

IMPACT DU TRAITEMENT À LA CRAIE SUR LA QUALITÉ DE L'EAU ET DES SÉDIMENTS EN MILIEU LACUSTRE

Décembre 2008



Étude réalisée par :

G. Thoumelin

G. Billon

R. Descamps

C. Grare

J-C. Fischer

GEOSYSTEMES



Université
Lille1
Sciences et Technologies





Géosystèmes
UMR 8157 CNRS-LILLE1



Impact du traitement à la craie sur la qualité de l'eau et des sédiments en milieu lacustre

Rapport Scientifique

G. Thoumelin, G. Billon, R. Descamps, C. Grare et J-C. Fischer

Décembre 2008

Guy Thoumelin, Gabriel Billon et Jean-Claude Fischer

USTL/Géosystèmes/ECAM

Cité Scientifique, Bât C8, 2^{ème} étage

guy.thoumelin@univ-lille1.fr ; gabriel.billon@univ-lille1.fr ; jean-claude.fischer@univ-lille1.fr

Tel : +33 (0)3 20 43 49 28

Fax : +33 (0)3 20 43 48 22

Etude réalisée dans le cadre de la convention de coopération n° 64556 entre l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'Université des Sciences et Technologies de Lille I pour la période 2008 - 2010.

Etude réalisée par G. THOUMELIN, G. BILLON, R. DESCAMPS, C. GRARE et J-C. FISCHER

Référence bibliographique :

Thoumelin G., Billon G., Descamps R., Grare C. et Fischer J-C., 2008. Impact du traitement à la craie sur la qualité de l'eau et des sédiments en milieu lacustre. Rapport scientifique. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université des Sciences et Technologies de Lille I, UMR Géosystèmes, 32 p.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout d'abord M. Jean Prygiel de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie de nous avoir impliqués dans ce projet et de l'avoir co-financé au travers de la convention de partenariat l'USTL-Agence de l'Eau pour la période 2008-2010.

Cette étude n'aurait également pas pu avoir lieu sans l'implication permanente de l'Espace Naturel Lille Métropole, et en particulier de M. Damien Comblez, Chargé de Mission dans ce syndicat mixte.

Nous remercions l'ensemble du personnel de la base de loisir « Les Prés du Hem » pour leur accueil et le support technique qu'ils ont toujours été prêts à nous fournir. Nous pensons notamment à l'équipe du centre nautique qui nous a fourni barque et zodiac pour nous permettre de prélever les sédiments du canal d'alimentation dans les meilleures conditions possibles.

Un grand merci également à Laurent Bodineau (Géosystèmes) pour les mesures de carbone organique dissous lors du suivi bimensuel.

Enfin, nous adressons encore un grand merci à Melle Yongnan Zhu (M1), Melle Chiranan Senanuch (L3) et M. Yue Zhu (M2), trois stagiaires de notre équipe qui ont largement participé aux prélèvements, traitements et analyses des échantillons.

SOMMAIRE

Introduction	1
I. Généralités	2
I-1. Le sédiment et ses transformations	2
I-2. Les contaminants métalliques	3
I-3. Le cycle du phosphore	4
II. Prélèvement et traitement des échantillons	6
II-1. Présentation du site d'étude et échantillonnage	6
II-2. Techniques d'extraction des métaux et du phosphore dans les sédiments	8
II-2-1. <i>Protocole de mise en solution des métaux</i>	8
II-2-2. <i>Protocole de minéralisation du phosphore</i>	9
III. Techniques d'analyse	10
III-1. Paramètres physico-chimiques	10
III-2. Dosage des phosphates par spectrophotométrie	10
III-3. Dosage des métaux par spectroscopie d'émission atomique	11
III-4. Dosage du carbone et de l'azote organique particulaire et du carbone organique dissous	11
IV. Résultats et discussion	12
IV-1. Contamination métallique	12
IV-2. Distribution du phosphore dans les sédiments	15
IV-3. Evolution des caractéristiques biogéochimiques de la colonne d'eau d'avril à juillet 2008	17
IV-3-1. <i>Evolution des paramètres physico-chimiques et chimiques aux points de mesure</i>	17
IV-3-2. <i>Discussion</i>	19
IV-4. Evaluations du stock de phosphates dans les eaux interstitielles et des flux benthiques	20
Conclusions et perspectives	23
Bibliographie	25
Annexe : Tableaux des résultats	27

Introduction

Comme tous les systèmes aquatiques clos, le plan d'eau "Les Prés du Hem" situé sur la commune d'Armentières est un lieu d'accumulation de particules sédimentaires, voué à un comblement progressif en l'absence d'intervention humaine. Ce comblement est dû principalement à l'apport de particules terrigènes (lors par exemple du lessivage des sols) ou atmosphériques (des microparticules de type aérosols jusqu'aux feuilles mortes par exemple). Le sédiment est donc un compartiment où vont pouvoir s'accumuler de nombreux polluants. C'est notamment le cas des métaux qui, généralement liés aux particules dans les environnements aquatiques, se retrouvent finalement piégés dans les sédiments de surface avant leur enfouissement progressif. Le phosphore, qui ne possède pas de forme réellement volatile contrairement à l'azote (sous forme de N_2), va également pouvoir s'accumuler dans le compartiment sédimentaire.

Le piégeage de ces contaminants n'est pas forcément définitif car de nombreuses transformations biogéochimiques qui ont lieu dans les sédiments peuvent les rendre à nouveau disponibles. De même, lors d'un éventuel curage, l'oxydation des sédiments est potentiellement source de remobilisation de métaux dans la colonne d'eau, ou tout au moins de leur plus grande biodisponibilité.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent deux études scientifiques. La première a pour but principal de dresser un inventaire de la contamination métallique et du stock de phosphore dans les sédiments du chenal d'alimentation de la base nautique "Les Prés du Hem". Les concentrations en métaux totaux et potentiellement disponibles ont été mesurées. Pour le phosphore, des extractions séquentielles ont été entreprises pour quantifier les fractions les plus disponibles pour le biotope. Cette étude commandée par l'Espace Naturel Lille Métropole a déjà fait l'objet d'un rapport mais les principaux résultats seront ici rappelés. La seconde étude a été réalisée dans le cadre de la convention Agence de l'Eau Artois-Picardie – Université de Lille 1 ; elle vise à mieux comprendre l'impact de deux traitements du chenal d'alimentation pour lutter directement ou indirectement contre la prolifération des cyanobactéries : l'épandage de paille d'orge et le traitement à la craie.

Ce rapport technique commencera tout d'abord par des généralités sur les transformations sédimentaires de surface, ainsi que sur le comportement des métaux et du phosphore dans les écosystèmes aquatiques. Il se poursuivra par une description détaillée de la méthode de prélèvement des sédiments et de l'eau surnageante, ainsi que du traitement des échantillons. Ensuite sera abordée une partie analytique où seront introduites les techniques d'analyse des paramètres physico-chimiques, des sels nutritifs, du carbone organique et inorganique, ainsi que des métaux. Enfin, une quatrième

partie sera réservée à la présentation des résultats et nous conclurons sur l'efficacité de la paille d'orge et du traitement à la craie dans le chenal d'alimentation, vis-à-vis de la prolifération des cyanobactéries. L'état de contamination des sédiments par les métaux et le phosphore sera également abordé.

I. Généralités

I-1. Le sédiment et ses transformations

Le sédiment est un matériau issu de l'érosion, transporté et déposé dans les cours d'eau, et qui n'est pas encore transformé diagenétiquement (passage à une roche sédimentaire par compression des sédiments, accompagnée d'une évacuation de l'eau due à l'augmentation de la pression). Un sédiment se caractérise essentiellement par sa granulométrie, sa composition minérale, sa teneur en eau et en matière organique.

Dès le dépôt des particules à la surface du sédiment, de nombreuses transformations biogéochimiques ont lieu et sont regroupées sous le terme de diagenèse précoce. Le moteur principal de la diagenèse précoce dans le sédiment est la dégradation de la matière organique par l'activité bactérienne qui va pour cela utiliser des accepteurs d'électrons (ou oxydants) (*figure 1*).

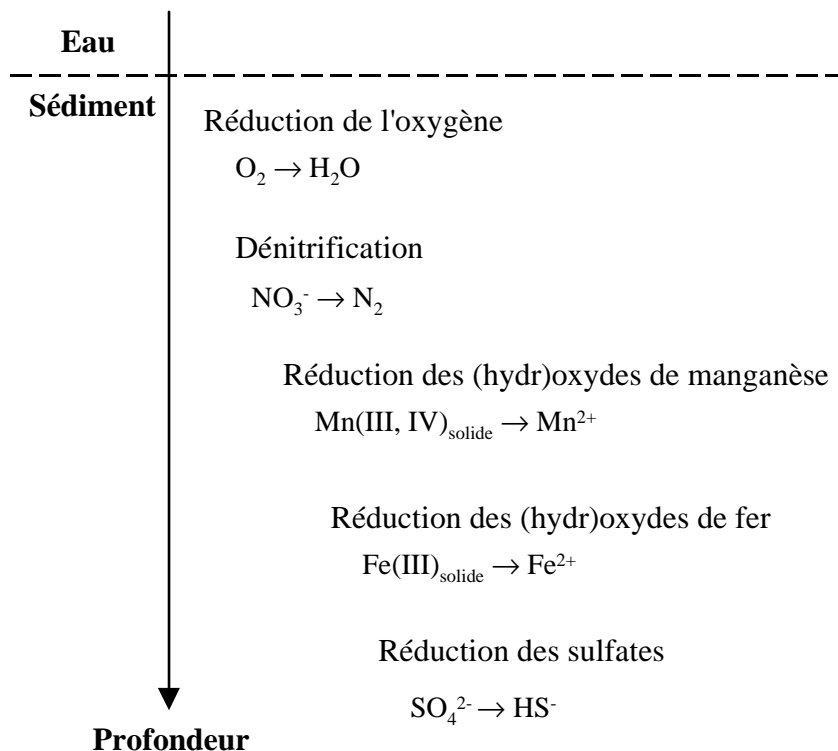


Figure 1 : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments (Billon, 2001).

Dès l'interface eau-sédiment, l'oxygène dissous et les nitrates vont être consommés. Les oxydes de fer et de manganèse seront ensuite réduits en produisant des ions Fe^{2+} et Mn^{2+} dans les eaux interstitielles

du sédiment. En zone anoxique, la réduction des sulfates en sulfures a finalement lieu par l'intermédiaire des bactéries sulfato-réductrices.

Toutes ces réactions d'oxydoréduction vont, au sein du sédiment, modifier les équilibres chimiques et engendrer des réactions de type précipitation, complexation ou encore adsorption pour tendre à l'établissement d'un nouvel équilibre. De plus, la présence d'organismes benthiques va engendrer de la bioturbation qui aura pour conséquence la réoxydation partielle du sédiment et des apports en sels nutritifs ainsi qu'en matière organique. De même, l'hydrodynamisme de la colonne d'eau pourra provoquer un décapage du sédiment de surface entraînant une oxygénation importante des particules sédimentaires. Par ailleurs, les forts gradients chimiques qui se développent à l'interface eau-sédiment vont également engendrer des flux diffusifs éventuellement perturbés par la présence d'un biofilm se développant à la surface du sédiment. Finalement, l'ensemble de ces transformations va influencer fortement sur la répartition des métaux et du phosphore dans les phases liquide et solide du sédiment ainsi que sur la spéciation de chacun de ces éléments (Hong et al., 1995).

I-2. Les contaminants métalliques

Les activités anthropiques (industrielles ou minières) n'ont cessé, depuis le début de l'industrialisation, de rejeter des substances polluantes dans l'environnement. Les éléments métalliques (Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, Zn ...) sont généralement présents dans le milieu naturel à l'état de traces mais leurs concentrations n'ont cessé de croître à la suite de ces rejets. Les polluants métalliques sont principalement présents dans les déchets industriels et urbains (sous forme liquide, solide, gazeuse ou dans les aérosols) ainsi que dans les eaux provenant de l'activité agricole. Les phénomènes d'érosion et de lessivage des sols, les précipitations ainsi que des rejets directs dans l'environnement permettent à ces polluants d'atteindre progressivement le milieu aquatique.

Les métaux présents dans la colonne d'eau sont généralement associés aux matières en suspension qui vont progressivement sédimenter et contaminer ainsi la colonne sédimentaire. Les mécanismes liés à la diagenèse précoce sont alors susceptibles de modifier de façon importante la distribution initiale des métaux déposés en surface. Certains seront, par exemple, piégés dans des phases anoxiques (comme les sulfures) alors que d'autres seront libérés dans les eaux interstitielles (cas de métaux initialement insérés dans des oxydes de fer ou de manganèse) et pourront, de ce fait, diffuser vers la colonne d'eau (*figure 2*).

Certaines de ces formes solubles (ion libre hydraté ou forme inorganique) peuvent alors être biodisponibles pour une partie de la biomasse qui va assimiler ces métaux via différentes voies (respiration, ingestion) ce qui peut provoquer, à terme, la contamination de l'ensemble de la chaîne trophique.

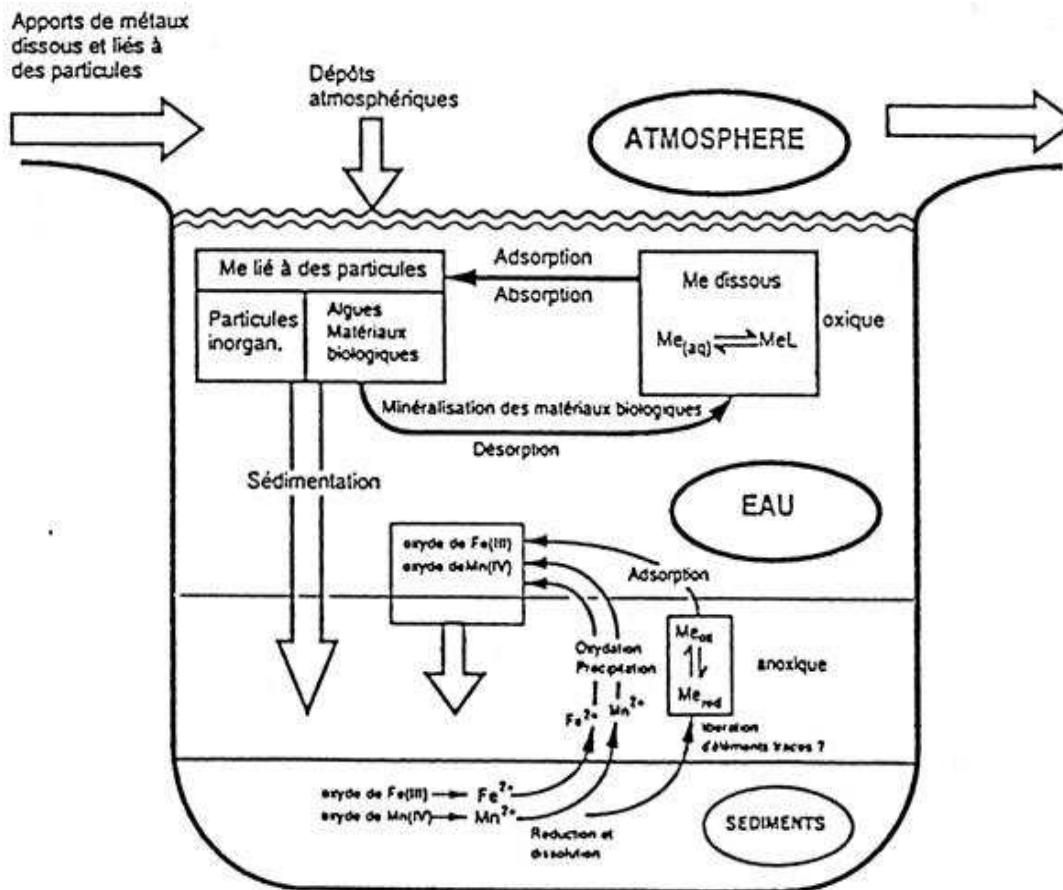


Figure 2 : Principaux processus contrôlant la répartition d'un composé métallique dans le milieu aquatique (Sigg et al., 1992).

I-3. Le cycle du phosphore

Le phosphore est largement répandu dans la nature. Il est généralement lié à l'oxygène sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). On le trouve dans tout sol fertile et dans de nombreuses eaux naturelles. Il est un élément essentiel à la fabrication des acides nucléiques et des molécules énergétiques. A la différence du carbone, de l'azote et de l'oxygène, le phosphore n'est pas contenu en grande quantité dans l'atmosphère et est majoritairement présent dans les roches volcaniques et sédimentaires. Pourtant, la faible part annuellement perdue provoque une forte augmentation de concentration dans les cours d'eau. Cela peut ainsi provoquer une succession de déséquilibre écologique (Girard et al., 2005).

Le cycle du phosphore (*figure 3*) est unique parmi les cycles biogéochimiques majeurs, puisque la composante gazeuse (H_3P) est quasiment inexistante. Il s'agit d'un cycle qui s'effectue surtout entre les écosystèmes terrestre et aquatique.

Le phosphore minéral est principalement lié au calcium (apatite), au fer (strengite), à l'aluminium (variscite), ou encore aux argiles, mais il peut aussi être associé à un grand nombre de minéraux. Sa minéralogie est extrêmement complexe et encore peu connue : à part le phosphate tricalcique dont la formule simplifiée est $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, les autres associations du phosphore sont très complexes.

Le phosphore minéral est transformé en phosphore organique par les organismes vivants, puis une partie retourne au milieu terrestre par les matières organiques. Une autre partie reste dans les cours d'eau et se dépose dans les fonds sous forme d'organismes morts et s'intègre aux sédiments. Le phosphore piégé dans le dépôt peut être remis en suspension et réintroduit dans la colonne d'eau.

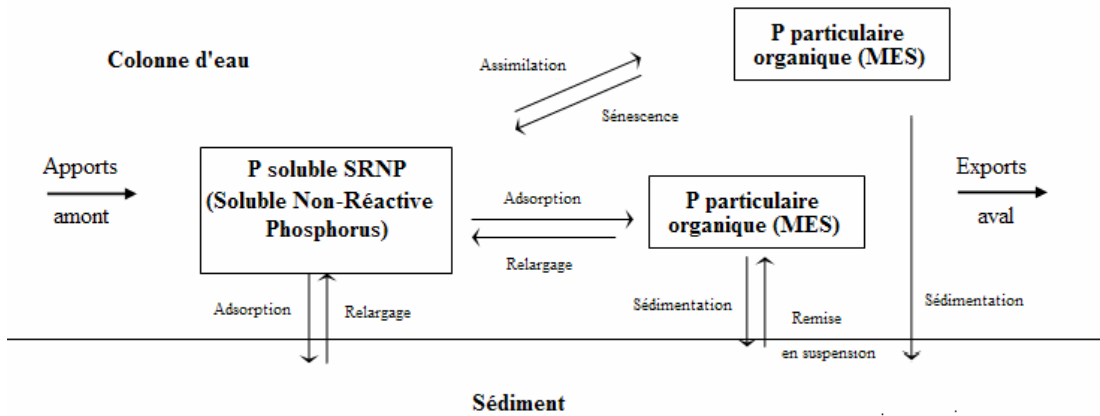


Figure 3 : Principaux échanges des formes de phosphore dans la colonne d'eau et échanges avec le sédiment (Moreau, 1997).

Le phosphore dans l'eau est soit sous forme particulaire soit sous forme dissoute. Le phosphore particulaire peut être d'origine biologique ou minérale. Il peut être issu des berges ou des effluents urbains. Les minéraux phosphatés, phosphates de calcium, de fer et d'aluminium, sont peu solubles de sorte que leurs transports se font essentiellement sous forme particulaire.

Le phosphore dissous est présent dans l'eau et la solution du sol sous forme minérale ou organique. Les formes minérales sont : les ions orthophosphates (PO_4^{3-}) libres ou associés à des colloïdes, les autres anions de l'acide phosphorique H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} et les polyphosphates, soit sous la forme de composés linéaires, soit sous la forme de composés cycliques. Les formes organiques regroupent principalement les triphosphates, les acides nucléiques, les phospholipides, les acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées.

Dans les milieux naturels non influencés par l'homme, les concentrations en phosphore biodisponible sont faibles de sorte qu'il est consommé rapidement et devient donc très vite un facteur limitant au développement de la biomasse. Avec l'augmentation parfois très forte des activités anthropiques, la concentration en phosphore augmente. Dans des cas extrêmes, les apports en phosphore sont tellement importants que c'est l'azote qui devient l'élément limitant pour le développement des populations phytoplanctoniques.

Finalement, les deux principales sources de pollution aquatique sont généralement : (i) les rejets agricoles (localisés lorsqu'ils proviennent d'élevages, ou diffus quand ils résultent des pratiques agricoles) ; et (ii) les effluents domestiques et industriels (ruissellements urbains, stations d'épuration...)

II. Prélèvement et traitement des échantillons

II-1. Présentation du site d'étude et échantillonnage

Le plan d'eau "Les Prés du Hem" se situe dans le département du Nord sur la commune d'Armentières. C'est un lac artificiel construit en 1981. Il est l'un des plus importants centres nautiques de France.

Avec une superficie de 144 hectares, les zones en eau des Prés du Hem peuvent être subdivisées en six parties : i) la dérivation de la Lys fournit la source d'alimentation de l'ensemble du site ; ii) le chenal d'homogénéisation joue le rôle d'alimentation du lac en eau ; iii) le lac constitue une réserve d'eau de 44 hectares qui permet la pratique des activités (voile, pédalos...) ; iv) la plage artificielle est principalement utilisée lors de la saison estivale ; v) une zone de marais d'épuration de l'eau du lac est reliée à la zone de baignade par un déversoir ; et vi) la réserve ornithologique est une zone de repos, de nidification pour l'avifaune. De plus, étant donné que le lac est surélevé par rapport à la Lys, l'eau du chenal d'homogénéisation est amenée dans le plan d'eau à l'aide de pompes situées à proximité du point de prélèvement N°9 (*Figure 4*).

Comme nous l'avons vu précédemment, le sédiment forme un milieu complexe constitué d'une phase solide regroupant diverses formes de minéraux plus ou moins réactifs (silice, argile, carbonates, oxydes, sulfures métalliques,...), de la matière organique ainsi que des organismes vivants (plantes, bactéries,...) et d'une phase liquide : l'eau interstitielle. Ce système biphasé peut naturellement évoluer dans le temps suite à la modification d'un ou plusieurs facteurs physico-chimiques et biologiques comme le potentiel d'oxydoréduction, la température, le pH, la compaction, la pression, la biomasse, en vue d'atteindre un nouvel équilibre. Lorsque l'on veut réaliser des études en fonction de la profondeur et en conservant l'anoxie de la matrice sédimentaire, il est alors nécessaire de limiter au maximum la déstabilisation d'un équilibre plus ou moins avéré. Dans ce cas, le carottage et le conditionnement des échantillons sédimentaires s'effectuent selon le protocole mis au point au laboratoire (Martin, 1996), protocole qui se déroule dans sa totalité sous atmosphère inerte. Il a été utilisé ici pour plusieurs carottes sédimentaires afin de quantifier les teneurs en phosphates dans les eaux interstitielles dans les premiers centimètres. En effet, un traitement de ces sédiments à l'air aurait eu pour conséquence la réoxydation rapide du fer ferreux en fer ferrique qui aurait immédiatement précipité le stock de phosphate initialement dissous. Le prélèvement de ces carottes sédimentaires a eu lieu dans le chenal d'alimentation à l'aide d'un carottier tube Hydro-Bios aux points I et II en avril, mai et septembre 2008 (*Figure 4*).

Si l'on s'intéresse uniquement à la phase solide pour des analyses sur les particules, ces précautions particulières ne sont pas toujours indispensables et on peut alors utiliser (comme au cours de l'étude

commandée par l'Espace Naturel Lille Métropole) un carottier de type benne pour prélever le sédiment. Les échantillons sont ensuite introduits dans des sachets plastiques avant d'être séchés sous hotte à flux laminaire. Afin d'estimer la contamination métallique et le stock de phosphore dans les sédiments, les prélèvements dans le chenal d'homogénéisation ont été réalisés le 26 mars 2008 au bord et au milieu du chenal à l'aide d'une benne à sédiment manuelle Hydro-Bios. Les points de prélèvements (points 1-9) sont présentés Figure 4 et sont répartis tout au long du chenal d'alimentation.

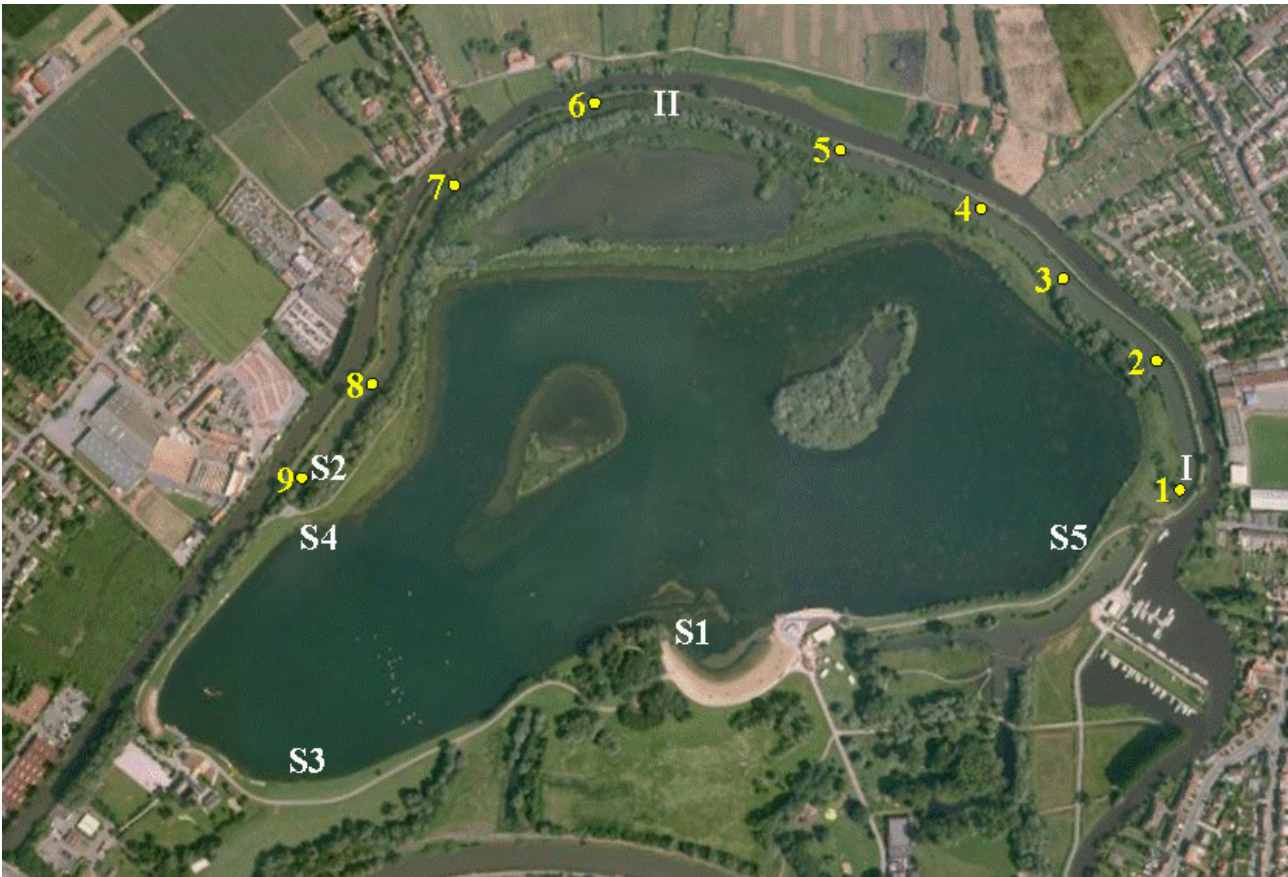


Figure 4 : Carte du site "Les Prés du Hem" avec : (i) les différents points de prélèvement des sédiments (Points 1 à 9) à l'aide du carottier benne ; (ii) les 2 points de prélèvement des carottes sédimentaires (points I et II) et ; (iii) les cinq stations de prélèvement d'eau pour le suivi bimensuel (points S1-S5).

Dans les eaux de surface, un suivi bimensuel a été réalisé d'avril à juillet 2008 sur 5 stations de la base de loisir (notés S1-S5 sur la figure 4). Les prélèvements ont été effectués systématiquement avec un bécetier en polyéthylène. Une partie de l'eau a été filtrée immédiatement pour l'analyse des phosphates, des métaux et de l'alcalinité et stockée en glacière. L'aliquote destiné à l'analyse de métaux a été acidifié avec de l'acide nitrique *suprapur* afin d'éviter les adsorptions et précipitations éventuelles. L'autre partie de l'eau a été conservée dans une bouteille en verre teintée pour l'analyse du COP et COD en laboratoire. Enfin, un dernier échantillon non filtré a été ramené au laboratoire pour estimer les concentrations en MES.

II-2. Techniques d'extraction des métaux et du phosphore dans les sédiments

Une des principales propriétés des solutions acides est de pouvoir dissoudre des matériaux. Le pouvoir de dissolution dépend de l'acide, de sa concentration et de la nature chimique du matériau. Selon le type de l'attaque acide, une partie (ou la totalité) des cations métalliques est libérée et se dissout dans la solution d'extraction. Les concentrations métalliques sont ensuite analysées par ICP-AES. Au cours de notre étude, nous avons utilisé les acides suivants pour minéraliser totalement ou partiellement nos échantillons : HCl, HNO₃, et HF. Pour le phosphore, l'extraction s'est également faite en milieu basique à l'aide d'une solution de soude.

II-2-1. Protocole de mise en solution des métaux

Les métaux présents dans les échantillons sont généralement analysés au laboratoire par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) ou par spectrométrie de masse (ICP-MS). Cependant les sédiments étant des solides, il est nécessaire de les minéraliser pour pouvoir ensuite déterminer les teneurs en métaux dans les solutions d'attaque.

Attaque à l'acide chlorhydrique 1M — L'attaque d'un sédiment par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante est censé libérer les métaux labiles, c'est-à-dire biodisponibles (voir par exemple Di Toro et al., 1990 ; Ankley et al., 1996). A 200 mg de sédiments secs sont additionnés 20 mL d'acide. Après réaction sous agitation pendant 24 heures, la solution est filtrée (membrane en acétate de cellulose, porosité 0,45 µm) afin d'être analysée par ICP-AES.

Attaque totale — L'attaque totale ou l'extraction totale des métaux présents dans le sédiment est réalisée d'après le protocole modifié de Billon (2001). Elle permet de mesurer la quantité totale des éléments mineurs (et majeurs) présents dans le sédiment. A 200 mg de sédiments secs sont additionnés dans des tubes en téflon 5mL d'acide fluorhydrique à 48% et 2,5 mL d'acide nitrique suprapur. L'ensemble est chauffé à 140°C pendant 48 heures. Cette étape permet la mise en solution des carbonates, de certains oxydes et sulfures, des silicates et des aluminosilicates.

Après évaporation à sec du résidu, 6 mL d'eau régale sont ajoutés et l'ensemble est chauffé à 120°C pendant 24 heures. Cette étape permet de détruire le reste des oxydes, des sulfures réfractaires et des matières organiques. L'excès d'acide est une nouvelle fois évaporé avant l'ajout d'eau MilliQ et la récupération de la totalité du volume dans un flacon. La solution est alors prête à être dosée par ICP-AES.

Enfin, afin de vérifier l'efficacité de ces attaques, on les réalise également sur des sédiments standards, issus du National Research Council Canada [HISS-1 et PACS-2] auxquels on applique

exactement le même protocole. Il est alors possible de vérifier, grâce aux valeurs de référence, si l'attaque a été correctement menée.

II-2-2. Protocole de minéralisation du phosphore

L'extraction du phosphore est réalisée suivant un protocole optimisé et proposé par Williams (1980), et repris par le BCR (Bureau des Références de la Communauté Européenne) (Ruban et al., 2001).

Minéralisation par HCl 3,5 M — Les attaques par HCl 3,5 M permettent d'extraire le phosphore disponible, et le phosphore lié aux carbonates, aux oxydes, aux apatites et à la matière organique (car le sédiment est préalablement calciné). L'extraction se déroule en plusieurs étapes : 200 mg de sédiments secs de chaque point de prélèvement sont introduits dans un flacon en verre et calcinés à 450°C pendant 4 heures. Après refroidissement les sédiments calcinés sont ensuite mis en contact avec 20 mL de HCl 3,5 M pendant 16 heures à température ambiante et sous agitation. La solution obtenue est ensuite centrifugée à 2000 trs/min pendant 15 minutes. Par la suite cette solution est filtrée sur dispositif Swinnex. Les phosphates sont finalement dosés par spectrophotométrie à 882 nm après la formation du complexe bleu (voir partie analytique).

Extraction séquentielle — Le phosphore dans le sédiment se trouve sous différentes formes plus ou moins disponibles ce qui nous a conduits à réaliser des extractions séquentielles pour avoir des informations sur les formes labiles de cet élément.

L'étape 1 permet d'extraire les formes disponibles du phosphore (particulièrement PO_4^{3-}) et l'étape 2 permet d'obtenir les concentrations du phosphore lié aux carbonates, aux apatites et à une partie des oxydes.

Etape 1 : "NaOH-Extractable P". 200mg de sédiment et 20 mL de solution de NaOH 1M sont mélangés, agités 16h à température ambiante, puis centrifugés à 2000 trs/min pendant 15 minutes. A 10 mL de la solution surnageante sont additionnés 4 mL d'HCl 3,5 M. Cette solution est laissée au repos pendant une nuit (16h), temps au cours duquel un précipité lié à la présence d'acide humique apparaît. Enfin après décantation et filtration, les échantillons sont analysés comme précédemment par spectrophotométrie.

Etape 2 : " HCl-Extractable P". Le sédiment restant à l'issue de la première étape est lavé 2 fois avec la solution de NaCl 1M.

A la suite de ces rinçages, 20 mL de HCl 1M sont additionnés au sédiment. Après 16h d'agitation à température ambiante, le surnageant est filtré puis analysé comme précédemment.

III. Techniques d'analyse

III-1 Paramètre physico-chimiques

L'oxygène dissous a été mesuré dans les eaux surnageantes à l'aide d'une sonde à oxygène de type Clark (WTW, modèle Oxi 340). La calibration de la sonde est réalisée dans un air saturé en eau et la mesure des teneurs en oxygène se fait ensuite *in situ*. Cette sonde est également équipée d'un capteur de température ce qui nous a permis de mesurer simultanément ce paramètre.

Le pH dans les eaux est mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl, [KCl] = 3M. La calibration est réalisée à l'aide de deux solutions tampons (ici pH = 7 et pH = 4) et les mesures ont été réalisées au laboratoire.

L'alcalinité représente la somme des bases présentes dans le milieu. Elle est déterminée dans nos échantillons par dosage pH-métrique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,02 M. L'appareillage utilisé est un titrateur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrimo).

III-2. Dosage des phosphates par spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une espèce chimique donnée en solution à une longueur d'onde précise ou sur une région spectrale bien définie. Selon la loi de Beer Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à une longueur d'onde à laquelle l'espèce absorbe l'énergie lumineuse. L'appareil utilisé au laboratoire est le modèle Cary 300 Scan UV-Visible (VARIAN), à double faisceau : un faisceau traverse la solution de référence jusqu'à un photodétecteur, tandis que le second traverse l'échantillon jusqu'au second photodétecteur apparié au premier. Les deux signaux de sortie sont amplifiés et leur rapport est déterminé électroniquement et affiché par le dispositif de lecture.

Le dosage par spectrophotométrie du phosphore réactif est réalisé à l'aide du paramolybdate d'ammonium et du tartrate double d'antimoine et de potassium qui réagissent en milieu acide avec les phosphates pour donner un complexe phosphomolybdique d'antimoine. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique en un composé coloré bleu, et détecté par spectrophotométrie à 882 nm (AFNOR, 1990).

Etude préliminaire

Les attaques de sédiments par HCl 1 M et HCl 3,5 M donnent des solutions trop acides pour permettre la formation du complexe bleu analysable par spectrophotométrie à 882 nm. Nous avons donc, pour

un étalon en phosphate à 10 mg/L fait varier la concentration d'acide pour savoir quel était le pH acceptable pour les analyses.

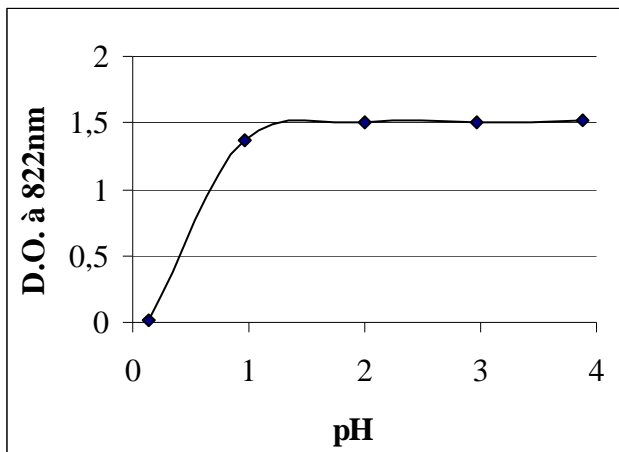


Figure 5: variation de la densité optique du complexe bleu en fonction du pH.

D'après la figure 5, On peut en déduire que le pH influe sur la formation du complexe de phosphates. A pH supérieur à 0,1, la formation et donc la coloration bleue est de plus en plus visible et atteint un palier pour des pH supérieurs à 1. Cependant, nos échantillons sont riches en Fe(III) qui peut précipiter sous formes d'hydroxydes même en milieu faiblement acide. Nous avons donc choisi de neutraliser partiellement nos échantillons pour rester à des valeurs de pH comprises entre 1 et 2.

Remarque : la solution utilisée pour établir la gamme d'étalonnage est celle préalablement préparée pour l'extraction des échantillons sédimentaires.

III-3. Dosage des métaux par spectroscopie d'émission atomique

Le dosage des éléments présents dans les eaux et sédiments (Na, K, Si, Sr, Ba, Ca, Fe, Mg, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V et Zn) a été réalisé avec un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) de marque Varian (Vista Pro, visée axiale). Le principe de cette technique d'analyse repose sur l'observation de photons émis par un élément préalablement excité par une source d'énergie, ici le plasma d'argon ($6000 < T < 8000$ K). Les solutions standard nécessaires à la calibration ont été préparées dans des matrices similaires à celles des échantillons pour limiter au maximum l'atténuation des signaux d'émission et altérer ainsi la justesse de nos résultats (Billon, 2001).

III-4. Dosage du carbone et de l'azote organique particulaire et du carbone organique dissous

Le carbone organique particulaire (COP) et l'azote particulaire, principalement sous forme organique, (NOP) sont analysés à l'aide d'un appareil de type CHNS (LECO, modèle 932). Les filtres en fibres de verre, sur lesquels ont été préalablement récupérées les matières particulaires, sont enrobées d'une feuille d'étain et introduits dans un four à 950 °C, en présence de dioxygène. Le COP et le NOP sont

transformés en CO₂ et en oxydes d'azote ultérieurement transformés en N₂. L'analyse du CO₂ et du N₂ ainsi formés permet de calculer la teneur en COP et en NOP dans la matière particulaire initiale, après calibration de l'appareil CHNS avec des composés organiques connus.

Le carbone organique dissous (COD) est analysé par injection dans un four à haute température, en présence d'un catalyseur, d'un volume précis d'échantillon préalablement filtré et décarbonaté par acidification. Dans ce cas encore le COD est quantifié sous forme de CO₂ après étalonnage préalable de l'appareil (Bioritech, OI Analytical, modèle 1030) avec des solutions connues.

IV. Résultats et discussion

IV-1. Contamination métallique

Les contaminants métalliques dans les sédiments sont associés à des phases porteuses (carbonates, oxydes...) qui les rendent plus ou moins disponibles pour la biomasse. Une première approche est d'évaluer leur concentration totale pour mettre en évidence une éventuelle pollution. Les résultats d'analyses des attaques totales sur la fraction fine séchée (< 63 µm) des sédiments du chenal d'alimentation sont résumés dans le tableau 1 et détaillés annexes A-1. Ces valeurs sont très homogènes sur l'ensemble du chenal avec, pour certains éléments, des variations entre les échantillons prélevés au bord et au milieu. Les sédiments du bord seraient plus contaminés en Cd et Cr et moins contaminés en Cu et Zn. Enfin, les concentrations en nickel sont très proches les unes des autres.

Pour se rendre compte du degré de pollution de ces sédiments, nous avons comparé nos valeurs à celles issues d'un sol régional non contaminé situé près d'Auby : le « Loessic Reference Soil » (Sterckeman et al., 2002). Pour ce faire, nous avons calculé pour chaque métal un indice de géoaccumulation, noté I_{geo} (Müller, 1981) et défini par :

$$I_{geo} = \frac{\log \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n}}{\log 2}$$

Où C_n est la concentration du métal n mesurée dans le sédiment et B_n la valeur référence pour le métal n . Le coefficient 1,5 rend compte des variations dans les niveaux non contaminés de référence pouvant être causées par des effets de lithologie.

Cet indice permet de définir, selon les valeurs calculées, des niveaux de contamination reportés dans le tableau 2.

Tableau 1 : Valeurs des concentrations et d'Igeo (moyenne, minimum et maximum) de chaque élément dans les sédiments prélevés le 26/03/2008 au milieu et au bord de chenal d'homogénéisation sur le site "Les Prés du Hem" (n= 9). Concentrations exprimées en mg/kg de poids sec.

		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
		Conc	Igeo	Conc	Igeo	Conc	Igeo	Conc	Igeo	Conc	Igeo	Conc	Igeo
Milieu	Moyenne	0,81	0,63	52,95	0,38	16,25	0,33	15	0,13	20,6	0,08	61,5	0,27
	Max	1,08	0,8	56,45	0,43	23,63	0,57	17,2	0,32	28,5	0,29	78,2	0,41
	Min	0,56	0,43	48,92	0,31	12,8	0,18	11,8	-0,1	15,6	-0,11	46	0,1
Bord	Moyenne	0,92	0,68	62,25	0,45	7,99	0,03	14,9	0,12	11,5	-0,18	44,6	0,13
	Max	1,12	0,81	77	0,56	8,91	0,15	17,5	0,33	13,2	-0,05	59,4	0,29
	Min	0,73	0,55	52,15	0,33	7	-0,08	11,4	-0,12	9,62	-0,33	34,5	-0,02

Nous pouvons remarquer que pour les échantillons prélevés sur le site "Les Prés du Hem", les valeurs d'I_{geo} sont très faibles voire négatives (les valeurs d'I_{geo} sont toutes inférieures à 1, voir tableau 2). Cela confirme que le sédiment dans le chenal d'homogénéisation de la base de loisir "Les Prés du Hem" est non pollué par les éléments métalliques étudiés : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn.

Tableau 2 : Echelle de contamination (Müller, 1981; Ruiz, 2001).

Classe	Valeurs Igeo		
Classe0	I _{geo}	<0	Background
classe1	0 ≤ I _{geo}	<1	Sédiment non pollué
Classe2	1 ≤ I _{geo}	<2	Sédiment non pollué à moyennement pollué
Classe3	2 ≤ I _{geo}	<3	Sédiment moyennement pollué
Classe4	3 ≤ I _{geo}	<4	Sédiment moyennement pollué à fortement pollué
Classe5	4 ≤ I _{geo}	<5	Sédiment fortement pollué
Classe6	5 ≤ I _{geo}		Sédiment très fortement pollué

L'Agence de l'Eau Artois-Picardie (Agence de l'Eau Artois-Picardie, 1997) adopte une classification différente en se basant tout d'abord sur des concentrations de référence de sédiments non pollués au sein de son réseau de mesure. De plus, elle évalue un indice de contamination en faisant le rapport entre la concentration d'un métal dans le sédiment d'étude sur la concentration de ce même métal dans le sédiment de référence. Si ce rapport est inférieur à 3, la contamination est considérée comme négligeable. Si ce rapport est compris entre 3 et 9, la contamination est considérée comme moyenne. Enfin, si ce rapport excède 9, une forte pollution est alors mise en évidence.

Le tableau 3 compare les valeurs de références de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie à celles du « Loessic Reference Soils » proposées par Sterckeman et al. (2002). Il apparaît que ces valeurs sont du

même ordre de grandeur mais celles de Sterckeman et al. (2002) sont nettement plus complètes. Un écart significatif est néanmoins observé pour le plomb et le chrome.

Ensuite, lorsque l'on calcule pour les métaux étudiés, l'indice de contamination défini par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, on en déduit à nouveau que l'empreinte anthropique dans ces sédiments vis-à-vis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn n'est pas significative.

Finalement, il nous semblerait intéressant de remettre à jour et compléter les valeurs de référence des concentrations métalliques dans les sédiments en prenant notamment en compte la granulométrie et des éléments normalisant comme l'aluminium ou le scandium.

Tableau 3 : valeurs de référence pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans des sédiments non contaminés (Valeurs Agence de l'Eau Artois-Picardie) et dans le « Loessic Reference Soil » proposé par Sterckeman et al (2002).

métal	Loessic reference soil			Sed. Ref. AE
	min.	max.	moyenne	moyenne
Cd	0,38	0,46	0,42	0,5
Cr	47	53	49	25
Cu	14	19	17	20
Ni	18	33	25	-
Pb	33	46	38	20
Zn	67	80	74	75

Comme pour le phosphore, les métaux peuvent être plus ou moins disponibles et il peut être intéressant de procéder à des extractions séquentielles ou à des attaques partielles. Nous avons au cours de ce travail réalisé une extraction des métaux par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire pour obtenir la fraction disponible (FD) des métaux pour la biomasse. Elle s'exprime simplement de la façon suivante :

$$FD = \frac{[Métal]_{HCl\ 1\ M} \text{ (mg/kg)}}{[Métal]_{total} \text{ (mg/kg)}}$$

Cette fraction regroupe principalement les métaux adsorbés et associés aux carbonates, aux sulfures volatiles à certains oxydes et à la matière organique labile. Les résultats sont présentés dans le tableau 4 et en annexe A-2. Il en ressort que certains éléments sont en grande partie disponibles comme Cu et Ca (qui se trouve généralement exclusivement sous forme de CaCO₃). D'autres le sont un peu moins comme Pb et V (75%) et Zn (66% au milieu et 40% au bord du chenal). Enfin, le chrome est un élément très peu disponible car moins de 10% de cet élément ont été extraits par la solution d'HCl 1M. Pour le cadmium, les valeurs sont parfois supérieures à 1 mais étant donné que les concentrations étaient proches de la limite de détection de l'appareillage, les incertitudes sur les mesures sont plus importantes. Globalement, cet élément semble être, comme Ca et Cu, totalement disponible dans les sédiments de surface en milieu de chenal, et un peu moins près des rives.

Tableau 4 : Valeurs de la fraction métallique disponible de chaque élément dans les sédiments prélevés le 26/03/2008 au milieu et au bord de chenal d'homogénéisation du site "Les Prés du Hem". (n= 9). Concentrations exprimées en mg/kg de poids sec.

	Ca	Fe	Mg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Moyenne	1.04	0.36	0.26	1,2	0.07	0.93	0.48	0.75	0.75	0.66
Max	1.09	0.40	0.30	1,4	0.08	0.97	0.53	0.87	0.87	0.75
Min	0.99	0.33	0.24	0.96	0.05	0.89	0.45	0.69	0.69	0.60
Ecart-type	0.03	0.02	0.02	0,15	0.01	0.03	0.03	0.06	0.06	0.05
Moyenne	1.05	0.30	0.28	0,78	0.06	0.78	0.53	0.78	0.78	0.40
Max	1.37	0.42	0.33	1,2	0.09	1.00	0.65	0.94	0.94	0.54
Min	0.81	0.18	0.25	0.55	0.05	0.65	0.45	0.62	0.62	0.33
Ecart-type	0.15	0.09	0.03	0,25	0.01	0.10	0.06	0.11	0.11	0.06

Finalement, les sédiments du chenal d'alimentation ne sont pas contaminés par les éléments métalliques étudiés mais certains ont un pourcentage de disponibilité important. Ainsi, lors d'un curage, ces métaux stockés dans les sédiments pourront être facilement remobilisés et éventuellement assimilés par la biomasse. Des études complémentaires seraient donc nécessaires pour simuler en laboratoire un curage et voir l'impact écotoxicologique sur des organismes (tests embryo-larvaires sur des crustacés, des poissons...).

IV-2. Distribution du phosphore dans les sédiments

L'étude du comportement du phosphore dans les sédiments est un sujet de recherche peu développé au laboratoire. Ainsi, nous avons commencé par analyser un sédiment certifié (en triplicat), le BCR-684. Les rendements des trois extractions sont respectivement pour NaOH 1mol.L⁻¹, HCl 1mol.L⁻¹ et HCl

concentré $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$: 90 %, 71% et 78 % ; Aussi, avons-nous apporté un facteur de correction à nos valeurs pour tenir compte du fait que les rendements n'étaient pas de 100 %.

Les résultats issus de l'ensemble des analyses du phosphore dans la fraction fine séchée ($<63 \mu\text{m}$) des sédiments du chenal d'homogénéisation sont résumés dans le tableau 5 mais l'ensemble des données est regroupé annexe A-3. Les concentrations totales en phosphore obtenues dans les sédiments au milieu du chenal sont relativement homogènes tout le long de celui-ci avec une valeur moyenne de 1069 mg.kg^{-1} et un écart type de 142 mg.kg^{-1} sur l'ensemble des 9 sites de prélèvement. La partie la plus disponible est estimée grâce à l'extraction du sédiment par la solution de soude à 1 mol.L^{-1} . On s'aperçoit qu'environ 40-45 % du phosphore total dans les sédiments sont très labiles. Il s'agit principalement de phosphates hydrolysables. Cela signifie que le sédiment est une source potentiellement très importante de phosphore pour le milieu aquatique sus-jacent. Une seconde fraction un peu moins labile a été estimée à partir de l'extraction avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . Cette fraction regroupe principalement le phosphore lié aux carbonates, aux apatites et à une partie des oxydes. Là encore, dans le cas d'une acidification de la matrice sédimentaire, une quantité importante du phosphore peut être bio-disponible. Cette fraction est estimée également à 40-45 % du phosphore total. Ainsi les 10-20 % du phosphore restant non réellement disponibles proviennent très probablement de la matière organique et des oxydes réfractaires ainsi que des alumino-silicates.

Pour autant, les sédiments du chenal d'alimentation ne sont pas considérés comme pollués par l'élément phosphore. Dans la littérature, de nombreuses valeurs de concentration de référence ont été publiées et correspondent à celles trouvées dans notre site d'étude : elles sont de l'ordre de 1 g de phosphore par kg de sédiment (Horowitz and Stephens, 2008).

Tableau 5 : Concentrations du phosphore en mg/kg dans les sédiments prélevés le 26/03/2008 au milieu et au bord de chenal d'homogénéisation de la base de loisir "Les Prés du Hem". Conc-HCl (approx. P total); NaOH-P (PO_4 biodisponible); HCl-P (fraction de PO_4 liée à l'apatite, aux oxydes).

	Sédiment prélevé au milieu du chenal			Sédiments prélevés en bord de chenal		
	Conc-HCl	NaOH-P	HCl-P	Conc-HCl	NaOH-P	HCl-P
Moyenne	1070	465	472	628	149	369
Max.	1200	542	544	765	598	518
Min.	728	381	398	540	50	222
Ecart-type	142	54	52	66	172	100

Les sédiments présents dans le milieu du chenal d'homogénéisation ne se retrouvaient pas sur les bords, plutôt constitués d'une matrice argileuse très compacte. Les concentrations en phosphore dans ces échantillons ont également été estimées (Tableau 5 et annexe A-3). Il en ressort que les

concentrations en phosphore total sont environ 2 fois plus faibles avec peu de phosphore labile, malgré une dispersion des valeurs plus importantes que pour les sédiments peu compacts prélevés au milieu du chenal. La part de phosphore extractible par une solution d'HCl 1 mol.L⁻¹ est par contre plus importante puisqu'elle atteint une valeur moyenne de l'ordre de 60 %.

IV-3. Evolution des caractéristiques biogéochimiques de la colonne d'eau d'avril à juillet 2008

Suite aux campagnes de prélèvements bimensuelles des eaux aux stations 1-5 (voir figure 4), il a été possible de dresser un bilan partiel de l'évolution des masses d'eau en fonction de l'activité biologique dans ce système hypereutrophe.

IV-3-1. Evolution des paramètres physico-chimiques et chimiques aux points de mesure

L'ensemble des résultats est regroupé en annexe dans le tableau A-4.

Sur la période d'étude; la température est relativement homogène pour l'ensemble des points à chaque date de prélèvement. Elle augmente d'une valeur moyenne de $10,3 \pm 0,2$ °C le 15 avril à $22,2 \pm 1,4$ °C le 26 juin. Cette valeur diminue ensuite pour atteindre $19,4 \pm 0,8$ °C le 23 juillet.

Dès le début, et sur toute la durée de l'étude, les teneurs en oxygène dissous sont importantes pour tous les points de prélèvements à l'exception du point 2. Les pourcentages de saturation sont égaux ou largement supérieurs à 100 %. Les valeurs les plus importantes sont observées le 26 juin aux points 1, 3, 4 et 5. De fortes valeurs sont observées le 23 juillet. Au point 2, si la teneur en O₂ est élevée en avril ($10,8$ mg.L⁻¹, soit 96% de saturation), elle diminue début mai ($7,48$ mg.L⁻¹, soit 75 % de saturation) pour devenir très faible avec des teneurs voisines de 1 mg.L⁻¹ les 19/05 et 02/06, et ceci après l'épandage de la paille d'orge à proximité de la station 2. Par la suite, la concentration en O₂ augmente jusqu'à 6 mg.L⁻¹ mais diminue à nouveau le 10/07 ($2,7$ mg.L⁻¹, soit 29 % de saturation) pour augmenter à nouveau jusqu'à $7,4$ mg.L⁻¹ le 23/07.

L'alcalinité aux différents points n'a pas de variations très marquées en fonction du temps. Pour les points 1, 3, 4 et 5 elle varie entre 1 et 2 mmol.L⁻¹. Par contre, elle est systématiquement plus élevée au point 2 où elle varie entre 3 et 5 mmol.L⁻¹.

Le phosphore, dosé sous forme de PO₄³⁻ par colorimétrie, n'est pas détecté le 15/04 (<20 ppb) et reste en faibles concentrations jusqu'au 19/05. A cette date une concentration de 150 µg.L⁻¹ de PO₄³⁻ est notée au point 2. Aux autres points, les concentrations augmentent début juin (36 à 58 µg.L⁻¹) tandis que la teneur au point 2 reste élevée (110 µg.L⁻¹). Entre le 12/06 et le 10/07, les concentrations varient

entre 20 et 78 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et le point 2 ne se distingue pas des autres. Le 23/07 les concentrations augmentent fortement aux points 1, 3 et 5. (114 à 181 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Les valeurs de MES augmentent globalement du 22/04 au 19/05 pour les points 1, 3, 4 et 5 (2 – 4 mg.L^{-1} à 3 – 10 mg.L^{-1}). Au point 2 les teneurs sont élevées dès le départ et varient pour cette période de 10 à 11 mg.L^{-1} . Pour tous les points une diminution globale est observée ensuite, mais les teneurs remontent le 10/07 avec des concentrations variant entre 9 et 24 mg.L^{-1} . Le point 2 ne se distingue pas des autres points à cette date. Les concentrations diminuent ensuite pour varier entre 1 et 2 mg.L^{-1} le 23/07. On peut insister ici sur la faible précision des mesures de MES eu égard aux faibles volumes filtrés et à la présence aléatoire de débris organiques pouvant augmenter de manière « artificielle » les valeurs, comme c'est probablement le cas pour le point 5 le 10 juillet.

Les concentrations en COP aux différents points sont assez variables au début (0,4 à 2,9 mg.L^{-1}), mais elles n'ont pas d'évolutions très marquées du 22/04 au 19/05. Ensuite elles diminuent aux points 1, 3, 4 et 5 tandis qu'elles restent voisines de 2 mg.L^{-1} au point 2. Elles augmentent à nouveau et pour tous les points les 10 et 23/07 (4,3 à 9,1 mg.L^{-1}).

Les concentrations en COD sont relativement élevées pour tous les points sur la période d'étude (14 à 41 mg.L^{-1}). Elles ne présentent pas d'évolutions marquées en fonction du temps. Elles sont cependant plus élevées au point 2 (33 – 41 mg.L^{-1}) qu'aux autres points.

Les différents éléments alcalins (Na, K), alcalino-terreux (Ca, Mg et Sr) ainsi que le silicium (Si) ont été dosés de façon globale par ICP-AES. Les concentrations correspondantes varient peu en fonction du temps. Toutefois une augmentation de la teneur en Si est observée en juillet pour tous les points. Le point 2 se distingue des autres points par des teneurs systématiquement plus élevée en Ca, Mg, Si et Sr, et par des teneurs plus faibles en Na.

Enfin, les teneurs en manganèse et en fer ont aussi été mesurées par ICP-AES ; toutefois ces métaux sont probablement majoritairement présents sous forme de Mn^{2+} et de Fe^{2+} . Pour Mn les concentrations aux points 1, 3, 4 et 5 sont inférieures à 0,07 mg.L^{-1} sur toute la durée d'étude et les valeurs les plus élevées sont observées le 10/07. Au point 2 les concentrations en Mn sont plus élevées qu'aux autres points et varient entre 0,06 et 1 mg.L^{-1} . Les valeurs les plus élevées sont observées les 19/05 et 02/06, après l'épandage de la paille d'orge. Une concentration élevée est aussi observée le 10/07 (0,74 mg.L^{-1}). Les teneurs en Fe restent inférieures à 0,06 mg.L^{-1} pour toute la durée de l'étude sauf au point 2 où des valeurs de 0,29 et 0,19 mg.L^{-1} ont été observées, respectivement le 19/05 et le 02/06.

IV-3-2. Discussion

Pour les points de prélèvement 1, 3, 4 et 5 les fortes teneurs en O₂ dissous ainsi que les taux de saturation supérieurs ou égaux à 100 % dès la mi-avril et jusqu'à fin juillet, indiquent une forte activité photosynthétique sur le site d'étude. Les valeurs les plus importantes sont mesurées le 26/06 et le 23/07 et correspondent aux fortes teneurs en chlorophylle mesurées en juillet. C'est aussi pendant cette période qu'est observée la présence importante de cyanophycées et notamment d'*Anabaena planctonica*, *Aphanizomenon gracile* et *Aphanizomenon flos-aquae*. La période de juillet correspond aussi aux fortes teneurs en COP (2,6 à 9,1 mg.L⁻¹) déterminées les 10/07 et 23/07 et le rapport atomique C/N (4,6 – 7,8) est typique des algues phytoplanctoniques. Enfin la présence de matière organique oxydable est mise en évidence par les valeurs de DCO de juillet à septembre et une fraction de cette matière organique est aisément biodégradable comme l'indiquent les mesures de DBO le 14/08 et le 19/08 (données externes non publiées). Toutes les données précédentes convergent pour indiquer une forte eutrophisation du milieu due au développement des cyanobactéries. Ce développement dans le lac n'a donc pas été inhibé par l'immersion de la paille d'orge dans le chenal.

Le point 2 se distingue des autres points puisqu'il est situé dans le chenal juste en aval de la zone d'épandage de la paille d'orge. Suite à cette opération, réalisée les 06/05 et 07/05, la concentration en O₂ dissous diminue très rapidement en ce point et devient voisine de 1 mg.L⁻¹ en surface. Ceci permet de supposer une anaérobiose au niveau de l'interface eau-sédiment. Tout ceci peut être interprété par l'effet algistatique de la paille d'orge qui inhibe le développement algal et donc la photosynthèse. Ceci est sans doute accompagné par le développement des microorganismes assurant la biodégradation, que celle-ci soit d'origine algale ou détritique et en particulier constitutive de la paille d'orge. On peut d'ailleurs noter que la diminution en O₂ dissous entre le 15/04 et le 05/05, de 10,8 à 7,4 mg.L⁻¹, notée avant l'ajout de la paille d'orge, est déjà liée à la biodégradation de MO détritique qui s'accumule probablement au niveau du site de pompage. Il faut toutefois insister ici sur le fait que les conditions anaérobies sont susceptibles de contrecarrer l'action algistatique de la paille d'orge. Il est bien spécifié dans la littérature que la libération des composés polyphénoliques issus de la biodégradation de la lignine contenue dans la paille d'orge doit se faire dans des conditions oxydantes, c'est-à-dire aérobies, pour avoir un effet antialgal maximal (Pillinger et al., 1994).

La permanence de l'anaérobiose au point 2 à l'interface eau-sédiment est ici à souligner. Elle est mise en évidence par la présence de Mn dissous, sous la forme Mn²⁺, et qui provient de la réduction anaérobie des oxydes de Mn à l'interface eau-sédiment. Cette anaérobiose est renforcée dans le mois qui suit l'immersion de la paille d'orge avec des concentrations maximales en Mn dissous et aussi la présence de Fe dissous, probablement sous la forme Fe²⁺, et qui, habituellement en présence d'oxygène est très rapidement réoxydé.

Au point 2 les données relatives au développement algal sont contradictoires. L'observation qualitative confirme l'absence de développement des cyanophycées et des autres algues suite à l'immersion de la paille d'orge. Toutefois le 08/07 une forte présence de *Anabaena flos-aquae* est notée. Pour notre part, le 10/07 un minimum secondaire en O₂ de 2,7 mg.L⁻¹ (29% de taux de saturation) a été mesuré. D'un autre côté de fortes valeurs en Chlorophylle-a ont été déterminées entre le 10/06 et le 19/08 et varient de 26 à 120 µg.L⁻¹. Le maximum de 890 µg.L⁻¹ observé le 22/07 paraît toutefois excessif. On peut supposer au moins pour ce point une interférence au niveau du dosage. Une présence de débris de végétaux supérieurs pourrait être une explication. Dans ce cas une préfiltration des échantillons, par exemple à 100 µm, pourrait éviter ces problèmes. Cependant, les faibles concentrations en chlorophylle-a observées du 14/05 au 03/06 (1,6 à 9,6 µg.L⁻¹) confirment l'action algistatique de la paille d'orge, mais semblent indiquer que cette action ne dure ici qu'un mois.

L'importance et la permanence de la biodégradation au point 2 est confirmée par d'autres paramètres chimiques. Ainsi les concentrations en COD sont toujours supérieures au point 2 par rapport aux autres points. Cela provient probablement de la biodégradation de la matière organique détritique particulaire. Dans une moindre mesure les teneurs en silicium y sont plus élevées, indiquant peut-être une biodégradation des tests de diatomées, même si ces algues ne semblent pas ici majoritaires. Enfin, l'alcalinité est aussi systématiquement plus importante au point 2. Ceci est probablement lié à la réaction du CO₂ formé lors de la biodégradation avec les ions CO₃²⁻ du sédiment pour former des HCO₃⁻. On peut noter que le pH y est un peu plus faible qu'aux autres points et systématiquement inférieur à 8.

IV-4. Evaluations du stock de phosphates dans les eaux interstitielles et des flux benthiques

Les teneurs en phosphates présentes dans les eaux interstitielles ont été mesurées à partir de tranches de carottes sédimentaires de 2 cm d'épaisseur au point I et II dans le chenal d'alimentation, en avril, mai et septembre 2008. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 6. De manière générale, les concentrations varient entre 0,1 et 1 mg.L⁻¹ avec, en moyenne, des concentrations plus faibles en septembre. En fonction de la profondeur, aucune tendance particulière n'est observée, sauf en septembre où les concentrations sont plus faibles à l'interface eau-sédiment. De plus, ces teneurs sont plus importantes que dans les eaux surnageantes où le maximum n'atteignait que 0,16 mg.L⁻¹. Cela laisse supposer que des quantités de phosphates directement assimilables sont présentes dans les eaux interstitielles et que le sédiment joue probablement ici un rôle de source en phosphates pour les eaux surnageantes. Enfin, selon les résultats présentés tableau 6, ni le traitement à la paille d'orge, ni le traitement à la craie ne semblent avoir affecté les concentrations en phosphates dans les eaux

interstitielles. En effet, Les teneurs aux points I (non traité) et au point II (traité successivement par la paille et la craie) montrent des résultats similaires.

Tableau 6 : concentrations en phosphates dans les eaux interstitielles des sédiments prélevés aux point I et II en avril, mai et septembre 2008.

Date	14/04/2008			05/05/2008	16/05/2008			23/09/2008			
Site	I			II	I			I	II		
réplicats	1	2	3	1	1	2	3	1	1	2	
Profondeur	-1	< 0,02	0,95	1,34	0,36	0,8	1,9	0,48	0,072	0,12	0,071
	-3	0,77	0,46	0,29	0,59	0,73	1,54	0,35	0,19	0,23	0,17
	-5	0,39	0,97	0,96	0,39	0,41	0,46	0,41	0,21	0,38	0,15
	-7	0,81	1,05	1,06	0,32	0,58	0,47	0,4	-	-	-
	-9	-	-	-	0,5	1,02	0,52	0,32	-	-	-

Le rôle de source en phosphates joué par le sédiment sur la colonne d'eau a été étudié plus en détail à l'aide de calculs de flux benthiques. Pour ce faire, des carottes sédimentaires non perturbées ont été mises en contact avec de l'eau surnageante et un système d'incubation thermostaté a permis de suivre au cours du temps l'évolution des phosphates dans cette eau. On a pu ainsi en déduire le flux benthique de phosphates à l'interface eau-sédiment. Notons que pendant la semaine d'incubation, les valeurs de pH, d'oxygène et de potentiel rédox n'ont pas été évaluées significativement dans la colonne d'eau.

Une carotte sédimentaire prélevée le 14 avril a donc tout d'abord été incubée et les résultats sont présentés figure 6. Il apparaît clairement que les eaux surnageantes s'enrichissent progressivement en phosphates au cours du temps. Le flux de phosphate a donc été calculé et estimé à $1,1 \text{ mg} / \text{m}^2 / \text{J}$.

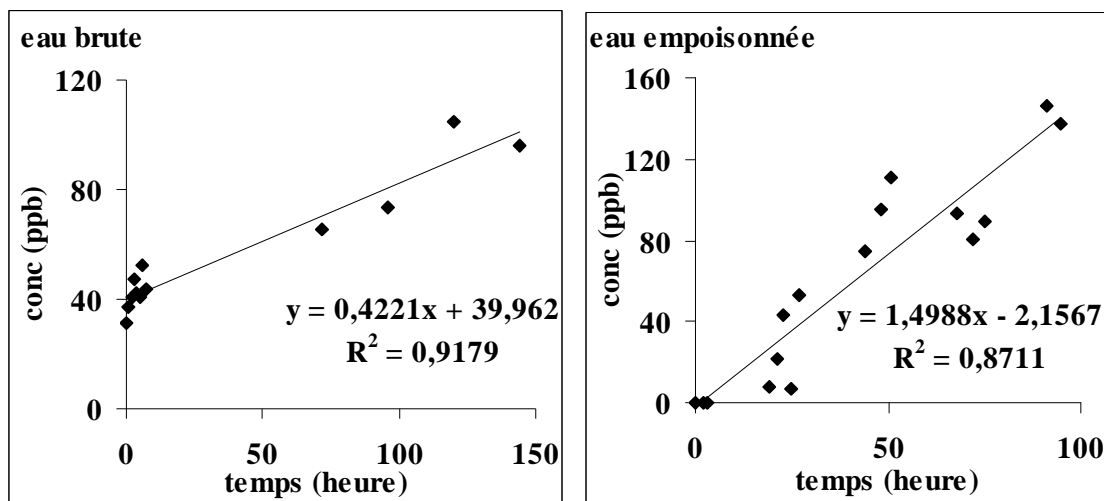


Figure 6 : Variation de la concentration des phosphates présents dans l'eau surnageante de l'incubateur (empoisonnée ou non par une solution de chlorure mercurique) en fonction du temps à partir de carottes sédimentaires prélevées le 14 avril et le 16 mai 2008 au point I.

Une seconde carotte sédimentaire a ensuite été prélevée au point I le 16 mai 2008 et une nouvelle incubation a eu lieu pendant 4 jours. Pour cette deuxième expérience, l'eau surnageante a été empoisonnée avec une solution de chlorure mercurique par ajout de 100 µL d'une solution de HgCl₂ à 1% massique pour 50 mL de solution. Ainsi, la totalité de l'activité biologique dans l'eau a été éliminée. Les résultats (Figure 6) montrent un flux plus important que dans le cas précédent, probablement en raison de la non consommation des phosphates introduits dans l'eau surnageante. Dans ce cas, le flux est estimé à 3,2 mg / m² / J. A partir de ces deux valeurs, il serait alors théoriquement possible d'évaluer le flux de phosphate consommé par la production primaire : 2,1 mg / m² / J, soit environ 2/3 des phosphates provenant des sédiments.

Enfin, des incubations ont eu lieu sur des carottes sédimentaires prélevées le 23 septembre 2008 aux points I (non traité à la craie) et II (traité à la craie). Les résultats sont présentés figure 7. En l'absence de craie, les flux benthiques sont positifs mais très variables : ils sont compris entre 0,14 et 1 mg / m² / J de phosphates relargués dans l'eau surnageante. Cette variabilité, probablement liée à l'hétérogénéité de l'interface eau-sédiment dans le chenal d'alimentation rend à posteriori l'estimation du flux consommé par la production primaire très incertaine. En présence de craie, les flux benthiques mesurés semblent être négatifs (Figure 7) et sont de l'ordre de -0,3 mg / m² / J. Ainsi le traitement à la craie des sédiments du canal d'alimentation qui avait eu lieu fin juillet 2008, semble avoir stoppé le flux de phosphates des sédiments vers la colonne d'eau. Il apparaît même que la craie déposée en surface piège une partie des phosphates dissous de la colonne d'eau. Néanmoins, on peut s'interroger sur la durabilité d'un tel traitement. En effet, une fois que les phosphates auront saturé le carbonate de calcium (adsorption et formation d'apatite peu soluble), on peut supposer que des flux positifs seront à nouveau mesurés.

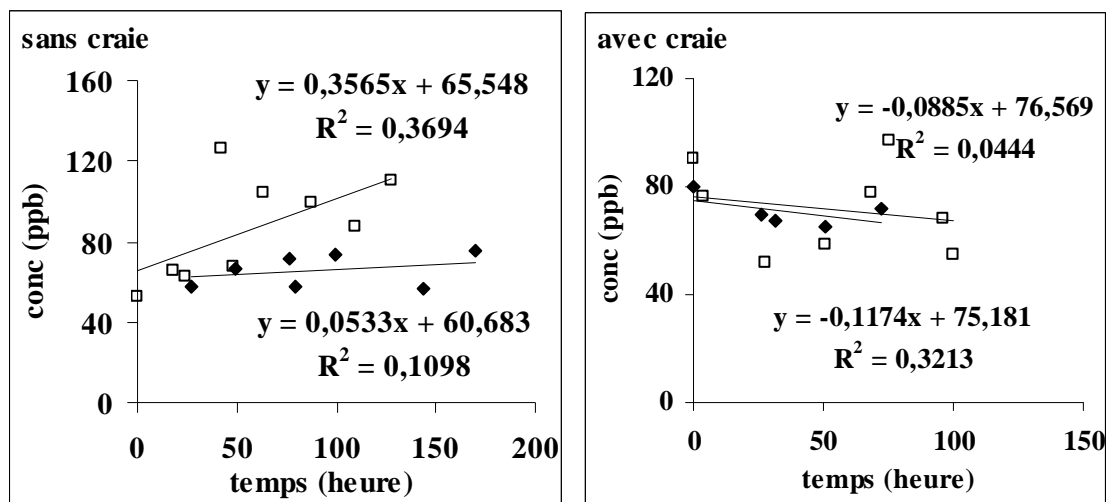


Figure 7 : Variation de la concentration des phosphates présents dans l'eau surnageante de l'incubateur en fonction du temps à partir de carottes sédimentaires (2 répliquats par analyse) prélevées le 23 septembre 2008 au point I (non traité par la craie) et au point II (traité par la craie)

Conclusions et Perspectives

De part sa localisation géographique et son fonctionnement passé et actuel, la base de loisir "Les Prés du Hem" est un plan d'eau considéré comme hypereutrophe étant données les fortes concentrations en phosphates et chlorophylle-a dans la colonne d'eau. Ainsi, la production végétale est favorisée et conduit à des mécanismes d'eutrophisation. Cette étude montre que ce phénomène sera probablement entretenu en raison de l'abondance du phosphore dans les sédiments (environ 1000 ppm) dont près de 50 % sont considérés comme labiles, et des fortes teneurs en phosphates dissous dans les eaux interstitielles (0,1-1 ppm). Par opposition, la matrice argileuse prélevée sur les bords du chenal présente des teneurs significativement plus faibles en phosphore, qui de plus est majoritairement moins labile.

D'autre part, l'étude de la contamination métallique a été réalisée dans ces mêmes sédiments et ne montre aucune pollution pour les éléments suivants : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. Certains sont présents dans des phases réfractaires (et donc peu disponibles) alors que d'autres sont majoritairement labiles (comme Cu, Cd et dans une moindre mesure Pb).

Ainsi, le curage du sédiment fin présent dans le chenal enlèverait une partie importante du phosphore labile de l'écosystème aquatique. Néanmoins, ce curage remettrait également en suspension des quantités importantes de phosphore réactif immédiatement assimilable. L'idée de réaliser un curage doit aussi prendre en compte la présence d'autres contaminants comme les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), les PCB (Polychlorobiphényles)... De plus, on peut dans un premier temps extrapoler nos résultats à l'ensemble des sédiments du lac qui auraient aussi les mêmes caractéristiques que ceux présents dans le chenal, et ce serait alors l'ensemble des sédiments de la zone qu'il serait nécessaire d'évacuer pour retirer l'ensemble du stock de phosphore disponible. Une alternative à envisager serait un renouvellement rapide de l'eau du lac pour empêcher la diffusion massive du phosphore présent dans les sédiments vers la colonne d'eau. Un test grandeur nature pourrait être tout d'abord entrepris dans un premier temps dans le chenal d'alimentation par un pompage permanent de l'eau de la Lys au niveau du port de plaisance avant son rejet dans la rivière au niveau du point N°9.

L'addition de la paille d'orge dans le chenal d'alimentation a eu un effet important mais principalement sur une période d'un mois, et cet effet est localisé au point 2. Les données qualitatives d'observations des algues et les mesures de chlorophylle sont contradictoires quant à l'importance du

développement algal après cette période. Un autre effet immédiat de l'immersion de la paille d'orge a été la quasi disparition de l'oxygène dans toute la colonne d'eau pendant un mois au point S2. Il est à noter que les conditions aérobies sont décrites comme favorisant l'action algistatique de la paille d'orge (Pillinger et al., 2004). L'anaérobiose générée a donc pu contrarier cette action. Dans la bibliographie l'efficacité de la paille d'orge a été souvent démontrée, soit en laboratoire (Waybright et al., 2008), soit sur le terrain dans le cas d'un réservoir d'eau potable (Barrett et al., 1999) ou dans des canaux (Caffrey et Monahan, 1999). Des études citées ci-dessus (liste non exhaustive), il ressort que l'efficacité de la paille d'orge tient à la production de polyphénols issus de la biodégradation des tanins et surtout de la lignine contenue dans cette paille. Les conditions aérobies de la biodégradation paraissent importantes quant à cette production. Il importe donc que la concentration en O₂ dissous reste importante dans l'eau. Dans l'étude de Barrett et al. (1999) la paille d'orge était emballée sous forme de « boudins » dans un filet en polyéthylène à haute densité de 10 m de longueur et de 0,5 m de diamètre à raison de 20 kg de paille pour chaque système, le tout étant fixé à des flotteurs. La paille dans chaque boudin n'est que légèrement tassée et peut se décomposer facilement. Après préparation, l'ensemble du système (paille + filet + flotteurs) peut aisément être remorqué et ancré à l'endroit ou aux endroits souhaités. Le fait d'avoir un système flottant évite à la paille de couler et de créer des conditions anaérobies à l'interface eau-sédiment. De plus, sa décomposition en subsurface facilite l'apport en oxygène. Au bout de quelques mois la paille est entièrement décomposée et les filets vides sont facilement récupérés. De nouveaux systèmes avec de la paille fraîche sont alors installés. La quantité de paille utilisée est de 6g.m⁻³, mais pour une efficacité accrue cette quantité peut être doublée. Il est à noter aussi que la paille d'orge est répartie à trois endroits différents du réservoir, probablement pour permettre aux polyphénols libérés de diffuser facilement dans toute la masse d'eau (Barrett et al., 1999). Dans le cas de la base de loisir « Les Prés du Hem », un éventuel traitement par de la paille d'orge devrait donc tenir compte de ces observations pour améliorer l'efficacité algistatique de ce traitement.

Enfin, le traitement à la craie des sédiments du chenal d'alimentation semble avoir montré une efficacité réelle sur les flux benthiques de phosphates à l'interface eau-sédiment. En l'absence de traitement, les sédiments sont une source importante de phosphate pour l'eau du lac avec des flux de l'ordre du mg/m²/j. L'épandage de craie tend même à inverser ce flux, c'est-à-dire que le sédiment devient dans ce cas un puits à phosphore avec des flux de l'ordre de -0,3 mg/m²/j. On peut néanmoins se poser la question de la durabilité d'une telle situation, mais cette démarche semble être efficace au moins à court terme.

Bibliographie

- AFNOR. Dosage des orthophosphates, des phosphates et du phosphore total. In: AFNOR, editor. *Eaux Méthodes d'essais*, Paris, 1990, pp. 87-97.
- Agence de l'eau, 1997. La qualité des sédiments des cours d'eau. Etude 1991-1996. Agence de l'eau Artois-Picardie, Douai, août 1997.
- Ankley GT. Evaluation of metal/acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1996; 15: 2138-2146.
- Barret P.R.F., Littlejohn J.W., Curnow J. Long-term algal control in a reservoir using barley straw. *Hydrobiologia* 1999; 415: 309-313.
- Billon G. Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie. Chemistry Department. USTL thesis, Lille, 2001, pp. 200.
- Caffrey J.M., Monahan C. Filamentous algal control using barley straw. *Hydrobiologia*, 1999; 415: 315-318.
- DiToro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, et al. Toxicity of Cd in sediments : the role of AVS. *Environmental Toxicity and Chemistry* 1990; 9: 1487-1502.
- Girard M-C, Walter C, Rémy J-C, Berthelin J, Morel J-L. *Sols et Environnement*. Sciences Sup. Dunod, Paris, 2005, pp. 816.
- Hong J, Calmano W, Förstner U. Interstitial Waters. In: Steinnes BSaE, editor. *Trace Element in Natural Waters*. CRC Press, Boca Raton, 1995, pp. 117-150.
- Horowitz AJ, Stephens VC. The effects of land use on fluvial sediment chemistry for the conterminous U.S. -- Results from the first cycle of the NAWQA Program: Trace and major elements, phosphorus, carbon, and sulfur. *Science of The Total Environment* 2008; In Press, Corrected Proof.
- Martin E. Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. USTL thesis, Lille, 1996, pp. 259.
- Moreau S. Bassin de la Haute Vilaine : Dynamique de l'azote et du phosphore dans les eaux superficielles et les sédiments. Thesis, Rennes 1, 1997.
- Müller G. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung* 1981; 105: 157-164.
- Pillinger J.M., Cooper J.A., Ridge I. Role of phenolic compounds in the anti-algal activity of barley straw. *Journal of Chemical Ecology* 1994; 20 (7): 1557-1569.
- Ruban V, López-Sánchez JF, Pardo P, Rauret G, Muntau H, Quevauviller P. Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material. *Journal of Environmental Monitoring* 2001; 1: 121-125.
- Ruiz F. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin* 2001; 42: 482-490.
- Sigg L, Stumm W, Behra P. *Chimie des Milieux Aquatiques. Chimie des Milieux Naturels et des Interfaces dans l'Environnement*. Paris: Masson, 1992.
- Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H, Perdrix E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air and Soil Pollution* 2002; 135: 173-194.

- Waybright T.J., Terlizzi D.E., Ferrier M. D. Chemical characterization of the aqueous alginate fraction of barley straw (*Hordeum vulgare*) inhibiting *Microcystis aeruginosa*. Journal of applied Phycology 2008; sous presse.
- Williams JDH, Shear H, Thomas RL. Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the great lakes. Limnology and Oceanography 1980; 25: 1-11.

Annexe : Tableaux des résultats

Tableau A- 1 : Concentrations en métaux totaux (mg/kg) dans la fraction fine (<63 µm) des sédiments de surface au milieu (Xm) et au bord (Xb) du chenal d'alimentation de la base de loisir "Les Prés du Hem".

point	Ca	Fe	Mg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1m	53000	22100	4330	0,8	54	23,6	563	15	29	40	78
2m	56800	18700	3670	0,8	52	15,1	494	12	17	32	46
3m	58300	23700	4740	0,9	54	19,8	572	16	24	43	70
4m	60900	23800	4990	-	50	16,9	512	16	21	41	60
5m	61900	22700	4500	0,9	53	15,7	492	16	21	42	62
6m	56800	19500	3950	0,6	49	12,8	401	13	20	36	51
7m	60500	23600	4720	0,8	52	14,0	499	14	19	42	58
8m	58200	28200	5210	0,9	55	14,7	576	17	19	47	66
9m	65000	27300	505	1,1	56	13,5	623	16	16	46	62

1b	60100	29800	5300	0,9	58	8,3	1500	17	13	50	48
2b	81600	23700	4940	0,9	52	8,6	618	15	11	43	40
3b	15400	31100	4710	1,1	65	7,6	1414	16	12	43	52
4b	63500	24200	4830	1,1	57	7,7	1121	15	10	44	39
5b	66400	21700	4700	0,9	53	8,1	584	14	11	41	37
6b	24400	25100	4780	0,8	63	7,6	646	15	13	42	48
7b	27500	24900	4600	0,7	74	8,1	1160	14	12	39	44
8b	20500	38500	5420	0,9	62	8,9	772	17	12	46	59
9b	68000	15900	3740	0,9	77	7,0	336	11	11	30	34

Les valeurs des écarts-types relatifs sur les concentrations des éléments sont inférieures à 10%, sauf pour le cadmium où elles ont été estimées à 15%.

Tableau A- 2 : Concentrations en métaux (mg/kg) extraits par une solution HCl 1 M dans la fraction fine (< 63 µm) des sédiments de surface au milieu (Xm) et au bord (Xb) du chenal d'alimentation de la base de loisir "Les Prés du Hem".

point	Ca	Fe	Mg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1m	52300	7720	1080	1,1	3,6	22,5	547	7,1	19,8	7,4	58
2m	58200	7140	1080	0,8	2,7	13,8	467	6,0	13,5	6,2	31
3m	60500	8320	1240	1,0	3,7	18,6	544	7,3	16,2	7,6	48
4m	64800	8370	1440	1,0	3,9	16,4	530	8,4	15,1	8,2	43
5m	63200	7390	1070	0,9	3,4	14,0	449	7,7	15,8	8,0	39
6m	57800	6550	1040	0,8	3,1	11,5	361	6,0	14,4	7,8	34
7m	65700	8010	1190	0,9	3,8	12,8	463	6,9	15,3	7,9	37
8m	62200	10700	1250	1,2	4,1	13,3	540	7,7	15,3	9,3	39
9m	68800	10800	1310	1,1	4,3	12,5	610	7,9	13,8	9,4	38

1b	82300	5280	1740	0,6	5,0	8,3	774	9,6	10,3	8,3	19
2b	87100	4860	1250	0,5	3,7	6,0	557	6,7	8,2	6,2	13
3b	13700	10300	1250	1,2	3,0	5,9	1480	7,1	8,5	5,5	20
4b	67900	6210	1270	0,6	3,4	5,9	1070	7,7	8,7	6,9	13
5b	54000	8610	1220	0,9	3,5	5,2	1310	7,0	7,8	7,7	16
6b	24000	5000	1380	0,5	3,6	5,4	618	7,9	8,7	5,3	17
7b	28100	8760	1280	0,9	4,8	6,4	1080	7,7	7,7	5,8	19
8b	19800	16100	1380	-	4,5	7,7	797	9,5	11,0	6,3	24
9b	72100	4750	1250	0,5	3,8	5,7	270	7,4	10,1	4,6	19

Les valeurs des écarts-types relatifs sur les concentrations des éléments sont inférieures à 10%, sauf pour le cadmium où elles ont été estimées à 15%.

Tableau A- 3 : Concentrations en phosphore (mg/kg) dans la fraction fine (<63 µm) des sédiments de surface au milieu (Xm) et au bord (Xb) du chenal d'alimentation de la base de loisir "Les Prés du Hem".

Point	P total	P(NaOH)	P(HCl)
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1m	1070	508	501
2m	1090	492	474
3m	1120	519	407
4m	1190	542	515
5m	1200	445	544
6m	1020	406	398
7m	728	381	419
8m	1060	456	491
9m	1150	440	501

1b	540	109	354
2b	601	57	274
3b	640	157	483
4b	662	77	312
5b	765	50	312
6b	566	69	222
7b	653	133	455
8b	588	-	518
9b	637	93	393

Les valeurs des écarts-types relatifs sur les concentrations en phosphore sont inférieures à 10%.

Tableau A-4 : Valeurs de la température (T), de l'oxygène dissous (O₂), de l'alcalinité (Alc.), des phosphates, des matières en suspension, du carbone organique dissous et particulaire, de l'azote particulaire, et des éléments suivant dans la phase liquide : Ca, Na, Mg, K, Si, Sr, Ba, Fe et Mn, mesurées aux stations 1-5 (Fig. 4) au cours du suivi bimensuel entre avril et juillet 2008.

date	Sites	T	O ₂	O ₂	Alc.	PO ₄ ³⁻	MES	COP	NOP	C/N	COD	Ca	Na	Mg	K	Si	Sr	Ba	Fe	Mn
prélèvement		°C	mg/L	% sat.	mM	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
15/04/2008	1	10,2	11,3	100	2,0	<20	-	-	-	-	-	53	46	8,8	5,3	0,92	0,23	0,026	0,02	0,016
	2	10,1	10,8	96	2,5	<20	-	-	-	-	-	71	32	11,9	3,5	1,06	0,28	0,034	0,03	0,155
	3	10,3	11,1	98	1,7	<20	-	-	-	-	-	51	45	8,4	5,2	0,75	0,21	0,028	0,02	0,006
	4	10,7	11,3	103	1,9	<20	-	-	-	-	-	52	46	8,5	5,3	0,74	0,21	0,028	0,02	0,007
	5	10,2	10,8	96	1,8	<20	-	-	-	-	-	52	46	8,5	5,2	0,74	0,21	0,028	0,01	0,003
22/04/2008	1	-	-	-	1,6	30	3,6	2,87	0,21	15,9	19	50	46	8,7	5,3	0,91	0,22	0,025	0,02	0,019
	2	-	-	-	2,9	34	9,6	1,97	0,44	4,5	39	70	32	12,1	3,6	1,05	0,28	0,033	0,03	0,056
	3	-	-	-	2,1	21	2,3	1,61	0,38	4,2	30	51	45	8,4	5,2	0,75	0,21	0,028	0,02	0,009
	4	-	-	-	2,0	<20	2,4	0,3	0,06	5,0	30	50	45	8,4	5,2	0,75	0,21	0,027	0,02	0,011
	5	-	-	-	2,1	<20	1,9	0,4	0,07	5,7	35	52	45	8,5	5,2	0,85	0,21	0,027	0,02	0,010
05/05/2008	1	18,8	12,2	131	1,4	<20	2,9	0,66	0,11	6,0	29	42	45	8,7	5,7	1,16	0,21	0,017	0,02	0,020
	2	16,1	7,42	75	2,9	<20	5,8	0,73	0,25	2,9	39	70	31	12,2	3,6	0,93	0,28	0,033	0,03	0,145
	3	17	14,5	150	1,7	<20	1,3	0,56	0,1	5,6	27	50	46	8,6	5,4	0,80	0,21	0,027	0,03	0,042
	4	17,2	13,2	138	1,7	<20	0,8	0,34	0,07	4,9	33	49	46	8,6	5,3	0,70	0,21	0,025	0,02	0,035
	5	16,3	12,1	122	1,5	<20	0,9	0,24	0,04	6,0	29	49	45	8,6	5,2	0,75	0,21	0,025	0,02	0,042
19/05/2008	1	18	10,8	115	1,3	24	8,3	1,2	0,15	9,3	28	36	43	8,8	4,7	1,10	0,20	0,018	0,05	0,049
	2	16,8	1,2	13	3,6	150	11	0,71	0,12	6,9	40	71	33	12,7	5,5	1,81	0,31	0,034	0,29	0,921
	3	18,1	11	117	1,4	<20	10	0,44	0,09	5,7	39	41	45	8,6	4,9	0,74	0,19	0,021	0,03	0,044
	4	19,8	15,9	175	1,2	<20	8,9	0,67	0,1	7,8	30	37	45	8,6	5,0	0,57	0,18	0,017	0,03	0,021
	5	18,1	12,9	137	1,2	<20	2,8	3,25	0,54	7,0	25	32	45	8,4	4,6	0,55	0,18	0,017	0,03	0,042

date	Sites	T	O ₂	O ₂	Alc.	PO ₄ ³⁻	MES	COP	NOP	C/N	COD	Ca	Na	Mg	K	Si	Sr	Ba	Fe	Mn
prélèvement		°C	mg/L	% sat.	mM	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
02/06/2008	1	18,4	10,9	116	0,9	58	2,2	0,35	0,02	20,4	18	23	44	8,2	4,4	0,72	0,16	0,010	0,03	0,020
	2	18,1	1,13	12	3,9	110	9,8	1,87	0,33	6,6	40	67	33	12,6	4,9	3,28	0,29	0,026	0,19	0,998
	3	19,3	10,4	112	1,3	37	1,4	0,69	0,07	11,5	21	30	44	8,4	4,5	0,64	0,17	0,013	0,02	0,009
	4	19,1	10,7	115	1,2	46	4,2	0,43	0,03	16,7	17	32	43	8,6	4,7	0,85	0,17	0,011	0,02	0,041
	5	19	12,5	134	0,7	36	1,9	0,39	0,05	9,1	14	20	44	8,1	4,2	0,64	0,15	0,009	0,02	0,006
12/06/2008	1	19,1	9,9	106	0,9	40	0,4	0,33	0,04	9,6	17	23	43	8,1	4,4	0,51	0,15	0,009	0,03	0,029
	2	19,1	4,1	44	3,2	71	3,9	2,15	0,3	8,4	41	62	35	11,4	4,8	4,18	0,28	0,026	0,06	0,431
	3	19	9,8	105	1,3	40	0,6	0,54	0,11	5,7	21	28	44	8,4	4,6	0,63	0,16	0,010	0,02	0,017
	4	18,8	9,5	102	1,2	64	2,2	0,62	0,03	24,1	20	29	40	8,0	4,4	0,77	0,16	0,009	0,02	0,012
	5	20	9,1	100	0,9	78	1,6	0,59	0,04	17,2	17	19	44	8,1	4,4	0,41	0,14	0,007	0,03	0,031
26/06/2008	1	24,1	16,6	197	1,2	61	0,3	0,72	0,15	5,6	17	21	46	8,1	4,5	0,61	0,15	0,054	0,02	0,014
	2	20,9	6	67	4,6	52	3	2,73	0,36	8,8	37	53	40	10,2	4,2	4,24	0,24	0,186	0,06	0,497
	3	21,4	12	135	1,9	57	2,1	0,81	0,1	9,5	20	25	45	8,3	4,4	0,74	0,15	0,120	0,02	0,008
	4	23,2	15,6	181	1,7	49	0,95	0,69	0,08	10,1	15	25	45	8,2	4,4	0,68	0,15	0,114	0,02	0,008
	5	21,3	10,8	121	1,2	21	1,7	1,08	0,17	7,4	24	21	45	8,3	4,5	0,64	0,15	0,006	0,02	0,009
10/07/2008	1	18,6	9,7	104	1,9	54	9,3	4,6	0,84	6,4	17	19	45	8,0	4,7	1,28	0,15	0,089	0,02	0,079
	2	17,8	2,7	29	4,1	43	14	4,28	0,64	7,8	36	46	42	8,7	4,4	3,86	0,20	0,087	0,07	0,738
	3	18,5	8,5	90	1,6	22	9,4	2,64	0,46	6,7	15	19	45	7,9	4,6	1,24	0,14	0,080	0,02	0,052
	4	18,6	9,9	106	1,7	48	14	4,74	0,79	7,0	15	19	43	7,7	4,6	1,44	0,14	0,063	0,03	0,073
	5	18,4	11,3	120	1,6	20	24	9,12	1,88	5,7	21	18	43	7,8	4,6	1,16	0,14	0,093	0,02	0,020

date	Sites	T	O ₂	O ₂	Alc.	PO ₄ ³⁻	MES	COP	NOP	C/N	COD	Ca	Na	Mg	K	Si	Sr	Ba	Fe	Mn
prélèvement		°C	mg/L	% sat.	mM	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
23/07/2008	1	20,3	14,5	159	2,0	114	0,8	5,44	1,05	6,0	23	21	45	7,7	4,8	1,87	0,14	0,053	0,01	0,005
	2	18,5	7,4	79	3,5	62	1,1	8,29	2,08	4,6	33	37	44	7,9	4,5	2,88	0,18	0,072	0,04	0,189
	3	20	13,9	153	1,6	181	1,7	5,74	1,21	5,5	14	22	45	7,6	4,6	1,82	0,14	0,094	0,01	0,003
	4	18,7	9,8	105	3,0	48	2	8,24	1,53	6,3	17	35	44	7,9	4,6	2,76	0,17	0,081	0,04	0,169
	5	19,5	13	140	1,9	158	1,8	6,57	1,36	5,6	22	21	44	7,7	4,7	1,79	0,14	0,045	0,01	0,004