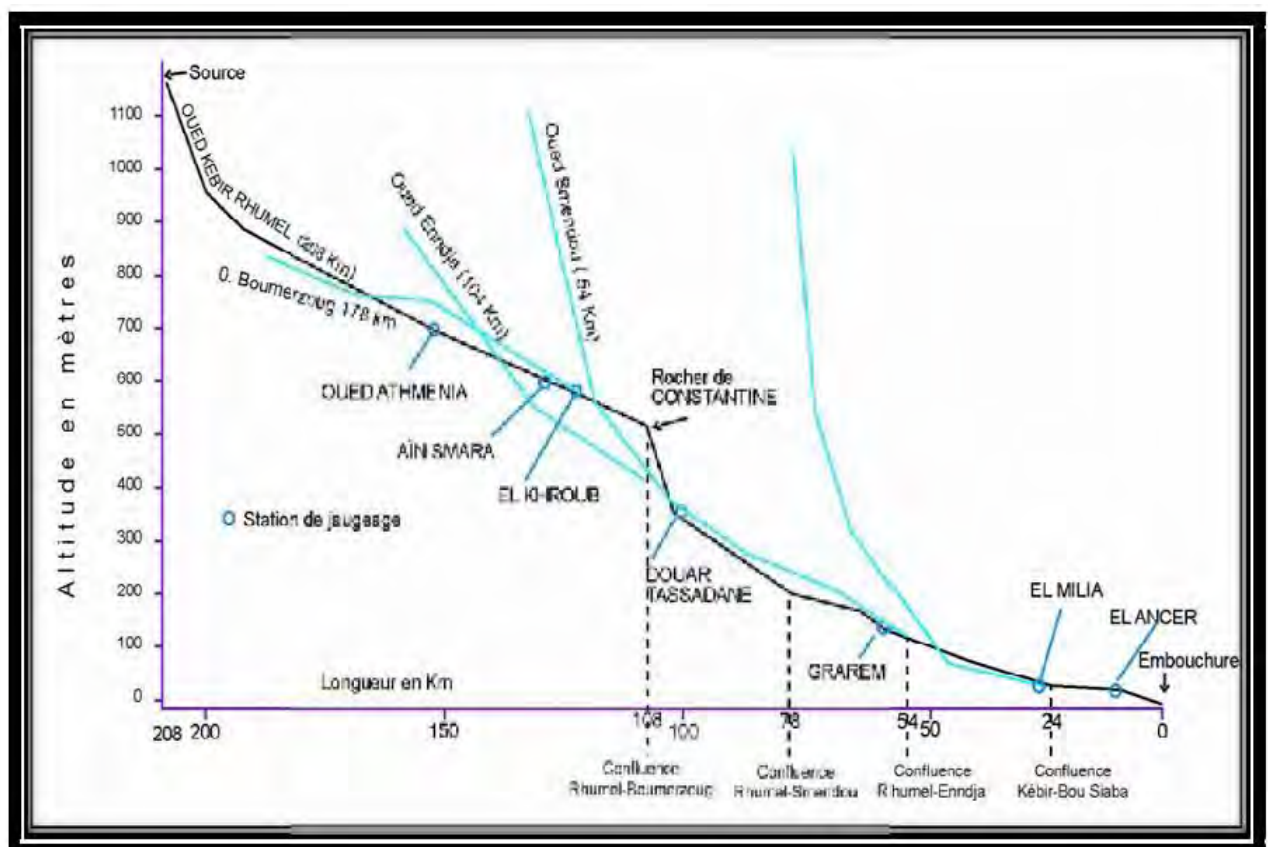
# ***CHAPITRE I***

## ***Sites d'étude***



S'étendant entre la mer méditerranéenne au Nord et les Hautes plaines des lacs salés au Sud, le bassin du Kébir-Rhumel présente un relief compartimenté, reflétant une nette position topographique Tell-Hautes plaines (Figure2). Il est juxtaposé aux bassins de la Seybousse à l'est et de la Soummam à l'ouest (4).

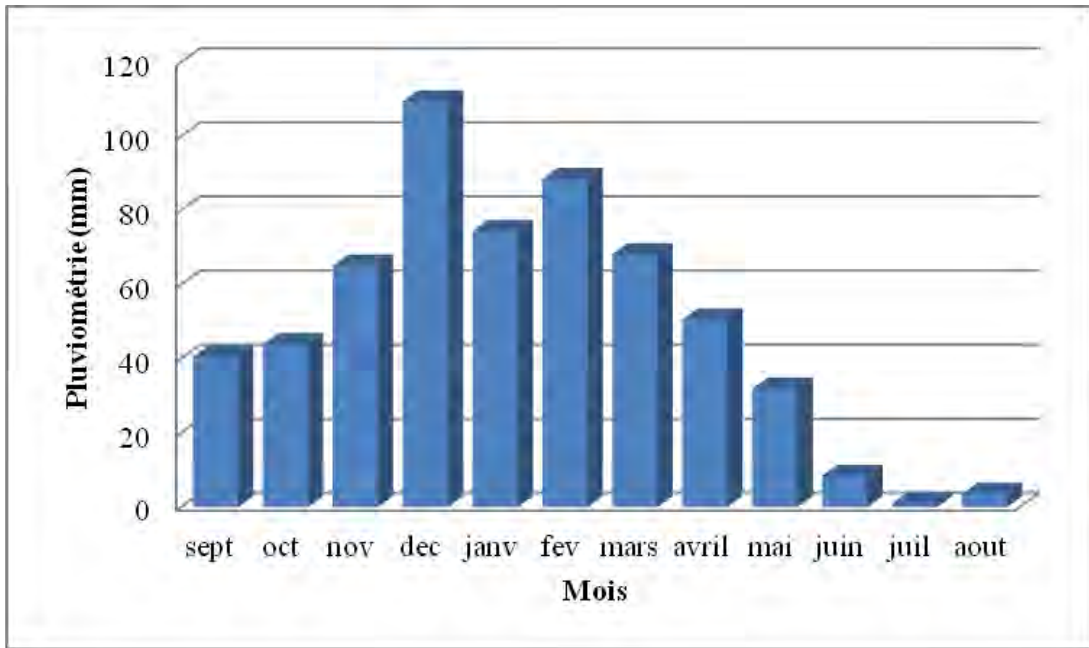
Le bassin du Kébir-Rhumel est drainé par deux cours d'eau importants : l'oued Rhumel dans la partie Sud et l'oued Endja dans la partie ouest. La confluence de ces deux oueds à l'aval de Grarem donne naissance à l'oued El-Kébir, qui rejoint plus au Nord la méditerranéenne (Figure 1) (4).



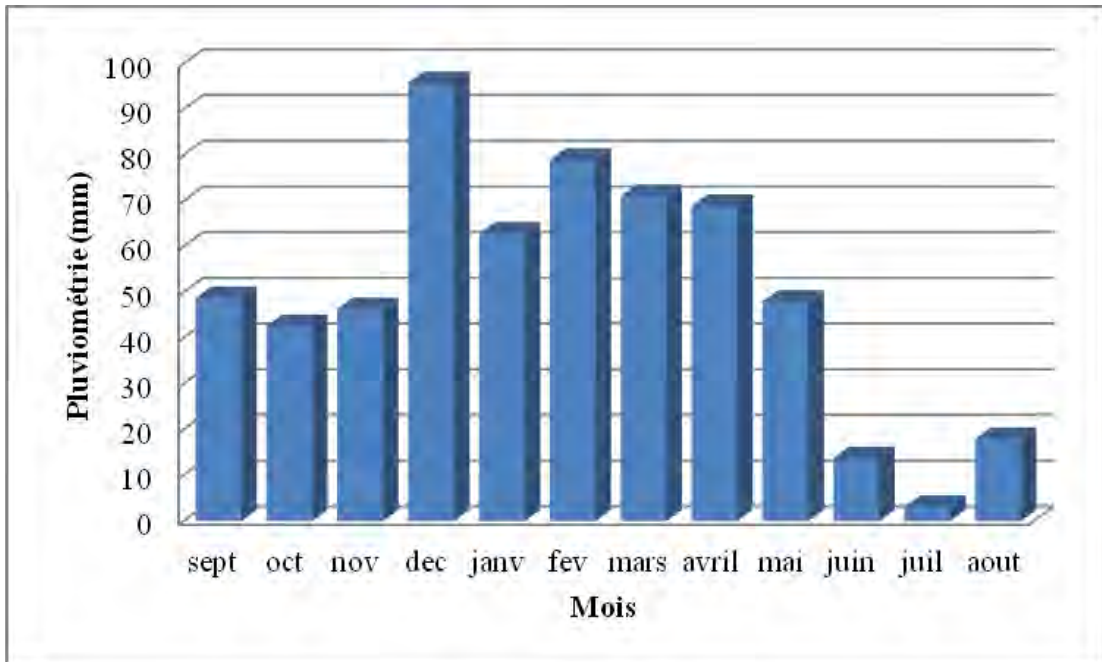
**Figure 2.** Profil en long de l'oued Kébir-Rhumel (1).

Dans la zone de notre étude, la pluviométrie relevée durant la période 2003- 2012 est caractérisée par un maximum de précipitations au mois de Décembre (109.48mm à la station de Béni Haroun et 95.9 mm dans la ville de Constantine), suivie d'une décroissance progressive allant du mois de Février jusqu'au mois de Juillet. La saison sèche correspond à la période Juin-Aout, avec moins de 9mm et de 18mm par mois au niveau de la station de Béni

Haroun et de la ville de Constantine respectivement. La pluviométrie est pratiquement nulle au mois de juillet (Figure 3, 4).



**Figure 3 :** La moyenne de la pluviométrie entre 2003 et 2012 au niveau de la station de Béni Haroun (A.N.R.H.).



**Figure 4:** La moyenne de la pluviométrie entre 2003 et 2012 dans la ville de Constantine (A.N.R.H.).

Les eaux usées industrielles représentent une importante source de contamination des cours d'eau de ce bassin versant Kébir-Rhumel. Les unités industrielles sont réparties en plusieurs zones concentrées autour des grandes agglomérations. Le complexe Pelles et Grues de Ain Smara, l'entreprise de détergents (HEA) à Chelghoume Laid, le complexe moteurs tracteurs d'El-Khroub, la cimenterie de Hamma Bouziane, l'entreprise de céramique et de faïence de Mila, la cimenterie et le complexe B C R de Ain El-Kébira sont les principales unités industrielles de la région (Figure 5) (2).

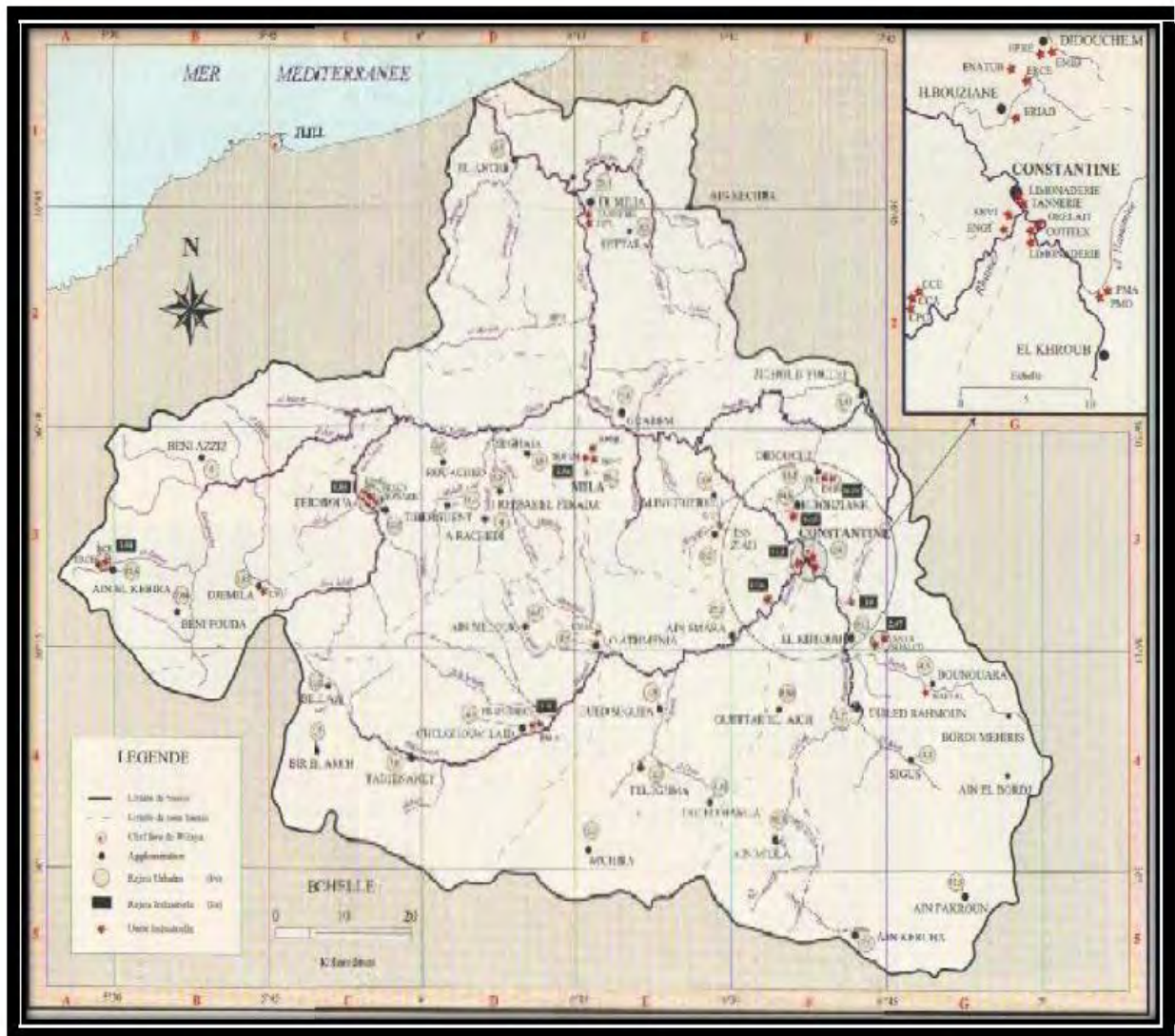


Figure 5 : Carte des rejets industriels dans le bassin versant Kébir-Rhumel (5).



La qualité des eaux des cours d'eau du bassin versant Kébir-Rhumel a fait l'objet de quelques études. Les résultats de l'étude de Melghit Meriem (4) sur l'analyse des eaux prélevées au niveau de oued Rhumel durant l'année 2009 en aval de la ville de Constantine, ainsi que ceux de Merabet Souad (6) sur l'évolution spatiotemporelle de la qualité des eaux de l'oued El-Kébir prélevé en 2010 en aval du Barrage de Béni Haroun, sont résumés dans le Tableau 1.

**Tableau 1:** Analyse des eaux des cours d'eau du bassin versant Kébir-Rhumel.

Oued Paramètre	El-Kébir	Rhumel
pH	8.16	7.52
C.E (µs/cm)	1654.5	1584
Matière organique (mg/l)	1.04	12
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	6.17	12
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0.1	2.74
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	0.15	3.14
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/l)	0.074	0.9
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/l)	158.35	249
Cl (mg/l)	138.45	189
Ca <sup>++</sup> + Mg <sup>++</sup> (°F)	36.8	55.8

## I.2. Localisation de oued El-Kébir

L'oued El-Kébir résultant de la jonction des deux cours d'eau Rhumel et Endja, franchit vigoureusement la chaîne numidique, bien exposé aux vents pluvieux en provenance de la méditerranée. Avec près de 56 km de long, il traverse les massifs très arrosés de la petite Kabylie d'El Milia, avant de s'écouler dans une large vallée vers la mer à El-Ancer près de Jijel. Sur son parcours, la digue du barrage de Béni Haroun, construite en béton compacté se dresse sur une hauteur de 107m au dessus du lit de l'oued en aval de la confluence de oued Rhumel et oued Endja à une quarantaine de Kilomètres au nord de la wilaya de Constantine et une distance équivalente par rapport à l'embouchure (1).

### I.3. Localisation et description de l'oued Rhumel

L'Oued Rhumel est un cours d'eau important dans l'est algérien. D'un linéaire de 123 Km, il draine une superficie de 5315 Km<sup>2</sup> et prend sa source vers 1160 m dans la nappe Tellienne calcaire et marneuse des monts de Ferdjioua au Nord-Ouest de Bellaa. Il traverse les Hautes Plaines Constantinoises, avec une orientation Sud-ouest, Nord-est jusqu'a Constantine, là, il change brusquement de direction et tourne presque à angle droit pour couler en oblique vers le Nord- Ouest et confluer avec l'Oued Endja aux environs de Sidi M'érouene (7) (Figure 6).

Le long de son parcours, l'Oued Rhumel augmente son débit du Sud au Nord et collecte quelques affluents plus ou moins importants tels que oued Boumerzoug, oued Athmania, oued Smendou.



Figure 6: Localisation de l'oued Rhumel (8).

#### I.4. Localisation et description de l'oued Boumerzoug

L'Oued Boumerzoug naît de la confluence de deux Oueds, Oued El Kleb et Oued El Meleh à 25 Km au sud de Constantine. Il prend sa naissance à la source de Fourchi dans la région de Ain M'lila et coule sur une topographique plane et interrompue par de nombreux méandres convexo-cancaves. Grâce à sa longueur qui approche les 10 kilomètres, l'oued draine des châabats qui favorisent le creusement de petits ravins. Il draine les eaux d'un bassin versant de 1626Km<sup>2</sup>. Ce bassin va des sommets de Djebel El Ouahche au nord, aux collines de Ain Abid à l'est, celle de Ain Kerchra et Ain M'lila au sud et Sud-ouest, enfin celle de Guerrah à l'Ouest (7).

Sur son parcours, il reçoit différents Oueds dans le plus important est Oued Hamimime à environs 9 Km de Constantine (Figure 7).

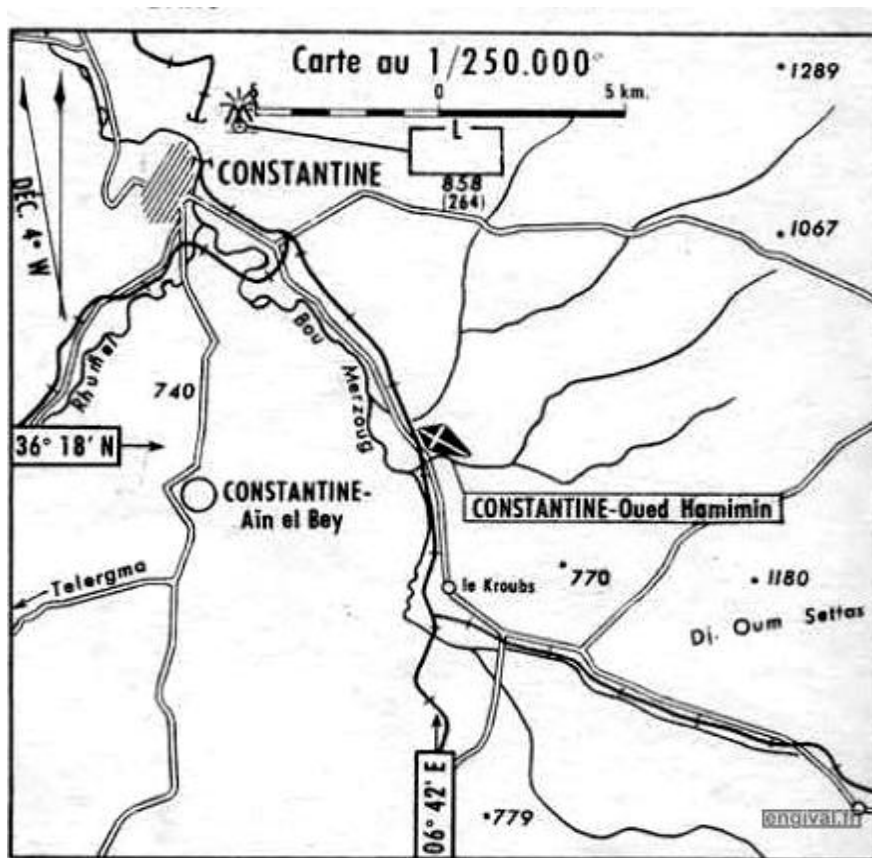


Figure 7: Localisation de l'oued Boumerzoug (9).

---

**Références Bibliographiques****(1) Mebarki, A. 2009**

Ressource en eau et aménagement en Algérie - Les bassins hydrographiques de l'est. O.P.U. Alger. 389p.

**(2) Cahiers de l'ABH-C.S.M, N°08,2002.****(3) Mebarki, A. 1984**

Ressources en eau et aménagement en Algérie. Le bassin du Kébir- Rhumel, Office des Publications Universitaires. Alger 302 p.

**(4) Melghit, M. 2011**

Qualité physico-chimique, pollution organique et métallique des compartiments Eau / Sédiments de l'Oued Rhumel, et des barrages Hammam Grouz et Beni Haroun. Mémoire de Magistère, Université de Constantine 1. 141p.

**(5) Cahiers de l'ABH-CSM, 1999.****(6) Merabet, S. 2010**

Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage réservoir de Béni Haroun. Mémoire de Magister, Université Constantine1. 92p.

**(7) Mebarki, A. 1982**

Le bassin du Kébir- Rhumel (Algérie). Hydrologie de surface et aménagement des ressources en eau. Thèse doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Nancy II. France, 303p.

**(8) <http://lerhumel.free.fr/geologie.htm>****(9) <http://www.engival.fr/oued-hamimin.htm>**

# ***CHAPITRE II***

## ***Les sédiments***

### ***II.1. Synthèse bibliographique***

### ***II.2. Méthodes de caractérisations des sédiments des oueds El-Kebir, Boumerzoug et Rhumel***

## II.1. Synthèse bibliographique

### II.1.1. Définition des Sédiments

Les sédiments sont définis comme des dépôts continentaux ou marins constitués de particules qui proviennent de l'altération ou de la désagrégation des roches préexistantes **(1)**. Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou par le vent, pour finalement se déposer dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires **(2)**. En général, les sédiments sont constitués par la réunion de particules plus ou moins grosses de fragments de roches ou de restes organiques produits par l'érosion, qui sont entraînés vers les hydrosystèmes et déposés au fond de l'eau. Ce sont des compartiments hétérogènes dont les capacités pour fixer et libérer dans l'eau des polluants varient en fonction des caractéristiques hydrodynamiques, physiques et chimiques du milieu **(3)**.

### II.1.2. Origines des sédiments

On distingue :

**L'origine endogène** qui correspond à la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes tels que les plantes aquatiques et les cadavres de microphytes et d'animaux **(2)**.

**L'Origine terrigène** où les particules sont issues de l'altération superficielle des roches selon des mécanismes physiques tels que l'érosion éolienne et les variations de température; chimiques tels que l'hydrolyse, l'acidification et la salinité et biologiques (activité des microorganismes) **(4)**.

**L'origine liée à la néoformation** qui correspond aux phénomènes d'altérations, de transferts et de précipitations qui peuvent se produire dans le bassin de sédimentation ou à l'intérieur du sédiment durant la diagenèse **(1)**.

**L'Origine anthropique** en relation avec les activités humaines comme les rejets agricoles, industriels et domestiques **(1)**.

### II.1.3. Mécanisme de transport des sédiments

La mise en mouvement des particules au repos dépend de plusieurs paramètres tels que la taille, le poids, les forces de cohésion entre elles, et la force exercée par l'écoulement. L'agencement des particules demeure un facteur important car il peut accélérer ou retarder leur mise en mouvement. Lorsque l'éventail granulométrique est étendu, on peut observer des

phénomènes de masquage par lesquels des particules grossières protègent des grains plus fins et retardent ainsi leur mise en mouvement. C'est la stabilité de l'élément le plus grossier qui commande la stabilité de l'ensemble de cet amas de sédiments et donc son aptitude à être mobilisé. Il existe trois modes de transport des particules, le transport par charriage où les grains se déplacent en roulant ou par petits sauts, et restent en contact avec le fond (5); le transport en suspension qui se produit lorsque l'écoulement est suffisamment fort pour maintenir en suspension les particules sans que celles-ci ne se redéposent. Et enfin, le transport par saltation qui apparaît lorsque le seuil de mouvement est dépassé (6).

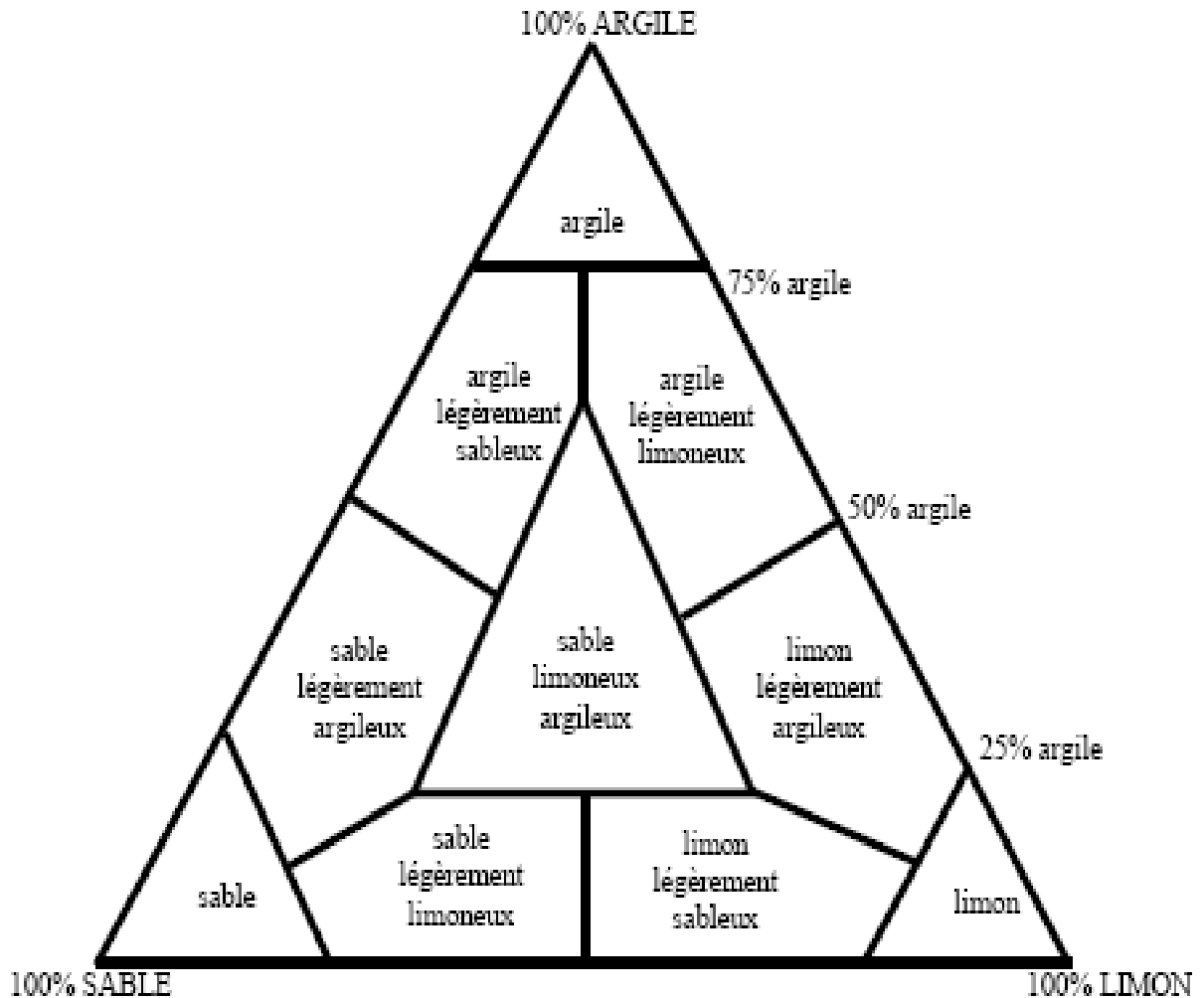
#### II.1.4. Propriétés physico-chimiques des sédiments

##### II.1.4.1. Granulométrie des sédiments

Les sédiments peuvent être caractérisés par leur granulométrie (Tableau 1). Ils peuvent aussi être classés en tenant compte de leur texture (Figure 1):

**Tableau 1:** Classement granulométrique des sédiments (2, 4).

Taille	Dénomination
> à 20 cm	Blocs
2cm - 20cm	Galets et cailloux
2mm - 2cm	Graviers
2 mm - 200 $\mu$ m	Sables grossiers
200 - 50 $\mu$ m	Sables fins et limons
50 - 20 $\mu$ m	limons grossiers
20 - 2 $\mu$ m	limons fins
< à 2 $\mu$ m	colloïdes ou argiles



**Figure 1 :** Diagramme triangulaire pour classer les sédiments selon leur texture (7).

#### II.1.4.2. Composition des sédiments

La matrice solide des sédiments est constituée par un assemblage de particules de nature organique et inorganique.

##### II.1.4.2.1. Particules inorganiques

###### *Les Argiles*

Les argiles sont des silicates d'alumine de formule générale  $(n \text{ SiO}_2 \text{ Al}_2 \text{ O}_3, m \text{ H}_2 \text{ O})$ . La structure cristalline des argiles est disposée en feuillets constitués d'un empilement de couches tétraédriques de  $\text{SiO}_2$  et de couches octaédriques de  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$ . Les argiles sont formées de molécules chargées négativement. Cette charge négative est essentiellement due à la



substitution des ions  $\text{Si}^{4+}$  par les ions  $\text{Al}^{3+}$  à l'intérieur et à l'extérieur des feuillets. Certaines charges négatives sont présentes à la surface des feuillets et sont dues à des liaisons brisées ou à des fonctions hydroxyles. Les charges négatives ainsi formées sont capables de former des liaisons réversibles avec des cations ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ...) aussi bien sur les faces internes que sur les faces externes des feuillets (4). L'ensemble de ces liaisons explique la capacité d'échange cationique des argiles, la surface en feuillet explique la surface spécifique très élevée (8).

### *La Silice*

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels à l'état cristallin ou amorphe. Dans les sédiments, elle se présente principalement sous forme de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) (9).

### *Les Carbonates*

Les carbonates constituent un groupe de minéraux largement dominé en milieu aquatique par la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) et la rhodocrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) (9). Les carbonates jouent un rôle important dans les sédiments, leur équilibre de dissolution contrôle partiellement le pH (10).

### *Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes*

Du fait de leur grande abondance dans la lithosphère et de leur faible solubilité dans la gamme de pH des sols, les oxydes d'aluminium, de fer et de manganèse forment les plus importants oxydes et hydroxydes dans l'environnement (11). La présence de groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) à leur surface leur confère des propriétés acido-basiques (1, 4). Les hydroxydes et oxydes les plus couramment rencontrés dans les eaux naturelles sont la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), la goethite ( $\text{FeOOH}$ ), la Ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la birnessite ( $\text{MnO}_2$ ) (12).

### *Les sulfures et les sulfates*

Les sulfures se forment en milieu anaérobie par réduction des ions sulfates et forment des composés très stables avec les métaux. Dans les sédiments bien oxydés, la majorité du soufre se trouve sous forme de sulfates. La plupart des sulfures métalliques sont fortement insolubles même dans les milieux très acides. Par contre, dans un sédiment aéré, ils s'oxydent en sulfates et oxyhydroxydes métalliques (13). Les sulfures inorganiques solides se divisent

en deux groupes: les AVS « Acid Volatile Sulphides » et les CRS « Chromium Reducible Sulphur ». Les AVS sont les formes mal cristallisées et instables des sulfures de certains métaux de transition et sont facilement réoxydables. Les CRS sont plus réfractaires et sont composés principalement par la pyrite ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ) et le soufre élémentaire (14).

### *Les Phosphates*

Les minéraux phosphatés se retrouvent dans tous les types de roches et sédiments. Les plus abondants sont les phosphates de fer (vivianite) et la famille des apatites, plus spécifiquement des apatites calciques ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ). Dans les sédiments, ce sont généralement des fluorapatites carbonatées et des hydroxyapatites ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) (9).

#### **II.1.4.2.2. Particules organiques**

La matière organique qui se dépose dans un environnement aquatique est souvent constituée d'un mélange complexe de bio-polymères naturels tels que les lipides, les polysaccharides et les protéines, de géo-polymères tels que les substances humiques et la matière organique résiduelle et de bio-monomères comprenant les produits de décomposition microbiennes des bio-polymères. Ces composés peuvent avoir une origine autochtone ou allochtone (15).

#### **II.1.5. Pollution des sédiments**

Les milieux aquatiques sont très souvent soumis à des rejets industriels, urbains ou agricoles, entraînant l'apport d'un grand nombre de polluants. Les polluants qui sont peu solubles dans l'eau dans les conditions normales, prédominent dans les matières en suspension et dans les sédiments qui par la suite deviennent des réserves de composés toxiques (2). Les contaminants à l'origine de cette pollution sont généralement classés en trois grands groupes: les polluant organiques, les polluants minéraux et les éléments nutritifs.

##### **II.1.5.1. Les micropolluants organiques**

Il s'agit des polychlorobiphényles (PCB), des hydrocarbures aromatiques polycycliques et hétéroaromatiques (PAH) et des tributylétains (TBT)

### ***Les polychlorobiphényles (PCB)***

Les PCB désignent un ensemble de composés organochlorés ayant pour formule chimique  $C_{10}H_{(10-n)}Cl_n$ . Ils ont fait l'objet de multiples utilisations comme additifs dans les peintures, les encres et les apprêts destinés aux revêtements muraux. Ils sont introduits dans les sédiments par différentes activités humaines : combustion incomplète des matériaux, déchets des décharges des produits pétroliers et post-dépôt de la transformation des précurseurs biogéniques (2).

### ***Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)***

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres apolaires, constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés par des arrangements linéaires, angulaires ou en coin (16). Ils sont des composés ubiquistes présents dans tous les compartiments environnementaux à cause de leur grande stabilité et multiplicité de sources (17). Les apports en HAP dans l'environnement résultent de phénomènes naturels tels que les feux de forêts, les éruptions volcaniques ou les fuites de réserves naturelles de pétrole, et d'activités humaines, comme la combustion du pétrole, du charbon, du gaz naturel ou du bois, ainsi que le déversement de pétrole lors de son exploitation, de son transport ou lors des opérations de dégazage (18).

### ***Les tributylétains (TBT)***

Les composés organostanniques ont pour formule générale  $R_nSnX_{4-n}$ , où R est un groupement alkyle ou aryle et X est une espèce anionique. Leurs applications se trouvent dans la chimie industrielle comme catalyseurs en synthèse organique ou comme agents stabilisants pour les polymères. Ils sont utilisés comme matière active des peintures antisalissures (19). Le Tableau 2 résume l'origine des micropolluants organiques dans les sédiments.

**Tableau 2** : Origine des micropolluants organiques (20).

<b>Micropolluants</b>	<b>Sources</b>
<b>HAP</b>	Biosynthèse par des organismes vivants; pyrolyse des matières organiques à haute température ; usines de production d'aluminium; raffineries de pétrole; rejets urbains; utilisation des carburants fossiles (charbon, pétrole).
<b>PCB</b>	Pertes lors de remplissage et retraitement de systèmes clos (transformateurs, condensateurs); activités liées à la récupération des matériaux ferreux; rejets urbains et décharges de matériel usagé (additifs dans les peintures, les encres et les apprêts destinés aux revêtements muraux).
<b>TBT</b>	Matière active des peintures anti salissures de bateau.

### II.1.5.2. Les métaux lourds

Les éléments métalliques sont généralement présents dans le milieu naturel à l'état de traces mais leurs concentrations n'ont cessé de croître à la suite des activités anthropiques. Les polluants métalliques sont principalement présents dans les déchets industriels et urbains, ainsi que dans les eaux provenant de l'activité agricole. Leur accumulation dans les sédiments est un processus très important dans le cycle géochimique des micropolluants. Elle se fait le plus souvent par deux processus qui sont l'adsorption et la précipitation (21). Le Tableau 3 résume les sources de la pollution par les métaux lourds.

**Tableau 3:** Source de la pollution par les métaux lourds (20).

<b>Métal</b>	<b>Sources</b>
<b>Cadmium</b>	Engrais phosphatés; industries de traitement de surface des métaux; industrie de stabilisation des matières plastiques; fabrication des accumulateurs et des radiateurs automobiles; fabrication de colorants.
<b>Cuivre</b>	Fils électriques; radiateurs automobiles; appareils de chauffage; traitements de surface.
<b>Zinc</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques; conduites d'eau; peintures; piles; galvanisation; traitements de surface.
<b>Nickel</b>	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux; recouvrement de surface par électrolyse; hydrogénation des huiles et substances organiques; fabrication de peintures; de laque et de produits cosmétiques.
<b>Mercure</b>	La fabrication et l'usage de catalyseurs; de fongicides; de pigments et composés mercuriels; les piles au mercure; la fabrication de chlore par électrolyse sur cathode de mercure; le traitement des minerais non ferreux; l'incinération de déchets et la combustion du charbon.
<b>Chrome</b>	L'extraction de la chromite, minéral de fer et de chrome; la métallurgie ; la technologie des matériaux réfractaires et l'industrie de traitement de surface.
<b>Plomb</b>	La fabrication de batteries; peintures; additifs pour l'essence; industries pharmaceutiques et sidérurgiques; ateliers photographiques; télévisions.
<b>Sélénium</b>	Fabrication de peintures et colorants; verre; semi-conducteurs; insecticides; alliages.
<b>Arsenic</b>	L'extraction, le transport et le traitement métallurgique ; les rejets urbains ; la combustion du charbon ; production de trioxyde d'arsenic pour les pesticides en agriculture et les traitements des bois.

### II.1.5.3. Les éléments nutritifs

Il s'agit essentiellement du phosphore et des composés azotés qui constitue un véritable engrais pour les plantes aquatiques. Ces éléments sont indispensables à la vie, mais la modification de leurs stocks dans les milieux aquatiques par des rejets d'origines industrielles, agricoles et urbaines engendre des dysfonctionnements d'ordre écologique dont le plus fréquent est la mise en place ou l'accélération du processus d'eutrophisation.

La Figure 2 représente le cycle de l'azote dans les sédiments aquatiques. Les bactéries qui fixent l'azote atmosphérique assimilent l'ammonium formé pour augmenter leur biomasse. A la mort des cellules, la matière organique azotée est décomposée en ammonium par le processus d'ammonification. Les bactéries transforment l'ammonium en nitrites, puis ils utilisent les nitrites pour former les nitrates; c'est la nitrification qui se produit dans la zone oxygène. Dans la zone anoxique les bactéries utilisent les nitrates ou les nitrites comme accepteurs finaux d'électrons, c'est le processus de dénitrification (22).

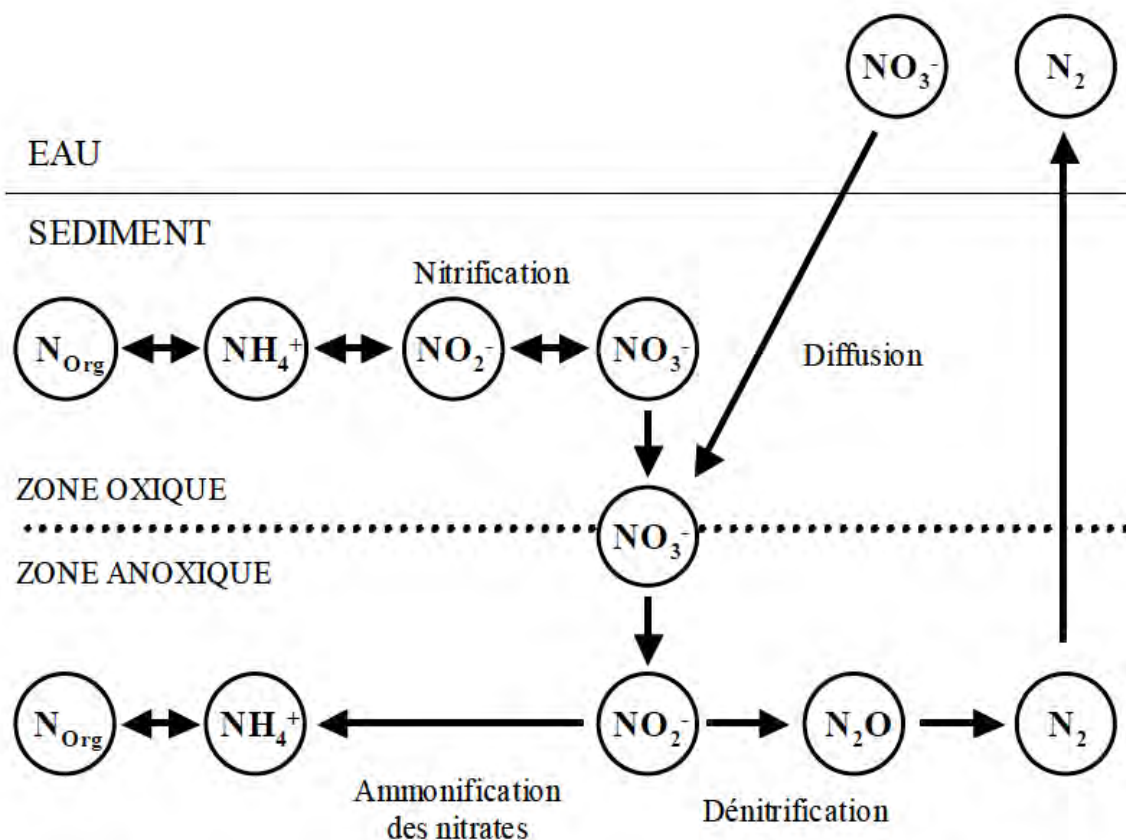


Figure 2 : Schéma simplifié du cycle de l'azote dans les sédiments (23).

## **II.2. Méthodes de caractérisation des sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel.**

Les échantillons de sédiments sont prélevés à l'aide d'un carottier en polyéthylène. Au laboratoire, ils sont séchés à l'air libre puis à l'étuve à 40°C. Après séchage, ils ont été broyés et tamisés à l'aide d'un tamis d'ouverture de maille 0,212mm.

### **II.2.1. Caractérisation physicochimique des sédiments**

#### **Mesure du pH**

Le pH est mesuré dans une suspension formée avec l'eau distillée sous agitation magnétique durant 60 minutes dans un rapport 1/2.5 à l'aide d'un pH mètre **M210** équipé d'une électrode de verre combiné.

#### **Détermination de la conductivité électrique**

La conductivité électrique est mesurée dans une suspension formée avec l'eau distillée sous agitation magnétique durant 60 minutes dans un rapport 1/5 à l'aide d'un conductimètre **DBB-303A**.

#### **Détermination de l'humidité résiduelle**

Le principe consiste à sécher les échantillons à l'étuve à une température de  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  durant 24 heures. La différence entre le poids avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon initial.

#### **Détermination de la matière organique**

La méthode mise en œuvre pour la détermination de la teneur en matière organique dans les sédiments est la perte au feu à 550°C, qui consiste à placer les échantillons de sédiments pendant 3 heures dans un four à 550 °C. La perte de poids, après calcination, nous donne la matière organique.

#### **Mesure du Potentiel zéta**

L'objectif est de déterminer le point de charge nulle (PZC) qui correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. La mesure du potentiel zéta des sédiments a été effectuée avec l'appareil **Anton Paar GmbH**.

## II.2.2. Dosage du phosphore total et des métaux

### II.2.2.1. Minéralisation

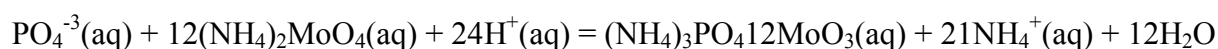
Afin de minéraliser la matière organique, 0.5g de sédiment sont calcinés à 550°C pendant 3 heures, puis attaqués par HCl (3.5M) avec 4 heures d'agitation.

### II.2.2.2. Dosage du Phosphore Total

À partir des solutions obtenues par minéralisation, le phosphore total a été déterminé par colorimétrie et chromatographie ionique.

#### II.2.2.2.1. Méthode colorimétrique

Il s'agit d'une analyse colorimétrique où les ions orthophosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium en milieu acide pour former un complexe phosphomolybdique jaune.



Pour obtenir un composé présentant une absorption reproductible et intense dans le visible. Le molybdène du composé P-Mo<sub>12</sub>, de valence VI, est réduit par l'acide ascorbique en milieu acide. Comme la réduction est extrêmement lente, le tartrate double d'antimoine et de potassium (K.SbO.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)1/2H<sub>2</sub>O) est utilisé comme catalyseur. Il permet de développer à froid la réaction de réduction de P-Mo<sub>12</sub> en ramenant le temps de réduction à environs 5-20 minutes environ en fonction de la concentration du phosphore. Le complexe bleu intense obtenu est stable 24 heures. Le contrôle de l'acidité du milieu de la solution est nécessaire afin d'éviter la dégradation et la décomposition du composé P-Mo<sub>12</sub> (24).

Les absorbances des solutions ont été mesurées à l'aide d'un Spectrophotomètre à double faisceaux SCHIMADZU 1650 PC et comparées à une droite d'étalonnage (Absorbance=f(C)) préalablement établie.

#### II.2.2.2.2. Méthode par chromatographie ionique

Le phosphore total des échantillons de sédiments a été déterminé en utilisant un appareil de chromatographie ionique type DIONEX DX-120, équipé d'une colonne et un détecteur conductimètre. L'élution est réalisée en utilisant une solution de KOH, une courbe d'étalonnage (Air=f(t<sub>r</sub>)) est préalablement établie.



### II.2.2.3. Dosage des métaux

A partir des solutions obtenues par minéralisation, les métaux ont été dosés par absorption atomique à flamme à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique **Varian AA140**. Le Tableau 4 résume les conditions opératoires utilisées.

La température de la flamme air- acétylène est de 2100°C environ. Celle de la flamme protoxyde d'azote-acétylène est de 2950°C. Elle est utilisée essentiellement pour l'analyse d'éléments à oxydes réfractaires (25).

**Tableau4:** Conditions opératoires du dosage des métaux

Élément dosé	Type de flamme	Longueur d'onde $\lambda$ en nm	Domaine de dosage mg/l
<b>Aluminium</b>	Protoxyde d'azote-Acétylène	396.1	0.5 à 250
<b>Calcium</b>	Protoxyde d'azote-Acétylène	239.9	2 à 800
<b>Fer</b>	Air-Acétylène	248,3	0.06 à 15
<b>Manganèse</b>	Air-Acétylène	279.5	0.02 à 5

### II.2.3. Caractérisation minéralogique des sédiments

#### Analyse infra rouge

Les spectres IR des sédiments séchés ont été enregistrés sur des pastilles dans le KBr de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre de type **IR HYPER SCHIMADZU E**.

#### Analyse par Fluorescence X

Les spectres FX des échantillons séchés ont été enregistrés avec un spectrophotomètre de type **Mini Pal2 Panalytical**.

## Références Bibliographiques

**(1) Loustau cazalet, M. 2012**

Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques - Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France. 239p.

**(2) Ramaroson, J. 2008**

Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France. 181p.

**(3) Devallois, V. 2009**

Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Thèse de Doctorat, Université de Provence. France. 277P.

**(4) Gounou, C. 2008**

Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments - couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique. Thèse de Doctorat, Université Paris 12-Val De Marne, 314p.

**(5) Braud, S. et Alber, A. 2013**

Synthèses des connaissances et proposition d'une méthode d'évaluation de l'impact des ouvrages transversaux sur la continuité sédimentaire des cours d'eau. Impact des ouvrages transversaux sur la continuité sédimentaire des cours d'eau. Rapport d'étude DREAL Centre. France. 77p.

**(6) Chauchat, J. 2007**

Contribution à la modélisation diphasique du transport sédimentaire en milieux côtiers et estuariens. Thèse de doctorat, Université de Caen/Basse-Normandie. France. 213p.

**(7) Campy, M. et Meybeck, M. 1995**

Les sédiments lacustres. Limnologie générale, Masson, Paris, 956p.

**(8) Neto, M. 2007**

Scénarios de gestion de boues de dragage de cours d'eau : Rôle des bactéries dans la mobilité des polluants métalliques. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France. 312P.

**(9) Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W. 2001**

Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 567p

**(10) Blanchard, C. 2000**

Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 241 pp.

**(11) Calvet, R. 2003**

Le sol : propriétés et fonctions. Éditions France Agricole - Dunod, Paris, France. 456p.

**(12) N'Guessan, Y.M. 2008**

Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de gascogne, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Toulouse, 253p.

**(13) Isaure, M.P. 2001**

Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment du curage contaminé : Evolution le long du profil pédologique, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fournier-Grenoble 1, 358p.

**(14) Zhou, Y. 2009**

Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université des Sciences et Technologies de Lille I, UMR Géosystèmes, 33 p.

**(15) Ouertani, N., Hamouda, R. et Belayouni, H. 2006**

Etude de la matière organique dans les sédiments superficiels d'un système aquatique confiné anoxique évoluant en milieu urbain : cas du Lac sud de Tunis. *Geo-Eco-Trop*, 30.2: 21-34.

**(16) Bour, O. 2005**

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Guide méthodologique, Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Rapport final, INERIS - DRC - 66244 - DESP - R01. 85p.

**(17) Crespo, A. 2009**

Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin d'arcachon. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France. 458p.

**(18) Geffard, O. 2001**

Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France. 351p.

**(19) Devier, M.H. 2003**

Etude intégrée sur l'impact des différentes classes de contaminants (composés organostanniques, métaux, HAP, PCB) sur les moules. Bioaccumulation et réponses biochimiques. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France. 345p.

**(20) Tran, N.T. 2009**

Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière. Thèse de Doctorat, Université d'Artois. 189p.

**(21) Abdallaoui, A. 1998**

Contribution à l'étude du phosphore et des métaux lourds contenus dans les sédiments et de leur influence sur les phénomènes d'eutrophisation et de la pollution. Cas du bassin versant de l'oued Beht et de la retenue de barrage El Kansera. Thèse de Doctorat, Université Moulay Ismail, Meknès, Maroc. 213p

**(22) Azandegbe, A. 2010**

Etude de la structure des communautés bactériennes du sédiment et de l'écologie de *Vibrio aestuarianus* pathogène de l'huître creuse *Crassostrea gigas* dans deux sites ostréicoles. Thèse de Doctorat. Université de Brest. France. 256p.

**(23) Gilbert, F. 2003**

Bioturbation et biogéochimie des sédiments marins côtiers : cycle de l'azote et devenir de la matière organique. Habilitation à diriger des recherches. Centre d'Océanologie de Marseille. Université de la Méditerranée. 103p.

**(24) Gautheyrou, J. et Gautheyrou, M.**

Dosage du phosphore ortho. La réaction Céruléo Molybdique. 134-154p

**(25) Lynch, J. 2001**

Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels. Manuel pratique de caractérisation. Edition techni, Paris. 311p.

# ***CHAPITRE III***

## ***Evaluation de la rétention du phosphore dans les sédiments***

***III.1. Synthèse bibliographique***

***III.2. Evaluation de la répartition du phosphore dans les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel***

***III.3. Etude de la fixation du phosphore sur les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel***

### III.1. Synthèse bibliographique

Le phosphore est largement répandu dans la nature, c'est le onzième élément le plus abondant parmi les éléments de la croûte terrestre où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux, tels que les phosphates et les fluorophosphates d'aluminium, de calcium, de fer ou de manganèse (1). On le rencontre dans les eaux de drainage et les sols, soit à l'état de sels minéraux, soit sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol (2).

Le phosphore entre dans la composition de toutes les cellules des organismes vivants, êtres humains, animaux, plantes et microorganismes. Le matériel génétique des organismes vivants est constitué par les acides nucléiques (ADN et ARN) qui contiennent du phosphore. Cet élément entre également dans la composition des protéines (3). Chez les végétaux, il joue un rôle important dans le métabolisme énergétique et la synthèse et le métabolisme des glucides; il participe à la composition du noyau cellulaire et se concentre dans les organes reproducteurs du végétal (4). C'est un élément nutritif essentiel à tous les organismes vivants.

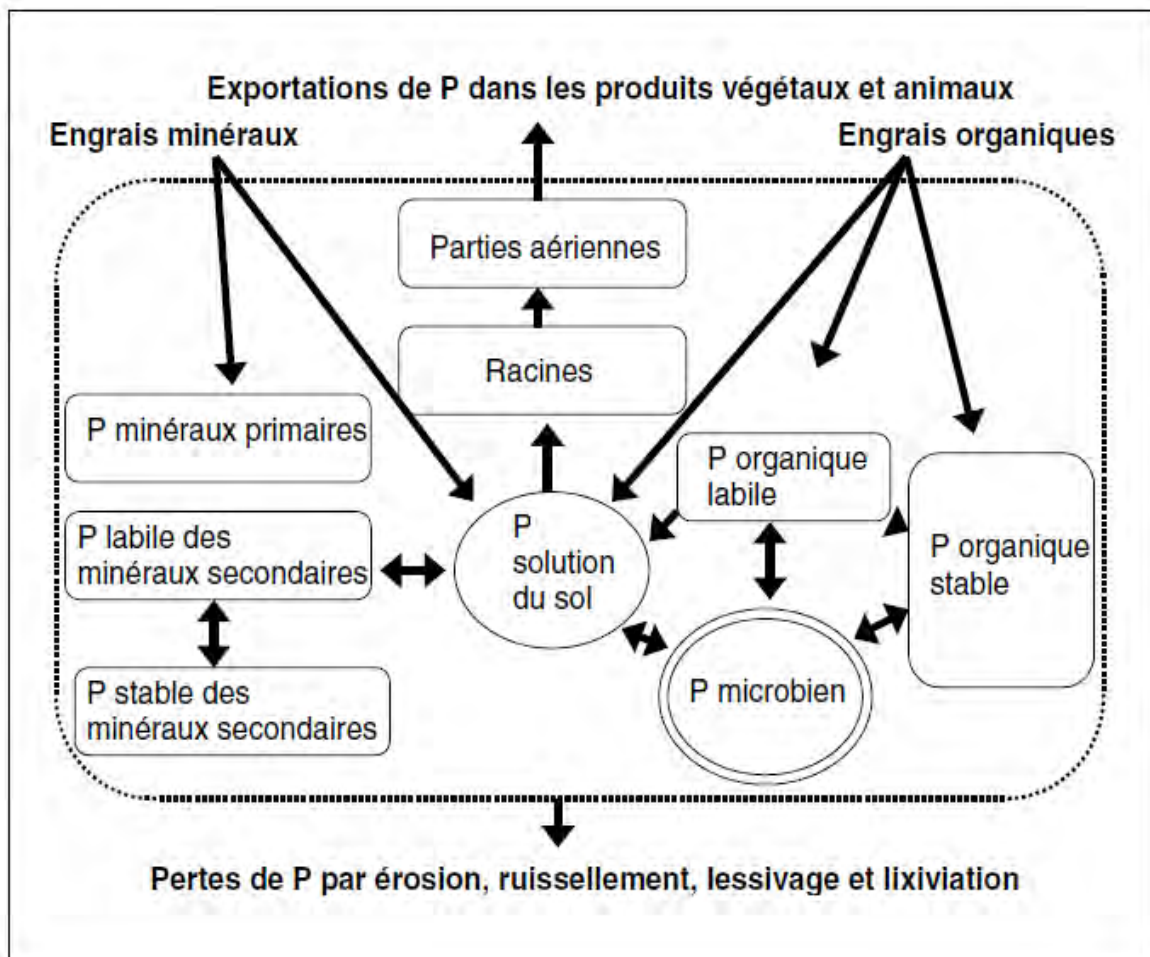
Bien que dans ses formes les plus courantes le phosphore ne soit pas toxique ou nocif pour l'être humain, une quantité excessive dans les eaux de surface peut être dommageable pour l'environnement (5). En effet, le phosphore est considéré comme le facteur limitant dans le processus de production primaire qui est à la base du phénomène d'eutrophisation.

#### III.1.1. Cycle terrestre du phosphore

Contrairement aux autres cycles biogéochimiques importants, le cycle du phosphore ne comporte pas de composante gazeuse en quantité significative et n'affecte presque pas l'atmosphère. Il est souvent l'un des éléments limitant la croissance végétale des écosystèmes terrestres (5). Pratiquement, tout le phosphore terrestre est dérivé de l'altération des phosphates de calcium des roches de surface, principalement de l'apatite. Les phosphates se retrouvent généralement associés à des cations, à des oxydes ou des hydroxydes métalliques dans le sol (1). Le phosphore est accumulé par les plantes et les animaux et se retrouve sous forme stable dans l'environnement ou sous forme de sédiments déposés dans les eaux douces ou océans (6).

Bien que les sols contiennent une grande quantité de phosphore, seule une petite partie appelée phosphore biodisponible, est accessible aux plantes et aux organismes vivants. Il s'agit du phosphore qui se présente sous une forme disponible pour la nutrition des végétaux.

Ce phosphore est surtout présent en solution dans le sol sous forme d'ions orthophosphates directement assimilables par les plantes (5). Les plantes ne peuvent donc prélever le phosphore que sous forme d'ions orthophosphate, soit directement par voie racinaire, soit par l'intermédiaire des champignons mycorhiziens. Pour que le phosphore soit prélevé par une plante, il doit quitter la particule de sol à laquelle il est associé, être transféré dans la solution du sol, migrer ensuite par diffusion entre les particules de sol sur une distance de quelques millimètres pour être finalement absorbé par une racine (7). Une fois dans la plante, cet ion va être transféré aux animaux par leur alimentation. Ceux-ci en utilisent une partie et rejettent l'autre au sol par leurs excréments (1). La Figure 1 présente le cycle du phosphore dans le milieu terrestre.



**Figure 1** : Le cycle du phosphore dans le système sol/engrais/plante (7).

### III.1.2. Le phosphore dans le milieu aquatique

#### III.1.2.1. Le cycle aquatique du phosphore

Le phosphore que l'on retrouve dans nos écosystèmes aquatiques provient de sources naturelles et d'autres anthropiques. De façon naturelle, le phosphore qui se trouve dans les roches se fait très lentement lessiver vers le réseau hydrique. De plus, comme la matière organique contient du phosphore, la décomposition des végétaux, au fond d'un plan d'eau, libère une certaine quantité de phosphore. En réalité, les sources majeures du phosphore du milieu aquatique sont anthropiques. En effet, l'utilisation massive de phosphore dans les détergents et les engrais a conduit à une exploitation minière importante de roches phosphatées. Par ruissellement ou percolation dans le sol, le phosphore, introduit dans l'environnement, se retrouve dans les plans et cours d'eau en plus des déversements d'eaux usées domestiques et industrielles.

Le cycle du phosphore dans le milieu aquatique répond à un ensemble d'équilibres dynamiques au sein de la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment (Figure 2).

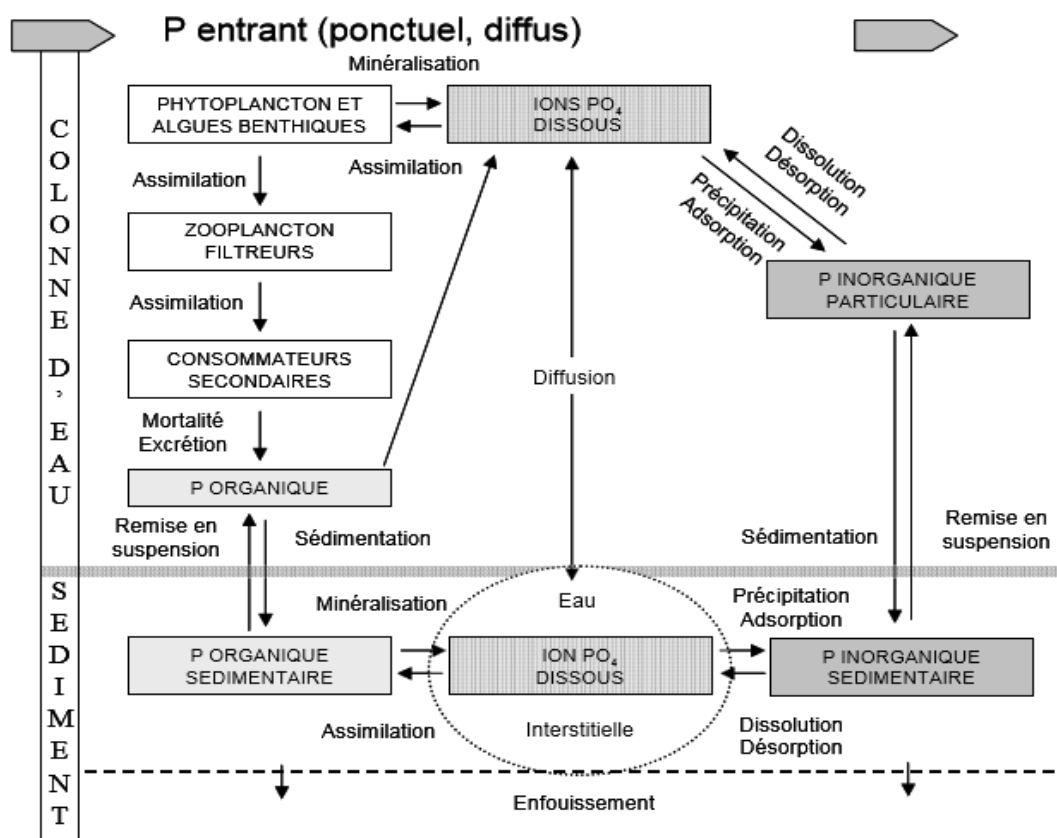


Figure 2 : Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques (8).



Les formes organiques et inorganiques du phosphore sont présentes dans le milieu aquatique et subissent diverses transformations de natures biologique et chimique. Les organismes vivants comme le phytoplancton, le zooplancton et les bactéries utilisent le phosphore sous ces deux formes pour assurer leurs fonctions vitales et peuvent excréter du phosphore organique. Leur activité est plus importante en été, lorsque les conditions sont favorables à leur croissance. Le phosphore organique peut, à son tour, être minéralisé ou adsorbé sur les sédiments en suspension. Des échanges se produisent également entre la colonne d'eau et les sédiments du fond. Ces échanges sont régis par les saisons, le climat, l'hydrologie et les spécificités du milieu aquatique (9). En conditions d'aérobiose, les phosphates se complexent aux ions ferriques, et sont stockés dans le sédiment; ce qui contribue à rendre le phosphore limitant. A l'inverse, la baisse importante des teneurs en oxygène dissous peut induire des conditions réductrices du milieu qui favorisent le relargage du phosphore par les sédiments (10).

La spéciation la plus utilisée dans les milieux aquatiques est la distinction du phosphore sous ses formes particulières et dissoutes, l'ensemble constituant le phosphore total (Figure 3).

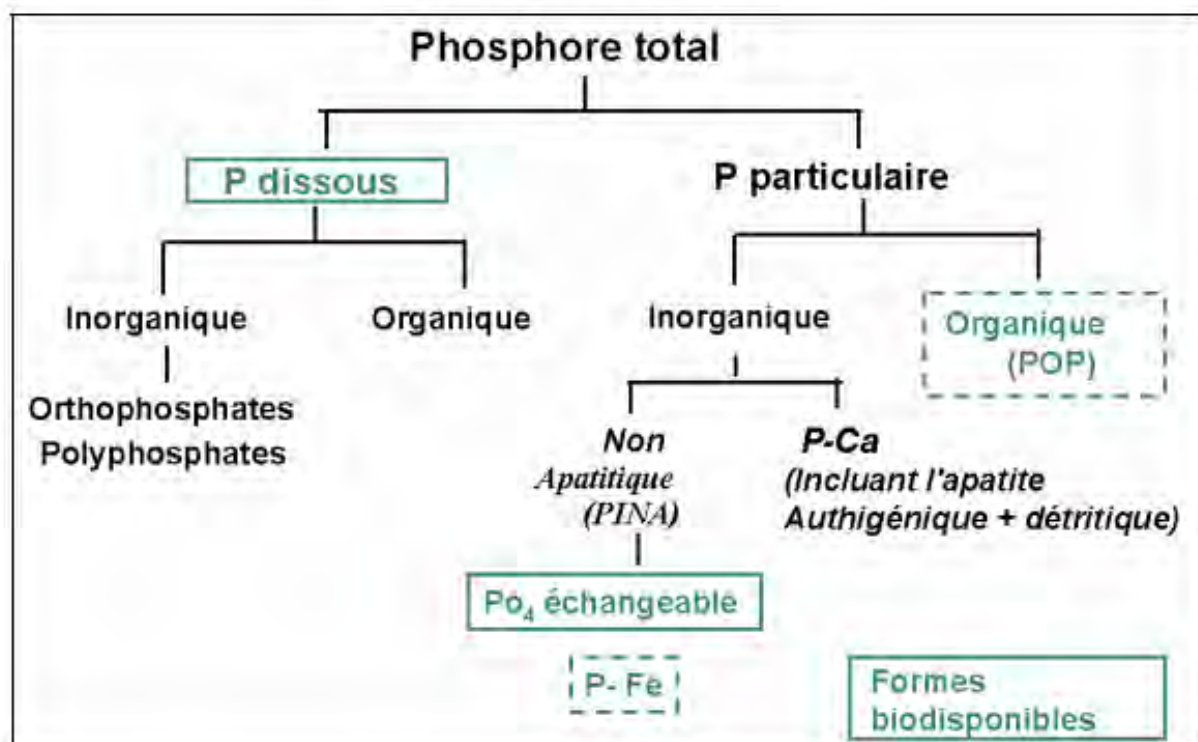


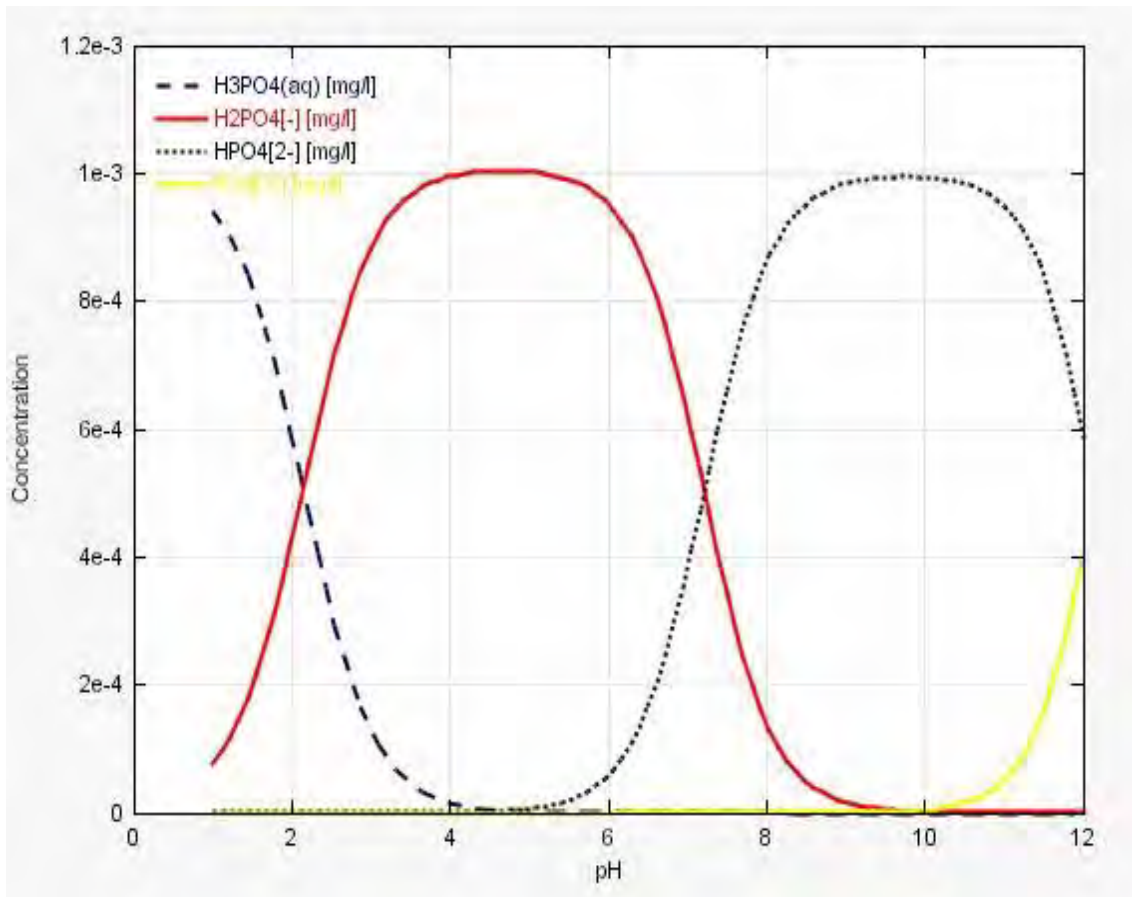
Figure 3 : Formes biogéochimiques du phosphore (11).

### III.1.2.2. Le phosphore dissous

Le phosphore dissous comprend les formes minérales d'ions orthophosphates, les polyphosphates et les formes organiques dissoutes.

- **L'orthophosphate**

Les orthophosphates regroupent les formes oxydées du phosphore ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ); leur répartition dépend du pH du milieu (Figure 4). Ils représentent la forme du phosphore la plus disponible pour une utilisation par les organismes vivants.



**Figure 4** : Les espèces ioniques de l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en fonction du pH de la solution (12).

Au pH de l'eau douce qui se situe dans une gamme comprise entre 6 et 7, l'ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est l'espèce prédominante.

- **Les polyphosphates**

Les polyphosphates sont des groupements phosphates reliés entre eux par des liaisons P-O-P pour former des composés linéaires appelés pyrophosphates ou cycliques appelés

métaphosphates. Bien que présents à l'état de traces dans les eaux naturelles, les cellules bactériennes les utilisent comme réservoirs et régulateurs énergétiques (12).

Les polyphosphates, qui proviennent pour une grande majorité des détergents utilisés dans les lessives, sont des composés très instables. Ils sont rapidement hydrolysés en orthophosphates dans les milieux aquatiques (13).

- ***Le phosphore organique***

Le phosphore organique est constitué par les trioses phosphates, les acides nucléiques, les phospholipides, les acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées (3).

### **III.1.2.3. Le phosphore particulaire**

Le phosphore particulaire est combiné soit à des composés minéraux soit à la matière organique.

Le phosphore organique particulaire est représenté par l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale, vivante ou en voie de dégradation (13). Il intervient dans la transmission et le contrôle de l'énergie chimique dans les cellules par l'hydrolyse de la molécule d'Adénosine Triphosphate (ATP). Il apparaît également dans la biosynthèse des protéines par l'intermédiaire des acides nucléiques (12).

Il existe de nombreux minéraux dans lesquels les phosphates est un composé structural. Associé à certains cations, il peut former des sels très peu solubles (12).

### **III.1.2.4. Le phosphore biodisponible**

Le phosphore biodisponible est défini comme la somme du phosphore immédiatement disponible et du phosphore qui peut être libéré de la phase particulaire par des mécanismes physico-chimiques tels que la désorption et la dissolution ou par des processus biologiques (14).

Dans les sédiments, le phosphore ne peut être utilisable comme nutritif, mais il peut devenir biodisponible à la suite d'un certains nombres de processus biochimiques ou chimiques (15) tels que la diffusion, la bioturbation, la minéralisation de la matière organique, la désorption et la remise en suspension des sédiments (16).

#### III.1.2.4.1. Méthodes d'évaluation du phosphore biodisponible dans les sédiments

L'identification de cette forme de phosphore peut s'effectuer selon plusieurs méthodes.

##### Méthodes biologiques ou bioessais

Couramment utilisés en limnologie (17, 18, 19), les bioessais consistent à évaluer la croissance d'une souche d'algue unicellulaire cultivée dans un milieu où la seule source de phosphore est constituée par des particules de sédiment en suspension. Le phosphore reste le facteur limitant tout au long de la croissance des algues.

La croissance algale est déterminée par le comptage des cellules algales au microscope, la mesure de la chlorophylle a, ainsi que la mesure de la densité optique à 750nm du milieu de croissance, et enfin le dosage de l'A.T.P (15).

Cette méthode permet d'estimer la biodisponibilité potentielle du phosphore inorganique particulaire en condition expérimentale (13).

L'inconvénient de ces méthodes réside dans le test algal qui ne peut représenter la totalité de la communauté des organismes aquatiques, et les besoins nutritionnels en phosphore peuvent varier grandement d'une espèce à une autre (15).

##### Méthodes physicochimiques

- *Isotopiques*

Il s'agit d'une application directe du principe des dilutions isotopiques pour mesurer la concentration du phosphore des sédiments qui est en équilibre avec celui de l'eau interstitielle (15). L'utilisation des ions  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  comme traceurs permet de suivre les échanges d'ions phosphates entre une phase solide et la solution, à l'équilibre chimique. La technique standard utilise un système à l'équilibre sol/solution ou sédiment/solution à 100g/l dans lequel on injecte une faible quantité de  $^{32}\text{P}$  (17).

- *Electrodialyse*

Kemp et Murdrohova (20) ont proposé une technique d'électrodialyse pour estimer la biodisponibilité du phosphore des sédiments. Cette méthode est basée sur la détermination des concentrations des ions échangeables par électrodialyse d'un échantillon de sédiments en utilisant l'acide borique dilué comme extractant.

- *Echange d'ions*

Cowen (21) et Eck Van (22) ont utilisé l'extraction par les résines échangeuses d'ions, pour mesurer la fraction du phosphore inorganique entraîné dans l'échange solide-liquide (15). Une résine, exposée à un mélange solide/solution, se comporte comme un puits à phosphate en maintenant une très faible concentration en P dans la solution. Ce qui provoque une désorption complète du P échangeable de la phase particulaire (13). La difficulté principale de cette technique est le choix de la forme de la résine anionique qui conditionne le pH de la solution et la quantité de phosphate extraite (23).

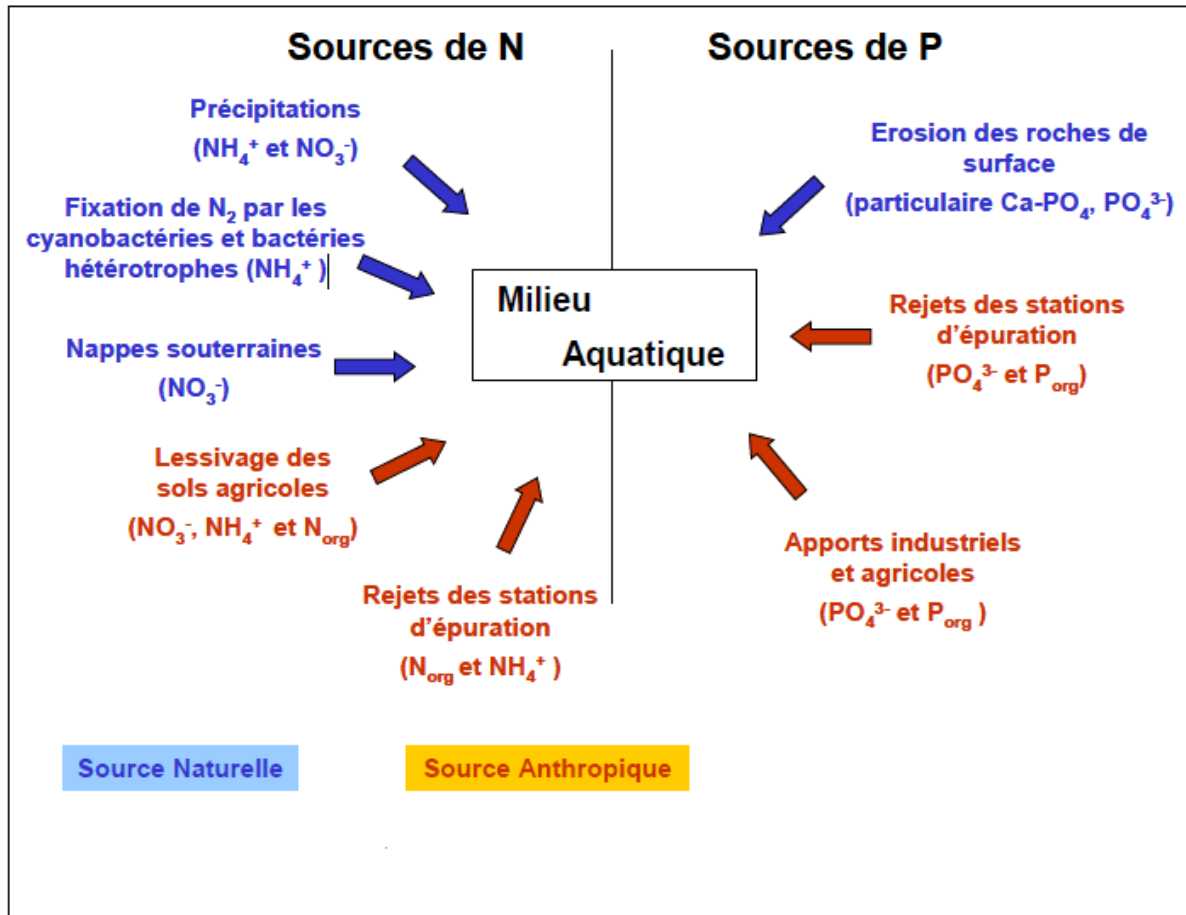
- *Extraction chimiques*

Les méthodes d'extractions chimiques sont les plus utilisées pour évaluer le phosphore échangeable à l'interface eau-sédiment. Différents réactifs sont utilisés pour extraire cette forme de phosphore des sédiments KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> et l'eau distillée.

### **III.1.3. Pollution par le phosphore**

L'eutrophisation des eaux de surface est devenue aujourd'hui un problème d'environnement d'ampleur. La prolifération des plantes aquatiques s'est amplifiée ces dernières décennies avec l'utilisation accrue de fertilisants chimiques en agriculture et par le développement de l'élevage intensif (24). Les effluents industriels et les eaux usées domestiques favorisent également le phénomène. Ainsi la pollution du milieu aquatique par un apport important de nutriments azotés et phosphorés est à la base de ce processus, qui cause le déséquilibre de l'écosystème suite à la modification de la composition de l'eau et des organismes vivants dans le milieu.

La Figure 5 illustre les sources et les formes de l'azote et du phosphore des rivières.



**Figure 5 :** Sources et formes majoritaires de l'azote et du phosphore des rivières (10).

La formation importante d'algues conduit à une augmentation de la charge naturelle de l'écosystème en matière organique à dégrader. La décomposition des algues par les bactéries consommatrices d'oxygène engendre une diminution du taux d'oxygène dans l'eau. Parallèlement, la matière organique morte non décomposée s'accumule dans les sédiments. L'eutrophisation débute donc par une prolifération anormale d'algues et se termine par l'asphyxie et la destruction de l'ensemble de l'écosystème (25). Elle entraîne un certains nombres de nuisances comme la détérioration de la qualité de l'eau et la déstabilisation des chaînes trophiques, la diminution de la valeur commerciale de l'aquaculture et de la pêche, et la diminution de la valeur esthétique et récréative des eaux affectées.

Le Tableau 1 est une classification de l'état trophique selon la concentration du phosphore dans l'eau.

**Tableau 1:** Classification de l'état trophique (13).

<b>Degré de trophie</b>	<b>Phosphore total µg/l</b>
<b>Ultra-oligotrophe</b>	< 4.0
<b>Oligotrophe</b>	<10.0
<b>Mesotrophe</b>	10-35
<b>Eutrophique</b>	35-100
<b>Hypereutrophe</b>	>100

## III.2. Evaluation de la répartition du phosphore dans les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel

### III.2.1. Localisation des stations de prélèvements

Au niveau de l'oued El-Kébir, les échantillons de sédiments utilisés ont été prélevés le 22 Février 2010, en aval de la digue du Barrage de Béni Haroun (Figure 6).

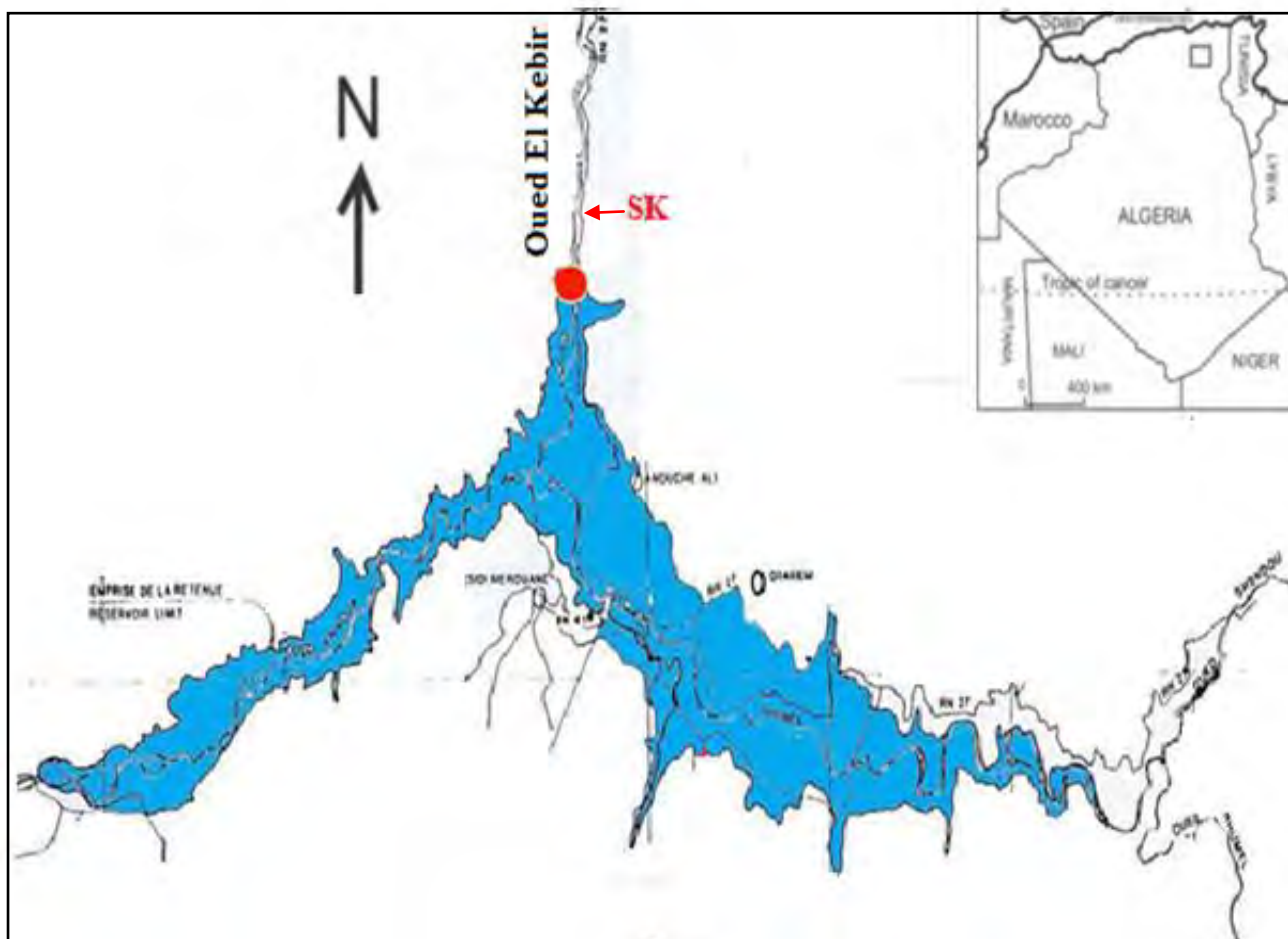
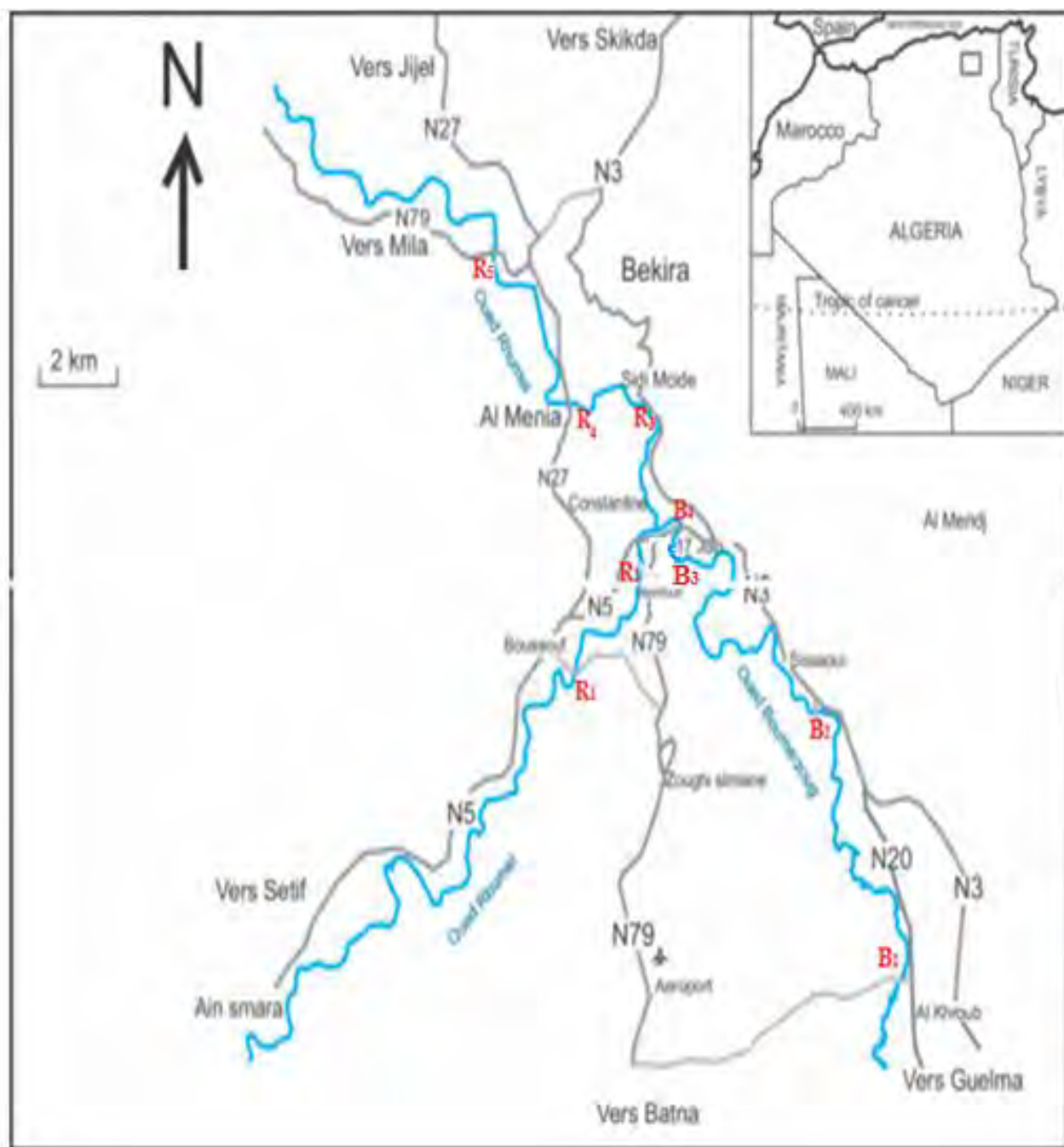


Figure 6: Localisation de la station d'échantillonnage de oued El-Kébir.



Les échantillons de sédiments de oued Rhumel et de oued Boumerzoug ont été prélevés le 06 Janvier 2012. Les stations d'échantillonnage sont référencées par une lettre et un chiffre (Figure 7); la lettre est liée au nom de l'oued.



**Figure 7:** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Rhumel et de oued Boumerzoug.

### III.2.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons de sédiments

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des sédiments sont présentés dans le Tableau 2. Les sédiments prélevés au niveau des trois oueds ont un pH alcalin ce qui reflète bien la nature sédimentaire dominée par les terrains calcaires et argileux et rend compte du pouvoir tampon que présentent ces matériaux sédimentaires (26).

Les valeurs de la conductivité électrique indiquent une faible minéralisation pour les sédiments de l'oued El-Kébir et une importante minéralisation pour les sédiments de oued Rhumel et son affluent oued Boumerzoug. Les valeurs élevées de la conductivité électrique sont généralement dues à l'enrichissement par des ions monovalents et divalents (26).

Au niveau de la première station de prélèvement (R1) de oued Rhumel, on observe le pH le plus faible et la conductivité électrique la plus élevée, montrant ainsi l'effet de la zone industrielle située en amont. Egalement, au niveau de la station de prélèvement (B3) de oued Boumerzoug, on observe le pH le plus faible et la conductivité électrique la plus élevée, ce qui révèle l'effet des rejets de la zone industrielle Boumerzoug.

Les faibles teneurs en eau reflètent une faible fluidité des sédiments (18). Les importantes teneurs en matières organiques sont probablement dues à la dégradation des cellules mortes de la faune et de la flore dans les cours d'eau et au lessivage des sols environnants (16). Les sédiments de l'oued El-Kébir prélevés dans une zone rurale se caractérisent par les teneurs les plus faibles en matière organique (4%) en comparaison avec les sédiments des deux autres cours d'eau prélevés dans une zone urbaine. Au niveau de oued Boumerzoug, la plus forte valeur en matière organique est enregistrée au niveau du point B1 qui draine les eaux usées de l'agglomération d'El-Khroub.

Le calcium est l'élément le plus abondant dans les sédiments étudiés. Les concentrations mesurées de ce métal varient de 134.48g/kg à 182.35g/kg pour les sédiments de oued Rhumel, de 116.40g/kg à 163.51g/kg pour les sédiments de oued Boumerzoug. Une concentration de 149.08g/kg est enregistrée pour les sédiments de oued El-Kébir.

Les sédiments des trois cours d'eau sont assez riches en fer et en aluminium. Les sédiments déposés au niveau de oued Rhumel et son affluent Boumerzoug se caractérisent par des teneurs plus élevées en comparaison avec ceux de oued El-Kébir.

En général, les concentrations des métaux dans les trois sédiments suivent l'ordre  $Mn < Al < Fe < Ca$ .

Au niveau des oueds Rhumel et Boumerzoug, les concentrations en phosphore total varient d'un site à l'autre. Les teneurs les plus élevées sont observées dans les deux stations R1

(1568mg/kg) et R4 (1547.98mg/kg) situées en aval de la zone industrielle et de la ville de Constantine, respectivement au niveau de l'oued Rhumel et dans les stations B1 (2222.11mg/kg) et B2 (1981.18mg/kg) situées en aval de la ville d'El-Khroub au niveau de l'oued Boumerzoug.

Le phosphore est en corrélation avec la matière organique ( $R= 0.85$ ) et le Calcium ( $R= 0.99$ ) au niveau de oued Rhumel et de oued Boumerzoug, respectivement. Le long de l'oued Boumerzoug, une diminution des teneurs en phosphore total est observée. Les concentrations en phosphore enregistrées dans cette étude sont similaires à celles mesurées dans l'Oued D' Kor et Oued Beht au Maroc (16).

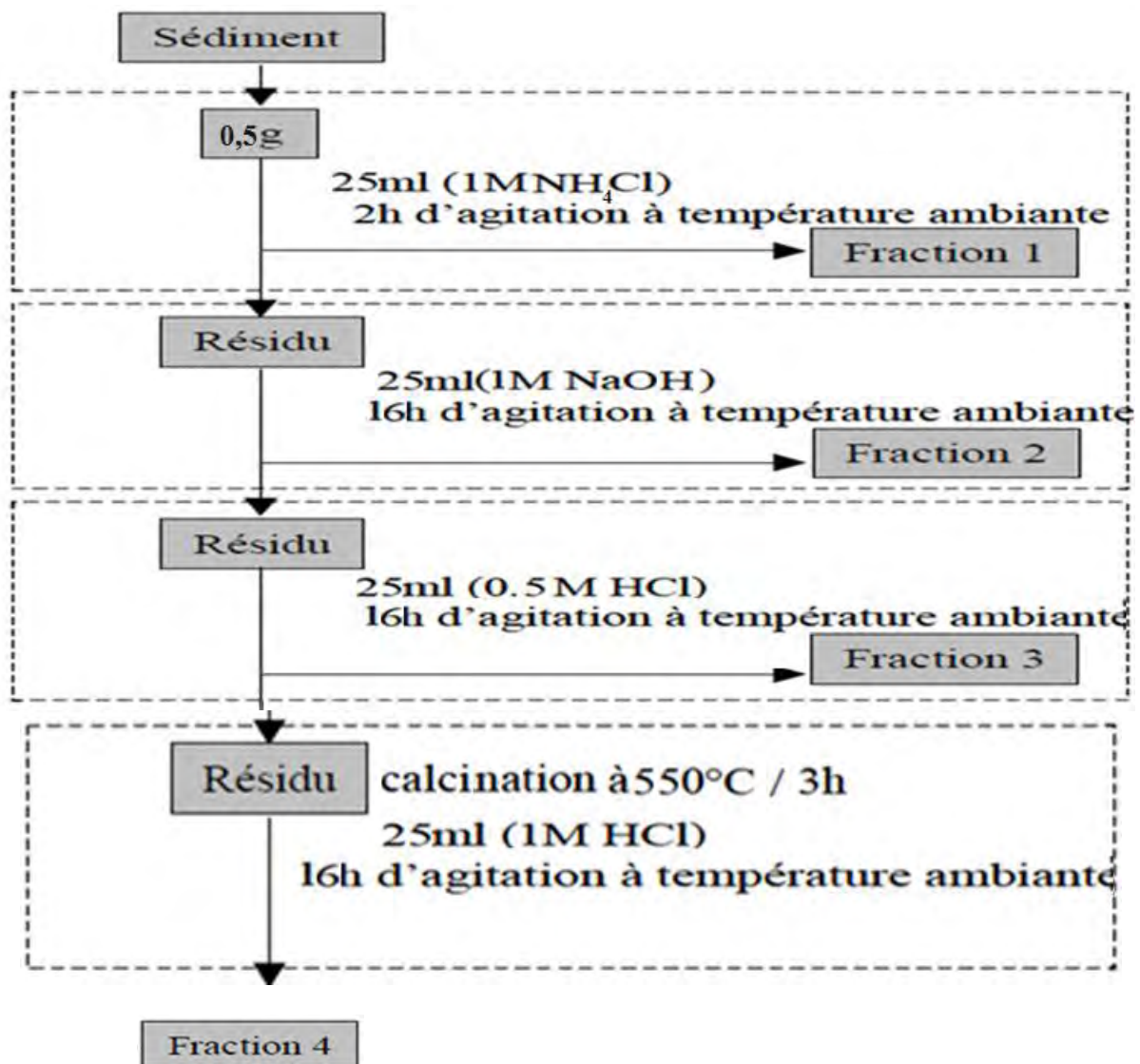
**Tableau 2:** Analyses physico-chimiques des échantillons de sédiments des oueds El-Kébir, Rhumel et Boumerzoug.

Paramètre		pH	Conductivité électrique ( $\mu\text{S}/\text{Cm}$ )	Humidité résiduelle (%)	Carbone organique (g/kg)	Ca (g/kg)	Al (g/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Phosphore total (mg/kg)
Oued										
Kébir	SK	8.54	445	1.7	48.3	149.08	10.32	15.70	297.70	1314.97
	R1	7.75	1703	3.25	87.58	146.01	18.43	15.66	324.50	1568
Rhumel	R2	8.34	482	2.61	68.37	182.35	15.66	16.97	367.34	1140.29
	R3	8.11	488	2.05	72.34	134.48	12.95	17.95	245.28	1337.74
	R4	8.00	786	1.31	74.80	143.77	14.58	19.61	261.04	1547.98
	R5	8.01	792	0.89	52.29	141.86	13.70	20.77	234.38	1115.13
	B1	7.92	821	2.15	92.58	163.51	12.37	13.41	285.37	2222.11
Boume-rzoug	B2	8.17	575	1.22	60.98	156.59	9.62	11.14	220.33	1981.18
	B3	7.80	1076	2.19	83.79	116.4	11.19	14.49	257.21	1297.71
	B4	7.9	704	1.95	83.04	120.00	11.74	13.48	229.4	1257.88

### III.2.3. Répartition du phosphore dans les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel

#### III.2.3.1. Schéma de fractionnement

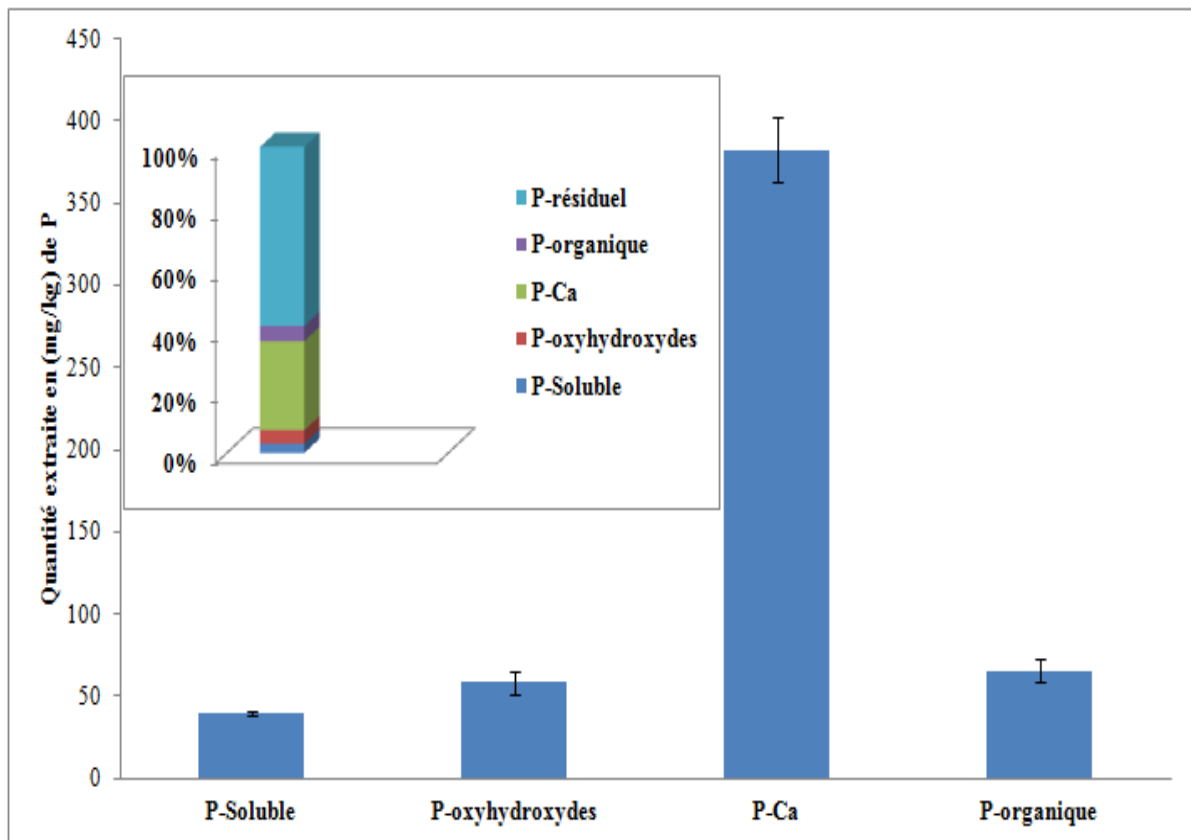
Afin d'évaluer la répartition du phosphore dans les sédiments, le schéma de Hieltjes et Lijklema, 1980 (27) a été utilisé avec une étape supplémentaire (Figure 8). Ce qui nous a permis de distinguer cinq fractions: phosphore soluble; phosphore lié aux oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse; phosphore lié au calcium, phosphore organique et la fraction résiduelle. Le phosphore résiduel est calculé par différence entre la quantité totale de phosphore et la somme des quatre autres fractions. Le phosphore dans tous les extraits a été déterminé par la méthode colorimétrique.



**Figure 8:** Protocole d'extractions séquentielles des sédiments.

### III.2.3.2. Fractionnement du phosphore dans les sédiments de oued El-Kébir

Le phosphore dans les sédiments de oued El-Kébir est majoritairement sous forme inorganique (P soluble, P lié aux oxyhydroxydes et P lié au calcium) (Figure 9). La fraction du phosphore la plus faible est la fraction échangeable. Ces résultats montrent aussi que le phosphore inorganique est représenté en majeure partie par la fraction calcique (382.52 mg/kg). Ceci est en accord avec les caractéristiques chimiques où les teneurs en calcium sont les plus importantes. La fraction organique est légèrement plus importante que celle liée aux oxyhydroxydes. La distribution des différentes formes du phosphore dans les sédiments de oued El-Kébir indique que la fraction prédominante est la fraction résiduelle, elle représente 58.53% du phosphore total.



**Figure 9 :** Concentrations et distribution des différentes formes du phosphore dans les sédiments de oued El-Kébir.

### III.2.3.3. Fractionnement du phosphore dans les sédiments de oued Rhumel et de Oued Boumerzoug

Le phosphore soluble ne dépasse pas 20mg/kg dans les sédiments de oued Rhumel et 13 mg/kg dans les sédiments de oued Boumerzoug (Figure 10). La valeur la plus élevée est observée au niveau de la station d'échantillonnage R4, qui peut être attribuée à la présence de particules plus fines en raison de l'écoulement lent de l'eau (28). Des faibles valeurs de concentration en phosphore soluble ont également été trouvées dans d'autres études (29, 30, 31, 32).

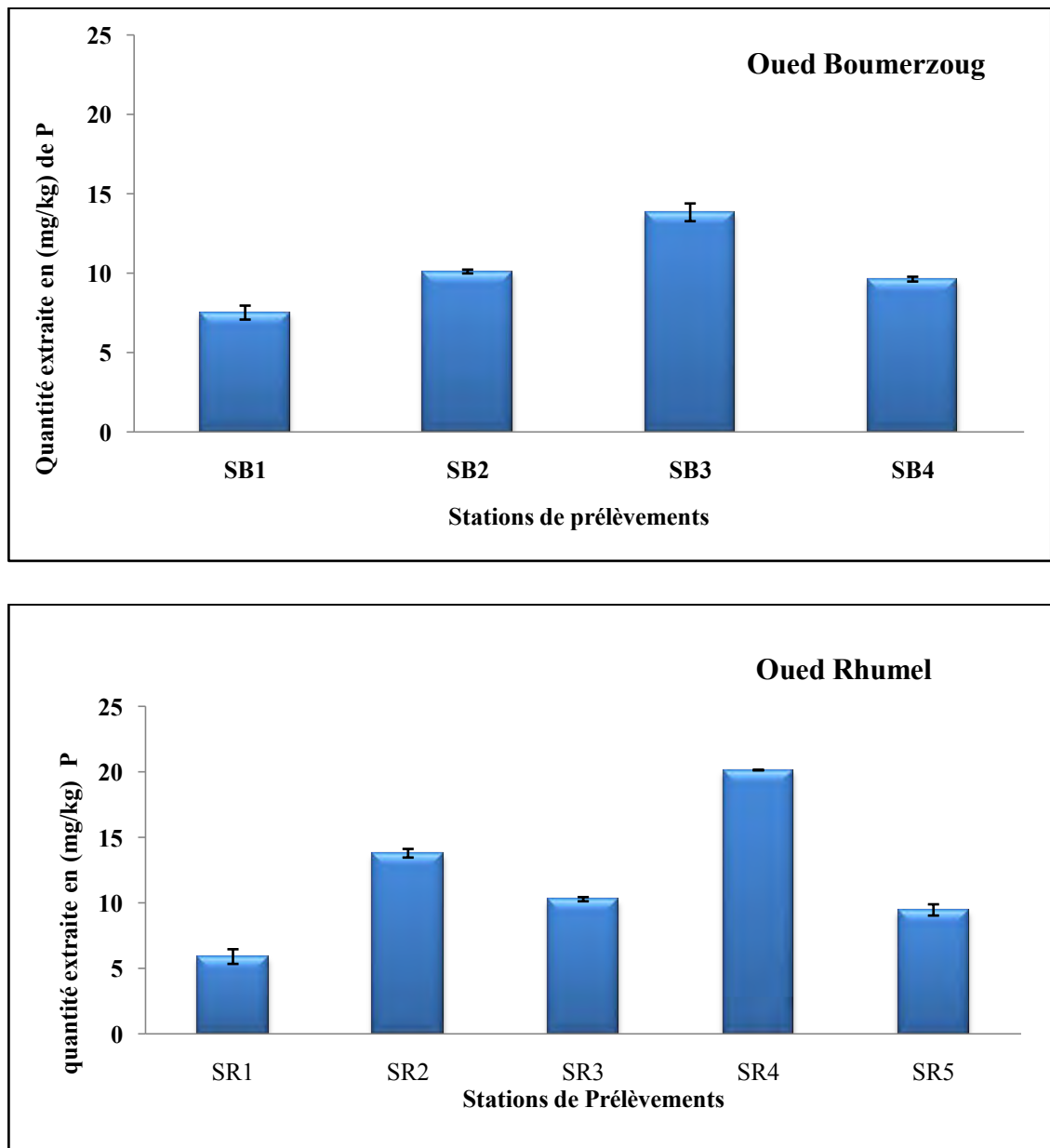
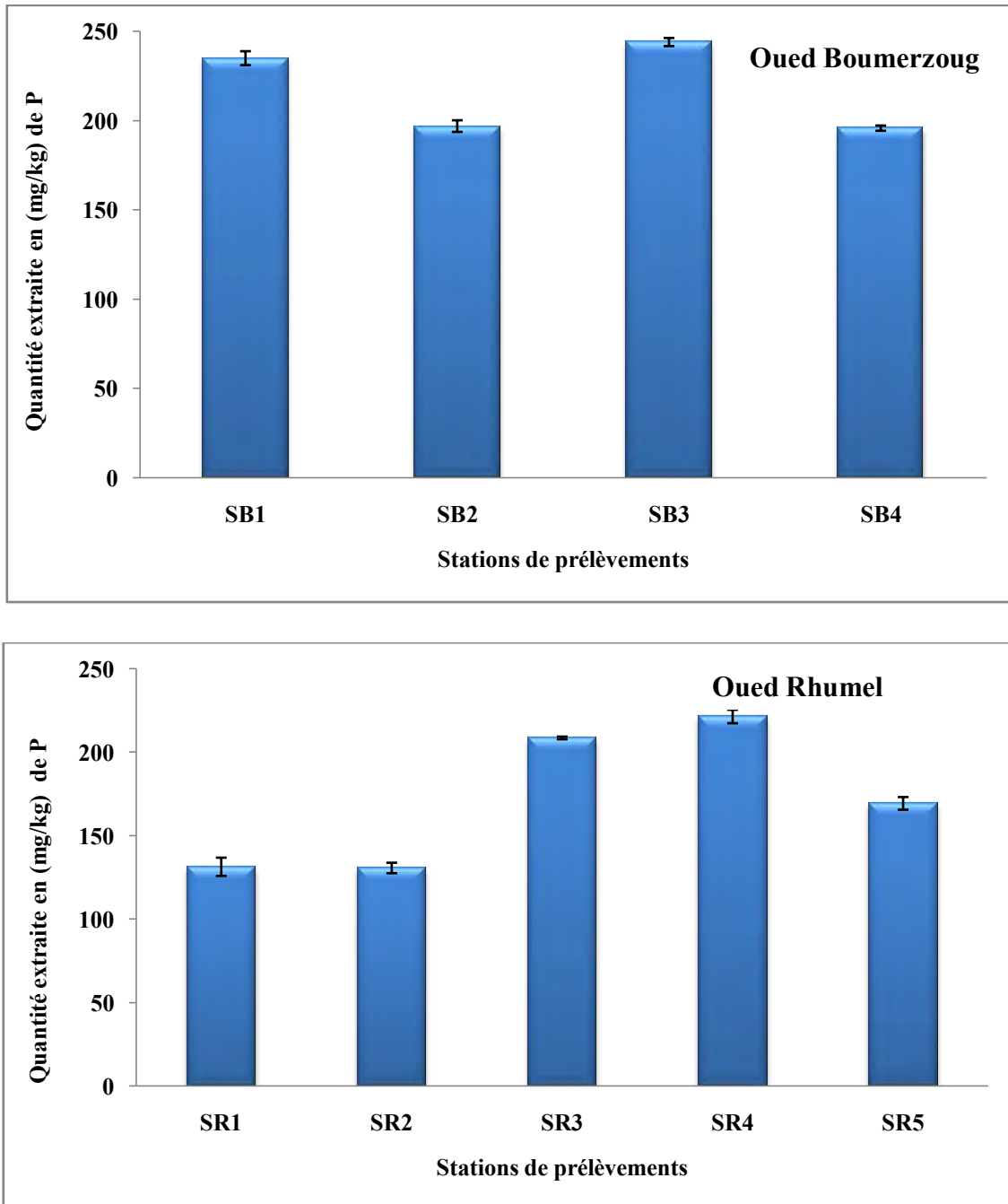


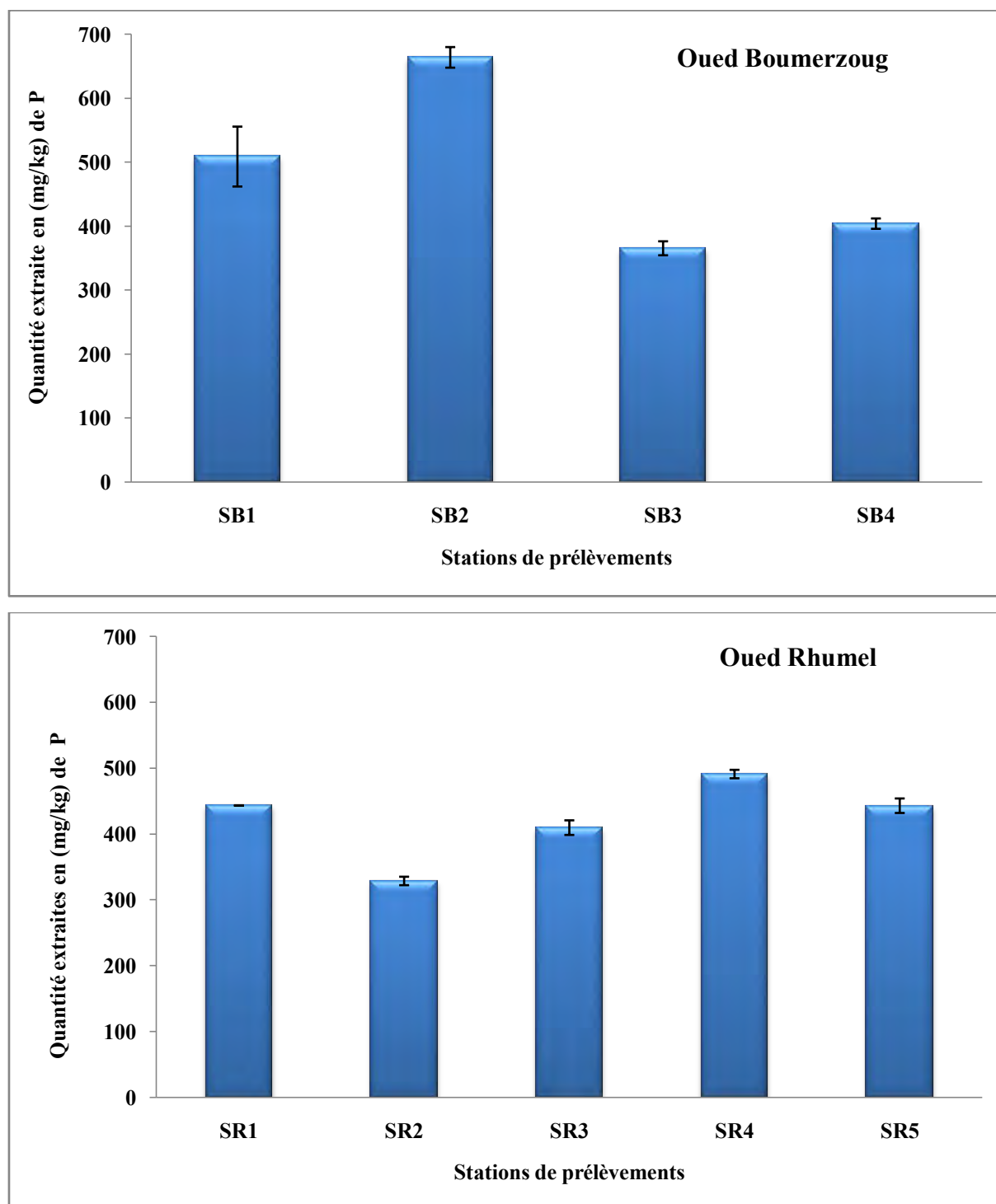
Figure 10 : Evolution spatiale de la fraction échangeable dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

Les concentrations en phosphore extraites par le NaOH varient de 130mg/kg à 221mg/kg pour les sédiments de oued Rhumel et de 195.86 à 244.12 mg/kg pour les sédiments de oued Boumerzoug (Figure 11). L'évolution spatiale de cette fraction au niveau des sédiments des deux cours d'eau montre que le phosphore est plus étroitement lié au fer qu'à l'aluminium et au manganèse. Par conséquent, les conditions anoxiques provoquées par les bactéries, entraînent la libération du phosphore adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer.



**Figure 11 :** Evolution spatiale de la fraction liée aux oxyhydroxydes dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

Les sédiments prélevés sont caractérisés par des concentrations élevées en phosphore lié au calcium, elles varient de 328.35mg/kg à 490.79 mg/kg pour les sédiments de oued Rhumel et de 365 à 664 mg/kg pour les sédiments de oued Boumerzoug (Figure12). Ce qui est lié aux teneurs significatives en calcium (Tableau 2).



**Figure 12 :** Evolution spatiale de la fraction liée au calcium dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.



Les concentrations en phosphore organique varient de 162.31 mg/kg à 249.79 mg/kg pour les sédiments de oued Rhumel et de 244.63 à 331.61mg/kg pour les sédiments de oued Boumerzoug (Figure 13).

La répartition spatiale de cette fraction le long de l'oued Rhumel est généralement similaire à celle de la matière organique. Dans les stations d'échantillonnage situées dans la zone urbaine (R2, R3, R4), on observe une nette augmentation du phosphore organique. Une augmentation de la quantité de la matière organique du sédiment conduit à une augmentation de la quantité du phosphore organique. Il a été suggéré que le phosphore organique dans les sédiments est principalement associé à la matière humique par complexation et réaction de chélation impliquant des cations métalliques (33).

Dans les sédiments de oued Boumerzoug, le phosphore organique représente en moyenne près de 279.52mg/kg. Les sédiments B2 présentent les valeurs les plus faibles, ce qui peut être en relation avec les faibles quantités de matière organique observées au niveau de cette station (Tableau 2). Tandis que les sédiments prélevés au niveau de la station B3 située en aval de la zone industrielle Boumerzoug se caractérisent par les teneurs les plus élevées en phosphore.

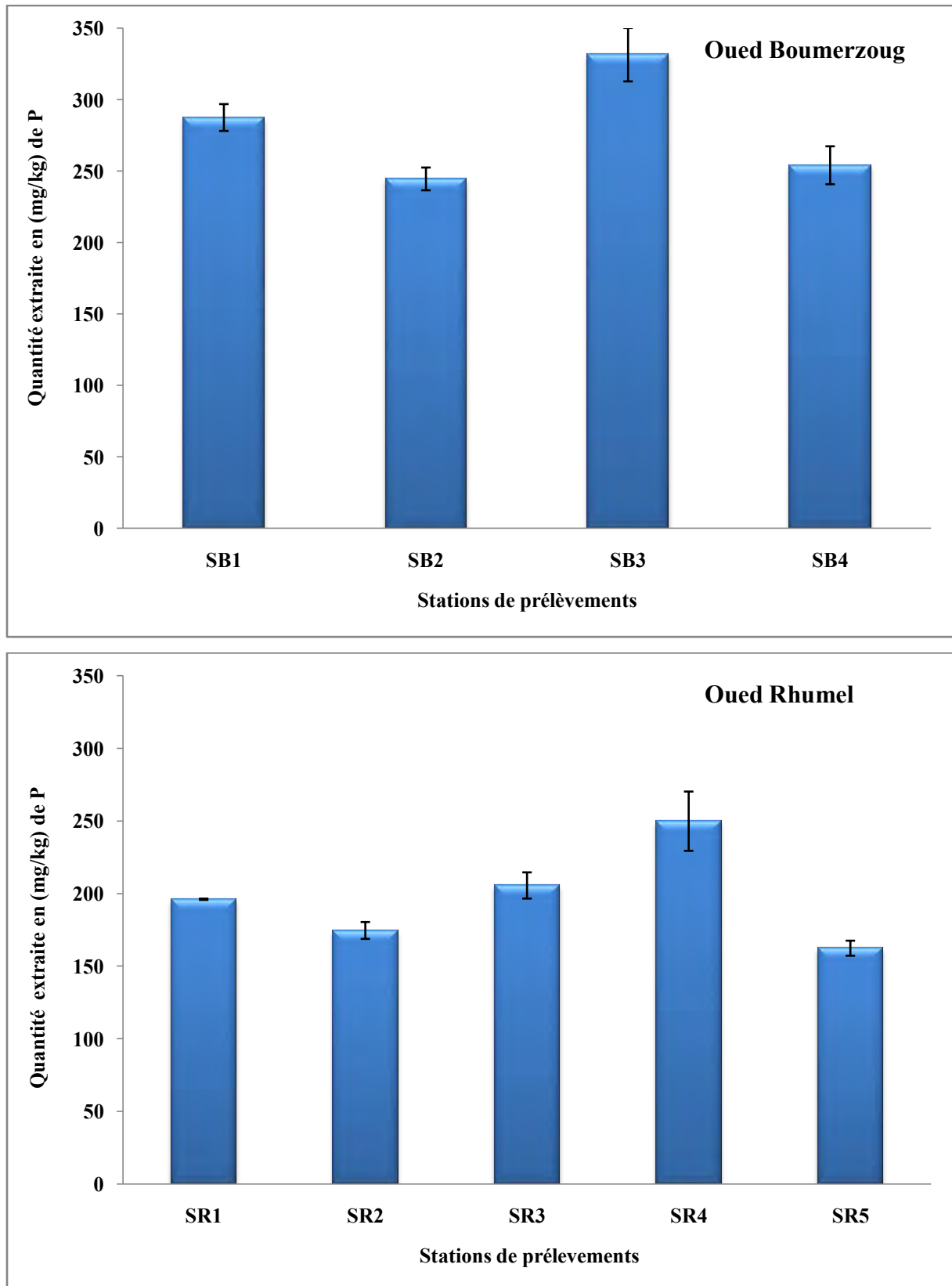
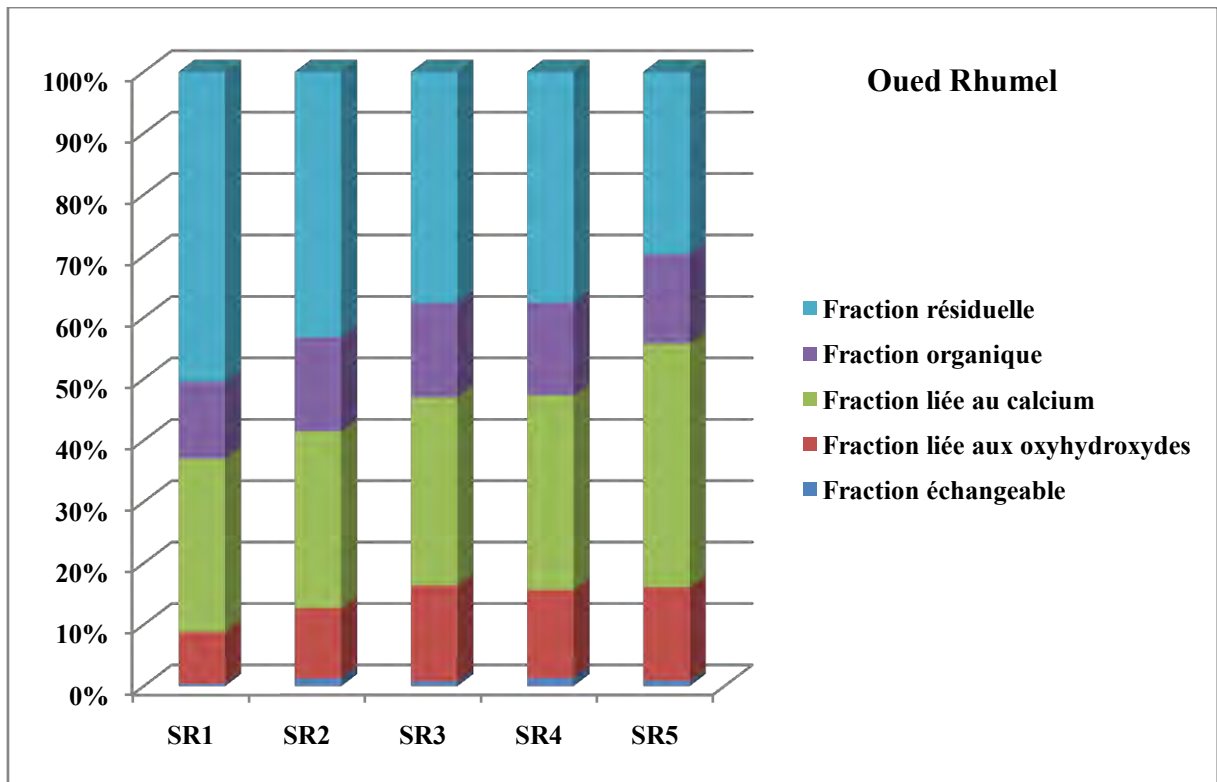
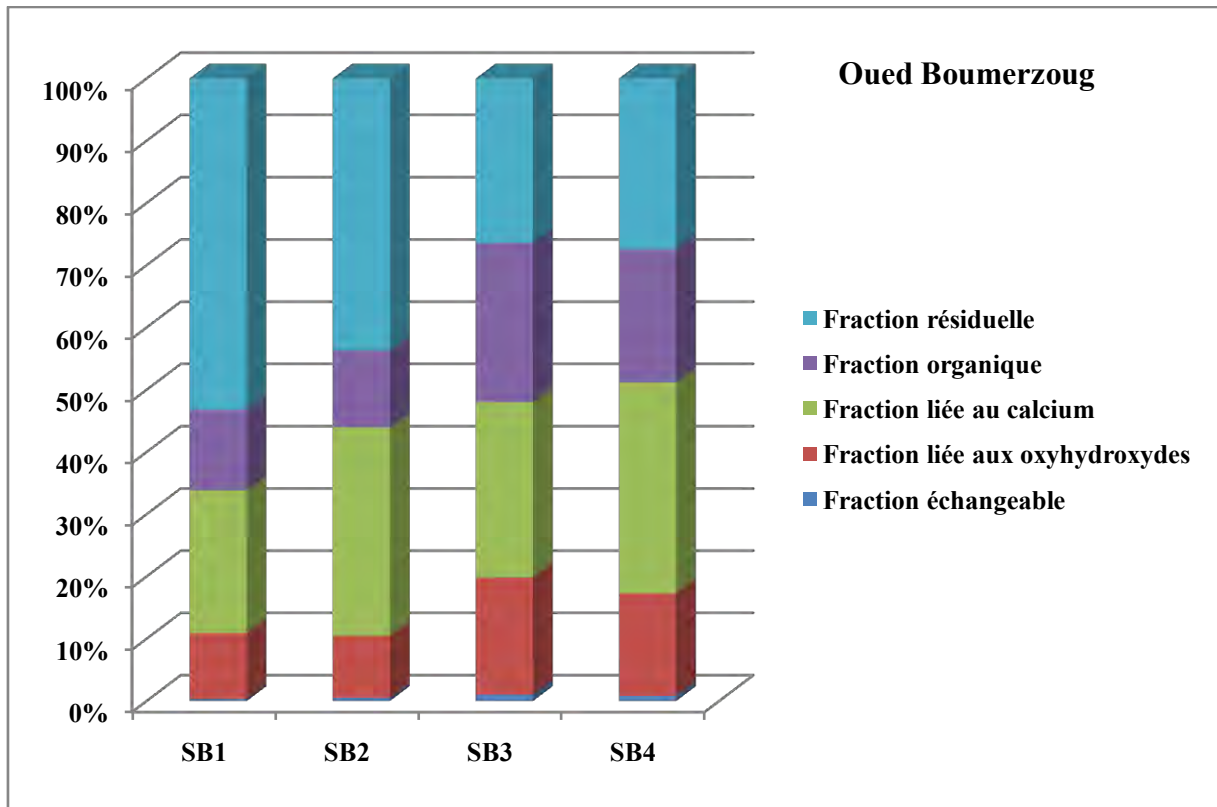


Figure 13 : Evolution spatiale de la fraction organique dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

Les résultats de la spéciation du phosphore dans les sédiments (Figure 14) montrent que le phosphore se trouve majoritairement sous forme inorganique. La contribution de la fraction résiduelle diminue le long des deux rivières.

Le long de l'oued Rhumel, en amont de la confluence avec l'affluent oued Boumerzoug (R1, R2), la contribution de la fraction organique est plus importante que celle des oxyhydroxydes. Cependant, en aval de la confluence et le long de l'oued Boumerzoug les deux fractions sont plus proches.

La fraction prédominante du phosphore en amont de la ville de Constantine est la fraction résiduelle, alors que la fraction liée au Calcium devient prédominante en aval de la ville. Au niveau de oued Boumerzoug, la fraction résiduelle prédomine en aval de la ville d'El-Khroub. En amont de la confluence avec oued Rhumel, la fraction prédominante est celle liée au Calcium.



**Figure 14.** Evolution spatiale de la distribution du phosphore dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

### III.3. Fixation du phosphore sur les sédiments des oueds El-Kébir, Boumerzoug et Rhumel

#### III.3.1. Localisation des stations de prélèvements

Les échantillons de sédiments utilisés dans les essais de fixation du phosphore sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3:** Localisation des stations de prélèvements.

Echantillon	Localisation	Date de prélèvement
Oued El-Kébir (SK)	En aval du Barrage de Béni Haroun	27/04/2010
Oued Boumerzoug (SB)	En amont de la confluence avec oued Rhumel	13/04/2012
Oued Rhumel (SR)	Dans la ville de Constantine	13/04/2012

#### III.3.2. Caractérisation des sédiments

##### III.3.2.1. Analyses physico-chimiques

Les résultats des analyses physico-chimiques sont résumés dans le Tableau 4. Les échantillons de sédiments ont un pH neutre à alcalin, qui peut être lié à la présence des carbonates. L'analyse de la conductivité électrique indique une faible minéralisation pour les sédiments de l'oued El-Kébir et une importante minéralisation pour les sédiments d'oued Rhumel et de oued Boumerzoug, ce qui est attribué aux rejets déversés dans la zone urbaine. Les sédiments étudiés ont une teneur en eau faible, reflétant une faible fluidité. Les échantillons de sédiments prélevés au niveau de oued Rhumel sont caractérisés par des teneurs élevées en matière organique, qui sont liées à l'évacuation des eaux usées domestiques.

**Tableau 4 :** Analyses physico-chimiques des échantillons de sédiments des oueds Rhumel, Boumerzoug et El-Kébir.

Echantillon / Paramètres	SR	SB	SK
pH	7.90	7.91	8.57
Conductivité électrique ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	860	865	217
Humidité résiduelle (%)	0.40	2.01	1,9
Matière organique (%)	8.50	5.26	5.71

Les sédiments étudiés sont caractérisés par des PZC supérieurs à 10 (Figure 15), ce qui est en relation directe avec la prédominance d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium (34).

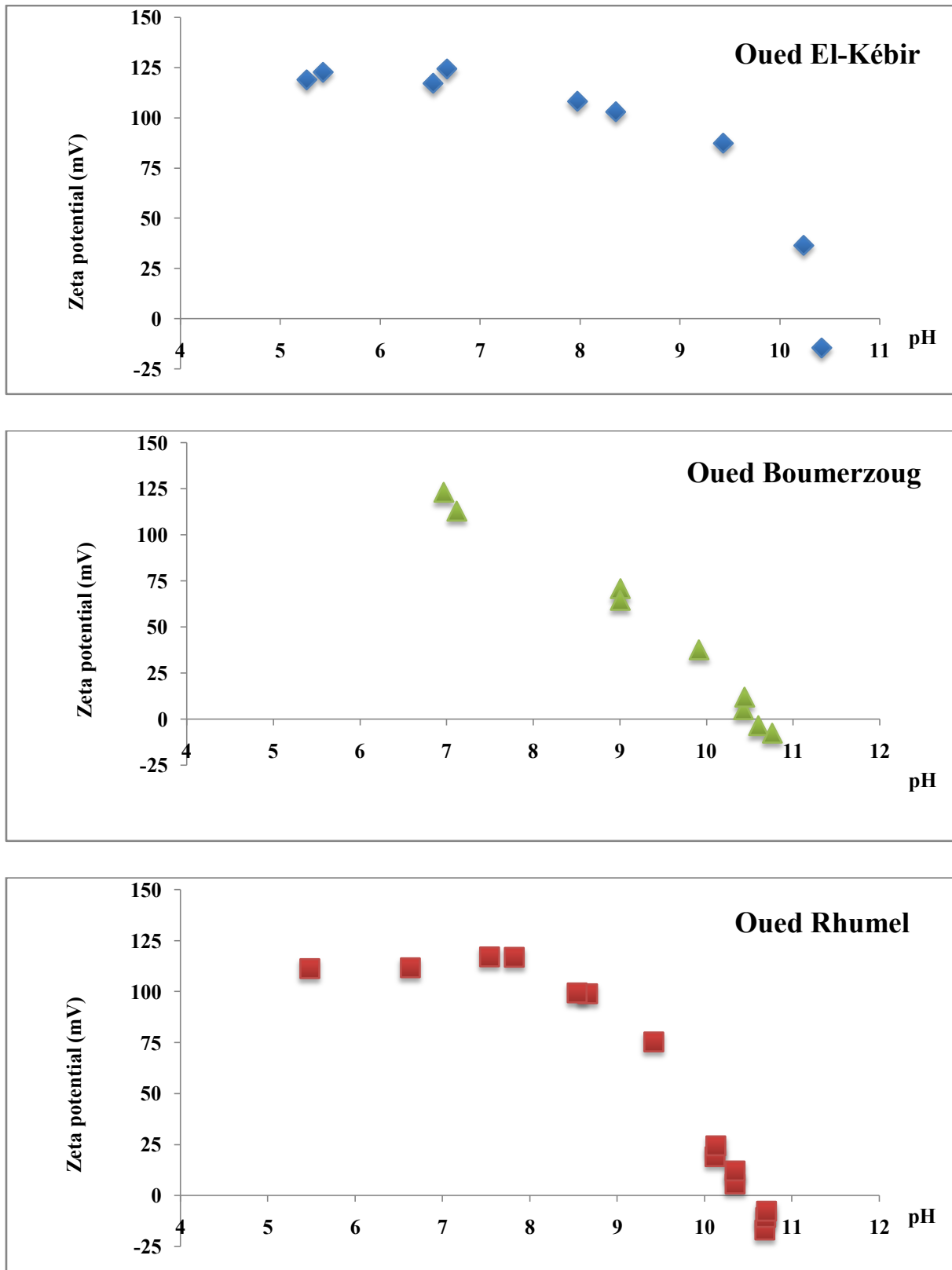


Figure 15 : Evolution du potentiel Zêta des sédiments en fonction du pH.

### III.3.2.2. Analyse minéralogique des sédiments

Les résultats de la fluorescence X (Tableau 5) montrent que les principaux éléments constituant la composition des sédiments prélevés sont le calcium, le fer, l'aluminium et le silicium dans les trois oueds.

Les spectres infrarouges des échantillons de sédiments montrent la présence des bandes caractéristiques des aluminosilicates ( $1033.8\text{cm}^{-1}$ ;  $1018.3\text{cm}^{-1}$ ;  $1099.3\text{cm}^{-1}$ ) et des oxyhydroxydes de fer ( $875.6\text{cm}^{-1}$ ;  $790.8\text{cm}^{-1}$ ;  $682.8\text{cm}^{-1}$ ) en plus de la matière organique (Tableau 6, Annex 1). Les bandes IR observées aux environs de  $1400\text{cm}^{-1}$ , reflètent la présence des carbonates. Quelques différences dans la nature de la matière organique sont observées entre les trois sédiments des trois oueds.

**Tableau 5 :** Contenu élémentaire des échantillons de sédiments (%).

<b>Echantillons Eléments</b>	<b>SR</b>	<b>SB</b>	<b>SK</b>
<b>Ca</b>	42.5	39.6	39.7
<b>Al</b>	21	14	19
<b>Si</b>	18	26	22
<b>Fe</b>	13.8	15.6	14.2
<b>K</b>	1.6	1.7	1.7
<b>P</b>	0.9	1	1
<b>Ti</b>	0.82	0.83	0.86
<b>Ag</b>	1	1.2	1.3
<b>Mn</b>	0.13	0.1	0.1
<b>Cr</b>	0.06	0.02	/

**Tableau 6:** Bandes IR des échantillons de sédiments ( $\text{cm}^{-1}$ ).

SR	SB	SK
3452	3413.8; 3344.3	3448.5
2927.7	2989.5	2927.7
2866.0	2877.6	2866.0
2500	2515.0	2515.0 ; 2318.3
1998.1	1994.3 ; 1874.7	1836.1
1797.5	1797.5	1797.5 ; 1743.5
1639.4	1635.5	1643.2
1438.8	1434.9	1427.2
1033.8	1018.3	1099.3 ; 1033.8
921.9	921.9	/
875.6	875.6	875.6
790.8	790.8	790.8
702.8 ; 702.0	698.2	682.8
528.5	524.6	/
466.7	470.6	466.7

### III.3.3. Essais de fixation des ions phosphates

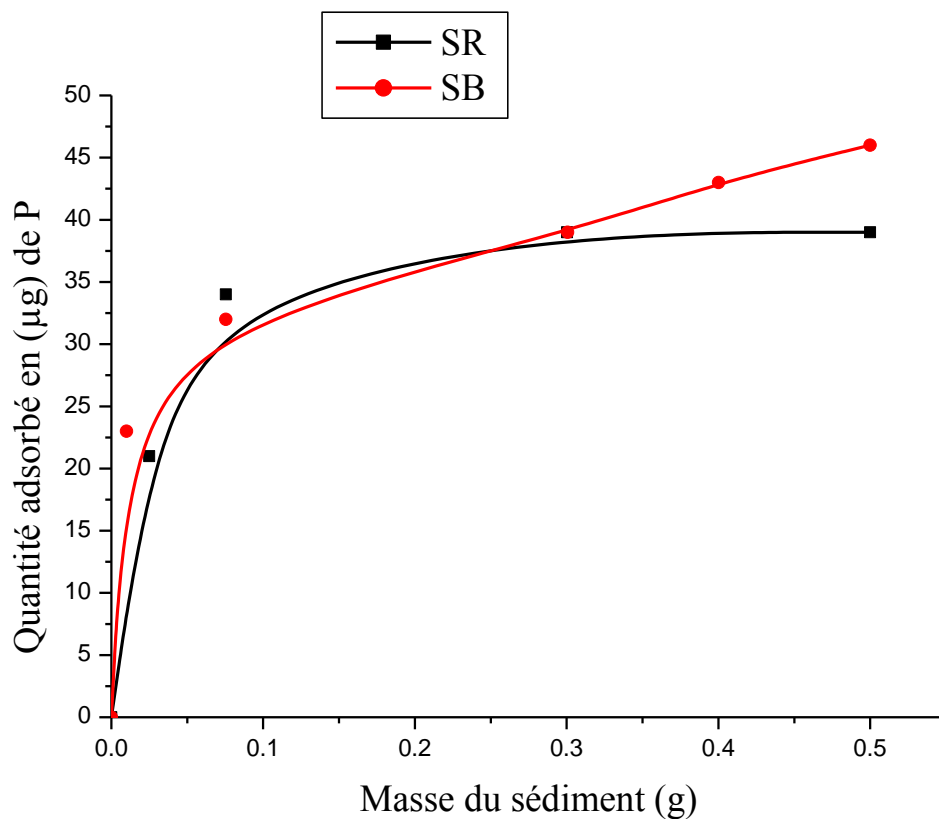
Tous les essais d'adsorption ont été réalisés en batch en mélangeant des masses de sédiments avec des solutions de phosphate dans des bouteilles en polyéthylène. L'effet de la quantité de sédiments a été étudié en agitant les suspensions formées pendant 60 minutes. Dans l'étude cinétique, les suspensions formées ont été agitées durant des temps variant de 5 minutes à 24 heures. Pour l'étude des isothermes d'adsorption les suspensions formées ont été agitées pendant 3 heures, 24 heures et une heure pour les sédiments des oueds Boumerzoug, Rhumel et El-Kébir respectivement. Les ions phosphates ont été dosés dans les surnageants récupérés après centrifugation.



### III.3.4. Caractérisation de la fixation du phosphore sur les sédiments

#### III.3.4.1. Effet de la quantité du sédiment

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 16. L'augmentation de la quantité du sédiment induit une augmentation de l'adsorption des ions phosphate en raison de l'augmentation du nombre de sites d'adsorption. A une concentration de sédiment inférieure à 1g/l, les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel montrent la même capacité d'adsorption. Cependant, à une concentration de sédiment supérieure, le rendement d'adsorption reste quasi constant pour les sédiments de l'oued Rhumel et augmente légèrement dans le cas du sédiment de oued Boumerzoug. Ceci peut être attribué à l'intervention d'autres paramètres tels que la nature, la distribution et la taille des particules.

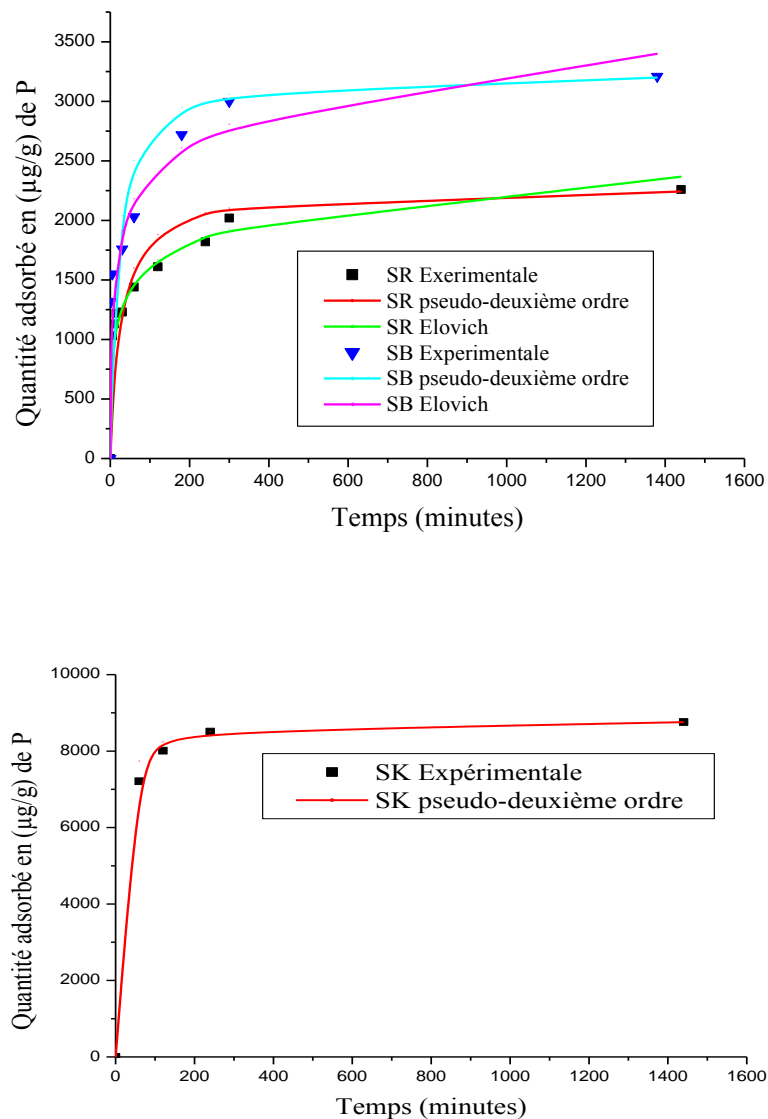


**Figure 16:** Evolution de l'adsorption des ions phosphate sur les sédiments de oued Rhumel (SR) et de oued Boumerzoug (SB). Effet de la quantité de sédiments (concentration initiale: 0,1 mM. Temps : 1h)

### III.3.4.2. Effet du temps-Etude cinétique

La cinétique d'adsorption des ions phosphates sur les trois sédiments est caractérisée par deux étapes, une première rapide suivie d'une deuxième lente (Figure 17).

La première étape est rapide, elle dure 15 minutes pour les échantillons de oued Rhumel et de oued Boumezoug, le temps d'équilibre est atteint dans les 5 heures. La capacité de fixation des sédiments de oued El-Kébir augmente rapidement avec le temps durant la première heure, puis ralentit pour se stabiliser et atteindre un équilibre au bout de 4 heures.



**Figure 17 :** Cinétique d'adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued Rhumel (concentration initiale: 1mM; masse du sédiment: 1.5g), de oued Boumerzoug (concentration initiale: 1mM; masse du sédiment: 1g) et de oued El-Kébir (concentration initiale: 0.8mM; masse du sédiment: 0.2g).

Ces résultats sont en accord avec les résultats de plusieurs études. Wang et ses co-auteurs (35) ont observé une étape d'adsorption rapide de 6 heures lors d'une étude sur l'adsorption de phosphate sur des sédiments provenant du réservoir des Trois Gorges sur le fleuve Yangtze en Chine. Zhou et ses co-auteurs (36) ont enregistré une première étape d'adsorption rapide, achevée au environ de 5 heures, suivie d'une seconde étape plus lente dans leur étude sur l'adsorption des ions phosphates sur des sédiments du lac Taihu en Chine.

La cinétique d'adsorption d'un soluté sur un solide dans une solution aqueuse est souvent complexe. Le taux d'adsorption est fortement influencé par de nombreux paramètres liés à la matière solide, qui est généralement caractérisée par une surface hétérogène et sensible aux conditions physico-chimiques. Des modèles mathématiques sont souvent utilisés pour faciliter la discussion des données expérimentales. Différents modèles cinétiques ont été élaborés, le Tableau 7 résume les équations des modèles les plus utilisés.

**Tableau 7:** Les équations des modèles cinétiques d'adsorption.

modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire	Paramètres
pseudo-premier ordre	$\ln(Q_e/(Q_e-Q_t))=k.t$	$\ln(Q_e-Q_t)=\ln Q_e-k.t$	<b>K:</b> constante de vitesse d'adsorption
pseudo-deuxième ordre	$1/(Q_e-Q_t)=(1/Q_e)+k.t$	$t/Q_t= 1/kQ_e^2+(1/Q_e).t$	<b>K:</b> constante de vitesse d'adsorption
Elovich	$Q = (1/b).\ln(ab)+ (1/b) \ln t$	$Q = A + B \ln t$	<b>A:</b> taux initiale d'adsorption <b>B:</b> une constante liée à l'énergie d'activation et à la chaleur d'adsorption

( $Q_e$ : capacité d'adsorption à l'équilibre;  $q_t$ : capacité d'adsorption au temps  $t$ )

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'adsorption des ions phosphates sur les sédiments des oueds Rhumel, Boumerzoug et El-Kébir sont résumés dans le Tableau 8.

**Tableau 8:** Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de phosphate sur les sédiments des oueds Rhumel (SR), Boumerzoug (SB) et El-Kébir (SK).

Model	Sédiments		
	SR	SB	SK
<b>pseudo-premier ordre</b>	K=0.0049 Q <sub>e</sub> =1.18 (mg/g) R=0.986	K=0.0072 Q <sub>e</sub> =1.81 (mg/g) R= 0.999	K= 0.01 Q <sub>e</sub> =2.68 (mg/g) R=-0.997
<b>pseudo-deuxième ordre</b>	K=0.0172 Q <sub>e</sub> = 2.28 (mg/g) R=0.999	K= 0.0175 Q <sub>e</sub> = 3.24mg/g R=0.999	K= 0.014 Q <sub>e</sub> =8.81 (mg/g) R=0.999
<b>Elovich</b>	a=0.3286 b=0.2804 R=0.965	a=0.59428 b=0.38803 R=0.946	a= 0.88232 b= 1.29783 R= 0.949

(R: coefficient de corrélation)

D'après les coefficients de corrélation calculés, les trois modèles cinétiques peuvent décrire les données expérimentales. Cependant, la courbe non linéaire théorique du premier modèle ne donne pas des valeurs acceptables par rapport à celles expérimentales (données non présentées). Les deux autres modèles sont plus adaptés, avec de petites différences entre les valeurs théoriques et expérimentales (Figure 17).

Dans une étude sur l'adsorption des ions phosphates sur les sédiments riches en matière organique, il a été montré que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit la cinétique d'adsorption (37). Ce modèle admet un mécanisme de chimisorption où l'adsorption a lieu sur des sites localisés et il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Il suppose également que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. L'adsorption maximale est la formation d'une monocouche sur la surface de l'adsorbant (38). Le modèle d'Elovich est l'un des plus utilisé pour décrire la chimisorption activée.

La capacité d'adsorption des ions phosphates par les sédiments de oued El-Kébir est plus importante que celles des deux autres oueds. Les constantes de vitesse ainsi que la quantité adsorbée à l'équilibre sont également plus élevées. L'adsorption des ions phosphate sur les sédiments de oued Rhumel et de oued Boumerzoug est caractérisée par presque les mêmes constantes de vitesse calculées pour le modèle pseudo-deuxième ordre, montrant ainsi le

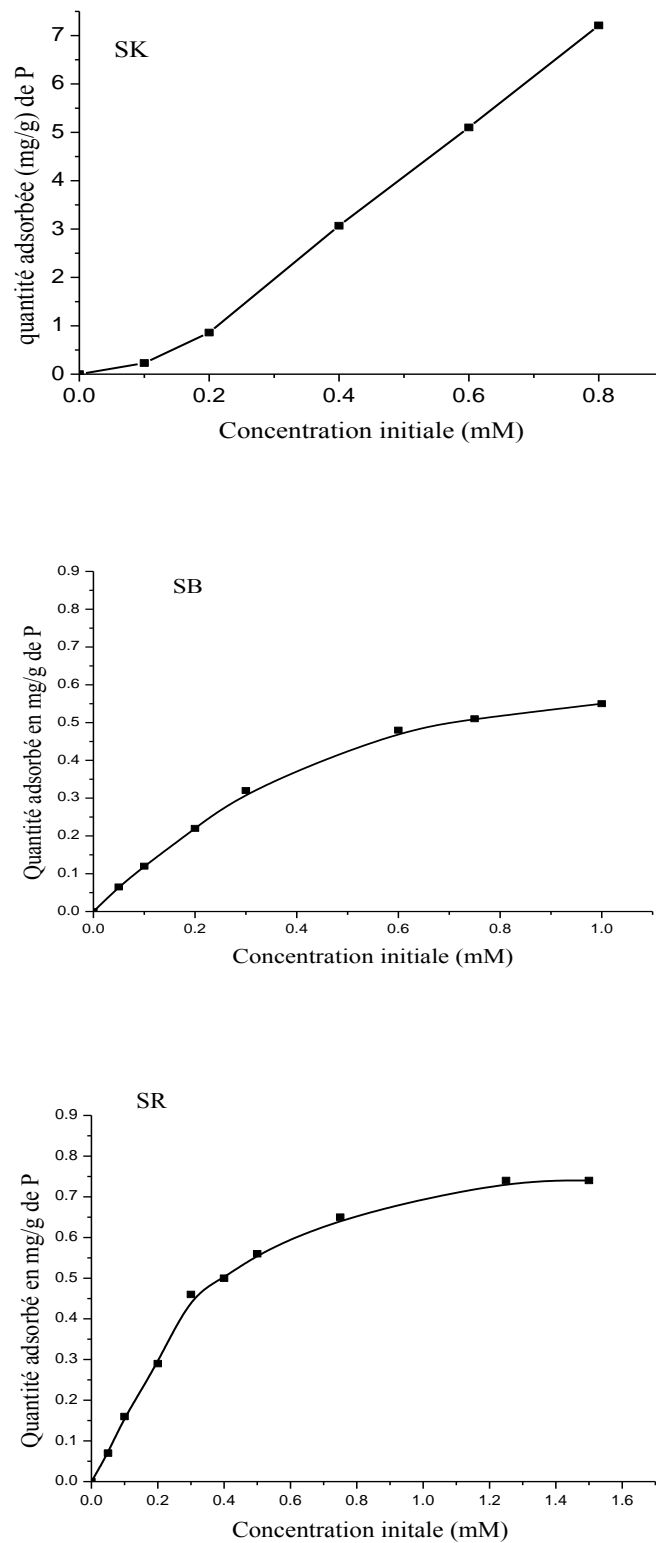
comportement identique des deux sédiments vis-à-vis de l'adsorption des ions phosphates. Cependant, la quantité de phosphate adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) est plus élevée pour les sédiments de oued Boumerzoug. En règle générale, la capacité d'adsorption dépend de la porosité ainsi que de la réactivité chimique des groupes fonctionnels à la surface. Comme les deux sédiments possèdent les mêmes fonctions chimiques observées dans les spectres IR (Tableau 6), la différence pourrait être probablement liée à l'importance des oxyhydroxydes de fer dans les échantillons de oued Boumerzoug par rapport à ceux de oued Rhumel où les oxydes d'aluminium sont plus importants (Tableau 5).

Le modèle d'Elovich est plus approprié dans les six premières heures, après ce temps, la cinétique est mieux décrite par le modèle du pseudo deuxième ordre dans le cas de Boumerzoug. Toutefois, dans le cas de oued Rhumel, la capacité d'adsorption des ions phosphates calculée à l'équilibre par les deux modèles est légèrement différente par rapport aux données expérimentales.

Les coefficients de corrélation obtenus, ainsi que les courbes théoriques (Figure 17) montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement l'équation représentative d'une cinétique du modèle pseudo deuxième ordre pour les sédiments de oued El-Kébir.

#### **III.3.4.3. Effet de la concentration- isotherme d'adsorption**

L'élimination des ions phosphate par les sédiments augmente avec l'augmentation de leur concentration initiale en solution (Figure 18). Pour les sédiments de oued Rhumel et oued Boumerzoug, le taux d'adsorption diminue pour les fortes concentrations en phosphate. La diminution du rendement de l'adsorption lorsque la concentration du soluté augmente est probablement due à la présence des sites actifs moins disponibles au phosphate (39).



**Figure 18:** Effet de la concentration initiale en phosphate sur les sédiments de oued Rhumel (masse du sédiment: 0.5g, temps: 24h), de oued Boumerzoug (masse du sédiment: 0.5g, temps: 3h) et de oued El-Kébir (masse du sédiment: 0.2g, temps: 1h).

L'adsorption est souvent décrite par les isothermes qui reflètent la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse du solide (Q) et la concentration de la solution selon des conditions d'équilibre ( $C_e$ ) à température constante. Les isothermes expérimentales obtenues pour les sédiments de oued Rhumel et son affluent Boumerzoug (Figure 19) montrent une augmentation continue du rendement d'adsorption avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre pour les sédiments de oueds Rhumel. Une même évolution a été observée pour des sédiments siliceux caractérisés par des concentrations élevées en phosphore total (39). L'isotherme expérimentale du sédiment de oued El-Kébir représentée dans la Figure 19 a la forme de l'isotherme type III (40), caractéristique d'une surface hétérogène.

Plusieurs modèles d'isotherme ont été développés pour décrire cette relation. Les équations les plus utilisées avec leurs paramètres sont résumées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 :** Équations des modèles d'isothermes d'adsorption.

modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire	Paramètres
<b>Langmuir</b>	$Q_e = Q_{max} \cdot K \cdot C_e / (1 + K C_e)$	$1/Q_e = (1/Q_{max}) + 1/(Q_{max} \cdot K) \cdot 1/C_e$	<b>Q<sub>max</sub></b> : capacité d'adsorption maximale <b>K</b> : constant de Langmuir
<b>Freundlich</b>	$Q_e = K C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e$	<b>K et n</b> sont des constantes de Freundlich.
<b>Temkin</b>	$Q_e = (RT/b) \ln (K \cdot C_e)$	$Q_e = A + B \ln C_e$	<b>A et B</b> sont des constantes de l'isotherme de Temkin

( $Q_e$ : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant;  $C_e$ : Concentration en solution à l'équilibre)

L'application des diverses équations à nos résultats donne les paramètres présentés dans le Tableau 10. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.9, indiquant que les trois modèles peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales.

**Tableau 10:** Paramètres des isothermes d'adsorption des ions phosphates sur les sédiments des oued Rhumel (SR), Boumerzoug (SB) et El-Kébir (SK).

Modèle	Sédiments		
	SR	SB	SK
<b>Langmuir</b>	$Q_{\max}=2.14$ (mg/g) K= 0.03 R=0.991	$Q_{\max}=0.88$ (mg/g) K = 0.066 R=0.999	
<b>Freundlich</b>	K=0.094 n=1.58 R= 0.947	K=0.064 n= 1.44 R=0.989	K= 0.019 n= 0.038 R= 0.992
<b>Temkin</b>	a=0.021 b=0.20 R=0.991	a=0.008 b=0.17 R=0.988	a= -5.66 b= 5.10 R= 0.947

(R: coefficient de corrélation)

Dans le but de déterminer le modèle le plus approprié, nous avons tracé les isothermes non linéaires pour chaque modèle. Les courbes obtenues montrent que le modèle de Temkin est le plus approprié pour décrire l'isotherme expérimentale dans le cas de oued Rhumel.

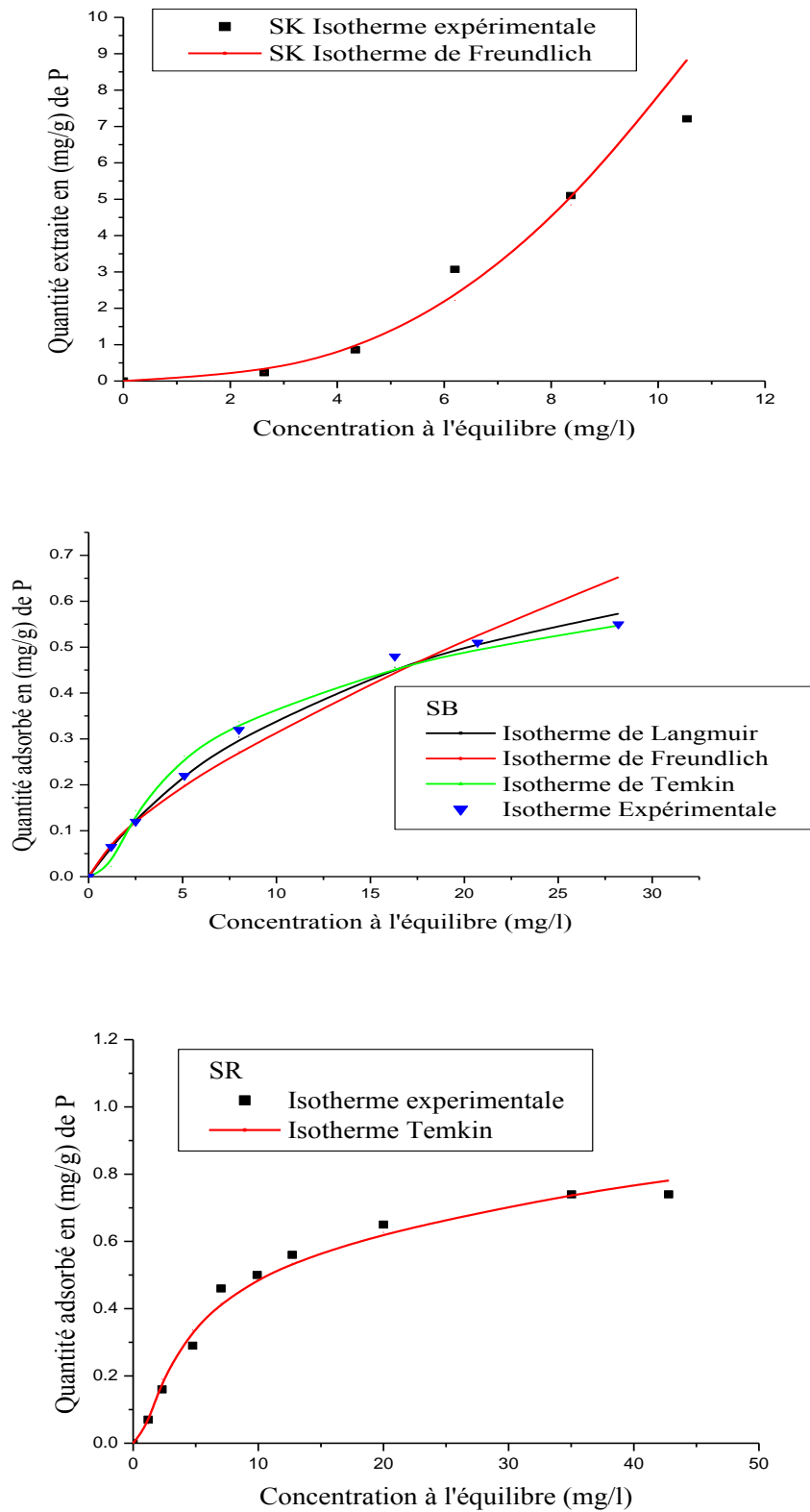
Ce modèle considère une surface non uniforme et une occupation préférentielle de la plupart des sites d'adsorption. Dans des conditions intermédiaires de recouvrement, on admet que le domaine de chaleur d'adsorption est assez large pour que le recouvrement soit total pour les sites les plus favorables. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme de l'énergie de liaison sur la surface (41).

Les trois modèles testés peuvent décrire l'adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued Boumerzoug dans l'ordre Temkin, Langmuir et Freundlich.

Les coefficients de corrélations calculés et les courbes obtenus (Figures 19) indiquent que l'adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued El-Kébir, est mieux représentée par l'isotherme de Freundlich.

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est utilisé dans le cas de sites hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.





**Figure 19 :** Isothermes d’adsorption des ions phosphates sur les sédiments de oued Rhumel (masse du sédiment : 0.5g, temps : 24h) et de oued Boumerzoug (masse du sédiment : 0.5g, temps: 3h) et de oued El-Kébir (masse du sédiment : 0.2g, temps: 1h).

### **Conclusion**

Les résultats de la spéciation du phosphore dans les sédiments des oueds El-kebir, Rhumel et Boumerzoug, montrent qu'il s'y trouve majoritairement sous forme inorganique avec prédominance de la fraction résiduelle. L'évaluation globale de sa distribution permet de classer les différentes fractions selon l'ordre: échangeable < oxyhydroxydes de fer et d'aluminium ~ organique < liée au calcium.

L'adsorption des ions phosphate sur les sédiments étudiés est essentiellement chimique. La capacité d'adsorption dépend de leur composition. Les sédiments de oued El-Kébir retiennent plus les ions phosphates que ceux des deux autres oueds.

## Références Bibliographiques

**(1) Beaudin, I. 2008**

La mobilité du phosphore. Revue de littérature. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec. 131p.

**(2) Aubert, C. 2007**

Le phosphore : élément essentiel à la vie mais avec un impact sur l'environnement lié aux activités humaines. TeMA N° 1, 4p.

**(3) Lemerrier, B. 2003**

La pollution par les matières phosphorées en Bretagne. Sources, transfert et moyens de lutte. Etude bibliographique. Direction régionale de l'environnement. Bretagne. 85p.

**(4) Scheiner, J.D. 2005**

Spéciation du Carbone, de l'azote et du phosphore de différentes boues de stations d'épuration au cours de leurs incubations contrôlées dans deux types de sol. Thèse de Doctorat : Institut national polytechnique de Toulouse. France. 218p.

**(5) Beaudin, I., Michaud, A., Beudet, P. et Giroux, M. 2008**

La mobilité du phosphore : du sol au cours d'eau. Publication EVC 014, Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec. 8p.

**(6) Hountin, J.A. 1996**

Capacité d'adsorption du phosphore et distribution des éléments c, n et p dans un sol agricole traité avec du lisier de porc pendant 14 ans. Thèse de Doctorat. Université du Québec, 145p

**(7) Frossard, E., Julien, P., Neyroud, J.A. et Sinaj, S. 2004**

Le phosphore dans les sols, les engrais, les cultures et l'environnement. État de la situation en Suisse. Cahier de l'environnement N 368. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Berne. 180 p.

**(8) La Jeunesse, I. 2001**

Etude intégrée dynamique du phosphore dans le système du bassin-versant. Lagune de Thau (Mer Méditerranée, Hérault). Thèse Doctorat, Université d'Orléans 290 p.

**(9) Blais, S., Patoine, M., Simoneau, M. et Richard, Y.**

Le phosphore en milieu aquatique dans les agroécosystèmes. Colloque sur le phosphore-Une gestion éclairée. Ordre des agronomes du Québec. 19p.

**(10) Othoniel, C. 2006**

La croissance du biofilm photosynthétique: un indicateur du statut trophique des rivières? Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1. 277p.

**(11) Gallioz, C. 2004**

Evaluation du rôle du phosphore sédimentaire dans la dynamique d'apparition des blooms d'*Alexandrium minutum* en estuaire de Penzé, Rapport de maîtrise des Sciences de l'environnement. 30p.

**(12) Michalet, A. 1998**

Le phosphate dans le compartiment sédimentaire fluvial : influence d'une station d'épuration. Thèse de Doctorat, Université de Lille. France. 221p.

**(13) Némery, J. 2003**

Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la seine des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation. Thèse de Doctorat, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie. France. 259p.

**(14) Boström, B., Persson, G. et Broberg, B. 1988**

Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiologia*, 170: 133-155

**(15) Bonzongo, J.C. 1990**

Phosphore et sédiments. Méthodes d'analyse-stockage-relargage-biodisponibilité. Thèse de doctorat, Université de Rennes. France. 197 p

**(16) Abdallaoui, A. 1998**

Contribution à l'étude du phosphore et des métaux lourds contenus dans les sédiments et de leur influence sur les phénomènes d'eutrophisation et de la pollution. Cas du bassin versant de l'oued Beht et de la retenue de barrage El Kansera. Thèse de doctorat, Université Moulay Ismail Meknès. Maroc. 213p.

**(17) Dorioz, J.M., Pelletier, J.P. et Benoit, P. 1998**

Propriétés physico-chimiques et biodisponibilité potentielle du phosphore particulaire selon l'origine des sédiments dans un bassin versant du lac Lemane (France). *Water. Research*. 32 (2) : 275-286.

**(18) Abdallaoui, A., Derraz, M., Bhenabdallah, M.Z. et Lek, S. 1998**

Contribution à l'étude de la relation entre les différentes formes du phosphore dans les sédiments d'une retenue de barrage eutrophe en climat méditerranéen (El Kansera, Maroc). *Revue des sciences de l'eau*, 1:101-116.

**(19) Lacaze, J.C., Chesterikoff, A. et Garban, B. 1989**

Bioévaluation de la pollution des sédiments de la Seine (région parisienne) par l'emploi d'un bioessai basé sur la croissance à court terme de la microalgue *Selenastrum capricornutum* Printz. *Revue des sciences de l'eau*, 2: 405-427.

**(20) Kemp, A.L.W. et Mudrochova, A. 1971**

Electrodialysis: a method for extracting available nutrients in Great Lakes sediments. *Proc. 14th Conf. Great Lakes Res*, 241-251.

**(21) van Eck, G. T. M. 1982**

Forms of phosphorus in particulate matter from the Hollands Diep/Haringvliet, The Netherlands. *Hydrobiologia* 92: 665-681.

**(22) Cowen, W. F. 1974**

Available phosphorus in urban run off and Lake Ontario tributary waters. Ph.D. thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisc. 309 pp.

**(23) Andrieux-Loyer, F. 1997**

Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne occidentale, 329p.

**(24) Mama, D. 2010**

Méthodologie et résultats du diagnostic de l'eutrophisation du lac Nokoué (Benin). Thèse de doctorat. Université de Limoges. France. 157p.

**(25) Idrissi, L. 2006**

Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium. Thèse de Doctorat. Université Mohammed V-Agdal. Rabat. Maroc. 133p

**(26) Nassali, H., Benbouih, H. et Srhiri, A. 2002**

Influence des eaux usées sur la dégradation de la qualité des eaux du lac Fouarate au Maroc. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management. Tunis (EPCOWM)*, 3-14.

**(27) Hieltjes, A.H.M. et Lijklema, L. 1980**

Fractionation of inorganic phosphate in calcareous sediments. *J. Env. Qual.*, 9: 405-407.

**(28) Yang, Y.G., He, Z.L., Lin, Y. et Stoffella, P.J. 2010**

Phosphorus availability in sediments from a tidal river receiving runoff water from agricultural fields. *Agricultural Water Management*, 97: 1722-1730.

**(29) Salvia-Castellvi, M., Scholer, C. et Hoffmann, L. 2002**

Comparaison de différents protocoles de spéciation séquentielle du phosphore dans des sédiments de rivière. *Revue des sciences de l'eau*, 15: 223-233.

**(30) Taoufik, M. et Dafir, J. E. 2002**

Comportement du phosphore dans le sédiment des barrages de la partie aval du bassin versant d'Oum Rabiaa (Maroc). *Revue des sciences de l'eau*, 15: 235-249.

**(31) Taoufik, M., Kemmou, S., Loukili Idrissi, L. et Dafir, J. E. 2004**

Comparaison de deux méthodes de spéciation du phosphore dans des sédiments de la partie aval du bassin Oum Rabiaa (Maroc). *Water Qual. Res. J. Canada*, 39: 50-56.

**(32) Kemmou, S., Dafir, J. E., Wartiti, M. et Taoufik, M. 2006**

Variations saisonnières et mobilité potentielle du phosphore sédimentaire de la retenue de barrage Al Massira (Maroc). *Water Qual. Res. J. Canada*, 41: 427-436.

**(33) Garcia, A. R., et de Iorio, A.F. 2003**

Phosphorus distribution in sediments of Morales Stream (tributary of the Matanza-Riachuelo River, Argentina). The influence of organic point source contamination. *Hydrobiologia*, 492: 129-138.

**(34) Kosmulski, M. 2006**

pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 298: 730–741.

**(35) Wang, Y., Shen, Z., Niu, J. et Liu, R.J. 2009**

Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *Journal of Hazardous Materials*. 162: 92–98.

**(36) Zhou, A., Tang, H. et Wang, D., 2005**

Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Research* 39:1245–1254.

**(37) Huang, L., Fu, L., Jin, C., Gielen, G., Lin, X., Wang, H. et Zhang, Y. 2011**

Effect of temperature on phosphorus sorption to sediments from shallow eutrophic lakes. *Ecological Engineering*, 37: 1515-1522.

**(38) Ho, Y.S. et McKay, G. 2000**

The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34: 735-742.

**(39) Jin, X., Shengrui, W., Pang, Y., Zhao, H. et Zhou, X. 2005**

The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 254: 241–248.

**(40) Chitour, C. 1992**

Physico-chimie des surfaces. O.P.U. Alger, 249p.

**(41) Wu, F.C., Tseng, R.L. et Juang, R.S. 2009**

Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150: 366–373.

# ***CHAPITRE IV***

## ***Optimisation d'une méthode de spéciation du phosphore***

***VI.1. Synthèse bibliographique***

***VI.2. Optimisation de la méthode de  
spéciation du phosphore***



## IV.1. Synthèse bibliographique

De nombreux chercheurs ont expérimenté les extractions chimiques afin de quantifier les différentes fractions du phosphore dans les sédiments en apportant différentes améliorations à la méthode donnée par Chang et Jackson (1957) (1). Ces modifications concernent la concentration, la nature du réactif, la température du milieu et l'ordre des étapes d'extractions.

A partir d'une synthèse bibliographique traçant l'évolution des modifications de ces schémas, nous avons établis la classification suivante.

### IV.1.1. Schéma d'extraction du phosphore de Chang et Jackson, 1957

Le schéma d'extraction proposé par Chang et Jackson (1957) contient six étapes (Tableau 1). Le phosphore soluble est extrait par le chlorure d'ammonium. La fraction liée à l'Aluminium est extraite par le fluorure d'ammonium. La soude est utilisée en troisième et dernière étape pour extraire respectivement le phosphore lié aux oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et le phosphore résiduel. L'extraction de celle liée au calcium est réalisée par l'acide sulfurique. La fraction du phosphore liée au fer est obtenue par action du mélange citrate /dithionite.

**Tableau1** : Schéma d'extraction du phosphore de Chang et Jackson, 1957.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
NH <sub>4</sub> Cl (1M)	pH=7, 30 minutes	P échangeable
NH <sub>4</sub> F (0.5M)	pH=7, 1 heure	P lié à l'Aluminium
NaOH (0.1M)	17 heures	P lié au fer et à l'aluminium
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.25M)	1 heure	P lié au Calcium
Citrate de sodium 0,3M +1g Dithionite de sodium	80°C-90°C au bain marie 15minutes	P lié au fer
NaOH (0.1M)	/	P résiduel

Plusieurs auteurs (2, 3) ont utilisé ce schéma en modifiant l'ordre des étapes et en ajoutant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à la soude pour extraire le phosphore lié aux oxyhydroxydes de fer et d'aluminium.

### IV.1.2. Schéma d'extraction du phosphore de Williams et al., 1967

En 1967 Williams et ses co-auteurs (4) proposent un schéma de fractionnement contenant 2 étapes supplémentaires par rapport au schéma de Chang et Jackson (Tableau 2). Une calcination à 550°C suivie d'une extraction à l'HCl pour extraire le phosphore organique résiduel et une fusion par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour extraire le phosphore inorganique résiduel. Des modifications ont été apportées aux autres étapes : NaCl est ajouté à la soude pour extraire les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium pour faciliter la centrifugation ; le mélange réducteur/complexant pour l'extraction du phosphore lié au fer est complété par NaHCO<sub>3</sub>. La fraction liée au calcium est extraite par HCl.

**Tableau 2 :** Schéma d'extraction du phosphore de Williams et al., 1967.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
NH <sub>4</sub> Cl (0.5M)	pH=7, 30 minutes	P échangeable
NH <sub>4</sub> F (0.5M)	pH=8.2, 24 heures	P lié à Aluminium
NaOH (0.1M)+NaCl (1M)	17 heures	P lié au Fer et à l'aluminium
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (0.27M) +1g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> (0.11M)	17 heures	P lié au fer
NaOH (1M)	17 heures	P organique
HCl (0.5M)	1heure	P lié au calcium
Calcination 550°C HCl (1M)	1 heure 16 heures	P organique résiduel
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fusion	P inorganique résiduel

Ce schéma a été modifié par plusieurs auteurs (5, 6). La fraction échangeable est extraite avec du chlorure de sodium ; l'extraction de la fraction liée à l'aluminium avec le NH<sub>4</sub>F a été éliminée ; la fraction calcique est extraite par le mélange Na-citrate/NaHCO<sub>3</sub> à 85°C.

En 1984 Psenner et ses co-auteurs (7) ont également modifié ce schéma : le phosphore soluble est extrait à l'aide de l'eau distillée ; le phosphore lié au fer est extrait en absence de citrate à 40°C ; le phosphore résiduel est extrait avec de la soude à 80°C.

### IV.1.3. Schéma d'extraction du phosphore de Engler et al., 1977 (8)

Le réactif utilisé pour l'extraction de la phase échangeable est l'acétate d'ammonium. La fraction liée aux carbonates est extraite en deuxième position en utilisant de l'hydroxylamine en milieu acide. Le phosphore organique est déterminé après oxydation par l'eau oxygénée (Tableau 3).

**Tableau 3:** Schéma d'extraction du phosphore de Engler et al., 1977.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (1M)	pH=7, 1 heure	P échangeable
NH <sub>2</sub> OH-HCl (0.1M)/ HNO <sub>3</sub>	1 heure	P lié au carbonate
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (1M)	pH=2.5 à l'aide d'HCl 1 heure	P organique
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0.2g) + Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (2g)	1 heure	P lié au fer et à l'aluminium

### IV.1.4. Schéma d'extraction du phosphore de Hieltjes et Lijklema, 1980

Ce schéma de fractionnement ne contient que trois étapes (Tableau 4). Après l'extraction de la fraction échangeable, Hieltjes & Lijklema (1980) (9) utilisent de la soude et de l'acide chlorhydrique afin d'extraire la fraction liée aux oxyhydroxydes et celle liée au calcium respectivement.

**Tableau 4:** Schéma d'extraction du phosphore de Hieltjes et Lijklema, 1980.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
NH <sub>4</sub> Cl (1M)	2 heures	Echangeable
NaOH (1M)	16 heures	P lié au fer et à l'aluminium
HCl (0.5M)	16heures	P lié au calcium

Bonzongo et ses coauteurs 1989 (10) utilisent ce même schéma après avoir oxydé la matière organique par de l'eau oxygénée (30 %).

#### IV.1.5. Schéma d'extraction du phosphore de Balzer, 1986 (11)

Ce schéma contient cinq étapes (Tableau 5). La fraction échangeable est extraite avec de l'acétate d'ammonium (1M). Les carbonates sont extraits en deuxième étape à l'aide d'un tampon acétique à pH=5. Le phosphore réductible est extrait en deux étapes, en utilisant l'hydroxylamine et un tampon oxalate successivement.

**Tableau 5:** Schéma d'extraction du phosphore de Balzer, 1986.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (1M)	pH=7 1 heure	P échangeable
CH <sub>3</sub> COONa/CH <sub>3</sub> COOH	pH=5	P lié au carbonates
NH <sub>2</sub> OH (0.1M) dans HNO <sub>3</sub> (0.01M)	pH=2	P facilement réductible
NH <sub>4</sub> -oxalate/acide oxalique (0.2M)	pH=3 agitation 10 minutes (aux ultrasons) + 16 heures, 70°C.	P modérément réductible
HCl (3M)	pH=0	P inorganique et P organique total

#### IV.1.6. Schéma d'extraction du phosphore de Ruttenberg, 1992 (12)

La fraction soluble est extraite par le MgCl<sub>2</sub> (Tableau 6). Cette méthode de fractionnement a la particularité de séparer l'apatite authigénique de l'apatite détritique. L'extraction de l'apatite authigénique est réalisée à l'aide d'un tampon acétate CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH à pH=4 en troisième étape après l'extraction de la fraction réductible.

**Tableau 6:** Schéma d'extraction du phosphore de Ruttenberg, 1992.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
MgCl <sub>2</sub> (1M)	pH=8, 2 heures	Echangeable
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (0.3M) + NaHCO <sub>3</sub> (1M) + 1.125g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	pH= 7.6, 8 heures	P lié fer
CH <sub>3</sub> COONa/CH <sub>3</sub> COOH (1M)	pH=4, 6 heures	P lié à l'apatite authigenic
HCl (1M)	16 heures	P lié à l'apatite détritique
Calcination 550°C	HCl (1M) 16 heures	P organique

**IV.1.7. Schéma d'extraction du phosphore de Groot et Golterman, 1993 (13)**

C'est un schéma de quatre étapes (Tableau 7). Les fractions du phosphore liées au fer et au carbonate sont extraites à l'aide du mélange Ca-NTA / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(TRIS) et EDTA respectivement. Chaque extractant est appliqué plusieurs fois sur le même résidu jusqu'à épuisement du phosphore. Le phosphore organique soluble à l'acide est extrait avec une solution d'acide sulfurique. Le phosphore organique résiduel est extrait avec de la soude et une minéralisation en milieu acide à l'autoclave en utilisant le persulfate de potassium.

**Tableau 7:** Schéma d'extraction du phosphore de Groot et Golterman, 1993.

Réactif	Conditions opératoires	Fraction
Ca-NTA (0.02 M) / Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0.045 M) (24g/l TRIS)	pH=7.8-8.00. Extractions successives (3 à 4) jusqu'à disparition de P-Fe(OOH). 45 minutes	P lié au fer
Na-EDTA (0.05 M)	pH = 8, 17 heures	P lié au Carbonate
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.25M)	30minutes	P organique soluble à l'acide
NaOH (2.0 M) 1 g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - 2 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 minutes, 90°C	P organique résiduel

Avec ce même schéma Golterman (14) a remplacé le NTA par l'EDTA dans l'étape de l'extraction du phosphore lié au fer et il a extrait la fraction échangeable par de l'eau distillée.

Plusieurs auteurs (15, 16, 17) ont préféré extraire un ensemble de fractions. Le Tableau 8 résume les différentes extractions.

**Tableau 8:** Schémas d'extractions du phosphore de Spear 1970 (15), Shukla 1973 (16), Cowen 1974 (17).

Fractions	Étapes	Référence
<p>P échangeable, lié aux carbonates, lié à la matière organique et lié au fer et à l'aluminium</p> <p>P échangeable, lié aux carbonates et lié à la matière organique</p>	<p>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.215M) + HCl (0.87 M)</p> <p>HCl (0.2 M) + NH<sub>4</sub>F (0.03 M)</p> <p>NaHCO<sub>3</sub> (0.5 M)</p>	Spear 1970
<p>P échangeable, lié aux carbonates et lié au fer et à l'aluminium</p>	<p>Acide oxalique (0.2M) +Oxalate d'ammonium (0.4M)</p> <p>Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (0.27M) + NaHCO<sub>3</sub> (0.11M) + 0.8gNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p>	Shukla 1973
<p>P échangeable, lié aux carbonates, lié à la matière organique et lié au fer et à l'aluminium</p>	<p>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.0125 M) + HCl (0.058 M)</p> <p>NaOH (0.1M) + NaCl (0.1M)</p>	Cowen 1974

En 1984, Burrus de Boncourt (18) a proposé un schéma contenant deux étapes. C'est une estimation globale des différentes formes de phosphore. Ce schéma vise à déterminer le phosphore inorganique non apatitique (PINA) avec de la soude et le phosphore apatitique (PA) avec de l'acide chlorhydrique.

## IV.2. Optimisation de la méthode de fractionnement du phosphore des sédiments

Dans le protocole expérimental proposé, six fractions sont optimisées. A chaque étape d'extraction un même échantillon de sédiments est traité successivement par des solutions de nature et de concentrations différentes.

Pour la réalisation de cette étude, nous avons choisi deux sédiments de caractéristiques physico chimiques différentes. Le premier sédiment est prélevé au niveau de l'oued El-Kébir (SK) en aval du barrage de Béni Haroun en Avril 2010, le deuxième est prélevé en Janvier 2012 au niveau de l'oued Rhumel (SR). Les deux sédiments sont caractérisés par des teneurs élevées en phosphore total (Tableau 9).

**Tableau 9:** Teneurs en phosphore total des sédiments des oueds El-Kébir (SK) et Rhumel (SR) (mg/kg).

Echantillons \ Méthode	UV/Visible	Chromatographie ionique
SK	1526.37	1619.17
SR	1337.74	1364.11

### IV.2.1. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction échangeable

Le phosphore soluble représente la fraction échangeable qui est une fraction minérale adsorbée sur des sites d'échange, directement assimilable par les algues, elle est dissoute dans l'eau interstitielle (19). C'est la fraction la plus disponible. La forme principale du phosphore échangeable dans les systèmes aquatiques est l'ion inorganique  $\text{PO}_4^{-3}$  dissous (20).

- *Optimisation de la nature du réactif*

Afin d'extraire la fraction échangeable, des courbes d'étalonnage du dosage du phosphore sont établies au préalable pour plusieurs réactifs: KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  de concentration 1M ainsi que l'eau distillée (Annexe 2).

Les réactifs  $\text{NaHCO}_3$  (1M),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (1M) et  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (1M) présentent un problème d'interférence lors du dosage des ions phosphate en utilisant la méthode au bleu de molybdène. De ce fait, ces réactifs n'ont pas été utilisés dans la suite de notre travail.

La courbe d'étalonnage obtenue en présence de  $MgCl_2$  révèle que le domaine de linéarité de la courbe est réduit, ceci est dû à l'effet de la force ionique. Par conséquent, l'utilisation de  $MgCl_2$  comme réactif pour l'extraction de la fraction échangeable est écartée.

La courbe d'étalonnage obtenue en présence de  $NH_4Cl$  (1M) en comparaison avec celles obtenues en présence de  $NaCl$  et  $KCl$  se rapproche d'avantage de celle obtenue avec l'eau distillée.

Suite à ces résultats, nous choisissons le chlorure d'ammonium pour l'extraction de la fraction échangeable.

### Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction échangeable par le $NH_4Cl$

En utilisant comme extractant le chlorure d'ammonium, les phosphates faiblement liés aux particules des sédiments sont solubilisés en milieu neutre par substitution avec les ions  $Cl^-$ .

- *Optimisation du temps de contact et de la concentration de  $NH_4Cl$*

Dans le but d'étudier l'influence du temps de contact sur l'extraction de la fraction échangeable, différents temps d'agitation sont testés. Pour cela, une masse de 0.5 g de sédiment est mise en suspension avec 25 ml du  $NH_4Cl$ .

Les résultats obtenus (Tableau 10) montrent que l'augmentation du temps de contact au delà de 2heures n'a aucun effet sur l'extraction. Ainsi nous optimisons le temps nécessaire à l'extraction de la fraction échangeable par le  $NH_4Cl$  en 2 heures de temps.

**Tableau 10 :** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $NH_4Cl$  (1M). Effet du temps d'agitation.

Temps de contact	1 heure	2 heures	4 heures	16 heures
<b>SK</b>	4.75±0.78	8.76±1.11	8.78±0.98	/
<b>SR</b>	7.77±0.32	13.51±1.17	13.14±0.17	13.58±0.25

Afin d'évaluer l'effet de la concentration de  $NH_4Cl$ , une concentration de 0.5M est aussi utilisée. Les résultats obtenus (Tableau 11) montrent que la quantité extraite est inférieure à celle enregistrée avec 1M. Nous avons donc optimisé la concentration du chlorure d'ammonium pour 1M.



**Tableau 11** : Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Effet de la concentration.

Concentration	0.5M	1M
SK	3.24±0.33	8.76±1.11
SR	7.88±0.16	13.51±1.17

De ce fait, la fraction échangeable sera extraite à l'aide du chlorure d'ammonium de concentration 1M avec un temps d'agitation de 2 heures.

#### IV.2.2. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction liée au fer, à l'aluminium et au manganèse

Cette forme de phosphore liée au fer, à l'aluminium et au manganèse comprend les particules de minéraux phosphatés et les formes adsorbées ou précipitées à la surface d'oxydes et hydroxydes (21).

On distingue la fraction réductible qui est une forme très sensible aux variations des conditions rédox et du pH à l'interface eau – sédiment (22, 23). Cette fraction est facilement mobilisable et compte tenu de sa grande biodisponibilité, elle est responsable d'une augmentation de l'eutrophisation (24). En fonction des conditions redox du milieu, le phosphore peut être adsorbé en conditions oxydées ou libéré en conditions anoxiques (25). La strengite ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et la dufrenite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont les composés de fer majeurs trouvés dans les sédiments (21).

Le phosphore lié à l'aluminium peut être adsorbé sur les oxydes (26) et sous formes de composés tels que la variscite ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et la wavellite ( $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Les phosphates doubles de fer et d'aluminium tels que la barrandite ( $(\text{Al}, \text{Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont également présents dans les sédiments (21).

##### IV.2.2.1. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction réductible

- *Optimisation de la nature du réactif*

Pour optimiser l'extraction du phosphore, nous avons testé le dithionite en absence et en présence de complexants. Cependant, l'utilisation de l'EDTA ainsi que le citrate a posé des problèmes d'interférences lors du dosage par spectrophotométrie. En effet, le citrate interfère avec le molybdate. Il forme des complexes très stables qui gênent le développement de la

coloration bleu du complexe utilisé pour la détermination du phosphate par la méthode colorimétrique (20).

### Optimisation de la méthode de réduction en absence de complexant

L'extraction de cette forme de phosphore est réalisée avec du dithionite en présence de Bicarbonate.

- *Optimisation de la concentration de NaHCO<sub>3</sub>*

L'influence de la concentration du bicarbonate dans le mélange Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaHCO<sub>3</sub> est testée sur les sédiments de oued El-Kébir, pour une concentration de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0.11M.

Le taux d'extraction obtenu avec le NaHCO<sub>3</sub> (0.11M) est très faible par rapport à celui obtenu avec une concentration de (1M) (Tableau 12). Ce qui est en relation avec la valeur du pH qui doit être basique.

**Tableau 12 :** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite. Effet de la concentration de NaHCO<sub>3</sub>. (Temps d'agitation : 1 heure).

Concentration NaHCO <sub>3</sub>	(0.11M)	(1M)
pH	6.76	8.14
Q extraite	7.09±1.97	38.52±0.52

- *Optimisation de la concentration du réactif Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, du temps de contact et de la température*

L'augmentation de la concentration du Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0.05M à 0.20M n'a aucun effet sur l'extraction du phosphore (Tableau 13). L'extraction de cette fraction se fait donc avec le Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.11M) /NaHCO<sub>3</sub> (1M).

**Tableau 13 :** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite. Effet de la concentration du Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (Temps d'agitation : 1 heure).

Concentration Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaHCO <sub>3</sub> (1M)	(0.05M)	(0.11M)	(0.20M)
pH	8.36	8.14	7.94
SK	32.78±1.27	38.52±0.52	32.32±1.64
pH	8.39	8.44	7.92
SR	139.52±7.71	139.57±2.21	136.55±2.82

L'augmentation du temps de contact ne semble pas avoir un effet sur l'extraction de cette fraction (Tableau 14). Un temps d'agitation de 1 heure est choisi.

**Tableau 14 :** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0.11M)/ $\text{NaHCO}_3$  (1M) (mg/kg). Effet du temps d'agitation.

Temps de contact	30 minutes	1 heure	2 heures	4 heures
<b>pH</b>	8.18	8.14	7.66	/
<b>SK</b>	37.34±2.34	38.52±0.52	38.16±0.68	/
<b>pH</b>	8.29	8.44	/	8.39
<b>SR</b>	135.07±2.01	139.57±2.21	/	132.45±0.70

Pour évaluer le rôle de la température sur l'extraction de cette phase, nous avons réalisé des extractions à 40°C. Les résultats ne montrent pas une différence significative entre les teneurs en phosphore obtenues à 40°C et celles obtenues à température ambiante (Tableau 15).

**Tableau 15 :** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0.11M)/ $\text{NaHCO}_3$  (1M). Effet de la température.

Température	25°C	40°C
<b>pH</b>	8.14	8.80
<b>SK</b>	38.52±0.52	36.23±1.13
<b>pH</b>	8.44	8.84
<b>SR</b>	139.57±2.21	139.51±4.75

A travers les résultats obtenus pour les deux cours d'eau, la fraction du phosphore lié au fer est extraite en utilisant le mélange  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (0.11M)/ $\text{NaHCO}_3$  (1M) avec un temps de contact d'une heure et à température ambiante.

#### IV.2.2.2. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction liée aux oxyhydroxydes

Dans cette troisième étape, un seul réactif a été utilisé le NaOH.

- **Optimisation du temps de contact et de la concentration**

Le temps de contact a un effet important sur l'extraction du phosphore par le NaOH. D'après les résultats résumés dans le Tableau 16, un temps plus long est nécessaire pour avoir un bon rendement d'extraction.

**Tableau 16:** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le NaOH (0.1M). Effet du temps d'agitation.

Temps de contact	2heures	16 heures
SK	35.57±1.73	47.93 ±0.78
SR	54.29±0.31	74.85±1.89

Les résultats obtenus de l'extraction de cette fraction des sédiments de oued Rhumel, montrent que l'augmentation de la concentration du NaOH a un effet important (Tableau 17).

**Tableau 17 :** Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le NaOH. Effet de concentration.

Concentration	0.1M	1M
SR	74.85±1.89	106.77±6.75

A partir de ces résultats, nous optimisons l'extraction de la fraction du phosphore lié aux oxyhydroxydes en utilisant le NaOH de concentration 1M et un temps de contact de 16 heures.

#### IV.2.3. Optimisation de la méthode d'extraction de la fraction liée au calcium

Le phosphore lié au calcium est constitué de l'apatite authigénique et de l'apatite détritique. Cette forme est considérée en général comme la principale voie de stockage du phosphore dans les sédiments (22). Cette fraction est considérée comme peu mobilisable, mais elle peut entraîner une libération du phosphore suite à une baisse du pH (27).

##### IV.2.3.1. Optimisation du phosphore lié à l'apatite authigénique

Cette forme correspond à la somme des phosphates liés au carbonate (P-CaCO<sub>3</sub>), à l'apatite Biogénique et à la fluorapatite authigénique (12).

- **Optimisation de la nature du réactif**

Afin d'extraire cette fraction, nous avons utilisé le tampon acétique à pH=4. L'EDTA est écarté à cause des problèmes d'interférences.

La fraction de l'apatite authigénique extraite par le tampon avec de l'acétate à une concentration (1M), présente un problème d'interférence dans la couleur lors du dosage des ions phosphate en utilisant la méthode au bleu de molybdène. Une concentration de 0.1M est utilisée.

Les résultats présentés dans le Tableau18 montrent qu'un temps de 6 heures d'agitation est nécessaire à l'extraction de la quantité la plus importante en phosphore.

**Tableau18** : Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par le Tampon acétique pH=4. Effet du temps d'agitation.

Temps de contact	2 heures	6 heures
SK	17.05±1.11	28.34±0.35
SR	38.32±1.15	49.24±4.76

Suite à ces résultats, l'apatite authigénique est extraite à l'aide du tampon acétique ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.1M)/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) pH=4 et avec un temps de contact de 6 heures.

#### IV.2.3.2. Optimisation du phosphore lié à l'apatite détritique

L'apatite est de formule générale  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$ , X désigne les ions F, Cl, OH (fluoroapatite, chloroapatite, hydroxyapatite). L'hydrogénophosphate de calcium dihydraté ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et sa forme déshydratée, la monoétite ( $\text{CaHPO}_4$ ), les dihydrogénophosphates de calcium monohydratés ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ainsi que les phosphates d'octacalcium pentahydratés ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et les phosphates tricalciques ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) sont les composés phosphatés majeurs trouvés dans les sédiments (21).

Dans cette cinquième étape, seule la concentration de l'HCl est optimisée.

Les teneurs en phosphore obtenues pour une concentration de 1M sont légèrement plus élevées que celles obtenues avec une concentration de 0.5M (Tableau 19).

**Tableau19** : Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par HCl. Effet de concentration.

Concentration	0.5M	1M
SK	410.11±2.08	412.93±2.14
SR	416.95±6.06	441.65±4.82

A travers les résultats obtenus, nous optimisons l'extraction du phosphore lié à l'apatite détritique avec une concentration d'HCl (1M) et un temps de contact de 16 heures.

#### IV.2.4. Optimisation du phosphore organique résiduel

De Groot et Golterman (1993) (13) montrent que cette forme est principalement formée de phytates et d'acide humique. La dégradation de la matière organique entraîne une libération des phosphates dans les eaux interstitielles due à un changement des conditions redox dans le sédiment (20). Pour déterminer la teneur en phosphore organique dans les sédiments, il est nécessaire de convertir le phosphore sédimentaire en orthophosphate.

- *Optimisation de la température de calcination*

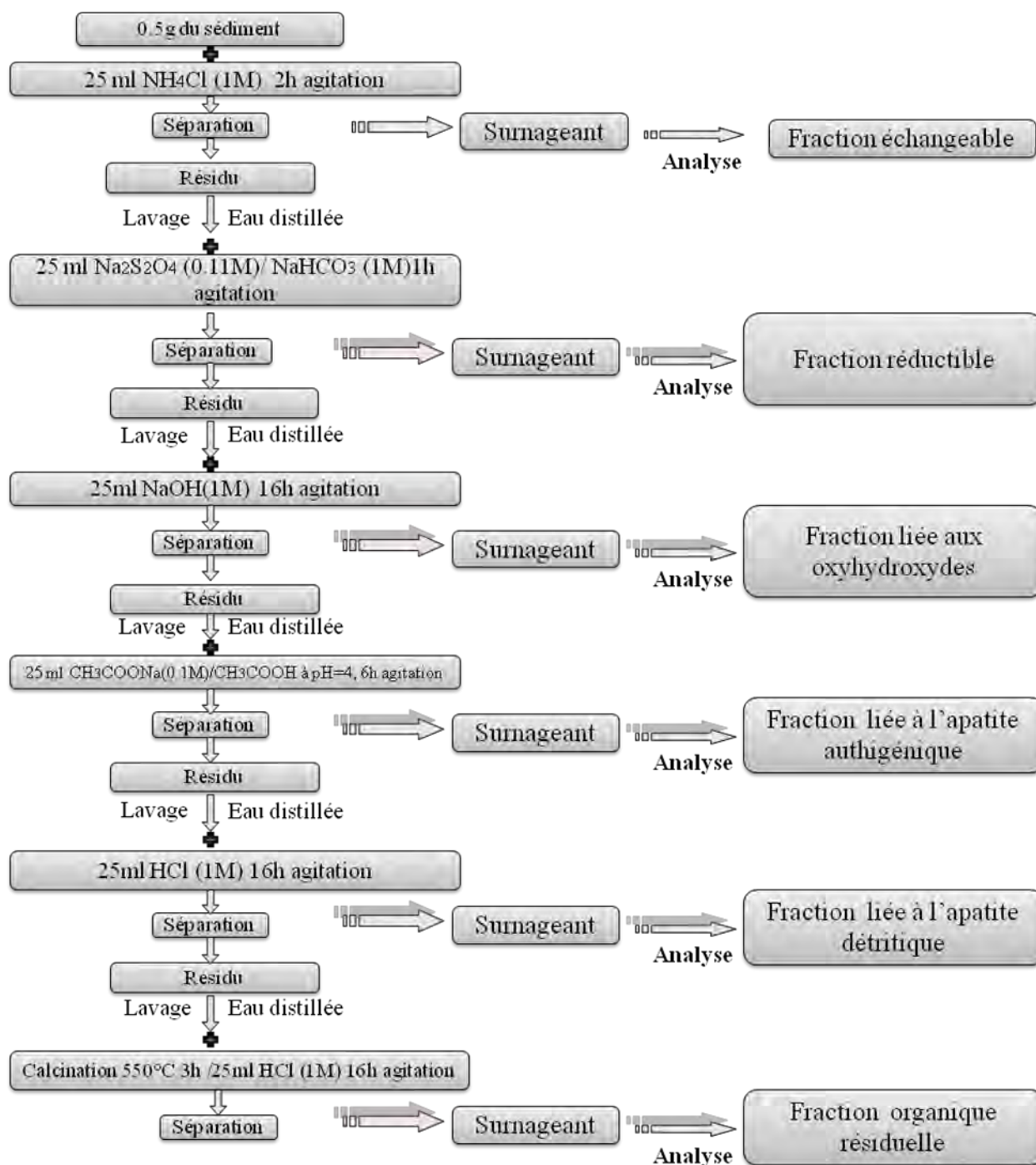
Le phosphore organique est extrait par l'acide chlorhydrique (1M) durant 16 heures d'agitation, après une calcination de 3 heures de temps. Deux températures de calcination sont testées.

Les valeurs présentées dans le Tableau 20, indiquent que le rendement d'extraction du phosphore organique après une calcination à 550°C est plus important que celui obtenu après calcination à 450°C.

**Tableau 20** : Quantité de phosphore (mg/kg) extraite par HCl après calcination.

Température de calcination	450°C	550°C
SK	96.04±0.64	116.53±7.99
SR	127.51±11.32	172.62±0.44

Le schéma d'extraction séquentielle optimisé est présenté dans la Figure 1, en distinguant six fractions, dont cinq fractions minérales et une fraction organique.



**Figure 1** : Schéma proposé pour l'extraction du phosphore dans les sédiments.

En comparant le schéma obtenu avec ceux de la littérature, nous pouvons apporter les améliorations suivantes (Tableau 21) :

**Tableau 21:** Améliorations proposées aux schémas d'extractions du phosphore dans les sédiments.

Fraction	Schémas	Réactifs	Inconvénients	Réactif et/ou Concentration proposé
Echangeable	Ruttenberg 1992 (12)	MgCl <sub>2</sub> (1M)	Effet de la force ionique	NH <sub>4</sub> Cl (1M)
	Engler et al 1977 (8), Bazer 1986 (11)	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (1M)	Interférence lors du dosage par la méthode au molybdate	
Réductible	Williams et al 1967 (4)	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (0.27M) +1g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + NaHCO <sub>3</sub> (0.11M)	Effet du pH	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0.11M)/ NaHCO <sub>3</sub> (1M)
Liée à l'apatite authigénique	Ruttenberg 1992 (12)	CH <sub>3</sub> COONa (1M)/ CH <sub>3</sub> COOH (pH=4)	Interférence lors du dosage par la méthode au molybdate	CH <sub>3</sub> COONa (0.1M)/ CH <sub>3</sub> COOH (pH=4)



## Références Bibliographiques

**(1) Chang, S.C. et JACKSON, M.L. 1957**

Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, 84: 133-144.

**(2) Redel, Y.D., Rubio, R., Rouanet, J. L. et Borie, F. 2007**

Phosphorus bioavailability affected by tillage and crop rotation on Chilean volcanic derived Ultisol. *Geoderma*, 139, pp. 388–396.

**(3) Muukkonen, P., Hartikainen, H., Lahti, K., Särkelä, A., Puustinen, M. et Alakukku, L. 2007**

Influence of no-tillage on the distribution and lability of phosphorus in Finnish clay soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 120: 299–306.

**(4) Williams, J.D.H., Syers, J.K. et Walker, T.W. 1967**

Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's Procedure1. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31: 736-739.

**(5) Williams, J. D. H., Syers, J. K., Shukla, S. S., Harris, R. F. et Armstrong, D. E. 1971**

Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environ. Sci. Technol.* 5: 1113-1120.

**(6) Li, W. C. 1973**

Exchangeable inorganic phosphate in lake sediments. Ph.D. thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisc. 133 pp.

**(7) Psenner, R., Pucsko, R. et Sager, M. 1984**

Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten - Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, 70: 111-155.

**(8) Engler, R. P., Brannon, J. M., Rose, J. et Bigham, G. 1977**

A practical selective extraction procedure for sediment characterization. In: Chen, T. F. (Ed.) *Chemistry of Marine Sediments*, pp. 163-171. Ann Arbor Science Publications.

**(9) Hieltjes, A. H. M. et Lijklema, L. 1980**

Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* 9: 405-407.

**(10) Bonzongo, J.C., Bertru, G. et 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.* 116: 61–69.

**(11) Balzer, W. 1986**

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

**(12) Ruttenberg, K.C. 1992**

Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.* 37, 1460-1482.

**(13) De Groot, C.J. et Golterman, H.L. 1993**

On the presence of organic phosphate in some Camargue sediments: evidence for the importance of phytate. *Hydrobiologia* 252: 117-126.

**(14) Golterman, H.L. 1996**

Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia* 335: 87-95.

**(15) Spear, R.D. 1970**

Release of phosphorus from lake sediments. Ph.D. thèse de Doctorat, Université de Wisconsin, Madison, Wisc. 243 pp.

**(16) Shukla, S. S. 1973**

Chemistry of inorganic phosphorus in lake sediments. Ph.D. thèse de Doctorat, Université de Wisconsin, Madison, Wisc. 171 pp.

**(17) Cowen, W. F. 1974**

Available phosphorus in urban run off and Lake Ontario tributary waters. Ph.D. thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisc. 309 pp.

**(18) Burrus De Boncourt, D. 1984**

Contribution à l'étude de transport du phosphore dans le Rhône Alpin. Thèse de Doctorat. Université de Genève. Institut F. A. Forel. Faculté des Sciences de Genève, 100 p.

**(19) Taoufik, M., Kemmou, S., Loukili Idrissi, L. et Dafir, J.E. 2004**

Comparaison de deux méthodes de spéciation du phosphore dans des sédiments de la partie aval du bassin Oum Rabiaa (Maroc). *Water Qual. Res. J. Canada*, 39: 50-56.

**(20) Michalet, A. 1998**

Le phosphate dans le compartiment sédimentaire fluvial : influence d'une station d'épuration. Thèse de Doctorat, Université de Lille. France. 221p.

**(21) Andrieux-Loyer, F. 1997**

Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne occidentale, 329p.

**(22) Golterman, H.L. 1998**

The distribution of phosphate over iron-bound and calcium-bound phosphate in stratified sediments. *Hydrobiologia* 364: 75–81.

**(23) Kuma, K., Nishioka, J. et Matsanaga, K. 1996**

Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: the influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.* 41: 396–407.

**(24) Zhou, Q., Gibson, C.E. et Zhu, Y. 2001**

Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in china and UK. *Chemosphere* 42: 221–225.

**(25) Harris, P. 1996**

Spéciation du phosphore dans le sédiment marin. Analyse des différents compartiments du phosphore par extractions séquentielles dans les sédiments marins du lagon de Papeete, Tahiti. DESS "Ingénierie de l'Eau - Mesures et Méthodes". Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, France. 67p.

**(26) Fytianos, K. et Kotzakioti, A. 2005**

Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of northern greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 100: 191–200.

**(27) Mohamed, T., Dafir, J.E. et Kemmou, S. 2005**

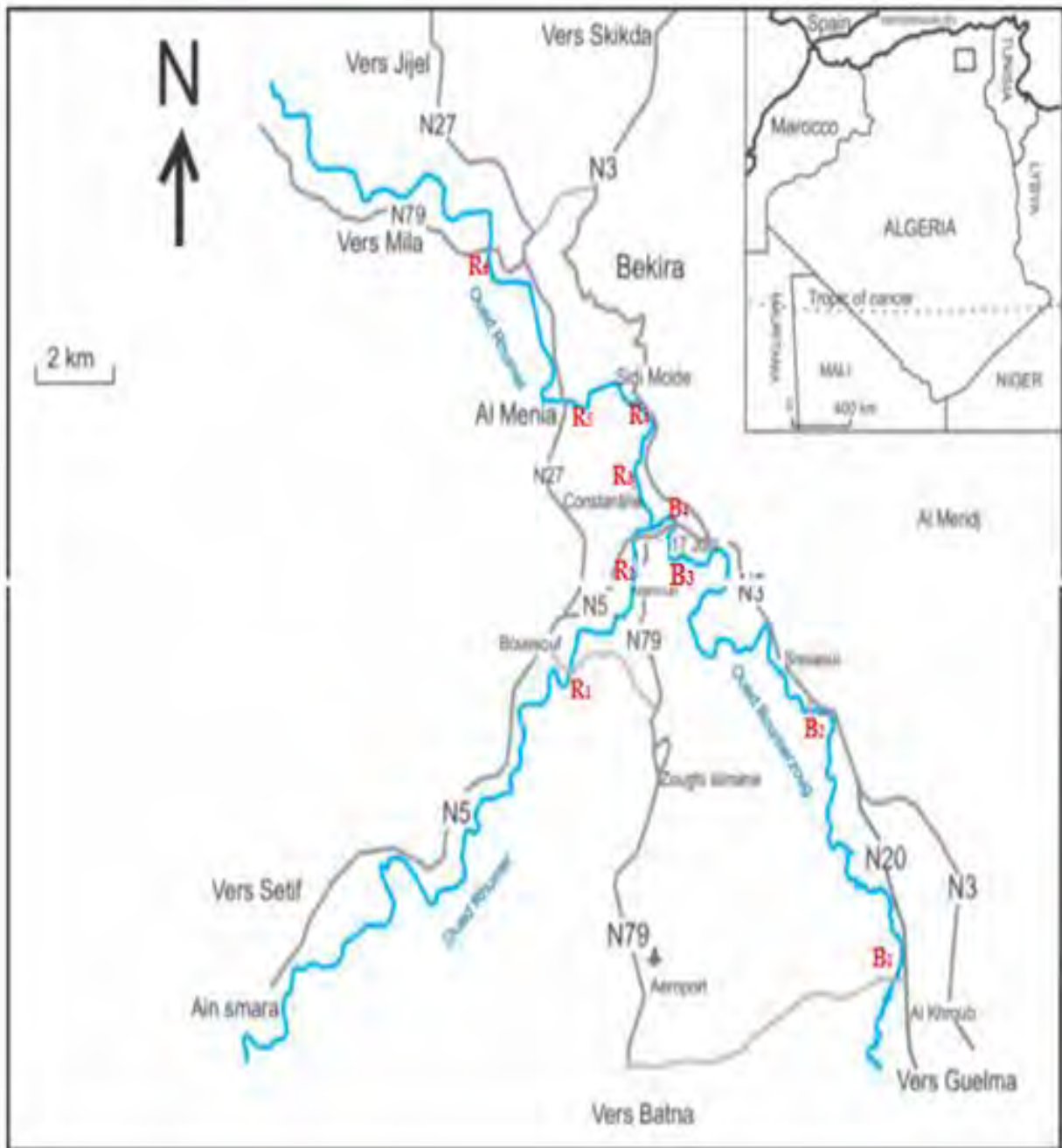
Comportement hydrogéochimique du phosphore dans le réservoir Imfout (Oum Rabiaa, Maroc). *Water Qual. Res. J. Canada*, 40: 202–21.

# ***CHAPITRE V***

***Evolution spatiotemporelle de la  
spéciation du phosphore dans les  
sédiments de oued Rhumel et son affluent  
Boumerzoug***

### V.1. Localisation des échantillons

Les échantillons de sédiments ont été prélevés le long des oueds Boumerzoug et Rhumel durant l'année 2012 : le 06 Janvier, le 13 Avril, le 22 Juin et le 28 Septembre. Les stations d'échantillonnage sont référencées par une lettre et un chiffre ; la lettre est liée au nom de l'oued. La localisation des stations de prélèvement est présentée dans les Figures 1 et 2 et les Tableaux 1 et 2.



**Figure 1:** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Rhumel et de oued Boumerzoug.

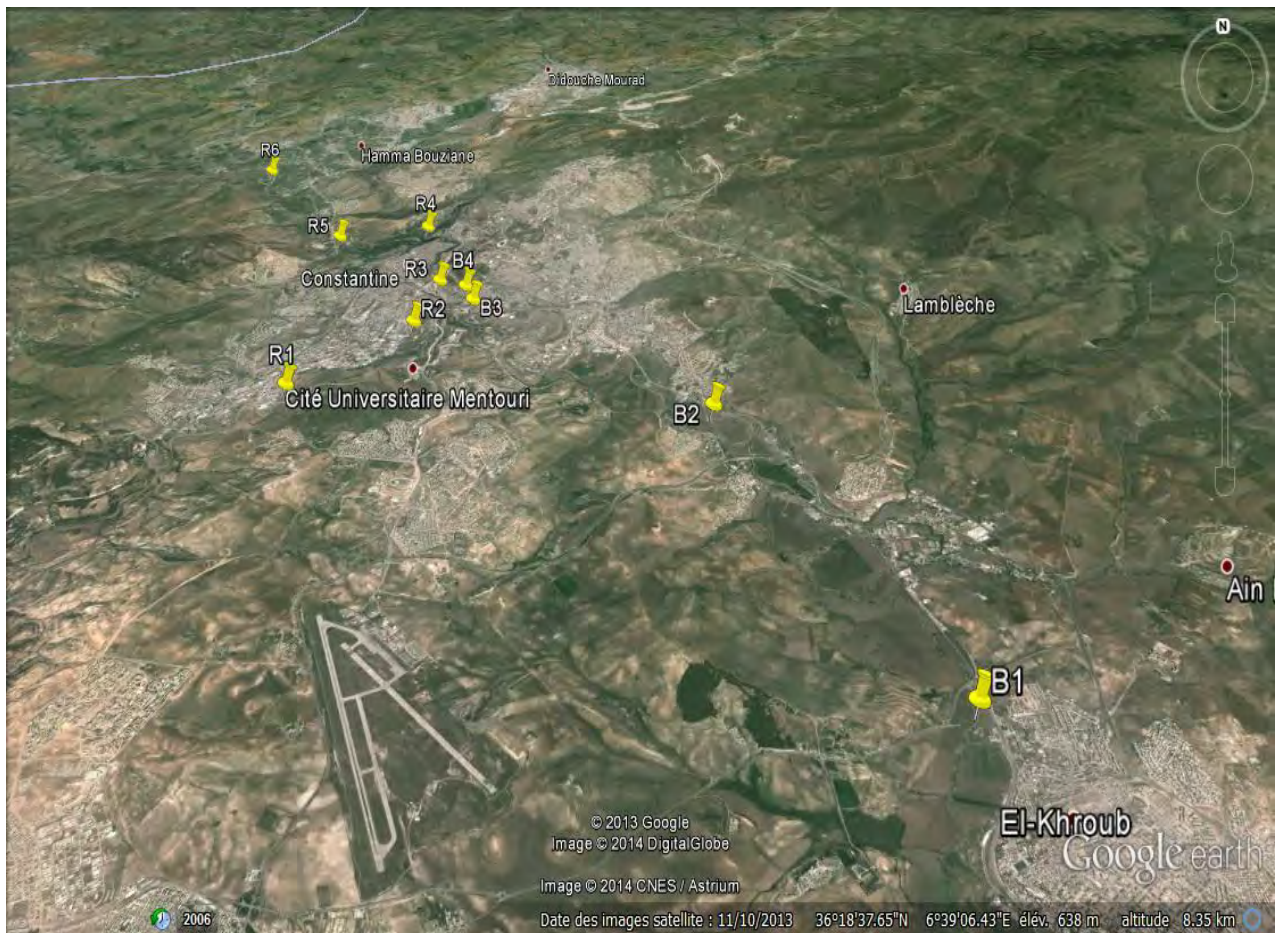


Figure 2 : Photo Satellite des stations de prélèvements.

**Tableau 1 :** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Boumerzoug.

<b>Stations</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Localisation</b>
<b>B1</b>	36°16'27.24"N	6°41'16.65"E	El Mouzina
<b>B2</b>	36°19'14.24"N	6°39'48.86"E	Sissaoui
<b>B3</b>	36°20'54.56"N	6°37'20.63"E	Stade 17 juin
<b>B4</b>	36°21'8.00"N	6°37'14.68"E	Gare routière

**Tableau 2 :** Localisation des stations d'échantillonnage de oued Rhumel.

<b>Stations</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Localisation</b>
<b>R1</b>	36°19'37.15"N	6°35'37.65"E	Zone industrielle (Palma)
<b>R2</b>	36°20'53.45"N	6°36'49.61"E	(Djnan el zaitoune)
<b>R3</b>	36°21'15.49"N	6°36'58.75"E	Madjez el Ghnem
<b>R4</b>	36°22'22.80"N	6°36'41.47"E	Sidi M'cid
<b>R5</b>	36°22'22.90"N	6°35'32.63"E	El Menia
<b>R6</b>	36°23'57.79"N	6°34'15.50"E	Chraket (route vers Ibn Ziad)

La pluviométrie enregistrée dans la zone de notre étude pendant l'année 2012 est illustrée dans la figure 3.

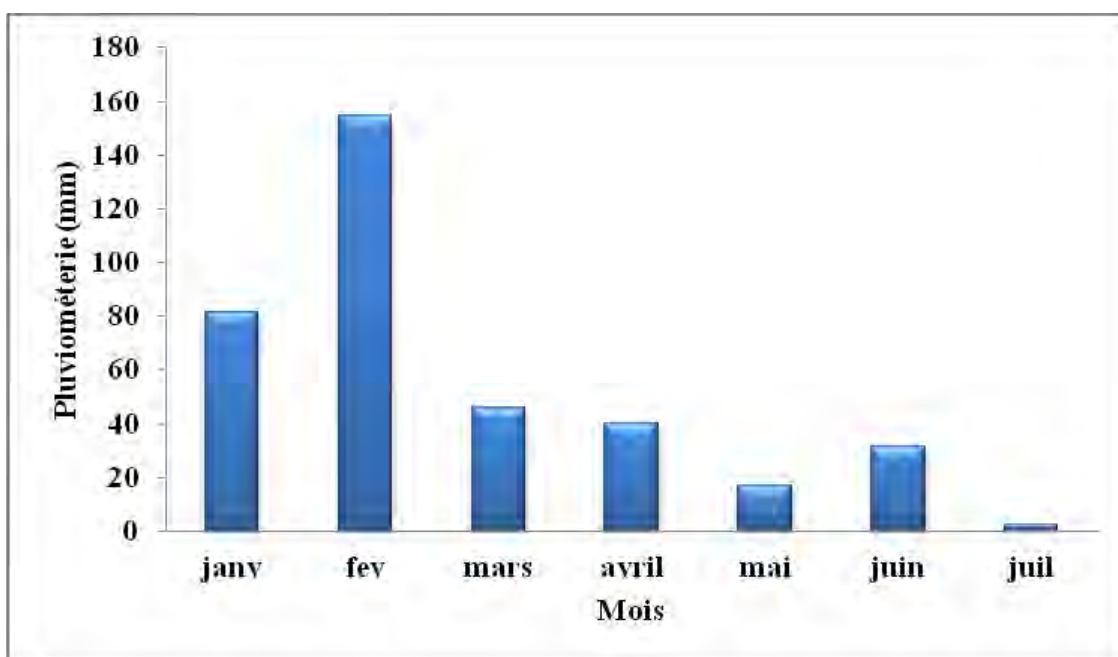


Figure 3 : Pluviométrie de l'année 2012 dans la ville de Constantine (A.N.R.H.).

## V.2. Caractérisation des sédiments

### V.2.1. Caractérisation physicochimique des sédiments

Les caractéristiques physico-chimiques des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel sont réunies respectivement dans les Tableaux 3 et 4.

Les mesures de pH des sédiments des deux oueds montrent les plus faibles valeurs en juin et septembre. Ce qui peut avoir une relation avec l'intense activité bactérienne (1). Généralement, la variation du pH s'explique par les mécanismes d'oxydation de la matière organique et de la réduction des nitrates et des oxydes de fer et de manganèse. La succession des réactions redox intervenant lors de ces processus, contribue à la modification de l'acidité du milieu (1, 2)

Les sédiments des deux oueds se caractérisent par une minéralisation élevée avec des variations spatiotemporelles importantes. Les valeurs de conductivité électrique sont plus faibles en période de crue; ce qui est attribué à la remise en suspension des particules fines. Les sédiments prélevés en juin et septembre se caractérisent par une conductivité électrique plus importante. Ce qui en relation avec le phénomène de stagnation dû au faible débit de l'eau durant cette période.



**Tableau 3:** Caractérisation physicochimique des sédiments de oued Boumerzoug.

Paramètre	Mois	Stations de prélèvements	pH	Conductivité électrique ( $\mu\text{S}/\text{Cm}$ )	Humidité résiduelle (%)
<b>Janvier</b>		<b>B1</b>	7.92	821	2.15
		<b>B2</b>	8.17	575	1.22
		<b>B3</b>	7.8	1076	2.19
		<b>B4</b>	7.9	704	1.95
<b>Avril</b>		<b>B1</b>	7.88	1177	0.035
		<b>B2</b>	7.61	1752	0.55
		<b>B3</b>	7.91	865	2.01
		<b>B4</b>	7.77	821	0.16
<b>Juin</b>		<b>B1</b>	8.23	779	0.43
		<b>B2</b>	7.77	1941	1.01
		<b>B3</b>	7.77	1620	0.3
		<b>B4</b>	7.77	1488	0.54
<b>Septembre</b>		<b>B1</b>	7.88	1193	1.92
		<b>B2</b>	7.79	1966	2.68
		<b>B3</b>	7.78	1438	1.7
		<b>B4</b>	7.77	2250	0.93

**Tableau 4:** Caractérisation physicochimique des sédiments de oued Rhumel.

Paramètre Mois	Stations de prélèvements	pH	Conductivité électrique ( $\mu\text{S}/\text{Cm}$ )	Humidité résiduelle (%)
<b>Janvier</b>	<b>R1</b>	7.75	1703	3.25
	<b>R2</b>	8.34	482	2.61
	<b>R3</b>	7.96	785	1.62
	<b>R4</b>	8.11	488	2.05
	<b>R5</b>	8	786	1.31
	<b>R6</b>	8.01	792	0.89
<b>Avril</b>	<b>R1</b>	8.12	775	0.29
	<b>R2</b>	8.01	1084	0.24
	<b>R3</b>	7.93	701	0.32
	<b>R4</b>	7.9	860	0.4
	<b>R5</b>	8.1	778	0.31
	<b>R6</b>	8.18	485	0.37
<b>Juin</b>	<b>R1</b>	7.77	1599	1.04
	<b>R2</b>	8	832	0.74
	<b>R3</b>	7.68	1822	0.94
	<b>R4</b>	7.68	1894	0.64
	<b>R5</b>	7.77	1569	0.31
	<b>R6</b>	7.7	2540	0.78
<b>Septembre</b>	<b>R1</b>	7.88	909	1.49
	<b>R2</b>	8.05	787	2.58
	<b>R3</b>	7.75	1467	1.31
	<b>R4</b>	7.72	2480	3.17
	<b>R5</b>	7.59	2610	3.89
	<b>R6</b>	7.63	2840	3.24

V.2.2. Caractérisation minéralogique

Les résultats de fluorescence X montrent que les principaux éléments constituant la composition des sédiments de oued Rhumel et de oued Bouemrzoug sont le calcium et le fer. Les spectres IR montrent la prédominance de la goethite, la Kaolinite et les carbonates. La composition minéralogique des sédiments ne montre pas une évolution spatiale importante. (Figure 4, 5, 6, 7, 8 et Annexe 3, 4).

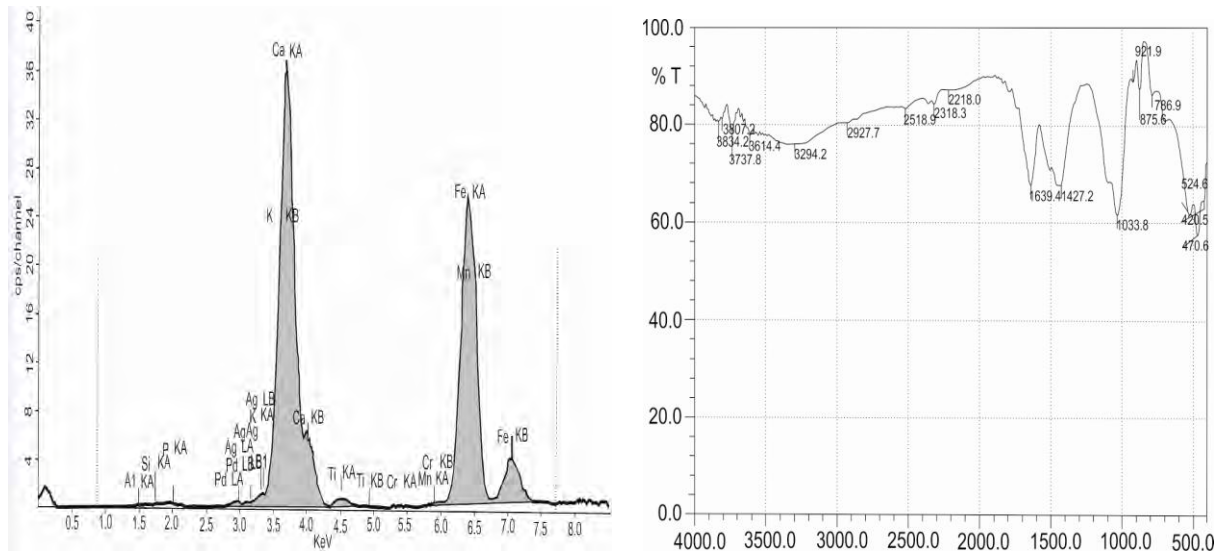


Figure 4 : Les spectres FX et IR du sédiment B1 d’oued Bouemrzoug prélevé en Avril.

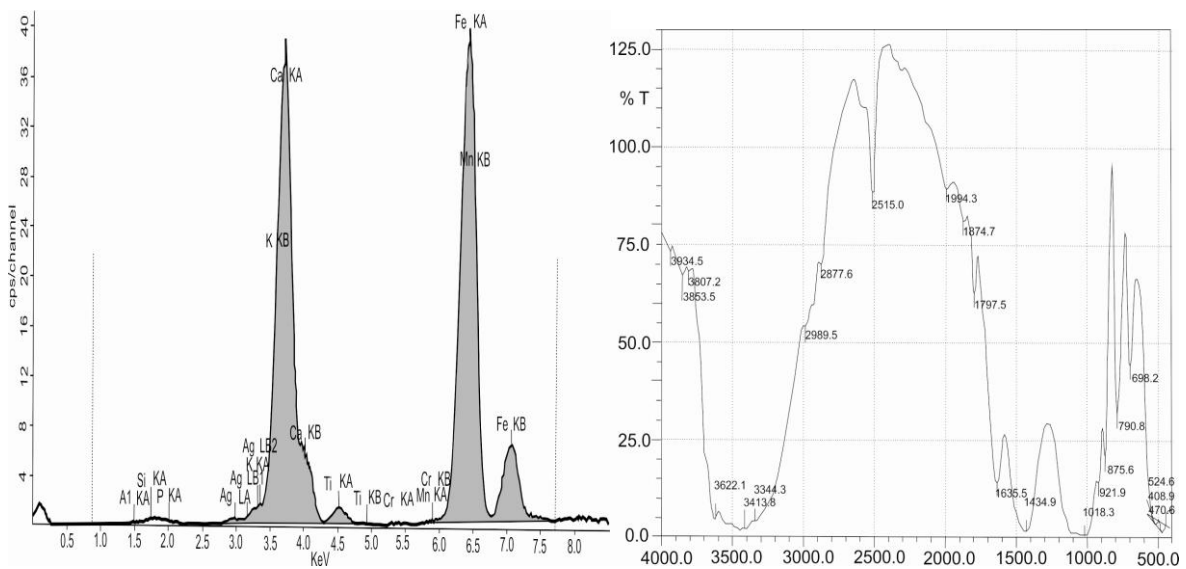


Figure 5 : Les spectres FX et IR du sédiment B3 d’oued Bouemrzoug prélevé en Avril.

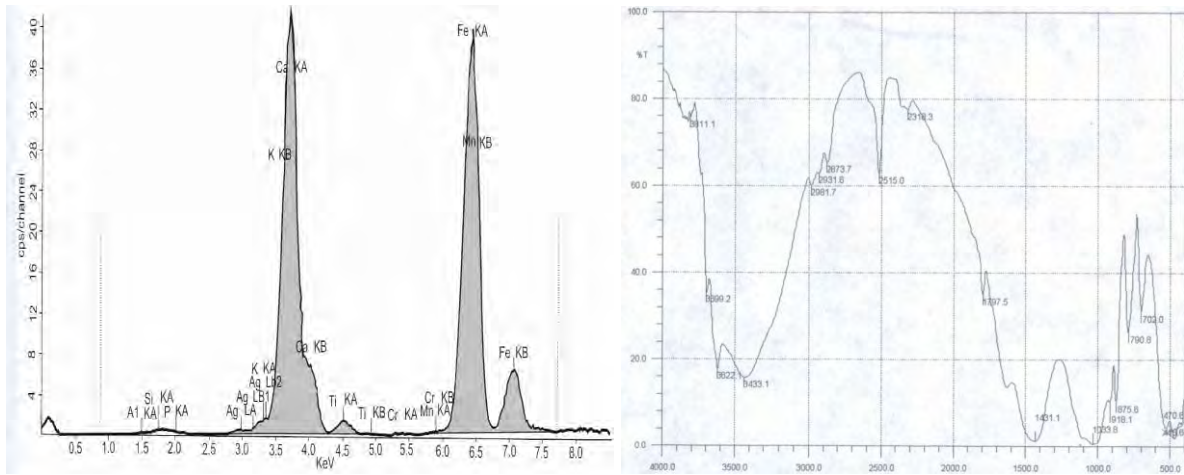


Figure 6 : Les spectres FX et IR du sédiment R1 d'oued Rhumel prélevé en Avril.

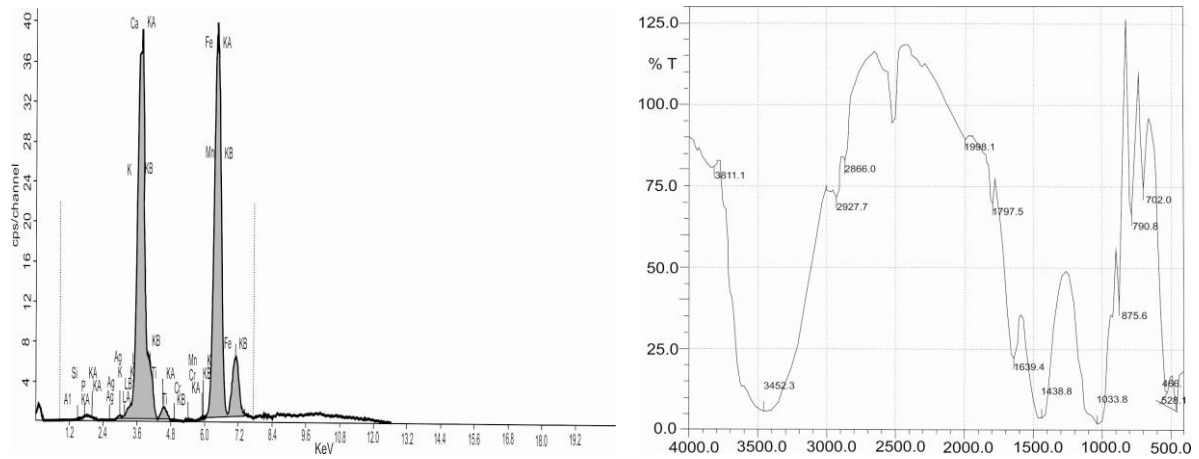


Figure 7 : Les spectres FX et IR du sédiment R4 d'oued Rhumel prélevé en Avril.

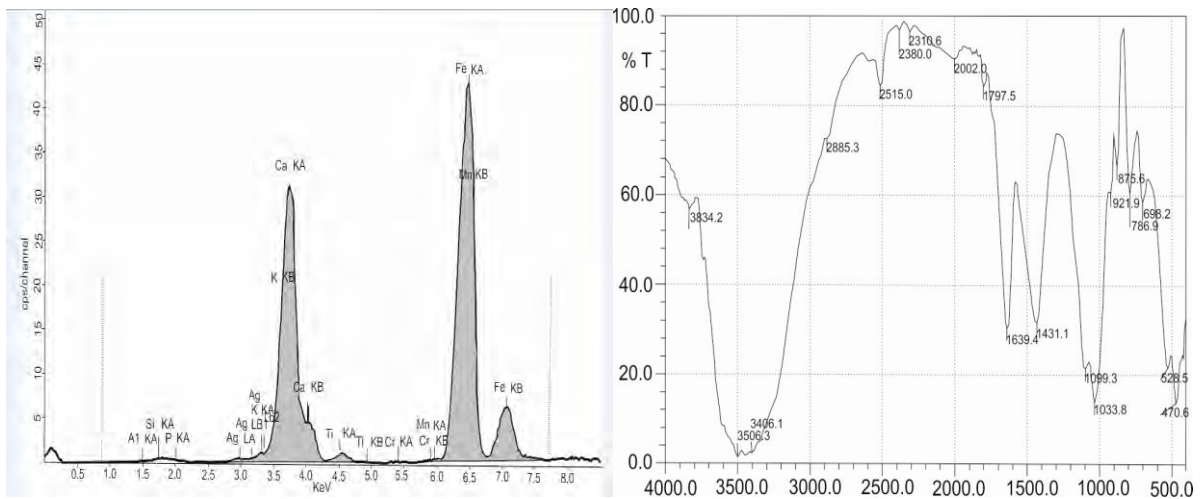


Figure 8 : Les spectres FX et IR du sédiment R6 d'oued Rhumel prélevé en Avril.

### V.3. Evolution spatiotemporelle du phosphore total

Les teneurs en phosphore total qui incluent les formes organiques et inorganiques dans les sédiments des deux oueds sont importantes (Tableau 5). Elles présentent une source potentielle de phosphore biodisponible pour la croissance des algues.

Les sédiments caractérisés par les concentrations les plus élevées en phosphore se situent en aval de la ville d'Elkhroub au niveau de l'oued Boumerzoug et en aval de la confluence de ce dernier avec oued Rhumel. L'évolution de ses teneurs montre une variation spatiale plus importante que la variation temporelle. Ce qui peut être attribué à la texture des sédiments qui semble être différente le long des deux oueds. Plusieurs auteurs ont rapporté que les teneurs en phosphore augmentent lorsque la taille des particules diminue car les petites particules ont tendance à se lier à la matière organique et à s'associer aux oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (3, 4). Par ailleurs, il a été suggéré que la variation spatiale du phosphore total est significativement en relation avec le phosphore organique. La variation saisonnière observée peut être expliquée par les changements dans les sources et les conditions hydro-climatiques (3, 5, 6, 7, 8, 9).

**Tableau 5:** Teneurs en phosphore total des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel (mg/kg).

Oued	Oued Boumerzoug				Oued Rhumel					
	B1	B2	B3	B4	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Janvier	2222.11	1981.18	1297.71	1257.88	1568	1140.29	1225.13	1337.74	1547.98	1115.13
Avril	2054.63	2536.65	988.34	1432.69	988.55	1021.35	1181.42	1551.77	1795.48	773
Juin	2055.65	1628.73	983.06	1295.84	1188.23	1144.04	1448.22	1425.99	985.08	1267.96
Septembre	2079.89	1828.82	1010.65	1013.2	988.2	1153.78	1315.75	2079.06	2203.45	2310.53

#### V.4. Evolution spatio-temporelle du phosphore échangeable

A quelques exceptions, les teneurs en phosphore soluble dans les sédiments des deux oueds sont du même ordre de grandeur. Les valeurs obtenues jugées comme des teneurs naturelles varient de 8mg/kg à 94 mg/kg au niveau de oued Boumerzoug et de 6 à 48 mg/kg au niveau de oued Rhumel (Figure 9). Les pics de concentrations du phosphore échangeable sont enregistrés en avril pour les sédiments de l'oued Boumerzoug et en avril et septembre pour oued Rhumel où de faibles pH sont enregistrés. Le phosphore échangeable est négativement corrélé au pH au mois d'avril.

Le long des deux oueds, une augmentation de la fraction échangeable est observée, ce qui peut être lié aux interactions avec les autres fractions de sédiments telles que la dissolution **(3)**. Une diminution du phosphore échangeable est observée entre Avril et Juin pour les sédiments de l'oued Boumerzoug. Ceci peut être dû à l'entraînement moins important de particules fines à cause du faible débit d'eau **(10)**. Au niveau de l'oued Rhumel, l'évolution saisonnière montre des fluctuations qui peuvent être en relation avec la variation du pH. Le long de l'oued, une augmentation des teneurs moyennes en phosphore échangeable est observée. Ce qui peut être attribué à l'augmentation des entrées de nutriments externes et/ou à des conditions favorisant un faible degré de perturbation des forces hydrodynamiques à l'interface eau - sédiments **(11)**.

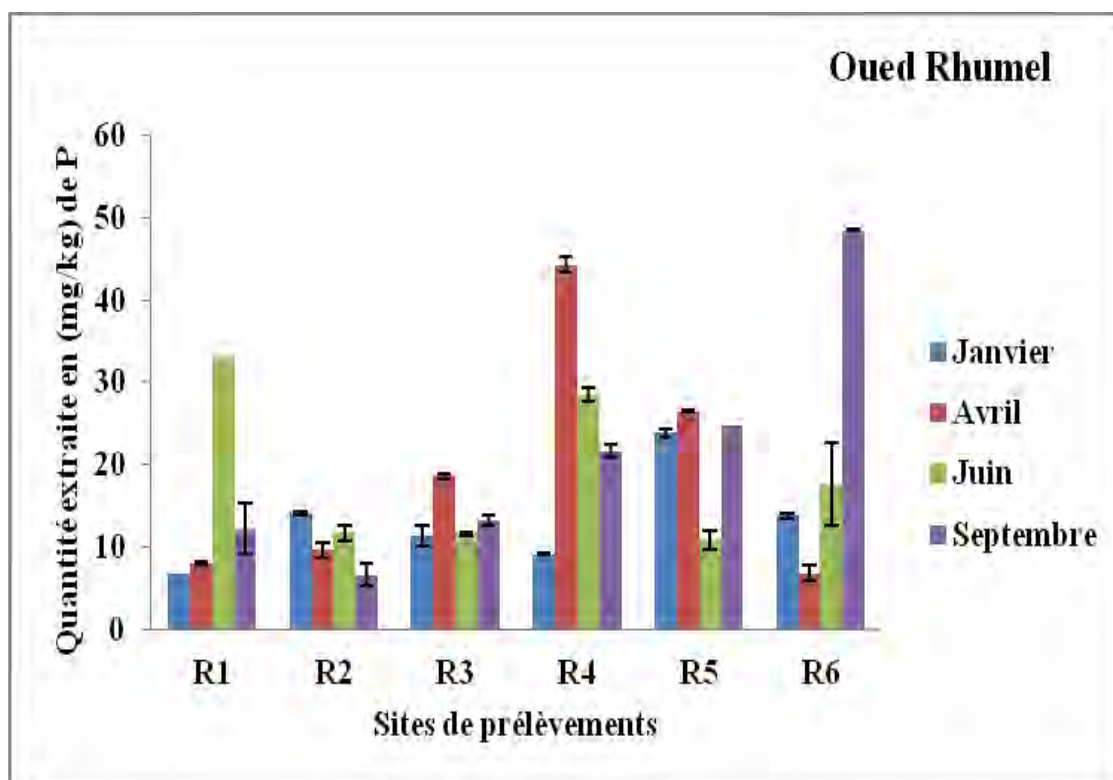
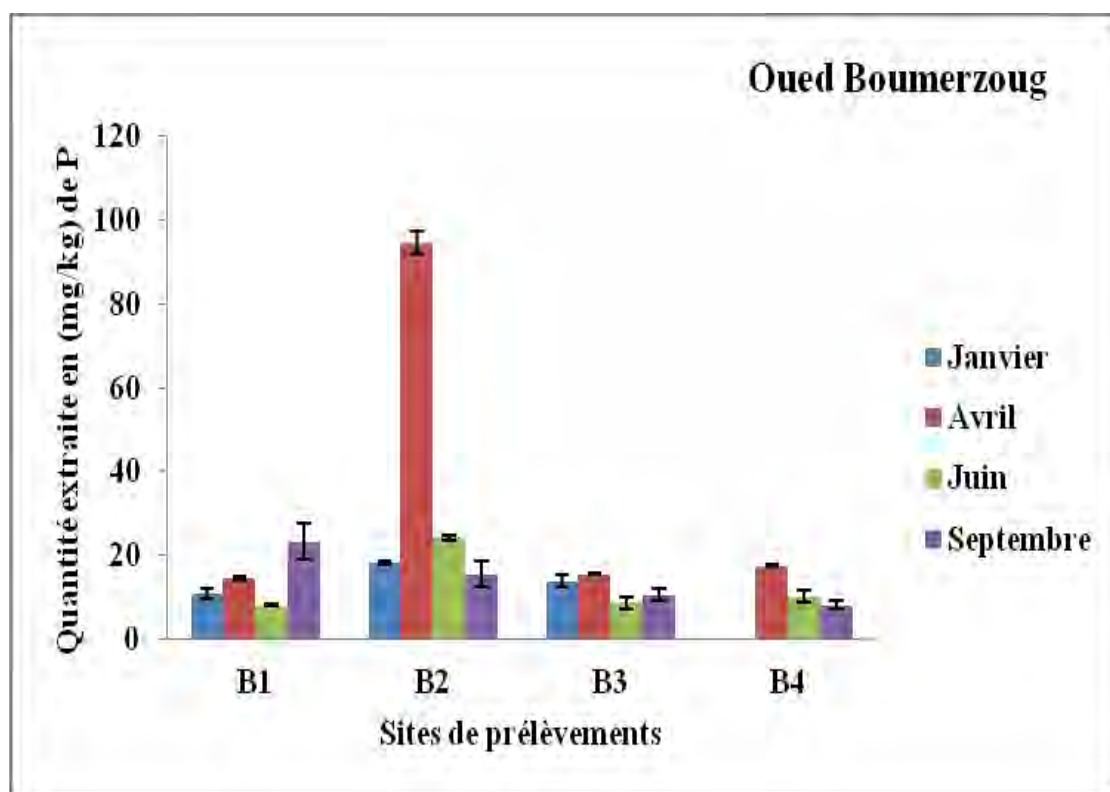


Figure 9: Evolution spatiotemporelle du phosphore échangeable dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

### **V.5. Evolution spatiotemporelle du phosphore lié au fer, à l'aluminium et au manganèse**

Dans les sédiments prélevés, le fer s'y trouve à des concentrations variant de 11.14 g/kg à 20.76g/kg pour les sédiments de l'oued Boumerzoug et de 12.08 g/kg à 22.32g/kg pour les sédiments de l'oued Rhumel (Tableau 6, 7). Généralement, la majeure partie du fer est contenue dans les fines particules de limon et d'argile. Welken et Weiller suggèrent que la forte teneur en fer peut être liée à la structure des silicates qui font partie des constituants majeurs des sédiments (12). Le long de l'oued Boumerzoug, les plus faibles teneurs en fer sont enregistrées aux mois de janvier et septembre. Ce qui est en relation avec la remise en suspension et la réduction du fer favorisées en période de crue et en saison chaude respectivement. Au niveau de l'oued Rhumel, les teneurs en fer ne présentent pas une évolution saisonnière homogène. Elles varient d'un site à un autre.

Les concentrations du manganèse sont nettement plus faibles que celles du fer (Tableau 6,7). Les plus faibles valeurs sont enregistrées en janvier et septembre. Les valeurs les plus importantes sont enregistrées au mois d'avril où l'activité photosynthétique est à son maximum, favorisant l'oxygénation des cours d'eau.

Les deux métaux montrent une même évolution spatiale en juin et septembre. Les coefficients de corrélation calculés par régression linéaire pour ces deux mois sont de 0.95 et 0.92 respectivement.

Les teneurs en aluminium des sédiments des deux oueds sont dans l'ensemble proches de celles du fer. Les concentrations varient de 11.2 g/kg à 19 g/kg au niveau de l'oued Rhumel et de 9g/kg à 19g/kg au niveau de l'oued Boumerzoug (Tableau 6, 7). L'aluminium est généralement considéré comme un marqueur de la fraction argileuse.



**Tableau 6:** Teneurs en fer, en aluminium et en manganèse des sédiments de oued Boumerzoug.

<b>Paramètres</b>	<b>Stations de</b>	<b>Fe (g/kg)</b>	<b>Al (g/kg)</b>	<b>Mn (mg/kg)</b>
<b>Mois</b>	<b>prélèvements</b>			
<b>Janvier</b>	<b>B1</b>	13.41	12.37	285.37
	<b>B2</b>	11.14	9.62	220.33
	<b>B3</b>	14.49	11.19	257.21
	<b>B4</b>	13.48	11.74	229.4
<b>Avril</b>	<b>B1</b>	14.26	15.71	519.46
	<b>B2</b>	16.39	18.04	530.75
	<b>B3</b>	15.84	12.99	459.79
	<b>B4</b>	15.23	14.42	437.47
<b>Juin</b>	<b>B1</b>	15.77	17.09	424.74
	<b>B2</b>	16.31	15.94	368.48
	<b>B3</b>	17.08	16.1	368.08
	<b>B4</b>	20.76	19.19	354.29
<b>Septembre</b>	<b>B1</b>	12.02	11.39	307.86
	<b>B2</b>	12.4	11.34	276.63
	<b>B3</b>	13.27	9.65	292.4
	<b>B4</b>	15.27	10.99	261.81

Tableau 7: Teneurs en fer, en aluminium et en manganèse des sédiments de oued Rhumel.

Paramètres Mois	Stations de prélèvements	Fe (g/kg)	Al (g/kg)	Mn (mg/kg)
Janvier	R1	15.66	18.43	324.5
	R2	16.97	15.66	367.34
	R3	12.09	11.2	273.61
	R4	17.95	12.95	245.28
	R5	19.61	14.58	261.04
	R6	20.77	13.7	234.38
Avril	R1	17.7	19.8	430.29
	R2	15.83	17.55	399.69
	R3	15.32	12.86	390.34
	R4	14.68	16.19	414.43
	R5	16.92	18.25	492.75
	R6	19.64	14.25	438.74
Juin	R1	15.25	17.35	294.24
	R2	14.12	16.65	293.57
	R3	16.54	16.28	349.71
	R4	14.48	12.75	285.6
	R5	13.63	14.11	317.62
	R6	21.17	19.59	408.28
Septembre	R1	12.08	11.78	238.82
	R2	16.62	17.13	272.99
	R3	14.76	12.26	287.5
	R4	18.38	15.97	320.98
	R5	20.43	18.55	325.81
	R6	22.32	19.88	345.77

### V.5.1. Evolution spatio-temporelle de la fraction réductible

Les teneurs du phosphore dans cette fraction atteignent 463 mg/kg au niveau de l'oued Boumerzoug et 514 mg/kg au niveau de l'oued Rhumel (Figure 10).

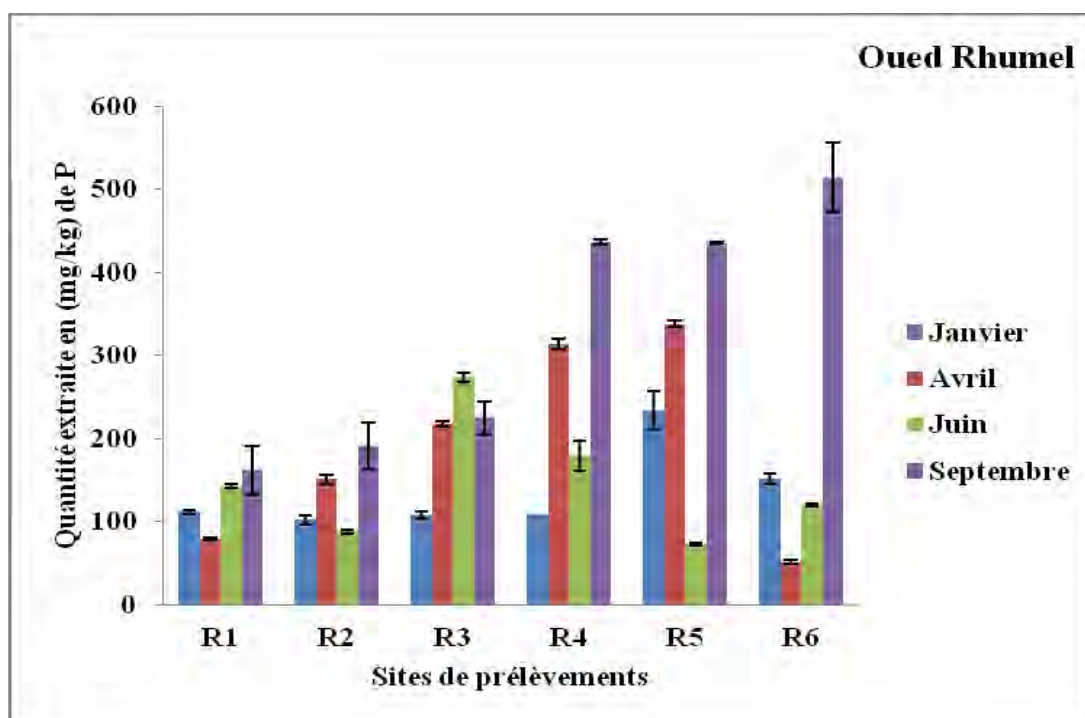
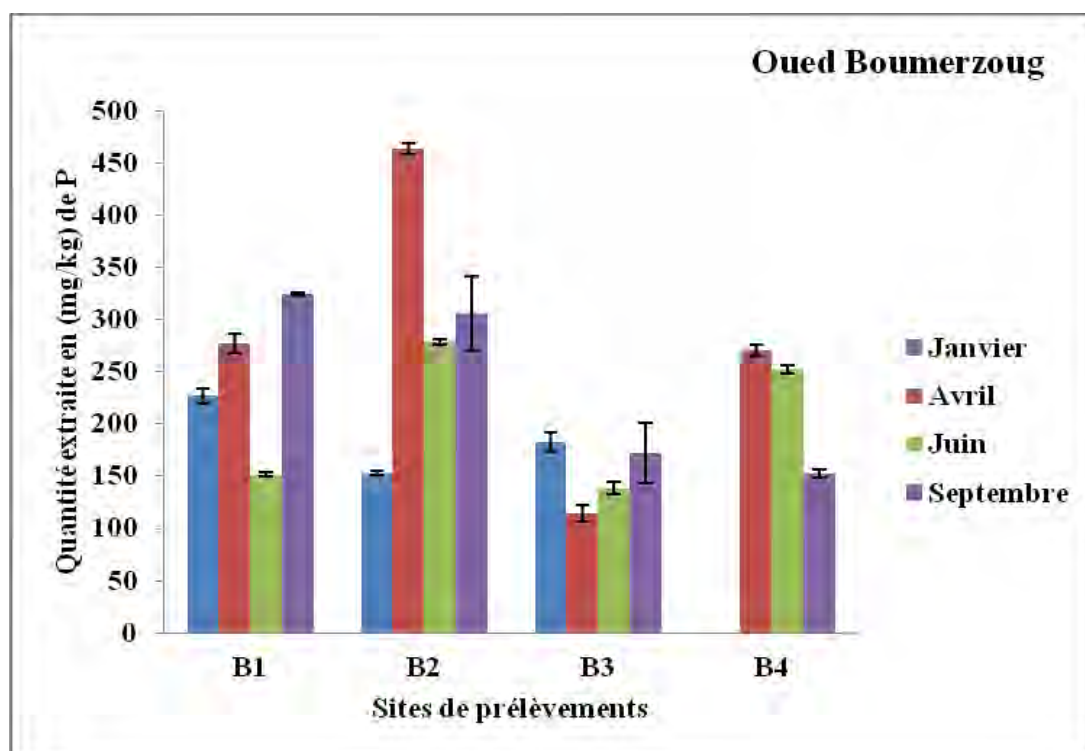
Le fer et le phosphore sont étroitement associés dans la plupart des sols et des sédiments (13, 14). En effet, l'existence d'une chimisorption des phosphates sur les hydroxo-complexes ferriques par échange de ligand et des réactions de surface ont été décrites par différents auteurs (7, 10, 15).

La fraction extraite à l'aide du mélange dithionite-bicarbonate est caractérisée par des variations importantes le long des deux oueds ainsi que d'une saison à une autre. Généralement, les teneurs en phosphore de cette fraction sont plus faibles au mois de janvier; ce qui a été observé pour les teneurs en fer et en manganèse. L'augmentation du pH pendant l'hiver favorise la mobilisation du phosphore car les phosphates sont substitués par des ions hydroxydes en milieu alcalin (16, 17). En conditions oxydantes, le phosphore libéré ne se réabsorbe qu'à pH faible (10).

Dans les sédiments de l'oued Rhumel, les plus faibles teneurs en phosphore lié à cette fraction sont enregistrées en aval de la ville de Constantine au niveau du site de prélèvement R6 caractérisé par le pH le plus élevé (8.18). Ce qui empêche l'adsorption des phosphates en décalant leur spéciation et en modifiant la charge de surface sur les oxyhydroxydes de fer (18, 19, 20).

Une diminution des concentrations en phosphore est enregistrée entre avril et juin pour certains sites (B1, B2 et B4, R2, R4 et R5). Cette diminution étant observée après le bloom phytoplanctonique printanier, peut être liée à une anoxie temporaire due à la minéralisation de la matière organique. Ce qui peut conduire à une solubilisation partielle du phosphore lié au fer (10).

Les teneurs en phosphore lié à la fraction réductible sont significativement et positivement corrélées avec les concentrations en fer. La contribution du phosphore lié au manganèse ne paraît pas significative à cause de l'importante différence de concentrations entre les deux métaux.



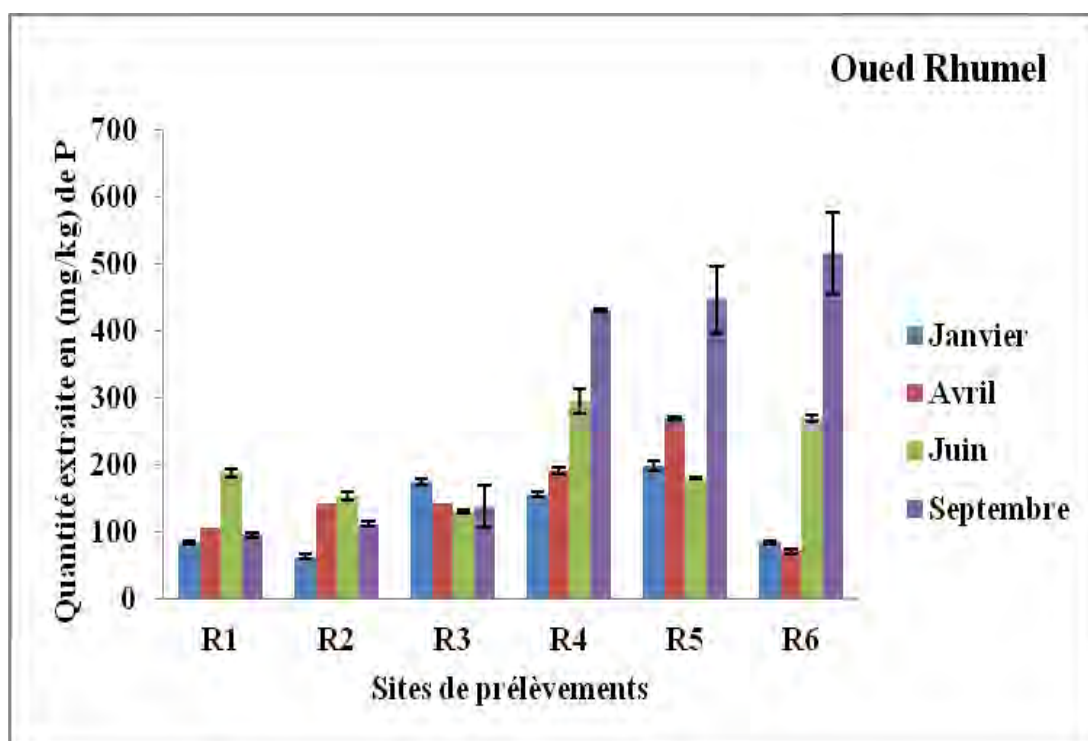
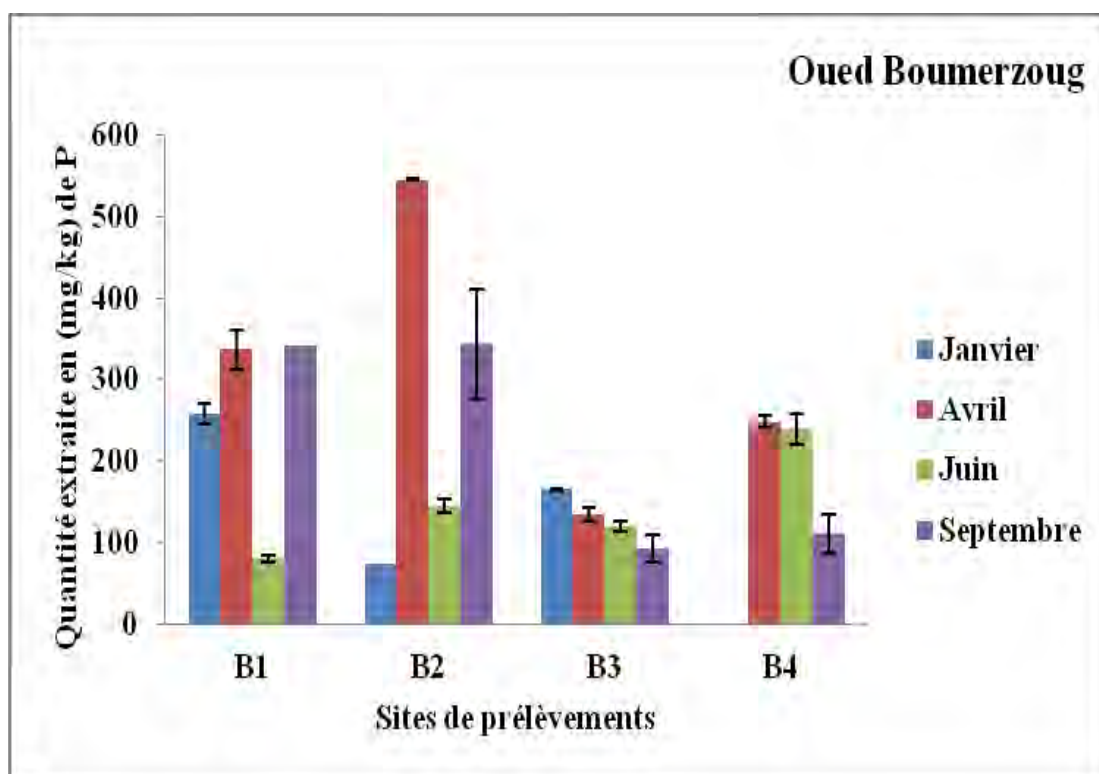
**Figure 10:** Evolution spatiotemporelle de la fraction réductible dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

### V.5.2. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée aux oxyhydroxydes

Les teneurs en phosphore dans cette fraction varient de 63.2mg/kg à 515.06 mg/kg pour les sédiments de oued Rhumel et de 73.95 à 545.06 mg/kg pour les sédiments de oued Boumerzoug (Figure 11). Les plus faibles teneurs sont enregistrées au niveau des sites B3, B4, R1, R2 et R3; ce qui n'est pas en relation avec les teneurs de l'aluminium ni celles du fer. Elles peuvent être justifiées par l'augmentation du pH qui inhibe l'adsorption de phosphate sur les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium.

Au niveau de la station de prélèvement B2, la plus forte concentration en phosphore lié à cette fraction est extraite des sédiments de l'oued Boumerzoug, au mois d'avril. La même observation a été enregistrée pour la fraction échangeable et celle liée aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Cela peut refléter un important apport de charge polluante.

Le long de l'oued Boumerzoug, les fluctuations spatiotemporelles des teneurs en phosphore lié à cette fraction sont en relation avec l'évolution des teneurs en aluminium. En effet, ces teneurs corréleront significativement et positivement avec celles de l'aluminium. Les coefficients de corrélation calculés par régression linéaire sont de 0.996 et 0.998 respectivement aux mois de Janvier et Avril.



**Figure 11:** Evolution spatiotemporelle de la fraction liée aux oxy hydroxydes dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

## V.6. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée au calcium

Le calcium s'est révélé être l'élément le plus abondant dans les sédiments étudiés. Les teneurs les plus importantes sont enregistrées au mois de janvier et les plus faibles sont enregistrées en période sèche (Tableau 8). Ce qui est attribué à l'évolution du pH. A quelques exceptions, les teneurs en calcium des sédiments prélevés en avril et septembre sont pratiquement identiques.

Les teneurs en calcium des sédiments prélevés le long de l'oued Boumerzoug, montrent une distinction entre les stations (B1, B2) et les stations (B3, B4). En effet, les sédiments déposés à la sortie de l'oued sont caractérisés par de faibles teneurs par rapport à ceux déposés en aval de la ville d'Elkhroub. Les teneurs en calcium des sédiments déposés au niveau du site B1, varient de 163.5 g/kg à 187.7g/kg. Cependant, celles des sédiments déposés au niveau du site B3 varient de 89g/kg à 116g/kg. Ceci reflète bien les différences qui existent entre les sédiments le long de l'oued.

Le long de l'oued Rhumel, les teneurs en calcium varient de 95g/kg à 182g/kg. Elles sont plus faibles en aval de la ville de Constantine. Les teneurs en calcium sont en corrélation positive avec les valeurs de pH en Juin ( $R=0.73$ ) et en Septembre ( $R= 0.74$ ).

**Tableau 8:** Teneurs en calcium des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel (g/kg).

Oued	Oued Boumerzoug				Oued Rhumel					
	B1	B2	B3	B4	R1	R2	R3	R4	R5	R6
<b>Janvier</b>	163.51	156.59	116.40	120.00	146.01	182.35	131.78	134.48	143.77	141.86
<b>Avril</b>	187.59	133.66	98.37	111.82	166.06	142.12	114.42	133.132	122.96	103.16
<b>Juin</b>	174.12	140.11	89.49	85.59	132.05	142.81	112.99	108.37	96.89	95.34
<b>Septembre</b>	168.76	145.15	90.35	115.44	155.01	145.32	111.50	132.79	120.47	99.54

### V.6.1. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'apatite authigénique

Les teneurs en phosphore lié à l'apatite authigénique sont comprises entre 24.1 mg/kg et 66.5 mg/kg pour les sédiments de l'oued Boumerzoug et entre 21.5mg/kg et 83.4mg/kg pour les sédiments de l'oued Rhumel (Figure 12). Au niveau de l'oued Rhumel, les sédiments de la zone situés en amont de la confluence avec oued Boumerzoug (R1 et R2), ainsi que ceux de la zone situés en aval de la ville de Constantine (R6) présentent les concentrations les plus faibles en comparaison avec les autres sédiments. Les plus importantes teneurs sont enregistrées au mois d'Avril aux niveaux des stations R4 (79.6mg/kg) et R5 (83.4mg/kg). Elles sont associées à des pH élevés, ce qui peut être attribué à une précipitation de l'hydroxyapatite.

Au niveau de l'oued Boumerzoug, les plus faibles teneurs du phosphore lié à cette fraction sont enregistrées au mois de juin

Les sédiments accumulent le phosphore et le calcium à travers la précipitation de la calcite et la coprecipitation du phosphore (21). L'influence du pH sur la capacité des sédiments à fixer le phosphore est souvent associée aux phénomènes d'adsorption et de coprecipitation avec la calcite à des pH élevés. La formation de l'hydroxyapatite sur les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  est favorisée à ces pH (1). La variation saisonnière de cette fraction est en relation avec l'influence du pH sur l'interaction du phosphore avec  $\text{CaCO}_3$ . Ainsi, en hiver, suite à l'augmentation du pH, le phosphore coprecipite. Cependant, en saison chaude la dissolution de la calcite par diminution du pH favorise son relargage.

### V.6.2. Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'apatite détritique

A quelques exceptions, les concentrations de la fraction liée à l'apatite détritique, sont dans l'ensemble stables dans l'espace et dans le temps (Figure 13). Cette fraction est majoritairement incluse dans la matrice cristalline des sédiments. Elle est peu sensible aux conditions physico-chimiques du milieu. L'évolution du phosphore lié à cette fraction est directement en relation avec la nature des sédiments. En effet, le phosphore lié au calcium corrèle significativement et positivement avec le calcium. Des coefficients de corrélation de 0.98 et 0.99 sont enregistrés en Avril et en Septembre respectivement.



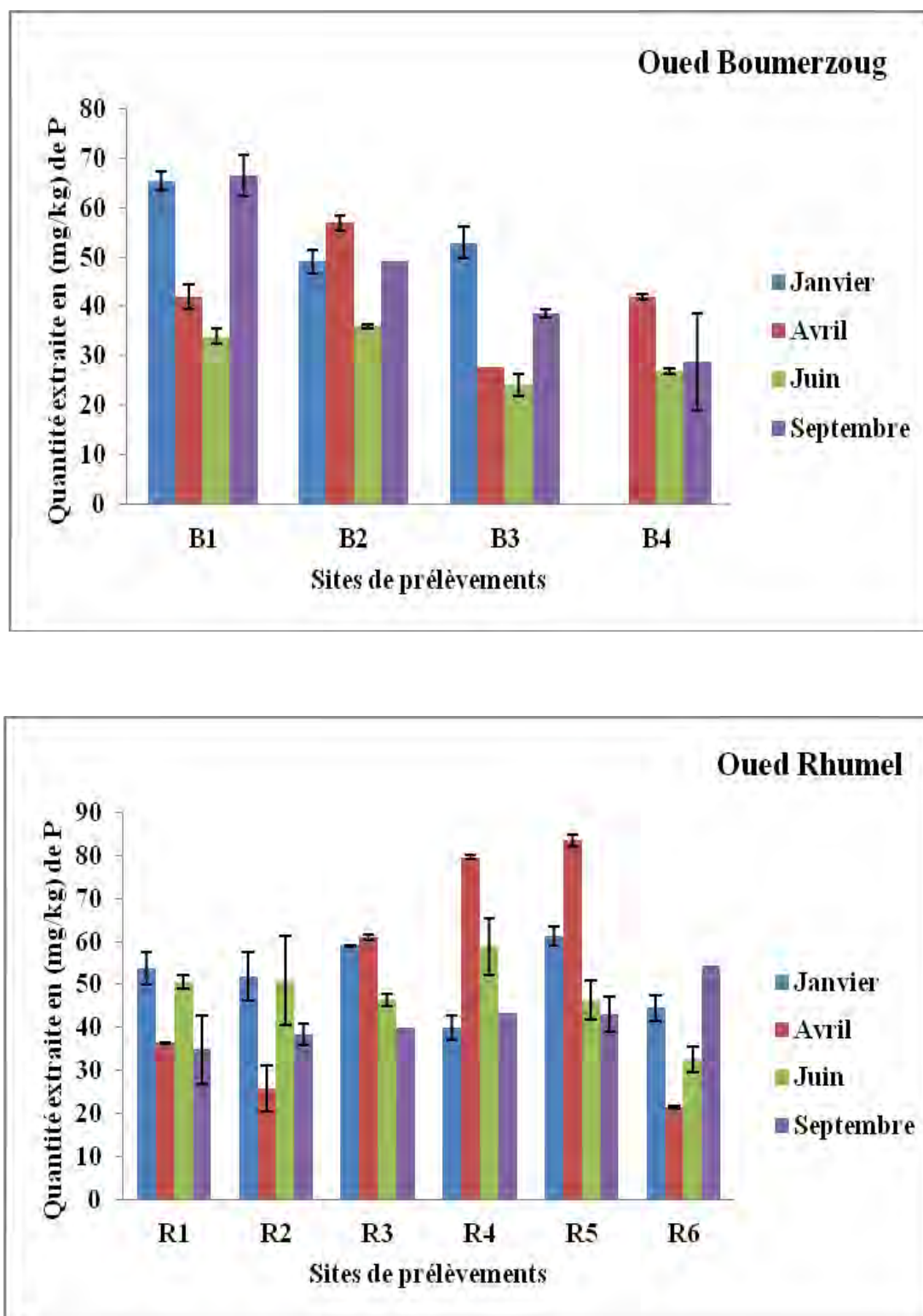


Figure 12: Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l’apatite authigénique dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

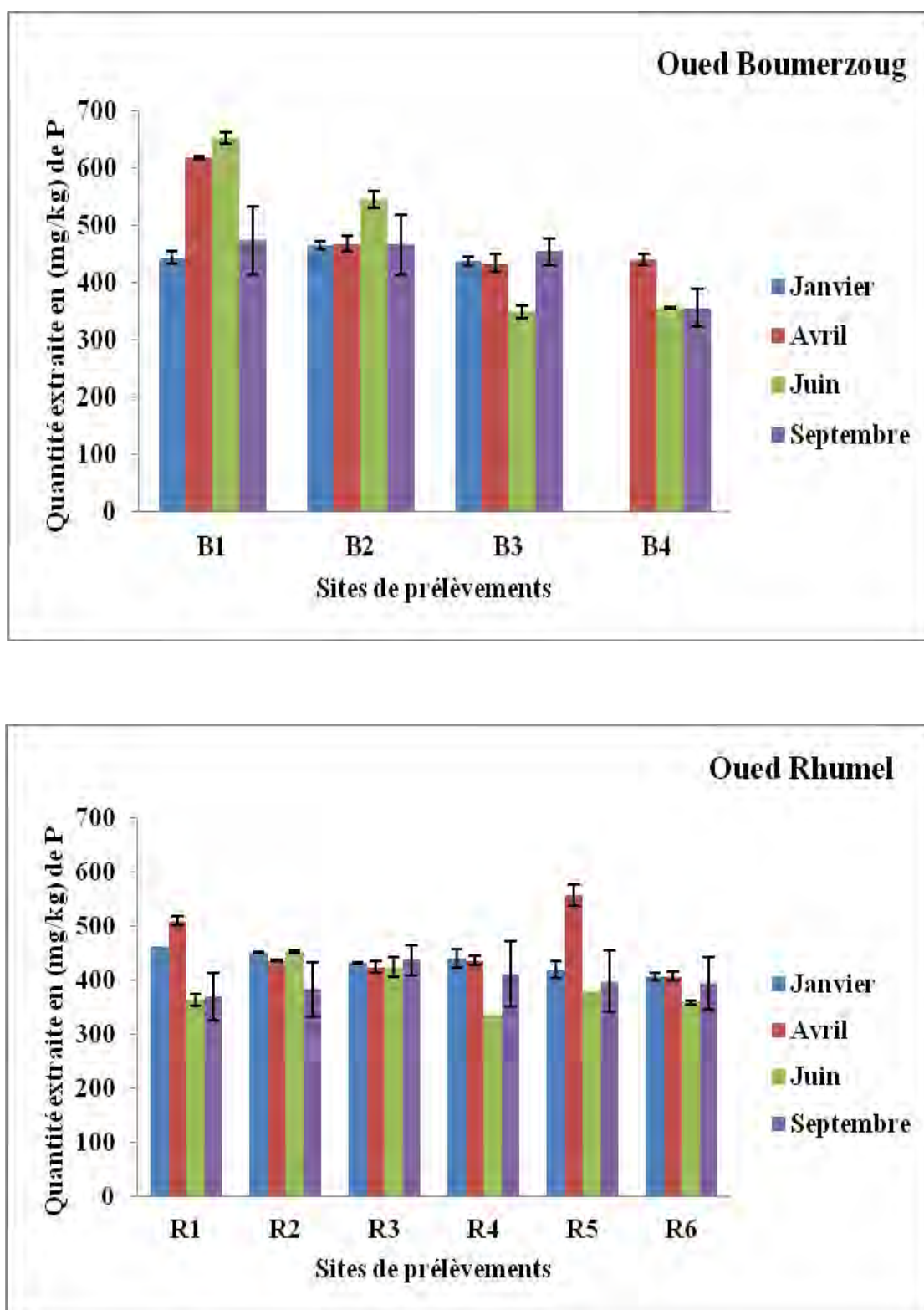


Figure 13: Evolution spatiotemporelle de la fraction liée à l'apatite détritique dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

### V.7. Evolution spatio-temporelle de la fraction liée à la matière organique résiduelle

Les teneurs en matière organique des sédiments de l'oued Rhumel varient de 3.7% à 16.6% ; ceux de l'oued Boumerzoug varient de 5,2% à 13,4% (Tableau 9). Ces valeurs présentent des variations spatio-temporelles importantes. Les teneurs les plus importantes en matières organiques dans les sédiments de l'oued Boumerzoug, sont enregistrées en janvier et avril. Ce qui est en relation directe avec l'oxygénation favorisée en cette période de l'année. Cependant, au niveau de l'oued Rhumel, les valeurs les plus importantes sont enregistrées au mois de septembre au niveau des sites de prélèvement R4, R5 et R6. Ce qui peut être en relation avec des conditions hydrodynamiques favorables pour le dépôt de nouveaux matériaux organiques (22). Au niveau de l'oued Boumerzoug, les teneurs enregistrées aux mois de juin et septembre sont plus faibles en comparaison avec les teneurs des autres saisons. L'augmentation de la température est responsable d'une augmentation de l'activité biologique et de la minéralisation de la matière organique.

Dans l'ensemble, des teneurs importantes en phosphore organique sont enregistrées dans les sédiments des deux cours d'eau, qui sont caractérisés par de fortes teneurs en matières organiques. Ces concentrations sont globalement comprises entre 111mg/kg et 329.9mg/kg, pour les sédiments de oueds Boumerzoug et entre 90mg/kg à 228.8mg/kg pour les sédiments de oued Rhumel (Figure 14).

Le long de l'oued Rhumel, les fluctuations des teneurs en phosphore organique montrent qu'elles ne s'accumulent durablement dans aucune zone du cours d'eau; suggérant une reminéralisation au moins partielle et une libération du phosphore vers la colonne d'eau (11).

L'évolution temporelle montre une diminution du phosphore organique d'Avril en Juin aux niveaux des stations B3, B4 situées sur l'oued Boumerzoug et R1, R2, R3, R4 et R5 situées sur l'oued Rhumel. Le phosphore organique, qui peut être, adsorbé, ou sous forme de débris végétaux, est minéralisé peu à peu et devient potentiellement biodisponible lors de l'augmentation de la température en période estivale (10). L'augmentation du phosphore organique en Juin dans les sédiments des autres sites, peut être expliquée par le dépôt de détritiques organiques.

Les teneurs en phosphore organique dans les sédiments de l'oued Rhumel prélevés en aval de la confluence avec l'oued Boumerzoug (R4, R5 et R6) évoluent dans le même sens que les

teneurs en matière organique. Au mois de septembre, une bonne corrélation (0.94) est enregistrée entre le phosphore organique et la matière organique.

**Tableau 9:** Teneurs en matière organique des sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel (g/kg).

Oued	Oued Boumerzoug				Oued Rhumel					
	B1	B2	B3	B4	R1	R2	R3	R4	R5	R6
<b>Mois</b>										
<b>Janvier</b>	92.58	60.98	83.79	83.04	87.58	68.37	75.56	72.34	74.80	52.29
<b>Avril</b>	73.06	133.86	52.56	91.35	82.40	97.09	59.49	84.98	80.75	37.70
<b>Juin</b>	68.09	84.04	55.06	79.96	99.63	87.96	83.49	66.69	51.69	76.17
<b>Septembre</b>	87.26	84.90	52.37	68.70	63.37	70.68	72.99	114.95	151.21	165.78

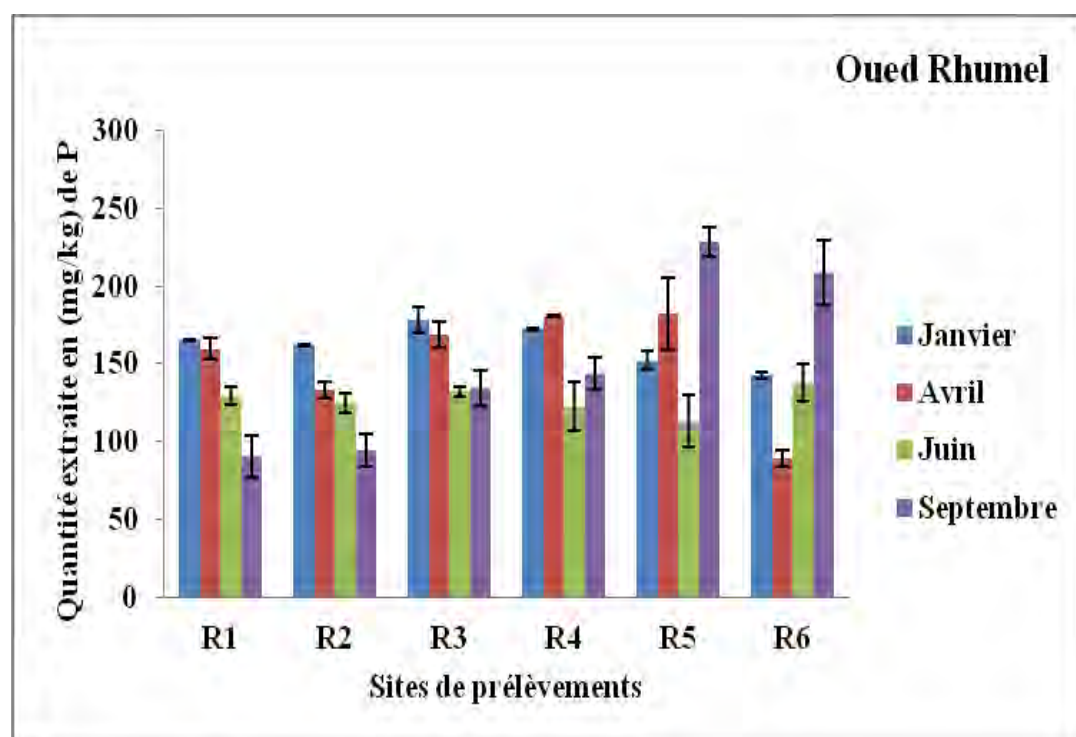
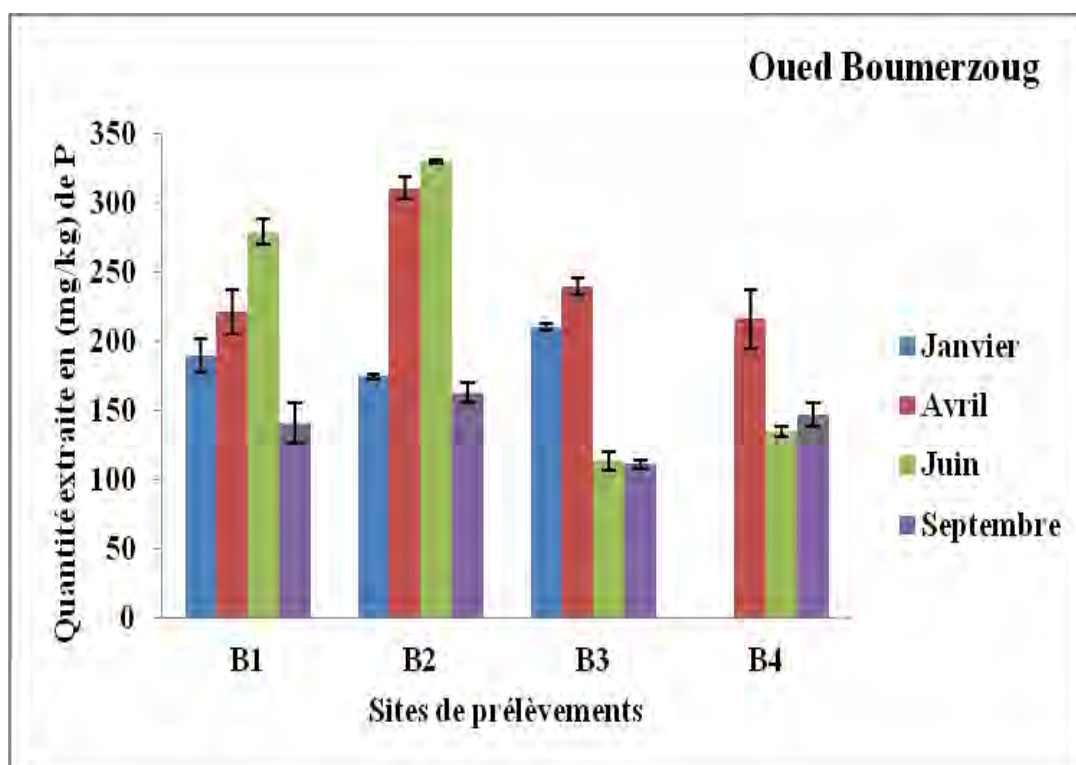
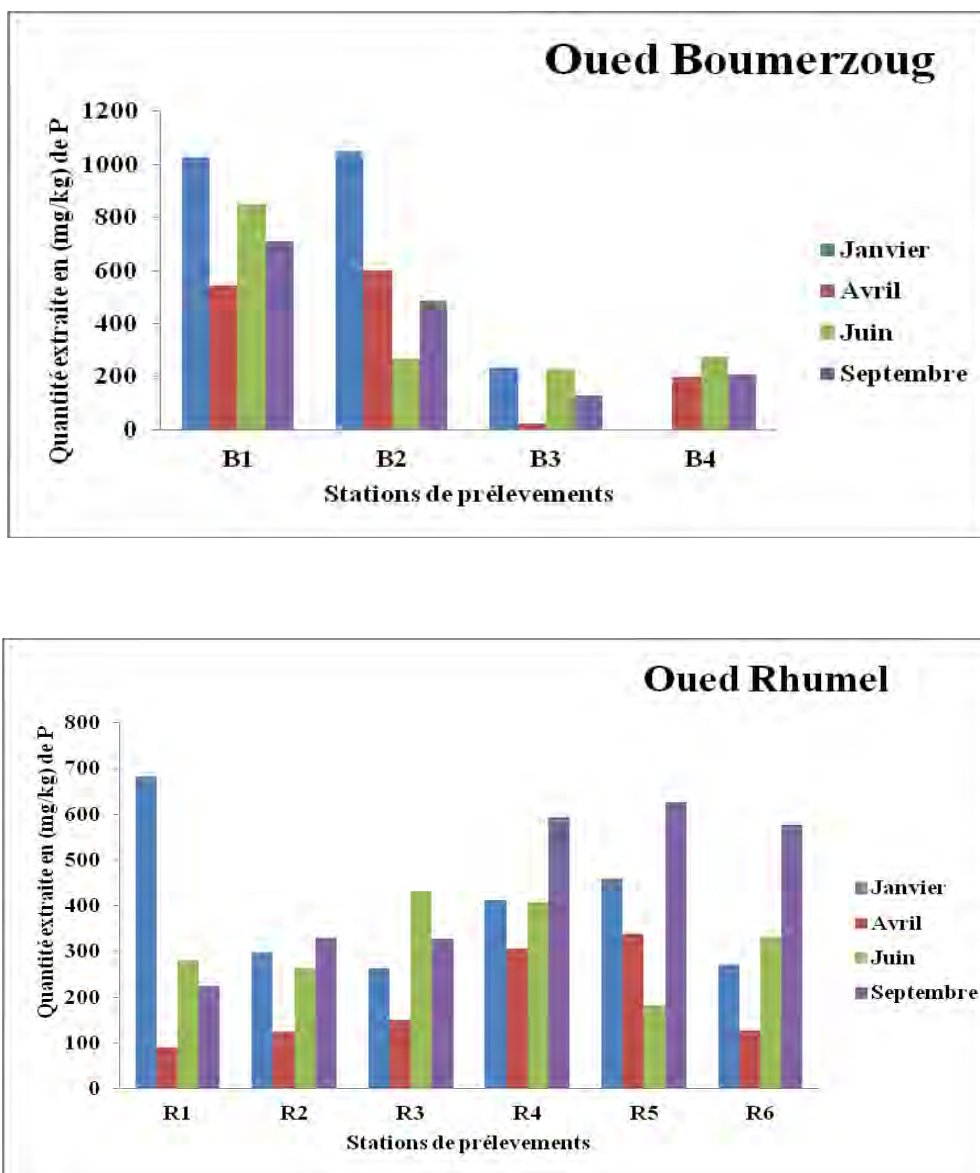


Figure 14: Evolution spatio-temporelle de la fraction liée à la matière organique résiduelle dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

### V.8. Evolution spatiotemporelle de la fraction résiduelle

La fraction résiduelle est déduite de la différence entre les teneurs en phosphore total et la somme de ces teneurs dans les six fractions précédentes (Figure 15). Dans cette fraction, le phosphore peut être associé aux oxydes de fer cristallins, aux silicates (23) et aux espèces cristallines aluminiumo-silicates (24).

Au niveau de l'oued Boumerzoug, l'évolution spatiale de la fraction résiduelle est plus importante que l'évolution saisonnière. Cependant, au niveau de l'oued Rhumel, des fluctuations sont observées aussi bien dans le temps que le long du cours d'eau.



**Figure 15 :** Evolution spatiotemporelle de la fraction résiduelle dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

## V.9. Distribution du phosphore non résiduel dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel

Les résultats de la spéciation du phosphore dans les sédiments étudiés montrent qu'il se trouve majoritairement sous forme inorganique (Figure 16). Le long des deux cours d'eau, la fraction échangeable est la plus faible par rapport aux autres fractions, suivie de celle liée à l'apatite authigénique. La fraction liée à l'apatite détritique représente la fraction la plus importante du phosphore non résiduel.

L'importance de la contribution de la fraction du phosphore lié au calcium peut avoir aussi une relation avec la réadsorption du phosphore extrait durant l'étape précédente (25). En plus, la fraction organique susceptible d'être solubilisée par l'extraction acide contribue à surestimer les teneurs en phosphore extrait lors de cette étape.

Au mois de septembre, la contribution de la fraction organique résiduelle est moins importante dans les sédiments des deux oueds. Cependant, celle liée à l'apatite authigène est relativement plus importante dans les sédiments de l'oued Boumerzoug. Au cours de la décomposition microbienne, le phosphore organique peut être transformé en fluorapatite authigène (26, 17, 27). Ainsi, le phosphore libéré de la dégradation du phosphore organique peut être capturé par le carbonate authigène (26, 28).

La contribution de la fraction réductible se caractérise par une évolution saisonnière au niveau des deux oueds. Elle se rapproche de celle du phosphore organique.

Généralement, la distribution du phosphore dans les sédiments de l'oued Rhumel est caractérisée par des fluctuations spatio-temporelles qui montrent l'importance des perturbations dues aux différents apports en phosphore que reçoit l'oued.

Au niveau de l'oued Boumerzoug, l'évolution spatiale de la spéciation du phosphore montre une corrélation négative entre le phosphore échangeable et celui lié aux fractions réductible, oxyhydroxydes et calcite authigénique. Ce qui implique un transfert du phosphore entre les différents compartiments des sédiments le long de l'oued. Le phosphore organique est négativement corrélé à celui lié à l'apatite détritique, confirmant la possibilité d'interaction entre les deux fractions lors des extractions.

En saison chaude, le phosphore réductible varie négativement avec le phosphore lié à l'apatite; ce qui suggère aussi le transfert du phosphore entre les fractions des sédiments.

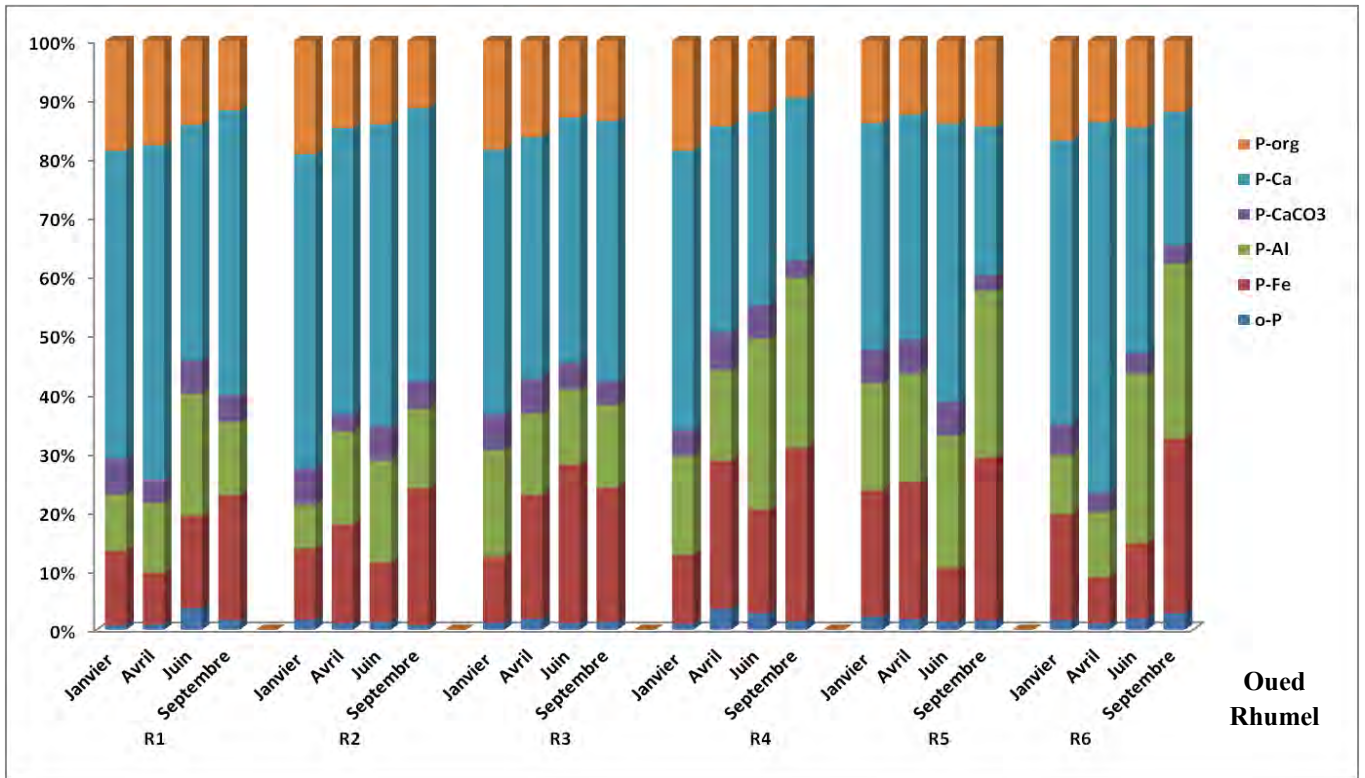
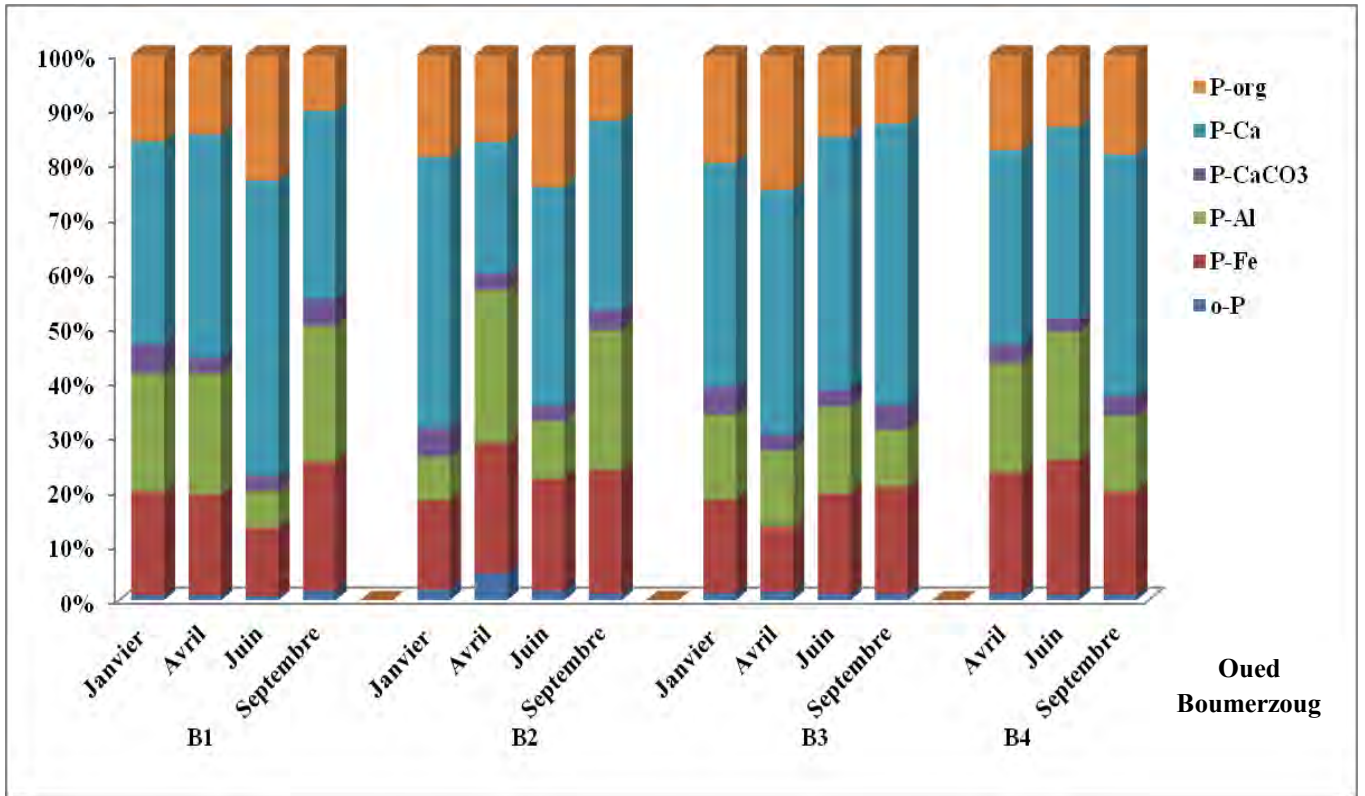


Figure 16 : Evolution spatiotemporelle de la distribution du phosphore dans les sédiments oueds Boumerzoug et Rhumel.



Généralement, seules les fractions du phosphore organique et celles liées au fer, à l'aluminium et au manganèse, montrent une évolution temporelle dans l'ordre de leur contribution dans la rétention du phosphore (Tableaux 10 et 11).

**Tableau 10:** Ordre de contribution des fractions dans la rétention du phosphore non résiduel dans les sédiments de oued Boumerzoug.

<b>Echantillon</b>	<b>Mois</b>	<b>Classement</b>
<b>B1</b> (en aval de la ville d'El-Khroub)	<b>Janvier</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < réductible < oxhydorxydes < apatite détritique
	<b>Avril</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < réductible < oxhydorxydes < apatite détritique
	<b>Juin</b>	Echangeable < apatite authigénique < oxhydorxydes < réductible < organique résiduel < apatite détritique
	<b>Septembre</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < réductible < oxhydorxydes < apatite détritique
<b>B4</b> (en amont de la confluence avec oued Rhume)	<b>Avril</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < oxhydorxydes < réductible < apatite détritique
	<b>Juin</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < oxhydorxydes < réductible < apatite détritique
	<b>Septembre</b>	Echangeable < apatite authigénique < oxhydorxydes < organique résiduel < réductible < apatite détritique

**Tableau 11:** Ordre de contribution des fractions dans la rétention du phosphore non résiduel dans les sédiments de oued Rhumel.

<b>Echantillon</b>	<b>Mois</b>	<b>Classement</b>
<b>R1</b> (Entrée de la ville de Constantine)	<b>Janvier</b>	Echangeable < apatite authigénique < oxhydorxydes < réductible < organique résiduel < apatite détritique
	<b>Avril</b>	Echangeable < apatite authigénique < réductible < oxhydorxydes < organique résiduel < apatite détritique
	<b>Juin</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < réductible < oxhydorxydes < apatite détritique
	<b>Septembre</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < oxhydorxydes < réductible < apatite détritique
<b>R6</b> (En aval de la ville de Constantine)	<b>Janvier</b>	Echangeable < apatite authigénique < oxhydorxydes < organique résiduel < réductible < apatite détritique
	<b>Avril</b>	Echangeable < apatite authigénique < réductible < oxhydorxydes < organique résiduel < apatite détritique
	<b>Juin</b>	Echangeable < apatite authigénique < réductible < organique résiduel < oxhydorxydes < apatite détritique
	<b>Septembre</b>	Echangeable < apatite authigénique < organique résiduel < apatite détritique < réductible < oxhydorxydes

### **V.10. Evaluation de la disponibilité du phosphore dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel**

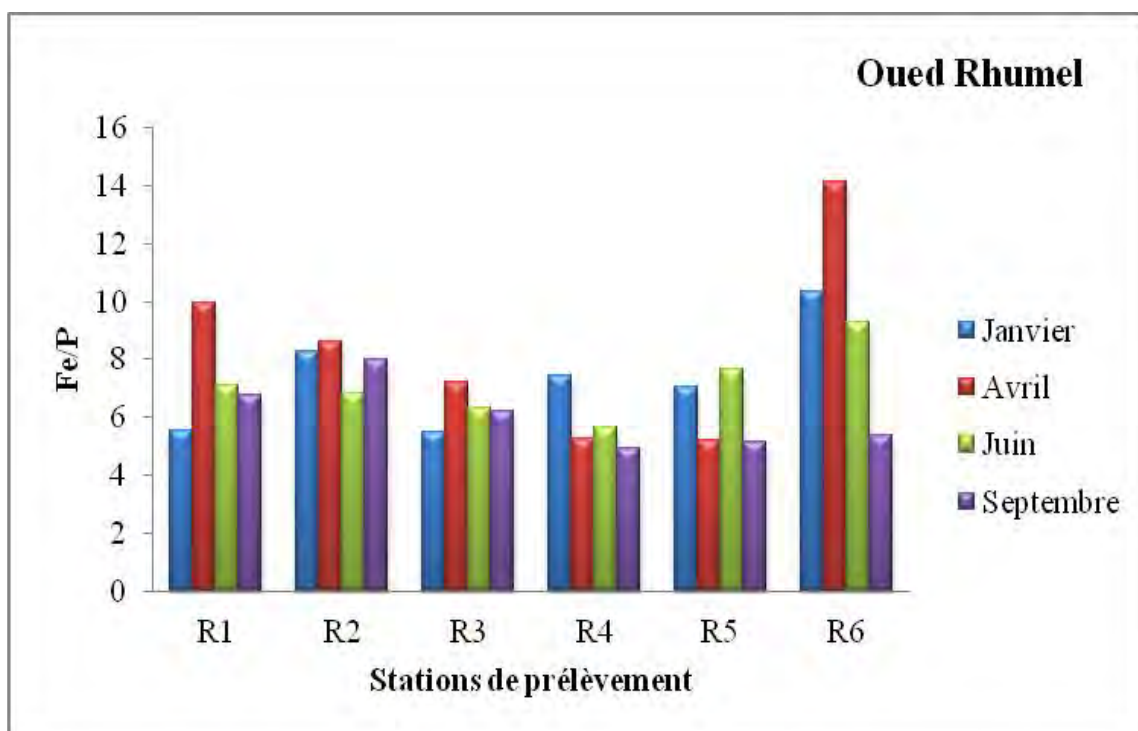
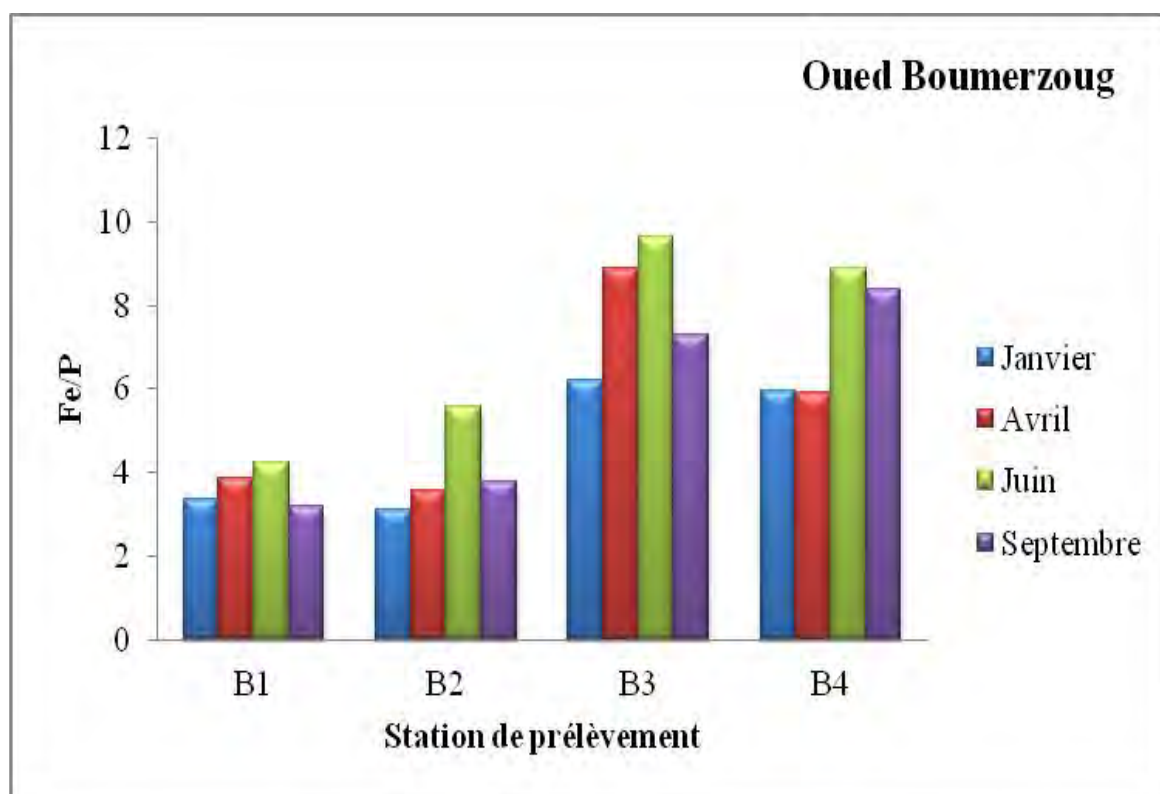
Le rapport molaire Fe/P de 2 a été considéré comme un seuil de saturation en phosphore dans les sols ou les sédiments (29). Par ailleurs, le rapport molaire P/ (Fe+Al) a été considéré comme un meilleur indicateur du potentiel de la disponibilité du phosphore dans les sédiments fluviaux (30).

Les rapports Fe/P calculés dans le cas des deux oueds sont supérieurs à 2 (Figure 17), impliquant une importante précipitation du phosphore avec le fer.

Au niveau de l'oued Boumerzoug, les valeurs obtenues montrent que le phosphore est plus disponible en janvier et avril. Les rapports les plus importants sont enregistrés en amont de la confluence avec l'oued Rhumel.

Le long de l'oued Rhumel, des fluctuations sont enregistrées. Une évolution saisonnière importante du rapport Fe/P est observée à la sortie de la ville de Constantine, le phosphore paraît moins disponible en avril.

Le rapport (Fe+Al)/P évolue dans le même sens que le premier rapport (Annexe 5). Une accumulation importante du phosphore est enregistrée au mois de juin au niveau de l'oued Boumerzoug et au mois d'avril au niveau de l'oued Rhumel.



**Figure 17** : Evolution spatiotemporelle du rapport Fe/P dans les sédiments des oueds Boumerzoug et Rhumel.

## Conclusion

La composition minéralogique des sédiments des oueds Rhumel et Boumerzoug, ne montre pas une évolution spatio-temporelle importante. Les spectres de la fluorescence X montrent qu'ils sont principalement constitués de calcium et de fer. Les spectres IR montrent la prédominance de la goéthite, la kaolinite et les carbonates.

L'application du schéma d'extraction proposé, montre que dans les sédiments des oueds Rhumel et Boumerzoug, les teneurs en phosphore de la fraction échangeable et de celle liée à l'apatite authigénique sont les plus faibles. L'évolution de ces deux fractions dépend du pH des sédiments. La fraction réductible est caractérisée par une évolution spatio-temporelle importante au niveau des deux oueds.

## Références Bibliographiques

**(1) Michalet, A. 1998**

Le phosphate dans le compartiment sédimentaire fluvial : influence d'une station d'épuration. Thèse de Doctorat, Université de Lille. France. 221p.

**(2) More, F.M.M. 1983**

Principles of aquatic chemistry. Wiley Interscience. 446P.

**(3) Wang, J. et Pant, H.K. 2011**

Assessments of Potential Spatial-temporal Variations in Phosphorus Distribution and Fractionation in River Bed Sediments. Clean -Soil, Air, Water, 39: 148-156.

**(4) Vervier, P., Bonvallet-Garay, S., Sauvage, S., Valett, H.M. et Sanchez-Perez, J.M. 2009**

Influence of the Hyporheic Zone on the Phosphorus Dynamics of a Large Gravel-Bed River, Garonne River, France, Hydrol. Processes, 23: 1801-1812.

**(5) Stone, M. et English, M.C. 1993**

Geochemical Composition, Phosphorus Speciation and Mass Transport of Fine-Grained Sediment in Two Lake Erie Tributaries, Hydrologia, 253: 17-19.

**(6) Stone, M. et Murdoch, A. 1989**

The Effects of Particle Size, Chemistry and Mineralogy of River Sediments on Phosphate Adsorption, Environ. Technol. Lett, 10: 501-510.

**(7) Bostrom, B., Jasson, M. et Forsberg, C. 1982**

Phosphorus Release from Lake Sediments, Arch. Hydrobiol., 18: 5-59.

**(8) Wang, J. et Pant, H.K. 2010**

Phosphorus Sorption Characteristics of the Bronx River Bed Sediments, Chem. Speciation Bioavailability, 22: 171-181.

**(9) Spears, B.M., Carvalho, L., Perkins, R., Kirika, A. et Paterson, M.D. 2007**

Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake: spatio-temporal variation in phosphorus pools and release Hydrobiologia 584: 37-48.

**(10) Andrieux-Loyer, F. 1997**

Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne occidentale, 329p.

**(11) Zhu, Y., Zhang, R., Wu, F., Qu, X., Xie, F. et Fu, Z. 2012**

Phosphorus fractions and bioavailability in relation to particle size characteristics in sediments from Lake Hongfeng, Southwest China. *Environ Earth Sci.*

**(12) El Morhit, M. 2009**

Hydrochimie, éléments traces métalliques et incidences ecotoxicologiques sur les différentes composantes d'un écosystème estuarien (Bas Loukkos). Thèse de Doctorat, Université MOHAMMED V Rabat, Maroc 232P.

**(13) Lijklema, L. 1977**

The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments, H. L. Golterman (ed), *Interactions between sediments and freshwater: Dr W. Junk B. V., The Hague.* 313-317.

**(14) Lijklema, L. 1980**

Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminium hydroxides. *Environ. Sei. Technol.*, 14: 537-541.

**(15) Stumm, W. et Morgan, J.J. 1981**

*Aquatic chemistry, an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd edition. A Wiley-Interscience Publication, New York, 780 p.

**(16) Rippey, B. 1977**

The behavior of phosphorus and silicon in undisturbed cores of Lough Neagh sediments. In: Golterman, H.L., (Ed.), *Proc. Internat. Symp. Interaction Between Sediments and Fresh Water*, September, Amsterdam, 6-10.

**(17) Anshumali, Ramanathan, A.L. 2007**

Phosphorus fractionation in surficial sediments of Pandoh Lake, Lesser Himalaya, Himachal Pradesh, India. *Applied Geochemistry* 22: 1860-1871.

**(18) Lebo, M.E. 1991**

Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Marine Chemistry* 34: 225-246.

**(19) Zwolsman, J.J.G. 1994**

Seasonal variability and biogeochemistry of phosphorus in the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 39: 227-248.

**(20) Coelhoa, J.P., Flindtb, M.R., Jensenb, H.S., Lillebøa, A.I. et Pardala, M.A. 2004**

Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61: 583-590.

**(21) House, W.A. et Dension, F. H. 1997**

Nutrient Dynamics in a Lowland Stream Impacted by Sewage Effluent: Great Ouse, England, *Sci. Total Environ.* 205: 25-49.

**(22) Abdallaoui, A. 1998**

Contribution à l'étude du phosphore et des métaux lourds contenus dans les sédiments et de leur influence sur les phénomènes d'eutrophisation et de la pollution. Cas du bassin versant de l'oued Beht et de la retenue de barrage El Kansera. Thèse de doctorat, Université Moulay Ismail Meknès. Maroc. 213p.

**(23) Buffle, J., De Vitre, R.R., Perret, D. et Leppard, G. G., 1989**

Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 399-408.

**(24) Jonsson, A. 1997**

Fe and Al sedimentation and their importance as carriers for P, N and C in a large humic lake in northern Sweden. *Water Air Soil Pollut*, 99: 283-295.

**(25) De Groot, C.J. et Golterman, H.L. 1990**

Sequential fractionation of sediment phosphate. *Hydrobiologia*, 192: 143-148.

**(26) Filippelli, G.M. et Delaney, M.L. 1996**

Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 1479-1495.

**(27) Katsaounos, C.Z., Giokas, D.L., Leonardos, J.D. et Karayannis, M.I. 2007**

Speciation of phosphorus fractionation in river sediments by explanatory data analysis. *Water Res.* 41: 406-418.

**(28) Hou, L.J., Liu, M., Yang, Y., Ou, D.N., Lin, X., Chen, H. et Xu, S.Y. 2009**

Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of the Yangtze Estuary, China. *Applied Geochemistry* 24: 120-128.

**(29) Blomqvist, S., Gunnars, A. et Elmgren, R. 2004**

Why the limiting nutrient differs between temperate coastal seas and freshwater lakes: a matter of salt. *Limnol. Oceanogr.* 49: 2236-2241.

**(30) Nair, V. D., Portier, K. M., Graetz, D. A., et Walker, M. L. 2004**

An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. *J. Environ. Qual.*, 33: 107-113.



## **CONCLUSION Générale**

Le présent travail a été consacré à l'étude de la rétention et la spéciation du phosphore dans les sédiments des oueds ElKebir, Rhumel et Boumerzoug situés dans le Nord-Est de l'Algérie.

Les sédiments prélevés au niveau des trois oueds ont un pH alcalin. Les valeurs de la conductivité électrique indiquent une faible minéralisation pour les sédiments de l'oued El-Kébir et une importante minéralisation pour les sédiments de l'oued Rhumel et son affluent oued Boumerzoug. La composition minéralogique des sédiments est caractérisée par la prédominance des aluminosilicates, des oxyhydroxydes de fer et des carbonates. Dans les sédiments des trois oueds, le calcium est l'élément le plus abondant; les teneurs en métaux suivent l'ordre  $Mn < Al < Fe < Ca$ .

La capacité d'adsorption des ions phosphates par les sédiments de l'oued El-Kébir est plus importante que celles des deux autres oueds. La cinétique d'adsorption dans les trois cas est caractérisée par deux étapes. Les équations de Freundlich et Temkin sont plus appropriées pour décrire les isothermes expérimentales dans le cas de l'oued El kebir et des oueds Rhumel et Boumerzoug respectivement.

La distribution du phosphore dans les sédiments des trois oueds montre qu'il est majoritairement sous forme inorganique.

L'application d'un schéma d'extractions séquentielle optimisé aux sédiments des oueds Rhumel et Boumerzoug, montre la prédominance de la fraction liée à l'apatite détritique dans le phosphore non résiduel. La fraction échangeable est la plus faible par rapport aux autres fractions.

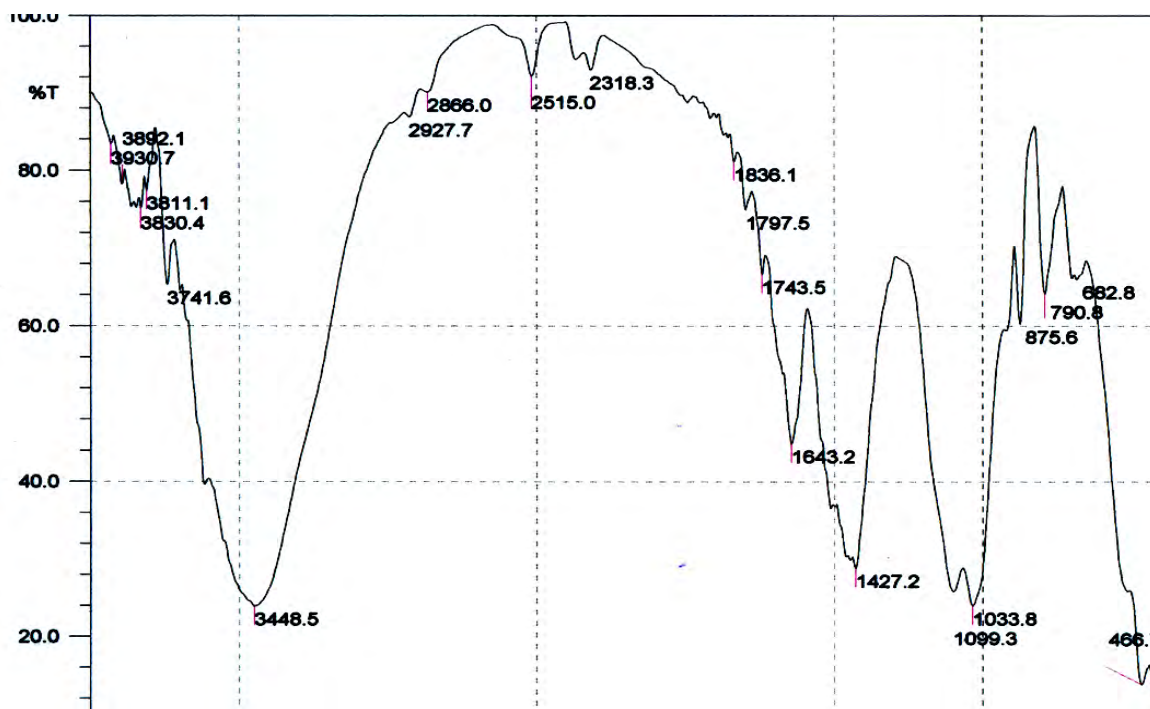
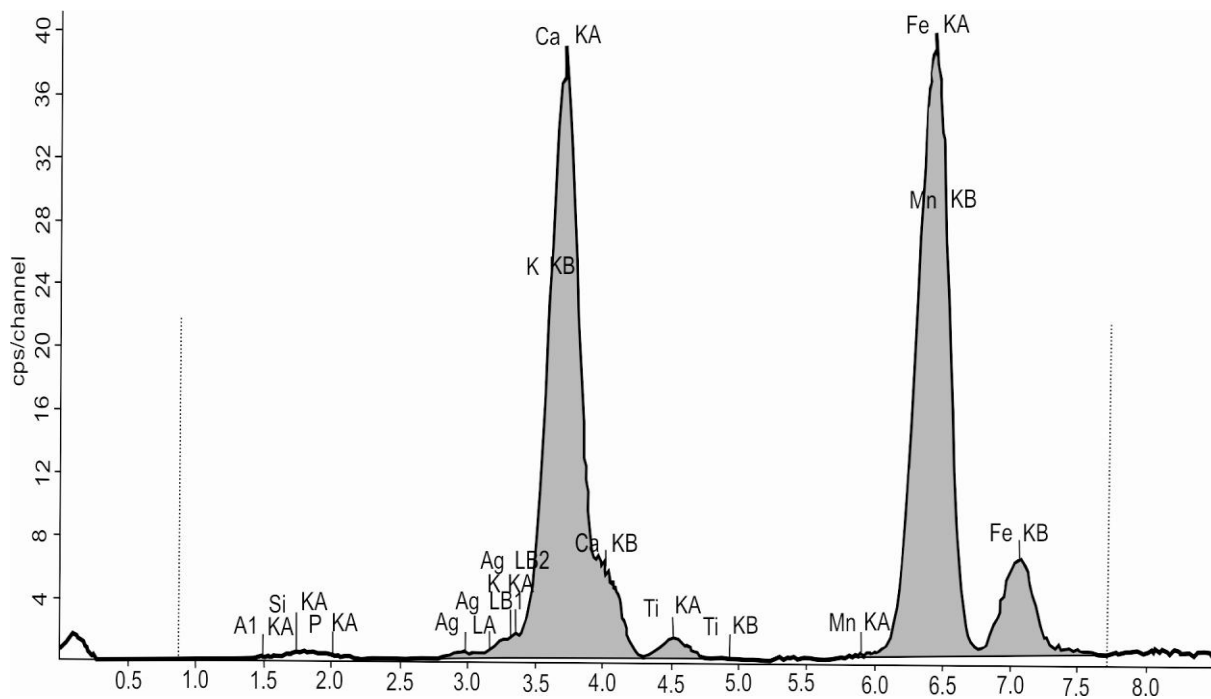
Les teneurs en phosphore total montrent une évolution spatiale plus importante que l'évolution temporelle. Au mois de septembre, la contribution de la fraction organique résiduelle est moins importante dans les sédiments des deux oueds. La contribution de la fraction réductible se caractérise par une évolution saisonnière au niveau des deux oueds.

La distribution et la disponibilité du phosphore dans les sédiments de l'oued Rhumel sont caractérisées par des fluctuations spatio-temporelles. Au niveau de l'oued Boumerzoug, le phosphore est plus mobile aux mois de janvier et avril.

# *Annexes*

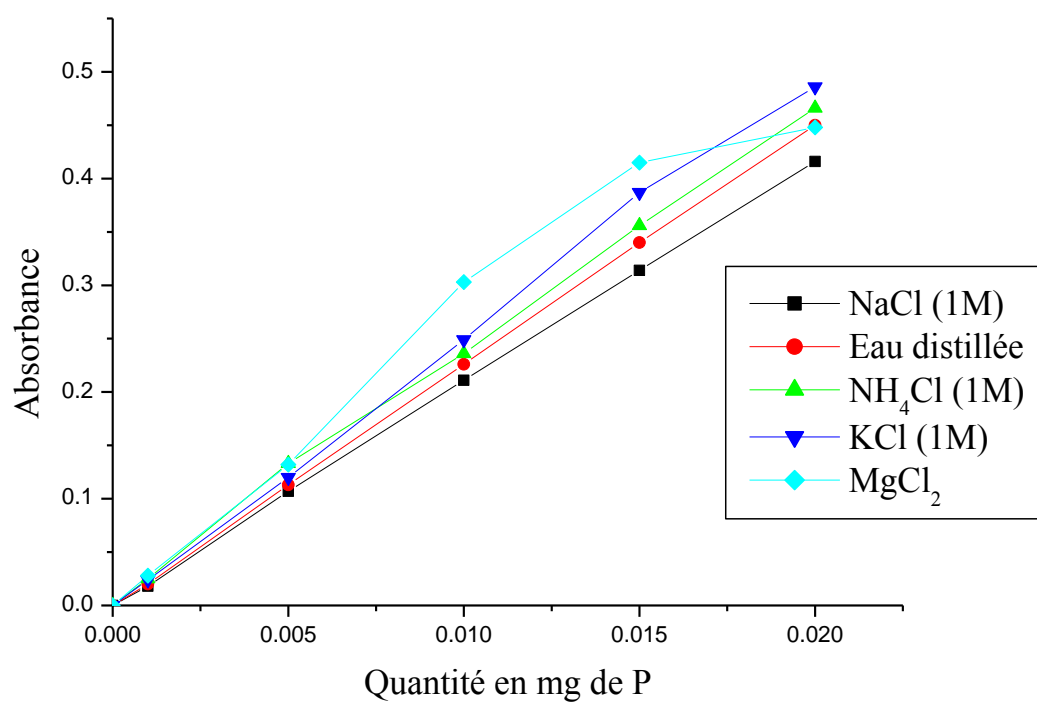
# Annexe 1

## Spectres FX et IR du sédiment de oued El-Kébir (Avril 2010)



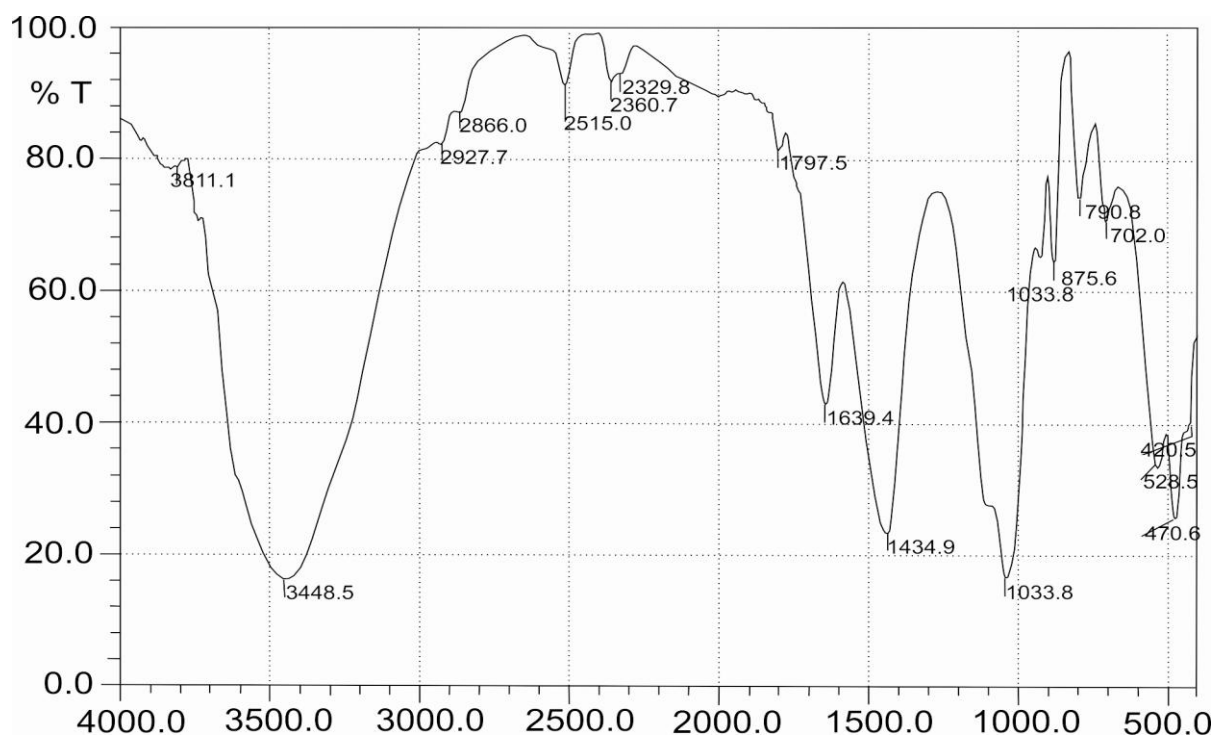
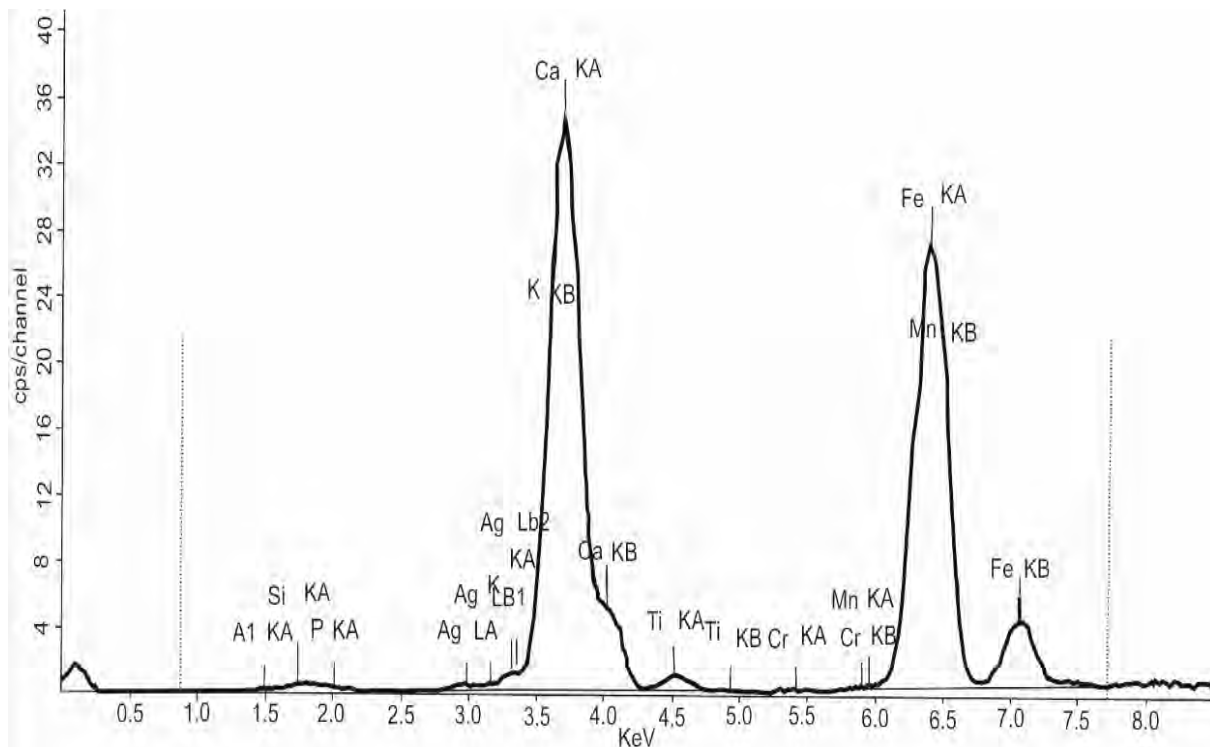
## Annexe 2

### Courbes d'étalonnage du dosage des phosphates par la méthode au molybdate



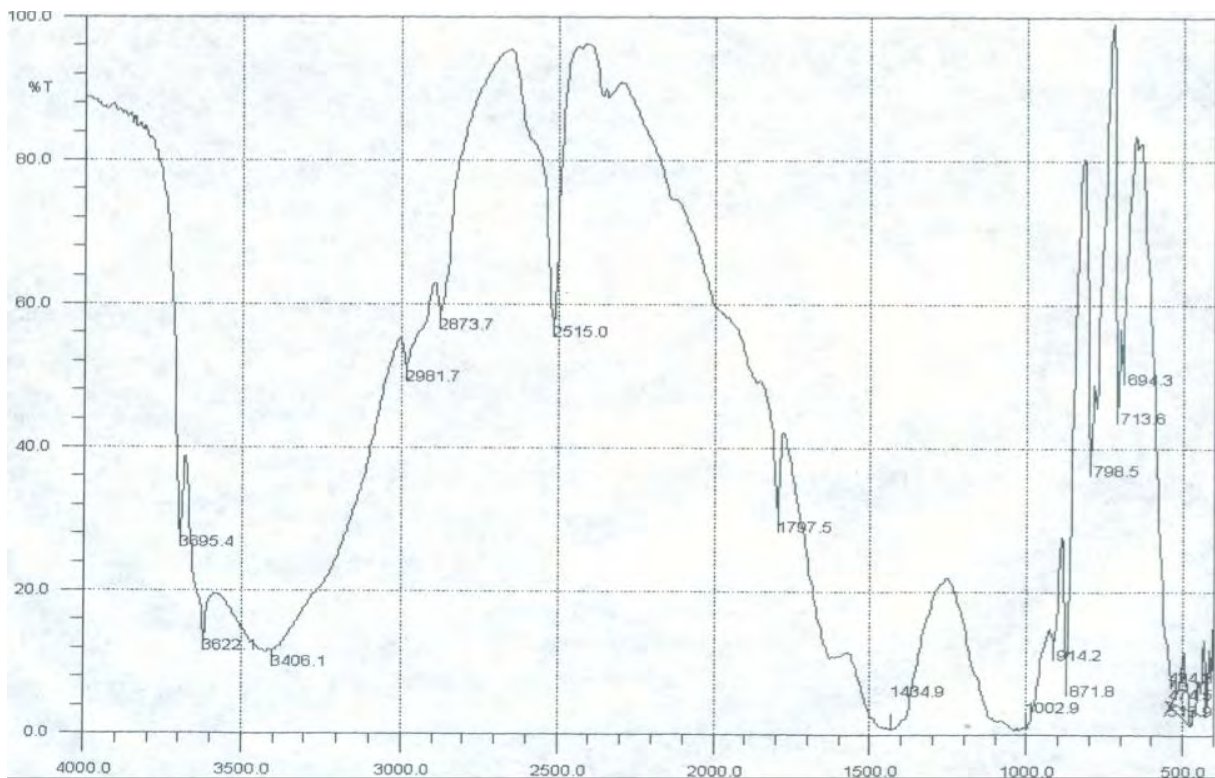
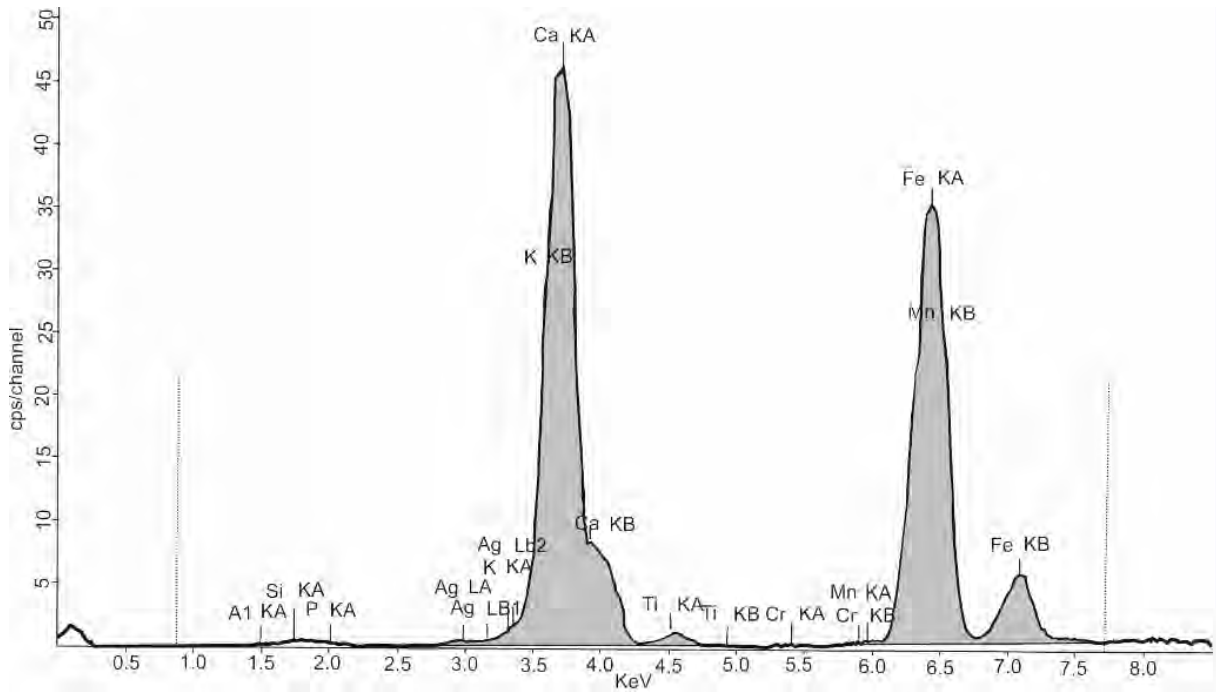
# Annexe 3

Spectres FX et IR des sédiments de oued Boumerzoug (B1) prélevés en aval de la ville d'El-Khroub (Septembre 2012)



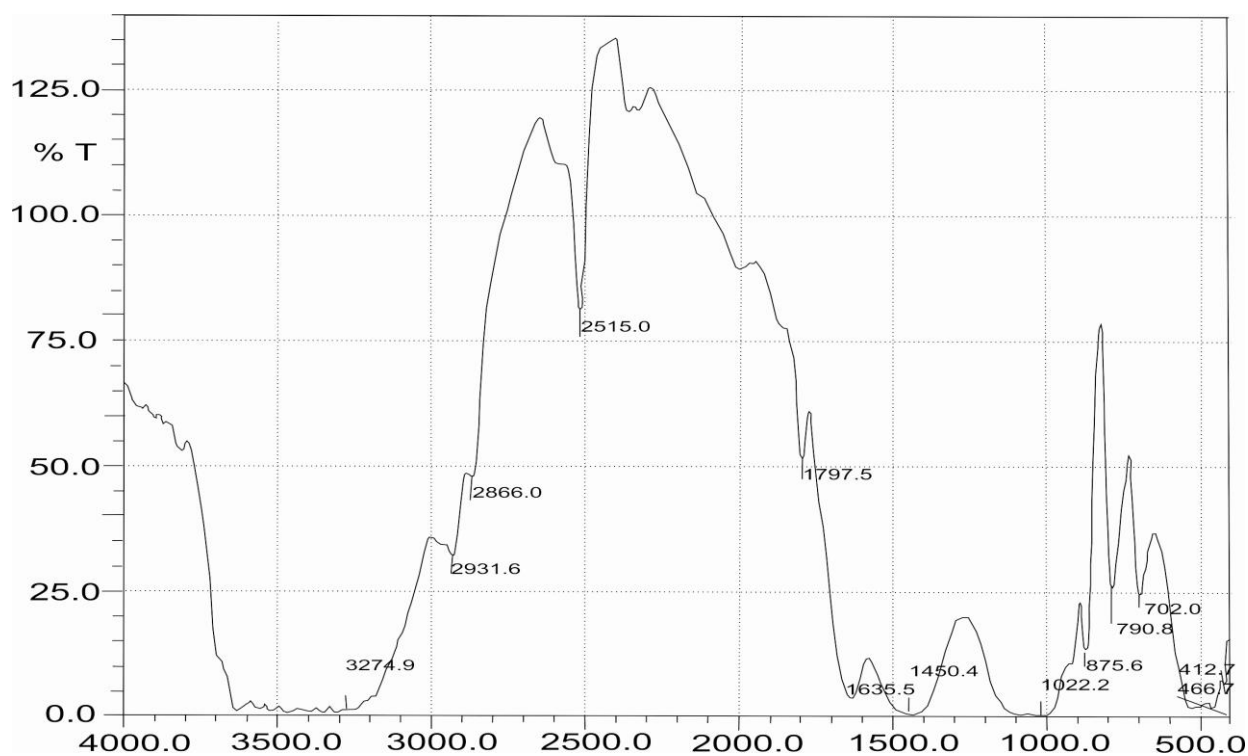
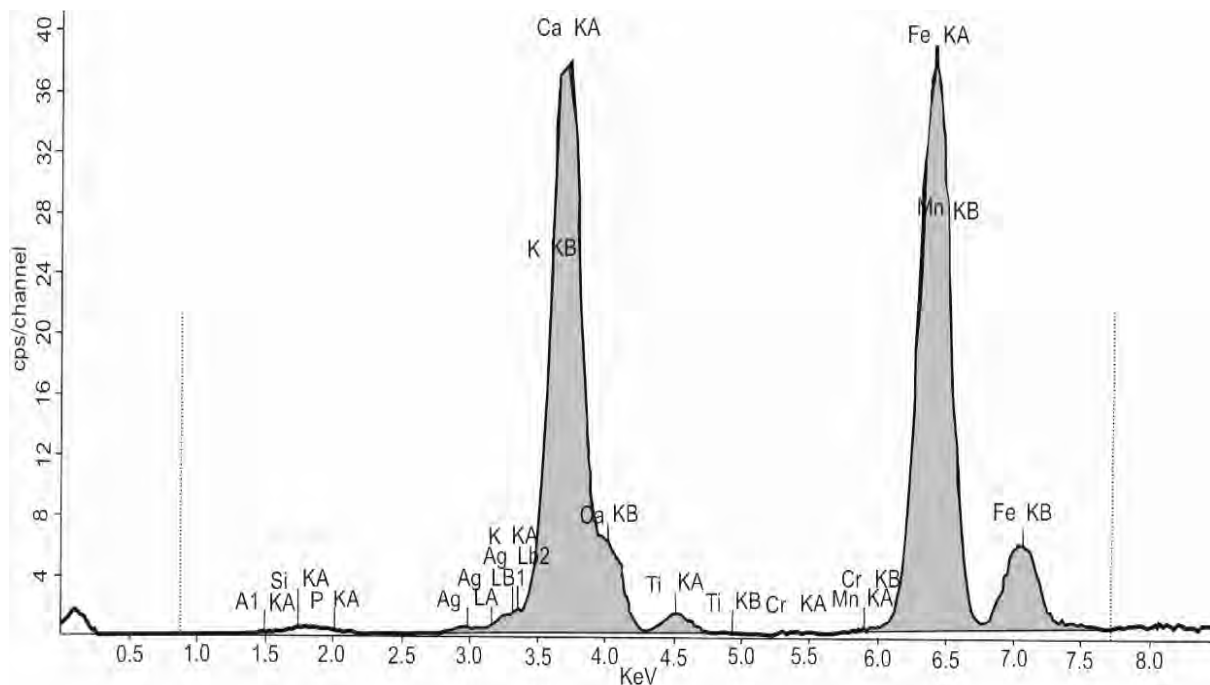
# Annexe 4

Spectres FX et IR des sédiments d'oued Rhumel (R1) prélevés en amont de la confluence avec oued Boumerzoug (septembre 2012)



## Annexe 4 (suite)

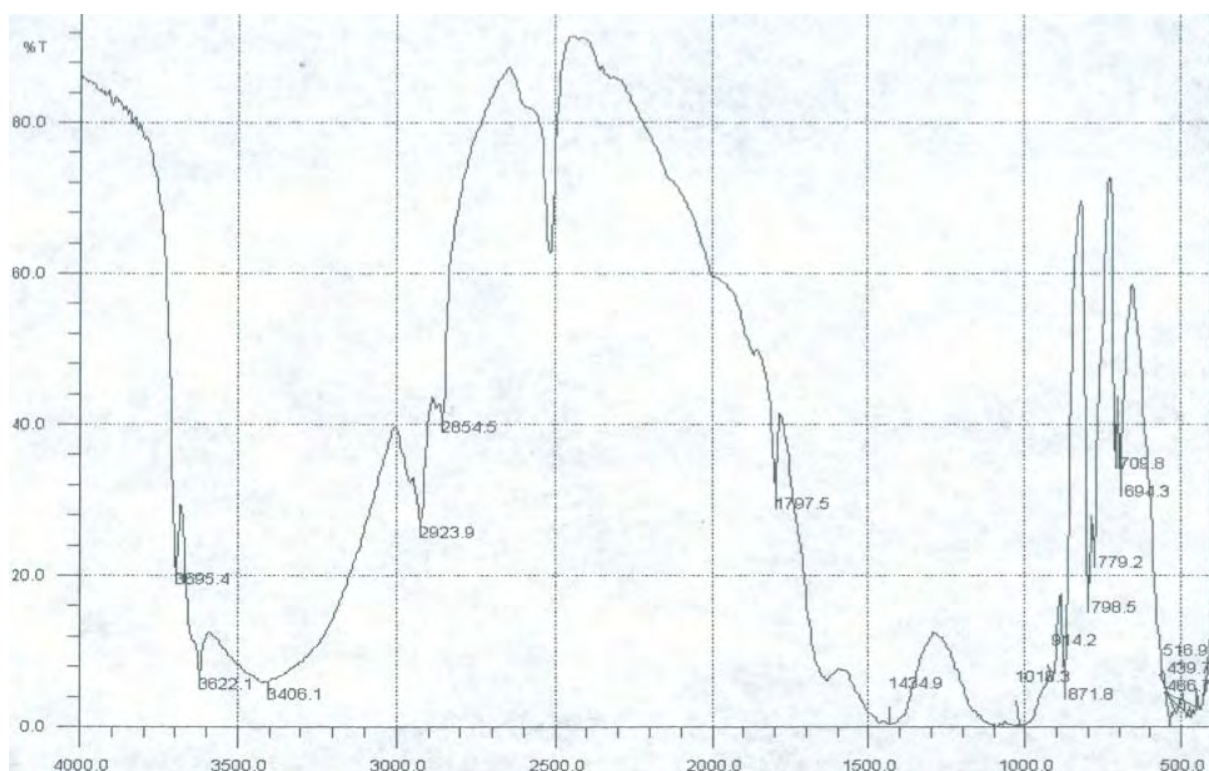
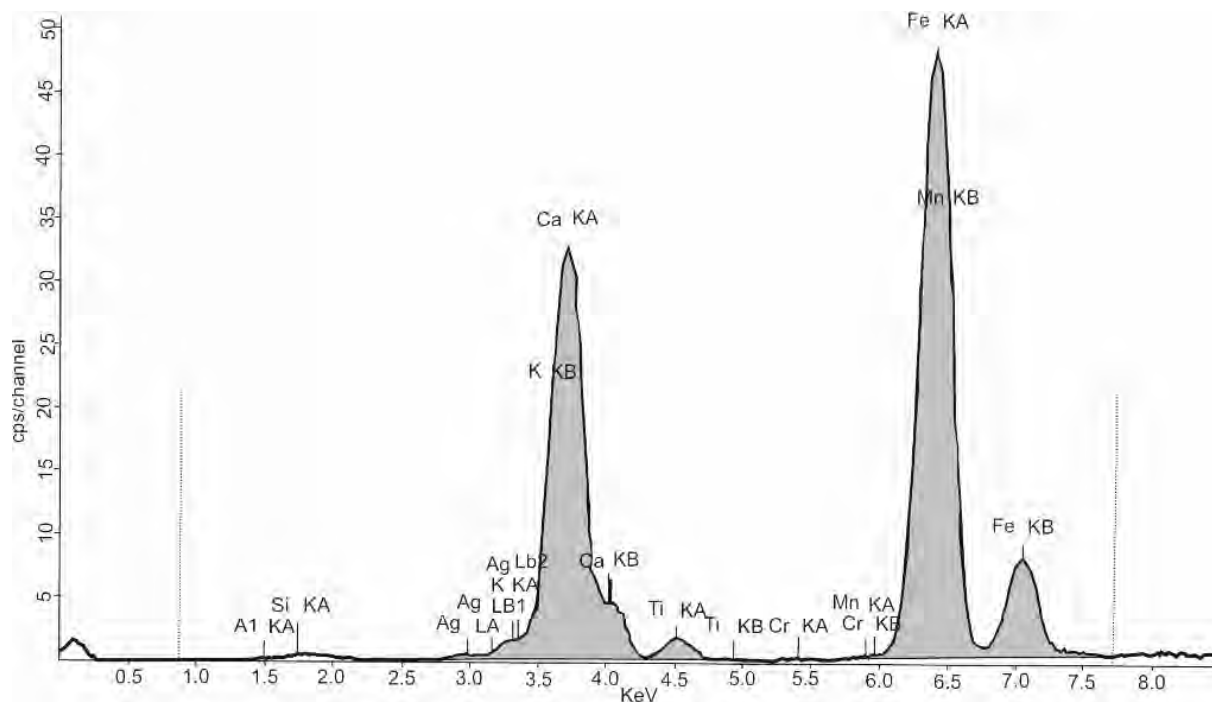
Spectres FX et IR des sédiments d'oued Rhumel (R4) prélevés en aval de la confluence avec oued Boumerzoug (septembre 2012)





## Annexe 4 (suite)

Spectres FX et IR des sédiments d'oued Rhumel (R6) prélevés en aval de la ville de Constantine (septembre 2012)



## Annexe 5

Evolution spatiotemporelle du rapport (Fe+Al)/P dans les sédiments de oued Boumerzoug et de oued Rhumel

