

Extractions Séquentielles du phosphore des sédiments Aquatiques : Cas des principaux Oueds de la région de Meknès

[Sequential Extraction of Aquatic Sediment Phosphorus : Case of the main Rivers in the Area of Meknes]

Hind Omari, Adil Lammini, Ali Dehbi, and Abdelaziz Abdallaoui

Département de Chimie,
Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences, Chimie Analytique et Environnement,
Meknès, Maroc

Copyright © 2015 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: The use of water from streams depends on their quality in often degraded by excessive nutrient loads such as phosphorus. The study of this nutrient by a method of sequential analysis in sediments aims to provide information on environmental quality, while determining the form of bioavailable phosphorus.

This work aims to put the focus on the different forms phosphorus could be found in the aquatic sediments of the main rivers in the region of Meknes (Morocco).

The determination of total phosphorus level in sediments is made using spectrophotometry applied on the supernatant after mineralization of the sediment with ($H_2SO_4/K_2S_2O_8$) according to ammonium molybdate method using ascorbic acid as reagent. The chemical fractioning of phosphorus in the sediment is done following the Golterman fractionation scheme that uses EDTA as specific chelating agent that extract the mineral fraction without disturbing the organic phosphorus by adjusting the pH of extracting solutions to that of the sediment.

This scheme will allow us to determine the proportions of five forms of phosphorus: water-soluble phosphorus (o-P), iron-bound phosphorus (Fe (OOH)-P), calcium-bound phosphorus ($CaCO_3$ -P), acid-soluble organic phosphorus (ASOP) and residual organic phosphorus (ROP).

The results of these extractions showed that the sediment phosphorus of studied samples is mainly under its mineral form [$Fe(OOH)$ -P + $CaCO_3$ -P]. These forms represent around 77% of total phosphorus with a predominance of the $CaCO_3$ -P fraction. The organic forms (ASOP + ROP) represent only 23%.

KEYWORDS: Sediment, watercourse, phosphorus forms, chemical fractionation.

RESUME: L'utilisation des eaux des cours d'eau dépend étroitement de leur qualité souvent dégradées par des charges excessives en éléments nutritifs tel que le phosphore. L'étude de cet élément nutritif par une méthode d'analyse séquentielle dans les sédiments a pour objectif d'apporter des informations sur la qualité du milieu, tout en déterminant la forme de phosphore biodisponible.

Ce travail a pour but de faire le point sur les différentes formes sous lesquelles se présente le phosphore dans les sédiments aquatiques des principaux oueds de la région de Meknès (Maroc).

La détermination des teneurs en phosphore total des sédiments se fait par l'analyse spectrophotométrique des surnageants récupérés après la minéralisation des sédiments par ($H_2SO_4/K_2S_2O_8$), selon la méthode de molybdate d'ammonium et en utilisant l'acide ascorbique comme réactif. Le fractionnement chimique du phosphore dans le sédiment est réalisé en suivant le schéma de fractionnement de Golterman, qui utilise l'EDTA comme chélateur spécifique, destiné à extraire la fraction minérale sans perturber le phosphore organique en ajustant le pH des solutions extractantes à celui de sédiment. Ce schéma nous a permis de déterminer les proportions de cinq formes du phosphore : le phosphore soluble dans l'eau (o-P),

le phosphore lié au fer (Fe(OOH)-P), le phosphore lié au calcium (CaCO₃-P), le phosphore organique soluble dans l'acide (POSA), et le phosphore organique résiduel (POR).

Les résultats de ces extractions ont montré que le phosphore sédimentaire des échantillons étudiés est essentiellement sous la forme minérale [Fe(OOH)-P + CaCO₃-P]. Ces formes représentent près de 77 % en moyenne du phosphore total, avec la prédominance de la fraction CaCO₃-P. Les formes organiques (POSA + POR) représentent seulement 23%.

MOTS-CLEFS: Sédiment, cours d'eau, formes de phosphore, fractionnement chimique.

1 INTRODUCTION

La ville de Meknès est la seconde plus grande ville de la plaine de Saïss située au centre du Maroc. La population de Meknès et son agglomération est estimée actuellement à un million d'habitants. Elle est l'une des plus importantes régions agricoles du Royaume et abrite chaque année, depuis 2006, « Le Salon International d'Agriculture au Maroc ».

La ville connaît donc une concentration démographique importante et une activité agricole intense, générant des formes de pollutions de plus en plus avérées. D'autant plus que le développement industriel de la région accentue davantage les problèmes environnementaux liés à ces différentes formes de pollution.

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la pollution de l'eau dans cette région, et plus particulièrement celle de son réseau hydrographique superficiel, par le phosphore. Nous avons choisi comme milieux d'étude les principaux oueds de cette région à savoir Ouislane, Boufkrane et Toulal. Les deux premiers cours d'eau ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs [1], [2], [3].

Par ailleurs, l'accumulation de phosphore dans les sédiments de ces cours d'eau à cause des rejets domestiques, agricoles et industriels, n'est pas définitive. Sous l'influence de certaines conditions et par la variation des propriétés physico-chimiques du milieu, une quantité importante de ce phosphore peut de nouveau repasser dans la phase aqueuse, ce qui pose parfois, de sérieux problèmes au niveau de la qualité des eaux de ces cours d'eau.

Il est donc indispensable de spécifier les formes de phosphore dans les sédiments de ces cours d'eau, pour pouvoir identifier la fraction du phosphore biodisponible.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 SITES D'ÉTUDE

L'Oued Boufkrane est un cours d'eau permanent du Moyen Atlas, il prend sa source à l'Ouest d'El Hajeb, dans le causse Moyen Atlasique à 750 m d'altitude [4]. La partie amont du réseau traverse des terrains calcaires, dolomitiques et sableux, et la partie aval du cours d'eau s'écoule dans des vallées ouvertes délimitées par des collines marneuses. A son cours moyen, il reçoit des rejets domestiques et industriels non traités de la ville de Meknès [5].

L'Oued Boufkrane prend d'abord le nom d'Ain Maârouf, ensuite celui de Boufkrane à 10 km de la source, enfin celui de R'Dom après sa confluence d'abord avec l'Oued Toulal qui traverse la commune de Toulal, et ensuite avec l'Oued Ouislane qui appartient au réseau hydrographique superficiel de la région de Meknès prenant naissance au sud-est du village de Boufkrane.

2.2 PRÉLÈVEMENTS DES ÉCHANTILLONS

Le prélèvement des échantillons de sédiment a été effectué à l'aide d'une benne à main qui a permis de prélever les cinq premiers centimètres de sédiments. Pour obtenir un échantillon représentatif de chaque station étudiée, chaque échantillon de sédiment est le mélange d'au moins trois prélèvements effectués au niveau de points espacés de quelques mètres. Ces échantillons sont conservés dans des sachets en plastique lors de leur transport au laboratoire où ils sont traités dans les 24 heures.

Les prélèvements de sédiments ont été effectués au niveau de neuf stations situées sur le lit naturel des principaux oueds de la région de Meknès : Ouislane, Boufkrane et Toulal, en hiver 2013 (campagne 1), et au printemps 2014 (campagne 2). Les situations des stations de prélèvement de l'amont vers l'aval et aux confluences ainsi que leur localisations sont représentées respectivement dans le tableau 1 et la Figure 1.

Tableau 1. Localisation des stations de prélèvement des échantillons

Stations	Situations
S ₁	Ouislane en amont
S ₂	Ouislane au milieu
S ₃	Ouislane en aval
S ₄	Boufkrane en amont
S ₅	Boufkrane en aval
S ₆	Toulal en amont
S ₇	Toulal en aval
S ₈	Toulal + Boufkrane
S ₉	Toulal+Boufkrane+Ouislane

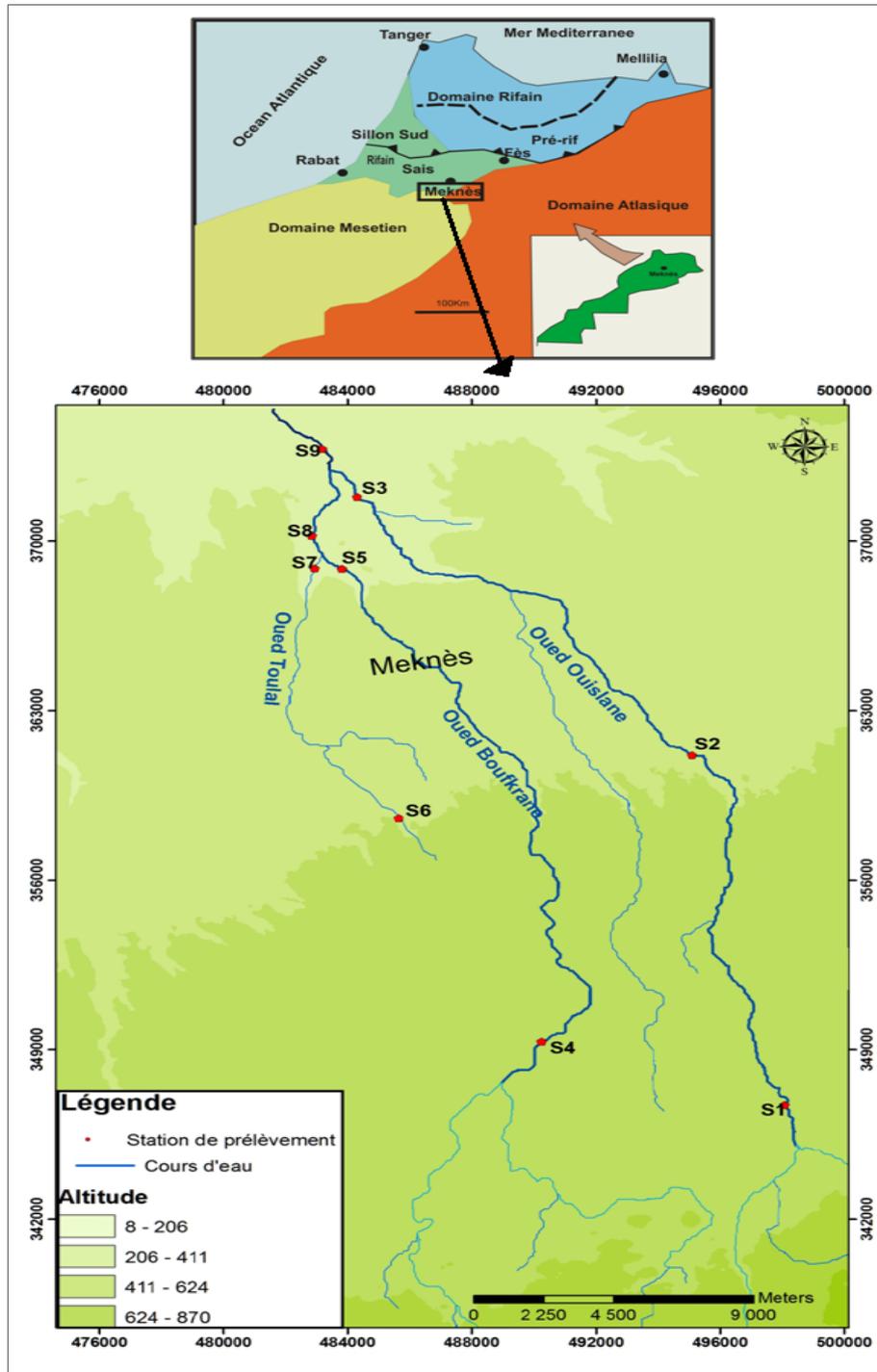


Fig. 1. Localisation des stations étudiées

2.3 FRACTIONNEMENT CHIMIQUE DU PHOSPHORE

Au niveau de nos stations d'étude, le phosphore est très abondant et provient surtout des activités agricoles et des rejets industriels et urbains. Le sédiment en piégeant ce phosphore constitue une menace certaine à la dégradation de la qualité de l'eau de ces cours d'eau. En conséquence, il importe de chercher dans le sédiment les différentes fractions du phosphore, étant donné que la biodisponibilité de ce dernier est fortement liée à sa forme chimique [6], [7].

Le phosphore est souvent présent dans les sédiments sous forme organique et inorganique [8]. Les fractions inorganiques sont constituées des complexes du phosphore avec le fer ou avec le calcium [9].

Les travaux liés aux techniques d'extraction séquentielle cités dans la littérature sont essentiellement ceux qui utilisent des extractants classiques [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Cependant, récemment d'autres travaux ont été cités et préconisent l'utilisation des agents chélateurs spécifiques pour extraire le phosphore inorganique [15], [16], [17], [18].

Nous avons présenté sur la Figure 2 le schéma de fractionnement inspiré des travaux de Golterman [17] en utilisant une faible masse de la prise d'essai afin de minimiser le nombre d'extraction, le temps d'extraction, et le volume des extractants. Golterman utilise comme chélateur l'EDTA destiné à extraire la fraction minérale sans perturber le phosphore organique en ajustant le pH à celui du sédiment [19], [20]. Ce schéma s'appuie sur un protocole en 5 étapes comportant chacune un nombre de manipulations différent. Le principe est d'appliquer au sédiment des extractants spécifiques qui vont agir de façon sélective sur chaque réservoir de sédiment, sans interférer sur les autres. Cette approche nécessite un certain nombre de précaution et une méthodologie parfaitement contrôlée, afin de ne pas attaquer un autre réservoir que celui ciblé. A ce titre, les extractants sont utilisés de façon à extraire séquentiellement le phosphore sous une forme bien déterminée. Cinq formes de phosphore vont être déterminées:

- Phosphore soluble dans l'eau (o-P),
- Phosphore lié au fer Fe(OOH)-P,
- Phosphore lié au calcium CaCO₃-P,
- Phosphore organique soluble dans l'acide (POSA),
- Phosphore organique résiduel (POR).

Phosphore soluble dans l'eau : (o-P)

Cette forme soluble dans l'eau (o-P) est extraite en centrifugeant une suspension de 0,5 g de sédiment sec de fraction <200µm, dans 25 ml d'eau distillée, restée en contact pendant 5 min.

Phosphore lié au fer : Fe (OOH)-P

Au résidu de l'étape précédente, nous ajoutons 25 ml d'une solution de Ca-EDTA (0,05 M) [18,6 g Na₂-EDTA.2H₂O avec 7,35 g de CaCl₂, H₂O dissous dans 1l de H₂O] tamponnée à pH=8 avec du TRIS (2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol), et du dithionite (1g de Na₂S₂O₄/100 ml de solution), juste avant l'extraction afin de réduire les ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺. Cette opération permet d'extraire le phosphore lié au fer Fe(OOH)-P. Cette extraction est répétée jusqu'à épuisement du fer dans l'extrait.

Phosphore lié au Calcium : CaCO₃-P

Dans cette étape, nous avons utilisé comme extractant une solution de Na₂-EDTA (0,1M) [37,2g de Na₂-EDTA.2H₂O dissous dans 1 l de H₂O] à pH=8. Nous ajoutons 25 ml de cette solution sur le sédiment déjà débarrassé du fer lors de l'étape précédente. Le temps d'extraction est de 17h. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à épuisement du phosphore extrait. Cette étape permet d'extraire le phosphore lié au calcium (CaCO₃-P).

Phosphore organique soluble dans l'acide : POSA

Lors de cette étape, nous effectuons une seule extraction de 30 min sur le résidu de l'étape précédente, avec 25 ml de H₂SO₄ (0,25M) [16]. Cette opération permet d'extraire le phosphore organique soluble dans l'acide.

Phosphore organique résiduel : POR

Cette dernière étape consiste à minéraliser totalement le résidu restant, en présence de 10 ml d'eau distillée, 1ml de H₂SO₄ et 1g de K₂S₂O₈. Cette minéralisation s'effectue à l'autoclave pendant une heure à 120°C; ce qui permet la solubilisation du phosphore correspondant au phosphore organique résiduel.

2.4 L'ANALYSE COLORIMÉTRIQUE DES SURNAGEANTS

Après avoir centrifugé les suspensions (3800 trs/min pendant 20 min) et filtré les surnageants de chaque étape citée plus haut, la détermination de la teneur en phosphore des surnageants récupérés se fait par spectrophotométrie utilisant la

méthode classique de Murphy et Riley [20]. Il s'agit d'une analyse colorimétrique où les ions orthophosphates réagissent avec le molybdate pour former un complexe phospho-molybdique jaune. Les silicates pourraient interférer avec cette réaction, mais l'utilisation de l'acide ascorbique réduit de façon spécifique le complexe phospho-molybdique, pour donner une forme bleue permettant un dosage colorimétrique à 700 nm.

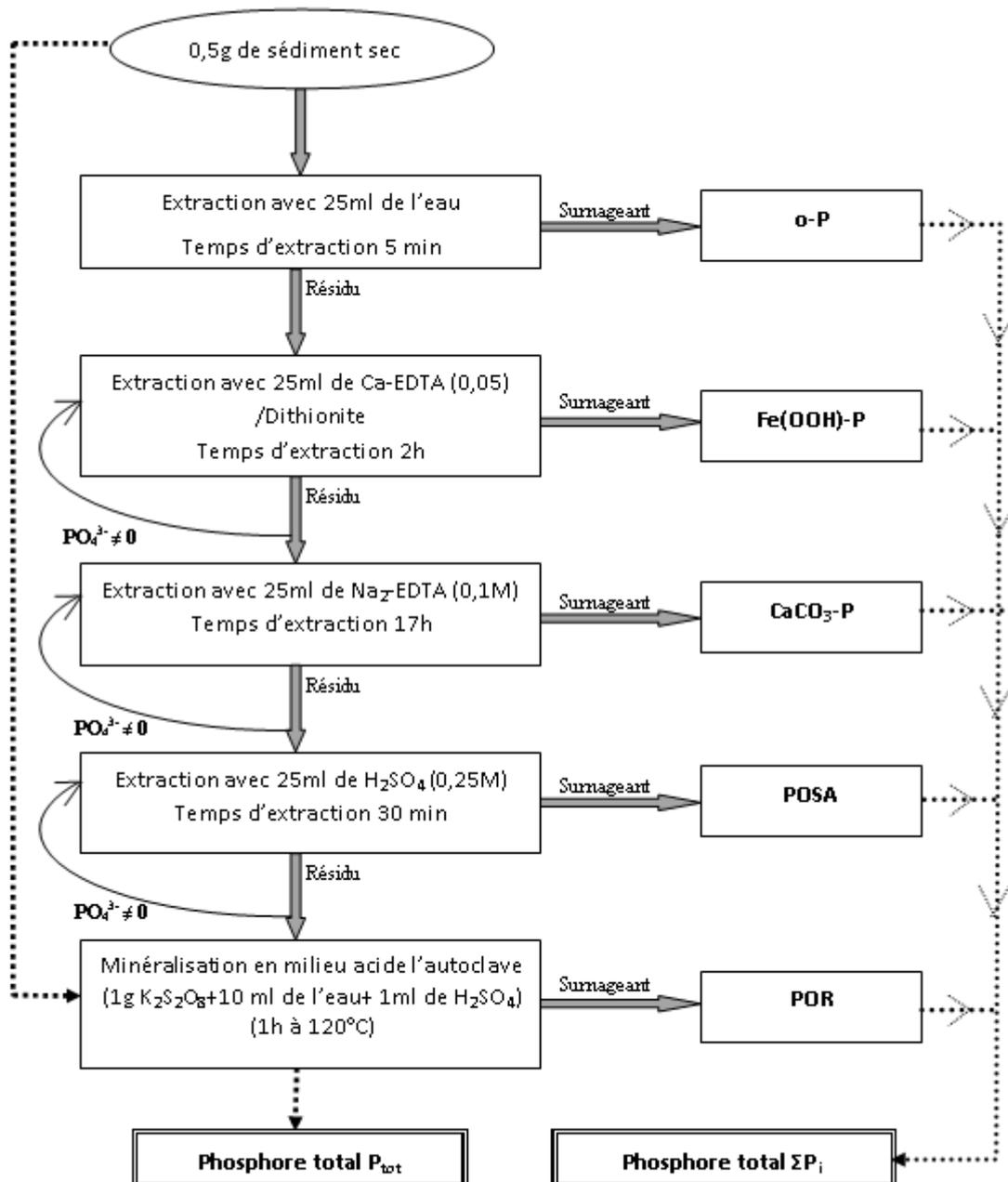


Fig. 2. Schéma d'extractions sélectives du phosphore réalisées sur les sédiments étudiés

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Comme nous l'avons signalé, il existe plusieurs protocoles pour l'extraction des formes du phosphore dans les sédiments aquatiques. Afin de tester la validité du protocole expérimental à appliquer à nos sédiments (Figure 2), il était indispensable que nous fassions des tests pour confirmer la performance de protocole choisi et la reproductibilité des analyses effectuées pour la détermination des concentrations de chaque forme de phosphore.

Pour trois différents échantillons de sédiments, nous avons réalisé sur chaque échantillon, trois essais indépendants menés en même temps et dans les mêmes conditions (la masse de la prise d'essai, le temps d'extraction, le volume des extractants spécifiques pour chaque étape, ...).

Le tableau 2 résume les résultats obtenu lors de ces essais d'extraction des différentes formes du phosphore dans ces trois échantillons (E₁, E₂, E₃).

Tableau 2. Résultats en µg/g de l'étude de la reproductibilité de l'analyse séquentielle du phosphore sur trois échantillons

		o-P	Fe(OOH)-P	CaCO ₃ -P	POSA	POR	ΣP _i
E ₁	Essai 1	< L.D	152,54	265,55	43,12	64,43	525,64
	Essai 2	< L.D	156,32	267,32	41,54	66,12	531,30
	Essai 3	< L.D	160,01	269,98	46,76	69,01	545,76
	Moy.		156,29	267,62	43,81	66,52	534,23
	σ		3,74	2,23	2,68	2,32	10,38
	% C.V		2,39	0,83	6,11	3,48	1,94
E ₂	Essai 1	< L.D	165,23	284,45	40,12	79,24	569,04
	Essai 2	< L.D	172,76	276,56	37,76	82,79	569,87
	Essai 3	< L.D	168,98	281,54	42,23	74,23	566,98
	Moy.		168,99	280,85	40,04	78,75	568,63
	σ		3,77	3,99	2,24	4,30	1,49
	% C.V		2,23	1,42	5,59	5,46	0,26
E ₃	Essai 1	< L.D	118,43	157,45	40,12	67,45	383,45
	Essai 2	< L.D	120,38	142,33	47,98	70,09	380,78
	Essai 3	< L.D	121,56	140,87	43,17	72,66	378,26
	Moy.		120,12	146,88	43,76	70,07	380,83
	σ		1,58	9,18	3,96	2,61	2,60
	% C.V		1,32	6,25	9,06	3,72	0,68

Avec :

- E₁ : Echantillon de sédiment de la station 2 ;
- E₂ : Echantillon de sédiment de la station 3 ;
- E₃ : Echantillon de sédiment de la station 7 ;
- Moy** : Moyenne ;
- σ** : Ecart-type ;
- C.V** : Coefficient de variation ;
- L.D** : Limite de Détection ;
- ΣPi** : Somme des fractions déterminée {o-P + Fe(OOH)-P + CaCO₃-P + POSA + POR}.

Il ressort des résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus que les valeurs des écart-types sont faibles, et les coefficients de variation pour les sommes de fraction des formes de phosphore correspond à chaque échantillon sont meilleurs que celui qui est relatif à chaque forme du phosphore qui ne dépasse pas 1,94. Ce qui confirme la validité du protocole choisi. Pour vérifier encore que ce protocole est valable pour tous nos échantillons, nous avons comparé la teneur en phosphore total (P_{tot}) obtenue par minéralisation total (H₂SO₄/K₂S₂O₈) [21], avec la somme des fractions obtenues (ΣPi) en suivant le protocole de spéciation séquentielle de la Figure 2.

Cette comparaison a été faite par le calcul du rapport R qui présente le pourcentage de (ΣPi) par rapport à P_{tot} :

$$R = (\Sigma P_i / P_{tot}) * 100$$

Pour 18 échantillons, 9 de la campagne 1 et 9 de la campagne 2, nous avons calculé ce rapport R. Les résultats de ces calculs sont représentés dans le tableau 3 :

Tableau 3. Sommes (ΣP_i) des fractions des formes de phosphore, teneurs en phosphore total (P_{tot}) et valeurs du rapport R des sédiments étudiés

	Stations	ΣP_i ($\mu\text{g/g}$)	P_{tot} ($\mu\text{g/g}$)	R (%)
Campagne 1	S ₁	381,05	410,12	92,91
	S ₂	392,83	390,43	100,61
	S ₃	444,20	467,78	94,96
	S ₄	396,39	429,33	92,33
	S ₅	554,68	635,43	87,29
	S ₆	250,28	253,12	98,88
	S ₇	301,23	335,87	89,69
	S ₈	409,55	438,22	93,46
	S ₉	487,81	505,01	96,59
Campagne 2	S ₁	493,87	513,25	96,22
	S ₂	536,21	565,85	94,76
	S ₃	572,63	609,05	94,02
	S ₄	497,72	500,60	99,42
	S ₅	651,60	700,30	93,05
	S ₆	338,45	297,49	113,77
	S ₇	405,71	435,53	93,15
	S ₈	592,67	610,78	97,03
	S ₉	589,29	649,29	90,76
Moyenne		460,90	485,97	95,34

Les meilleures valeurs du rapport R sont proche de 100%, mais nous pouvons admettre une petite marge d'erreur, dans le cas de nos échantillons vu les pertes ou les contaminations lors des analyses effectuées dans les cinq étapes des extractions sélectives du phosphore. Ainsi les valeurs de R varient entre 87,29 et 113,77 %, avec une moyenne de 95,34%, ce qui signifie que nous avons une légère perte de l'ordre de 4,66 % en moyenne, qui peut être significativement acceptable sur le plan analytique suivie, qui nécessite plusieurs étapes.

Les résultats de fractionnement séquentiel du phosphore dans les sédiments étudiés sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4. Résultats des différentes fractions de phosphore des sédiments étudiées

		Fe(OOH)-P	CaCO ₃ -P	POSA	POR	P_{tot}
Campagne 1	Minimum	92,59	100,36	14,01	42,23	253,12
	Moyenne	126,26	184,55	21,58	69,61	429,48
	Maximum	160,46	280,41	29,12	86,34	635,43
	Ecart-type	25,57	56,70	5,85	12,67	106,90
Campagne 2	Minimum	97,34	147,32	27,67	63,17	297,49
	Moyenne	142,13	256,85	44,85	75,97	549,46
	Maximum	170,67	335,55	59,23	92,26	700,30
	Ecart-type	25,93	61,51	9,82	10,03	122,49

Les résultats représentés ci-dessus ainsi que la figure 3, montrent que le phosphore présent dans nos échantillons est essentiellement sous formes inorganiques {Fe(OOH)-P + CaCO₃-P} (en moyenne 77%), avec la prédominance de la fraction calcique (CaCO₃-P) (48%), ce qui est en accord avec les caractéristiques géologiques de Saïss où les formations carbonatées sont importantes, pour la fraction organique (POSA + POR), elle représente seulement 23%.

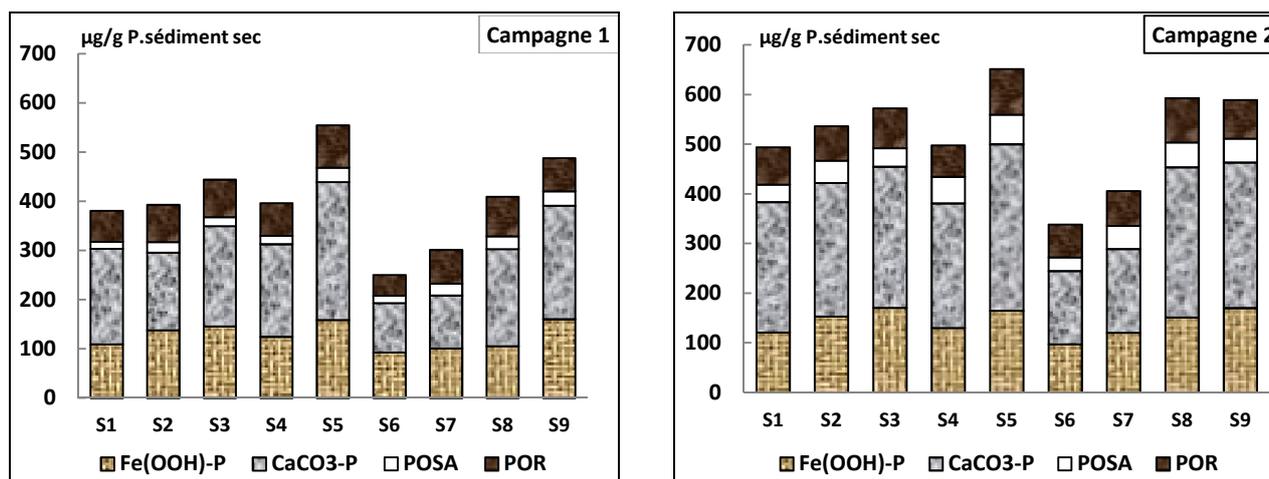


Fig. 3. Variation des Concentrations des différentes formes de phosphore des sédiments étudiées

La fraction $\text{CaCO}_3\text{-P}$ est considérée en générale comme la voie principale de stockage de phosphore dans les sédiments [22], [23], Cette fraction fait l'objet de discussion quant à sa mobilisation et donc sa disponibilité. Elle a été longtemps considérée comme peu mobilisable, mais les travaux de Böstrom et al. [24] ont montré que cette fraction est mobilisable tout comme les fractions lié au fer quand le pH du sédiment diminue.

Les variations saisonnières des teneurs en $\text{CaCO}_3\text{-P}$ enregistrées entre les deux campagnes (Figure 3), peuvent être expliquées par les fluctuations du pH qui joue un rôle important dans le mécanisme de rétention ou de libération des phosphates [25]. En période printanière, campagne 2, due à l'augmentation des valeurs du pH dans la colonne d'eau par l'augmentation d'activité photosynthétique [26] favorise la précipitation de la calcite et la coprécipitation du phosphore [27], [28], d'où les grandes teneurs en $\text{CaCO}_3\text{-P}$ mesurées en cette période.

La fraction liée au fer Fe(OOH)-P constitue la seconde réserve en phosphore sédimentaire. Elle est très sensible aux variations des conditions rédox et du pH à l'interface eau-sédiment [15]. Les concentrations maximales de Fe(OOH)-P dans les sédiments peuvent être expliquées par des teneurs élevées en carbone organique, ceci peut s'expliquer par la formation de complexes « matière organique – fer – phosphate », cette explication est suggérée par plusieurs auteurs [29], [30].

La fraction POSA ne montre aucune tendance temporelle significative. Elle est considérée comme une fraction disponible qui peut être mobilisée [14], la nature exacte de cette fraction n'est pas encore bien élucidée [31].

Par ailleurs, le comportement de la fraction POR présente de fortes similitudes avec la fraction liée au fer (Figure 3), les valeurs élevées de ces fractions au printemps correspondent à des valeurs élevées du carbone organique [29]. Les travaux récents ont montré que la fraction POR est formée par le phosphore associé à des substances humiques comme les phytates et les phosphanates [32].

4 CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons déterminé les teneurs en phosphore total ainsi que les différentes formes de phosphore liées aux sédiments. Le protocole expérimental que nous avons utilisé dans la spéciation de ces formes a été légèrement modifié par rapport à celui proposé par Golterman [17], pour confirmer la performance de protocole choisi et la validité des analyses effectuées pour la détermination des concentrations de chaque forme de phosphore nous avons réalisé des tests de reproductibilité du protocole de fractionnement chimique du phosphore dans nos sédiments.

Ces tests ont bien montré la validité et la bonne reproductibilité de schéma suivi pour les extractions du phosphore.

Les résultats de fractionnement du phosphore dans les sédiments étudiés ont montré la dominance des formes minérales du phosphore par rapport aux formes organiques. Ils ont montré aussi que la fraction du phosphore lié au calcium ($\text{CaCO}_3\text{-P}$) est plus majoritaire par rapport à la fraction du phosphore lié au fer [Fe(OOH)-P].

La caractérisation du phosphore sédimentaire par le fractionnement chimique, peut améliorer la possibilité de prédiction de la libération ou de fixation du phosphore sédimentaire et par là même permettre d'évaluer les quantités de phosphore biodisponible.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Abdallaoui, *Contribution à l'étude de la pollution des cours d'eau marocains par les métaux lourds; cas de l'oued Boufekrane*. Thèse de 3ème cycle, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences Meknès, 1990.
- [2] A. Chahlaoui, *Etude hydro-biologique de l'oued Boufekrane (Meknès), Impact sur l'environnement et la santé*. Thèse d'Etat. Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences Meknès, 1996.
- [3] M. Larif, A. Soulymani, M. Hnach, "Contamination spatio-temporelle d'origine hydrique de l'oued Boufekrane dans la région de Meknès-Tafilalet (Maroc)", *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 7, pp. 172- 184, 2013.
- [4] M. Saadallah, *Contribution à l'étude de la pollution métallique des sédiments des cours d'eau marocains-cas de l'oued Boufekrane*. Thèse de troisième Cycle, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences Meknès, 1991.
- [5] S. Hammada, M. Dakki, M. Fekhaoui, M.A. El Agbani, "Typologie spatio-temporelle et valeurs bioindicatrices des algues benthiques de l'oued Boufekrane (Maroc) ", *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat*, pp. 155-162, 1996.
- [6] A. Fabre, A. Qotbi, A. Dauta A, V. Baldy, "Relation between algal available phosphate in the sediments of the River Garonne and chemically determined phosphate fractions", *Hydrobiologia*, vol. 335, pp. 43-48, 1996.
- [7] Golterman H.L, *Sediment as a source of phosphate for the algal growth*, In: H.L. Golterman (ed), *Interaction between sediments and freshwater*. Junk, The Hague & Pudoc, Wageningen, pp. 286-293, 1977.
- [8] P. Pardo, G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, "Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments a complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol", *Analytica Chimica Acta*, vol. 508, pp. 201-206, 2004.
- [9] J.D.H. Williams, J.M. Jaquet, R.L. Thomas, "Forms of phosphorus in the surficial sediment of lake Erie", *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, vol. 33, pp. 413-429, 1976.
- [10] A.H.M Hieltjes, L. Lijklema, "Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments", *Journal of Environment Quality*, vol. 9, pp. 405-407, 1980.
- [11] J. Bonzongo, G. Bertru, G. Martin, "Les méthodes de spéciation du phosphore dans les sédiments : Critiques et propositions pour l'évaluation des fractions minérales et organiques", *Archiv fur Hydrobiologie*, vol. 116, pp. 61- 69, 1989.
- [12] D. Uhlman, I. Roske, M. Hupfer, G. Ohms, "A simple methods to distinguish between polyphosphate and other phosphate fractions of activated sludge". *Water Research*, vol. 24, pp. 1355-1360, 1990.
- [13] K. Ruttenberg, "Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments", *Limnol Oceanogr*, vol. 37, 1460-1482, 1992.
- [14] C. Paludan, H.S. Jensen, "Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: significance of humic acids", *Wetlands*, vol. 15, pp. 365-373, 1995.
- [15] H.L. Golterman, A. Booman, "Sequential extraction of iron-phosphate and calcium phosphate from sediments by chelating agents", *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, vol. 23, 904-909, 1988.
- [16] C.J. de Groot & H.L. Golterman, "Sequential fractionation of sediment phosphate". *Hydrobiologia*, vol. 192, pp. 143-148, 1990.
- [17] H.L. Golterman, "Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification and comparison with other methods", *Hydrobiologia*, vol. 335, pp. 87-95, 1996.
- [18] F. Benzha, R. Dehli, A. Hilali, M. Tahiri, A. Kaoukaya, L. Baidder, H. Rhinane, J.P. Hangouet, *Sédiment et spéciation du phosphore de la retenue de barrage Sidi Mohamed Ben Abdellah (MAROC)*, *ScienceLib*, 4, 2111- 4706, 2012.
- [19] V. Ruban, S. Brigault, D. Demare, A.M. Philippe, "An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France", *Journal of Environment Monitoring*, vol. 1, pp. 403-407, 1999.
- [20] M. Taoufik, S. Kemmou, L. Loukili IDRISSE, J.E. Dafir, "Comparaison de deux méthodes de spéciation du phosphore des sédiments de la partie aval du bassin Oum Rabiaa (Maroc) ", *Water Quality. Research. J. Canada*, vol. 39, pp. 50-56, 2004.
- [21] J. Murphy, J.P. Riley, "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water", *Analytica Chimica Acta*, vol. 27, pp 31-36, 1962.
- [22] J. Kleiner, "Cocprecipitation of phosphate with calcite in lake water: a laboratory experiment modelling phosphorus removal with calcite in Lake Constance", *Water Resourch*, vol. 22, pp. 1259-1265, 1988.
- [23] W.A. House, "The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium", *Environmental Technology*, vol. 20, pp. 727-733, 1999.

- [24] B. Böstrom, J.M. Andersen, S. Fleischer, M. Jansson, "Exchange of phosphorus across the sediment–water interface", *Hydrobiologia*, vol. 170, pp. 229–244, 1988.
- [25] H. Farah, W.F. Pickering, "pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays", *Chemical Geology*, vol. 25, pp. 317–326, 1979.
- [26] S. Kemmou, Dafir, M. Taoufik, L. Loukili, M. El Wartiti, I. Kacimi, "Evolution temporelle des éléments nutritifs dans la masse d'eau de la retenue Al Massira (Oum Rabiaa – Maroc) ", *J. Rech. Océanog*, vol. 28, pp. 170–176, 2003.
- [27] W.A. House, H.F. Denison, "Nutrient dynamics in a lowland stream impacted by sewage effluent: Great Ouse, England", *Science of the Total Environment*, vol. 205, pp. 25-49, 1997.
- [28] C. NEAL, "The potential for phosphorus pollution remediation by calcite precipitation in UK freshwaters", *Hydrology and Earth System Sciences*, vol. 5, pp. 119- 131, 2001.
- [29] Y. Suzuki, K. Kuma, I. Kudo, K. Hasebe, K. Matsunage, "Existence of stable Fe(II) complex in oxic river water and its determination". *Water Research*, vol. 26, pp. 1421-1424, 1992.
- [30] U. Selig, G. Schlungbaum, "Longitudinal patterns of phosphorus and phosphorus binding in sediment of a lowland lake-river system", *Hydrobiologia*, vol. 472, pp. 67-76, 2002.
- [31] De L. Vincete, L. Serrano, V. Amores, V. Clavero, L. Cruz- Pizarro, "Sediment phosphate fractionation and interstitial water phosphate concentration in two coastal lagoons (Albuferas de Adra, SE Spain) ", *Hydrobiologia*, vol. 492, pp. 95–105, 2003.
- [32] De C.J Groot, H.L. Golterman, "On the presence of organic in some phosphate Camargue sediment: evidence for the importance of phytate", *Hydrobiologia*, vol. 252, pp. 117-126, 1993.