

Marie-Eve Brin

**Étude de la biodisponibilité des contaminants (éléments traces métalliques
et phosphore) contenus dans les sédiments du lac Saint-Augustin
(Québec)**

Mémoire
présenté
à la Faculté des études supérieures
de l'Université Laval dans le cadre du programme de maîtrise en génie civil
pour l'obtention
du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

Département de génie civil
FACULTÉ DES SCIENCES ET GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL, QUÉBEC

Mars 2007

RÉSUMÉ

La qualité médiocre de l'eau du lac Saint-Augustin dans la région métropolitaine de Québec limite les activités récréo-touristiques depuis quelques années. L'eutrophisation et l'apparition d'algues de type cyanobactéries sont les conséquences d'un enrichissement en nutriment depuis 1940. La construction d'axes routiers en périphérie du lac dont l'autoroute Félix-Leclerc a capitalisé le développement urbain dans le bassin-versant. La présence de contaminants tels que les éléments traces métalliques (ETM) (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) et le phosphore sont suspectés dans les sédiments du lac Saint-Augustin.

L'étude de caractérisation des sédiments a établi que les concentrations totales en ETM et en phosphore dépassent les seuils des critères de qualité existants. Les conditions physico-chimiques à l'interface eau-sédiments favorisent une rétention des composés, mais l'instabilité du potentiel d'oxydo-réduction remet en doute cette capacité de rétention.

La spéciation chimique des ETM et du phosphore a révélé qu'une proportion de la concentration totale de ces contaminants est pressentie dans la participation d'échanges entre les sédiments et le biote, parce qu'elle est étroitement reliée à la disponibilité environnementale de ces contaminants. Les tests toxicologiques pour l'eau interstitielle mettent en relation le phosphore disponible et l'assimilation de celui-ci par l'algue. Les réponses d'inhibition des végétaux (algue et orge) révèlent un potentiel de toxicité des sédiments, toutefois les ETM contenus dans la matrice ne peuvent être associée directement à cette toxicité dans la présente étude.

Les conditions favorisant le relargage du phosphore ne sont pas définies clairement à l'intérieur du cadre de l'étude. Un pH basique et un faible potentiel d'oxydo-réduction sont pressentis comme facteurs favorisant le transfert du phosphore vers la colonne d'eau. Quant aux ETM, les conditions acides et

aérobies ont provoqué des relargages plus important du fer, du manganèse et du zinc.

Au terme de cette étude, les démarches d'analyses physique, chimiques et d'écotoxicité sont intégrées dans le but de proposer une approche d'évaluation de la biodisponibilité des ETM présents dans les sédiments. Cette démarche est inspirée de cadres existants et constitue une amorce pour catégoriser le risque inhérent à la présence de composés toxiques dans un réservoir actifs comme les sédiments

AVANT-PROPOS

Tout d'abord je souhaite remercier ma directrice Mme Rosa Galvez-Cloutier de son ouverture et de son aide. Je tiens à remercier mon co-directeur M. Louis Martel pour sa rigueur scientifique et sa précieuse collaboration. Un merci tout spécial à toute l'équipe du Centre d'expertise en analyse environnementale pour les analyses toxicologiques, l'encadrement statistique et les précieux conseils prodigués.

Je voudrais remercier également Michel Bisping, technicien au laboratoire d'environnement, pour son aide tout au long du processus. Je ne pourrais passer sous silence le support de Christine Beaulieu, étudiante au doctorat, dans la compréhension de la chimie et de ses procédés. Pour leur aide très significative au laboratoire, je voudrais remercier les stagiaires, Amélie Lebœuf, Benjamin Burckhart et Juliana Carbonel.

Enfin, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce projet d'une quelconque façon. Je pense à mes collègues, Gérardo, Martin, Marie-Anne, Geneviève, Philippe et Bernard. Je voudrais remercier la MRC des Maskoutains et de Rouville pour les encouragements sentis et l'ouverture démontrée. Edith et Séverine vous avez toute ma gratitude et ma reconnaissance pour votre présence constante et extrêmement positive. Enfin, une pensée toute spéciale va pour ma famille et pour Jean-François dans leur support inconditionnel et perpétuel.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	II
AVANT-PROPOS.....	IV
TABLE DES MATIÈRES.....	V
LISTE DES FIGURES	X
LEXIQUE ET ABRÉVIATIONS.....	XIV

1 CHAPITRE 1. VISION GLOBALE DU LAC SAINT-AUGUSTIN 1

1.1 LE LAC SAINT-AUGUSTIN : DESCRIPTION ET LOCALISATION DE LA ZONE D'ÉTUDE	1
1.2 PROBLÉMATIQUES DU LAC SAINT-AUGUSTIN : CONTAMINATION, EUTROPHISATION ET CYANOBACTÉRIES	2
1.3 ÉTAT DE L'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DE L'EAU ET DES SÉDIMENTS DU LAC SAINT-AUGUSTIN.....	4
1.4 PRÉSENTATION DU PROJET D'ÉTUDE ET DE SA PROBLÉMATIQUE	5
1.5 LES HYPOTHÈSES ET LES OBJECTIFS DE TRAVAIL.....	6
1.6 L'ORGANISATION DU MÉMOIRE.....	7

2 CHAPITRE 2. L'ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DES CONTAMINANTS DANS LES SÉDIMENTS 9

2.1. LA FORMATION DES SÉDIMENTS LENTIQUES.....	9
2.2. LE CONCEPT ET LES DÉFINITIONS DE BIODISPONIBILITÉ	10
2.2.1. <i>La spéciation chimique et son importance</i>	11
2.2.2. <i>Disponibilité environnementale</i>	14
2.2.3. <i>Biodisponibilité environnementale</i>	14
2.2.4. <i>Biodisponibilité toxicologique</i>	15
2.3. LES DIFFÉRENTS CONTAMINANTS DANS LES SÉDIMENTS	15
2.3.1. <i>Le phosphore : un élément responsable de l'eutrophisation</i>	16
2.3.2. <i>Les éléments traces métalliques (ETM) : des agents de toxicité</i>	19
2.4. LES MÉCANISMES ET LES FACTEURS D'INFLUENCE DANS LA RÉTENTION DES CONTAMINANTS	21
2.4.1. <i>Les facteurs d'influence des relations entre le phosphore et les sédiments</i> 22	
2.4.1.1 Le pH et le phosphore.....	22
2.4.1.2 Le potentiel rédox et le phosphore.....	22
2.4.1.3 La température et le phosphore.....	24
2.4.1.4 Autres facteurs d'importances et le phosphore.....	24
2.4.2. <i>Les facteurs d'influence des relations entre les éléments traces métalliques (ETM) et les sédiments</i>	26
2.4.2.1 Le pH et les éléments traces métalliques (ETM).....	28

2.4.2.2	Le potentiel d'oxydo-réduction et les éléments traces métalliques (ETM)	28
2.5.	MÉTHODES ACTUELLES D'ÉVALUATION DE BIODISPONIBILITÉ DU PHOSPHORE DANS LES SÉDIMENTS	31
2.6.	MÉTHODES D'ÉVALUATION ACTUELLES DE LA BIODISPONIBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ETM) DANS LES SÉDIMENTS	31
2.6.1.	<i>Méthodes chimiques et physiques</i>	33
2.6.2.	<i>Méthodes biologiques d'évaluation de la biodisponibilité des sédiments</i>	37
2.6.3.	<i>Aperçu des approches existantes d'évaluation de risques associés aux sédiments contaminés</i>	38
2.7.	ÉVALUATION AVANCÉE DE LA BIODISPONIBILITÉ DES ETM CONTENUS DANS LES SÉDIMENTS DU LAC SAINT-AUGUSTIN : INTÉGRATION DES ÉLÉMENTS MÉTHODOLOGIQUES EXISTANTS	42
3	CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	44
3.1	PLAN EXPÉRIMENTAL	44
3.2	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES SÉDIMENTS DU LAC SAINT-AUGUSTIN	46
3.2.1	<i>Échantillonnage</i>	46
3.2.2	<i>Entreposage et conservation des échantillons de sédiments</i>	49
3.2.3	<i>Paramètres choisis et méthodes d'analyse</i>	49
3.2.3.1	Alcalinité	50
3.2.3.2	Granulométrie	50
3.2.3.3	Pourcentage d'humidité	51
3.2.3.4	Matière organique	51
3.2.3.5	Anions solubles (Cl ⁻ et SO ₄ ²⁻)	51
3.2.3.6	Le dosage du phosphore total et de l'azote kjeldahl	52
3.2.3.7	Éléments traces métalliques (ETM)	52
3.2.3.8	Pesticides organochlorés	53
3.2.3.9	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	54
3.3	MÉTHODE D'ANALYSE DE LA DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DU PHOSPHORE	55
3.3.1	<i>Échantillonnage et entreposage des échantillons</i>	55
3.3.2	<i>La spéciation et les formes de phosphore dans les sédiments : méthode d'extraction sélective</i>	55
3.3.2.1	Extraction du phosphore inorganique dans un schéma d'extraction sélective	57
3.3.2.2	Schéma d'extraction du phosphore total dans les sédiments selon la méthode d'extraction sélective	58
3.3.2.3	Schéma d'extraction du phosphore total dans les sédiments selon la méthode d'extraction sélective	58
3.4	MÉTHODE D'ANALYSE DE LA DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ETM) : MÉTHODE D'EXTRACTION SÉQUENTIELLE SÉLECTIVE	60
3.5	ANALYSE DE LA BIODISPONIBILITÉ TOXICOLOGIQUE DES CONTAMINANTS (ETM ET PHOSPHORE)	62

3.5.1.	<i>Évaluation de la toxicité de la phase aqueuse des sédiments</i>	62
3.5.1.1	Échantillonnage et entreposage des échantillons de sédiments	62
3.5.1.2	Méthode d'extraction de l'eau interstitielle	63
3.5.2.	<i>Tests toxicologiques de la phase aqueuse</i>	63
3.5.2.1	Microtox-Inhibition de la bioluminescence de <i>Vibrio fischeri</i> (CI ₅₀ -5min)	64
3.5.2.2	Inhibition de la croissance algale (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>) CI ₅₀ -96h.	65
3.5.2.3	Toxicité létale de <i>Daphnia magna</i> (CL ₅₀ -24h)	67
3.5.3.	<i>Test toxicologique de la phase solide : Inhibition de la germination et de la croissance de l'orge (Hordeum vulgare)</i>	68
3.6	MÉTHODOLOGIE DES ESSAIS DE RELARGAGE EN FONCTION DES VARIATIONS DE CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	70
3.6.1	<i>Montage expérimental</i>	70
3.6.2	<i>Échantillonnage et entreposage des échantillons de sédiments</i>	72
3.6.3	<i>Traitement des sédiments avant insertion dans le montage</i>	73
3.6.4	<i>Conditions physico-chimiques anticipées</i>	73
3.6.5	<i>Paramètres de suivi des colonnes de relargages (sondes et multimètre)</i>	75
3.6.6	<i>Délais expérimentaux</i>	75
3.6.7	<i>Méthode de prélèvement de l'eau</i>	76
3.6.8	<i>Méthodes d'analyses et paramètres d'analyse de la phase aqueuse et solide</i>	76
3.6.8.1	ETM dans la phase aqueuse et solide	77
3.6.8.2	Phosphore total et dissous dans la phase liquide et solide.....	77
3.6.8.3	Biodisponibilité toxicologique des relargages : les méthodes employées	78
3.7	TRAITEMENTS STATISTIQUES DES DONNÉES.....	79
4	CHAPITRE 4. LES RÉSULTATS ET LEURS INTERPRÉTATIONS.....	81
4.1	CARACTÉRISATION GLOBALE DES SÉDIMENTS	81
4.1.1	<i>Paramètres physico-chimiques de caractérisation des sédiments</i>	81
4.1.2	<i>Les concentrations d'anions solubles dans l'eau interstitielle</i>	83
4.1.3	<i>Les concentrations de composés organiques : hydrocarbures aromatiques polycycliques aromatiques et pesticides organochlorés</i>	85
4.1.4	<i>Les concentrations des nutriments dans les sédiments (phosphore et azote kjeldahl)</i>	86
4.1.5	<i>Les concentrations des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments</i>	88
	ETM	89
4.2	DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DU PHOSPHORE CONTENU DANS LES SÉDIMENTS.....	90
4.3	DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ETM) CONTENUS DANS LES SÉDIMENTS	93
4.4	TOXICITÉ DE LA PHASE AQUEUSE DES SÉDIMENTS, BIODISPONIBILITÉ TOXICOLOGIQUE	96

4.5	RELATION ENTRE LA RÉPONSE D'INHIBITION DE LA CROISSANCE ALGALE ET LA CONCENTRATION DE PHOSPHORE DISPONIBLE : EFFET DE STIMULATION	99
4.6	RELATIONS ENTRE LES RÉPONSES D'INHIBITION ET LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES CONTENUS DANS LES SÉDIMENTS	100
4.7	TOXICITÉ DE LA PHASE SOLIDE DES SÉDIMENTS, BIODISPONIBILITÉ TOXICOLOGIQUE	102
4.7.1	<i>Relations entre les réponses de toxicité sublétales de l'orge et les éléments traces métalliques (ETM) contenus dans les sédiments.....</i>	<i>105</i>
4.8	RÉSULTATS DE RELARGAGE DU PHOSPHORE ET DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ETM)	107
4.8.1	<i>Relargage du phosphore en fonction des la physico-chimie des colonnes</i>	<i>108</i>
4.8.2	<i>Relargage des éléments traces métalliques (ETM) en fonction de la physico-chimie des colonnes.....</i>	<i>109</i>
4.8.3	<i>Conditions physico-chimiques expérimentales favorisant le relargage des éléments chimiques.....</i>	<i>111</i>
4.8.4	<i>Toxicité des relargages.....</i>	<i>113</i>
4.8.5	<i>Modèles statistiques explicatifs du relargage des éléments traces métalliques (ETM) et de la réponse de toxicité.</i>	<i>116</i>
5	CHAPITRE 5 DISCUSSION.....	117
5.1	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS DE CARACTÉRISATION ET DE DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DU PHOSPHORE ET DES ETM.....	117
5.1.1	<i>La disponibilité environnementale du phosphore.....</i>	<i>120</i>
5.1.2	<i>La disponibilité environnementale des éléments traces métalliques (ETM) des sédiments.....</i>	<i>124</i>
5.2	L'ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITÉ TOXICOLOGIQUE DES CONTAMINANTS DANS LA PHASE AQUEUSE ET SOLIDE DES SÉDIMENTS	128
5.3	SYNTHÈSE DES ÉVÈNEMENTS DE RELARGAGE	132
5.3.1	<i>La réponse du phosphore et des ETM aux variations des conditions physico-chimiques.....</i>	<i>134</i>
5.3.2	<i>La réponse toxicologique aux variations des concentrations des ETM dans les relargages</i>	<i>137</i>
5.4	LIMITES INHÉRENTES À L'ÉTUDE.....	138
5.5	RÉFLEXION SUR L'ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DES ETM DANS LES SÉDIMENTS.....	140
5.6	PROPOSITION D'UNE APPROCHE D'ÉVALUATION DE BIODISPONIBILITÉ DES ETM	142
6	CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	148
6.1	SYNTHÈSE SUR LES RÉSULTATS DU PHOSPHORE	148
6.2	SYNTHÈSE SUR LES RÉSULTATS DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES.....	149
6.3	SYNTHÈSE SUR LES RÉSULTATS DE RELARGAGE DES CONTAMINANTS.....	149
6.4	APPLICATIONS ET RECOMMANDATIONS DANS L'UTILISATION DE L'APPROCHE	150

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	153
ANNEXE A : PHOTOGRAPHIES DU LAC SAINT-AUGUSTIN	163
ANNEXE B : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES	165
ANNEXE C : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES D'ÉCOTOXICOLOGIE	171
ANNEXE D : RÉSULTATS DE L'ANALYSE STATISTIQUE.....	183

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. : Localisation géographique et délimitation du bassin-versant du lac Saint-Augustin (Courtoisie de Exxep Environnement, 2002)	2
Figure 2.1. : Processus déterminants dans l'exposition de contaminants dans différentes étapes d'évaluation de biodisponibilité. Schéma tiré de Ehlers et Luthy (2003).	12
Figure 2.2. : Schéma des facteurs biotiques et abiotiques influençant le relargage du phosphore lié aux différentes fractions dans les sédiments.	25
Figure 2.3. : Principaux facteurs contrôlant la disponibilité environnementale des ETM dans les sédiments, tiré de Bonnet (2000).	30
Figure 3.1. : Démarche expérimentale schématisée de l'évaluation de la biodisponibilité du phosphore et des ETM dans les sédiments.	45
Figure 3.2. : Localisation des sites et tracés d'échantillonnage du lac Saint-Augustin.	48
Figure 3.3. : Photographie des sédiments frais récoltés à l'aide d'une benne Ekman.	49
Figure 3.4. : Schéma d'extraction du phosphore inorganique selon la méthode de Ruban et al. (2001).	57
Figure 3.5 : Schéma d'extraction prévu du P-Inorganique et du P-Organique selon la méthode de Ruban et al., (2001).	59
Figure 3.6. : Schéma de la procédure d'extraction séquentielle sélective des ETM selon la méthode employée par Galvez-Cloutier et Dubé (1997).	61
Figure 3.7. : Analyse avec le test Microtox au laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Courtoisie du Gouvernement du Québec.	65
Figure 3.8 : Photographie de l'algue <i>P. subcapitata</i> provenant d'un microscope. Courtoisie du Gouvernement du Québec.	66
Figure 3.9 : Photographie d'une série de dilutions (à gauche) pour le test utilisant <i>Daphnia magna</i> (à droite), au laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Courtoisie du Gouvernement du Québec.	68
Figure 3.10 : Photographies de la germination et de la croissance pour l'analyse de l'orge (<i>Hordeum vulgare</i>) au laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Courtoisie du Gouvernement du Québec.	69
Figure 3.11 : Illustration du montage expérimental situé à l'intérieur de la chambre froide dans avec une température contrôlée de 4 °C. Les colonnes simulent des variations de conditions physico-chimiques particulières à l'interface des sédiments.	71
Figure 3.12. Dimensions et présentation de la tige et de la matière poreuse utilisées de montage produisant le bullage.	72

Figure 4.1 : Profil granulométrique des particules fines et relation avec la matière organique des sédiments.	82
Figure 4.2. : Distribution des concentrations de l'ion chlorure dans l'eau interstitielle des sédiments.	84
Figure 4.3. : Distribution des concentrations de l'ion sulfate dans l'eau interstitielle des sédiments.	85
Figure 4.4. : Distribution de la concentration totale du phosphore dans les sédiments du lac St-Augustin.	86
Figure 4.5. : Distribution de la concentration de l'azote kjedahl dans les sédiments du lac St-Augustin.	87
Figure 4.6. : Répartition du patron de spéciation du phosphore à l'intérieur des sédiments du lac Saint-Augustin.	91
Figure 4.7. : Spéciation des ETM d'intérêt contenu dans les sédiments. Les concentrations respectives en mg/kg des ETM apparaissent encadrées pour chacune des fractions.	93
Figure 4.8. : Distribution de la toxicité de <i>P.subcapitata</i> pour l'inhibition de la croissance dans l'eau interstitielle des sédiments du lac Saint-Augustin.	98
Figure 4.9. : Répartition spatiale des pourcentages d'inhibition de <i>P. subcapitata</i> au niveau de la phase liquide des sédiments.	99
Figure 4.10. : Corrélation entre le phosphore disponible (P-Fe) et l'inhibition de croissance de l'algue. Les stations à l'étude sont identifiées à proximité de la courbe de corrélation ...	100
Figure 4.11. : Résultats de l'inhibition de la longueur racinaire de <i>H. vulgare</i> sur des sédiments solides.	105
Figure 4.12. : Relation linéaire entre les concentrations de ETM liés à la fraction de la matière organique soluble et l'inhibition de la longueur racinaire de l'orge (<i>H. vulgare</i>).	106
Figure 4.13. : Régression linéaire entre le pourcentage d'humidité des sédiments et l'inhibition de la longueur racinaire de <i>H. vulgare</i>	107
Figure 4.14. : Distribution de la somme des concentrations moyennes de relargage des éléments chimiques en fonction des différentes conditions physico-chimiques.	111
Figure 4.15. : Somme de la concentration des éléments chimiques relargués en fonctions des conditions physico-chimiques du système.	113
Figure 4.16. : Réponses de toxicité sublétales et distribution de la somme des concentrations (Fe, Mn, Zn) en fonction des conditions physico-chimiques expérimentales.	115
Figure 5.1. : Approche d'évaluation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments.	147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Sondes analytiques et calibrations appropriées pour les mesures <i>in situ</i>	50
Tableau 3.2. : Coordonnées des stations d'échantillonnage pour la détermination de la spéciation du phosphore.....	55
Tableau 4.1 : Résultats de données physico-chimiques de caractérisation des sédiments du lac St-Augustin.....	83
Tableau 4.2. : Données de concentrations totales extractibles des ETM (1993 et 2001) et les valeurs des seuils d'effets mineurs spécifiques (SEM).....	89
Tableau 4.3. : Résultats des fractions de concentrations de phosphore obtenues avec la méthode modifiée d'extraction sélective de Ruban et <i>al.</i> (2001) pour les sédiments du lac St-Augustin.....	90
Tableau 4.4. : Spéciation des ETM en ordre préférentiel décroissant dans les sédiments du lac Saint-Augustin selon l'extraction séquentielle sélective.	95
Tableau 4.5.: Concentrations disponibles des ETM obtenues par la sommation des fractions soluble, échangeable, carbonate, oxyde et hydroxyde et matière organique et contenus dans les sédiments du lac Saint-Augustin	95
Tableau 4.6 : Résultats des analyses écotoxicologiques réalisées sur l'eau interstitielle des sédiments du lac Saint-Augustin.....	97
Tableau 4.7. : Résultats de l'inhibition et la croissance de l'orge pour des échantillons de sédiments du lac Saint-Augustin.....	103
Tableau 4.8. : Résultats d'inhibition des paramètres de germination et de croissance pour les triplicatas d'analyse non-dilués (100%) des sédiments secs du Lac St-Augustin.	104
Tableau 4.9. : Sommaire des concentrations totales moyennes obtenues au niveau des relargages pour les quatre combinaisons de conditions physico-chimiques pour le phosphore.	109
Tableau 4.10. : Sommaire des concentrations totales moyennes relarguées des ETM en fonction des combinaisons de conditions pH et d'oxygénation du système.....	110
Tableau 5-1. Comparaison des données des concentrations disponibles des ETM dans les sédiments du lac St-Augustin et les données répertoriées de mortalité dans la banque de données écotoxicologiques.....	125

LEXIQUE ET ABRÉVIATIONS

AÉROBIE : Terme désignant la présence de l'oxygène dans un environnement écophysique.

ANAÉROBIE : Condition dans laquelle le milieu est dépourvu d'oxygène.

ANOXIE : Situation marquée par l'absence d'oxygène et la présence de condition réductrice.

AVS : Sulfures volatiles en milieu acide (Acid Volatile Sulphides).

Biodisponibilité environnementale (ou biodisponibilité massique) : Fraction de la concentration totale d'un contaminant qui est disponible pour absorption par les organismes. Réfère à la mobilité et à la persistance biologique des contaminants.

Biodisponibilité toxicologique (ou biodisponibilité bioréactive) : Fraction de la concentration totale d'un contaminant qui atteint un site récepteur et entraîne une réponse de l'organisme.

CE₅₀ : Concentration qui inhibe 50 % d'une réponse de type binaire.

CEAEQ : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

CI₅₀ : Concentration qui inhibe 50 % d'une réponse biologique de type quantitative.

CL₅₀ : Concentration qui cause 50 % de mortalité dans la population testée.

Coefficient KD : Coefficient de partition entre la phase solide et liquide pour un composé donné.

Disponibilité environnementale : Fraction de la concentration totale d'un contaminant qui est disponible pour les divers processus biogéochimiques. Réfère à la mobilité et à la persistance environnementale des contaminants.

USEPA : *Environmental Protection Agency* des États-Unis.

Immobilité : Inaptitude à la nage pendant les 15 secondes qui suivent une légère agitation de la solution d'essai.

ETM : Éléments traces métalliques (dans cette étude : Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn).

MDDEP : Ministère du développement durable, de l'Environnement et des parcs du Québec.

pE : Potentiel d'oxydo-réduction (mV). Il peut aussi être représenté par « Eh ». Le potentiel d'oxydo-réduction mesure l'aptitude à l'oxydation ou à la réduction d'une solution et permet de déterminer les possibilités de solubilisation ou de précipitation de divers composés minéraux présents dans les sédiments (Bonnet, 2000).

SEM : Seuil d'effets mineurs : Selon les critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments (1992), correspond à la teneur où l'on observe des effets mineurs sur les organismes benthiques (5 percentiles des individus exposés).

SEN : Seuil d'effets mineurs : Selon les critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments (1992), se dit une teneur critique au-dessus de laquelle les dommages causés aux organismes sont majeurs (95 percentiles des individus exposés).

Test de toxicité : Procédure par laquelle une réponse biologique est utilisée pour détecter et quantifier la toxicité d'une substance, d'un groupe de substances ou de facteurs environnementaux.

TOXICITÉ : Capacité propre d'une substance de provoquer des effets nocifs ou de troubler ou d'interrompre les fonctions vitales d'un organisme.

TRIAD : Méthode d'évaluation des effets des contaminants dans les sédiments comprenant trois composantes : l'analyse chimique des contaminants, la mesure de la toxicité des sédiments et l'examen de la composition de la communauté benthique.

CHAPITRE 1. VISION GLOBALE DU LAC SAINT-AUGUSTIN

1.1 Le lac Saint-Augustin : description et localisation de la zone d'étude

Le lac est situé à l'intérieur des limites municipales de Saint-Augustin-de-Desmaures, dans la banlieue nord-ouest de la ville de Québec. Les coordonnées sont 46° 42' de latitude Nord et 71° 22' de longitude ouest. Au niveau de l'état des rives, seulement le secteur sud-ouest a un couvert boisé. Autrement, les rives sont occupées par les résidences dans une proportion de 75 %. L'alimentation principale du lac est assurée par l'apport en eau souterraine, un ruissellement de surface, un tributaire à l'extrémité nord-est et un par un réseau de drainage intermittent comprenant en outre un exutoire de provenant de l'autoroute Félix-Leclerc (A40) (Roberge et *al.* 2002). Le lac St-Augustin est un tributaire du fleuve Saint-Laurent. La figure 1.1 permet de visualiser le positionnement du lac par rapport au fleuve et aux axes routiers dans cet environnement urbain.

Physiquement, le lac a une longueur de 2,1 km et une largeur maximale de 300 m. La profondeur moyenne calculée est de seulement 3,5 m dont le maximum est de 6,1 m. Le bassin-versant couvre une superficie de 7,6 km², dont 8,8 % est occupé par le lac (Roberge et *al.* 2002).

Les photos aériennes du lac Saint-Augustin datant de 1937 illustrent une activité agricole dans le bassin-versant (Annexe A-1). Aujourd'hui de moindre importance, l'occupation agricole du territoire a été graduellement remplacée par l'urbanisation. Les rives du lac étaient occupées par des résidences temporaires et des chalets jusqu'aux années 70. Peu à peu, des résidences permanentes se sont établies autour du lac. Le développement de l'autoroute Félix-Leclerc coïncide avec le développement démographique de la municipalité.

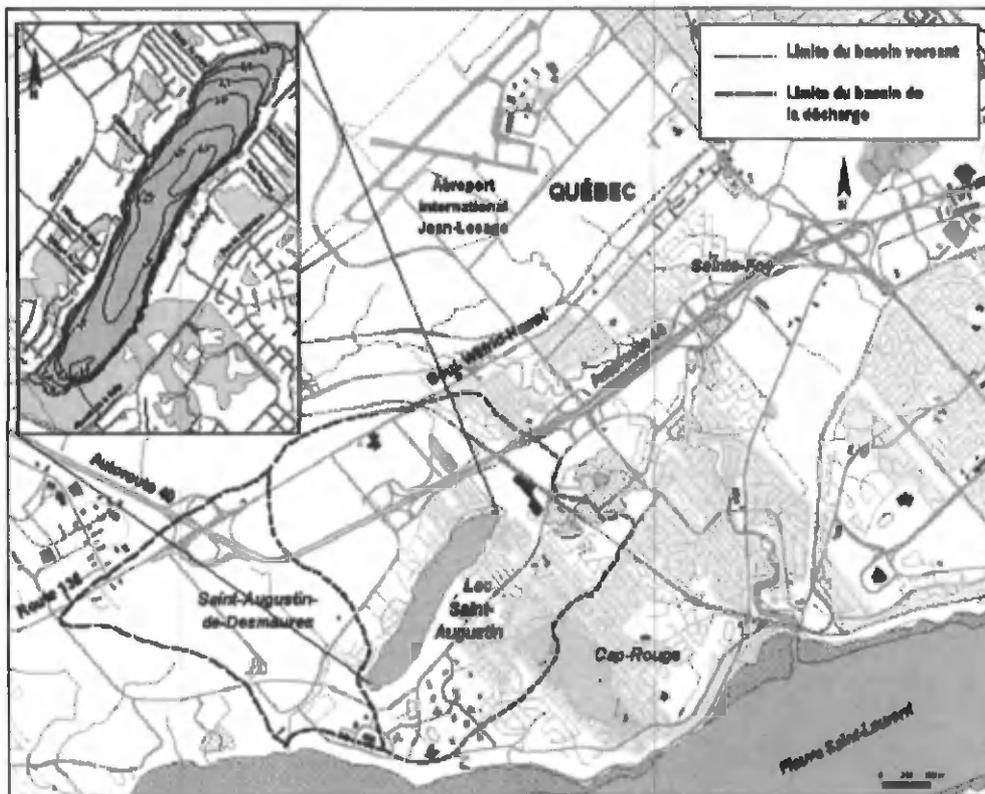


Figure 1.1. : Localisation géographique et délimitation du bassin-versant du lac Saint-Augustin (Courtoisie de Exxep Environnement, 2002)

1.2 Problématiques du lac Saint-Augustin : contamination, eutrophisation et cyanobactéries

Les sources potentielles de pollution du lac Saint-Augustin sont nombreuses. Notons les sources diffuses d'introduction des éléments nutritifs (phosphore et azote) telles que le drainage et le ruissellement de surface provenant des pelouses et la non-conformité de certaines installations sanitaires. L'effluent de l'autoroute 40 est susceptible d'introduire des sels de déglacage (Cl⁻), ainsi que des éléments traces métalliques (ETM) en plus de polluants organiques (huile et graisse).

Le lac Saint-Augustin a fait l'objet de nombreuses études dans les années passées. Particulièrement, Bergeron et *al.* (2002) ont noté la progression de la

concentration de phosphore total dans l'eau qui n'a cessé progresser depuis 1968. La concentration notée à ce moment dépassait déjà le critère de qualité pour la protection de la vie aquatique (effet chronique) émis par le Ministère du développement durable, de l'Environnement et des parcs du Québec (MDDEP) de 30 $\mu\text{g P/l}$. La concentration totale en phosphore pour des lacs non-contaminés varie entre 10 et 50 $\mu\text{g P/l}$. (Wetzel, 1983). En 2000, la concentration totale de phosphore notée dans l'eau de surface est de 73 $\mu\text{g P/l}$. De deux fois supérieure au critère de protection, cette concentration observée est l'élément responsable du phénomène d'eutrophisation observé.

L'étude paléolimnologique de Roberge et *al.* (2002) parvient en retraçant les modifications des assemblages des communautés de diatomées au cours du temps à situer le moment critique du début de l'eutrophisation du lac. Le lac est mésotrophe jusqu'aux années 1940. L'utilisation d'engrais en agriculture a marqué un point tournant dans la productivité du lac. À partir de 1950, les espèces de diatomées retrouvées sont typiques des lacs eutrophes. Puis, les auteurs remarquent dans leurs profils, la présence de diatomées halophiles typiques des eaux chargées en électrolytes ce qui correspond avec la mise en service de l'autoroute en 1977.

Le lac Saint-Augustin possède toutes les conditions préaiables à l'eutrophisation, soit : une faible profondeur, une température élevée, une forte turbidité et un apport continue en phosphore L'eutrophisation crée un appauvrissement en oxygène dissous au fond du lac. La capacité de production d'algues et des plantes couplées à la rareté de l'oxygène dans les couches inférieures du lac engendrent une accumulation de la matière organique. Une telle augmentation de la demande biochimique en oxygène, à travers le phénomène de décomposition, accentue les conditions d'anaérobie ou d'anoxie. L'accumulation de la matière organique surpasse la capacité naturelle de dégradation et appauvrit davantage les réserves d'oxygène. La qualité de l'eau se détériore et perturbe le biote.

L'appauvrissement en oxygène dissous dans les couches inférieures, la transparence réduite de l'eau (Simoneau *et al.*, 2004), l'absence de prédateurs et de compétiteurs naturels sont des facteurs favorisant la formation de blooms algales de cyanobactéries observés par la Direction de la santé publique, depuis 2002. Les toxines produites par les cyanobactéries détériorent la qualité du plan d'eau. L'action des toxines crée des malaises gastriques et dermiques chez la plupart des individus exposés.

L'eutrophisation un phénomène courant observé au Québec. Les effets négatifs touchent l'écosystème, la production d'eau potable et les activités récréo-touristiques. Un phénomène comme l'eutrophisation a des répercussions sur le plan socio-économique très significatives.

1.3 État de l'évaluation de la qualité de l'eau et des sédiments du lac Saint-Augustin

Les études effectuées portant sur la qualité de l'eau du lac Saint-Augustin mettent l'emphase sur le surplus de phosphore observé (Bergeron *et al.*, 2002; Simoneau *et al.*, 2004). Le rapport N : P mesuré en 2002 identifie le phosphore comme un facteur limitant de la production primaire. En se basant sur la profondeur du lac et sur le rapport N : P, les auteurs considèrent que le phosphore dissous provient d'une source endogène au lac. Les sédiments sont perçus comme cette source interne de phosphore.

Au niveau des métaux présents dans la colonne d'eau, les résultats des ETM dosés dans l'eau de surface se situent sous la limite de détection de la méthode (Bergeron *et al.*, 2002). Toutefois, les études de caractérisation des sédiments démontrent un enrichissement en cadmium, en chrome, en cuivre, en plomb, en nickel et en zinc (Galvez-Cloutier *et al.*, 2003). Landry (1993) a rapporté des doses élevées pour ces mêmes ETM dans les échantillons de sédiments du lac Saint-Augustin.

1.4 Présentation du projet d'étude et de sa problématique

Les sédiments sont intégrés et considérés dans l'évaluation environnementale d'un plan d'eau. Avec raison, car les sédiments agissent comme des réservoirs pour les nutriments et les composés chimiques toxiques (Yong, 1995 ; Rydin 2000; Mountouris et *al.*, 2002). De plus, les sédiments peuvent devenir une source de contamination même bien après le rabatement de la pollution de l'eau (Cheung et *al.* 1997). La contamination des sédiments origine de la déposition de nombreux composés inorganiques et organiques provenant de sources anthropogéniques. Il existe une dynamique de relation entre la phase solide et la phase liquide, de nombreux transferts s'opèrent à cette interface en fonction des conditions du milieu. Pour cette raison, l'analyse des sédiments permet la détection de polluants pouvant éventuellement s'échapper de la matrice (Moalla et *al.*, 1998).

D'un point de vue biologique, il peut avoir un décalage entre l'état de contamination, sur la base de la concentration totale d'un composé, et l'état de la communauté benthique de ce milieu. Un taux important de contamination chimique (phosphore, ETM) dans les sédiments n'induit pas systématiquement une augmentation proportionnelle des effets négatifs sur les organismes exposés. La concentration totale d'un composé n'est pas considérée un outil de prédiction de la biodisponibilité de ce composé.

En fait, la biodisponibilité est une résultante de processus complexes à l'intérieur desquelles ont lieu les relations entre les concentrations des contaminants dans l'environnement et le compartiment étudié (air, eau, sédiment, sols, niveau trophique inférieur). La biodisponibilité est spécifique pour chacun des organismes exposés dans un ou plusieurs compartiments. La biodisponibilité des contaminants dans les sols et les sédiments est différente que celle retrouvée dans l'eau. Il faut donc évaluer et considérer les propriétés physiques, chimiques et biologiques de chaque compartiment. Le résultat de la biodisponibilité détermine la concentration à laquelle un composé chimique

présent va affecter l'organisme. Il n'y a pas de définitions claires et définitives sur la biodisponibilité (Peijnenburg et Jager, 2003). Il faut donc considérer des définitions opérationnelles, présentées à la section 2.2, pour établir les bases définissant les notions de biodisponibilité.

Actuellement, aucune étude d'évaluation de la biodisponibilité des ETM et du phosphore contenus dans les sédiments du lac Saint-Augustin n'a été réalisée. Les données obtenues des concentrations totales ne permettent pas d'évaluer avec justesse les possibilités de relargages, ni la force des mécanismes de rétention sur les ETM et le phosphore des sédiments. Les conditions physico-chimiques et géochimiques présentes dans les sédiments permettent de mieux définir la biodisponibilité.

La contribution de ce projet de recherche est de préciser la relation entre la spéciation chimique et la biodisponibilité des ETM et du phosphore contenus dans les sédiments du lac Saint-Augustin. Dans un deuxième temps, le projet contribue à approfondir les connaissances sur les conditions du milieu favorisant le relargage de ces contaminants dans la colonne d'eau et d'analyser leur biodisponibilité dans le milieu aqueux. Une proposition d'une approche intégrant les éléments de spéciation chimique des ETM, de disponibilité environnementale et de biodisponibilité toxicologique enrichit ce projet d'une démarche d'évaluation du niveau de risque associé avec les ETM présents dans les sédiments.

1.5 Les hypothèses et les objectifs de travail

Les hypothèses de recherche qui soutiennent les objectifs sont définies comme suit :

- 1) Les sédiments constituent une source interne de phosphore mobile et biodisponible.

- 2) La contamination en ETM dans les sédiments représente un risque écotoxicologique important.
- 3) Les changements de conditions physico-chimiques (pH et pE) à l'interface eau-sédiments peuvent être à l'origine du relargage de contaminants provenant des sédiments vers l'eau de surface.
- 4) Une méthode d'évaluation globale de la nocivité des ETM doit intégrer les conditions et la nature du milieu à l'interface eau-sédiments, la chimie des contaminants et leur biodisponibilité.

Les objectifs du présent projet de recherche sont présentés comme suit :

- 1) Évaluer la disponibilité environnementale et la biodisponibilité toxicologique du phosphore contenu dans les sédiments.
- 2) Évaluer la disponibilité environnementale et la biodisponibilité toxicologique des ETM à l'intérieur des sédiments.
- 3) Estimer l'importance du pH et de la concentration en oxygène dissous dans le relargage des ETM et du phosphore vers l'eau de surface.
- 4) Intégrer la disponibilité environnementale et la biodisponibilité toxicologique dans une approche d'évaluation de la biodisponibilité des ETM présents dans les sédiments. A priori, ce point est avant tout un exercice de réflexion basé sur les résultats obtenus afin d'améliorer le cadre actuel d'évaluation des sédiments contaminés.

1.6 L'organisation du mémoire

Ce mémoire comporte 6 chapitres et 3 annexes. La description sommaire du contenu des sections est présentée ici :

Chapitre 1 : Cette section décrit le contexte de l'étude en regard des études antérieures effectuées sur le lac Saint-Augustin. Une description de la problématique générale liée aux sédiments en termes de biodisponibilité et des teneurs en contaminants, les hypothèses et les objectifs de travail sont présentés.

Chapitre 2 : Dans ce chapitre, un état des connaissances sur les sédiments contaminés, le phosphore, les ETM, la spéciation et plus précisément le concept de biodisponibilité est présenté.

Chapitre 3 : Cette section explique et détaille les diverses approches méthodologiques employées dans l'évaluation des sédiments du lac Saint-Augustin.

Chapitre 4 : Les résultats expérimentaux obtenus au niveau des teneurs des contaminants, des formes de spéciation, des réponses de toxicités et des relargages en fonctions des variations des conditions physico-chimiques sont présentés dans cette section.

Chapitre 5 : Dans ce chapitre, une synthèse des résultats est présentée. Les détails et le fonctionnement de la proposition d'approche d'évaluation des sédiments sont expliqués.

Chapitre 6 : Finalement, ce dernier chapitre synthétise les conclusions et les recommandations issues de cette étude portant sur les quatre objectifs de recherche énoncés.

CHAPITRE 2. L'ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DES CONTAMINANTS DANS LES SÉDIMENTS

2.1. La formation des sédiments lenticques

Les sédiments sont une composante essentielle des écosystèmes aquatiques en servant d'habitat aux divers organismes benthiques et autres espèces dont un ou plusieurs stades de croissance sont liés directement aux sédiments (Centre Saint-Laurent, 1996). D'un point de vue chimique, ils permettent l'entreposage de composés chimiques et les échanges avec l'eau de surface.

Lors du processus de sédimentation (formation des sédiments), les particules présentes dans l'eau sont entraînées vers le fond du lac par des forces physiques et hydrauliques. En se déposant, les particules peuvent capter de l'eau, ce qui mène à la formation de l'eau interstitielle dans les couches de sédiments. Également, les particules en formation captent, par adsorption, les composés chimiques de la colonne d'eau. La concentration d'un composé dans les sédiments suspendus est régie par le coefficient de partition (K_d). Ce dernier s'exprime comme étant la concentration du composé dans sa phase particulaire par rapport à la concentration ce même composé dans sa phase dissoute. Toutefois, malgré le pouvoir d'adsorption des particules, la sédimentation n'est pas un processus épurateur. Si bien que le processus inverse peut se produire, soit le transfert du contaminant vers l'eau. Néanmoins, il demeure que la concentration des composés est généralement plus élevée dans les sédiments que dans la colonne d'eau.

Les sédiments sont composés de trois constituants primaires : 1) la matière organique (e.g. acide humique) en divers stades de décomposition; 2) la matière minérale, incluant les argiles, les hydroxydes de fer et de manganèse, les carbonates et les silices non-argileuses; et 3) la matière d'origine biologique, telle que des algues et des bactéries (Calmano et al., 1993). Ils sont constitués de 80 % d'éléments chimiques principaux (Si, Al, K, Na, Mg) et

20 % d'éléments carbonatés (CaCO_3 , MgCO_3), de nutriments (carbone organique, azote et phosphore) et d'éléments mobiles (Fe, Mn, S). Les éléments métalliques traces représentent moins de 0,1 % des éléments présents dans les sédiments (Bonnet, 2000).

L'accumulation des sédiments au fond du lac dépend du taux de sédimentation des particules (milligramme par m^2 / jour), de la présence de courants de fond et des éléments causant la resuspension des sédiments, tels que le mouvement de l'eau causée par le vent, les courants internes, les retournements saisonniers, la navigation et sans oublier la bioturbation causée par la faune benthique (Wetzel, 1983). Par conséquent, les sédiments s'accumulent en couches d'épaisseur variable selon les années. Seulement une certaine épaisseur de cette couche participe activement aux échanges à l'interface eau-sédiments. Une profondeur active de 10 cm est acceptée dans la littérature, mais des valeurs de 20 à 25 cm ont été notées (Sondergraand et al., 2003). Ainsi, les sédiments représentent un réservoir plus ou moins temporaire de composés chimiques selon la stabilité de la couche superficielle.

2.2. Le concept et les définitions de biodisponibilité

Dans la couche active qui participe aux échanges chimiques entre les sédiments et l'eau de surface, les composés qui transitent n'ont pas tous le même impact sur le biote. Pour cerner le concept de biodisponibilité, il est nécessaire de prendre en considération les différentes voies possibles d'exposition des organismes dans les sédiments. Ces voies sont déterminées par les caractéristiques de l'habitat (présence d'eau interstitielle, d'eau à l'interface) et la biodisponibilité des contaminants dans le milieu (Cheung et al., 1997). La biodisponibilité est influencée par la répartition de ces contaminants entre la phase liquide (eau interstitielle et à l'interface) et la phase solide (sédiments, matière particulaire suspendue) (Eggleton et Thomas, 2004). Les contaminants ont divers degrés d'affinité entre les fractions des sédiments

(éléments carbonatés, oxydes/hydroxydes, matière organique). Cette répartition entre les fractions des sédiments est propre à la spéciation d'un élément.

2.2.1. La spéciation chimique et son importance

Lorsque l'on procède à une caractérisation environnementale, considérer seulement les données de concentration totale d'un composé (phosphore, ETM) dans un solide donné (matières en suspension, sédiments) suppose que toutes les formes chimiques existantes ont le même impact sur l'environnement. Cette supposition est fautive, puisqu'une proportion de la concentration totale du composé a des liens moléculaires plus faibles avec les sédiments et risque donc de diffuser davantage dans la colonne d'eau. (Tessier *et al.*, 1979). Ainsi, un élément chimique comme un ETM ou le phosphore existe sous différentes espèces en même temps dans un substrat. La spéciation chimique est définie comme le processus d'identification et de quantification des différentes espèces présentes dans ce substrat. Les espèces sont définies en terme fonctionnel (disponible pour les organismes), opérationnel (e.g. le réactif utilisé pour l'extraction), en terme d'une fraction particulière du sédiment (Davidson *et al.*, 1994). La spéciation d'un élément permet donc de connaître les formes ou les espèces potentiellement biodisponibles pour certains organismes. Il faut considérer la biodisponibilité, par exemple d'un ETM, comme un effet conséquent de la spéciation (Peakall et Burger, 2003).

La biodisponibilité peut être définie de plusieurs façons selon la discipline d'étude utilisée (chimie, physique ou biologie) et selon les processus biologiques d'interactions qui déterminent les voies d'exposition. Les mécanismes de compréhension des processus biologiques sont variables et les modèles quantitatifs sont manquants (Ehlers et Luthy, 2003). Il y a peu de références sur les notions de biodisponibilité. En tentant d'intégrer l'ensemble

des processus et des mécanismes de biodisponibilité, la figure 2.1 schématise les étapes qui déterminent l'exposition à une contamination dans les sédiments.

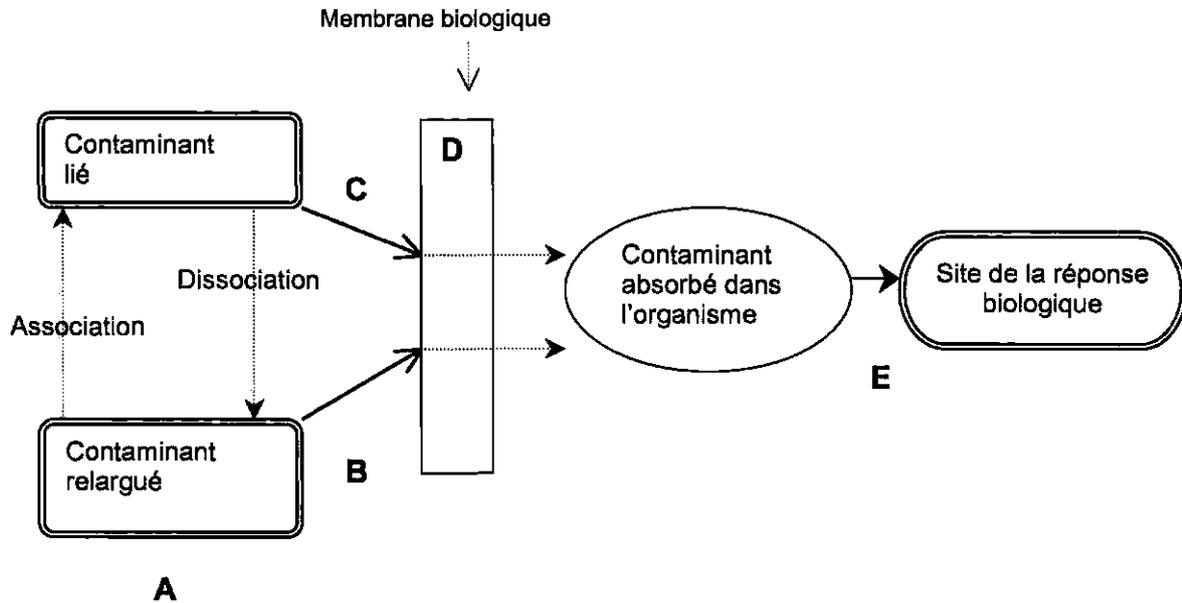


Figure 2.1. : Processus déterminants dans l'exposition de contaminants dans différentes étapes d'évaluation de biodisponibilité. Schéma tiré de Ehlers et Luthy (2003).

Parmi les étapes présentées à la figure 2.1, certaines sont plus restrictives et contrôlent davantage la biodisponibilité. Les lettres du schéma réfèrent à des mécanismes de transferts particuliers. Ainsi, « A » est un phénomène de nature physique, chimique et biochimique qui unit ou solubilise un contaminant aux sédiments solides. Les types de liaisons retrouvées en « A », l'adsorption et la précipitation, seront détaillés plus loin en discutant spécifiquement du phosphore et des ETM. Le processus décrit en « B » est le mouvement du contaminant relargué vers la membrane biologique d'un organisme exposé. La lettre « C » se réfère au mouvement du contaminant lié à une particule de sédiment vers la membrane biologique. Ces mouvements de transport vers l'organisme ne sont pas nécessairement associés avec la biodisponibilité du contaminant. Toutefois, ce sont des processus importants dans l'exposition

intégrale du contaminant pour l'organisme. Notons que l'organisme peut agir à la barrière membrane-environnement (B-D) pour modifier les conditions physico-chimiques afin de faciliter, par exemple, l'assimilation d'éléments nutritifs.

Une interprétation des effets toxiques réalisée au point « A » serait empreinte d'une grande incertitude. Ainsi, les effets toxiques produits à la suite d'une exposition se manifestent au niveau de la lettre « E ». Entre « A » et « E », de nombreux facteurs influencent les mécanismes de transport d'un contaminant.

La lettre « D » illustre la barrière physiologique que doit emprunter un contaminant provenant de l'extérieur pour pénétrer à l'intérieur d'un l'organisme vivant. Les processus de transport du contaminant à l'intérieur de l'organisme peuvent être d'ordre passif (en biologie désigne le passage de composés chimiques à travers une membrane sans apport d'énergie) et actifs (passage nécessitant de l'énergie de l'organisme) existent en fonction des mécanismes cellulaires de transport des organismes. Lorsque le contaminant pénètre dans l'organisme (D), il peut prendre différents chemins en fonction du métabolisme de l'organisme. Il peut exercer effet négatif sur un organe cible. Par conséquent, il provoquera une réponse biologique de l'organisme (E). D'autres chemins sont aussi possibles, comme l'excrétion du contaminant hors de l'organisme par différents procédés, ou le stockage de ce contaminant sous une forme moins nocive (bioaccumulation).

Il existe différents outils pour mesurer la biodisponibilité. La justesse des mesures obtenues augmente graduellement en fonction de la progression du contaminant à l'intérieur du processus d'incorporation dans l'organisme (de « A » à « E » sur la figure 2.1). La concentration obtenue en « A » ne détaille pas précisément les voies de pénétration du composé et donc sa biodisponibilité réelle évaluée par la réponse produite en « E ». Dans un processus d'évaluation de la biodisponibilité dans un milieu donné, il est

important de sélectionner les paramètres d'étude en tenant compte des aspects plus restrictifs du processus d'incorporation tel que les voies de d'exposition des individus.

2.2.2. Disponibilité environnementale

L'étape préliminaire dans la détermination de la biodisponibilité est la connaissance de la mobilité et de la persistance environnementale d'un contaminant. La disponibilité environnementale est donc la connaissance des étapes « A », « B » et « C ». À ce stade, les mouvements adsorption-désorption des composés sont d'une part régis par les conditions physico-chimiques du milieu (Peijnenburg et Jager, 2003) et d'autre part, par l'action des organismes du milieu (exsudation, conditions du tractus gastro-intestinal). La qualité, la nature, la force des relations entre les contaminants et les sédiments, et la forme de spéciation des contaminants dans les sédiments déterminent leur susceptibilité face aux variations des conditions physico-chimiques de l'interface eau-sédiments. Ces facteurs sont déterminants pour évaluer la capacité d'un contaminant à franchir la barrière physiologique en « D ». La détermination de la spéciation chimique est donc un outil de mesure de la disponibilité environnementale des ETM et du phosphore.

2.2.3. Biodisponibilité environnementale

La dose de contaminant qui franchit la barrière physiologique est donc absorbée par l'organisme receveur. Un transport du contaminant se produit à partir de l'extérieur de l'organisme (D) vers les organes cibles (E). Le contaminant est considéré biodisponible lorsqu'il est inclus dans les tissus biologiques. La biodisponibilité environnementale est définie comme la fraction du contaminant absorbé par les organismes. Cette biodisponibilité dépend des processus d'absorption et d'assimilation qui sont entre autre régis par la physiologie même de l'organisme (Peijnenburg et Jager, 2003).

2.2.4. Biodisponibilité toxicologique

Lorsque le contaminant pénètre dans l'organisme, il peut être pris en charge par l'organisme ou atteindre directement une cellule ou un organe cible afin de produire une réponse spécifique. La réponse produite peut être dommageable pour l'organisme (mortalité, maladie, difficultés de reproduction), dans ce cas le contaminant est jugé toxique. Différentes réponses sont possibles en fonction des différents organes touchés. La biodisponibilité toxicologique est la portion ou la dose d'un contaminant qui atteint un site récepteur et provoque une réponse biologique de la part de l'organisme.

2.3. Les différents contaminants dans les sédiments

La présence d'un constituant comme la matière organique dans les sédiments est un facteur qui favorise l'intégration de nombreux contaminants dont les composés organiques. La nature non-polaire des molécules organiques crée des associations avec les particules tant organiques qu'inorganiques (argile, oxyde). Parmi les contaminants organiques susceptibles de se retrouver dans les sédiments, notons les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides organochlorés et les hydrocarbures pétroliers. Les contaminants inorganiques retrouvés généralement dans les sédiments sont les métaux traces (ETM), les éléments nutritifs et les sels (Wright et Welbourn, 2002).

En règle générale, les ETM retrouvés dans les sédiments sont issus d'activités anthropogéniques. Toutefois, une teneur dite « naturelle » représente un bruit de fond à considérer dans les résultats de la concentration totale des ETM. Ce bruit de fond est causé par la présence de métaux dans les constituants géologiques tels que les argiles.

Pour sa part, l'élément phosphore n'existe pas à l'état libre naturellement dans les sédiments, toutefois les composés comme le phosphate de calcium et l'apatite sont présents abondamment dans les sédiments (Wright et Welbourn, 2002). À l'état naturel, les sources de phosphore sont minimales et peu concentrées. Les sections suivantes détaillent l'interaction entre les sédiments et les composés de phosphore d'une part et des ETM d'autre part.

2.3.1. Le phosphore : un élément responsable de l'eutrophisation

L'eutrophisation, ou vieillissement d'un lac, est un phénomène naturel lent et évolutif. Toutefois, depuis les années 1970, l'apport massif d'éléments nutritifs (phosphore, azote, carbone) issus du bassin versant accélère grandement le phénomène. Ces éléments nutritifs causent l'accroissement de la biomasse végétale et animale. Puis, la décomposition de cette biomasse entraîne, au fond du lac la consommation de l'oxygène dissous par les organismes décomposeurs. La raréfaction de l'oxygène à l'interface eau-sédiments engendre donc la transformation de la zone aérobie en zone anaérobie, et même anoxique.

Le phosphore est considéré comme l'un des principaux facteurs limitants de la productivité primaire des écosystèmes d'eau douce. Il est donc désigné comme le grand responsable de l'eutrophisation. Pour quantifier le cycle du phosphore dans un lac, on utilise la concentration du phosphore emmagasiné dans les sédiments. Les diverses formes de phosphore qu'on y retrouve sont nettement plus concentrées dans la phase solide que dans la phase liquide (colonne d'eau et eau interstitielle).

Les sédiments ont une habileté naturelle à retenir le phosphore. Les échanges entre les sédiments et l'eau sont un élément majeur du cycle du phosphore dans les eaux naturelles (Wetzel, 1983). Les échanges entre les sédiments et la colonne d'eau ont lieu par l'entremise d'une couche active. Ils s'échelonnent

sur une période de temps variable selon le taux d'accumulation et le taux de sédimentation recouvrant la couche active. Le relargage d'une charge interne de phosphore est très persistant et peut même perdurer de 10 à 20 ans à la suite du retrait de la source externe de phosphore (Songergaard et al., 2003). La surface des sédiments est le principal site de minéralisation dans un lac. Les ions ammonium (NH_4^+) et ortho-phosphate (PO_4^{3-}) relargués durant la minéralisation peuvent diffuser à la surface des sédiments et être relâchés dans la colonne d'eau. À l'intérieur du cycle du phosphore d'un lac, ce sont les formes dissoutes et particulaires qui participent aux échanges entre la colonne d'eau et les sédiments. Quant à l'azote, il a un devenir différent du phosphore dans les sédiments. En effet, l'azote peut être, par les processus de nitrification et de dénitrification, volatilisé, alors que le phosphore ne se retrouve pas sous forme gazeuse (Levine et Schindler, 1992). Les accumulations de phosphore sont donc importantes à considérer puisque tant les formes dissoutes que particulaires du phosphore participent au processus d'eutrophisation.

La spéciation du phosphore dans les sédiments permet de connaître la répartition des formes solides liantes et de comprendre le cycle du phosphore dans cet écosystème. La forme assimilable pour la biomasse est considérée comme la somme du phosphore immédiatement disponible (ions) et du phosphore particulaire pouvant être transformé en forme disponible par des processus naturels physiques (désorption), chimiques (dissolution) et biologiques (dégradation enzymatique). D'une part, Les ortho-phosphates (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-}) sont directement disponibles et constituent une source de phosphore pour les organismes planctoniques, les algues et les bactéries. Ils sont incorporés aux végétaux sans aucune transformation. D'autre part, le phosphore particulaire, lié à des composés de fer, d'aluminium et de calcium, peut également devenir disponible par simple transformation des liens d'adsorption entre le phosphore et les divers composés (Boström et al., 1988; Fytianos et Kotzakioti, 2005).

L'eau présente entre les particules de sédiments, l'eau interstitielle, joue, comme les gaz, un rôle dans la spéciation du phosphore. Elle contient le phosphore soluble minéral (inorganique) et organique. L'ion ortho-phosphate (PO_4^{3-}) représente l'ensemble des espèces ionisées dissoutes de l'acide orthophosphorique. Sa présence dans l'eau interstitielle résulte de l'activité du pH, de l'activité biologique et de la libération de l'ion par la phase solide. Cette forme dissoute dans l'eau interstitielle ne représente qu'une fraction infime, soit moins de 1 %, du phosphore total contenu dans les sédiments (Sondergaard, et al., 2003).

Le phosphore contenu dans les sédiments est essentiellement particulaire. Andrieux-Loyer (1997) fournit des précisions sur les espèces de phosphore particulaire dans les sédiments:

1- La forme organique est issue de matériel inerte (débris végétaux et animaux) et de matériel vivant. La nature exacte du phosphore organique est mal connue. Par contre, on sait qu'une partie du phosphore organique est formée majoritairement par du phytate (inositol-hexa-phosphate) dans les sédiments aquatiques. Une portion du phosphore lié à la matière organique est mobile et peut être considérée disponible, alors que l'autre fraction du phosphore organique est plutôt réfractaire à une mobilité (Sondergaard, et al., 2003). Le phosphore organique est assimilé par les organismes notamment pendant la minéralisation des molécules organiques.

2- Les formes adsorbées sont retenues à la surface des particules par des forces de faible intensité (lien physique). Un changement de concentration du soluté peut provoquer une désorption. Le phénomène est donc réversible et régi par les forces de Van der Waals et des forces électrostatiques définies par la loi de Coulomb. L'adsorption peut être décrite par des isothermes dont les sites actifs qui favorisent des liaisons sont: les hydroxydes de fer et

d'aluminium ($\text{Fe}(\text{OOH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$), ainsi que la calcite (Sondergaard, et *al.*, 2003).

3- La forme minéralogique est la forme constituante des sédiments. Il y a trois classes de formes minéralogiques: les particules de minéraux phosphatés (hydroxyapatite (Ca), vivianite (Fe), variscite (Al)), les précipités de surface (surface des particules) et les formes occluses incorporées directement dans les carbonates, les oxydes de fer et d'aluminium. Les formes occluses sont des ions, des molécules simples ou des cristaux emprisonnés à l'intérieur de la matrice cristalline.

2.3.2. Les éléments traces métalliques (ETM) : des agents de toxicité

Certains métaux traces sont essentiels, à petites doses, au métabolisme des organismes vivants et à ce titre, ils sont considérés comme des nutriments. Cependant, les ETM peuvent s'avérer toxiques lorsque ces doses augmentent. Certains métaux répondent, comme le zinc (Zn), le chrome (Cr) et le cuivre (Cu), à ce concept de déficience – suffisance - toxicité. D'un autre côté, d'autres métaux, comme l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le plomb (Pb) ou le nickel (Ni), ne sont pas considérés comme des nutriments essentiels pour les organismes.

Les ETM introduits dans les écosystèmes persistent à travers les compartiments (eau, sédiments, plantes, animaux) et ne se dégradent pas. Habituellement, le mode d'action des ETM est l'établissement de liaisons sur les différents groupes fonctionnels des enzymes dans l'organisme hôte, ce qui provoque d'importantes répercussions sur le métabolisme d'un individu (Wright et Welbourn, 2002). Les formes de métaux libres ou ioniques dissoutes sont les plus toxiques, car elles se fixent facilement à des récepteurs membranaires actifs ou inactivent les mécanismes enzymatiques (Bonnet, 2000). Les modes d'action sont spécifiques pour chaque ETM ce qui se reflète

dans la réponse toxicologique provoquée. Par conséquent, les ETM n'affectent pas l'ensemble des organismes avec le même degré de réponse. Certains organismes sont plus sensibles aux ETM et la réponse de toxicité exprimée (létale, sublétale ou chronique) sera intensifiée. De plus, à l'état d'équilibre, certains organismes vivants contiennent plus de métaux dans leurs tissus comparativement aux concentrations retrouvées directement dans l'environnement immédiat (eau, sédiments). On appelle ce phénomène bioconcentration. Cette bioconcentration est possible lorsque l'élément est persistant dans l'environnement et que cette accumulation ne cause pas des dommages létaux à l'individu (Wright et Welbourn, 2002).

La toxicité peut être définie comme étant la résultante des effets nocifs qu'une substance ou l'ensemble de substances peuvent provoquer dans un organisme donné. Les réponses de toxicité pour les organismes vivants se manifestent à plusieurs niveaux, dont le niveau physiologique. La sensibilité, le mode d'absorption, le comportement alimentaire d'un organisme et le niveau trophique sont des facteurs qui contribuent à la variation de la toxicité d'un composé. Tel que discuté dans la section 2.2.1, l'exposition à un ETM induit une réaction passive ou active de l'organisme et ce niveau de réaction constitue la réponse toxicologique produite. Une espèce chimique peut donc être captée et être reconnue dans système biologique affectant ce dernier par interaction intra et extra cellulaire entre l'ETM et l'organisme (Wright et Welbourne, 2002). Parmi les formes de spéciation, certaines ont le potentiel de provoquer une réponse type sur un organe cible. Par ailleurs, la prise en charge d'un contaminant par un organisme dépend des conditions environnementales (pH et potentiel rédox). L'effet toxicologique des métaux traces sur les organismes vivant est donc fonction des conditions physico-chimiques du milieu, de la spéciation du métal lui-même et de sa biodisponibilité toxicologique (Bonnet, 2000).

2.4. Les mécanismes et les facteurs d'influence dans la rétention des contaminants

En regard de la couche active des sédiments, Mortimer (1971) considère que l'interprétation des observations à l'interface eau-sédiments doit considérer premièrement l'interface en question. Deuxièmement, les gradients de concentration des composés chimiques formés entre les sédiments et la colonne d'eau expliquent aussi les mouvements à l'interface. Troisièmement, les fluctuations saisonnières des accumulations de débris biologiques à la surface des sédiments influencent les échanges. Ces échanges sont, en partie, contrôlés par une variété de mécanismes. Par exemple l'équilibre eau-minéraux, les processus de sorption-désorption, les échanges d'ions, les interactions rédox qui dépendent de l'alimentation en oxygène et l'activité biologique des organismes (plancton, bactérie, benthos) conditionnent les échanges. Pour sa part, Lijklema (1993) considère aussi les interactions entre l'eau et les sédiments comme une résultante complexe de processus chimiques, physiques et biologiques. Ainsi les processus sont énumérés comme suit :

- Physiques : advection, diffusion (eau interstitielle), transport et mélange des solides, resuspension, sédimentation et bioturbation.
- Chimiques : adsorption et désorption, dissolution, co-précipitation et inclusion.
- Biologiques : minéralisation des composés organiques par activité des microorganismes (assimilation des nutriments et des accepteurs d'électrons).

Les types de liaison énumérés dans les processus chimiques et physiques sont influencés par certains facteurs détaillés dans la section suivante.

2.4.1. Les facteurs d'influence des relations entre le phosphore et les sédiments

Dans cette section, les facteurs qui influencent la stabilité des relations entre le phosphore et les sédiments sont détaillés, notamment le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (rèdox) et la température de l'eau.

2.4.1.1 Le pH et le phosphore

Le phosphore est indirectement influencé par le pH, lequel agit sur les composés de calcium et de fer qui sont liés au phosphore. Le pH affecte particulièrement les sédiments dont la capacité de rétention du phosphore est reliée au fer. Un pH basique typique d'un lac eutrophe, causé par l'activité photosynthétique, diminue la capacité d'adsorption du phosphore au niveau des oxydes/hydroxydes de fer en augmentant la compétition entre les ions hydroxydes (OH^-) et phosphates (Songergaard et *al.*, 2003; Rydin 2000). De même, le calcium est sensible aux variations de pH. Une augmentation du pH provoque l'adsorption ou une co-précipitation du phosphore avec les carbonates (CaCO_3). Inversement, des conditions acides provoquent la dissolution des carbonates et donc la libération du phosphore (Penn et *al.*, 2000).

2.4.1.2 Le potentiel rédox et le phosphore

Le phosphore a, en conditions aérobies, des liens associatifs d'adsorption avec le fer avec les oxydes/hydroxydes. Ces associations s'expliquent par un concept de micro couche oxydée. En effet, les observations sur les taux de libération du phosphore en fonction des saisons indiquent que le potentiel rédox, le gradient de concentration du phosphore et la présence d'une micro couche oxydée à l'interface eau-sédiments participent à la libération du phosphore par les sédiments. Lorsque la micro couche est réduite, le phosphore adsorbé est ainsi libéré. La formation ou la dissolution d'une micro

couche oxydée à l'interface serait régie par le potentiel rédox. Cette micro couche oxydée fût observée expérimentalement et pourrait expliquer la désorption du phosphore dans les conditions d'hypolimnion anaérobie. Cependant l'épaisseur de la micro couche n'est pas déterminée et son implication par rapport à la couche active des sédiments n'est pas connue. Néanmoins, la libération du phosphore adsorbé est observée lorsque le rédox diminue à l'interface eau-sédiments (Sondergaard, 2003 ; Penn et *al.*, 2000). Goedkoop et Petterson (2000) mentionnent que l'activité bactérienne affecte l'équilibre d'oxydo-réduction et indirectement le mouvement du phosphore à l'interface. Le procédé d'oxydation de la matière organique réduit les accepteurs d'électrons comme Fe^{3+} et Mn^{3+} . Le fer sous forme réduite (Fe^{2+}) n'a aucune affinité pour former des liaisons avec l'ion phosphate (Andrieux-Loyer, 1997). Penn et *al.* (2000) suggèrent donc que le fer soumis aux variations du potentiel rédox et que le calcium soumis aux variations de pH soient tous deux des modulateurs du phosphore dans cette micro couche oxydée.

Au niveau du relargage du phosphore, une proportion estimée de 20 % du phosphore total contenu dans les sédiments participe à l'enrichissement interne de l'eau de surface (Penn et *al.*, 2000). Des taux de relargage avancés sont de l'ordre de 3 à 38 mg P/ m²*j en fonction des saisons. Le potentiel rédox est l'élément important de cette variation saisonnière du relargage de phosphore. Lors de retournements et d'oxydation des sédiments, le taux de relargage diminue. Les résultats du cycle saisonnier rapportés par Penn et *al.*, (2000) démontrent une tendance marquée de diffusion du phosphore présent dans les sédiments tard au printemps et diminuant graduellement jusqu'à la fin de l'automne. L'observation de ces taux de relargage du phosphore coïncident avec l'instauration de conditions anoxiques précédé d'un état d'oxygénation à l'interface eau-sédiments causé entre autre par le retournement du lac. Golterman (2001) soutient que les données sont insuffisantes pour estimer correctement les taux annuels de relargage du phosphore et les processus d'adsorption. La cinétique de diffusion dépend du degré atteint des conditions

de réduction près des sédiments et de cette fraction réductrice qui perturbent les complexes d'oxyde/hydroxydes (Fe(OOH)-P). Les conditions de rédox à l'interface eau-sédiments ont un effet significatif sur le relargage du phosphore, mais l'estimation d'un taux de relargage est imprécise et variable. La spéciation du phosphore dans les sédiments demeure une meilleure estimation de la concentration de phosphore soumise aux variations du potentiel rédox (Sondergaard et al., 2003).

2.4.1.3 La température et le phosphore

Une hausse de température stimule la libération du phosphore, en augmentant l'activité microbienne et les processus de diffusion. De plus, des températures plus chaudes induisent une augmentation de la minéralisation, par conséquent une libération des molécules de phosphore organique dans l'eau interstitielle. Notons que cette augmentation d'activité est un facteur qui accroît la consommation d'oxygène dissous et donc diminue le potentiel rédox à la surface des sédiments (Jensen et Andersen, 1992).

2.4.1.4 Autres facteurs d'importances et le phosphore

Sondergaard et al. (2003) ajoutent d'autres mécanismes de contrôle du relargage du phosphore comme : la resuspension des sédiments, le ratio Fe/P, la diffusion et finalement la bioturbation. L'ensemble de ces facteurs d'influence et de leurs mécanismes est schématisé à la figure 2.2. La resuspension des sédiments de lacs peu profonds est un mécanisme courant qui augmente la concentration de solides en suspension, particulièrement le phosphore particulaire.

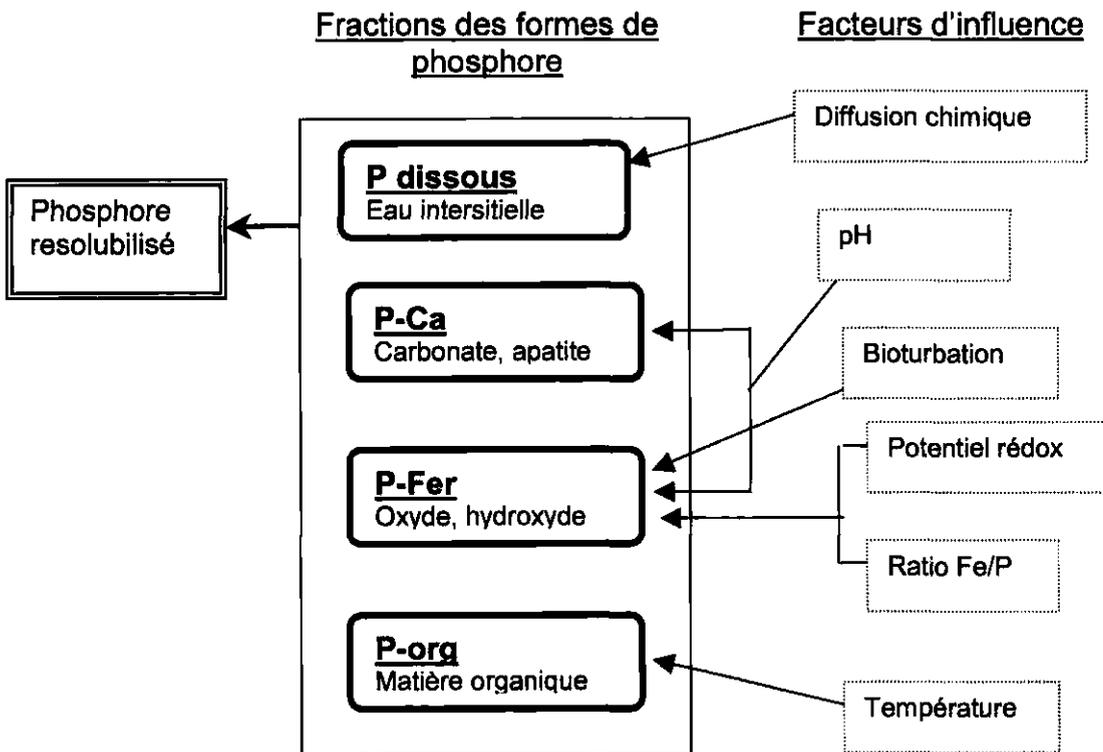


Figure 2.2. : Schéma des facteurs biotiques et abiotiques influençant le relargage du phosphore lié aux différentes fractions dans les sédiments.

La diffusion chimique est le transport du phosphore des sédiments vers l'eau interstitielle, puis vers la colonne d'eau. Ce transfert est initié par un gradient de concentration à l'interface eau-sédiments et par l'état d'équilibre entre les phases liquides et solides.

.Au niveau de la bioturbation, celle-ci provient d'organismes benthiques ou de bulles de gaz faites par le procédé de décomposition de la matière organique. Les mouvements occasionnés par ces activités influencent l'état d'oxydation des complexes oxydes/hydroxydes. La bioturbation peut inhiber le relargage du phosphore en permettant un apport d'oxygène dans les sédiments, ce qui augmente les capacités de rétention des complexes ferriques.

Les complexes d'oxydes et d'hydroxydes de fer sont efficaces pour lier le phosphate. Le ratio Fe / P retrouvé à la figure 2,2 est perçu comme un facteur d'influence étant donné qu'au-delà d'un certain seuil de concentrations, les complexes ferriques démontrent une grande capacité de rétention du phosphore. Inversement, un ratio sous la valeur de ce seuil pourrait provoquer le relargage du phosphore si les sédiments ne sont pas oxydés.

2.4.2. Les facteurs d'influence des relations entre les éléments traces métalliques (ETM) et les sédiments

Généralement, environ 90 % des ETM sont liés aux particules en suspension et aux sédiments (Calmano et *al.*, 1993). Les métaux ont une affinité certaine pour la phase solide, les ETM d'un écosystème lacustre sont préférentiellement emmagasinés dans les sédiments. Ces liens entre les ETM et la phase solide des sédiments sont réversibles en fonction des facteurs physico-chimiques comme le pH et le potentiel rédox, la température, la teneur en matière organique, la surface d'activité des oxydes et hydroxydes de fer et manganèse et l'activité des micro-organismes.

Guo et *al.* (1997) ont tenté d'expliquer et de quantifier le relargage des ETM contenus dans les sédiments. Les modèles de réactions proposés illustrent la complexité d'isoler un seul facteur responsable du relargage. Les ETM se répartissent entre les différentes fractions des sédiments, soit la fraction soluble, échangeable, carbonates, soit en relation avec les oxydes/hydroxydes de fer et de manganèse, ou bien liée à la matière organique et la fraction résiduelle. Cette distinction demeure opérationnelle, mais la nature et la force des relations entre les ETM et les fractions peuvent indiquer le potentiel de disponibilité environnementale des ETM (Tessier et *al.*, 1979).

Des paramètres abiotiques conditionnent la spéciation et peuvent influencer la toxicité des ETM. Les équilibres des ETM sont régis et contrôlés par le pH et

le potentiel rédox, mais aussi par la capacité d'échange cationique (CEC), la dureté de l'eau et aussi sa salinité. La CEC étant la surface spécifique sur laquelle les cations peuvent se fixer, ainsi plus celle-ci est élevée, plus la particule peut contenir des sites d'adsorption et peut lier les métaux. Un contenu élevé en argile et en limon, donc une granulométrie plus fine, permet une plus grande surface de rétention des contaminants (Sijm et *al.*, 2000).

Les conditions d'oxydo-réduction influencent les patrons de spéciation des ETM dans les sédiments. En effet, des études ont démontré que les oxydes/hydroxydes de fer et de manganèse et la matière organique sont des constituants des sédiments sensibles aux conditions d'oxydo-réduction et offrant des sites importants de liaisons aux ETM en présence d'oxygène.

Quant à un environnement acide, ce dernier favorise la solubilisation des ETM. La dureté de l'eau influence la toxicité des métaux en favorisant une compétition entre les métaux et les cations Ca^{2+} pour les réactions de précipitation et d'adsorption.

La salinité intervient au niveau de la répartition des ETM entre la phase solide et la phase liquide. Certains métaux traces dissous (Cd, Zn) peuvent se complexer avec l'ion chlorure et précipiter (Bonnet, 2000). Les sels de déglacage des routes (Cl^- et SO_4^{2-}) aident à retirer le cadmium en recomplexant ce dernier lorsqu'il est faiblement lié à des fractions telles que les carbonates et échangeables dans les sédiments. Stead-Dexter et Ward (2004) ont remarqué que les ETM contenus dans les sédiments soumis à des décharges routières demeurent immobiles lorsqu'ils sont inclus dans la fraction résiduelle. De ce fait, une eau dure et saline peut réduire la mobilité des métaux traces contenus dans l'eau interstitielle en complexant les ETM présents.

L'interaction des autres ETM augmente la compétition pour les sites d'adsorption. Il y a une compétition entre les métaux, puis entre les cations et les ligands dissous pour des sites de liaison sur la phase solide des sédiments. Ces facteurs de compétition contribuent à augmenter ou diminuer l'adsorption d'un ETM donné sur les sédiments (Eggieton et Thomas, 2004).

2.4.2.1 Le pH et les éléments traces métalliques (ETM)

Un environnement basique permet l'accumulation des ETM dans les sédiments. Ainsi, la précipitation des métaux produit la formation de composés tels que les oxydes et les hydroxydes, les sulfates, les carbonates et les chlorures. À pH acide, les ETM deviennent, au contraire, davantage mobiles. Les composés métalliques précipités se solubilisent et l'adsorption sur les argiles est réduite étant donné la compétition plus forte avec les ions hydrogènes. Le pH est un facteur qui augmente la solubilité des métaux ETM. Les mécanismes d'accumulation des ETM sont donc très sensibles aux pH basiques à l'interface eau-sédiments (Yong, 1995).

L'interdépendance entre le pH et le potentiel rédox est observée dans la littérature. Dahi et *al.* (1993) ont démontré qu'à un pH inférieur à 4,5, l'effet de solubilisation est notable et dix fois plus importante dans les conditions anoxiques. Ainsi, à pH identique plus de métaux sont relargués dans un environnement réducteur. Calmano et *al.* (1993) rapportent que l'abaissement du pH des eaux naturelles peu tamponnées peut être relié à l'oxydation chimique des composés et au métabolisme bactérien.

2.4.2.2 Le potentiel d'oxydo-réduction et les éléments traces métalliques (ETM)

L'oxygène crée un environnement oxydant, mais la saturation des interstices en eau et la consommation de l'oxygène par des organismes rendent ce gaz

moins abondant et plus raréfié dans les sédiments. Lorsque la concentration en oxygène dissous diminue, les micro-organismes utilisent l'oxygène des composés oxiques qui sont eux-mêmes transformés en carbonates et en sulfures. Cela provoque une diminution du potentiel d'oxydo-réduction à la surface des sédiments

Bonnet (2000) schématise les principaux facteurs influençant la disponibilité environnementale des ETM dans les sédiments. La répartition des ETM est expliquée par les composants structuraux (particule, eau, organisme) soumis à des facteurs d'influence de nature physico-chimique ou biologique expliqués dans cette section (figure 2.3).

Les conditions d'oxydo-réduction ont une influence sur la solubilité de certains ETM. Certains métaux ne sont pas directement affectés par des changements de potentiel rédox du milieu. Ils sont indirectement moins mobiles par l'ajout d'éléments complexants comme les hydroxydes de fer et de manganèse et certains anions (sulfure). Par exemple, en conditions réductrices, les sulfures volatils en condition acide (AVS) ont tendance à co-précipiter avec les métaux. La formation des sulfures métalliques est dominante dans les sédiments anoxiques (Eggleton et Thomas, 2004). À l'intérieur d'un environnement réducteur, les sulfures constituent un réservoir réactif de liaison des ETM (Cheung et *al.*, 1997). Dans un environnement oxydant, la fraction sulfure n'est pas disponible pour lier les ETM, le soufre étant oxydé dans ces conditions.

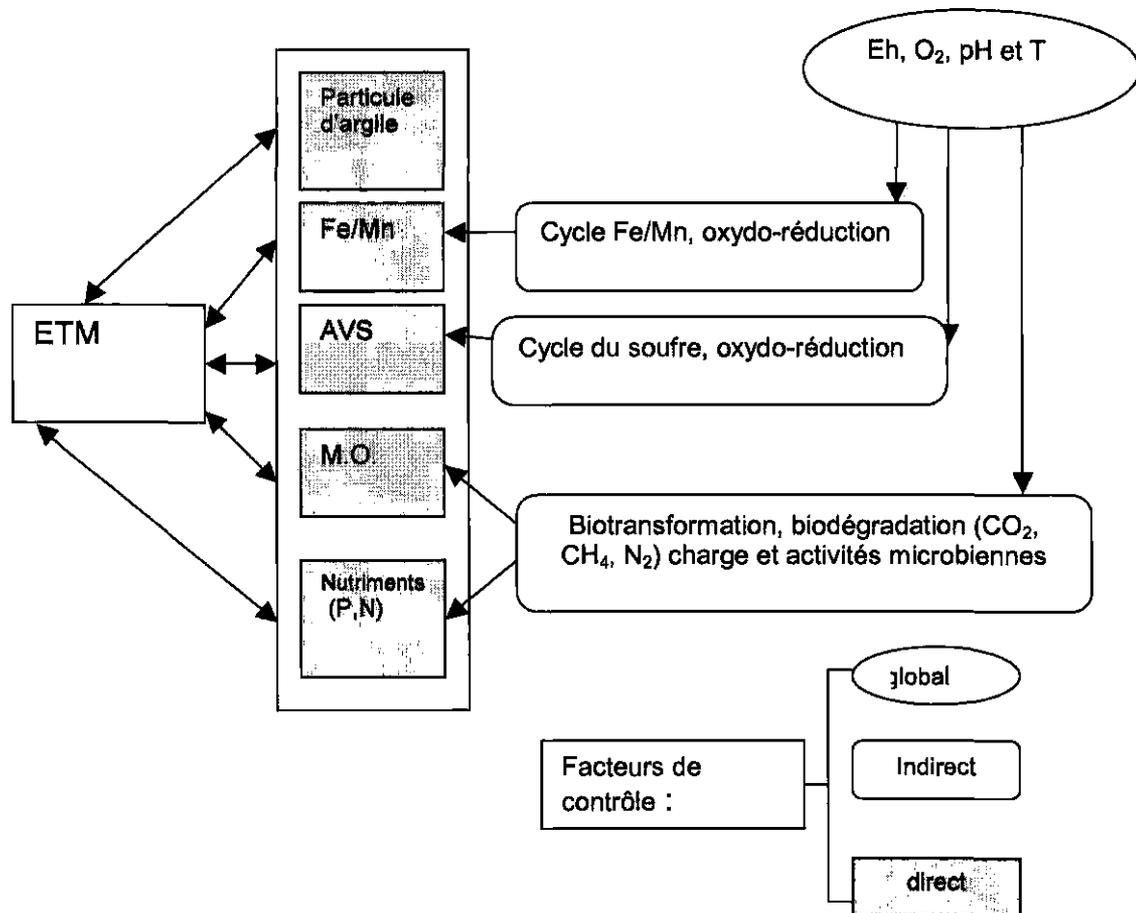


Figure 2.3. : Principaux facteurs contrôlant la disponibilité environnementale des ETM dans les sédiments, tiré de Bonnet (2000).

D'autres métaux comme le fer, le manganèse et le chrome sont directement touchés par un changement de potentiel rédox dans le milieu (Bonnet, 2000).

La composition des sédiments devient importante dans sa capacité à retenir les ETM. Ainsi, Guo et *al.* (1997) rapportent que la surface des argiles, de la matière organique et des oxydes de fer sont soumis aux changements de composition ionique et d'équilibre pH-Eh. Les conditions de potentiel rédox de sédiments répertoriés pour des sédiments s'étalent entre les valeurs de +500 mV à -300 mV (Guo et *al.*, 1997).

2.5. Méthodes actuelles d'évaluation de biodisponibilité du phosphore dans les sédiments

Présentement, l'étude de la disponibilité du phosphore dans les sédiments n'est pas une pratique courante. La disponibilité environnementale est basée sur le patron de spéciation du phosphore dans les sédiments. L'étude de la spéciation du phosphore dans les sédiments permet de quantifier la proportion de phosphore particulaire faiblement lié aux sédiments et influencé par les conditions physico-chimiques (pH et pE) du milieu. La connaissance de la disponibilité environnementale du phosphore est obtenue par le dosage des concentrations de phosphore adsorbées aux structures d'oxyde et d'hydroxydes de fer. La relation entre le phosphore lié aux oxydes/hydroxydes et la biomasse (chlorophylle *a*) dans les sédiments renforce la position de la spéciation en tant qu'indicateur du flux de phosphore entre les sédiments et l'eau (Goedkoop et Pettersson, 2000). Cette fraction de phosphore associée avec le fer est étroitement reliée à la concentration de phosphore biodisponible pour les algues présentes dans les tests monospécifiques lorsque l'analyse de la spéciation (disponibilité environnementale) est combinée aux essais biologiques (biodisponibilité environnementale) (Boström et *al.*, 1988). L'extraction sélective est une méthode d'estimation nette de la concentration de phosphore pouvant être assimilée par la biomasse végétale. L'utilisation de tests biologiques est complémentaire et demeure un axe de développement prometteur de par la concordance entre les concentrations de P-Fer et les résultats des tests toxicologiques.

2.6. Méthodes d'évaluation actuelles de la biodisponibilité des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments

Actuellement, aucune méthode théorique existante permet d'estimer convenablement la biodisponibilité d'une substance chimique présente dans les sédiments (Sijm et *al.*, 2000). L'utilisation de valeurs seuils établies par les Critères intérimaires d'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent

(Environnement Canada et Ministère de l'environnement du Québec, 1992) fait partie des méthodes théoriques. Les valeurs seuils sont départies en trois niveaux de concentrations des composés chimiques (comprenant les ETM) soit; le seuil sans effet (SSE) correspondant davantage à la concentration dite de bruit de fond dans les sédiments, le seuil d'effet mineur (SEM) correspond à la limite inférieure de la concentration provoquant des effets sur 10 % des organismes exposés, le seuil d'effets néfastes (SEN) est relié à la concentration à laquelle 90 % des individus exposés sont affectés

L'utilisation de valeurs seuils (SEM, SEN) basées sur une concentration totale d'un ETM dans les sédiments est simple d'application. Toutefois, la probabilité de faussement prédire une biodisponibilité est élevée avec l'utilisation de ces seuils. L'application ne tient pas compte de la spéciation des métaux et leur disponibilité environnementale dans les sédiments. De plus, la disponibilité environnementale est fortement influencée d'une part par la répartition des ETM sur les fractions des sédiments (spéciation) et les conditions physico-chimiques présentes. Borgmann (2003) commente les Recommandations provisoires canadiennes sur la qualité des sédiments en insistant sur le fait que les valeurs seuils trouvées ne sont pas causales des effets toxicologiques provoqués. Ainsi, le dépassement de ces valeurs critiques indique une probabilité d'effets toxiques, mais cette corrélation ne prouve pas que la concentration totale cause à elle seule les effets observés. Ce point remet en question l'utilisation d'une méthodologie d'analyse s'appuyant uniquement sur la comparaison de valeurs de concentrations totales des métaux traces dans les sédiments avec des valeurs normées. De plus, il met en relief l'importance de considérer davantage la fraction disponible à l'intérieur des concentrations totales dans les relations de cause à effets.

L'utilisation de valeurs seuils au stade d'outil de travail dans l'estimation de la biodisponibilité permet de ne pas rejeter d'emblée les données observées (van Ryssen et *al.*, 1999 ; Chapman et *al.*, 1999).

Au-delà des considérations théoriques, la biodisponibilité réelle des ETM se précise dans l'analyse et la concordance entre les concentrations dosées dans les sédiments et les effets mesurés expérimentalement. Les organismes benthiques ne sont pas seulement exposés à un seul composé, mais à un ensemble de composants plus ou moins dynamiques. Peakall et Burger (2003) rappellent donc la nécessité de relier ensemble la concentration observée des ETM sur le terrain à des effets toxiques en laboratoires. Les combinaisons possibles retrouvées sont infinies et les processus biologiques influencent les effets de ces métaux (Sijm et *al.*, 2000).

Quelques-unes de ces méthodes d'évaluation de la biodisponibilité sont présentées dans la prochaine section. Certaines approches considèrent la disponibilité environnementale des ETM (méthodes chimiques et physiques) et d'autres utilisent des organismes afin de quantifier la biodisponibilité environnementale et toxicologique (méthodes biologiques).

2.6.1. Méthodes chimiques et physiques

Les différentes méthodes sont décrites brièvement. Le but de ce survol est de constater l'avancée dans l'étude de la disponibilité environnementale des ETM. Sijm et *al* (2000) ont proposé la méthode SARA (*sediment availability ratio*) pour évaluer la concentration d'un élément disponible dans les sédiments sans égard du mode d'ingestion ou de la biotransformation du composé. La méthode se rapporte à une concentration d'un élément, mais apporte peu d'informations sur les mélanges de composés et leurs interactions entre eux.

Wright et Welbourn (2002) décrivent 5 approches afin de déterminer la spéciation et la disponibilité environnementale des ETM dans les systèmes aquatiques.

La première approche se base sur l'utilisation de logiciels tels que MINEQL, MITEQ2A, GEOCHEM et WHAM. Ces logiciels modélisent les équilibres chimiques de l'eau en fonction des paramètres du milieu comme le pH et les ions majeurs. La connaissance du substrat est requise et la fiabilité du modèle dépend de la précision de cette connaissance et des constantes de réactions. Il est à noter qu'un tel modèle n'est pas dynamique et que les équilibres ne sont pas toujours réalistes. Ces modèles ne s'appliquent que peu à des matrices solides comme les sols et les sédiments étant donné la complexité du milieu et la présence de nombreux ligands organiques et inorganiques.

La deuxième approche utilise la chimie analytique avec des outils comme les résines d'échanges ioniques les mesures électrochimiques et les méthodes voltammétriques ou potentiométriques. La méthode voltammétrique est peut-être la plus sensible pour mesurer de petites concentrations de métaux labiles. La disponibilité environnementale est déterminée par la spéciation de plusieurs espèces chimiques distinctes des ETM solubilisés. Les résines d'échanges cationiques permettent d'obtenir de l'information sur les ETM reliés aux sédiments, à savoir les fractions liant les particules, la distribution des ions échangeables (solubles et fortement liés). Les résines d'échanges ioniques sont utilisées pour obtenir de l'information qualitative des ETM en solution. Combiné à l'utilisation d'un spectromètre de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), il est possible de déterminer la concentration des différentes formes d'oxydation, notamment pour l'aluminium, l'arsenic, le chrome et le sélénium. Les avantages sont une juste différenciation entre les ETM de nature organique et inorganique (Zhang et Davidson, 2004). Les concentrations faibles des ETM sont détectées (ordre du μg et ng) et il est possible, en fonction de la matrice chimique, de corrélérer ces concentrations à une biodisponibilité toxicologique. Toutefois, les interprétations sont difficiles et ces interventions altèrent l'état chimique de l'échantillon. Le succès est donc limité. La méthode voltammétrique offre quant à elle, l'avantage de déterminer la

spéciation des ETM *in situ*, ce qui permettrait d'effectuer des analyses de suivi en continu.

La troisième approche est la plus couramment utilisée dans la littérature pour déterminer la spéciation des ETM dans les sédiments. La procédure s'appuie d'extraction séquentielle sélective des ETM pour les matrices solides (sols, sédiments) repose sur l'utilisation de réactifs chimiques dont la force croissante permet la destruction de fractions liant faiblement à fortement les ETM aux sédiments.

Les avantages de cette approche sont nombreux dont la discrimination des liens opérationnels entre les ETM les fractions des sédiments. Elle permet de simuler, dans une certaine mesure, les niveaux des ETM observés dans des conditions environnementales particulières auxquels les sédiments sont soumis. La précision et la justesse de cette procédure sont généralement bonnes considérant l'hétérogénéité associée aux sédiments (Tessier et *al.*, 1979). La fraction en relation avec les ETM dans les sédiments est opérationnelle et définie par les réactifs utilisés pour détruite cette fraction liante. La sélectivité des réactifs ne garantie pas nécessairement que les ETM dissociés proviennent spécifiquement de la fraction opérationnelle désirée (Galvez-Cloutier et Dubé, 1998). Une autre limitation est surestimation des ETM mobilisés pour des sédiments anoxiques. Ngiam et Lim (2001) ont démontré la différence des résultats de spéciation entre les sédiments exposés aux conditions d'aérobie et d'anaérobie. Néanmoins, les auteurs suggèrent donc de compléter l'extraction séquentielle avec d'autres approches. L'extraction séquentielle permet une appréciation qualitative et quantitative du potentiel des sédiments à accumuler ou à relarguer les ETM dans l'environnement immédiat (Galvez-Cloutier, 1998).

La quatrième approche est l'analyse des propriétés chimiques de l'environnement telles que le carbone organique dissous, le pH et le sulfure

volatil en milieu acide (AVS) dans la prédiction des ETM disponibles. Il est postulé que la disponibilité environnementale et la biodisponibilité toxicologique des ETM sont contrôlées par la formation de sulfure sous des conditions anoxiques. Les sulfures particulièrement les volatils en milieu acide, composés principalement des sulfures ferreux (FeS), sont des sites réactifs pour des ETM comme le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) dans les sédiments anoxiques (Lee et al., 2000). Selon les bases théoriques de cette approche, les métaux liés au sulfure se solubilisent lorsque les conditions deviennent oxydantes (resuspension, dragage). Un ratio de la concentration des ETM extrait simultanément (SEM) des sulfures sur la concentration des AVS ($[SEM]/[AVS]$) pourrait prévoir la fraction de ETM relarguée et de ce fait une certaine toxicité théorique (Cheung et al., 1997). En effet, lorsque le ratio est inférieur à 1, les concentrations de sulfures sont supérieures aux concentrations des ETM extraits. La complexion des ETM ne permet pas le relargage de ceux-ci et donc réduit la toxicité pour les organismes benthiques. Inversement, un ratio ($[SEM]/[AVS]$) supérieur à 1 indique une saturation rapide des sites de liaisons avec les sulfures et une présence d'ETM mobiles pouvant provoquer des effets toxiques. Actuellement, des valeurs pratiques de AVS ne sont pas encore établies en tant que valeurs de prédiction. Les données de ratio ($[SEM]/[AVS]$) varient de façon spatio-temporelle. Les interfaces eau-sédiments et les conditions aérobie-anoxie sont dynamiques et variables chimiquement. De multiples processus physiques, chimiques et biologiques peuvent influencer les résultats des ratios (Lee et al., 2000) Bien qu'elle offre des avantages de prédiction pour les sédiments en conditions d'anoxie, la présence d'oxygène diminue grandement la concentration des AVS, ce qui invalide le ratio et la présomption de disponibilité environnementale des ETM. Les sédiments d'un lac ne sont pas tous exposés au même degré aux conditions aérobie-anoxie dans l'environnement et pendant la phase d'analyse (US EPA, 2000) Cette hétérogénéité favorise cette approche en tant que complément dans une méthode d'analyse de biodisponibilité des ETM.

La cinquième approche inclut l'utilisation d'isotopes stables, ces derniers sont définis comme étant un type d'atome différent par le nombre de neutrons dans le noyau les uns des autres d'un même élément chimique. Chaque ETM a un patron unique d'isotope et une légère différence dans le ratio de ces isotopes est une indication pour identifier la source, le mode de transport et le cheminement biogéochimique d'un ETM dans une matrice comme le sol ou les sédiments.

Les formes isotopiques sont détectées par analyse spectrométrique de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). La limite de détection est relativement de l'ordre du μg et ng , ce qui permet de détecter avec précision la concentration isotopique d'un élément sa signature. La signature isotopique permet de révéler la composition d'un ETM, c'est-à-dire la combinaison des différentes sources (activités anthropogéniques VS dépôt géologiques). La signature ne précise pas la disponibilité environnementale dans la mesure où la mobilité des ETM n'est pas implicitement démontrée. Néanmoins, les banques de données fournissent la concordance entre les signatures isotopiques et la signature chimique des ETM. Cette méthode requiert un équipement analytique complexe et coûteux. Le développement de cette approche aidera à amoindrir ces limitations.

2.6.2. Méthodes biologiques d'évaluation de la biodisponibilité des sédiments

Les méthodes biologiques n'ont pas pour but de doser les contaminants présents. Elles évaluent les effets de ces contaminants sur des organismes choisis et ciblés en fonction de leur pertinence avec les sédiments. Les essais biologiques servent à évaluer la biodisponibilité associés aux sédiments. L'usage des tests biologiques spécifiques aux sédiments est relativement récent. Quelques protocoles proposent des évaluations de toxicité aiguë et

chronique sur la phase liquide des sédiments ou les sédiments entiers (phase solide et liquide). La plupart des protocoles d'évaluation de la toxicité sont destinés pour des essais réalisés en laboratoire. La préparation nécessaire à ces essais requiert une modification de l'échantillon et donc des l'équilibres physico-chimiques en place. Les méthodes écotoxicologiques peuvent être utilisées en tant qu'outil de tri pour discriminer les sites plus contaminés dans la zone d'étude afin de poursuivre l'évaluation par des analyses supplémentaires biologiques ou une caractérisation chimique détaillée (Haag et *al.*, 2001).

Une autre méthode d'évaluation intègre plusieurs paramètres d'analyse pour un même site sur une zone d'étude (tests multi-niveaux). L'approche a l'avantage de considérer simultanément dans un même temps et pour un même échantillon l'influence des contaminants pour plusieurs niveaux trophiques exposés au milieu. Généralement, ces essais sont réalisés à l'aide d'infrastructure tel qu'un microcosme ou un mésocosme. La simulation des conditions présentes sur le terrain est intéressante parce qu'elle tente de recréer les cinétiques de relation entre les contaminants et leur milieu. Les limitations rapportées concernant l'approche microcosme/mésocosme est la difficulté d'interprétation des données et d'isoler une variable explicative. Les systèmes à l'étude sont dynamiques et la relation entre la réalité terrain et les conditions contrôlées de laboratoire nécessite un ajustement constant.

2.6.3. Aperçu des approches existantes d'évaluation de risques associés aux sédiments contaminés

Depuis quelques années, l'évaluation et la gestion des sédiments contaminés se sont appuyées sur l'utilisation de recommandations de concentrations chimiques considérées comme des valeurs seuils (Bridges et *al.*, 2004). Actuellement, la combinaison de plusieurs méthodes d'analyse, incluant les valeurs chimiques des critères de qualité, gagne en intérêt. Dans un objectif d'analyse de risques, les approches proposées sont structurées de façon à

produire une évaluation compréhensive, complète et représentative des expositions présentes et futures aux contaminants.

Cette section est un survol des différentes approches proposées destinées aux gestionnaires travaillant à l'amélioration de la qualité de l'eau (consultants, gouvernements et institutions).

Depuis 1986, l'approche TRIAD s'est illustrée comme une structure de travail conceptuelle au niveau de la collecte des données sur les sédiments et l'utilisation de ces données pour évaluer la qualité relative des sédiments (Chapman et *al.*, 1997). L'approche est divisée en trois volets, les mesures de concentrations chimiques des contaminants, les données de toxicité obtenues par des tests biologiques et les mesures de terrain concernant la condition de la communauté benthique. La méthode TRIAD permet de classer les sites échantillonnés et de prioriser les zones contaminées. L'application de cette approche nécessite une connaissance avancée de l'identification du benthos. Une autre limitation notée est la difficulté de trouver un site comparatif de référence dans une zone d'étude. Dans certains cas, la relation entre les contaminants et la biodisponibilité n'est pas systématiquement démontrée. Malgré ses limitations, l'approche TRIAD est une percée intéressante dans l'évaluation des risques liés à la qualité des sédiments et jette les bases pour le développement futur de méthodologie d'analyse (Borgmann et *al.*, 2001).

Présentement, près d'une vingtaine de cadres d'évaluation de la qualité des sédiments ont été proposés dans différents pays (Bridges et *al.*, 2004). L'ensemble des cadres d'évaluation est bâti selon une séquence progressive de critères d'évaluation permettant la prise de décision ou l'acquisition de données supplémentaires d'un autre type. Les types de données, au nombre de six sont généralement : 1) la description du site, 2) les caractéristiques physiques des sédiments, 3) la chimie des contaminants, 4) les tests toxicologiques, 5) les tests de bioaccumulation et 6) les essais sur la

communauté benthique. Les quatre premiers types de données sont communs dans la plupart des cadres d'évaluation étudiés (Berry et al., 2004).

Au Canada, un cadre d'analyse est requis pour étudier la faisabilité de disposer, par l'immersion en mer, des sédiments dragués. Généralement, les niveaux de concentrations chimiques des divers contaminants contenus dans les sédiments déposés en mer sont relativement bas et sécuritaires. L'évaluation des sédiments grâce au cadre d'analyse se divise aussi en deux étapes (*tiers*) successives et progressives. La première étape inclut la recherche de l'ensemble des informations sur les données chimiques et biologiques des sédiments, à savoir la source, la répartition l'historique de la contamination et les niveaux d'exposition potentiels. Lorsque les niveaux de concentrations chimiques excèdent les critères de qualité établis, l'évaluation des sédiments se prolonge vers la deuxième étape s'appuyant sur l'analyse biologique concernant la toxicité, la bioaccumulation et les voies d'exposition aux contaminants. La toxicité aiguë, sublétales et la bioaccumulation sont analysées pour l'eau interstitielle et le sédiment lui-même par l'entremise d'une sélection de cinq protocoles utilisant pour chacun un organisme différent, ce qui permet d'obtenir des informations sur les modes d'ingestion, ainsi que sur l'exposition dermique et respiratoire. L'utilisation, à la première étape, de critères de qualité permet un tri parmi les échantillons ce qui donne l'avantage de prendre des décisions selon le poids des évidences (*weight-of-evidence*, WOE). En effet, un dépassement des critères de qualité est suffisant pour enclencher des analyses biologiques et d'étudier la démarche dans son ensemble en considérant l'importance relative des données recueillies, le devenir des sédiments et le risque inhérents de ces derniers (Berry et al., 2004).

À la suite d'ateliers tenus conjointement entre le gouvernement ontarien et Environnement Canada sur la gestion des Grands Lacs, une équipe formée d'experts est venue créer l'accord Canada-Ontario (ACO) afin de penser un

cadre décisionnel d'évaluation des sédiments. Le cadre présenté reflète les préoccupations sur les risques environnementaux et de santé humaine associée avec la présence et les risques de biomagnification des contaminants. Les quatre volets étudiés par ce cadre sont : 1) la chimie des contaminants et du sédiment; 2) la toxicité exprimée par des invertébrés benthiques, 3) la structure de la communauté benthique sur le terrain et 4) le potentiel de biomagnification (Environnement Canada et Ministère de l'Énergie et de l'Environnement de l'Ontario, 2002).

Quatre principes d'exécution régissent ce cadre, ils constituent les prémisses en arrière plan de l'analyse. Les principes sont les suivants : 1) la chimie seule des contaminants dans les sédiments ne doit pas être utilisée seule pour justifier des décisions de restauration, à l'exception où le coût de la restauration est inférieur au coût d'analyse supplémentaire; 2) les décisions de restauration sont basées premièrement sur les résultats biologiques, et non sur les résultats chimiques; 3) Les résultats d'analyse toxicologique qui contredisent significativement les résultats d'analyse sur le terrain sont considérés incorrects dans l'esprit que les analyses de laboratoire ne sont pas toujours représentatives de la réalité sur le terrain et 4) si l'impact d'une action de restauration cause plus de dommage à l'écosystème que de laisser les sédiments en place, cette action ne doit pas être envisagée biomagnification (Environnement Canada et Ministère de l'Énergie et de l'Environnement de l'Ontario, 2002; Chapman et Anderson, 2005). Il y a neuf étapes d'évaluation conduisant individuellement à la prise de décisions selon parfois un schéma comparatif de données, parfois une matrice décisionnelle proposant des scénarios de d'évaluation en fonction de la pondération (*weight of evidence*) des données biologiques. Le cadre peut être appliqué à petite et grande échelle, afin de localiser les sites d'intérêt nécessitant une attention particulière. Une limitation de cette approche est reliée à la lourdeur d'application. En effet, une équipe de professionnels de diverses disciplines

sont sollicités pour leur jugement, leur connaissance et leur expérience (Chapman et Anderson, 2005).

Les différentes démarches d'évaluation s'articulent autour d'un objectif premier soit : caractériser les sédiments et les risques, estimer les actions de restauration ou procéder à la disposition des sédiments (immersion en mer). Le choix des analyses, des méthodes, des protocoles et volets d'étude sont justifiés par l'objectif de base.

2.7. Évaluation avancée de la biodisponibilité des ETM contenus dans les sédiments du Lac Saint-Augustin : intégration des éléments méthodologiques existants.

Peu d'informations existent sur la contamination en ETM des sédiments du Lac St-Augustin. Les informations sur la biodisponibilité de ces ETM sont d'autant plus rares. L'objectif d'évaluer la biodisponibilité de ces ETM contenus dans les sédiments répond à un besoin de classifier le risque environnemental que représente des ETM tels que le cadmium, le plomb ou le mercure dans un écosystème. En considérant les activités de pêches, de navigation (canot, moto marine) et même de baignage dans le lac, les risques pour la santé humaine que représentent ces différentes voies d'exposition (dermique, ingestion) justifient l'évaluation de la biodisponibilité des ETM selon un cadre d'analyse réfléchi.

Avant d'intégrer différents éléments méthodologiques inspirés de la section précédente (2.6.3), quatre questions préliminaires de Borgmann et al.(2001) constituent la base de l'étude de biodisponibilité. Ces questions sont :

- 1) Est-ce que les ETM sont dans le système (sédiments)?
- 2) Est-ce que les ETM ont une disponibilité environnementale?
- 3) Peut-on obtenir une réponse mesurable de biodisponibilité (environnementale ou toxicologique)?
- 4) Est-ce que les contaminants (ETM) à l'étude causent cette réponse?

Au-delà de faire le lien entre le contaminant et la réponse, une structure d'analyse de risques doit permettre de localiser les zones à risque et perturbée sur le lac, de connaître le risque en fonction des voies d'exposition présentes et futures, et diriger les autorités (gouvernements, analystes, institutions) dans la prise de décision quant au devenir des ETM dans les sédiments. En s'inspirant des cadres d'analyse existants, la démarche d'évaluation de risques adaptée à la réalité du Lac St-Augustin doit être simple d'application, moins coûteuse que les options possibles de restauration et représentatives du milieu. Une telle démarche doit contenir les éléments méthodologiques suivants : la chimie des sédiments et des contaminants, la disponibilité environnementale chimique et la biodisponibilité toxicologique des contaminants afin d'estimer les impacts réels de la présence de ces composés dans l'écosystème. La gestion de sédiments doit être soutenue et encadrer par un système d'informations sur la physique, la chimie et la biologie des sédiments (Krantzberg et al., 2000).

Le lac St-Augustin est peu profond, la navigation sur le lac par les motomarines, les chaloupes motorisées et les hydravions perturbent les sédiments en remettant le fond du lac en suspension. Les sources de contamination sont diffuses, ce qui complique la recherche d'une référence terrain. L'analyse des organismes benthiques, dans un esprit de concordance entre les résultats terrain et toxicologiques, pourrait s'avérer difficilement représentative de la contamination des sédiments pour ces raisons. Ce volet d'évaluation terrain n'est pas incorporé dans le présent cheminement méthodologique. D'ailleurs, Blaise et Ménard (1998) démontrent que plusieurs tests effectués en laboratoire à petite échelle pour différents niveaux trophiques semblent représentatifs de la toxicité de l'eau interstitielle et des sédiments entiers. Ceci motive la pratique de tests toxicologiques en laboratoire sous conditions contrôlées, à l'instar d'essais d'exposition *in situ* ou d'analyse du benthos.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Plan expérimental

La démarche expérimentale est divisée quatre phases distinctes. La figure 3.1 démontre les quatre objectifs principaux qui soutendent ce projet. Dans un premier temps, la caractérisation des sédiments comprend les analyses physiques et chimiques dans le but de connaître davantage les caractéristiques de la matrice et la teneur en contaminants présents. La caractérisation est incorporée dans les deux premiers objectifs de biodisponibilité du phosphore et des ETM.

Puis, dans un deuxième temps, les analyses de spéciation pour le phosphore et les éléments traces métalliques (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) déterminent la disponibilité environnementale de ces ETM. Les méthodes d'extraction sélectives des contaminants sont décrites dans cette partie.

Le deuxième objectif concerne l'évaluation de la biodisponibilité des contaminants et la détermination de la biodisponibilité toxicologique est étudiée à l'aide des tests toxicologiques. La biodisponibilité toxicologique des contaminants est étudiée, au niveau de l'eau interstitielle et du sédiment sec. Il y a quatre protocoles d'analyse utilisés impliquant chacun un niveau trophique différent.

Le troisième objectif vise l'acquisition de connaissances sur les conditions physico-chimiques favorisant le relargage des ETM et du phosphore contenus dans les sédiments du lac St-Augustin. La description du montage et la méthodologie employée sont décrites à l'intérieur de cette partie. Les tests toxicologiques réalisés ont pour but de déterminer la biodisponibilité du relargage induit. Les protocoles et les organismes utilisés sont exactement les mêmes que ceux utilisés pour l'analyse toxicologique de la phase aqueuse au niveau du deuxième objectif.

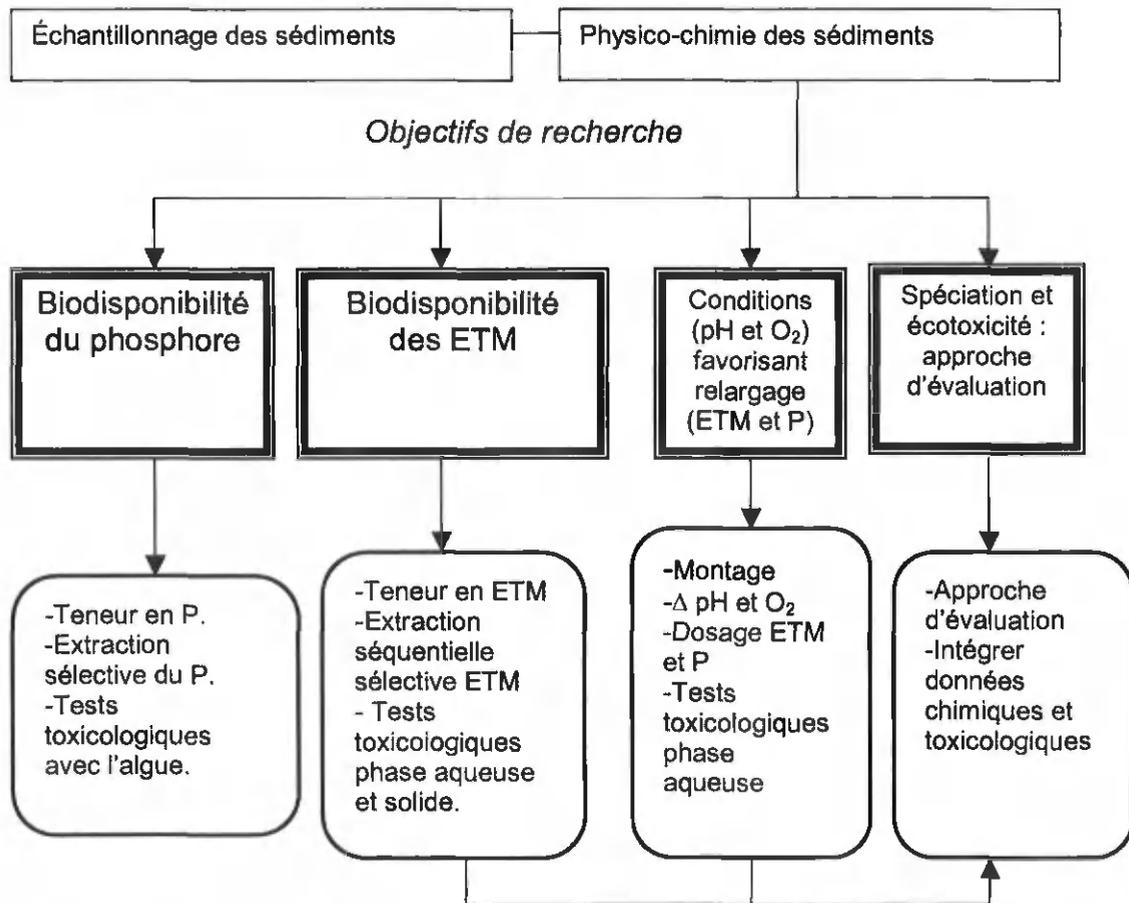


Figure 3.1. : Démarche expérimentale schématisée de l'évaluation de la biodisponibilité du phosphore et des ETM dans les sédiments.

Le dernier objectif de ce projet est l'intégration des différents paramètres analytique de la présente étude. Cette réflexion permet de structurer un cadre proposé d'analyse de la biodisponibilité des ETM contenus dans les sédiments du lac St-Augustin. L'intégration des données de caractérisation des sédiments, de disponibilité environnementale et de biodisponibilité toxicologique des ETM permet d'élaborer, en fonction des objectifs d'évaluation, une démarche séquentielle d'évaluation des risques. Cette structure est l'amorce d'une méthode proposée d'évaluation des risques que représentent les sédiments contaminés.

3.2 Méthodes de caractérisation des sédiments du lac Saint-Augustin

Le Guide méthodologique de caractérisation des sédiments produit en collaboration par le Centre Saint-Laurent et Environnement Canada (1992) et le ministère de l'environnement du Québec est une référence dans le choix des méthodes d'échantillonnage et d'analyses physico-chimiques. Les méthodes proposées sont référencées. L'échantillonnage et la caractérisation physico-chimique des sédiments du lac St-Augustin se sont basés sur ce guide notamment pour les ETM. Toutefois, il n'y a pas de paramètres systématiquement obligatoires à l'analyse. Le choix des paramètres revient à l'analyste.

3.2.1 Échantillonnage

En conformité avec le guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour des projets de dragage et de génie maritime (Environnement Canada, 2002), certains points importants tels que l'analyse du système aquatique, la superficie de la zone d'étude et les sources anthropiques possibles de contamination ont été intégrée à la stratégie d'échantillonnage.

La superficie du lac a déterminé le nombre de stations d'échantillonnage requises pour couvrir adéquatement la zone d'étude. Les sources de contamination probables, dans notre cas, sont la présence d'un ancien verger, d'un camp de vacances, d'un effluent provenant de l'autoroute 40 ainsi qu'une station d'hydravions sur le lac.

La caractérisation produite par Landry (1993) démontrait une concentration près des critères de qualité pour les ETM sur l'ensemble des quelques stations analysées (6). Prés d'une décennie plus tard, un nombre supérieur de stations permettra de préciser les concentrations de façon quantitative.

Tel que recommandé par Baudo et *al.* (1990) une division des sous-aires a permis de choisir aléatoirement des stations dans ces sous-aires. En suivant ce principe, des stations d'échantillonnage ont été réparties au hasard sur un tracé rectiligne effectué par l'embarcation entre deux points à chaque rive. Les stations d'échantillonnage, au nombre de 34, sont réparties à l'intérieur de huit tracés transversaux sillonnant le lac sur la largeur. De ces tracés, un nombre variable de trois à cinq stations a été déterminé (figure 3.2). Les coordonnées des stations sont enregistrées à l'aide d'un GPS (*Global Positioning System*) dont la précision estimée était de 10 m. Dans le but d'inclure les zones d'intérêt en proximité des rives, huit stations nommées de 2 lettres ont été ajoutées pour totaliser 42 point d'échantillonnage tel que démontrée à la figure 3.2.

L'échantillonnage des sédiments a été réalisé à l'aide d'une benne Ekman. Le choix de cet instrument est recommandé lorsque les couches de sédiments superficiels risquent d'être soumises à des cycles de resuspension/décantation provoqués par des embarcations (Environnement Canada, 2002). Le contenu de la benne a été déposé dans un contenant d'un volume de quatre litres fabriqué en polypropylène (figure 3.3) La prise des mesures de pH, de potentiel d'oxydo-réduction, de température et de conductivité a été effectuées à ce moment.

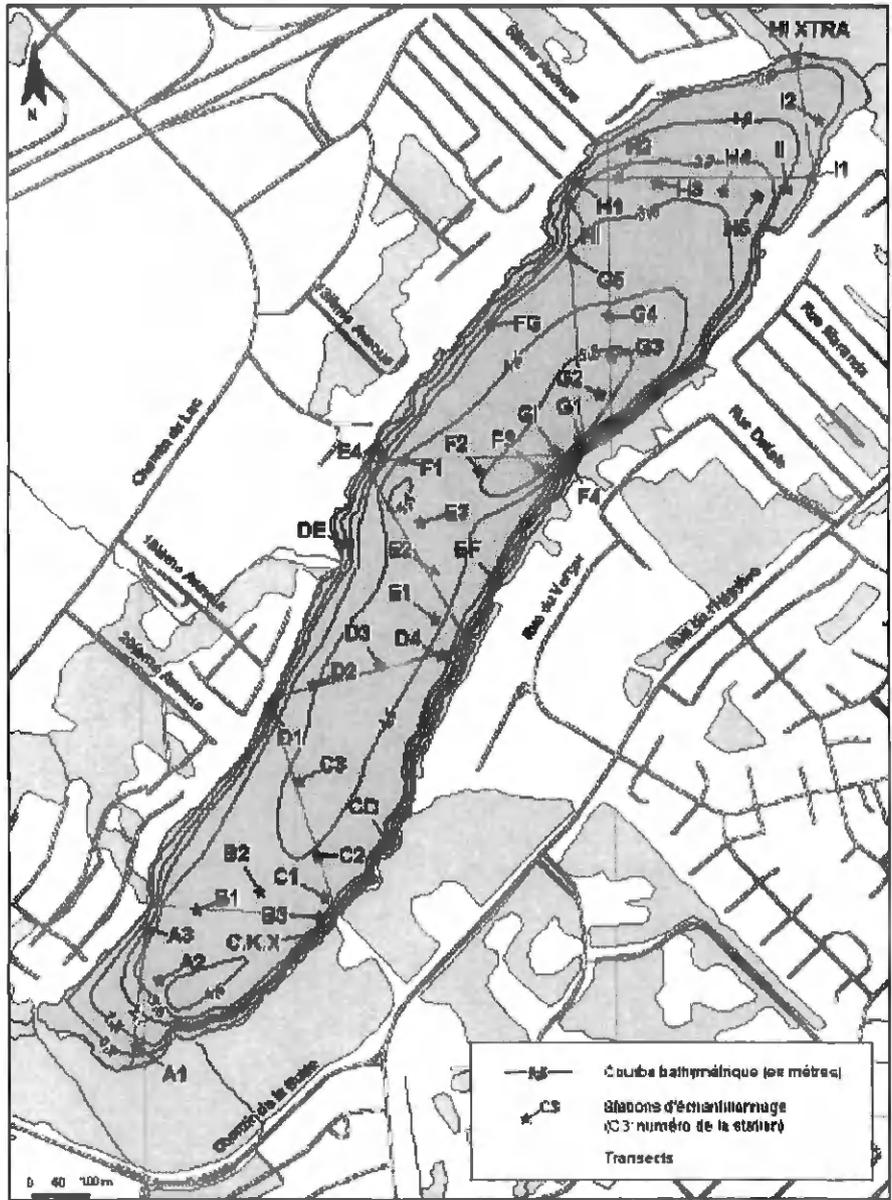


Figure 3.2. : Localisation des sites et tracés d'échantillonnage du lac Saint-Augustin.



Figure 3.3. : Photographie des sédiments frais récoltés à l'aide d'une benne Ekman.

3.2.2 *Entreposage et conservation des échantillons de sédiments*

Les échantillons ont été conservés dans une glacière pour le temps de transport entre la récolte et l'entreposage dans la chambre froide. La chambre froide, située au laboratoire de génie civil de l'Université Laval, a une température contrôlée de 4 °C. La luminosité est limitée, des conditions d'obscurité sont donc présentes afin de limiter les perturbations telles que la dégradation de contaminants ou la croissance algale. Tel que recommandé dans le Guide méthodologique de caractérisation des sédiments (Environnement Canada et Ministère de l'Environnement du Québec, 1992), la durée de conservation entre le prélèvement de l'échantillon et l'analyse en laboratoire fût de moins de 6 mois pour les ETM, moins de 14 jours pour l'analyse granulométrique et moins d'un mois pour le phosphore total et l'azote kjeldahl.

3.2.3 *Paramètres choisis et méthodes d'analyse*

Lors du prélèvement des échantillons sur le terrain, de façon systématique, la prise de données de pH, de potentiel d'oxydoréduction, de température et de conductivité est effectuée à l'aide de sondes spécifiques reliées à un

multimètre de terrain de marque WTW. L'alcalinité, le pH, le potentiel rédox et la conductivité sont déterminés à partir de l'eau surnageante aux sédiments. Le détail des sondes est présenté au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Sondes analytiques et calibrations appropriées pour les mesures *in situ*

<i>Paramètres</i>	<i>Sonde</i>	<i>Solutions de calibration</i>
pH	Hanna instruments	Solutions tampon (4,7,10)
pE	Orion	Solution de Quinhydrone
Conductivité	WTW tetra com 325	Solution de KCl
Température	WTW tetra com 325	Thermomètre mercure

Les analyses chimiques décrites ci-bas sont réalisées en laboratoire dans les délais prescrits pour chacune des méthodes.

3.2.3.1 Alcalinité

L'alcalinité d'une eau est sa capacité à neutraliser un acide fort à un pH donné. L'alcalinité de plusieurs eaux de surface est fonction de constituants tels que les carbonates, les bicarbonates et les hydroxydes. La mesure de l'alcalinité est réalisée conformément aux méthodes standardisées (AWWA, 1989). La valeur choisie du pH cible était de 4.5. À ce pH, le volume d'acide fort requis a été porté à l'équation suivante :

$$\text{Alcalinité mg/L CaCO}_3 = \frac{\text{volume acide (ml)} \times \text{normalité de l'acide} \times 50\,000}{\text{Volume de l'échantillon (ml)}} \quad (\text{équation 1})$$

3.2.3.2 Granulométrie

L'ensemble des échantillons a été tamisé avec le tamis # 30 de 600 µm pour être ensuite analysés par le granulomètre Mastersizer (compteur de particules fines) de marque Mastersizer (*Malvern Instruments*). Ce dernier mesure les particules de taille variant entre 0,05 µm et 556 µm.

Sept échantillons présentait une portion de leurs tailles supérieures à 600 µm, une analyse granulométrique par tamisage fût réalisée (granulométrie grossière) selon la norme du bureau de normalisation du Québec, BNQ 2560-040.

3.2.3.3 Pourcentage d'humidité

Le pourcentage d'humidité est utile car la plupart des contaminants ont une teneur rapportée sur une base sèche. La méthode utilisée est conforme aux méthodes standardisées de AWWA (1989) tel que recommandé par Environnement Canada (1992). L'équation 2 présente la démarche pour obtenir le pourcentage d'humidité.

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{\text{Poids (humide)} - \text{Poids (sec)}}{\text{Poids (humide)}} \times 100 \quad (\text{équation 2})$$

3.2.3.4 Matière organique

La matière organique a été obtenue par perte au feu, la méthode utilisée provient des méthodes standardisées de AWWA (1989) selon l'équation 3.

$$\% \text{ matière organique} = \frac{\text{masse sol sec} - \text{masse sol incinéré}}{\text{masse sol sec}} \times 100 \quad (\text{équation 3})$$

3.2.3.5 Anions solubles (Cl⁻ et SO₄²⁻)

La phase liquide des sédiments contenant les anions a dû être isolée de la phase solide. Ce procédé d'extraction a été réalisé par centrifugation des échantillons de sédiments. Le volume d'eau interstitielle a été obtenu à partir d'un volume initial d'environ 50 mL de sédiments bruts déposés dans un tube à centrifugation. La durée de la centrifugation est fixée à dix minutes pour une force gradient de 3600 g. Le tube a été entreposé dans la chambre froide pendant un délai de 24 heures afin de permettre aux particules solides

récalcitrantes de décanter. Une étape de filtration sous vide (filtre Whatman ® # 934-AH TM, porosité de 1.5 µm) a permis de retirer les particules colloïdales et la biomasse pouvant causer un biais à l'appareil de mesure.

Le dosage des anions s'est déroulé conformément à la méthode 300 de l'US EPA (1993). La concentration élevée des ions chlorures et sulfates a nécessité une série de dilutions des échantillons de l'ordre de 1 pour 60. L'appareil utilisé est un chromatographe ionique de marque Dionex DX-100. Les contrôles de qualité effectués étaient la lecture d'une solution étalon en alternance avec les duplicata (deux aliquots) et les triplicatas (trois aliquots).

3.2.3.6 Le dosage du phosphore total et de l'azote kjeldahl

Le dosage du phosphore et de l'azote kjeldahl fût réalisé sur des sédiments séchés et broyés dont la taille des particules est égale ou inférieure à 600 µm. Les échantillons ont été expédiés à un laboratoire externe pour le dosage chimique. Pour des raisons de sécurité au laboratoire de génie civil, les digestions requises, nécessitant des réactifs forts, n'étaient pas permises. La méthode utilisée pour la digestion acide des sédiments secs est MENV 90.04/313 NTP1.1 suivi d'un dosage par colorimétrie.

3.2.3.7 Éléments traces métalliques (ETM)

La méthode d'analyse dans les sédiments, les boues et les sols (Environnement Canada, 1992) a été utilisée pour la digestion des échantillons solides (séchés et broyés) des sédiments. Le contrôle qualité des analyses a été effectué en faisant des triplicata de d'analyse (aliquots) ainsi que par l'utilisation des sédiments de référence PACS-2 du Conseil national de recherches Canada fût employé pour s'assurer de la fiabilité de la digestion. Les concentrations totales des ETM dans les sédiments ont été dosées à partir du digestat. La digestion acide a permis de solubiliser l'ensemble des cations métalliques présents. Conformément à cette méthode, un gramme de chacun des échantillons des sédiments séchés a été utilisé. Les réactifs d'acide

fluorhydrique et perchlorique n'étaient pas autorisés pour des raisons de sécurité, les étapes de digestion qui utilisaient ces réactifs ont été supprimées. Néanmoins, l'eau régale (mélange d'acide chlorhydrique et nitrique) est suffisante pour l'extraction des ETM des sédiments. Par ailleurs, l'expression « concentration totale » ne peut pas s'appliquer à cette procédure. La concentration totale en ETM est la résultante d'une digestion avec un mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique (HF-HClO₄), « la concentration totale extractible » constitue une appellation adéquate pour les métaux extraits avec un mélange d'eau régale (acide nitrique et chlorhydrique) et de peroxyde (H₂O₂).

Cet ajustement permet de cibler les métaux dits extractibles, en effet les métaux reliés à la silice ne sont pas considérés mobiles dans l'environnement. La méthode préconisée permet donc de déterminer la quantité de métaux échangeables, liés aux carbonates, aux oxydes de fer et de manganèse et à la matière organique. L'utilisation de l'acide perchlorique ou fluorhydrique permettrait d'extraire les métaux de la matrice cristalline, mais Environnement Canada (1992) ne favorise pas l'emploi des acides fluorhydrique et perchlorique (HF-HClO₄) dans une caractérisation environnementale. De plus, le recours à la concentration totale des ETM impliquerait davantage des ETM jugés résiduels et plutôt réfractaires. La distinction entre les ETM initialement présents dans la structure (concentration bruit de fond) et ceux introduits dans la matrice est évitée par l'utilisation d'une digestion utilisant à l'eau régale. Le digestat a été dosé à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin Elmer model 3110.

3.2.3.8 Pesticides organochlorés

L'analyse des pesticides est motivée par l'existence d'un ancien verger sur la rive sud du lac. L'exploitation de ce verger remonte déjà à plus de 30 ans. La présence de pesticides dans les sédiments se révélerait par un type de pesticides faiblement biodégradable comme les organochlorés.

L'analyse des pesticides est réalisée par un laboratoire externe. La méthode employée par le laboratoire est : eaux-détermination des pesticides de type organochlorés, extraction avec de l'hexane et purification avec florisil, dosage par chromatographie en phase gazeuse (MENVIQ. 89.07/403-P.Oc.1.1).

Les analyses individuelles pour des contaminants organiques sont coûteuses, le nombre d'échantillons soumis au laboratoire est de 5. Le choix de ces échantillons repose sur la proximité de l'ancien verger et d'une ancienne exploitation agricole sur la rive nord du lac.

3.2.3.9 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont un grand potentiel cancérigène. La première raison est que la caractérisation antérieure de Landry (1993) n'offre aucun résultat pour les HAP. Il est donc important d'élargir cette caractérisation vers des analyses organiques courantes.

Comme dans le cas des pesticides organochlorés, les coûts d'analyse sont élevés. Un nombre de 5 échantillons fut analysé par un laboratoire externe. Les lieux de décharges de l'autoroute 40, la proximité d'une station d'hydravions et la forte pente du côté sud du lac font partie des critères de sélection de ces échantillons.

La méthode d'analyse employée pour les HAP provient de la U.S.EPA; *Test methods for evaluating solid wastes physical/chemical methods U.S. Environmental protection agency, september 1986*. (Numéro 3540 et 8270). L'extrait purifié est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) en mode d'acquisition d'ions sélectifs (SIM).

3.3 Méthode d'analyse de la disponibilité environnementale du phosphore

3.3.1 Échantillonnage et entreposage des échantillons

Une deuxième campagne d'échantillonnage s'est tenue le 5 juillet 2002. Un nombre de 6 stations parmi les 42 ont été choisies selon certains critères de sélection. Ces critères sont une représentativité spatiale, une profondeur bathymétrique différente pour l'ensemble des stations présentées au tableau 3.2. Les concentrations totales de phosphore n'ont pas de différence significative entre elle ($p < 0,0001$). La concentration en phosphore est donc uniforme parmi les zones d'échantillonnage. Les stations choisies ont été retrouvées grâce au positionnement du GPS.

Tableau 3.2. : Coordonnées des stations d'échantillonnage pour la détermination de la spéciation du phosphore.

<i>Stations d'échantillonnage</i>	<i>Coordonnées</i>
A3	N 46 ° 44. 596 ' W 071 ° 23.961'
C2	N 46 ° 44. 685 ' W 071 ° 23.630'
E4	N 46 ° 45. 064 ' W 071 ° 23.642'
F2	N 46 ° 45. 048 ' W 071 ° 23.505'
G4	N 46 ° 45. 199 ' W 071 ° 23.327'
H1	N 46 ° 45. 334 ' W 071 ° 23.316'

3.3.2 La spéciation et les formes de phosphore dans les sédiments : méthode d'extraction sélective

Il existe plusieurs méthodes sur l'extraction sélective du phosphore. Chacune de ces méthodes comporte des avantages et ses limitations. La méthode doit prendre en compte une matrice solide riche en matière organique et avec des interférences, tel que le fer. Ruban et *al.* (2001a, b) ont proposé un modèle de protocole standardisé d'extraction sélective du phosphore en selon une révision de quatre méthodes existantes. La méthode retenue offre une

récupération de 95 % du phosphore provenant des sédiments certifiés utilisés. Les avantages de ce protocole sont : la facilité d'exécution, la reproductibilité et la précision. Le protocole est résumé dans ses grandes lignes comme suit : l'extraction de différentes formes de phosphore en réponse à l'utilisation de réactifs spécifiques aux fractions liantes.

1. P-Fe : lié au fer et considéré biodisponible.
2. P-Ca : lié aux composés de calcium et non biodisponible.
3. P-Tot : phosphore lié à l'ensemble des fractions.
4. P-Inorg. : ensemble des fractions inorganiques du phosphore.
5. P-Org : ensemble des fractions organiques du phosphore.

La vaisselle utilisée pendant les manipulations fût systématiquement nettoyée avec un savon sans phosphore, l'*Extran*, et rincée au HNO₃ (10 %, v/v) . Les analyses d'extraction ont été réalisées en triplicata. Le détail des manipulations est expliqué par Ruban et *al.* (2001 a et b). Cette section résume les grandes lignes de l'extraction sélective du phosphore. Tous les échantillons de sédiments ont été séchés au four (200 °C) pendant 48 heures, ils ont été broyés au mortier et tamisés (< 600 µm).

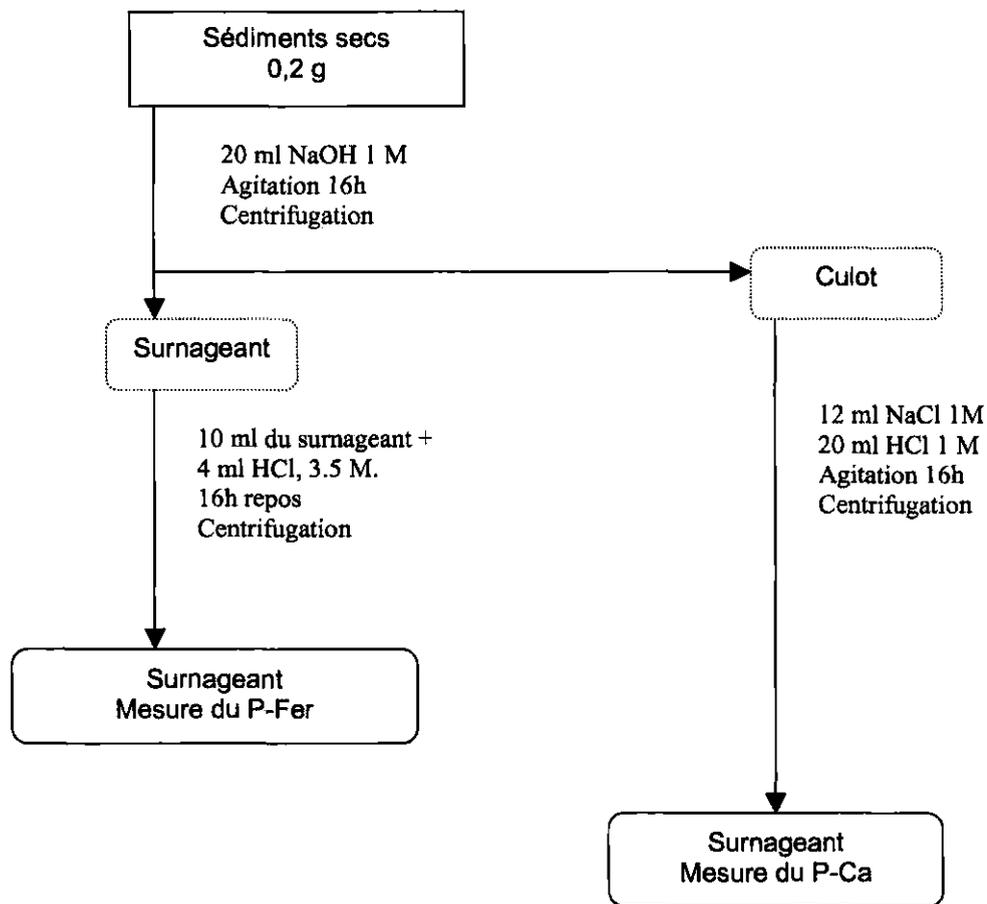


Figure 3.4. : Schéma d'extraction du phosphore inorganique selon la méthode de Ruban et *al.* (2001).

3.3.2.1 Extraction du phosphore inorganique dans un schéma d'extraction sélective

La séquence extraction de la figure 3.4 démontre à partir d'un même échantillon de sédiments séchés, dont la masse était de 200 mg, les étapes menant à l'obtention des fractions de phosphore liées au fer (P-Fer) et aux composés de calcium (P-Ca). Le phosphore qui a une liaison avec les composés de fer est considéré, selon la méthode, disponible pour la biomasse.

3.3.2.2 Schéma d'extraction du phosphore total dans les sédiments selon la méthode d'extraction sélective

À partir de 200 mg de sédiments secs (broyés et tamisés), la concentration totale de phosphore a été analysée. Les sédiments ont été déposés dans les creusets de porcelaine pour leur calcination au four (450 °C pendant 3 heures) À la suite des manipulations, le surnageant a été analysé en colorimétrie pour la concentration totale en phosphore (P-Total).

3.3.2.3 Schéma d'extraction du phosphore total dans les sédiments selon la méthode d'extraction sélective

La dernière série d'extraction prévue par la méthode de Ruban et *al.* (2001 a et b) est illustrée à la figure 3,5. Cette séquence prévoit le dosage du phosphore présent sous forme inorganique (P-Inorg) et organique (P-Org) à partir d'un échantillon de 200 mg de sédiments séchés (broyés et tamisés). La forme organique représente un potentiel de biodisponibilité. Une variation par rapport au protocole de Ruban et *al.* (2001 a et b) a été apportée. En effet, une ventilation sous la hotte a été nécessaire pour un séchage adéquat des culots pendant une période de 48 heures, alors de que le protocole prévoit de faire sécher les tubes dans un endroit ventilé et chauffé à 80 °C. Le laboratoire ne disposant pas d'une telle installation, les sédiments ont été déposés sous la hotte qui offre la ventilation requise et une température variant entre 20-28 °C

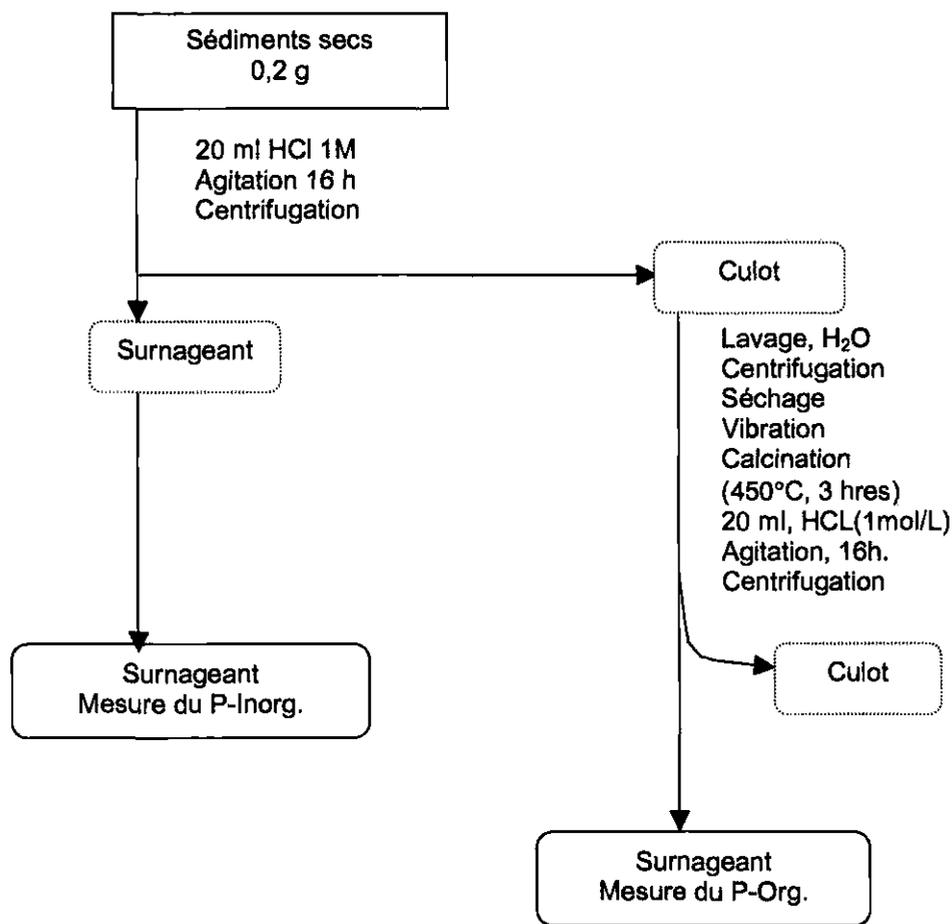


Figure 3.5 : Schéma d'extraction prévu du P-Inorganique et du P-Organique selon la méthode de Ruban et al., (2001).

Une autre variation au protocole proposé est la période de 10 secondes à l'intérieur du bain ultrasonique pour les échantillons « P-org », ce délai a été modifié à une durée maximale de 3 minutes nécessaire afin de décoller doucement les sédiments de la paroi du tube. Les tubes ventilés ont été disposés dans un bain ultrasonique pour une période d'environ 3 minutes. Le protocole recommande une période de 10 secondes pour chaque tube, cependant les résultats se font attendre à cette durée. Afin de corriger les problèmes liés à la perte des sédiments, une pesée a eu lieu lors des manipulations.

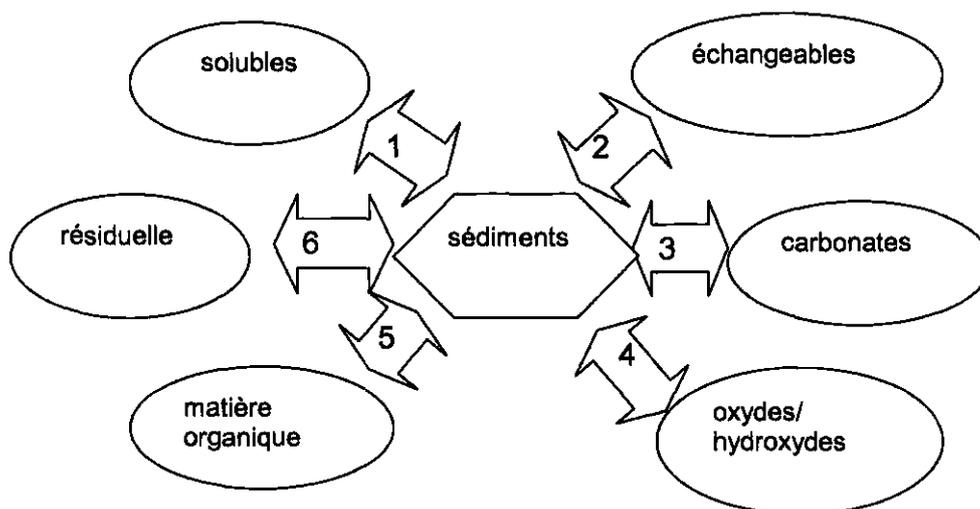
L'ensemble des surnageants a été conservé à 4 °C pendant 48 heures entre la période d'extraction et la lecture colorimétrique. La méthode colorimétrique recommandée par les auteurs est celle de l'acide ascorbique des méthodes standardisées de AWWA (1989). L'appareil de spectrophotométrie est de marque Jenway 6405 UV/VIS. Les contrôles de qualité ont été effectués en dosant des solutions étalons entre les triplicata d'analyse.

3.4 Méthode d'analyse de la disponibilité environnementale des éléments traces métalliques (ETM) : méthode d'extraction séquentielle sélective

Cette procédure est une démarche analytique. L'extraction séquentielle sélective des métaux traces (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe et Mn) consiste en l'enchaînement de réactifs de force croissante dans le but de détruire les liens d'une solidité croissante entre le métal (ETM) et la fraction liante ciblée. Cette démarche est inspirée de Tessier et *al.* (1979), le protocole utilisé dans cette étude provient de Galvez-Cioutier et Dubé (1997). Les fractions déterminées avec lesquelles les métaux ont des liaisons sont : « solubles », « échangeables », « carbonates », « oxydes et hydroxydes amorphes », « matière organique » et finalement « fraction résiduelle ». Cette dernière contient des minéraux primaires et secondaires ainsi que des structures cristallines. Le succès d'une méthode d'extraction séquentielle sélective repose sur l'affinité des différents réactifs pour les métaux liés aux différentes fractions. Les métaux faiblement retenus par les sédiments sont les premiers à briser leurs liens avec les sédiments.

Le point de départ de la procédure a été effectué à partir d'un gramme de sédiments séchés au four (200 ° C), broyés au mortier et tamisés (< 600 µm). La fraction « soluble » est considérée comme étant l'ensemble des métaux ayant une forte association hydrophile et non les métaux contenus dans l'eau interstitielle. Les fractions liantes et les réactifs spécifiques sont présentés à la figure 3.6. Selon la méthode de Tessier et *al.*(1979), les concentrations des métaux de la sixième fraction (résiduelle) sont obtenues par une digestion en

utilisant à un mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique (HF-HClO₄) afin de complètement dissoudre les composés de silicates et toutes autres structures. Pour des raisons de sécurité et d'infrastructure au laboratoire de génie civil, les acides fluorhydrique et perchlorique ont été remplacés par de l'eau régale (*aqua regia*). La fraction résiduelle a été obtenue en retranchant de la concentration totale extractible la somme des concentrations des cinq premières fractions de l'extraction séquentielle.



RÉACTIFS :

- 1) 20 ml eau pure
- 2) 16 ml KNO₃ 1M
- 3) 16 ml NaOAc pH 5 1M
- 4) 40 ml NH₂OH-HCl 0,04 M
- 5) 6 ml HNO₃ 0,02 M 16 ml H₂O₂ 30 %
% pH 2
10 ml NH₄OAc 3,2 M
- 6) 5 ml HNO₃ 16 N, 2 ml H₂O₂ 30 %
V/V
10 ml *aqua regia* (4 HNO₃:1 HCl)

Figure 3.6. : Schéma de la procédure d'extraction séquentielle sélective des ETM selon la méthode employée par Galvez-Cloutier et Dubé (1997).

3.5 Analyse de la biodisponibilité toxicologique des contaminants (ETM et phosphore)

Tout d'abord, l'ensemble des analyses toxicologiques fût réalisé au laboratoire de la division Biologie et microbiologie du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec sous la direction de M. Christian Bastien.

Les protocoles d'évaluation ont permis de tester les niveaux de toxicité létale et sublétale. En effet, la mesure de la réponse de mortalité (*Daphnia magna*) représente le niveau de toxicité létale. Une mesure du niveau d'une réponse d'inhibition chez un groupe exposé par rapport à un groupe témoin est l'expression d'une toxicité sublétale. Ainsi, les réponses d'inhibition de la bioluminescence (Microtox), de la croissance algale (*Pseudokirchneriella subcapitata*) et des paramètres de germination de l'orge (*Hordeum vulgare*) constituent les mesures de la toxicité sublétale.

3.5.1. Évaluation de la toxicité de la phase aqueuse des sédiments

3.5.1.1 Échantillonnage et entreposage des échantillons de sédiments

En se basant sur les résultats de caractérisation obtenus précédemment, des secteurs ont été ciblés en fonction de la contamination au niveau des ETM dans les sédiments. Une station dont les concentrations totales en ETM étaient inférieures par rapport à la distribution ensemble des stations sur le lac a été sélectionnée. Cette station était considérée comme le témoin de terrain. Dans une évaluation de la biodisponibilité toxicologique des contaminants, il est important de choisir les stations contaminées d'une part, mais dont la concentration en contaminants varie afin de reproduire cette variation dans la réponse toxicologique.

3.5.1.2 Méthode d'extraction de l'eau interstitielle

L'extraction de l'eau interstitielle des sédiments pour les tests toxicologiques a été entreprise 48 heures suivant la récolte des sédiments. La méthode d'extraction provient du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). La méthode utilisant la centrifugeuse constitue une méthode généralement recommandée considérant que d'autres types d'extraction peuvent perturber la matrice. Le contact des sédiments avec l'air ambiant était restreint à l'intérieur du tube de centrifugation. Les grandes lignes du protocole d'extraction de l'eau interstitielle sont les suivantes :

1. Avant le transfert des sédiments dans les tubes à centrifugation, l'eau surnageante accumulée à la surface de l'échantillon a été incorporée. Ceci assurait l'homogénéité des échantillons.
2. Les sous-échantillons ont été introduits dans les tubes à centrifugation. Le nombre de tubes nécessaires était fonction du type de sédiments et du volume d'eau nécessaire pour les tests toxicologiques.
3. Une centrifugation (3600 g pendant 15 minutes).
4. Le surnageant produit lors de la centrifugation fût pipeté avec précaution de ne pas remettre en suspension les particules solides décantées. L'eau récoltée n'a pas été filtrée.
5. L'eau interstitielle a été conservée dans les bouteilles ambrées en polypropylène de type Nalgene® dans la chambre froide (4°C, obscurité) durant un délai maximal de 48 heures. Les conditions de transport jusqu'au laboratoire sont maintenues par l'usage d'une glacière.

3.5.2. Tests toxicologiques de la phase aqueuse

Les deux niveaux de toxicité étudiés dans la présente étude sont létaux et sublétaux. La toxicité létale est une réponse de mortalité vis-à-vis une exposition à un contaminant ou un mélange de contaminants. Le mode d'expression courant de la toxicité létale est la CL₅₀, soit la concentration (% v/v) du composé à laquelle 50 % des individus exposés sont décédés. Les

résultats sont aussi présentés en pourcentage de mortalité. Ce dernier ne tient pas compte de facteurs de dilution, seulement de l'effet produit de l'eau interstitielle non-diluée des sédiments. Le pourcentage de mortalité est la proportion des individus morts parmi les individus exposés à un échantillon donné.

Quant à la toxicité sublétales, cette dernière est une réponse d'effets d'inhibition tels que la croissance, la bioluminescence, la mobilité et la germination. Les modes d'expression utilisés pour la toxicité sublétales sont la CI_{50} et la CE_{50} . La CI_{50} est la concentration (% v/v) de l'échantillon initial qui provoque une 50 % d'inhibition d'une réponse biologique de type quantitative. La CE_{50} est la concentration (% v/v) de l'échantillon qui inhibe 50 % d'une réponse biologique de type binaire (mobile-immobile). Le % d'inhibition est aussi considéré en tant que mode d'expression des résultats et il est appliqué sur un échantillon non-dilué (100% v/v, p/p). Il est défini comme le niveau d'inhibition d'une réponse chez un groupe exposé à un échantillon donné (eau interstitielle, sédiments solides) par rapport à la réponse chez un groupe témoin négatif de laboratoire dans le cas de CI_{50} .

3.5.2.1 Microtox-Inhibition de la bioluminescence de *Vibrio fischeri* (CI_{50} -5min)

Le test Microtox sur la phase aqueuse comporte de nombreux avantages dont la facilité d'usage, la courte durée de réalisation et la reproductibilité de ses résultats (Mowat et Bundy, 2001). Doherty (2001) abonde dans le même sens pour l'utilisation de la bactérie luminescente marine, *Vibrio fischeri* (anciennement nommée *Photobacterium phosphoreum*).

Dans la revue de littérature sur l'utilisation de Microtox pour divers échantillons (sols, sédiments, eau), Doherty (2001) souligne que les résultats obtenus avec Microtox concordent avec d'autres essais toxicologiques réalisés en laboratoire sur d'autres organismes (invertébrés) et pour des relevés de terrain (macro

invertébrés). L'évaluation de la toxicité obtenue avec le Microtox est reliée à la concentration de certaines classes de polluants retrouvés dans l'échantillon analysé. Les manipulations (figure 3.7) sont exécutées selon la méthode de référence Eaux-Détermination de la toxicité, Méthode avec la bactérie *Vibrio fischeri* BNQ 3600-205 provenant du BNQ (Ministère de l'industrie et du commerce, Gouvernement du Québec, 1987). Les résultats sont exprimés en CI_{50} et en % d'inhibition la bioluminescence. La durée du test est de 5 minutes.



Figure 3.7. : Analyse avec le test Microtox au laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Courtoisie du Gouvernement du Québec.

3.5.2.2 Inhibition de la croissance algale (*Pseudokirchneriella subcapitata*) CI_{50} -96h.

Dans une revue de littérature portant sur 9 tests toxicologiques possibles afin d'évaluer la qualité des sédiments, Keddy et al. (1995) suggèrent d'intégrer le test algal pour une série de tests de toxicité. En absence de plantes aquatiques avec système racinaire (macrophyte), le test de l'inhibition de la croissance de l'algue est fortement recommandé. Les auteurs vont jusqu'à dire que ce test peut prédire la toxicité des sédiments sur une plante plus évoluée (avec racines), mais la valeur du test demeure une indication du potentiel toxique de l'eau interstitielle et du sédiment solide. L'utilisation de l'algue dans les essais

toxicologiques peut aussi s'avérer précieuse dans les cas de composés chimiques liés au phénomène d'eutrophisation. Ce test a d'abord été conçu pour l'évaluation des additions de nutriments (phosphore et azote) et des taux d'eutrophisation (Ward et al., 2002). Puis, sa sensibilité étendue aux composés inorganiques et organiques en a fait un test largement répandu. La mesure de la croissance permet de refléter les effets physiologiques induits par l'exposition aux mélanges de métaux traces. Une photographie produite au microscope est présentée à la figure 3.8.

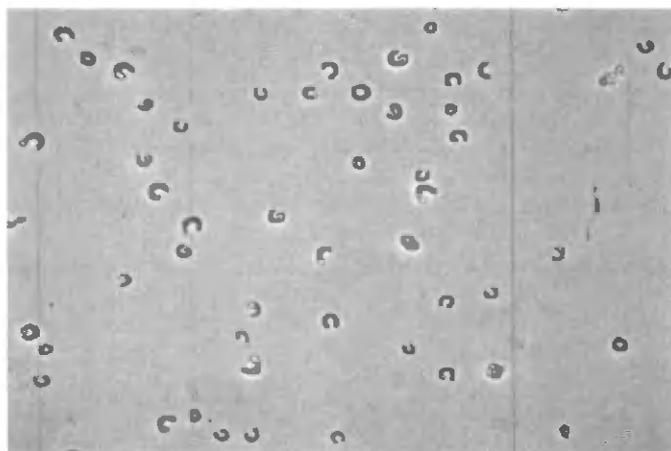


Figure 3.8 : Photographie de l'algue *P. subcapitata* provenant d'un microscope. Courtoisie du Gouvernement du Québec.

Les échantillons ont été analysés conformément à la méthode Détermination de la toxicité-Inhibition de la croissance chez l'algue *Pseudokirchneriella subcapitata* (MA 500-S.cap. 2.0, Centre d'Expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement, 1997). La durée de l'exposition est de 96 heures. Les résultats sont exprimés en CI_{50} et en % d'inhibition.

3.5.2.3 Toxicité létale de *Daphnia magna* (CL₅₀-24h)

L'utilisation du micro-crustacé, daphnie, pour des essais de toxicité létale est répandue. Le test cible essentiellement les contaminants solubles dans la phase aqueuse (figure 3.9). Toutefois, il a été démontré que ce cladocère pouvait être comparé aux organismes benthiques exposés se retrouvant sur les sédiments à l'étude. En effet, Martinez-Madrid et *al.*(1999) rapportent que le test de toxicité létale est souvent intégré dans les batteries de caractérisation écotoxicologique pour sa grande sensibilité face aux contaminants par rapport à d'autres organismes comme *Chironomus ssp*, *Hyaella azteca* ou *Hexagenia limbata*.

Les résultats de la toxicité létale sont exprimés sous la forme de CL₅₀-48h et en % de mortalité. La méthode employée est MA 500-D.mag.1.0 du CEAEQ (Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec, Ministère de l'Environnement, 2000). La figure 3.9 présente une série de dilutions pour le test toxicologique avec la daphnie. Cette méthode permet aussi d'évaluer la toxicité sublétale en quantifiant la réponse de mobilité de la daphnie (CE₅₀).

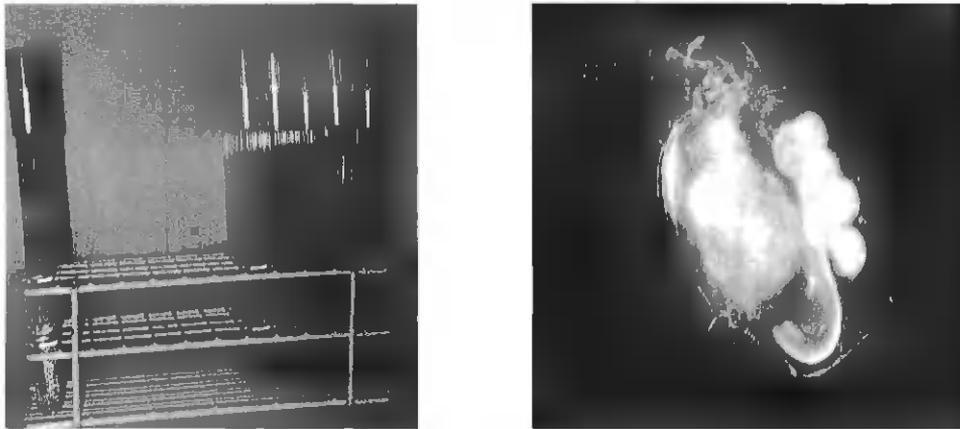


Figure 3.9 : Photographie d'une série de dilutions (à gauche) pour le test utilisant *Daphnia magna* (à droite), au laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Courtoisie du Gouvernement du Québec.

3.5.3. Test toxicologique de la phase solide : Inhibition de la germination et de la croissance de l'orge (*Hordeum vulgare*)

Présentement au Québec, l'usage de tests toxicologiques pour évaluer la toxicité d'un sédiment entier (phase liquide et solide) est en développement. Quelques protocoles utilisent des organismes du benthos (*Chironomus* sp, *Hyallela azteca* ou des polychètes) pour des essais en laboratoire ou sur le terrain. Néanmoins, les tests toxicologiques pour évaluer l'exposition aux contaminants dans une matrice solide sont destinés majoritairement aux sols (évitement de *Lumbricus* sp, *Eisena fetida*, germination de l'orge, la laitue). En fonction des protocoles normalisés disponibles, les essais de germination ont été considérés pour évaluer la phytotoxicité des sédiments du lac St-Augustin.

Les graines de végétaux sont des sujets adéquats pour des essais toxicologiques sur des sédiments présentant un potentiel de contamination métallique et en phosphore. L'hydratation de la graine provoque la germination, ce qui conduit rapidement à des changements physiologiques. Cette période est particulièrement sensible à tout stress environnemental.

L'échantillonnage des sédiments a été réalisé en juillet 2003 pour les tests toxicologiques de l'orge et les essais de relargage. Les essais biologiques avec l'orge se sont concentrés sur l'inhibition de la germination et de la croissance. Les analyses ont été réalisées (figure 3.10) sur des sédiments séchés, broyés et tamisés (< 600 µm).

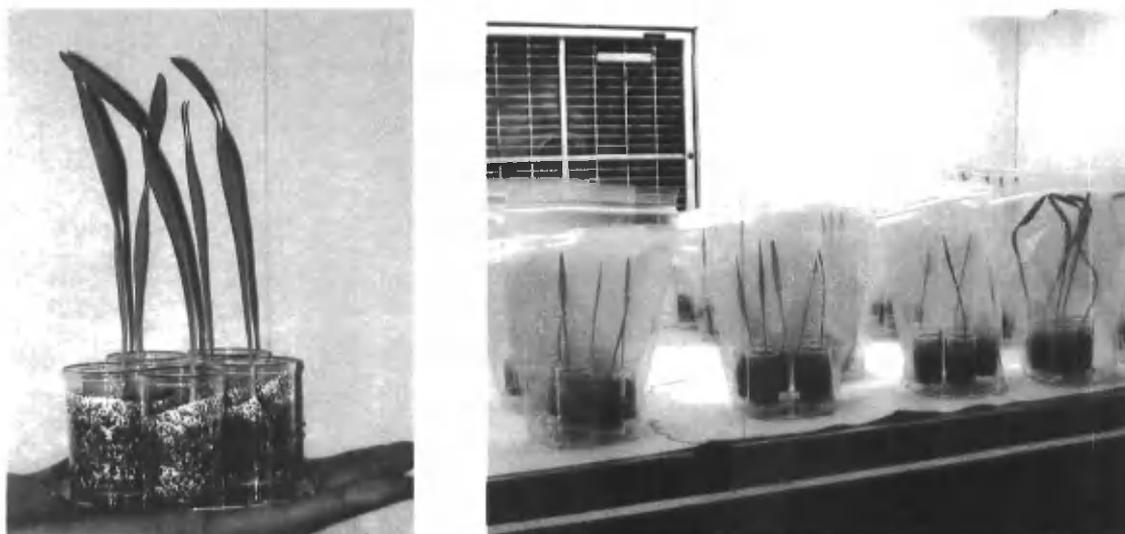


Figure 3.10 : Photographies de la germination et de la croissance pour l'analyse de l'orge (*Hordeum vulgare*) au laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Courtoisie du Gouvernement du Québec.

Les stations d'échantillonnage A2, F2 et G5 ont été choisies en fonction de leur répartition spatiale couvrant de la zone centrale du lac, leur degré de contamination métallique (une station moins contaminée à titre de témoin) et la possibilité d'observer ces stations en essais de relargage (section 3,6). La méthode d'analyse employée fût : MA. 500-GCR 1.0 (Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec, Ministère de l'Environnement, 2003) dont les paramètres d'analyse sont les suivants : CE₅₀ 7 jours germination, Cl₅₀ 7 jours longueur des tiges, Cl₂₅ 7 jours longueur des tiges, Cl₅₀ 7 jours longueur des racines, Cl₂₅ 7 jours longueur des racines, Cl₅₀ 7 jours poids humide et Cl₅₀ 7 jours poids sec. Les résultats sont aussi présentés aussi sous forme de

pourcentages d'inhibition sur des échantillons non-dilués pour les différents paramètres.

3.6 Méthodologie des essais de relargage en fonction des variations de conditions physico-chimiques

Le but des essais de relargage est de connaître les conditions physico-chimiques favorisant le relargage des ETM et du phosphore présents dans les sédiments. À l'aide d'un montage simulant le fond d'un lac, une quantité de sédiments provenant du lac St-Augustin a été exposée, via l'eau surnageante, à des variations de pH et de concentrations en oxygène dissous. L'eau surnageante au-dessus de l'interface eau-sédiments est nommée la phase aqueuse dans laquelle le relargage est dosé. D'une part les concentrations chimiques des ETM et du phosphore ont été analysées. D'autre part, la biodisponibilité toxicologique a été obtenue à l'aide des tests toxicologiques décrits à la section 3.5.2. La description du montage, les conditions et les délais expérimentaux sont décrits dans cette section. Les méthodes employées pour doser le phosphore et les ETM totaux sont aussi présentées.

3.6.1 Montage expérimental

Le montage de la figure 3.11 était une reconstitution à petite échelle de l'environnement à l'interface des sédiments et de l'eau du lac Saint-Augustin. Le fond des colonnes est rempli de sédiments déshydratés. En considérant une épaisseur de 10 cm, soit les sédiments actifs participant aux échanges avec l'eau de surface (Sondergraad et *al.*, 2003), une épaisseur de 10-12 cm de sédiments a été déposée au fond du montage. L'eau déionisée a été introduite dans le montage recouvrant de 30 cm la couche de sédiments. Le volume d'eau approximatif équivalait à cinq litres, celui-ci constituait la phase aqueuse.

Le montage a été fabriqué à partir de matériaux inertes ne pouvant réagir avec les constituants des sédiments. Le choix du polychlorure de vinyle (PVC) était

adéquat pour la colonne, la tige d'alimentation en gaz (N_2) et le robinet de vidange de l'eau, ces éléments étaient constamment en contact avec l'eau à analyser. Toutes les dimensions du montage sont présentées à la figure 3.11. Un gaz inerte comme l'azote atmosphérique (N_2) offre la possibilité de diminuer la pression partielle en oxygène de la colonne d'eau dans le but de favoriser la création d'un environnement réducteur à l'interface des sédiments.



Figure 3.11 : Illustration du montage expérimental situé à l'intérieur de la chambre froide dans avec une température contrôlée de 4 °C. Les colonnes simulent des variations de conditions physico-chimiques particulières à l'interface des sédiments.

La diffusion de l'azote à l'intérieur des colonnes a été effectuée à l'aide d'un montage de bonbonne de gaz, d'un manomètre et d'une tige en PVC. Le tout relié par une tubulure en *Tygon*®. La tubulure était assemblée à une tige rigide de PVC qui pénétrait dans la colonne. L'extrémité de cette tige était munie d'une matière poreuse dont les petits orifices ont l'avantage de diffuser de l'azote sans perturber mécaniquement les sédiments situés au fond de la

colonne. La figure 3.12 présente les dimensions de la tige et la matière poreuse utilisée.

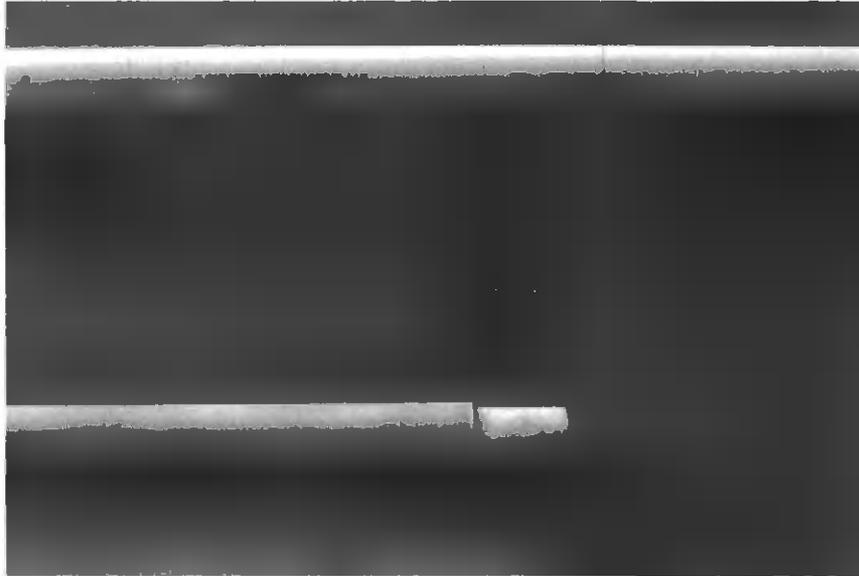


Figure 3.12. Dimensions et présentation de la tige et de la matière poreuse utilisées de montage produisant le bullage.

La tige a été insérée à l'intérieur de la colonne du haut vers le bas sur une longueur de 20 cm. Un bullage s'est opéré à une distance de 10 cm de la surface des sédiments de manière à ce que la remise en suspension des sédiments soit minimisée.

3.6.2 Échantillonnage et entreposage des échantillons de sédiments

Les échantillons de sédiments provenaient d'une même campagne d'échantillonnage visant les stations A2, F2 et G5 pour l'ensemble des essais en colonnes. Les stations F2 et G5 présentaient une teneur en ETM plus élevées par rapport à la station A2. Le mode d'échantillonnage était similaire aux échantillonnages précédents à l'exception des volumes de sédiments recueillis, ce qui a nécessité l'utilisation de contenants de plastique d'un volume de 24 L. Les contenants n'ont pu être refroidis durant le transport

jusqu'à la chambre froide du laboratoire. La période à laquelle les échantillons ont été à la température de la pièce n'a pas dépassé 3 heures.

3.6.3 *Traitement des sédiments avant insertion dans le montage*

Le but des colonnes est d'étudier le relargage des contaminants des sédiments solides vers la colonne d'eau. Afin d'étudier le mouvement des contaminants de la phase solide vers la phase liquide, l'eau interstitielle a été supprimée. Les sédiments prélevés à partir des trois stations ont été déshydratés de manière à retirer un maximum d'eau interstitielle et en minimisant l'impact que ce séchage puisse avoir sur la structure du sédiment. Les lampes infrarouges du laboratoire de géotechnique permettaient donc d'obtenir cette déshydratation voulue. Les lampes, au nombre de 15, sont de type *reflector infrareding* de 250 W. Les sédiments ont été déposés dans les plats en acier inoxydable et ont été exposés à une température de 60 °C pendant 24 heures. La distance approximative entre les lampes et les plats de sédiments était de 40 cm. Des essais préliminaires ont démontré que ce type de séchage provoque invariablement un assèchement en surface des sédiments. Pour éviter ce durcissement superficiel, les plats d'acier inoxydable ont été recouverts d'un papier d'aluminium. En aucun temps, le revêtement de papier d'aluminium n'a pas été en contact avec les sédiments.

3.6.4 *Conditions physico-chimiques anticipées*

Les variables physico-chimiques ciblées et contrôlées dans le montage étaient le pH et la concentration en oxygène dissous dans l'eau surnageante des colonnes. La gamme des valeurs de pH a été limitée aux extrêmes de valeurs. Ceci permet d'étudier des scénarios acides et basiques à l'interface eau-sédiments et d'observer le comportement de relargage des contaminants. La saturation ou l'absence d'oxygène dissous à proximité des sédiments conditionnent ces valeurs du potentiel d'oxydoréduction. Ce dernier est donc

un paramètre obtenu de façon indirecte qui influence le relargage des contaminants. La combinaison de ces deux variables offre la possibilité d'étudier différents scénarios de relargage des contaminants présents dans les sédiments en fonction des conditions physico-chimiques présumées à l'interface eau-sédiments.

Le contrôle des variables a été effectué par l'ajout d'acide ou de base afin d'ajuster le pH. Quant à la variable aérobie/anaérobie, elle a été contrôlée par la présence d'azote atmosphérique (N_2) pénétrant le système. L'introduction d'acide, de base ou d'un gaz est désigné comme un traitement. Le traitement est effectué principalement au niveau de l'eau surnageante afin que les modifications atteignent l'interface eau-sédiments. Les traitements acides ont été obtenus par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl). L'introduction d'hydroxyde de sodium (NaOH) concentrée constituait le traitement basique. Le pH mesuré avant et après l'ajout des composés est variable. Le volume ajouté d'acide ou de base est, par conséquent, variable d'un échantillon à l'autre. Ainsi, les traitements acides/bases ont été effectués à l'aide d'une pipette graduée. Au niveau du traitement acide, le pH se situait dans une échelle entre 2,5 et 4,8. Cet écart est attribuable aux valeurs d'alcalinité des sédiments rendant le volume d'acide requis inconstant d'un échantillon à l'autre. De même, l'intervalle de valeurs de pH pour le traitement basique oscillait entre 9,9 et 10,8.

Quant aux conditions aérobie/anaérobies, elles ont été obtenues de deux façons : 1) les conditions d'anaérobies furent atteintes par un bullage d'azote atmosphérique dans la colonne pendant une période fixe de 10 minutes. Un délai supplémentaire de 10 minutes pouvait être requis pour l'obtention d'une concentration nulle en oxygène dissous; 2) Le traitement aérobie, pour sa part, nécessitait un brassage contrôlé à l'aide d'une tige de PVC pendant une période de 5 minutes. La colonne n'était pas recouverte entièrement par un couvercle de PVC afin de permettre une ventilation de l'eau surnageante.

3.6.5 Paramètres de suivi des colonnes de rechargement (sondes et multimètre)

Les mesures de suivi du montage étaient le pH, la conductivité, la température, le potentiel oxydo-réduction (pE) et la concentration en oxygène dissous. Ces données ont été obtenues à l'aide d'un multimètre muni de sondes spécifiques pour chaque paramètre. La lecture de ces paramètres a été effectuée au début de la phase expérimentale, après 48 heures, puis à 7 et à 14 jours de délai pour les traitements anaérobies. Il était très important de prendre ces lectures avant l'échantillonnage de l'eau surnageante afin de s'assurer que les conditions (pH et oxygène) étaient maintenues. Dans la plupart des cas, les colonnes anaérobies devaient être purgées de l'oxygène dissous par l'introduction de N₂ pendant 5 minutes avant l'échantillonnage.

3.6.6 Délais expérimentaux

L'atteinte d'un environnement réducteur est un facteur déterminant dans les délais expérimentaux. En effet, une période d'acclimatation est nécessaire afin d'éliminer l'oxygène dissous et les composés oxydés. Ainsi, les délais expérimentaux des colonnes anaérobies sont de l'ordre de 14 à 34 jours de temps de réaction jusqu'à l'obtention d'un potentiel rédox inférieur aux conditions initiales. Il est à noter que 14 jours est une période minimale de réaction.

Les délais expérimentaux des colonnes aérobies sont réduits de 9 à 19 jours. Exceptionnellement, un traitement anaérobie a duré pendant 27 jours. Ce prolongement est survenu au début de la phase expérimentale. Cette colonne servait de témoin, le fait de ne pas atteindre un potentiel rédox négatif pour les traitements anaérobies a été un facteur de reconsidération de ce dernier comme facteur de contrôle et de variation de la durée de simulation. À la suite de cette observation un niveau entre 0 - 0,5 mg/l d'oxygène dissous fut considéré comme paramètre adéquat de contrôle.

3.6.7 Méthode de prélèvement de l'eau

Le montage des colonnes de relargage était situé dans la chambre froide du laboratoire de génie civil dans laquelle une température de 4 °C contrôlée est présente. Cet emplacement permettait un contrôle sur la température et la luminosité pour optimiser les ressemblances avec les conditions de l'hypolimnion du lac. L'échantillonnage s'est fait par l'insertion d'un tube de *tygon* au robinet situé près des sédiments sur la face centrale des colonnes. L'emplacement du robinet à quelques centimètres de la surface des sédiments permet de récolter l'eau en contact avec ceux-ci. Lors de l'échantillonnage de la colonne par ce robinet un même échantillon est divisé en trois aliquots. Donc, les bouteilles de polypropylène (Naigene®) ont recueilli : 1L d'échantillon destiné à l'analyse des ETM, 1L destinée à l'analyse du phosphore (bouteille ambrée) et 1 L pour les tests toxicologiques.

3.6.8 Méthodes d'analyses et paramètres d'analyse de la phase aqueuse et solide

L'eau échantillonnée fût conservée à une température de 4 °C. L'échantillon pour les tests toxicologiques était expédié dans les 12 heures suivant la purge de la colonne pour analyse. Le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec a effectué les analyses dans un délai de 24 à 48 heures conformément aux méthodes avec les organismes énumérés plus bas.

Les paramètres chimiques ont été analysés dans l'ordre suivant; les anions solubles dont l'ortho-phosphate, l'extraction des ETM et l'extraction du phosphore total. Il était important que les méthodes d'analyse soient similaires pour ces différents paramètres tant pour la phase liquide que pour la phase solide. Cette précaution d'utilisation des mêmes réactifs permet d'éviter les difficultés d'interprétation. En effet, le dosage des ETM et du phosphore contenus dans les sédiments a été effectué dans le but de connaître la

concentration initialement présente. Ce dosage de la phase solide était accompagné du dosage des ETM et du phosphore dans la phase liquide.

3.6.8.1 ETM dans la phase aqueuse et solide

La méthode utilisée pour le dosage des ETM extractibles est basée sur une digestion acide et un dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique. Les sédiments solides (séchés et broyés) des échantillons A2, F2 et G5 ont été analysés par la méthode décrite à la section 3.2.3.7. Toutefois, cette méthode ne convenait pas aux échantillons aqueux.

Les échantillons aqueux de relargage furent dosés avec la méthode de digestion 3010A de l' *U.S. EPA* (1992). Cette dernière n'utilise pas de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et permet l'ajout d'acide nitrique pendant la digestion. La digestion des échantillons aqueux permet d'extraire les ETM reliés aux particules en suspension et aux colloïdes. En effet, la présence d'éléments liants les ETM dans l'eau de relargage est sans doute attribuable à la remise en suspension des sédiments. Les échantillons aqueux ont été analysés systématiquement en duplicata, et en triplicata à tous les 3 échantillons.

Les délais de conservations étaient de moins de 3 mois pour les échantillons liquides et de 3,5 mois pour les échantillons solides.

3.6.8.2 Phosphore total et dissous dans la phase liquide et solide

Les anions d'intérêt, dont le nitrate et l'ortho-phosphate, ont été dosés conformément à la méthode 300 de l'USEPA (1993) par chromatographie ionique de marque *Dionex DX-100*. La concentration élevée des ions sulfates a nécessité des séries de dilutions. Afin de faire des contrôles de qualité, des duplicata et des lectures de solutions standards ont été effectués. Les délais de conservation n'ont pas excédé 12 heures. Le dosage des anions est une

mesure des concentrations solubles dissoutes de phosphore et d'azote directement biodisponibles dans la colonne.

Le phosphore dit extractible dans la phase liquide fût obtenu par la méthode de digestion acide MA NTPT.1.0. (CEAEQ, 1990) telle que proposé par le Guide méthodologique de caractérisation des sédiments (Environnement Canada, 1992). La méthode proposée est utilisée pour une colorimétrie automatisée. La méthode de colorimétrie à l'acide ascorbique 4500-PE provenant des méthodes standardisées de AWWA (1989) a été substituée la colorimétrie automatisée proposée initialement.

La digestion et le dosage du phosphore total des sédiments solides ont été effectués par un laboratoire externe selon la méthode MA 300-NTPT 1.0 (CEAEQ, Ministère de l'Environnement du Québec, 1999).

3.6.8.3 Biodisponibilité toxicologique des relargages : les méthodes employées

L'évaluation de la biodisponibilité toxicologique des relargages en fonction des divers scénarios de conditions physico-chimiques a nécessité l'usage de tests toxicologiques. Ainsi, les échantillons aqueux des colonnes ont été analysés à l'aide des essais biologiques utilisés et décrits précédemment pour la phase aqueuse (eau interstitielle), soit :

-Microtox : inhibition de la bioluminescence Cl_{50} -5min.

-Inhibition de la croissance algale (*Pseudokirchneriella subcapitata*) Cl_{50} -96h.

-Toxicité létale et mobilité (toxicité sublétale) du micro-crustacé, *Daphnia magna*. CL_{50} -48h., Cl_{50} -48h.

3.7 Traitements statistiques des données

Les analyses statistiques des données furent réalisées à l'aide de la version 4.0.3 du logiciel de statistiques JM IN 4© (SAS Institut Inc). L'utilisation d'outils statistiques a permis d'évaluer la justesse reliée aux tendances observées et de diminuer le risque d'erreur d'interprétation. D'ailleurs, l'utilisation de la *P value* (valeur de P) pour l'ensemble des tests statistiques présentés dans cette section a permis de s'assurer de la signification statistique des résultats et d'éliminer le risque d'erreur de type I. Un seuil de 0,05 a été fixé au-delà duquel les résultats ne sont pas représentatifs de la réalité. Autrement dit, $p\text{ value}=0,05$ équivaut à dire que 95 % de la relation est attribuable aux variables présentes et non au hasard seul (Dawson et Trapp, 1994).

Afin de déceler une différence significative existe entre les concentrations chimiques obtenues et les valeurs seuils de qualité (SEM : seuil d'effets mineurs), le test non-paramétrique des rangs signés de Wilcoxon pour les données appariées a été utilisé. Il est recommandé d'utiliser un tel test pour des variables indépendantes dont la distribution n'est pas normale

Dans le but d'analyser la relation entre les concentrations chimiques (ETM, phosphore) et les réponses toxicologiques, la régression linéaire et le coefficient non-paramétrique de Spearman (ρ) ont été utilisés. La régression mesure la relation entre la variable indépendante (concentration chimique) et la variable dépendante. L'utilisation de la régression linéaire fût limitée par le fait que les réponses des tests toxicologiques occupaient une valeur comprise dans un intervalle, ce qui réduisait la linéarité. Quant au coefficient de Spearman, il permet de mettre en évidence toute relation monotone croissante ou décroissante, linéaire ou non, entre deux variables quantitatives ou semi-quantitatives (Scherrer, 1984).

Dans le but de comparer entre eux les niveaux de réponses toxicologiques et d'y établir un ordre croissant des niveaux de réponses toxicologiques, l'analyse de variance à un critère de classification (*one-way anova*) a été réalisée. Cette méthode, qui s'applique indifféremment aux grands et aux petits échantillons, permet de comparer les moyennes des échantillons, ainsi que de déterminer si la différence entre les moyennes est imputable aux fluctuations à l'intérieur de l'échantillon (Scherrer, 1984).

L'analyse des données de relargage dans les colonnes a été exécutée à l'aide du coefficient non-paramétrique de Spearman (ρ) et le modèle des moindres carrés. Ce dernier constitue en la construction d'un modèle de régression multiple en conservant 2-3 variables explicatives selon un procédé de sélection (*Stepwise*). Il est un moyen de déterminer si tendance de régression est en relation avec des données prédites et actuelles (Dawson et Trapp, 1994). Cette méthode fût employée pour déterminer les variables physico-chimiques explicatives du relargage des ETM et du phosphore. De même, à travers la régression de moindres carrés, les variables explicatives (concentrations chimiques et conditions physico-chimiques) ont été isolées pour expliquer les données brutes de toxicité. Le bruit de fond et le nombre restreint de ces données ($n < 30$) sont des facteurs contournés par l'estimation de la variable dépendante. Ce modèle de régression des moindres carrés tient compte des variables indépendantes et de leur influence respective dans la variation de la variable dépendante (toxicité, relargage).

CHAPITRE 4. LES RÉSULTATS ET LEURS INTERPRÉTATIONS

Ce chapitre présente les résultats obtenus. Il est divisé en six sections distinctes. La première section résume les principaux résultats de caractérisation globale des sédiments dans laquelle les paramètres physico-chimiques de caractérisation et les teneurs des différents contaminants à l'étude sont présentés. La seconde et la troisième section visent l'analyse de la disponibilité environnementale du phosphore et des éléments traces métalliques (ETM) à travers des patrons de spéciations. La quatrième et de la cinquième section présentent les résultats de la biodisponibilité toxicologique des contaminants au niveau de l'eau interstitielle (phase liquide) et des sédiments secs (phase solide). La sixième section dégage les résultats issus des essais de variations du pH et des concentrations en oxygène dissous dans les colonnes de relargage. Les teneurs observées des ETM et du phosphore en fonction des conditions physico-chimiques expérimentales sont présentées. De même, les résultats de biodisponibilité sont analysés en regard des résultats des contaminants présents dans l'eau de relargage.

4.1 Caractérisation globale des sédiments

4.1.1 Paramètres physico-chimiques de caractérisation des sédiments

Les sédiments du lac Saint-Augustin ont une granulométrie de silt et de sable fin de 40,6 % et 44,7% respectivement. La majorité (soit 81 %) des échantillons analysés des sédiments du lac Saint-Augustin ont une texture de limon sableux. La station 11 a une granulométrie grossière composée de sable, cette station est située à l'embouchure du tributaire de l'autoroute 40. La teneur moyenne en matière organique des sédiments représente 11,2 % La figure 4.1 démontre la tendance uniforme entre la granulométrie fine et de la teneur en matière organique de l'extrémité sud-ouest à l'extrémité nord-est du lac. Cette relation est entretenue par une surface de contact des particules fines

permettant le maintien de la matière organique ainsi qu'une cohésion autour des particules solides.

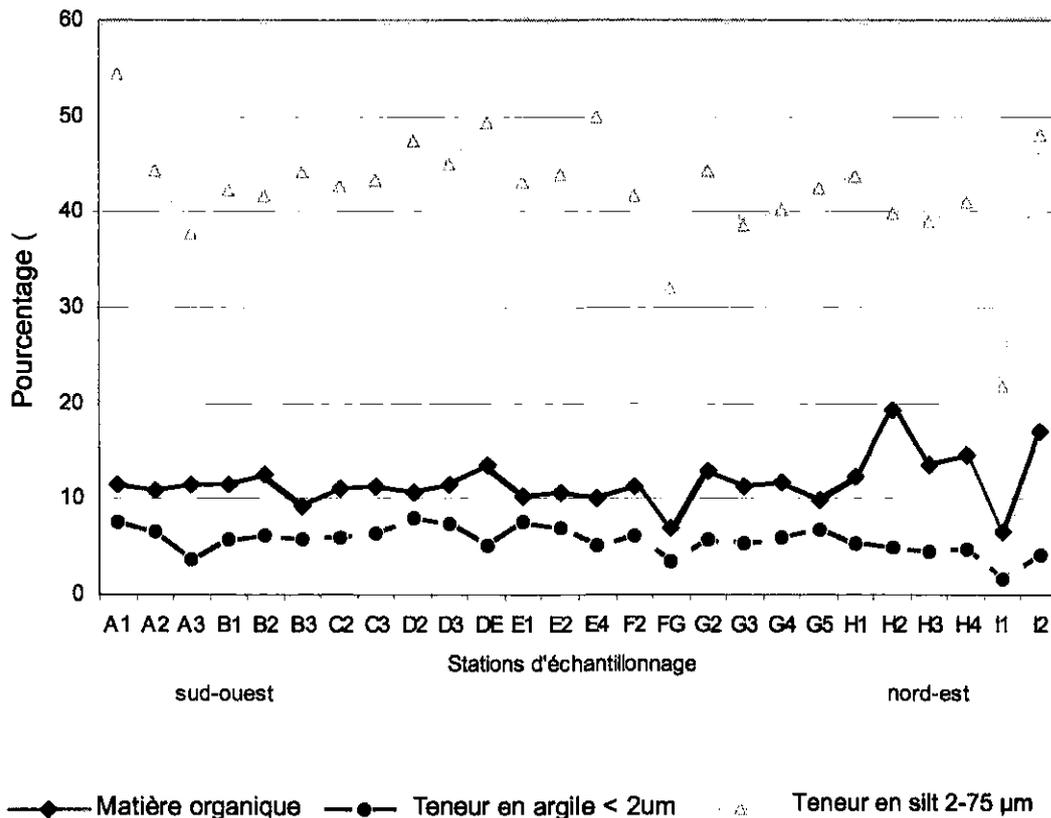


Figure 4.1 : Profil granulométrique des particules fines et relation avec la matière organique des sédiments.

Le tableau 4.1 montre les données physico-chimiques de caractérisation des sédiments. Le grand écart-type du potentiel d'oxydo-réduction est provoqué par la dispersion des données autour d'une médiane de 49 mV, ce qui dénote une variabilité de ce paramètre au moment de l'échantillonnage (automne). Les données brutes sont contenues entre 174 mV et le -114 mV. Il y a 13 stations sur les 42 qui ont un potentiel rédox négatif, représentant près du tiers des échantillons à l'étude.

Tableau 4.1 : Résultats de données physico-chimiques de caractérisation des sédiments du lac St-Augustin

<i>Paramètres de caractérisation des sédiments</i>	<i>Données physico-chimiques moyennes (n=42) (moyenne ± écart-type)</i>
pH	7,6 ± 0,2
pE (mV)	37 ± 69
Conductivité (µS)	797 ± 12
Humidité (%)	75,0 ± 10,6
Matière organique (%)	11,2 ± 3,0
Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	118, 1 ± 4,5

En résumé, la conductivité de l'eau interstitielle et la teneur en matière organique sont élevées. Les eaux à l'interface eau-sédiments du lac St-Augustin sont tamponnées par une alcalinité moyenne. À titre comparatif, les eaux tamponnées des Grands Lacs ont une alcalinité moyenne de 89.6 mg/L CaCO₃ (Centre Saint-Laurent, 1996). Cette caractéristique est une défense contre les agressions acides.

4.1.2 Les concentrations d'anions solubles dans l'eau interstitielle

Le dosage par chromatographie ionique a permis d'obtenir des concentrations moyennes de 137,8 mg /L (± 36,9) et de 158, 2 mg /L (± 90,7) pour les ions chlorure et sulfate respectivement. Toutefois, aucun résultat ne se dégage du dosage des ions nitrate et ortho-phosphate. Pour chacun des échantillons à l'étude, aucun résultat de concentration n'a été supérieure à la limite de détection de l'appareil. Le chromatographe ionique n'a pu détecter ni les nitrates, ni les ortho-phosphates dans l'eau interstitielle. L'azote et le phosphore, au moment de l'analyse, n'étaient pas présents sous forme dissoute.

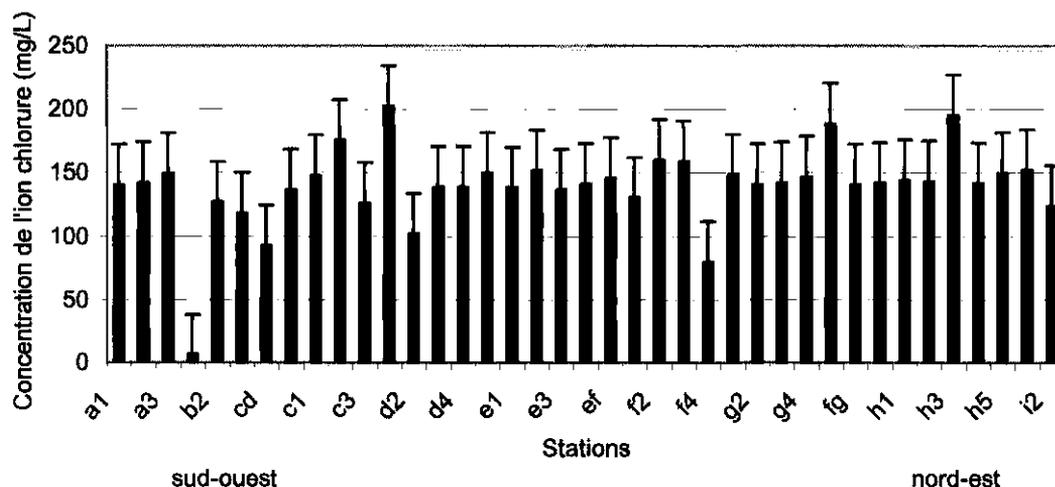


Figure 4.2. : Distribution des concentrations de l'ion chlorure dans l'eau interstitielle des sédiments.

La figure 4.2 présente l'étalement des concentrations de chlorures solubles. Les concentrations dosées varient entre un minimum de 6,3 et un maximum de 202,4 mg/L. Il n'y a pas de recommandations, ni de réglementation sur la teneur en chlorure dans les sédiments. Un excès de chlorure dans un milieu non-halophile peut être toxique en nuisant à la croissance des végétaux (Gagné, 2000). Le chlorure influence la balance osmotique et les échanges ioniques des organismes (Wetzel, 1983).

Les teneurs de chlorure et de sulfate contribuent, dans l'eau interstitielle, à augmenter la charge ionique et la conductivité électrique. Tout comme le chlorure, il n'existe pas de recommandations quant à la teneur en sulfate dans les sédiments. La figure 4.3 montre que les concentrations de sulfate notées varient entre un minimum de 0 et un maximum de 495,4 mg/L. La concentration moyenne de sulfate est 158,2 mg/L. La valeur médiane calculée est de 148,2 mg/L. La dispersion des données de concentrations est limitée, même si quelques résultats nuls ont été dosés parmi les échantillons.

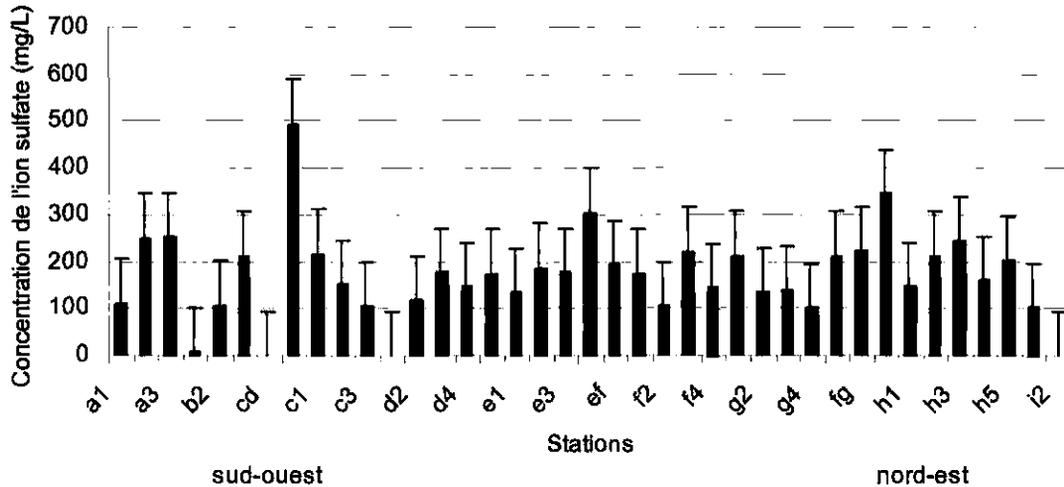


Figure 4.3. : Distribution des concentrations de l'ion sulfate dans l'eau interstitielle des sédiments

4.1.3 Les concentrations de composés organiques : hydrocarbures aromatiques polycycliques aromatiques et pesticides organochlorés

La majorité des HAP sont insolubles, ce caractère nettement hydrophobe leur donne plus d'affinité pour la phase solide (sédiments) que pour la phase liquide. Or, les résultats de dosage des HAP sur des sédiments secs ne sont pas significatifs.

En effet, pour les 5 échantillons (II, F4, CD, E4, EF et DE) à l'étude les concentrations en HAP (résultats non-illustrés) sont inférieures à la limite de détection (0.25 mg/kg). Ces résultats confirment les données obtenues par la caractérisation de Landry (1993) dans le secteur composé de l'ancien verger, du tributaire de l'autoroute 40 et de l'ancienne ferme Gouiet.

En ce qui concerne les pesticides organochlorés, aucun des 5 échantillons (II, F4, CD, E4, EF et DE) analysés n'a révélé de concentrations supérieures à la

limite de détection (dépendant des pesticides ciblés, cette limite se situe entre 0.020 à 0.10 mg/kg).

4.1.4 Les concentrations des nutriments dans les sédiments (phosphore et azote kjeldahl)

Le dosage dans l'eau interstitielle par chromatographie ionique n'a pas déterminé la présence de nutriments sous forme soluble dissoute. Le dosage du phosphore et de l'azote kjeldahl (NTK) dans les sédiments secs apporte la confirmation de la présence de nutriments dans la matrice.

Les résultats d'analyse démontrent la présence d'une forte concentration totale de phosphore à l'intérieur des sédiments. Les concentrations obtenues par un laboratoire externe démontrent qu'en moyenne pour les sept stations, une teneur de $1209 \pm 68,2$ mg/kg est obtenue. Selon Petterson et al. (1988) des concentrations entre 1430 et 1700 mg P/kg sont caractéristiques des lacs eutrophes. De façon générale, les concentrations totales en phosphore varient entre 1 100 et 1 300 mg/kg pour toute la surface du lac St-Augustin (figure 4.4).

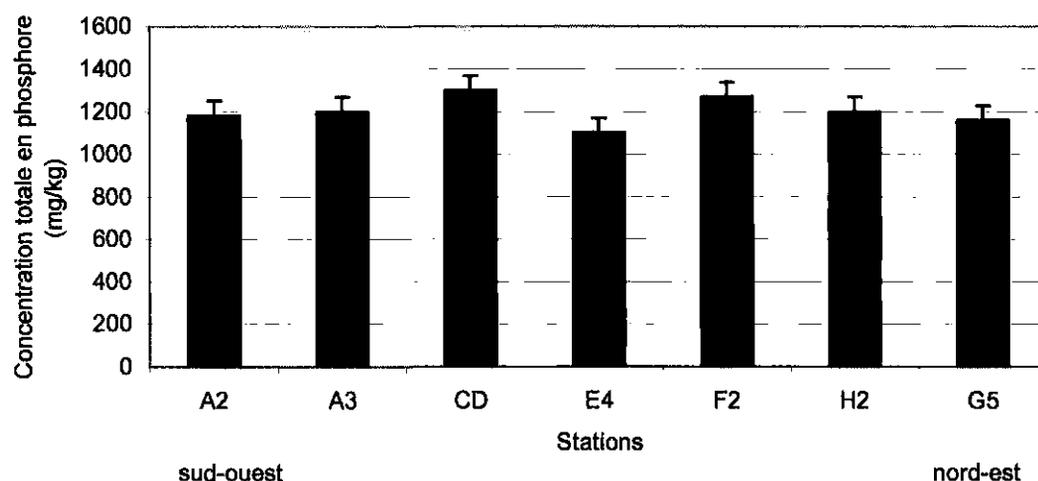


Figure 4.4. : Distribution de la concentration totale du phosphore dans les sédiments du lac St-Augustin.

Du côté de l'azote kjeldahl, la concentration moyenne est de $4\,940 \text{ mg/kg} \pm 1510$. Les résultats de concentrations (NTK) sont inclus dans un intervalle où la valeur minimale (station CD) est de $3\,400 \text{ mg/kg}$ et la valeur maximale est $7\,000 \text{ mg/kg}$ pour la station H2 (figure 4.5).

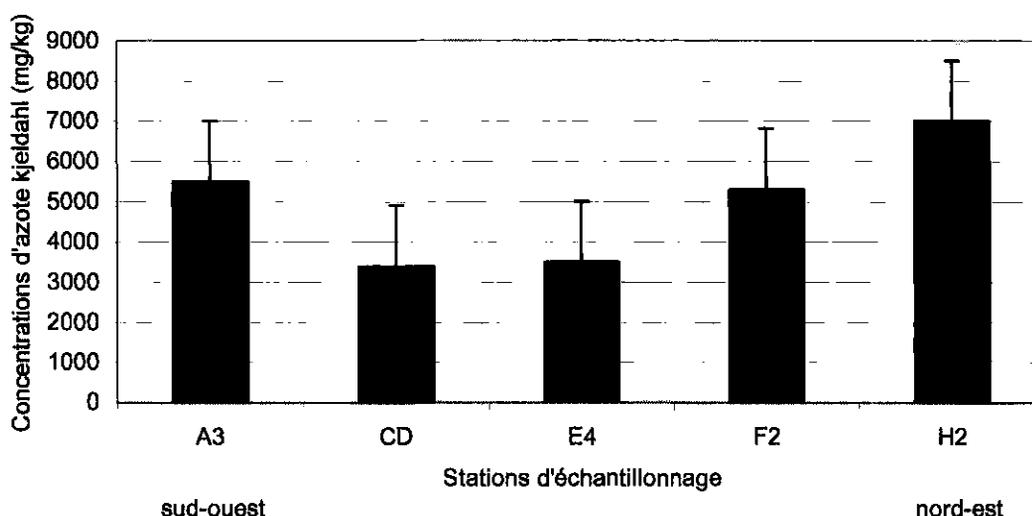


Figure 4.5. : Distribution de la concentration de l'azote kjedahl dans les sédiments du lac St-Augustin.

Le Ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario (1993) suggère pour les nutriments, des critères de qualité des sédiments afin de veiller à la protection de la vie aquatique. Les critères sont établies pour comparer, sur la base de la concentration totale de phosphore, les données dosées aux valeurs proposées. Le critère le moins sévère est le seuil d'effets mineurs (SEM) qui est de 600 mg P/kg . La valeur de $2\,000 \text{ mg P/kg}$ représente le seuil d'effets néfastes (SEN). La concentration totale de phosphore dans les sédiments du lac Saint-Augustin est de deux fois supérieur au seuil d'effets mineurs, mais statistiquement inférieure à la valeur de $2\,000 \text{ mg P/kg}$ proposée ($p < 0,05$).

Concernant l'azote kjedahl, le Ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario (1993) avance des valeurs de seuil d'effets mineurs (SEM) et néfastes (SEN) de 550 mg N/kg et de $4\,800 \text{ mg N/kg}$ respectivement. La valeur de

concentration moyenne d'azote kjeldahl obtenue pour les sédiments du lac Saint-Augustin dépasse le valeur seuil d'effets mineurs et est équivalente significativement à la valeur du seuil suggéré d'effets néfaste ($p < 0,05$).

4.1.5 Les concentrations des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments.

Les concentrations totales extractibles obtenues pour les différents ETM d'intérêt démontrent un niveau important de contamination métallique dans les sédiments. À titre comparatif, le tableau 4.2 présente les concentrations dosées des ETM par rapport aux concentrations rapportées dans une étude antérieure sur les sédiments du lac Saint-Augustin. Les concentrations métalliques observées sur le terrain sont comparées aux valeurs des seuils d'effets mineurs (SEM) provenant des Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent (Environnement Canada et Ministère de l'environnement du Québec, 1992).

Les concentrations totales extractibles obtenues pour les ETM dans le cas du cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc sont significativement supérieures aux aux valeurs des seuils d'effets mineurs, les SEM ($p < 0.001$). Les ETM à l'étude, selon ces critères, présentent un risque de contamination pour la vie aquatique. Quant aux concentrations moyennes ($n=5$) pour l'arsenic et le mercure, elles ne dépassent pas les critères de qualité établis. La comparaison des concentrations en ETM obtenues pour le lac St-Augustin avec les sédiments de référence certifié (PAC-S) a permis de démontrer que la digestion employée ne permettait pas l'extraction de l'ensemble des ions de chrome extractible. En se basant sur ce contrôle de qualité, nous constatons que la digestion a permis de solubiliser 57,7 % du chrome présents dans le sédiment certifié. Ainsi, nous pouvons supposer qu'une proportion indéterminée de chrome contenue dans les sédiments du lac St-Augustin n'a pu être extraite. Les valeurs de concentration totales extractibles du chrome ne

sont pas représentatives. Les résultats d'extraction des ETM dans les sédiments de référence sont présentés à l'annexe B-3.

Les teneurs en ETM pour 2001 sont différentes des teneurs obtenues en 1993. Bien que le nombre d'échantillons soit moindre ($n=6$) pour 1993, nous pouvons comparer les moyennes des concentrations des ETM présents dans les sédiments afin de reconnaître la possibilité d'une tendance d'enrichissement entre 1993 et 2001. Il apparaît donc pour l'ensemble des ETM à l'étude que les concentrations de 2001 sont significativement supérieures ($p < 0,05$) aux teneurs obtenues 8 ans plus tôt.

Tableau 4.2. : Données de concentrations totales extractibles des ETM (1993 et 2001) et les valeurs des seuils d'effets mineurs spécifiques (SEM).

ETM	Seuil d'effets mineurs (SEM)* (mg/kg)	Concentrations moyennes et écart-types obtenus par Landry -1993- (n=6) (mg/kg)	Concentrations moyennes et écart-types des métaux extractibles des sédiments du lac St-Augustin - 2001- (n=42) (mg/kg)
Arsenic extractible	7	3,2 ± 0,8	6,9 ± 1,1
Cadmium extractible	0.9	0,6 ± 0,1	2,3 ± 0,7
Chrome extractible	55	22,7 ± 4,4	25 ± 7,9
Cuivre extractible	28	18,4 ± 4,0	39 ± 11,4
Mercure total	0.2	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,02
Nickel extractible	35	28,8 ± 5,3	39 ± 11,7
Plomb extractible	42	24,3 ± 4,5	75 ± 29,5
Zinc extractible	150	121,3 ± 21,2	272 ± 85,3

* Les SEM sont établis par les Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent (Environnement Canada et Ministère de l'environnement du Québec, 1992).

4.2 Disponibilité environnementale du phosphore contenu dans les sédiments

La disponibilité environnementale du phosphore correspond étroitement aux fractions de phosphore inorganique dissous (ortho-phosphate) ainsi qu'aux fractions liées aux composés de fer et de manganèse. Étant donné que l'analyse au chromatographe ionique n'a pu détecter une concentration d'ortho-phosphate dans l'eau interstitielle des sédiments, les résultats d'extraction sélective fournissent des informations et une précision sur la concentration de phosphore. En ce basant sur les résultats d'extractions obtenus selon la méthode proposée de Ruban et al. (2001 a et b), la proportion de phosphore liée aux oxydes/hydroxydes de fer (P-Fer), forme considérée disponible, est de l'ordre de 16 % du phosphore total dans les sédiments. Tel qu'indiqué au tableau 4.3, une concentration de 200 mg/kg de phosphore est reliée faiblement aux constituants des sédiments et représente un réservoir de phosphore disponible.

Tableau 4.3. : Résultats des fractions de concentrations de phosphore obtenues avec la méthode modifiée d'extraction sélective de Ruban et al. (2001) pour les sédiments du lac St-Augustin.

Stations	Concentration de phosphore dans sédiments secs (mg/kg)					
	P-Fer	P-Ca	P-Fe +P-Ca inorganique	P organique	P total calculé Pinor+Porg	P total Laboratoire externe
A3	216 ± 27	485, ± 91	702	259 ± 62	961	1 200
CD	200 ± 19	498 ± 51	699	168 ± 79	866	1 300
E4	162 ± 26	507 ± 87	669	128 ± 29	796	1 100
F2	236 ± 38	463 ± 86	698	230± 21	929	1 300
H2	187 ± 32	502 ± 20	690	214 ± 8	904	1 200
Moyennes (µ)	200 ± 28	491,1 ± 6,1	691 ± 14	200 ± 52	891 ± 63	*1 209 ± 68

* La moyenne de concentration du phosphore total est calculée sur la base de l'ensemble de 8 échantillons analysés.

La plus grande fraction de phosphore retrouvée dans les sédiments est liée aux composés de calcium, principalement l'apatite. Près de 41 %, du phosphore total, soit 491 mg/kg, est inorganique et considéré peu disponible selon la méthode.

Notons que les concentrations de phosphore inorganiques présentées au tableau 4.3 sont issues d'une sommation des fractions P-Fer et P-Ca, soit les deux fractions inorganiques extraites par la méthode de Ruban et *al.* (2001 a et b). En effet, la concentration de phosphore désigné « inorganique » par la méthode d'extraction est inférieure à la somme des concentrations des espèces de phosphore inorganique (P-Fe + P-Ca). Les résultats bruts sont présentés à l'annexe B-1.

Une proportion similaire à celle liée au P-Fer est rattachée à la matière organique. En fonction du taux de minéralisation et de décomposition de la matière organique, une teneur de 200 mg/kg de phosphore est une source potentiellement disponible. Selon Ruban et Demare (1998), le phosphore attaché aux fractions P-Fer et P-org est surtout d'origine allochtone dans un lac. Le phosphore est déjà présent à l'intérieur du bassin versant et est transporté à l'intérieur du lac par l'intermédiaire de molécules organiques (Wetzel, 1983).

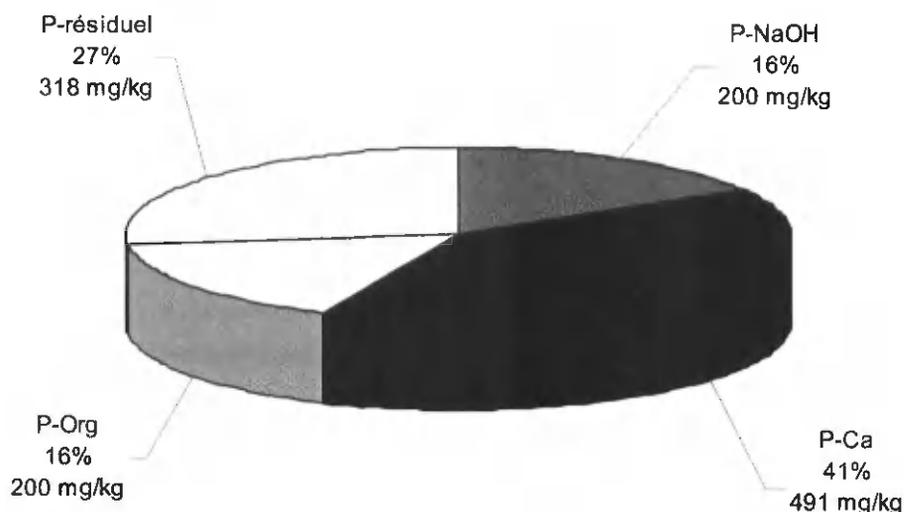


Figure 4.6. : Répartition du patron de spéciation du phosphore à l'intérieur des sédiments du lac Saint-Augustin.

La figure 4,6 représente schématiquement les résultats de concentrations du phosphore du tableau 4,3. Dans le but de vérifier les concentrations de phosphore, la somme des espèces inorganiques (P-Fer et P-Ca) a été comparée à la concentration de phosphore inorganique extraite à l'aide de la méthode de Ruban *et al.* (2001 a et b). La sommation des formes de phosphore P-Fer et P-Ca est près de 200 mg/kg supérieure à la concentration de phosphore dite «inorganique». Il est difficile d'expliquer cet écart. Nous pouvons supposer la présence d'interférents comme le chrome, le fer et les oxydes de silice.

Un autre écart est observé entre la somme de l'ensemble des espèces de phosphore (P-Fe, P-Ca et P-org) et les résultats de la concentration totale de phosphore obtenus par le laboratoire externe. La méthode d'extraction du phosphore employée par le laboratoire externe utilisait l'acide sulfurique (H_2SO_4), le sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et le sulfate de potassium (K_2SO_4) comme réactifs. À l'intérieur de la méthode de Ruban *et al.* (2001 a et b) l'acide chlorhydrique (HCl 3,5 M) est le réactif principal permettant d'extraire la concentration totale de phosphore. En considérant qu'aucune concentration dite totale de phosphore n'a été obtenue avec le HCl (annexe B-1), qu'un écart est observé entre le phosphore total calculé (P-Fe + P-Ca + P-org) et la phosphore dosés par le laboratoire externe, l'extraction sélective du phosphore permet d'extraire qu'une proportion de 73 % de tout le phosphore contenus dans les sédiments du lac St-Augustin. Nous avons constaté que 27 % du phosphore présents est récalcitrants au HCl et peut être plus fortement lié aux sédiments. Cette proportion de phosphore est considérée résiduelle parce qu'elle est provient de constituants organiques et minéralogiques fortement rattachée aux sédiments

4.3 Disponibilité environnementale des éléments traces métalliques (ETM) contenus dans les sédiments

Les éléments traces métalliques (ETM) considérés disponibles sont ceux reliés plus faiblement aux divers constituants des sédiments. Le patron de spéciation obtenu à partir des résultats de l'extraction séquentielle sélective permet de quantifier les concentrations des ETM dits disponibles. La figure 4.7 illustre la répartition des concentrations pour chacune des fractions des ETM d'intérêt. Selon Mowat et Bundy (2001), les fractions considérées disponibles sont les suivantes : «solubles», «échangeables», «carbonates», «oxydes/hydroxydes» et la «matière organique».

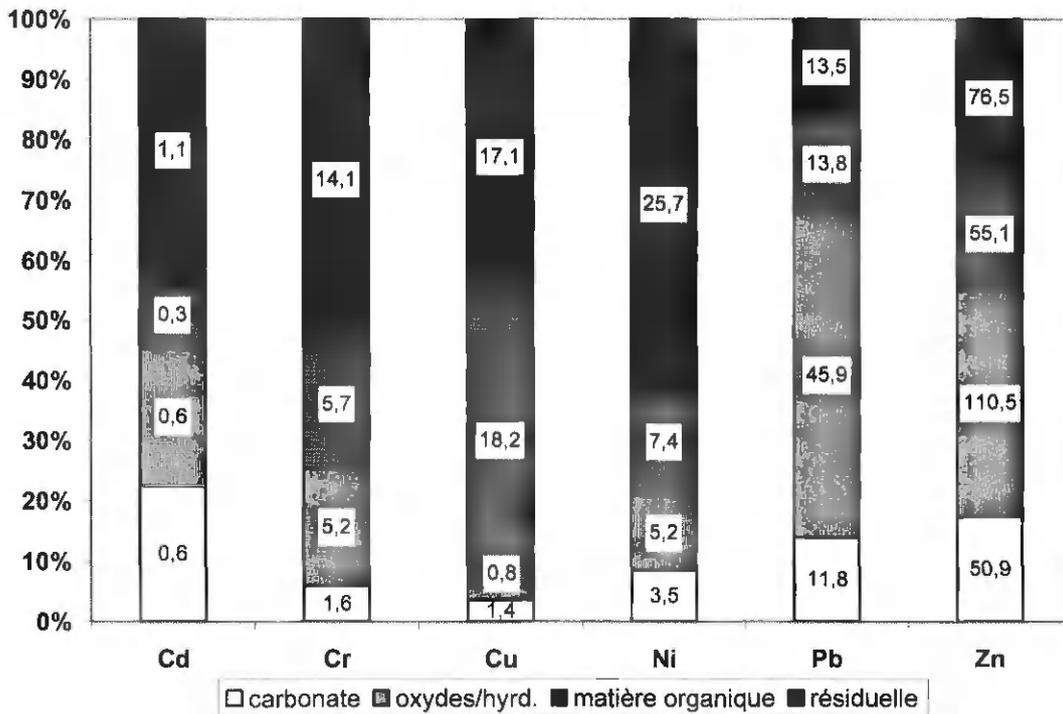


Figure 4.7. : Spéciation des ETM d'intérêt contenu dans les sédiments. Les concentrations respectives en mg/kg des ETM apparaissent encadrées pour chacune des fractions.

À noter l'absence des fractions soluble et échangeable pour tous les ETM dans la présente étude (figure 4.7). Tel qu'expliqué par Guo et al. (1997) les oxydes

de fer et de manganèse font office de nodules entre les particules solides de sédiments. Ces oxydes sont d'excellents attrapeurs d'ETM, mais ils sont sensibles à l'équilibre pH –Eh. La présence de ces oxydes peut expliquer pourquoi les réactifs spécifiques aux fractions «solubles» et «échangeables», n'affectant ni le pH, ni le potentiel d'oxydo-réduction, n'ont pas solubilisé d'ETM

En prenant les ETM individuellement, on constate une certaine affinité pour des fractions précises. Le cadmium, le chrome et le nickel sont davantage reliés à la fraction résiduelle. Le cuivre quant à lui a plus d'affinité avec la matière organique.

Le plomb et le zinc forment de préférence des associations avec les oxydes et hydroxydes. Près de 50 % du plomb est lié aux oxydes et hydroxydes, ce qui représente une concentration moyenne de 45,9 mg Pb/kg est influencée aux conditions pH-Eh du milieu. De plus, la fraction des carbonates est, quant à elle, fragile à un abaissement de pH. La proportion de plomb faiblement liée aux carbonates est de 22%, ce qui représente 11,8 mg Pb/kg. Quant au zinc, sa teneur élevée oblige à prendre en considération tous les pourcentages de fractionnement, surtout ceux qui sont reliés à des liaisons plus faibles. En ordre de solidité de liens, 19 % du zinc est associé aux carbonates (50,9 mg Zn /kg), 36 % aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse (110,5 mg Zn /kg), 19 % à la matière organique (55,1 mg Zn /kg) et finalement 26 % est relié à la fraction inerte et résiduelle (76,5 mg Zn /kg).

Le tableau 4.4 présente la séquence des affinités en ordre décroissant. La relation la plus instable parmi les fractions présentées est celle liant les composés de carbonates et les ETM. Bien qu'aucun ETM soit relié majoritairement aux carbonates, les proportions importantes de 21% pour le cadmium, de 6 % pour le chrome, de 5 % pour le cuivre, de 22 % pour le plomb, et de 17 % pour le nickel demeurent soumises aux variations des conditions physico-chimiques.

Tableau 4.4. : Spéciation des ETM en ordre préférentiel décroissant dans les sédiments du lac Saint-Augustin selon l'extraction séquentielle sélective.

<i>ETM</i>	<i>Degrés d'affinité pour chaque fraction</i>
Cadmium	Résiduelle > carbonate = oxyde > organique
Chrome	Résiduelle > matière organique > oxyde > carbonate
Cuivre	Organique > résiduelle > carbonate > oxydes
Plomb	Oxyde > carbonate > organique > résiduelle
Nickel	Résiduelle > carbonate > organique > oxyde
Zinc	Oxyde > résiduelle > carbonate = organique

La somme des concentrations des ETM issus des cinq premières fractions est considérée comme la concentration dite disponible selon Mowat et Bundy (2001). Le tableau 4.5 résume donc la portion dite disponible des ETM. Les concentrations obtenues représentent une proportion variant entre 39 et 84 % de la concentration totale extractible. La fraction disponible demeure supérieure aux seuils d'effets mineurs pour le cadmium, le plomb et le zinc.

Tableau 4.5.: Concentrations disponibles des ETM obtenues par la sommation des fractions soluble, échangeable, carbonate, oxyde et hydroxyde et matière organique et contenus dans les sédiments du lac Saint-Augustin

<i>ETM</i>	<i>Concentrations disponibles (mg/Kg)</i>	<i>Proportion de disponibilité par rapport à la concentration totale extractible (%)</i>
Cadmium	1,4	55,2
Chrome	12,4	46,8
Cuivre	20,4	53,2
Plomb	71,5	83,7
Nickel	16,1	38,6
Zinc	216,5	73,8

Toutefois, la comparaison avec les valeurs seuil des critères de protection de la vie aquatique (SEM) s'appuient sur la concentration totale, donc l'usage de ces critères ne s'applique qu'à titre indicatif.

Les banques de données écotoxicologiques présentent des données de toxicité létale, donc d'effets toxiques utilisant des concentrations inférieures aux concentrations individuelles des ETM disponibles pour les sédiments du lac Saint-Augustin. À l'aide d'un calcul (annexe C-5) et en supposant que 100% des ETM disponibles se solubilisent dans la phase aqueuse, nous avons estimé des concentrations solubles en ETM. En comparant les données avec les concentrations d'ETM calculées de 1 mg Cd /L, de 6,80 mg Cu /L, 23,8 mg Pb/L et 72,2 mg Zn/L pour les sédiments du lac St-Augustin, celles-ci sont supérieures ou égales aux concentrations toxiques observées en laboratoire. Des exemples de ces données écotoxicologiques sont illustrés en annexe C-4.

4.4 Toxicité de la phase aqueuse des sédiments, biodisponibilité toxicologique

Les résultats des tests toxicologiques pour les trois organismes exposés à l'eau interstitielle sont présentés au tableau 4.6. L'algue (*P. subcapiata*) est l'organisme le plus sensible à l'exposition de l'eau interstitielle parmi les trois organismes exposés. Le paramètre de l'inhibition de croissance est, en comparaison avec les paramètres de mortalité et d'inhibition de bioluminescence, le plus réactif aux contaminants présents. En fait, la daphnie et la bactérie *Vibrio fischeri* (microtox) n'ont pas établi de discrimination parmi tous les échantillons analysés. À première vue, la station la plus inhibitrice pour l'algue est E4. Une concentration basse (CI_{50}) signifie qu'un petit volume d'eau interstitielle provoque une réponse d'inhibition de la croissance. Il faut rappeler la présence de la station A1, moins contaminée en ETM pour l'extrémité sud-ouest du lac, qui a agi en tant que témoin de terrain.

il est d'usage de présenter les concentrations létales (CL₅₀) et inhibitrices (CI₅₀) qui proviennent d'une série de dilutions. Dans un milieu comme les sédiments, les organismes sont exposés à 100% du substrat. En considérant que ces organismes en contact avec les sédiments sont exposés à l'eau interstitielle non-diluée (concentration 100 %), par extension nous avons évalué les effets produits pour les échantillons aqueux non-dilués. Les pourcentages d'inhibition de la croissance algale pour les six stations sont présentés à la figure 4,8.

Les pourcentages d'inhibition sont davantage révélateurs de la toxicité des stations. Une variation dans le degré de la réponse d'inhibition permet de constater la présence de quatre niveaux significativement différents de réponse parmi les 6 stations ($p < 0,001$). La stations A1 (témoin) a certainement la plus petite inhibition de croissance avec 28 %.

Tableau 4.6 : Résultats des analyses écotoxicologiques réalisées sur l'eau interstitielle des sédiments du lac Saint-Augustin.

Stations	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> Inhibition (% V/V)		<i>Daphnia magna</i> Mortalité (% V/V)		Microtox Inhibition (% V/V)	
	CI ₅₀ -96h	CI ₂₅ -96h	CL ₅₀ -48h	CE ₅₀ -48h	CI ₅₀ -5min	CI ₅₀ -15min
A1	> 100	68	n.l	s.e.	s.e.	s.e.
B1	57	33	n.l	s.e.	s.e.	s.e.
C2	71	20	n.l	s.e.	s.e.	s.e.
E4	39	22	n.i	s.e.	s.e.	s.e.
F2	65	45	n.l	s.e.	Stim.	s.e.
H1	85	47	n.l	s.e.	Stim.	s.e.

n.l. : non-létal, ne cause pas la mort.

s.e. : ne provoque pas d'effet délétères.

Stim. : stimulation du paramètre

Les stations B1, C2 et H1, dont les pourcentages d'inhibition de 66, 70 et 68 % respectivement, sont significativement équivalents et elles sont moins toxiques que la station E4. La station E4 démontre la plus forte d'inhibition de la croissance algale avec 85 %. La station F2 a donc une inhibition supérieure à

la station A1, mais inférieure aux stations du groupe b. L'inhibition obtenue pour F2 est de 49 %.

A priori, il ne semble avoir une distribution spatiale de la réponse d'inhibition. La station E4 comme la station H1 sont situées, sur la rive nord du lac et ont une profondeur bathymétrique de 1,8 m. La différence physique de E4 repose sur la présence d'une station d'hydravions à proximité.

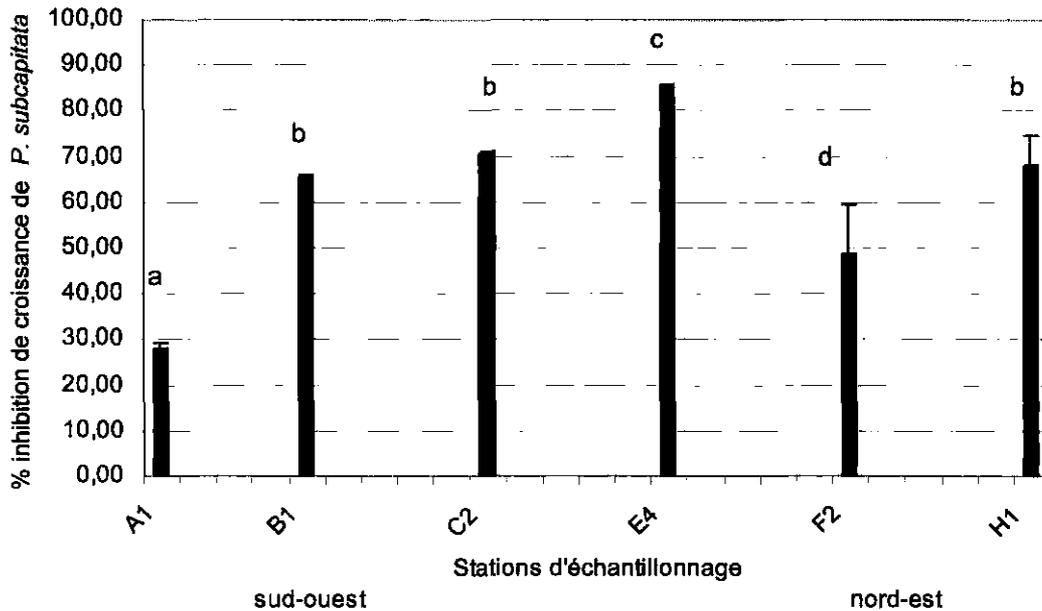


Figure 4.8. : Distribution de la toxicité de *P.subcapitata* pour l'inhibition de la croissance dans l'eau interstitielle des sédiments du lac Saint-Augustin.

La répartition spatiale des résultats d'inhibition est présentée à la figure 4.9. La référence de terrain, A1, est située à la pointe nord-est du lac. Quant aux autres stations, leur répartition ne suit pas un patron déterminé. La station E4 qui a la plus forte inhibition est située à quelques dizaines de mètres de la station (F2) dont le niveau de toxicité se situe entre le témoin de terrain et le groupe « b ».

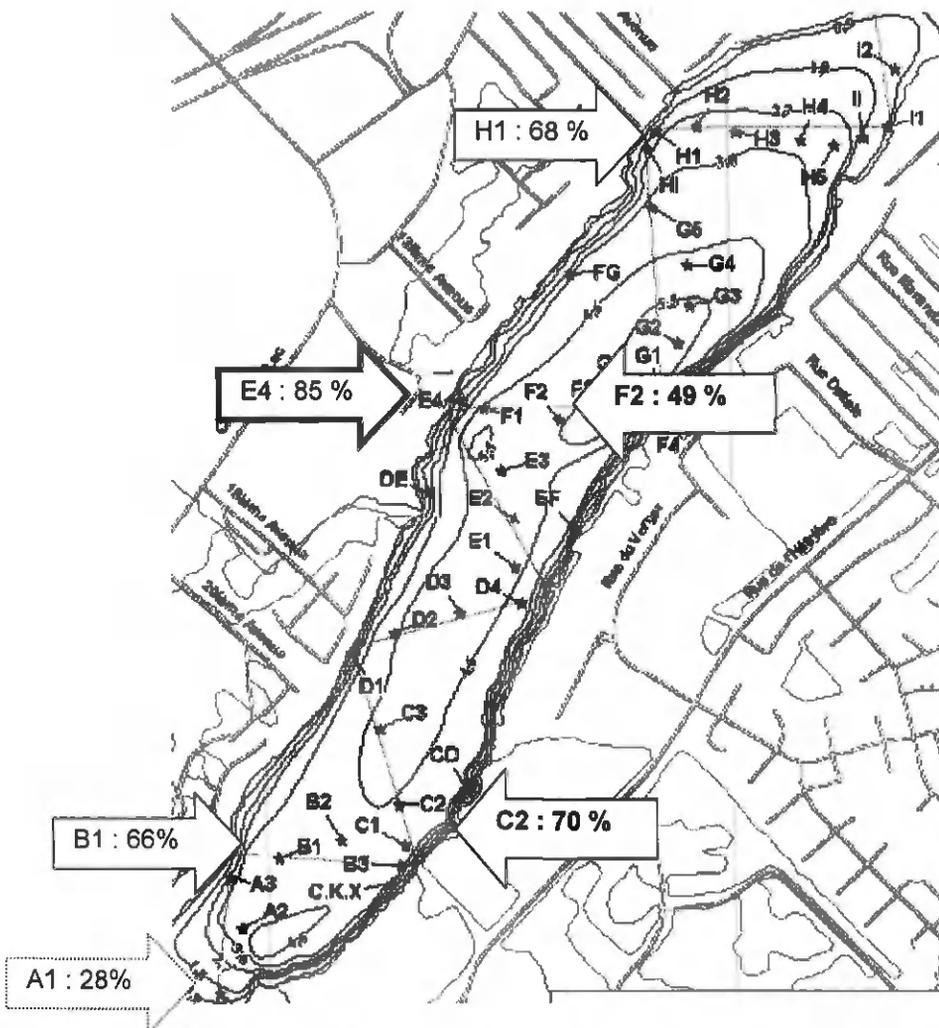


Figure 4.9 : Répartition spatiale des pourcentages d'inhibition de *P. subcapitata* au niveau de la phase liquide des sédiments.

4.5 Relation entre la réponse d'inhibition de la croissance algale et la concentration de phosphore disponible : effet de stimulation

Dans cette section, la relation est vérifiée entre la forme de phosphore disponible (P-Fer) et les résultats toxicologiques de l'algue. Cette relation causale entre le phosphore et la croissance algale est démontrée graphiquement (figure 4,10). La droite met en évidence que la concentration de phosphore liée aux oxydes et hydroxydes de fer (P-Fer) explique à 95% les résultats d'inhibition de la croissance de l'algue. Une concentration en phosphore inférieure induit une réponse de toxicité plus marquée (E4), alors

qu'une concentration en phosphore supérieure amoindrie la toxicité des échantillons (F2). La droite de corrélation est constituée de quatre stations identifiées, le lien entre les variables est statistiquement significatif ($p < 0,05$).

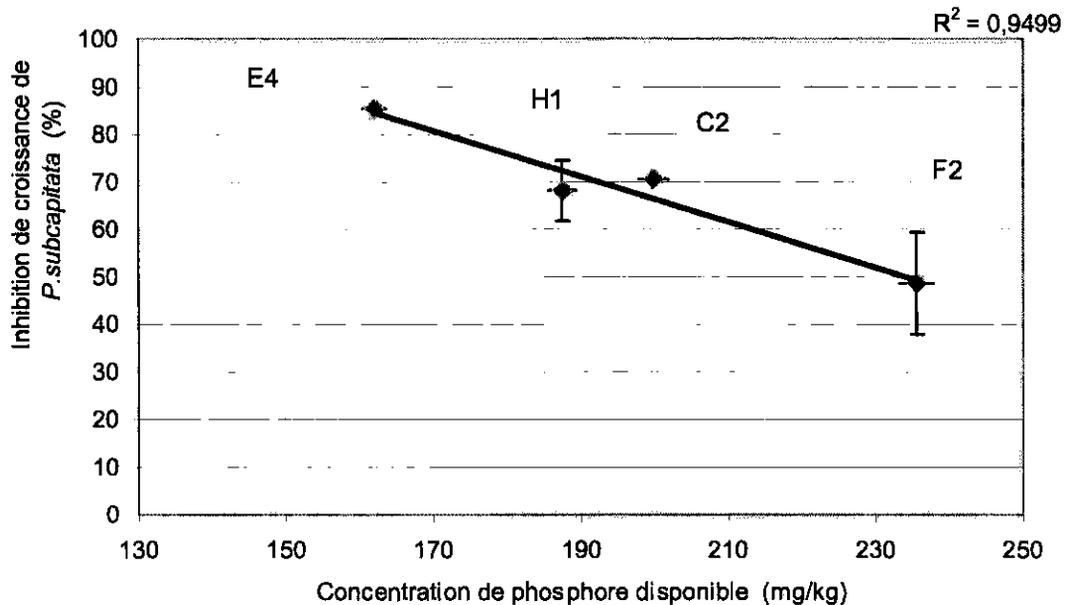


Figure 4.10. : Corrélation entre le phosphore disponible (P-Fe) et l'inhibition de croissance de l'algue. Les stations à l'étude sont identifiées à proximité de la courbe de corrélation

La station, E4, démontre une croissance de l'algue faible par rapport au témoin analytique et par rapport aux autres stations. Néanmoins, cette station a une concentration inférieure en phosphore disponible par rapport aux autres stations à l'étude. La réponse d'inhibition est tout de même provoquée par la présence de contaminants, mais la toxicité semble masquée par l'effet stimulant du phosphore dans cette relation.

4.6 Relations entre les réponses d'inhibition et les éléments traces métalliques contenus dans les sédiments

Dans cette section, la relation entre les ETM et la réponse de toxicité sublétales avec *P. subcapitata* produite dans l'eau interstitielle est examinée. Les liens de

causalité sont analysés entre la réponse de toxicité et les concentrations totales extractibles des ETM. Aussi, le lien entre la concentration jugée disponible des ETM et la réponse toxicologique sont, dans un deuxième temps, analysés.

Premièrement, les résultats obtenus ne démontrent pas de tendance nette et significative de régression entre les ETM et la toxicité. En effet, sur la base de la concentration totale extractible d'un ETM individuel ou la somme des concentrations des ETM à cette station, ces relations ne sont pas quantifiables. Ainsi, un ETM ou la somme des ETM ne sont pas des variables qui expliquent le pourcentage d'inhibition du test de croissance de l'algue, ce qui est vérifié par l'absence de coefficient de corrélation significatif de Spearman (ρ).

Au niveau des ETM disponibles selon Mowat et Bundy (2001) et la réponse d'inhibition, le même constat est observé. La somme des concentrations disponibles, soit la somme des concentrations des ETM (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb et Zn) associées aux fractions «solubles», «échangeables», «carbonates», «oxydes et hydroxydes», «matière organique» et la toxicité ne sont pas corrélées, ce qui est appuyé par le coefficient de corrélation ($r^2=0,003$, $p=0,9706$).

En considérant certains facteurs spécifiques reliant les ETM, aucune concentration d'ETM lié à une fraction particulière (soluble, échangeable, oxyde/hydroxyde, matière organique) n'est associée significativement à la réponse de l'algue. La toxicité n'est pas reliée à la somme des ETM compris dans la fraction carbonate ($\rho = 0,3714$, $p= 0,4685$), dans la fraction des oxydes/hydroxydes ($\rho = -0,1429$, $p= 0,7872$) ou dans la fraction de la matière organique ($\rho = 0,0857$, $p= 0,8717$). En décortiquant les concentrations totales, disponibles spécifiques à chaque fraction liante, les ETM du lac St-Augustin ne causent pas la toxicité observée.

D'autres paramètres tels que les conditions physico-chimiques de l'échantillon (pH, pE, conductivité) pour l'eau interstitielle ne sont pas des variables explicatives de la toxicité. Les relations graphiques sont présentées à l'annexe B-4). En effet, pour les six stations à l'étude, aucune variation de l'inhibition de la croissance de l'algue n'est reliée significativement à ces variations des conditions physico-chimiques.

La toxicité notée pour le test de l'inhibition de la croissance de *P. subcapitata* ne peut être associée significativement aux concentrations des ETM présents dans les sédiments. Les données des ETM pour les stations à l'étude ne permettent pas d'établir un lien significatif entre la disponibilité environnementale et leur biodisponibilité toxicologique au niveau de la phase aqueuse. Les conditions expérimentales et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon n'influencent pas la toxicité de celui-ci. Par conséquent, la réponse de toxicité de la figure 4.8 pourrait donc être causée par la présence de contaminants non-dosés dans l'étude tels que l'ammoniaque, l'arsenic, le mercure ou tout autre contaminant organique ou de possibles interactions entre les ETM à l'étude.

4.7 Toxicité de la phase solide des sédiments, biodisponibilité toxicologique

Le test toxicologique avec l'orge (*Hordeum vulgare*) est pratiqué au niveau de la phase solide. Il étudie un autre mode d'exposition dans l'évaluation de la toxicité sub létale.

Les résultats des paramètres d'inhibition de la germination de l'orge sont présentés au tableau 4.7. Les concentrations présentées pour les différents paramètres d'étude tiennent compte de relations linéaires entre l'inhibition et une série de dilutions. De tous les paramètres impliqués, seulement l'inhibition de la longueur racinaire a permis d'obtenir des valeurs de concentrations numériques contenues dans un intervalle entre 0 et 100 % pour l'ensemble des

stations. Quant aux autres paramètres étudiés, l'inhibition de la germination, la longueur des tiges, le poids humide et le poids sec ne sont pas discriminants ou ne sont pas inclus dans l'intervalle de 0-100 %.

Tableau 4.7. : Résultats de l'inhibition et la croissance de l'orge pour des échantillons de sédiments du lac Saint-Augustin.

Stations	concentrations en % (p/p)						
	CE _{50-7j.} Germination	CI _{50-7j.} Long. tiges	CI _{25-7j.} Long. tiges	CI _{50-7j.} Long. racines	CI _{25-7j.} Long. racines	CI _{50-7j.} Poids humide	CI _{50-7j.} Poids sec
A2	Sans effet	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18
F2	Sans effet	Sans effet	Sans effet	> 100	37	Sans effet	Sans effet
G5	Sans effet	n.s.	n.s.	31	25	n.s.	n.s.

n.s. : relation non significative

Les résultats du tableau 4.7 indiquent que la station A2 est plus toxique que les stations F2 et G5. Pour l'ensemble des paramètres d'étude d'inhibition, à l'exception de la germination, les concentrations d'inhibition sont situées sous la concentration minimale testée de 18 % (p/p).

En ce qui concerne les échantillons des stations F2 et G5, un seul paramètre d'inhibition procure une valeur inférieure à 100 %, l'inhibition de la longueur racinaire.

Considérant que les organismes benthiques sont exposés à des sédiments non-dilués. Il est possible d'étudier la réponse d'inhibition de l'orge pour les triplicata d'analyse des échantillons non-dilués (100 %) sur l'ensemble des paramètres du test. Le tableau 4.8. présente les résultats des pourcentages d'inhibition des paramètres issus des données brutes. Incidemment, l'échantillon non-dilué de la station A2 inhibe la croissance de l'orge. Les échantillons des stations F2 et G5 ne démontrent pas autant de toxicité que

A2. En effet, des stimulations sont observés pour la plupart des paramètres d'inhibition, à l'exception de l'inhibition de la germination et de la longueur racinaire. Ainsi, l'inhibition de la longueur racinaire est observée pour les trois stations de l'étude.

Tableau 4.8. : Résultats d'inhibition des paramètres de germination et de croissance pour les triplicatas d'analyse non-dilués (100%) des sédiments secs du Lac St-Augustin.

<i>Stations</i>	<i>Germination (%)n</i>	<i>Longueur tige (%)</i>	<i>Longueur racine (%)</i>	<i>Poids humide de la tige (%)</i>	<i>Poids sec de la tige (%)</i>
A2	0	78,8 ± 8,2	95,0±1,0	85,1 ± 8,0	85,6 ± 8,1
F2	6,7 ± 11,6	0,3 ± 14,2	47,3±0,5	-20,7± 23,0	4,4 ± 15,8
G5	6,7 ± 11,6	-17,3 ± 11,7	33,2±8,5	-38,5 ± 19,8	-10,1± 14,7

L'inhibition de la longueur racinaire constitue le paramètre évaluant une réponse de toxicité des sédiments pour tous les échantillons. Ce paramètre d'inhibition est donc considéré comme le résultat de toxicité relié à la phase solide des sédiments. En isolant l'inhibition de la longueur racinaire, nous pouvons étudier cette variable. La figure 4.10 présente donc les réponses d'inhibition spécifiques pour la longueur racinaire dans les sédiments non-dilués des stations à l'étude. Il y a 2 niveaux de réponse toxicologique significatifs ($p < 0,001$) concernant l'inhibition de la longueur racinaire de l'orge. Le groupe « a » composé de la station A2 démontre la plus forte inhibition avec 95 %. Les stations F2 et G5 ont une inhibition statistiquement équivalente et constituent le groupe « b ». Ce dernier groupe est donc moins toxique que la station A2.

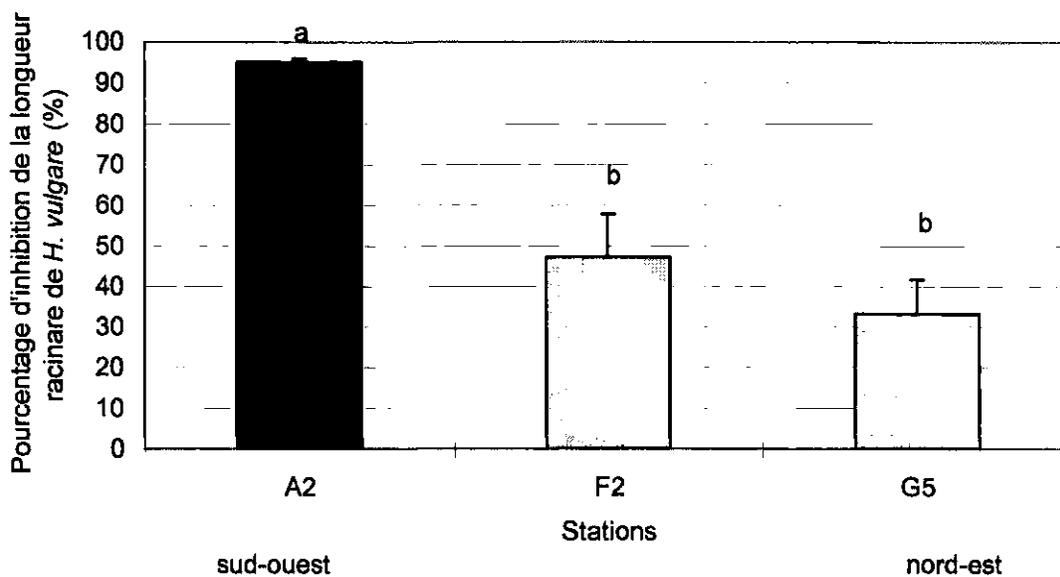


Figure 4.11. : Résultats de l'inhibition de la longueur racinaire de *H. vulgare* sur des sédiments solides.

4.7.1 Relations entre les réponses de toxicité sublétales de l'orge et les éléments traces métalliques (ETM) contenus dans les sédiments

Dans cette section, les réponses de toxicité sont analysées en fonction des ETM étudiés. Dans un premier temps, la concentration totale extractible des ETM est considérée. Puis, la somme des concentrations totales extractibles est, dans un deuxième temps, évaluée comme stress environnemental responsable de la réponse de toxicité. Deuxièmement, le lien entre la somme des ETM disponibles et l'inhibition est étudié. Finalement, les fractions des sédiments liants les ETM sont isolées afin de déterminer l'influence des ETM propres à une fraction sur la toxicité.

La concentration totale extractible pour chacun des ETM n'est pas reliée significativement à la toxicité observée au niveau de la longueur racinaire de l'orge. De même, la somme des concentrations totales extractibles des ETM n'est pas non plus associée à la réponse d'inhibition ($p = 0,7815$, $p = 0,3096$).

Du côté des ETM considérés disponibles, c'est-à-dire en liaison avec les fractions «solubles», «échangeables», «carbonates», «oxydes/hydroxydes» et «matière organique», la relation avec la phytotoxicité n'est pas significative ($p = 0,8641$, $p = 0,2403$).

En considérant les fractions des sédiments, seulement les concentrations des ETM liés à la matière organique démontrent une relation linéaire significativement ($p < 0,0753$) positive. Autrement dit, l'augmentation du taux d'inhibition (%) coïncide avec l'augmentation de la concentration des ETM liés à la matière organique dans les sédiments, ceci est démontré graphiquement à la figure 4.12.

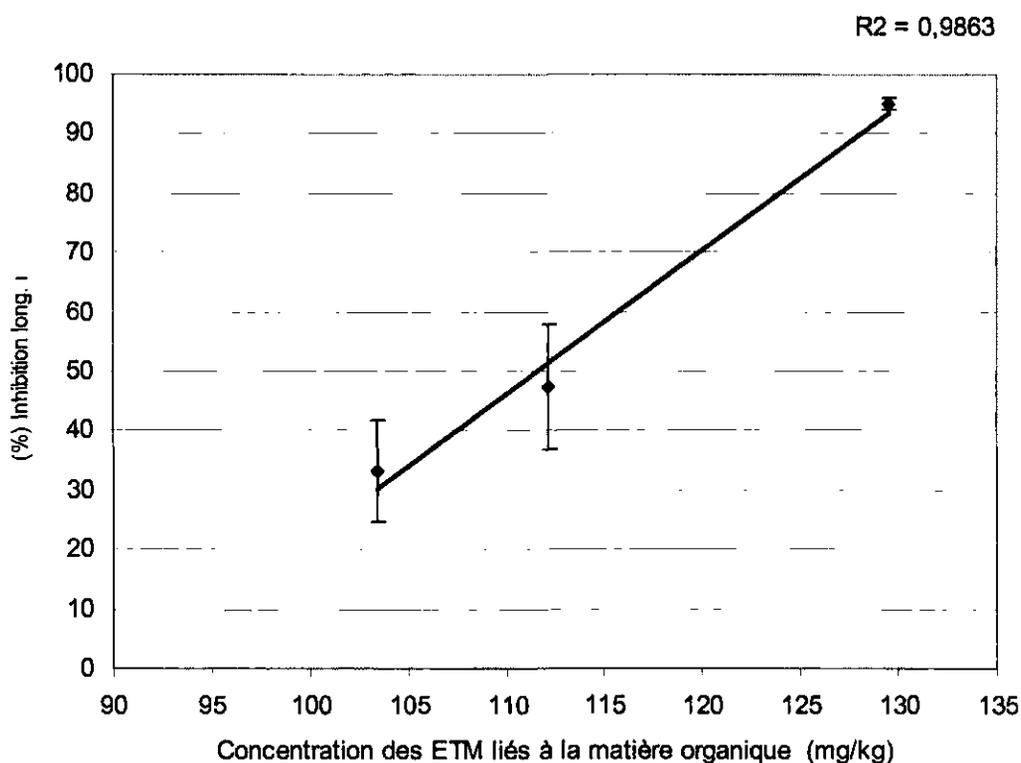


Figure 4.12. : Relation linéaire entre les concentrations de ETM liés à la fraction de la matière organique soluble et l'inhibition de la longueur racinaire de l'orge (*H. vulgare*).

Lors de la préparation des échantillons en laboratoire, la réhydratation des sédiments secs par l'ajout d'eau, permet de déterminer la capacité de rétention des sédiments (taux d'humidité). Cette rétention est fonction des particules fines et de la matière organique qui assurent la cohésion. Il a été observé en laboratoire que la capacité maximale de rétention est inversement et significativement ($r^2 = 0,9997$, $p = 0,0035$) reliée à la réponse de toxicité. Cette observation appuie les résultats de granulométrie (figure 4.1) selon lesquelles la zone de la station A2 présente une teneur inférieure en matière organique et silteuse. L'humidité inférieure de A2 et la réponse de toxicité supérieure parmi les échantillons de la figure 4.13, les confirment que la station A2 séquestre plus faiblement les contaminants.

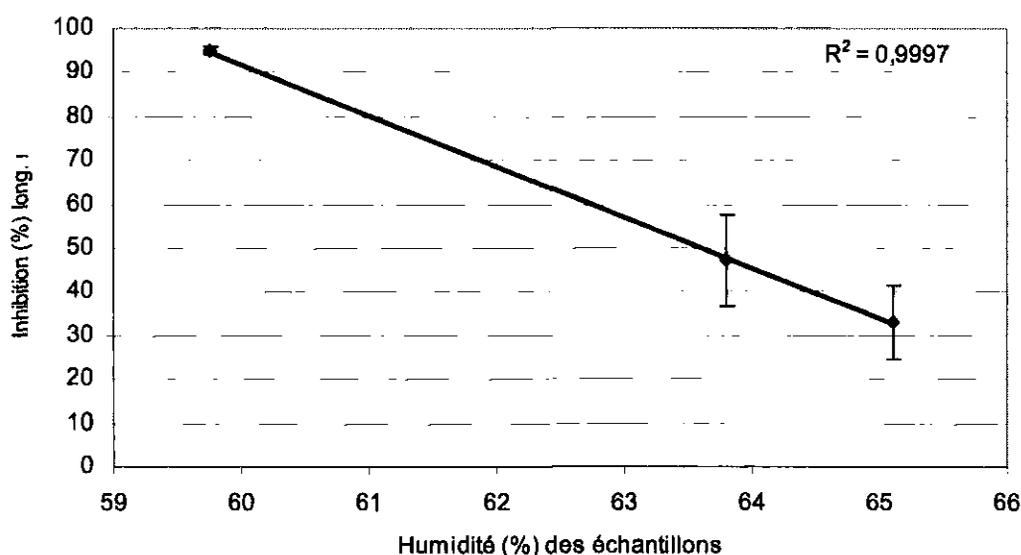


Figure 4.13. : Régression linéaire entre le pourcentage d'humidité des sédiments et l'inhibition de la longueur racinaire de *H. vulgare*.

4.8 Résultats de relargage du phosphore et des éléments traces métalliques (ETM)

Dans cette dernière section des résultats, les variations des concentrations de phosphore et des ETM en fonction des variations de pH et d'oxygène dissous sont présentées. Les conditions expérimentales de concentration en oxygène

(aérobie et anaérobie) et de pH (acide et basique) dans lesquelles le relargage est favorisé sont décrites pour le phosphore et les ETM.

De même, la toxicité des relargages est évaluée à l'aide des tests toxicologiques de la phase aqueuse. Les variables pouvant expliquer le relargage des contaminants (ETM et phosphore) et la réponse de toxicité sont étudiées par l'entremise de tests statistiques et par des modèles statistiques des moindres carrés.

4.8.1 Relargage du phosphore en fonction des la physico-chimie des colonnes

Les concentrations initiales de phosphore total dans les sédiments pour les 3 stations ne présentent pas de différence significative entre elles ($p < 0,05$). Les résultats de concentrations de phosphore solubilisées à la suite des expositions aux diverses conditions démontrent une certaine variabilité à l'intérieur d'une même combinaison de conditions physico-chimiques (tableau 4.9). En examinant à l'aide du test des moyennes les concentrations du phosphore, on note une disparité des valeurs. Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations relarguées de phosphore dans les conditions expérimentales « aérobie-acide ». Toutefois, il existe des différences significatives entre les concentrations de relargage de phosphore pour les 3 stations (A2, F2 et G5) dans les conditions « aérobie-basique » ($p < 0,001$), « anaérobie acide » ($p < 0,001$) et « anaérobie basique » ($p = 0,0318$). Ces variations semblent imputables à la durée et aux conditions d'exposition.

Un temps d'exposition plus long pour un traitement acide tant aérobie ($r^2 = 0,9938$, $p = 0,0498$) qu'anaérobie ($r^2 = 0,9995$, $p = 0,0139$) induit une diminution de la teneur de phosphore relargué. Au contraire, les conditions basiques d'exposition des sédiments provoquent une tendance de relargage. Les relations de régressions observées entre les concentrations de phosphore relargué et la durée expérimentale ne sont pas statistiquement significatives (p

>0,05), cependant elles démontrent que la durée d'exposition et le relargage du phosphore suivent une même tendance. Une durée d'exposition plus longue à un pH basique favorise un relargage plus important du phosphore, ceci tant en présence ($r^2 = 0,9121$, $p = 0,1915$) qu'en absence d'oxygène ($r^2 = 0,9145$, $p = 0,1889$).

Tableau 4.9. : Sommaire des concentrations totales moyennes obtenues au niveau des relargages pour les quatre combinaisons de conditions physico-chimiques pour le phosphore.

Conditions physico-chimiques	Concentrations de phosphore total (mg/l)			
	Sédiments A2	Sédiments F2	Sédiments G5	Moyennes
Aéro acide	0,9 ± 0,1	16,8 ± 13,3	12,1 ± 19,3	9,9 ± 8,2
Aéro basique	71,8 ± 1,6	16,7 ± 3,7	0,1 ± 0,2	29,5 ± 37,5
Ana acide	0,5 ± 0,7	0,0 ± 0,3	20,3 ± 0,3	6,9 ± 11,6
Ana basique	14,2 ± 5,0	0,01 ± 0,01	4,5 ± 3,6	6,5 ± 7,3

De façon qualitative, les conditions aérobies du milieu semblent favoriser un relargage plus important du phosphore. Cependant, l'écart important des concentrations de phosphore ne permet pas d'attribuer une différence significative ($p < 0,05$) entre les traitements des conditions d'aération et de pH. Quant au potentiel rédox, celui-ci semble une meilleure variable pour décrire la concentration de phosphore total relargué ($\rho = -0,7483$, $p = 0,0051$).

4.8.2 Relargage des éléments traces métalliques (ETM) en fonction de la physico-chimie des colonnes

De façon préalable, un dosage des ETM contenus dans les sédiments A2, F2 et G5 a été effectué afin de connaître la teneur initiale des ETM présents dans les sédiments. Le test des moyennes a permis de constater certaines variations à l'intérieur des 3 échantillons de sédiments. En effet, les concentrations totales extractibles ne sont pas équivalentes pour le cadmium, le calcium et le manganèse dans les sédiments étudiés.

Au niveau des relargages, les résultats des ETM dosés dans l'eau des colonnes sont présentés au tableau 4.10. De tous les ETM étudiés, seulement le fer, le manganèse et le zinc ont été solubilisés suite aux variations de la physico-chimie.

Tableau 4.10. : Sommaire des concentrations totales moyennes relarguées des ETM en fonction des combinaisons de conditions pH et d'oxygénation du système.

<i>Conditions physico-chimiques</i>	<i>Concentrations moyennes de Fe (mg /l)</i>	<i>Concentrations moyennes de Mn (mg /l)</i>	<i>Concentrations moyennes de Zn (mg /l)</i>
Aéro-acide	28,7 ± 8,8	1,3 ± 0,2	0,2 ± 0,03
Aéro-basique	7,8 ± 5,0	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,04
Ana acide	6,3 ± 4,5	0,8 ± 0,2	6,3 ± 0,7
Ana basique	4,2 ± 1,8	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1

La distribution des concentrations de fer pour chacune des combinaisons démontre un relargage significativement supérieur pour la catégorie « aéro-acide » ($p < 0,0023$). Il semble que le fer soit plus sensible aux concentrations d'oxygène dissous qu'au pH. En effet, il n'y a pas de distinction significative en termes de concentration de fer entre les traitements acide ou basique. Une différence significative entre les traitements d'oxygénation existe en faveur d'une plus grande concentration de fer en présence d'oxygène ($p = 0,0406$).

Au niveau du manganèse, la plus forte concentration moyenne solubilisée est obtenue en conditions « aéro-acide » suivi par les conditions « ana-acide » ($p = 0,0002$). La présence d'oxygène n'affecte pas le relargage du manganèse, le pH est le facteur significatif qui induit cette solubilisation ($p = 0,0004$).

Les résultats présentés au tableau 4.10 ne permettent pas de mettre en évidence un facteur physico-chimique favorisant le relargage du zinc. À première vue, la concentration solubilisée moyenne de zinc semble plus élevée

en absence d'oxygène pour un pH acide. Toutefois, aucune des conditions physico-chimiques à l'étude ne favorise un relargage significativement plus élevé ($p < 0,05$).

4.8.3 Conditions physico-chimiques expérimentales favorisant le relargage des éléments chimiques.

Dans la section précédente, il a été vu que le pH affecte la solubilité du manganèse et que la présence d'oxygène favorise le relargage du fer. La figure 4.14 présente la distribution des concentrations dans les différentes catégories de conditions pour le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le zinc et le phosphore.

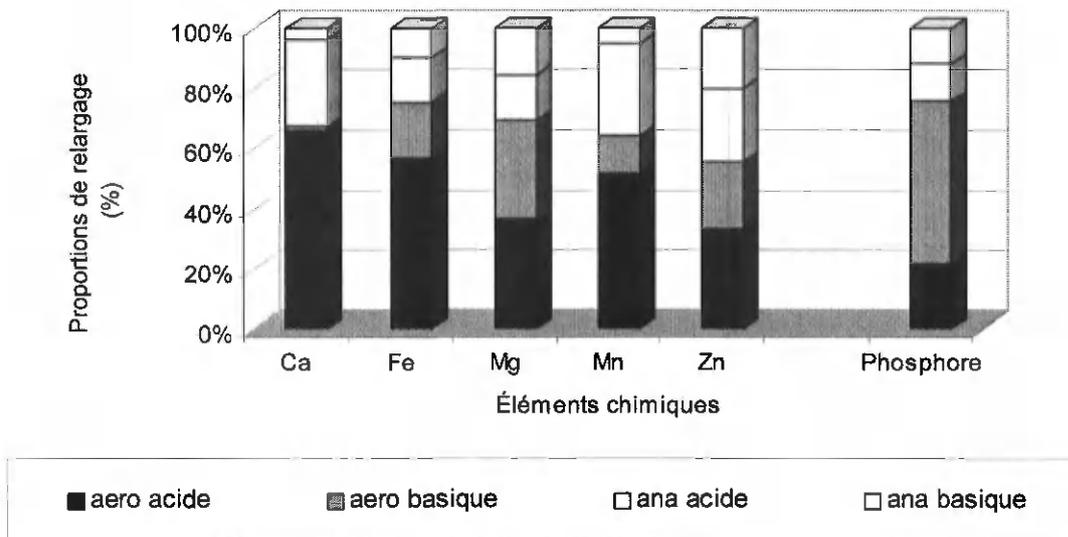


Figure 4.14. : Distribution de la somme des concentrations moyennes de relargage des éléments chimiques en fonction des différentes conditions physico-chimiques.

Dans ce graphique (figure 4.14), les conditions « aéro-basique » favorisent le relargage du phosphore. Les données de concentrations obtenues sont dispersées autour d'une moyenne de 29,5 mg/L, ce qui ne permet pas d'établir que la concentration moyenne pour les échantillons « aéro-basique » est

statistiquement significative. Le facteur pH permet mieux que la concentration en oxygène d'expliquer cette tendance. En effet, une augmentation de la concentration d'ions OH⁻ (pH basique) provoque une certaine compétition avec le phosphore pour les sites d'échanges et les cations. Il aurait été attendu d'obtenir un relargage de phosphore plus important pour des conditions « anaérobies-basiques » étant que la relation entre le potentiel d'oxydo-réduction et le phosphore est significative. La concentration de phosphore relargué est inversement proportionnelle ($\rho = -0,7483$, $p = 0,0051$). Cette tendance contredit le fait que la présence d'oxygène influence positivement le relargage du phosphore contenu dans les sédiments, mais elle semble plus près de la réalité du lac St-Augustin. Près de 200 mg/kg de phosphore sont rattachés aux oxydes/hydroxydes des sédiments, les variations des équilibres d'oxydo-réduction influencent le relargage de cette proportion de phosphore.

Les données de concentrations obtenues démontrent que les conditions « aéro-acide » provoquent un plus grand relargage d'éléments pour le calcium, le fer et le manganèse. Toutefois, cette tendance ne semble pas s'appliquer au niveau du relargage du magnésium et du zinc. Distinctement, la somme des éléments présentés à la figure 4.14 permet d'établir une différence significative ($p=0,0409$) entre les catégories de conditions. Cette différence est présentée à la figure 4.15.

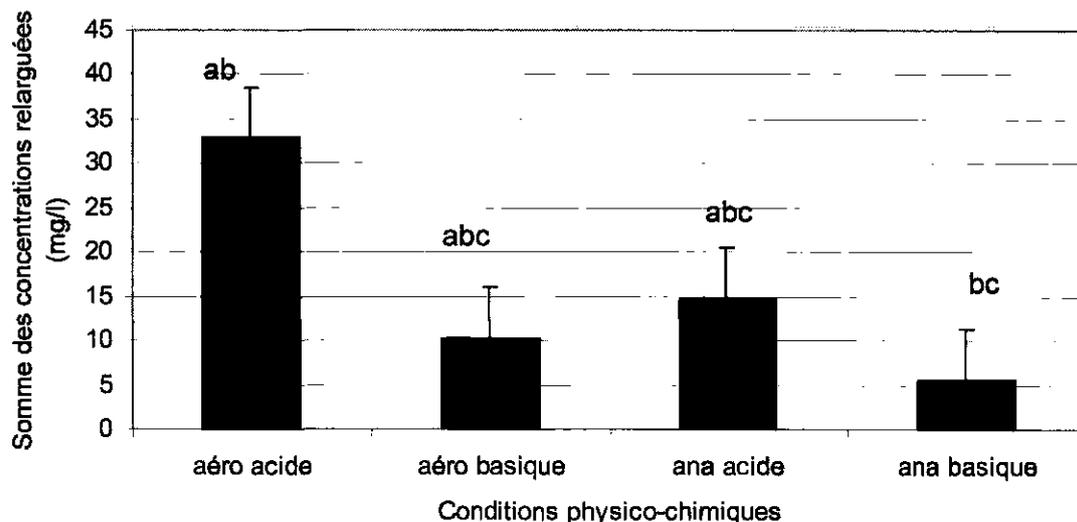


Figure 4.15. : Somme de la concentration des éléments chimiques relargués en fonctions des conditions physico-chimiques du système.

La catégorie de traitement « aéro-acide » forme le groupe « ab ». Ce groupe est significativement différent du groupe « bc », mais les concentrations pour la catégorie « aéro-acide » sont équivalentes à celles du groupe « abc ». Il n'y a pas de clivage prononcé entre les combinaisons de traitements, ce qui ne permet pas d'affirmer que les conditions « aéro-acide » favorisent un relargage supérieur des ETM. Néanmoins, l'influence du pH est perceptible au niveau de la solubilisation des ETM. Un pH acide solubilise le manganèse ($\rho = -0,8827$, $p = 0,0001$) et le zinc ($\rho = -0,5397$, $p = 0,0701$). Les résultats d'extraction séquentielle ont démontré qu'une concentration de 50,9 mg/kg de zinc est reliée aux carbonates dans les sédiments du lac St-Augustin. Cette proportion est sensible à toute baisse de pH dans l'eau, les composés carbonatés se solubilisent lorsque le milieu devient acide afin de tamponner cet excès.

4.8.4 Toxicité des relargages

Les résultats des tests toxicologiques pratiqués sur les échantillons de relargage démontrent que les tests utilisant l'inhibition de la mobilité de la

daphnie permet de distinguer une tendance et semble être le test discriminant de l'étude de la toxicité des relargages. Quant à la bactérie (Microtox), celle-ci n'a pas présenté d'inhibition significative. Au niveau de l'inhibition de la croissance algale, ce test ne peut être considéré parce qu'un pH en dessous de 6,5 au terme de l'exposition pour l'ensemble des échantillons a été noté. La toxicité observée par ce test peut être causée par l'acidité des échantillons au lieu de la présence de contaminants. Le test toxicologique avec *P. subcapitata* est donc écarté de l'analyse. Concernant le test de toxicité létale avec la daphnie, lors de l'ajustement du pH en laboratoire, la formation d'un précipité a été observée pour la plupart des échantillons issus d'un traitement «acide». La toxicité létale est aussi écartée de l'analyse parce que la lecture du battement cardiaque de la daphnie est impraticable pour ces échantillons. La présence d'un précipité formé pour les échantillons acides vient appuyer les résultats des relargages d'ETM influencés par un pH acide.

L'inhibition de la mobilité de la daphnie est donc le paramètre de toxicité sub létale approprié pour l'évaluation de la biodisponibilité toxicologique des relargages. La figure 4.16 présente la variation de l'inhibition de la mobilité de la daphnie et la somme des concentrations relarguées (Fe, Mn et Zn) en fonction des conditions expérimentales. Les inhibitions les plus marquées semblent reliées aux conditions acides du milieu. En effet, il y a un pourcentage d'inhibition significativement plus important au niveau des conditions acide pour l'ensemble des échantillons analysés ($p < 0,0001$). Il n'y aucune différence significative de toxicité entre la présence ou l'absence d'oxygène ($p = -0,1408$, $p = 0,6606$). La relation entre l'inhibition de la mobilité et le pH s'explique par le fait que la solubilisation de certains ETM (Mn et Zn) est reliée à une acidité du milieu.

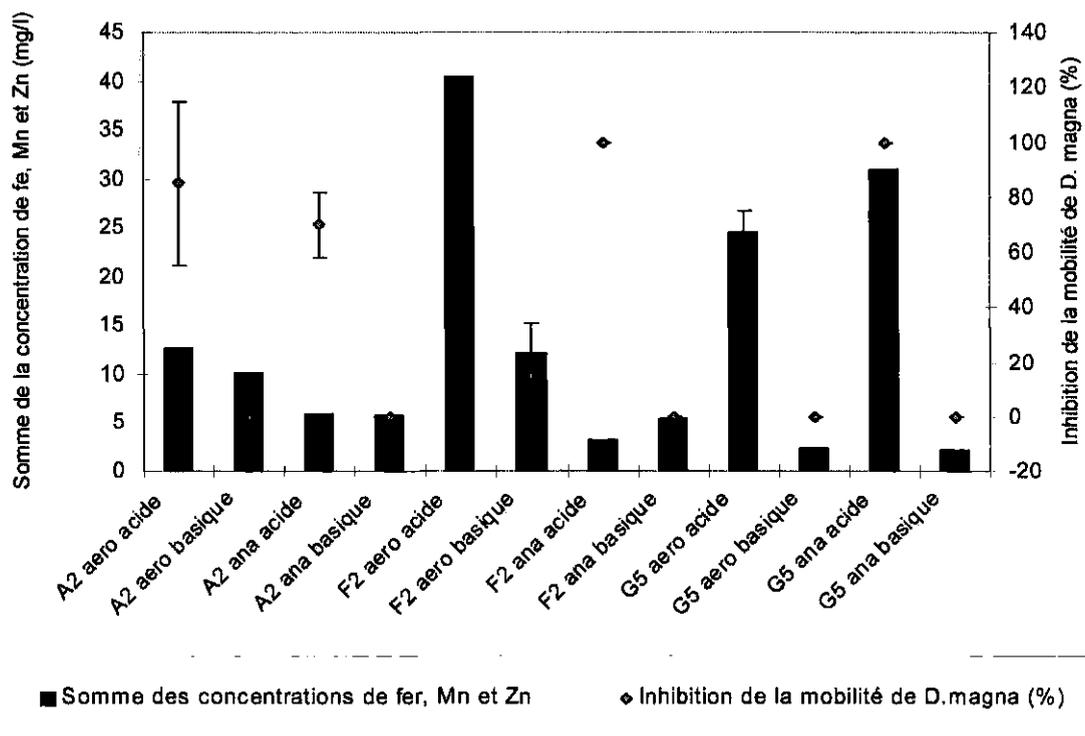


Figure 4.16. : Réponses de toxicité sub létale et distribution de la somme des concentrations (Fe, Mn, Zn) en fonction des conditions physico-chimiques expérimentales.

Le manganèse ($p = 0,7315$, $p = 0,0069$) et le zinc ($p = 0,5058$, $p = 0,0934$) font partie des ETM relargués contribuant à l'inhibition de la mobilité. D'autres facteurs liés à la nature de l'échantillon peuvent expliquer les réponses de toxicité. Ces facteurs sont la conductivité ($p = 0,7206$, $p = 0,0082$) et la dureté ($p = 0,6738$, $p = 0,0163$) qui influencent négativement la toxicité. En effet, une eau chargée en cations (dureté et conductivité) donne lieu à une compétition entre les cations et les ETM pour les sites de liaisons. Les ETM des sédiments exposés à des conditions acides sont solubilisés, libres et influencent la toxicité de l'échantillon.

4.8.5 Modèles statistiques explicatifs du relargage des éléments traces métalliques (ETM) et de la réponse de toxicité.

Le modèle de régressions des moindres carrées permet d'établir un cadre statistique dans lequel les variables indépendantes intégrées au modèle tentent d'expliquer la relation de variation. Dans un modèle significatif ($p < 0,0001$), le potentiel d'oxydo-réduction ($p < 0,0009$) et la conductivité ($p < 0,0001$) expliquent 89 % de la variation de relargage des ETM (Fe, Mn et Zn). La relation entre le potentiel rédox et la concentration en ETM est inversement proportionnelle. Par contre, la conductivité est directement proportionnelle au relargage des ETM. Un potentiel rédox bas et une conductivité élevée sont des conditions, selon le modèle statistique, favorisant une solubilisation plus importante du fer, du manganèse et du zinc.

Concernant la réponse toxique, un modèle significatif ($p = 0,0038$) dont les variables explicatives sont le potentiel rédox ($p = 0,0041$) et la somme des concentrations des ETM ($p < 0,0113$) peut décrire 71 % de la variation de l'inhibition de la mobilité. Les relations entre les variables du pE et de la toxicité sont proportionnelles. La particularité de la tendance entre le pE et la toxicité peut être expliquée par le rapport entre le potentiel rédox et le pH ($\rho = -0,5884$, $p = 0,0441$). Ainsi, une augmentation du pE est reliée à une diminution du pH, ce qui cause une solubilisation des ETM, une augmentation de la dureté de l'eau et de la conductivité. Un potentiel rédox élevé et une forte concentration en ETM favorisent une réponse de toxicité maximale. En somme, le modèle statistique permet de pondérer certaines variables dont les tendances offrent des pistes exploratoires hypothétiques et explicatives aux phénomènes de toxicité observée.

CHAPITRE 5 DISCUSSION

5.1 Synthèse des résultats de caractérisation et de disponibilité environnementale du phosphore et des ETM

Les résultats de la caractérisation et de l'étude de disponibilité des contaminants éléments traces métalliques et phosphore indiquent que les sédiments du lac Saint-Augustin ont une prédisposition à retenir les contaminants. La teneur en matière organique, la proportion élevée de particules fines (limon, argile) et une l'alcalinité de l'eau favorisent la rétention des ETM et du phosphore. Cette capacité de cohésion et de rétention de la matrice est néanmoins limitée. En effet, les sources de perturbation du milieu font en sorte que les éléments de structure des sédiments libèrent les contaminants. Par exemple, l'appauvrissement en oxygène dissous à l'interface eau-sédiments et les variations prononcées du potentiel d'oxydo-réduction sont des facteurs qui fragilisent l'équilibre entre les contaminants et les oxydes/hydroxydes. L'exposition à différents environnements chimiques (pH et potentiel d'oxydo-réduction) mène, théoriquement, à une désorption et à une transformation des composés sous des formes plus biodisponibles et plus toxiques que les précédentes (Eggleton et Thomas, 2004). Nos observations au stade-ci de la caractérisation démontrent des sédiments chargés en éléments nutritifs et en ETM retenus par une granulométrie fine et des corps organiques. Les données d'oxydo-réduction obtenues lors des échantillonnages suggèrent l'anaérobiose de certaines zones au fond du lac. Le lien entre les conditions d'anaérobie et la biodisponibilité des contaminants n'est que présumé pour le moment.

La morphologie du lac apporte un élément particulier. En effet, la profondeur moyenne du lac de 3,6 m pourrait être responsable d'évènements de resuspension fréquents à partir des sédiments. La navigation de plaisance et de moto-marines, comme certains vents créent des mouvements d'eau de la surface jusqu'aux sédiments, ce qui crée un dérangement physique des

sédiments (resuspension). La resuspension est une source de changements des conditions chimiques à l'interface eau-sédiments par l'oxydation des sulfures (AVS) et par conséquent un changement du pH. Par rapport aux attaques acides, le lac Saint-Augustin a la capacité de tamponner le pH à l'aide de l'alcalinité importante de l'eau. En sachant qu'un pH basique déplace l'équilibre chimique des ETM vers une précipitation, l'environnement plutôt basique anticipé tendrait à maintenir les ETM sous forme de précipités sédimentés. Quant au phosphore, il devient mobile lorsque le pH augmente, conséquence d'une augmentation de la productivité primaire. Christophoridis et Fytianos (2006) mentionnent que l'accroissement de la biomasse végétale, phénomène lié à l'eutrophisation, est un facteur d'influence de la rétention du phosphore sédimenté des lacs étant donné que l'activité synthétique augmente le pH de la colonne d'eau.

Les potentiels d'oxydo-réduction observés inférieurs à 200mV permettent de considérer qu'à l'interface eau-sédiments du lac St-Augustin, les ETM et le phosphore des sédiments sont exposés à des conditions réductrices. Les processus cinétiques régulant les relargages des ETM durant les changements de potentiel rédox sont pauvrement compris (Eggleton et Thomas, 2004). En effet, l'interaction entre les ETM et les fractions comme les oxydes et les carbonates ne peuvent être prédits avec exactitude. Ces fractions sont sensibles aux changements de pH et de pE, les dynamiques de liaisons influencées par des équilibres d'oxydo-réduction sont probables à l'intérieur des sédiments du lac St-Augustin. Quant au devenir du phosphore dans les sédiments, il est aussi lié aux conditions du potentiel d'oxydo-réduction. Le phosphore qui est adsorbé aux oxydes / hydroxydes (Fe, Mn) devient mobile lorsque le potentiel rédox près des sédiments diminue (Rydin, 2000). La relation entre le phosphore, les ETM et la fraction liante change en fonction des conditions oxydation/réduction de l'interface. Préciser le cycle d'oxydo-réduction des sédiments, c'est délimiter les périodes pendant lesquelles les sédiments n'agissent plus comme réservoir pour les ETM et le phosphore.

Par conséquent, les facteurs comme le pH, le potentiel redox et la température ont une influence sur la rétention des concentrations totales des ETM et du phosphore dans les sédiments. L'eutrophisation a engendré progressivement une élévation du pH dans la colonne d'eau. Les ETM présents ont précipités dans le fond du lac et ont sédimentés. Bien que les concentrations totales ne soient pas des outils sensibles et performants pour prédire et quantifier les concentrations chimiques relarguées, elles permettent de calculer le facteur d'enrichissement des composés dans le temps (Guo et al., 1997). Ainsi, par rapport aux données de 1993 obtenues pour le lac Saint-Augustin, les concentrations d'ETM sont en progression, passant de 3,2 mg/kg à 6,9 mg/kg pour l'arsenic, de 0,6 mg/kg à 2,3 mg/kg pour le cadmium, de 18,4 mg/kg à 39 mg/kg pour le cuivre, de 0,05 mg/kg à 0,13 mg/kg pour le mercure, de 28,8 mg/kg à 39 mg/kg pour le nickel, de 24,3 à 75 mg/kg pour le plomb et de 121,3 à 272 mg/kg pour le zinc. Les sources de contamination en ETM sont diffuses. La proximité d'axes routiers et le périmètre urbain situé dans le bassin-versant sont des explications à l'enrichissement en ETM des sédiments. En ce qui a trait à l'enrichissement des nutriments dans les sédiments, les données de la présente étude étaient, à ce jour, les seules données répertoriées. Bien que l'on peut supposer que les concentrations initiales en phosphore et en azote kjeldahl dans les sédiments n'étaient pas de cet ordre avant 1940, les concentrations actuelles sont représentatives de l'état d'eutrophisation du lac St-Augustin. Les causes de cet enrichissement sont la non-conformité des installations septiques, les activités agricoles passées et présentes dans le bassin-versant.

Les concentrations totales de nutriments (NTK, phosphore) et d'ETM sont des indicateurs de contamination, mais elles ne fournissent pas d'information précise sur la nature des liens qui unit les contaminants (ETM et phosphore) aux sédiments et sur la nature de ces liens dans les conditions décrites dans la caractérisation. En effet, prédire le devenir des contaminants sans connaître la

spéciation augmente les risques d'erreur d'interprétations. En se basant uniquement sur les comparaisons des teneurs des contaminants par rapport aux seuils de qualités existants, l'azote kjedahl, le phosphore et la majorité des ETM représentent, en fonction des critères de qualité établis, un risque pour l'écosystème. En fait, l'ensemble de la concentration totale ne participe pas aux échanges entre l'environnement et le biote. D'autant plus que les conditions connues d'anaérobie, de resuspension et de tamponnement du pH à l'interface influencent la spéciation qui a une variabilité temporelle. Nous pouvons supposer que les sédiments du lac St-Augustin n'échappent pas à cette règle et lors d'évènement de perturbation physico-chimique et de relargage, les espèces disponibles se concentrent davantage dans la colonne d'eau que dans les sédiments. Cette hypothèse pourrait être mesurée afin de connaître le taux de relargage du phosphore en fonction des saisons et des équilibres physico-chimiques du milieu. Les taux de relargage permettraient de prévoir les périodes propices de blooms de cyanobactéries à partir des concentrations de phosphore disponible (spéciation) qui sont, elles, susceptibles de participer aux évènements de relargage.

5.1.1 La disponibilité environnementale du phosphore

À l'intérieur de la spéciation du phosphore, les données relatives aux oxydes/hydroxydes sont une indication du potentiel chimiquement disponible pour les végétaux dont les algues, les macrophytes et les cyanobactéries. La concentration disponible de phosphore a été évaluée à 200 mg/kg. En reprenant cette concentration et selon le calcul massique pour établir la concentration d'un composé dans l'eau interstitielle, il est possible d'estimer une valeur de 66,7 mg/L de phosphore solubilisé. Ce résultat s'appuie sur la prémisse de base que 100% du phosphore lié aux oxydes/ hydroxydes de fer est influencé par la physico-chimie du milieu et se relargue dans la phase aqueuse. À partir de cette estimation, la comparaison avec les critères de qualité de l'eau de surface du Ministère du Développement durable, de

l'Environnement et des Parcs (MDDEP) du Québec permet d'établir un niveau de risques. Le critère de qualité du MDDEP est, pour la protection de la vie aquatique, une concentration totale de phosphore dans l'eau de surface valeur de 0,03 mg/L. Le pire scénario est, évidemment, que l'ensemble du phosphore contenu au niveau de la fraction oxyde/hydroxydes de fer se solubilise. Dans ce cas, le critère de qualité est dépassé 2 233 fois. Même si seulement 1 % du phosphore disponible se solubilise, une concentration de 0,67 mg/L de phosphore dépasse 22 fois le critère de qualité avancé par le MDDEP. Selon les calculs, le scénario comportant le moins de risques d'enrichissement de l'eau de surface est le relargage de moins de 0,01% du phosphore disponible. La réalité, pour le lac St-Augustin, se situe quelque part entre le pire et le meilleur scénario. Dans cette éventualité, le relargage d'une proportion entre 0,01 et 100 % de phosphore disponible génère des concentrations supérieures aux critères de qualité établis. Ces calculs de scénario soulignent l'importance du rôle des sédiments en tant que source interne en phosphore pour le lac St-Augustin.

Du côté du phosphore en relation avec le calcium, la plus grande proportion de phosphore a une relation théoriquement stable avec les composés de calcium comme l'apatite. Les apatites ont longtemps été considérées comme stables dans les sédiments. Cependant, Golterman (2001) rappelle que ces formes de liaisons ne sont pas totalement invariables dans les sédiments. L'apatite peut se dissoudre lorsque les conditions réductrices apparaissent ou lorsque le pH diminue. La réduction du pH produit du CO₂, ce qui engendre la dissolution de l'apatite. Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction sont interreliés, ils contrôlent la solubilité de l'apatite. Lorsque dissous, le phosphore lié à l'apatite est ré-adsorbé sur les oxydes de fer présents. Il faut donc considérer que le phosphore relié à l'apatite peut être plus mobile et plus soluble que prévu. La présence des conditions réductrices à l'interface eau-sédiments du lac St-Augustin est connue. L'abaissement du pH et la dissolution des apatites sont peu probables, car l'alcalinité de l'eau du lac peut contrecarrer les attaques

acides. Des précisions devraient être apportées afin de comprendre l'implication du potentiel rédox vis-à-vis des apatites dans les sédiments du lac St-Augustin. Une proportion de 41 % de l'ensemble du phosphore est reliée à ces composés de calcium.

Une autre fraction des sédiments peut représenter une source de mobilisation du phosphore : la matière organique. Boström et *al.* (1988) ont remarqué que la minéralisation de la matière organique diminue la concentration de phosphore d'origine ou lié à la matière organique. Pendant le processus de décomposition, un transfert du phosphore a lieu entre la matière organique et les autres fractions liantes. Le phosphore d'origine organique au niveau des sédiments des lacs eutrophes n'est donc pas statique et peut enrichir à son tour les eaux de surface en phosphore disponible. Ce phénomène est observé surtout pendant la période estivale (juin-août). La décomposition crée la dégradation (par les microorganismes et les invertébrés) des liens entre le phosphore et la matière organique en un lien plus faible et par conséquent vers d'autres fractions du sédiment comme les oxydes et hydroxydes de fer (P-Fe) (Goedkoop et Pettersson, 2000). La nature de la matière organique présente dans les sédiments du lac St-Augustin n'est pas connue. Les liens entre le phosphore et la matière organique ne sont donc pas explorés exhaustivement dans la présente étude, mais les résultats chimiques d'extraction sélective permettent d'avancer que la proportion de phosphore liée à la matière organique obtenue est de nature plutôt extractible. En effet, il a été expliqué au sujet des résultats de l'extraction sélective que les réactifs employés ne permettent sans doute pas d'extraire le phosphore inclus dans des structures organiques plus complexes.

D'un point analytique, seule la fraction résiduelle ne présente pas de possibilité de relargage du phosphore à partir des sédiments du lac Saint-Augustin, à court ou à long terme. La méthode d'extraction sélective du phosphore utilisée (Ruban et *al.*, 2001a et b) lors de cette étude a permis d'isoler le phosphore lié

aux oxydes de fer, aux composés de calcium et à la matière organique. Toutefois, la somme de ces fractions ne totalise pas la concentration totale de phosphore issue de procédures de digestions plus puissantes (sulfurique et nitrique). La présence de composés organiques comme le phytate (inositol polyphosphate) et les acides humiques et fulviques pourrait expliquer cet écart. En effet, les composés organiques séquestrent et emprisonnent les molécules de phosphore. Nous pouvons supposer qu'une proportion de phosphore organique est réfractaire au réactif employé (3,5 N HCl). D'ailleurs, Ajibaye et *al.* (2004) utilisent l'acide sulfurique et le peroxyde d'hydrogène pour extraire le phosphore organique réfractaire. La plupart des sédiments ont plus de 50 % du phosphore total sous forme organique (De Groot et Golterman, 1993). La digestion avec l'acide sulfurique à pH 2 permet d'extraire le phosphore fortement lié dans les chaînes de ces molécules organiques. Le phosphore organique et le phosphore résiduel comptent pour 43 % de la répartition du phosphore total, cette proportion semble plus en accord avec le 50 % avancé dans la littérature.

En considérant les résultats de la disponibilité du phosphore à travers l'extraction sélective, la spéciation démontre que 16 % du phosphore est immédiatement biodisponible pour les algues, suivi de 16 % et 41 % du phosphore lié respectivement à la matière organique et aux composés de calcium. Ceci démontre un potentiel de disponibilité d'un tiers de tout le phosphore contenu dans les sédiments du lac St-Augustin. Dans un contexte d'eutrophisation et de cyanobactéries, les sédiments participent et renforcent le cycle d'auto suffisance en phosphore du lac St-Augustin. Les concentrations de phosphore disponible sont telles que même sans l'apport externe provenant de ruissellement à l'intérieur du bassin-versant, les sédiments sont en position de relarguer le phosphore nécessaire à maintenir active la biomasse en place.

5.1.2 La disponibilité environnementale des éléments traces métalliques (ETM) des sédiments

L'analyse chimique des sédiments du lac Saint-Augustin démontre une forte concentration totale extractible pour les ETM. La répartition de la spéciation des ETM à travers les sédiments permet, dans un premier temps, de constater que les ETM dits solubles ou échangeables sont négligeables. Individuellement et préférentiellement, le cadmium contenu dans les sédiments se retrouve au niveau de la fraction résiduelle. Toutefois, la fraction des carbonates tient la deuxième place pour lier le cadmium à l'intérieur des sédiments. Les carbonates offrent une force de liaison plus faible et par conséquent le cadmium et les autres ETM associés à ceux-ci sont plus mobiles. Comme le cadmium, le plomb et le zinc ont cette affinité avec les carbonates. Toutefois, selon la spéciation des ETM, le plomb et le zinc sont liés principalement aux oxydes et aux hydroxydes dans les sédiments du lac St-Augustin. Pempkowiak et al. (1999) ont remarqué cette affinité du plomb et du zinc des sédiments pour la fraction « oxydes et hydroxydes de fer ».

La matière organique, pour l'ensemble des ETM, fait office de réservoir et accumule les ETM à l'intérieur des sédiments, particulièrement le cuivre. Les liaisons des métaux avec la matière organique sont stables dans des conditions aérobies, les métaux se complexent et précipitent avec les acides organiques. Dans un environnement anoxique, toutefois, ces liaisons sont plus faibles. Ngiam et Lim (2001) mentionnent que la spéciation du cuivre pour des sédiments anoxiques est dominé par la fraction organique et les sulfures (AVS). Cette faiblesse de liaison lorsque l'environnement est réducteur explique pourquoi les ETM rattachés à la matière organique sont considérés disponibles, en sachant l'importance de cette dernière dans la rétention des composés chimiques dans les sédiments. Cette association préférentielle entre le cuivre et la matière organique est bien connue (Tessier et al., 1979. Mulligan et Azma, 2003. Ngiam et Lim, 2001). Les résultats de spéciation obtenus pour

le lac Saint-Augustin concernant le cuivre, le plomb et le zinc sont en accord avec les affinités mentionnées dans la littérature.

Le tableau 5.1 les concentrations des ETM dits disponibles selon l'extraction séquentielle sélective sont supérieures aux concentrations individuelles répertoriées dans les banques de données d'écotoxicologie telle que *Ecotox* de U.S EPA.(Annexe C-4).

Tableau 5-1. Comparaison des données des concentrations disponibles des ETM dans les sédiments du lac St-Augustin et les données répertoriées de mortalité dans la banque de données écotoxicologiques.

<i>ETM</i>	<i>Composés toxiques de référence</i>	<i>Concentrations disponibles dans les sédiments du lac St-Augustin (mg/kg)*</i>	<i>Données de CL₅₀-48h. minimales de Daphnia magna (mg/l)**</i>	<i>Données de CL₅₀-48h. maximales de Daphnia magna (mg/l)**</i>
Cadmium	Cd	1,4	0,024	0,118
Chrome	Cr	12,4	0,002	0,16
Cuivre	Cu	20,4	0,026	0,054
Nickel	NiCl	16,1	1,15	7,3
Plomb	Pb	71,5	3,6	5,3
Zinc	ZnCl	216,5	9,8	nd

* En accord avec la définition opérationnelle avancée par Mowat et Bundy (2001).

** Données provenant de la Banque *Ecotox* du U.S.EPA pour une solution liquide.

Par conséquent, il est possible d'affirmer, en regardant le tableau 5.1 et selon les valeurs calculée des ETM solubilisés (Annexe C-6), que des effets toxiques pourraient être observés en fonction de la solubilisation possible de ces ETM présents dans les sédiments. Bien que lors d'une étude de caractérisation antérieure, les résultats des concentrations des ETM dans l'eau de surface du lac St-Augustin étaient situés sous la limite de détection de la méthode (Bergeron et al., 2002), ceci ne démontre pas l'absence complète d'ETM dans l'eau du lac. En fait, en accord avec le tableau 5.1, les concentrations létales

de la daphnie CL_{50-48h} sont nettement inférieures aux limites de détection pour le cadmium, le cuivre et le chrome. Ce constat renforce l'utilisation des tests toxicologiques pour documenter la dimension biodisponibilité concernant l'écart entre la limite de détection des méthodes d'analyse et les concentrations réelles des contaminants présents. Dans le cas du lac St-Augustin, il est difficile de prétendre que l'eau de surface n'engendre aucun effet toxique en se basant uniquement sur l'absence de résultats chimiques. En considérant que les sédiments sont actifs et dynamiques au niveau des échanges avec la colonne d'eau, nous pouvons estimer des concentrations probables d'ETM provenant des sédiments et transférées dans l'eau de surface. Ces calculs (Annexe C-6) découlent de l'hypothèse que 100 % des ETM considérés disponibles participent aux échanges à l'interface eau-sédiments. Les données de concentration de toxicité létales du tableau 5.1 sont inférieures aux concentrations calculées des ETM disponibles et solubilisés. La probabilité qu'un événement de relargage puisse solubiliser 100 % des ETM disponibles est faible, néanmoins la probabilité d'un tel phénomène augmente pour des relargages contenus dans les proportions de 25 à 35 % des ETM disponibles. Dans ces concentrations, les risques de toxicité chronique, sublétales et létales sont réels, notamment pour le cadmium. Les concentrations disponibles à la base de ces prédictions proviennent des résultats de spéciation.

Au niveau des résultats de la spéciation, certains points ont été notés. Notamment, la digestion du sédiment de référence (PAC-S) a démontré que le chrome extrait représentait seulement 58 % de la concentration totale dans les sédiments. Nous pouvons poser l'hypothèse selon laquelle la matière organique des sédiments pourrait, comme dans le cas du phosphore, séquestrer solidement les composés les rendant réfractaires aux réactifs d'extractions d'employés. Le schéma opérationnel d'extraction séquentielle sélective ne permet pas de faire la distinction entre les métaux associés faiblement à la matière organique, aux acides humiques et fulviques, puis aux sulfures. Campenella et *al.* (1995) proposent l'ajout de ces étapes distinctives

par différents réactifs à la suite de l'extraction des ETM de la matière organique par 0,1 M HCl. De même, les auteurs recommandent l'acide fluorhydrique afin de solubiliser les ETM fortement attachés aux silices et composés organiques. En effet, la destruction de la matière organique est incomplète par l'utilisation du peroxyde d'hydrogène uniquement. Ce point permet d'affirmer que les ETM liés à la matière organique dans les sédiments du lac St-Augustin sont extractibles dans le milieu, ce qui justifie leur présence dans la catégorie des ETM disponibles pour l'environnement.

D'autres auteurs suggèrent que la séquence opérationnelle d'extraction séquentielle sélective sur des sédiments anoxiques ne détermine pas correctement la spéciation des ETM. Ngiam et Lim (2001) expliquent cette problématique par l'extraction de fractions non-spécifiques, par la ré adsorption des ETM durant le procédé et par l'oxydation possible des sédiments en présence des réactifs. Les ETM des sédiments anoxiques oxydés par l'extraction séquentielle sélective sont relâchés de la fraction sulfure vers l'eau interstitielle et redistribués vers les autres fractions géochimiques. Il y a une diminution de la concentration des ETM présents dans la fraction sulfure/organique au profit des fractions plus labiles. Le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb sont rattachés à la forme organique et aux sulfures dans les conditions anoxiques. Théoriquement, la disponibilité des ETM dans les sédiments anoxiques est reliée fortement aux sulfures volatiles en milieu acide (AVS). Par conséquent, la connaissance de ces liens entre les sulfures et les ETM a son importance pour prédire la disponibilité des ETM parce qu'une fois oxydés le sulfure relâche l'ETM. Dans les conditions *in situ*, ces liens sont souvent insolubles et indisponibles (Mc Carthy et *al.*, 2004). La détermination des sulfures (AVS) n'était pas à l'étude pour les sédiments du lac Saint-Augustin. L'importance des AVS dans la détermination de la spéciation des ETM des sédiments du lac Saint-Augustin serait à considérer ultérieurement. Cette étape, combinée avec la caractérisation du cycle spatio-temporel du potentiel d'oxydo-réduction à l'interface, pourrait apporter des éléments

d'information supplémentaire sur la mobilité et le potentiel de relargage des ETM en fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

La connaissance de la spéciation des sédiments oxydés est un outil permettant d'évaluer la portion dite disponible des ETM dans les sédiments dont les conditions *in situ* sont anoxiques. La possibilité d'évènements de resuspension et d'oxydation des sédiments est entière dans le cas du lac St-Augustin. Les informations fournies par la spéciation, à l'aide de l'extraction séquentielle sélective permettent de juger du caractère disponible des ETM dosés dans les sédiments. Le cuivre, le plomb et le zinc sont davantage susceptibles de se retrouver associés par des liens plus faibles aux carbonates, à la matière organique et aux oxydes/hydroxydes, selon nos résultats obtenus.

Jusqu'à maintenant le pH, le pE ont été des facteurs régularisant la spéciation des ETM. Il est aussi démontré qu'une température élevée (20 °C) provoque une augmentation de l'activité microbologique dans les sédiments, ce qui induit une réoxydation biochimique des sulfures en sulfates et la libération des ETM (Peterson et al., 1997). La température de l'eau notée du lac St-Augustin dépasse la valeur de 20°C à la surface de l'eau pendant la période estivale, elle est en moyenne de 15 °C à l'interface des sédiments. Ces observations pourraient expliquer la concentration importante de sulfates dans l'eau interstitielle et souligner l'importance des phénomènes microbiologiques dans l'étude de la mobilité du phosphore et des ETM.

5.2 L'évaluation de la biodisponibilité toxicologique des contaminants dans la phase aqueuse et solide des sédiments

Les concentrations des ETM disponibles dans les sédiments du lac Saint-Augustin ont démontré un potentiel de toxicité basé sur la force des liaisons entre les contaminants et les constituants des sédiments. Ce potentiel semble plus élevé en regard de la spéciation qu'au niveau de la série de tests écotoxicologiques effectués. Les résultats de toxicité de la phase aqueuse

démontrent que les tests utilisant le micro-crustacée (daphnie) et la bactérie (Microtox) n'ont pas établi de réponse significative de toxicité en présence des contaminants dissous dans l'eau interstitielle. Keddy et *al.* (1995) mentionnent d'ailleurs que la réponse du test Microtox est variable pour une phase aqueuse des sédiments. Cheung et *al.* (1997) ont davantage obtenu une corrélation significative entre les réponses de Microtox sur phase solide et les données chimiques.

Le test de mortalité démontre habituellement une certaine sensibilité aux contaminants (Keddy et *al.*, 1995). En se basant uniquement sur les résultats issus de la mortalité de la daphnie, les sédiments du lac St-Augustin ne présenteraient pas de toxicité. La présence d'éléments dans l'eau interstitielle n'a donc aucun effet sur la bactérie et le micro-crustacé. Cependant, l'évaluation de la toxicité des sédiments par une méthode utilisant un organisme comme le micro-crustacée et un paramètre d'étude (*end point*) n'est pas suffisante et demeure incomplète pour juger de la présence de contaminants dans la phase liquide (Martinez-Madrid et *al.*, 1999).

Le test toxicologique de l'algue (*Pseudokircheriella subcapitata*) est un test connu pour être sensible aux composés organiques ou métalliques toxiques contenus dans l'eau. Cette sensibilité est supérieure à celle observée pour les organismes plus évolués (Carter et *al.*, 1998). Les quatre niveaux d'intensité de réponse obtenus (figure 4.8) pour l'inhibition de la croissance illustrent cette sensibilité et démontrent un gradient de toxicité pour les échantillons d'eau interstitielle à l'étude. Concernant les sédiments du lac Saint-Augustin, il s'avère que les ETM ne sont pas responsables de ces variations d'inhibition de croissance. Sur la base des concentrations des ETM présents dans les sédiments, aucune relation de concentration-effet ne peut être démontrée, ce qui n'écarte pas complètement le rôle des ETM dans la toxicité observée. La complexité des relations entre les métaux (synergie, antagonisme) peut être un élément explicatif de l'absence de relation concentration-effet. Ainsi que la présence hypothétique de d'autres éléments non caractérisés dans l'eau

interstitielle, comme l'arsenic, le mercure ou l'ammoniaque, peut représenter un agent de toxicité.

Chapman et *al.* (2002) remettent en doute l'utilisation de l'eau interstitielle pour des sédiments d'origines anoxiques, puisque l'effet résultant des manipulations d'extraction change la nature de l'eau interstitielle. L'oxydation des sulfures solubilise les ETM reliés à ces derniers. La toxicité augmente suite à l'oxydation des sédiments. Afin de contourner ce fait, on suggère l'utilisation de tests toxicologiques *in situ* conjuguée à la série de tests en laboratoire. Rossi et Beltrami (1998) ont mis en évidence que les tests toxicologiques *In situ* sont plus réalistes par rapport aux conditions sur le terrain.

Les résultats obtenus démontrent que l'inhibition de la croissance algale concorde positivement aux variations de la concentration de phosphore dit disponible. Cette forte relation entre la réponse de l'algue et le phosphore lié aux oxydes/hydroxydes de fer démontre la biodisponibilité du phosphore. L'effet de stimulation du phosphore est évident. Par conséquent, cette relation appuie l'hypothèse selon laquelle les sédiments du lac Saint-Augustin sont une source de phosphore.

Par ailleurs, la relation entre les essais de germination et le phosphore disponible n'a pas pu être démontrée. Le phosphore disponible ne semble pas influencer les réponses de croissances des paramètres d'étude de la germination de l'orge. L'orge a démontré une réponse de toxicité pour les trois stations d'échantillonnage à l'étude. Archambault et *al.* (2004) ont noté que le paramètre de la germination de l'orge provoque de faibles réponses pour des sédiments contaminés par les ETM. Nos résultats corroborent cette observation. Les paramètres utilisant la longueur de la racine et de la tige semblent plus appropriés pour l'étude des ETM dans les sédiments du lac Saint-Augustin. Le paramètre le plus sensible du test, est l'inhibition de la longueur racinaire. Les résultats obtenus démontrent deux niveaux de

réponses d'inhibition de la longueur parmi les 3 stations à l'étude. Notons que la zone sud-ouest du lac est la plus inhibée. Sur la base des concentrations d'ETM disponibles, les stations F2 et G5 étaient pressenties pour obtenir une réponse d'inhibition plus élevée. La réponse d'inhibition supérieure de A2 est peut être attribuable à l'incapacité physique du sédiment à retenir fortement les ETM pour la zone sud-ouest du lac. Les ETM présents dans les sols ou les sédiments sont assimilables par la biomasse végétale lorsque les paramètres physico-chimiques du milieu le permettent, cela change la biodisponibilité toxicologique des contaminants (Fuentes et *al.*, 2004).

Il est plus difficile de comprendre le lien entre la réponse d'inhibition racinaire et les ETM de la fraction organique. Les sols dont le contenu en métaux associés à la matière organique ne démontrent habituellement pas une disponibilité des ETM (Fuentes et *al.*, 2004). Dans le cas du lac St-Augustin, la variation de l'inhibition de la longueur racinaire est influencée par la concentration de cadmium, de chrome, de cuivre, de nickel, de plomb et de zinc associée à la fraction de la matière organique des sédiments. La compréhension de ce phénomène repose peut-être sur la connaissance approfondie de la nature de la matière organique présente dans les sédiments, du niveau de décomposition et de minéralisation. En fait, la relation entre la capacité des sédiments à retenir l'eau (taux d'humidité) et la toxicité peut expliquer que les ETM faiblement retenus par la matière organique présente et la granulométrie des sédiments soient accessibles dans le milieu. Le rôle et la nature de la matière organique sont perceptibles dans la capacité de séquestrer ou de libérer des ETM. Il est aussi possible de regarder du côté de la méthode d'extraction séquentielle sélective. Il a été démontré que cette méthode utilise le peroxyde d'hydrogène, ce qui ne détruit que partiellement la matière organique à des niveaux de teneur élevée (Campanella et *al.*, 1995). Hypothétiquement, les ETM identifiés comme reliés à la matière organique sont sans doute plus mobiles et extractibles que prévus. Dans une étude de spéciation et de bioaccumulation des ETM dans les moules, Pempkowiak et *al.* (1999) ont

remarqué que l'accumulation du cuivre dans les tissus est attribuable à la biodisponibilité élevée des ETM reliés aux substances humiques. Ceci démontre que la fraction organique des sédiments influence la disponibilité environnementale de certains ETM comme le cuivre.

L'intégration des résultats de toxicité obtenus pour la phase aqueuse et la phase solide, permettent de constater une différence dans la répartition spatiale des zones de toxicité pour le lac St-Augustin. En fait, la différence d'amplitude des réponses au niveau de la zone sud-ouest du lac est difficilement explicable sur la base unique de la différence de substrat entre les tests sur phase aqueuse ou solide. D'autres facteurs comme la solubilité des agents toxiques pour l'une ou l'autre des phases et les mécanismes d'absorption des organismes à l'étude peuvent expliquer les variations observées.

L'étude de Carter et *al.* (1998) a démontré que les résultats des données chimiques ne correspondent pas nécessairement avec les données toxicologiques. Ceci renforce la nécessité d'évaluer la biodisponibilité toxicologique afin de compléter les données de disponibilité environnementale. En effet, les contaminants comme les ETM du lac St-Augustin n'expliquent pas entièrement les variations de réponse de toxicité obtenues tant pour l'algue que pour l'orge. De même, la biodisponibilité toxicologique des ETM du lac St-Augustin n'est pas entièrement et strictement reliée aux résultats de disponibilité environnementale. Il est pertinent de considérer la possibilité que d'autres facteurs, comme le phosphore dans le cas de l'algue, peuvent influencer les signes de toxicité.

5.3 Synthèse des évènements de relargage

Le relargage des contaminants (ETM et phosphore) a été étudié à l'aide de colonnes dans lesquelles les sédiments ont été soumis à des variations de

conditions de pH et de concentration en oxygène dissous. Les colonnes de relargage ont souligné l'équilibre entre le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration en oxygène dissous. L'oxygène influence directement le potentiel rédox. Un potentiel rédox négatif n'a pas été obtenu dans aucune colonne, malgré les conditions anaérobies présentes dans le système. La condition attendue était l'atteinte d'un potentiel rédox négatif, ce qui a causé une variation de la durée des essais anaérobies. Bachmann et *al.* (2001) suggèrent le contrôle des conditions rédox (Eh)-pH à l'interface des sédiments par la présence des couples « rédox » des minéraux, comme le fer. Les auteurs rappellent que la réduction du sulfate et du Fe(III) est connue pour causer une augmentation du pH, inversement, une oxydation des éléments produit dans le milieu une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction et la baisse du pH. Un pH acide indique la consommation de l'oxygène pour l'oxydation du Fe(II).

La présence du fer, du manganèse et du sulfate a influencé les équilibres physico-chimiques. La relation entre la concentration en oxygène dissous est fortement corrélée au pE pour les échantillons aérobies ($R^2=0,8040$, $p=0,0155$) et cette relation ne tient plus pour les échantillons anaérobies. Cela souligne le contrôle du potentiel rédox négatif par les couples Fe et Mn dans les sédiments.

L'écart entre le potentiel rédox mesuré sur le terrain et celui obtenu dans les colonnes de relargage est dû, partiellement, à la manipulation des échantillons de sédiments et à la différence de température de l'eau. La température de l'eau obtenue dans les colonnes est en moyenne de 5 °C, ce qui représente une température réaliste pour l'ensemble des lacs stratifiés. Or, la température de 15 °C de l'eau à l'interface eau-sédiments obtenue lors d'échantillonnage peut indiquer que les cinétiques de réactions et la saturation en oxygène dissous dans l'eau du lac sont très différentes des conditions expérimentales en laboratoire. La contribution de l'activité microbologique dans la dégradation

de la matière organique est une explication appropriée, une température plus chaude favorise une meilleure dégradation. Le traitement par choc thermique pour inactiver l'activité microbiologique des colonnes a permis d'isoler les phénomènes physico-chimiques de relargage. La consommation de l'oxygène dissous est un phénomène constant par les micro-organismes et contribue à l'instauration de conditions réductrices.

5.3.1 La réponse du phosphore et des ETM aux variations des conditions physico-chimiques

Les concentrations dosées de phosphore au niveau des relargages ont une grande variabilité à l'intérieur d'une même catégorie de conditions, c'est-à-dire pour une combinaison entre les conditions d'oxygénation et de pH (aéro-acide, aéro-basique, ana-acide et ana-basique). Ces écarts entre les valeurs sont attribuables à la durée expérimentale des essais. Les plus grandes concentrations de relargage sont dosées pour un pH basique et un temps d'exposition plus étendu. La dispersion des valeurs rend difficile l'interprétation. Néanmoins, il ressort que le phosphore est principalement adsorbé sur les particules ou sur les oxydes/hydroxyde de fer. Le dosage au chromatographe ionique n'a pas détecté les ortho-phosphates.

Le phosphore disponible est lié aux espèces de fer dans les sédiments. Il est suggéré qu'un ratio de Fe : P peut permettre d'évaluer la capacité des oxydes de fer à retenir le phosphore (Romero-González et *al.*, 2001). Le relargage du phosphore inorganique dissous (disponible) dans l'eau est causé, selon les modèles classiques d'adsorption, par la réduction des oxydes ferriques (Fe^{3+}). Lehtoranta et Heiskanen (2003) font le lien entre le fer et le phosphore par des cycles d'oxydo-réduction régis principalement par le fer. Un ratio massique de 3,6 Fe : P (p/p) de référence est suggéré par ces auteurs. Un ratio inférieur à 3,6 exprime un relargage du phosphore inorganique dissous. À l'inverse, un ratio trop élevé Fe : P favorise le pouvoir d'adsorption des oxydes ferriques pour le phosphore. Concernant les sédiments du lac Saint-Augustin, l'étude a

démontré que les ratios de Fe : P sont de 17,0 à 19,4. Selon le ratio, les oxydes de fer sont abondants et sont des agents très déterminants pour le relargage du phosphore dans les sédiments à l'étude. Ce ratio explique la capacité de rétention des sédiments pour le phosphore, mais aussi le caractère disponible en fonction des facteurs physico-chimiques.

Les conditions aérobies ont induit les plus fortes concentrations de phosphore total dans les relargages. Cette tendance est à l'encontre des faits observés dans la littérature. En effet, un relargage plus important du phosphore est observé dans les conditions expérimentales pour des sédiments soumis à un environnement anaérobie (Rydin, 2000). Ruban et Demare (1998) ont remarqué que lorsque la concentration en oxygène se situe au-dessus de 0,5 mg/L, les conditions oxiques sont maintenues et il n'y a pas de flux de phosphore des sédiments vers l'eau. Le relargage est initié à l'interface eau-sédiments lorsque la concentration en oxygène dissous diminue sous la barre du 0,5 mg/l, ce qui cause, par conséquent, la chute du potentiel rédox. Au niveau des colonnes de relargage, la relation entre la présence d'oxygène et un relargage de phosphore est atypique. La présence de phosphore relargué dans un cas similaire est attribuée à l'oxydation de la vivianite, un minéral commun dans les sédiments anoxiques (Caille et al., 2003). Nous devons donc considérer les résultats de relargage du phosphore davantage par rapport à la réduction théorique des oxydes (ratio Fe/P) qu'en fonction des conditions expérimentales.

En regard des ETM et des liens plus fragiles avec les fractions des sédiments, il était attendu de retrouver des concentrations de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc. Cette prédiction était basée selon les résultats de spéciation dans lesquelles des proportions d'ETM sont liées aux composés de carbonates et aux oxydes/hydroxydes. Or, seule la solubilisation du fer, du manganèse et du zinc est quantifiable dans cette étude. Dans une étude similaire d'évaluation du relargage des ETM pour des sédiments comparables (matière organique,

granulométrie, teneur ETM), Caille et *al.* (2003) ont observé la variation de la concentration des ETM dans le temps sur une période de 77 jours. Ainsi, le zinc a démontré une mobilité avec une concentration notée de 100 µg/l qui a diminué à partir du quatorzième jour d'expérimentation. Le plomb a été détecté à 4 µg/l dans la solution et la concentration a chuté après 12 heures. Quant à la concentration du cuivre dans l'eau, elle atteignait 11 µg/l au bout de 76 jours. La diminution de la solubilité du zinc et du plomb est reconnue dans ce type d'expérience de suspension/oxydation. Un déplacement des ETM est provoqué dans les sédiments anoxiques vers l'eau, puis vers les fractions solides plus disponibles.

Les résultats de relargage plus importants dans les conditions « acide-aérobie » sont en accord avec les résultats de Caille et *al.* (2003). Dans ce cas, en considérant les limites de détection des ETM, il est normal que le cuivre et le plomb n'ont pu être dosés dans les relargages « aérobie ». Il est donc possible d'affirmer alors que l'oxygénation des sédiments anoxiques crée des conditions d'instabilité des ETM à travers les fractions des sédiments. Une anoxie constante consoliderait les ETM vers des relations plus stables avec les sulfures par exemple. Dans une situation où le pE et le pH changent peu, le relargage des ETM est donc négligeable. Lors d'événement de remise en suspension des sédiments anoxiques, les ETM co-précipités ou adsorbés sur les composés de sulfures (FeS et MnS) se solubilisent rapidement (Eggleton et Thomas, 2004). Les résultats de relargage du fer, du manganèse et du zinc sont expliqués par leur solubilité rapide dans un contexte de réoxydation. Nos résultats démontrent que la concentration de fer solubilisé dépend de la teneur en oxygène dissous et que le manganèse est influencé par le pH. Dans le cas du lac St-Augustin, la probabilité de remise en suspension des sédiments est élevée. En fonction des données de relargage obtenues pour les conditions « aérobies », la solubilisation des ETM contenus dans les sédiments remis en suspension est appréhendée lorsque le potentiel rédox diminue à l'interface eau-sédiments ou lorsque le pE fluctue continuellement.

Les données de relargage indiquent que les conditions « anaérobie-basique » sont les conditions qui favorisent le moins la solubilisation des ETM parmi les quatre conditions testées. Cette tendance est expliquée par l'absence d'oxydation et d'attaques acides des sédiments. En effet, un pH basique favorise davantage la précipitation des ETM que leur solubilisation. Il était attendu, cependant, que les conditions « anaérobie-acide » seraient étroitement reliées à la mobilisation des ETM des sédiments. Il est possible que les conditions réductrices à l'interface eaux-sédiments n'aient pas favorisé de mouvement particulier des ETM vers l'eau dans la mesure où les composés de fer et de manganèse sont les responsables des équilibres d'oxydo-réduction. Ces équilibres n'ont peut-être pas été établis à l'intérieur de la durée expérimentale.

5.3.2 La réponse toxicologique aux variations des concentrations des ETM dans les relargages

L'organisme *Daphnia magna* a démontré une réponse de mortalité pour l'ensemble des échantillons « acides », à l'exception de la combinaison aéro acide pour les stations F2 et G5 dont le précipité formé a empêché la lecture des signes vitaux (battement cardiaque). Quant au test Microtox pour la phase aqueuse de relargage, celui-ci n'a pas établi de réponse toxique.

Quant à l'inhibition de la croissance de l'algue, elle ne peut pas être considérée pleinement au niveau des échantillons non-dilués d'eau de relargage. Étant donné que les tests de mortalité de la daphnie et que l'inhibition de la croissance algale sont rejetés, le paramètre d'inhibition de mobilité de la daphnie est le test permettant de doser significativement l'impact des ETM.

La relation entre les ETM et l'inhibition de la mobilité de la daphnie est modulée selon la présence d'acidité dans les conditions de relargage. L'acidité influence la solubilité du manganèse et la valeur de conductivité. Le manganèse est

répertorié dans les banques de données comme un élément causant une toxicité. En effet, il existe des données de toxicité concernant la daphnie (EC_{50} -24 h : 45-67 mg/L) et le chlorure de manganèse (MnCl) dans la banque de donnée toxicologique de l'*U.S. EPA*. Le lien entre la conductivité et la toxicité est peu documenté. L'hypothèse avancée pour expliquer l'influence de la conductivité est que l'augmentation de la salinité affecterait partiellement la toxicité en entraînant des changements dans la spéciation chimique des ETM et dans les caractéristiques physiologiques de la daphnie (Guéguen et al., 2004). Ainsi, la toxicité dépeint la même tendance que la somme des concentrations du fer, du manganèse et du zinc dans les relargages. Également, d'autres facteurs peuvent influencer cette biodisponibilité, notamment la dureté et le pH.

Ainsi, la biodisponibilité toxicologique des ETM est reliée étroitement au pH. La toxicité sub létale (mobilité daphnie) démontre que les échantillons soumis au traitement acide sont plus toxiques, et cela, même après neutralisation du pH lors de la préparation des échantillons au laboratoire. L'acidité permet la solubilisation du manganèse et peut-être d'autres ETM. Il est possible que des ETM dont la concentration est sous la limite de détection de la méthode ou autres toxiques non caractérisés puissent perturber les organismes exposés. Dans le cas du lac St-Augustin, les effets nocifs liés à l'acidification du milieu et la solubilisation des ETM sont des scénarios peu envisageables. Le pouvoir tampon du lac confère une stabilité au niveau du pH.

5.4 Limites inhérentes à l'étude

D'un point de vue chimique, les limites de détection des ETM n'ont pas permis de doser de façon précise les petites concentrations. Ce problème pourrait être contourné par l'utilisation d'un ICP-MS (analyse spectrométrique de masse couplée à un plasma inductif) permettant de doser les ETM à des niveaux de 0,002 mg/L, ce qui aurait permis de valider la présence du cadmium, du cuivre, du plomb et du nickel dans les eaux de relargage. Également, l'utilisation d'une

méthode d'extraction utilisant l'acide perchlorique et fluorhydrique aurait permis de doser la concentration totale réelle des ETM d'une part et à l'intérieur du schéma d'extraction séquentielle d'autre part. L'utilisation de l'eau régale (*aqua-regia*) possède certaines limites quant à l'extraction du chrome particulièrement. Cette méthode d'extraction ne permet pas de souligner l'importance des sulfures dans les sédiments anoxiques pour lier les ETM. La force de digestion et les réactifs employés sont d'une importance déterminante pour quantifier l'ensemble des ETM fortement associés aux sulfures (AVS).

Le nombre limité de stations choisies au niveau de l'évaluation de la spéciation du phosphore et des analyses toxicologiques est motivé par un certain nombre de facteurs méthodologiques et financiers. En effet, les tests toxicologiques et les méthodes de spéciation sont des analyses spécialisées nécessitant un effort important. Afin d'optimiser le temps alloué et le budget, il faut donc choisir les stations en fonction de critères établis et ce faisant, diminuer le nombre de données. La loi des grands nombres permet un meilleur traitement statistique des données. En réalité, un grand nombre de données facilite l'enlèvement des données aberrantes et solidifie graphiquement les tendances exprimées. Un nombre plus restreint de données requiert la présence d'outils statistiques permettant de valider la pertinence des données présentées afin de minimiser le doute par rapport aux interprétations.

Les limites liées aux colonnes de relargage se rapportent aussi au nombre d'échantillons obtenus. Le nombre restreint d'observations (12) et l'utilisation de nombreuses variables explicatives demande une certaine prudence dans l'analyse des données. Pour chacune des combinaisons de conditions physico-chimiques, trois données de concentrations chimiques et de toxicité étaient disponibles. La variabilité à l'intérieur d'une même combinaison, engendrée par le faible nombre d'observations, permet peu de liberté dans l'interprétation des données. D'un autre côté, l'utilisation de différentes stations entretient cette variabilité de par l'usage de sédiments différents en termes de nature

géochimique et physico-chimique. Par conséquent, la solution serait l'utilisation répétée de stations fixes pour des temps expérimentaux constants, ce qui de supprimerait la variabilité inter-stations.

5.5 Réflexion sur l'évaluation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments

En regard uniquement de la concentration chimique disponible, les ETM mesurés ont un grand potentiel de dangerosité. Or, l'utilisation de quatre tests toxicologiques a démontré que le potentiel de dangerosité et le risque d'écotoxicité ne sont pas étroitement associés à la présence et à l'intensité d'un ETM en particulier ou à la somme de ceux-ci. Les tests les plus sensibles, réalisés avec les végétaux, établissent la toxicité causée par la présence de contaminants. Toutefois, il s'avère que les méthodes de mesure et d'évaluation des effets des ETM dans l'environnement se complexifient, pas seulement par la biodisponibilité et la susceptibilité des organismes exposés, mais aussi par les outils de mesure et leurs limites de détection, les conditions environnementales et l'interrelation entre les ETM (Peakall et Burger, 2003). De même, à l'intérieur d'une solution composée d'un mélange de contaminants classés sous les critères de qualité « sans effet », l'ajout des contaminants contribue significativement à la toxicité de ce mélange. Donc, les interactions des ETM dans les mélanges peuvent mener à des effets antagonistes et synergiques. Les effets de synergie peuvent, de la part de concentrations d'ETM sous les seuils de détection ou en-dessous des critères de qualité, provoquer des effets plus grands que ceux attendus. Il a été observé qu'un mélange composé d'arsenic (48 µg/L), de plomb (88 µg/L) et de cuivre (1 µg/L) a causé des effets toxiques sévères de mortalité à ces concentrations mesurées (Jak et al., 1996).

Notons que le cadmium est un métal tératogène, cancérigène et possiblement mutagène. La spéciation du cadmium démontre qu'un peu moins de 50 % de sa concentration totale est rattaché aux fractions des carbonates et des

oxydes/hydroxydes. Les effets toxiques du cadmium sont ressentis par l'écosystème lorsque les concentrations sont supérieures à 3 µg/kg. Les plantes comme la laitue et le chou ont démontré une biodisponibilité environnementales dont les racines et les feuilles sont les plus touchées par l'accumulation de ce métal (Peakall et Burger, 2003). Du fait de la limite de détection de la méthode de dosage du cadmium, nous ne pouvons faire ce lien entre le cadmium rattaché faiblement aux sédiments et l'inhibition de la longueur racinaire de l'orge.

Les concentrations des seuils d'effet (SEM) ne sont pas une garantie que la toxicité est présente ou élevée. Une approche intégrée est utile comme une mesure afin de mieux comprendre les risques environnementaux d'un sédiment pollué. Premièrement, la toxicité peut être affectée par des contaminants non présents dans la caractérisation. Deuxièmement, la présence de synergie-antagonisme parmi les contaminants influence la toxicité résultante vis-à-vis d'un organisme exposé. Les organismes ne sont pas exposés qu'à un seul contaminant dans un milieu, mais à un mélange ce qui cause une toxicité additionnelle (Mowat et Bundy, 2001).

Dans le but de tenir en compte les facteurs de mesures des ETM et les effets combinés d'un mélange, une approche d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants doit aussi considérer l'usage de tests toxicologiques. L'utilisation de tests monospécifiques en laboratoire rend plus difficile l'extrapolation des résultats à l'échelle de la communauté aquatique. Néanmoins, les organismes des tests ont leur pertinence écologique et une sensibilité comparable aux organismes en place. Jak et al. (1996) ont démontré que la sensibilité de *Daphnia magna* est comparable à la sensibilité des cladocères présents naturellement dans le système. Différents niveaux trophiques permettent d'explorer différentes sensibilités et différentes voies d'exposition, ce qui est plus représentatif au niveau d'une communauté.

Pour l'instant, aucune approche théorique ne peut décrire et estimer précisément la biodisponibilité d'un mélange de substances dans les sédiments (Sijm et *al.*, 2000). Les décisions relatives à la restauration des sédiments dépendent de nombreuses variables techniques et économiques. Une approche scientifique d'évaluation de la biodisponibilité permet d'encadrer le processus de restauration d'un lac. Une telle démarche est requise parce qu'il existe actuellement quelques méthodes proposées qui intègrent la chimie, l'écotoxicologie et les interprétations écologiques dans un seul objectif, mais le choix des paramètres d'analyse et leurs interprétations ne sont pas encadrés.

5.6 Proposition d'une approche d'évaluation de biodisponibilité des ETM

L'approche proposée est une réflexion dans un cadre pouvant intégrer les données et mener à une interprétation. Une telle approche répond au besoin primordial de fournir une structure pragmatique dans la prise de décisions sur les options de gestion des sédiments contaminés. Il est impératif que les actions d'intervention relatives à la gestion se réfèrent à l'intégration des données biologiques démontrant que l'atténuation naturelle n'est pas suffisante (Krantzberg et *al.*, 2000).

L'approche se divise en trois sections complémentaires et succinctes. La schématisation de la proposition de l'approche est illustrée à la figure 5.1. La première section concerne la caractérisation des sédiments. Les concentrations totales extractibles des ETM sont obtenues au même titre que la teneur en matière organique et la granulométrie. En suivant le principe de l'entonnoir, l'étape 1 permet de considérer un grand nombre de stations réparties sur l'ensemble de la zone d'étude. Dans la progression de la démarche, le nombre de stations diminue peu à peu. Les zones plus touchées sont davantage ciblées. Si le niveau de concentration des ETM est supérieur aux valeurs des critères de qualité, par exemple les seuils d'effets mineurs (SEM) des Critères intérimaires de l'évaluation de la qualité des sédiments du

Saint-Laurent (1992), le second niveau d'évaluation de la disponibilité environnementale des ETM est enclenché. Dans le cas contraire, les sédiments sont considérés ne pas présenter un risque particulier de biodisponibilité significatif.

La deuxième étape de l'approche se rapporte à la qualité et la force des liaisons entre les ETM et le sédiment. La spéciation porte cette dimension en quantifiant les concentrations des ETM liées aux fractions solubles, échangeables, carbonates, oxydes/hydroxydes et la matière organique. Mowat et Bundy (2001) considèrent que la distribution des ETM à travers ses fractions permet de mieux identifier les effets toxiques potentiels. Un choix de sites parmi l'étape 1 permet donc de retrancher et d'étudier la spéciation des sites les plus contaminés. Les concentrations des fractions énumérées ci-haut représentent la concentration disponible pour chacun des ETM étudiés. Les banques de données écotoxicologiques renferment des informations sur la concentration et l'effet toxique produit pour chacun des ETM. La comparaison entre ces concentrations (CI_{50} ou CL_{50}) et les concentrations disponibles permet de trancher sur l'éventualité d'un risque en fonctions des conditions du milieu favorisant la solubilité ou la remise en suspension des ETM. En prenant pour acquis que la biodisponibilité toxicologique des ETM est reliée étroitement à leur solubilité, la sommation des concentrations disponibles permet d'estimer potentiellement la concentration solubilisée des ETM. Dans cette perspective, il est permis de comparer ces valeurs calculées aux concentrations des toxiques de références. Une concentration disponible d'ETM supérieure à l'ensemble des concentrations de référence justifie de mesurer la toxicologie des sédiments en progressant vers le niveau 3.

La dernière étape d'évaluation cible les sites prioritaires en terme de nombre, et de concentrations disponibles des ETM. La biodisponibilité est différente pour chaque organisme. La faune et la flore benthique sont exposées par différentes voies et dans différentes phases (eau interstitielle et sédiments

solides) aux ETM dans les sédiments (Sijm et *al.*, 2000). L'évaluation d'écotoxicité tient compte des différences d'exposition et de sensibilité des organismes, le choix des tests toxicologiques de niveaux trophiques différents permet d'analyser ces différences. L'évaluation de la toxicité de l'eau interstitielle n'est pas représentative de la toxicité globale dans les sédiments (Chapman et *al.*, 2002; Keddy et *al.*, 1995). Les tests toxicologiques pratiqués sur la phase aqueuse des sédiments sont un bon moyen d'analyser la toxicité des ETM solubles en prévision par exemple, d'un dragage. L'analyse toxicologique doit se répartir entre la phase solide et aqueuse du sédiment d'une part, et l'évaluation de la toxicité létale, sublétale et chronique d'autre part.

Le nombre de tests toxicologiques dans la batterie doit être égal ou supérieur à trois afin d'inclure l'évaluation de trois niveaux trophiques. Un nombre de trois est un minimum acceptable en considérant la pertinence d'intégrer des tests toxicologiques sur différents substrats (eau, sol, sédiments). Généralement, une batterie contenant plus d'un niveau trophique démontre une plus forte ressemblance avec les conditions de terrain (Jak. et *al.*, 1996) et permet d'inclure une gradation dans le niveau de toxicité. Les critères primaires pour la sélection d'un organisme pour un test devraient être l'importance écologique de l'espèce et sa sensibilité relative à la contamination des sédiments. (Cheung et *al.*, 1997). Il est donc possible de quantifier les risques en catégories, une simple différenciation du test résultant de la présence ou de l'absence de réponse est un processus facilitant et clair dans une étude du potentiel de risques (Maxam et *al.*, 2000).

Afin d'augmenter la précision relative et de tenir compte de tous les facteurs de variabilité dans les réponses, une grille de pondération de toxicité doit être élaborée. La méthode d'évaluation proposée est un schéma brut dont l'étape de la pondération des résultats toxicologiques représente l'attribution d'un degré d'importance vis-à-vis de la toxicité des sédiments. La pondération des

réponses toxicologiques n'est pas précisément définie à l'intérieur de cette proposition, car des facteurs méritent d'être étudiés et approfondis dans l'avenir. Ces facteurs sont la pertinence écologique d'un organisme test, la cohérence entre le choix d'un paramètre d'étude (*endpoint*) et les contaminants présents (Chapman et *al.*, 2002), le niveau de sensibilité des organismes par rapport à ces contaminants, l'intensité de la réponse toxicologique produite et l'introduction d'un sédiment de référence. Keddy et *al.* (1995) suggèrent aussi l'utilisation d'un sédiment toxique de référence spécifique aux tests toxicologiques susceptibles d'être incorporés dans la batterie. L'utilisation d'un matériau référencé permet de définir et de valider la pondération proposée d'une part. D'autre part, la comparaison des données de toxicité entre les sédiments de références (caractéristiques physico-chimiques similaires; pH, matière organique et granulométrie) et les sédiments analysés permettent d'établir un niveau de confiance significatif sur une toxicité observée (Chapman et *al.*, 2002). Ainsi, un indice de toxicité par rapport aux sédiments de référence pourrait être calculé en fonction d'un poids déterminé pour les facteurs qui catégoriseraient la réponse de toxicité. Un toxique de référence servant de témoin positif est un élément analytique à ajouter dans cette démarche.

Au terme de cette pondération, une classification des sites prioritaires peut être établie. Le niveau de risques des sites est spécifique au potentiel de dangerosité inhérent à la présence des ETM. Différentes catégories peuvent être utilisées pour établir un rang de priorité en terme des objectifs premiers relatifs à l'étude, tels la restauration du plan d'eau, la gestion des sédiments contaminés, ou le suivi (monitoirng) dans le temps.

Dans le cas des sédiments du lac St-Augustin, les paramètres et les organismes d'évaluation ont été choisis en fonction de leur sensibilité pour la contamination métallique. Les analyses utilisant l'algue et l'orge ont démontré une toxicité dans les résultats. Une pondération basée sur la pertinence

écologique des organismes attribuerait un plus grand poids à l'algue par rapport à la graine d'orge dans le calcul de l'indice de toxicité.

L'approche appliquée permet de répondre aux exigences de Borgmann et *al.* (2001) selon lesquelles : 1) Les sédiments du lac St-Augustin ont une forte teneur en éléments traces métalliques (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn). 2) Une disponibilité environnementale des ETM présents est démontrée. 3) Des données mesurables de biodisponibilité toxicologique sont obtenues par les tests biologiques utilisés. 4) Les contaminants à l'étude ne sont pas directement reliés aux réponses toxicologiques observées.

Le but de la démarche est aussi de fragmenter et de sectionner les zones contaminées et toxiques à l'intérieur du lac. Les résultats de l'eau interstitielle démontrent une zone plus touchée au centre du lac dans laquelle une plus grande toxicité est présente. Quant aux résultats des essais de germination sur les sédiments, ils démontrent que la zone la plus toxique est située dans l'extrémité sud-ouest du lac. La différence dans la répartition spatiale des zones de toxicité peut être expliquée dans par la nature du substrat étudié (eau, sédiments), par la présence de contaminants spécifiques, non dosés dans cette étude, présents distinctement dans les substrats selon leur solubilité. Ainsi, une pondération en fonction du substrat employé permettrait de mettre l'emphase sur les résultats issus de la phase liquide ou solide des sédiments. Il est difficile, à ce stade, de trancher sur l'attribution d'un poids particulier pour l'une ou l'autre des fractions. L'approche proposée est une réflexion sur la façon dont un cadre pourrait intégrer les données et mener à une interprétation.

Dans le futur, l'élaboration de grilles de pondération permettra d'appliquer ce processus d'évaluation lors d'un échantillonnage unique des sédiments du lac en se basant sur les résultats obtenus dans la présente étude.

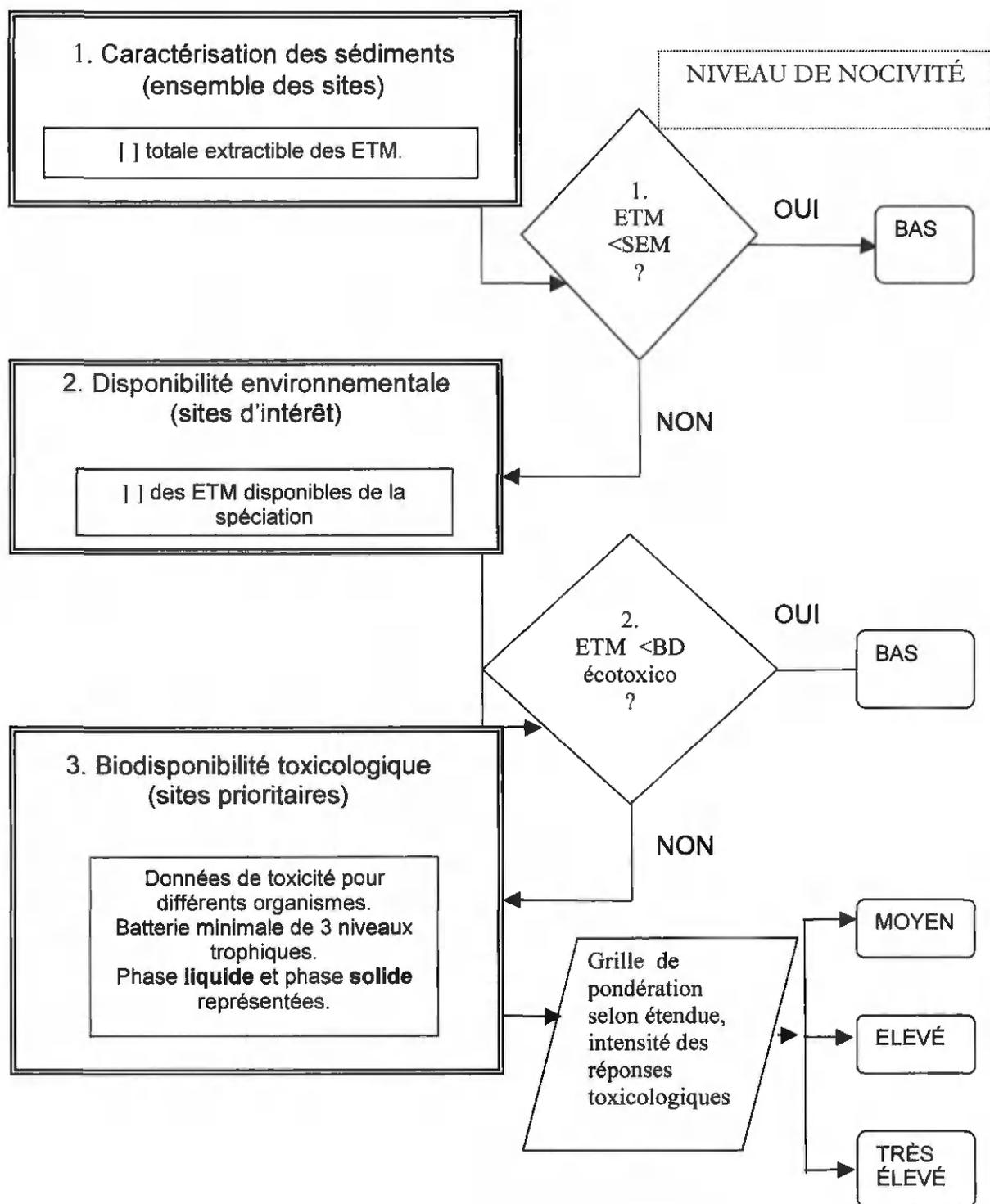


Figure 5.1. : Approche d'évaluation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était de caractériser les sédiments et les contaminants présents dans les sédiments du lac St-Augustin, de définir la disponibilité environnementale et la biodisponibilité toxicologique des éléments traces métalliques (ETM) et du phosphore, de connaître les conditions physico-chimiques qui favorisent le relargage des contaminants (ETM et phosphore) des sédiments vers l'eau de surface. À la lumière de ces trois objectifs, nous voulions proposer une réflexion articulée encadrant le processus d'évaluation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments.

L'étude des sédiments du lac Saint-Augustin a permis de mettre en évidence l'importance des conditions physico-chimiques (pH, conductivité, pE et concentrations en oxygène dissous) dans la dynamique des contaminants comme les ETM et le phosphore. L'environnement réducteur, l'abondance des oxydes de fer et le phénomène de resuspension sont des facteurs qui influencent le relargage des ETM et du phosphore.

6.1 Synthèse sur les résultats du phosphore

En réalité, nos données chimiques et écotoxicologiques ont démontré le caractère biodisponible du phosphore contenu dans les sédiments. À la lumière de cette démarche, il est possible de statuer sur le rôle de diffusion des sédiments dans l'alimentation en nutriment. La relation entre la disponibilité environnementale et toxicologique du phosphore précise le rôle des sédiments en tant que source interne de phosphore. Dans le but de diminuer l'apport de phosphore des sédiments, les mesures de restauration doivent viser prioritairement les sédiments. À l'heure actuelle, la surveillance du phosphore dans les lacs au Québec est réalisée au niveau de l'eau de surface (Pierre Michon, 2005). L'étude des sédiments du lac St-Augustin démontre que les sédiments peuvent participer activement dans la dynamique d'eutrophisation en fournissant un phosphore disponible. De même, l'eutrophisation contribue à

instaurer des conditions physico-chimiques permettant au phosphore dans les sédiments d'alimenter l'eau de surface et d'assurer une certaine autonomie d'enrichissement en nutriment. La mesure stricte du phosphore dans l'eau de surface d'un lac donné permet de caractériser un lac d'oligotrophe, de mésotrophe ou d'eutrophe. La caractérisation avancée du phosphore dans les sédiments permet de définir le rôle des sédiments dans l'eutrophisation du lac St-Augustin et d'intégrer les sédiments dans un plan de restauration. Nos résultats indiquent la nécessité de considérer les sédiments des lacs eutrophes en tant que réservoir actif de nutriments.

6.2 Synthèse sur les résultats des éléments traces métalliques

La relation entre la disponibilité environnementale et la biodisponibilité toxicologique des ETM n'est pas clairement définie. Les végétaux ont démontré une certaine sensibilité dans la phase aqueuse et solide des sédiments. Le potentiel de toxicité est exprimé, mais la causalité demeure hypothétique. La relation de toxicité entre les végétaux et les ETM pourrait être influencée par des processus de synergie et d'antagonisme entre les ETM présents et d'autres composés non caractérisés. Ces processus sont difficiles à quantifier. Néanmoins, les teneurs observées des métaux présents sont supérieures aux critères de qualité pour la vie aquatique (SEM) et une proportion importante est considérée comme disponible pour les organismes. L'usage de tests toxicologiques permet d'avancer que les sédiments provoquent des effets toxiques. En absence d'une causalité avec les ETM présents, l'agent toxique responsable des réponses provoquées mérite d'être déterminé dans le futur.

6.3 Synthèse sur les résultats de relargage des contaminants

Les conditions physico-chimiques de relargage ont démontré que le pH et la concentration en oxygène dissous ont de nombreuses implications dans un tel système. Le relargage du manganèse, du fer et du zinc est, de façon hypothétique, relié à la présence de composés de sulfure dans les sédiments.

La resuspension, l'oxygénation et les changements de pH (acide) dans les sédiments ont favorisé le relargage et la solubilisation de ces ETM uniquement. La toxicité sublétales des relargages pourrait être reliée en grande partie aux ETM solubilisés. De plus, les conditions acides, dans lesquelles la toxicité est supérieure, favorisent la présence possible de contaminants comme l'arsenic, le mercure ou l'ammoniaque. À partir de ces résultats, nous pouvons prévoir que le déclin du pH à l'interface eau-sédiments pourrait induire un mouvement des ETM des sédiments vers la colonne d'eau. Ce scénario demeure peu probable étant donné que l'alcalinité à cette interface est suffisamment élevée pour tamponner une baisse de pH. Le scénario du pH basique est davantage envisageable. En effet, pendant quelques visites terrain des données de pH de 9 à 9,5 ont été observées à l'interface eau-sédiment. À la lumière des essais de relargage, il apparaît que cette condition favorise la diffusion du phosphore vers la colonne d'eau pendant les mois d'été. Dans une optique de restauration à l'échelle du lac St-Augustin, une méthode visant principalement le contrôle des équilibres des couples Fer(III) et Fer (II) préviendrait sensiblement le relargage du phosphore. D'autres essais sont nécessaires afin de définir l'influence nette du potentiel rédox sur la rétention du phosphore par les sédiments.

6.4 Applications et recommandations dans l'utilisation de l'approche

Dans le but d'intégrer les données physico-chimiques, la teneur de la contamination et son fractionnement géochimique, une approche d'évaluation de la biodisponibilité est proposée. Le but de cette approche est de considérer les concentrations d'ETM disponibles et les réponses toxicologiques spécifiques. La toxicité est dans un premier temps estimée, en comparant les concentrations des ETM avec des valeurs de toxicité. Dans un deuxième temps, les analyses toxicologiques permettent de mesurer et de doser la toxicité des échantillons à l'étude. Ce cadre d'évaluation est un outil d'aide à la décision afin de permettre la priorisation des sites dégradés dans la gestion des sédiments contaminés en vue d'une restauration.

Afin de rendre l'approche proposée opérationnelle, une revue détaillée des tests toxicologiques reliés pertinemment aux sédiments avec le niveau de sensibilité vis-à-vis les catégories de contaminants présents dans les sédiments doit être entreprise. Cette étape permettra de bonifier la pertinence écologique des organismes choisis.

Au terme de cette proposition, il ressort que l'approche doit avoir un objectif clair d'évaluation. Qui est visé dans cette approche ? La biodisponibilité des ETM est étudiée en fonction des organismes benthiques, aquatiques ou des risques pour la santé humaine. La pondération et le choix des outils d'analyse toxicologiques doivent être conséquent de l'objectif premier de l'approche et doit donc s'adapter. Ceci demande un travail d'ajustement de la part de l'analyste en regard des modes d'exposition et du transport des contaminants à travers l'écosystème (Clarke et *al.*,2000).

D'autres points ont besoin d'être approfondis, soit la pondération relative des facteurs toxicologiques et l'élaboration d'un cadre de référence des indices de toxicité. Seuls les facteurs considérés importants dans la pondération ont été retenus. Des études sont nécessaires afin de déterminer un ordre et un poids à ces facteurs dans une grille d'évaluation contenant les réponses toxicologiques des sédiments. Un indice numérique d'évaluation permet la comparaison significative avec d'autres valeurs obtenues avec des sédiments similaires. De même, il est possible de catégoriser les indices numériques en fonctions de valeurs désignées comme risque acceptable ou non.

Le développement d'une telle approche est prometteur. Il est nécessaire d'utiliser un outil d'aide à la décision pour la gestion de sédiments contaminés. Au Canada, la présence de toxicité létale en laboratoire est un critère minimal pour initier des procédures de nettoyage des sédiments (Krantzberg et *al.*,2000). L'utilité de l'évaluation toxicologique est d'approfondir l'étude des

effets biologiques en intégrant la toxicité sublétales et chronique. L'usage de l'approche d'évaluation de la biodisponibilité est de permettre l'interprétation précise des données physiques, chimiques et biologiques. Cet outil d'aide à la décision est flexible et peut s'ajuster à certains aspects plus spécifiques de l'étude comme les risques de contamination en regard des solutions de restauration envisagées. Par exemple, les résultats négligeables de phytotoxicité permettraient de considérer un dragage et une solution de phytoextraction des ETM par des végétaux appropriés afin de valoriser les sédiments lors d'un dragage.

Il est même possible de considérer un élément d'analyse sur le terrain, par exemple des tests toxicologiques *in situ* ou des données de composition benthique. À l'instar de l'approche TRIAD, le volet de la composition des espèces benthique est amovible, c'est-à-dire qu'il est possible, et non nécessaire, d'ajouter cet indice pour bonifier l'évaluation. Une évaluation des indices de diversité des sites prioritaires par rapport à une référence terrain pourrait compléter l'approche sans être totalement intégrée afin de conserver une perspective écologique sans nécessairement introduire de variabilité.

Le déploiement de l'approche d'évaluation dans une perspective d'avenir permettra d'étudier les impacts environnementaux et des méthodes de restauration probables. Les applications résident dans le choix des options et des techniques de restauration. La priorisation des sites dégradés permet de progresser dans la démarche et de raffiner les techniques d'analyse afin de détailler la biodisponibilité. Cette gestion spécifique pour chacun des sites permettrait d'établir des périmètres de zones à traiter et de réduire les coûts des traitements. La nature et la forme de la contamination, la biodisponibilité et le niveau de risque associé sont des facteurs nécessaires et utiles dans la considération de méthodes et de stratégies de restauration.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AJIBAYE, B., AKINREMI, O.O., ET RAZ, G.J. 2004. Laboratory characterization of phosphorus in fresh and oven-dried organic amendements. *Journal of Environmental Quality* (33) 1062-1069.

ANDRIEUX-LOYER, F. 1997. Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, Biodisponibilité, Échange. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne occidentale, 329 p.

AWWA. 1989. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 17 ed., United Book Press, Inc., Baltimore, Maryland, USA.

ARCHAMBAULT, D.J., SLASKI, J.J., ET LI, X. 2004. A rapid, sensitive, seedling-based bioassay for the determination of toxicity of solid and liquid substrates and plant tolerance. *Soil & Sediment Contamination* (13) 53-63.

BACHMANN, T.M., FRIESE, K., ET ZACHMANN, D.W. 2001. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. *Journal of Geochemical Exploration* (73) : 75-86.

BAUDO, R. 1990. Sediment sampling, mapping and data analysis. *Sediment chemistry and toxicity of in place pollutants*. Eds. R. Baudo, J.P. Giesy et H. Muntau, pp.15-50.

BELTRAMI, M., ROSSI, D., ET BAUDO, R. 1999. Phytotoxicité assessment of lake Orta sediments. *Aquatic Ecosystem Health and Management* (2) : 391-401.

BERGERON, M., CORBEIL, C., ET ARSENAULT, S. 2002. Diagnose écologique du lac Saint-Augustin. Document préparé pour la municipalité de Saint-Augustin-de-Desmaures par EXXEP Environnement, Québec. 70p+ 6 annexes.

BERRY, W.J., BRIDGES, T., ELLIS, S.J., GRIES, T.S., IRELAND, D.S., MAHER, E.M., MENZIE, C.A., POREBSKI, L.M. ET STRONKHORST, J. 2004. Use of sediment quality guidelines in existing assessment frameworks, Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments, Wenning RJ, Batley GE, Ingersoll CG, Moore DW editors.: 383-428.

BLAISE, C. ET L. MÉNARD. 1998. A micro-algal solid-phase test to assess the toxic potential of freshwater sediments. *Water quality research journal of Canada*. 33(1): 133-151.

BNQ. 1987. Eaux-Détermination de la toxicité. Méthode avec la bactérie bioluminescente *Photobacterium phosphoreum*. NQ 3600-205. Ministère de l'industrie et du commerce. Gouvernement du Québec.

BONNET, C. 2000. Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat de l'Université de Metz, France. 198p.

BORGMANN, U., NORWOOD, W.P., REYNOLDSON, T.B., ET ROSA, F. 2001. Identifying cause in sediment assessments: bioavailability and sediment quality TRIAD. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 58: 950-960.

BORGMANN, U. 2003. Derivation of cause-effect based sediment quality guidelines. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 58 (3): 352-360.

BOSTRÖM, B., PERSSON, G. ET BROBERG, B. 1988. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiologia* (170): 133-155.

BRIDGES, T.S., BERRY, W.J., DELLA SALA, S., DORN, P.B, ELLIS, S.J. GRIES, T.S., IRELAND, D.S., MAHER, E.M., MENZIE, C.A., POREBSKI, L.M. ET STRONKHORST, J. 2004. A framework for assessing and managing risks from contaminated sediments, Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments, Wenning RJ, Batley GE, Ingersoll CG, Moore DW editors.: 227-266.

CAILLE, N., TRIFFEAU, C., LEYVAL, C., ET MOREL, JL. 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *The Science of the Total Environment.* (301) : 239-250.

CALMANO, W., HONG,J., ET FÖRSTNER,U. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci.Tech.* 28(8-9) : 223-236.

CAMPANELLA, L., D'ORAZIO, D., PETRONIO,B.M., ET PIETRANTONIO,E. 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta* (309) : 387-393.

CANTWELL, M.G., BURGESS, R.M., ET KESTER, D.R. 2002. Release and phase partitioning of metal from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Mar. Pollu. Bull,* 46 (5) : 607-618.

CARTER, J.A., MROZ,R.E., TAY,K.L., ET DOE,K.G. 1998. An evaluation of the use of soil and sediment bioassays in the assessment of three contaminated sites in Atlantic Canada. *Water Quality Research Journal of Canada* 33(2) : 295-317.

CEAEQ. 2003. Inhibition de la germination et de la croissance chez les semences de végétaux. MA.500-GCR 1.0. Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec. 30p.

CEAEQ. 2000. Détermination de la toxicité létale CL₅₀ 48h *Daphnia magna*, MA 500-D.mag. 1.0. Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec.26p.

CEAEQ. 1999. Détermination de l'azote total Kjeldahl et du phosphore total; Digestion acide, méthode colorimétrique automatisée. MA.300-NTPT. Ministère de l'Environnement. Gouvernement du Québec.18p.

CEAEQ. 1997. Détermination de la toxicité-Inhibition de la croissance chez l'algue *Selenastrum capricornatum*. MA 500-S.cap. 2.0. Ministère de l'Environnement. Gouvernement du Québec.26p.

CENTRE SAINT-LAURENT. 1996. Rapport synthèse sur l'état du St-Laurent. Volume 1 : L'écosystème du St-Laurent. Environnement Canada- Région du Québec, Conservation de l'environnement- et Éditions MultiMondes, Montréal.

CHAPMAN, P. M., ANDERSON, B. CARR, S., ENGLE, V., GREEN, R., HAMEEDI, J., HARMON, M., HAVERLAND, P., INGERSOLL, C., LONG, E., RODGERS, J., SALAZAR,, M., SIBLEY, P.K., SMITH, P.J., SWATRZ, R.C., THOMPSON, B.T., ET WINDOM, H. 1997. General guidelines for using the sediment quality triad, *Mar. Pollut. Buil.*,34 (6) :368-372.

CHAPMAN, P. M., WANG, F., ADAMS, W.A., ET GREEN, A. 1999. Appropriate applicationsof sediment quality values for metals and metalloids. *Environ. Sci. Technol.* Vol, 33(22) :3937-3941.

CHAPMAN, P. M., HO,K.T., MUNNS JR, W.R., SOLOMONS K., ET WEINSTEIN, M.P. 2002. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin* (44) :271-278.

CHAPMAN, P. M. ET ANDERSON, J. 2005. A decision-making framework for sediment contamination. *Integrated Environmental Assessment and Management*, Vol1: (1) :163-173.

CHEUNG, Y.H., NELLER, A., CHU, K.U., TAM, N.F.Y., WONG, C.K., WONG, Y.S., ET WONG, M.H. 1997. Assessment of sediment toxicity using different trophic organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* (32) : 260-267.

CHRISTOPHORIDIS, C. ET FYTIANOS, K. 2006. Conditions affecting the release of phosphorus form surface lake sediments. *J. Environ. Qual.* (35) : 1181-1192.

CLARKE, S.C., JACKSON, A.P. et NEFF, J. 2000. Development of a risk assessment methodology for evaluating potential impacts associated with contaminated mud disposal in the marine environment, *Chemosphere* (41):69-76.

DAHL, M., DUNNING, C.P. ET GREEN, T. 1997. Convective-transport of chemicals across a sediment-water interface.. *Wat. Sci. Technol.*, 28 (8-9):209-213.

DAVIDSON, C.M., THOMAS, R.P., MC VEY, S.E., PERALA, R., LITTLEJOH,D., ET URE,A.M. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* (291):277-286.

DAWSON, B. et TRAPP, R.G. 1994. *Basic and clinical biostatistics*, Lange Medical book / Mc Graw-Hill, 438p.

DE GROOT, C.J. ET GOLTERMAN,H.L.1993. The presence of organic phosphate in some Camargue sediments-evidence for the importance of phytate. *Hydrobiologia*, 252 (1):117-126.

DOHERTY, F.G. 2001. A review of the Microtox® Toxicity test system for assessing the toxicity of sediments and soils. *Water Quali. Res. J. Canada*, 36(3): 475-518.

EGGLETON, J. ET THOMAS, K.V. 2004. A review affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* (30) : 973-980.

EHLERS, L.J., LUTHY, R.G. 2003. Contaminant bioavailability in soil and sediment : Improving risk assessment and remediation tests on better understanding bioavailability. *Environmental science and technology* : 295-302.

ENVIRONNEMENT CANADA. 1992. Guide méthodologique de caractérisation des sédiments. 169 p.

ENVIRONNEMENT CANADA ET MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC. 1992. Critères intermédiaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent. 21p.

ENVIRONNEMENT CANADA. 1992. Méthode d'analyse des métaux dans les sédiments, les boues et les sols. Service de Conservation et de Protection, Région du Québec 12p.

ENVIRONNEMENT CANADA. 2002. Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour des projets de dragages et de génie maritime, Volume 1 : Directives de planification. Direction de la Protection de l'environnement, Région du Québec, 105p.

ENVIRONNEMENT CANADA ET MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DE L'ONTARIO. 2002. Canada-Ontario Agreement contaminated sediment assessment decision-making framework, Draft version. 43 p.

FUENTES,A., LLORÉNS,M., SAEZ,J.,AGUILAR M.I.,ORTUÑO,J.F. et MESEGUER,V.F. 2004. Phytotoxicity and heavy metal speciation of stabilised sewage sludges, *Journal of hazardous materials*, A108 :161-169.

FYTIANOS, K. ET KOTZAKIOTI,A. 2005. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* (100) : 191-200.

GAGNÉ, N. 2000. Effets de la distribution géochimique du Pb, du Zn et du Cr sur *Taraxacum officinal*, le *Trifolium repens*, et le patûrin du Canada, Mémoire pour l'obtention du grade M.Sc., Faculté des Sciences et Génie, Université Laval, Ste-Foy, Québec, 113p.

GALVEZ-CLOUTIER, R., BRIN, ME., DOMINGUEZ, G., LEROUÉIL, S., ET ARSENAULT, S. 2003. Evaluation of eutrophic sediments at St. Augustin lake, Quebec, Canada, Contaminated sediments : characterization , evaluation, mitigation/restoration and management strategy performance, ASTM STP 1442, J. Locat, R. Galvez-Cloutier, R.C. Chaney and K.R. Demars, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA.

GALVEZ-CLOUTIER, R., ET DUBE,J-S. 1998. An evaluation of fresh water sediments contamination: The Lachine canal sediment case, Montréal, Canada. Part II : heavy metals particulate speciation study. *Water, Air, and Soil Pollution* (102) : 281-302.

GOEDKOOP,W., ET PETERSON,K. 2000. Seasonal change in sediment phosphorus forms in relation to sedimentation and benthic bacterial biomass in lake Erken. *Hydrobiologia* (431): 41-50.

GOLTERMAN, H.L. 2001. Phosphate release from anoxic sediments or « what did Mortimer really write ». *Hydrobiologia* (450): 99-106.

GUÈGUEN, C. GILBIN, R., PARDOS, M. ET DOMINIK,J. 2004. Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: the Upper Vistula river (Poland). *Applied Geochemistry* (19) : 153-162.

GUO, T., DELAUNE, R.D., ET PATRICK JR., W.H. 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environment International* 23(3) : 305-316.

JAK, R.G., MAAS, J.L., ET SCHOLTEN, M.C.TH. 1996. Evaluation of laboratory derived toxic effect concentrations of a mixtures of metals by testing fresh water plankton communities in enclosures. *Wat.Res.* 30(5) : 1215-1227.

JENSEN,H.S. ET ANDERSEN,F.O. 1992. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release form aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes, *Limnol. Oceanogr* (37) 577-589.

KEDDY, C.J., GREENE, J.C. ET BONNELL, M.A. 1995. Review of whole-organism bioassays : soil, freshwater sediment, and freshwater assessment in Canada. *Ecotoxicology and environmental safety*, 30: 221-251.

KOSKI-VÄHÄLÄ,J. ET HARTIKARHEN, H. 2001. Assessment of the risk of phosphorus loading due to resuspended sediment. *J.Environ. Qual.* (30):960-966.

KRANTZBERG, G., REYNOLDSON, T., JAAGUMAGI, R., BEDARD, D., PAINTER, S., BOYD, D., ET PAWSON, T. 2000. SEDS: setting environmental decisions for sediment, a decision making tool for sediment amenagement. *Aquatic Ecosystem Health and Management* (3): 387-396.

LAMBERTUS,L. 1993. Consideration in modeling the sediment water exchange of phosphorus. *Hydrobiologia* (253): 219-231.

LANDRY, P-L. 1993. Expertise et aménagement réalisés au lac Saint-Augustin et à l'intérieur de son bassin-versant. Pour la municipalité de Saint-Augustin-de-Desmaures. 48 p. + 12 annexes.

LANNO, R.P. ET MCCARTY, L.S. 1997. Earthworm bioassays: adopting techniques from aquatic toxicity testing. *Soil. Biol. Biochem* (29) : 693-697.

LEE, J-S. , LEE, B-G., LUOMA, S.N., CHOI, A.J., KOH, C-H ET BROWN, C.L. 2000. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on partitioning on contaminated sediments. *Environ. Sci Technol.* (34) : 4511-4516.

LEHTORANTA, J. ET HEISKANEN, A-S. 2003. Dissolved iron-phosphate ratio as an indicator of phosphate release to oxic water of the inner and outer coastal Baltic sea. *Hydrobiologia* (492): 69-84.

LEVINE, S.N., ET SCHINDLER,D.W. 1992. Modification of the N:P ratio in lakes by in situ processes. *Limnol. Oceanogr.* 37(5): 917-935.

LIJKLEMA, L. 1993. Consideration in modeling the sediment water exchange of phosphorus. *Hydrobiologia*, 253 (1-13) : 219-231.

MARTINEZ-MADRID, M., RODRIGUEZ P. ET PEREZ-IGLESIAS, J.I. 1999. Sediment toxicity bioassays for assessment of contaminated sites in the Nervious River (Northern Spain).1. Three-brood sediment chronic bioassay of *Daphnia magna* straus. *Ecotoxicology* (8) :97-109.

MAXAM, G., RILA, JP., DOTT,W., ET EISENTRAEGER, A. 2000. Use of bioassays for assessment of water-extractable ecotoxic potential of soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (45): 240-246.

MC CARTHY, L.H., THOMAS, R.L., ET MAYFIELD, C.I. 2004. Assessing the toxicity of chemically fractionated Hamilton Harbour (Lake Ontario) sediment using selected aquatic organisms. *Lakes & Reservoirs: research and Management* (9): 89-103.

MDDEP, MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DES PARCS. http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/critere_p2.htm, site visité le 14 mars 2007.

MICHON, PIERRE. 2005. Conversation téléphonique. Ministère de l'environnement.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'ÉNERGIE DE L'ONTARIO. 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario.

MOALLA, S.M.N., AWADALLAH, R.M., RASTED, M.N., ET SOLTAN, M.E. 1998. Distribution and chemical fractionation of some heavy metal in bottom sediment of lake Nasser. *Hydrobiologia* (364): 31-40.

MORTIMER, C.H. 1971. Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes-speculations on probable regulatory mecanisms. *Limnol. Oceanogra.*(16) :387-404.

MOUNTOURIS, A., VOUTSAS, E. ET TASSIOS, D. 2002. Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Marine Poiution Bulletin* (44): 1136-1141.

MOWAT, F.S. ET BUNDY,K.J. 2001. Correlation of field-mesured toxicity with chemical concentration and pollutant availability. *Environment International* (27): 479-489.

MULLIGAN, C.N., ET AZMA, B.D. 2003.Use of selective sequential extraction for the remediation of contaminated sediments, Contaminated sediments : characterization , evaluation, mitigation/restoration and management strategy performance, ASTM STP 1442, J. Locat, R. Galvez-Cloutier, R.C. Chaney and K.R. Demars, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA

NGIAM, LS, ET LIM, PE. 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *The Science of the Total Environment* (275) : 53-61.

PARDOS, M., BENNINGHOFF, C. ET THOMAS, R.L. 1998. Photosynthetic and population growth response of the test alga *Selenastrum capricornatum* Printz to zinc, cadmium and suspended sediment elutriates. *Journal of applied phycology*, 10 : 145-151.

PEAKALL, D. ET BURGER, J. 2003. Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56 : 110-121.

PEIJNENBURG, W.J.G.M., ET JAGER, T. 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability or metal:matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (56) : 63-77.

PEMPKOWIAK, J., SIKORA, A., ET BIERNACKA, E. 1999. Speciation of heavy metals in marine sediments VS their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere* 39(2): 313-321.

PENN, M.R., AUER, M.T., DOERR, S.M., DRISCOLL, C.T., BROOKS, C.M. ET EFFLER, S.W. 2000. Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57 (5): 1033-1041.

PETERSEN, W., WILLER, E. ET WILLAMOWSKI, C. 1997. Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air and Soil Pollution* (99): 515-522.

PETERSEN, W., BOSTRÖM, B., ET JABOBSEN, O.S. 1988. Phosphorus in sediments: speciation and analysis. *Hydrobiologia* (170): 91-101.

ROBERGE, K., PIENITZ, R. ET ARSENAULT, S. 2002. Eutrophisation rapide du lac Saint-Augustin, Québec : étude paléolimnologique pour une reconstitution de la qualité de l'eau. *Le Naturaliste canadien*, 26 (2) : 68-82.

ROMERO-GONZALEZ, M.E., ZAMBRANON, E. MESE, J. ET DE MEDINA, H.L. 2001. Fractionnal phosphate composition in sediments from a tropical river (Catatumbo river, Venezuela). *Hydrobiologia* (450): 47-55.

ROSSI, D. ET BELTRAMI, M. 1998. Sediment ecological risk assessment : In situ and laboratory toxicity of Lake Orta sediments. *Chemosphere*, 37 (14-15):2885-2894.

RUBAN, V., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., PARDO, P., RAURET, G., MUNTAU, H., ET QUEVAUVILLER, PH. 2001 a. Development of a harmonised phosphorus

extraction procedure and certification of a sediment reference material. *J. Environ. Monit.*, 3 :121-125.

RUBAN, V., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., PARDO, P., RAURET, G., MUNTAU, H., ET QUEVAUVILLER, PH. 2001 b. Harmonised protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments- A synthesis of recent works. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 : 224-228.

RUBAN, V ET DEMARE, D. 1998. Sediment phosphorus and internal phosphate flux in the hydroelectric reservoir of Bort-les-Orgues, France. *Hydrobiologia* (373/374): 349-359.

RYDIN, E. 2000. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. *Wat. Res.* 34 (7): 2037-2042.

SCHERRER, B. 1984. Biostatistiques, Gaétan Morin éditeur, 849p.

SIJM, D., KRAAIJ, R., ET BELFROID, A. 2000. Bioavailability in soil or sediment: exposure of different organisms and approaches to study it. *Environmental Pollution* (108): 113-119.

SIMONEAU, M., ROY, L., ET OUELLET, M. 2004. Info-Lacs-Résultats de l'année 2003, Québec. Ministère de l'environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement. Envirodcq n°ENV/2004/0374, rapport n° QE/152. 14p.

SONDERGAARD, M., PEDER, J., ET JEPPESEN, E. 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*. 506-509: 135-145.

STEAD-DEXTER, K., ET WARD, N.I. 2004. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater. *Sciences of the Total Environment* (334-335):271-277.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., ET BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7) : 844- 851.

U.S. EPA. 1993. Method 300.0, Determination of inorganic anions by ion chromatography.

U.S. EPA. 2000. A sab report: review of an integred approach to metals assessment in surface water and sediments, EPA-SAB-EPEC-00-005, 46p.

VAN GESTEL, C.A.M. ET HENBERGEN, P.J. 1997. Interactions of Cd and Zn toxicity for *Flosmia candida* Willem (Collembola: Isotpmidae sp.) in relation to bioavailability in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16 : 1177-1186.

VAN RYSSEN, R., LEERMAKERS, M., ET BAEYENS, W. 1999. The mobilisation potentiel of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification. *Environmental Science & Policy* (2) : 75-86.

WARD, T.J., RAUSINA, G.A., STONEBRAKER, P.M. ET ROBINSON, W.E. 2002. Apparent toxicity resulting from de sequestring of nutrient trace metals during standard *Selenastrum capricornatum* toxicity tests. *Aquatic toxicology*, 60: 1-16.

WELTJE, L. 1998. Mixture toxicity and tissue interactions of Cd, Cu, Pb and Zn in earthworms (*Oligochaeta*) in laboratory and field soils : a critical evaluation of data. *Chemosphere* (36) 12 : 2643-2660.

WETZEL, R.G. 1983. Limnology. Saunders college publishing, 767p.

WRIGHT, D.A. ET WELBOURN, P. 2002. *Environmental toxicology*. Cambridge university press, 630p.

YONG, R.N. 1995. The fate of toxic pollutants in contaminated sediments. *Dredging, Remediation, and Containment of contaminated sediments, ASTM STP 1293, K.R. Demars, G.N. Richardson, R.N. Yong, and R.C. Chaney*. Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphie. pp.13-39.

ANNEXE A : PHOTOGRAPHIES DU LAC SAINT-AUGUSTIN



Photo du lac Saint-Augustin datant de 1937. Courtoisie du MDDEP.



Photo satellite de l'occupation du territoire en périphérie du lac St-Augustin. Courtoisie Google Earth.

ANNEXE B : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

- 1. Résultats bruts des concentrations de phosphore de l'extraction sélective.**
- 2. Tableau des limites de détection de la méthode pour le dosage des ETM.**
- 3. Tableau des résultats d'assurance qualité obtenus avec les sédiments de référence certifié PAC-S.**
- 4. Tableau synthèse des colonnes de relargage.**

B-1) Résultats bruts des concentrations de phosphore de l'extraction sélective.

Résultats bruts des concentrations de phosphore lié aux oxydes / hydroxydes de fer (P-Fer)

Stations	Poids (g)	Absorbance	Conc (mg/l)	Concentrations réelles* (mg/kg)	Concentrations Moyennes (mg/kg)	Écart-types
A3	0,2472	0,741	1,444	189,79	216,4	26,7
	0,2271	0,773	1,513	216,35		
	0,2042	0,781	1,528	243,10		
CD	0,2399	0,679	1,314	177,84	199,8	19,4
	0,2209	0,724	1,409	207,14		
	0,2144	0,728	1,416	214,49		
E4	0,2519	0,572	1,085	139,85	161,9	25,9
	0,2343	0,589	1,121	155,46		
	0,2087	0,637	1,224	190,49		
F2	0,2375	0,792	1,553	212,45	235,54	38,3
	0,2033	0,885	1,751	279,73		
	0,2488	0,834	1,643	214,44		
H1	0,2398	0,588	1,119	151,61	187,40	31,7
	0,221	0,739	1,441	211,75		
	0,2325	0,731	1,423	198,85		
Blanc		0,02				

* La concentration réelle est le résultat de la concentration obtenue avec la courbe linéaire faite à partir de 5 solutions d'étalons et de la conversion en mg/kg de la concentration.

Résultats bruts des concentrations de phosphore lié à l'apatite (P-Ca)

Stations	Poids (g)	Absorbance	Conc (mg/l)	Concentrations Réelles (mg/kg)	Concentrations Moyennes (mg/kg)	Écart-types
A3	0,2472	0,549	1,037	396,11	485,23	90,8
	0,2271	0,607	1,159	481,86		
	0,2042	0,649	1,250	577,71		
CD	0,2399	0,588	1,119	440,25	498,78	51,5
	0,2209	0,633	1,215	519,06		
	0,2144	0,635	1,220	537,04		
E4	0,2519	0,599	1,144	428,59	506,57	87,1
	0,2343	0,634	1,218	490,54		
	0,2087	0,686	1,328	600,59		
F2	0,2375	0,574	1,090	433,36	462,81	86,1
	0,2033	0,629	1,206	559,82		
	0,2488	0,551	1,042	395,25		
H1	0,2398	0,646	1,243	489,44	502,16	19,94
	0,221	0,640	1,229	525,13		
	0,2325	0,631	1,212	491,90		
Blanc	0,0472					

Résultats bruts des concentrations de phosphore présents sous forme inorganique (P-Inorg.)

Stations	Poids (g)	Absorbance	Concentrations Réelles (mg/kg)	Concentrations Moyennes (mg/kg)	Écart-types
A3	0,2066	0,542	225,67	223,17	7,08
	0,201	0,561	241,16		
	0,2063	0,566	237,30		
CD	0,2037	0,636	273,65	265,37	7,43
	0,2066	0,614	259,27		
	0,2075	0,625	263,20		
E4	0,2031	0,627	270,19	262,23	8,85
	0,2035	0,592	252,69		
	0,2032	0,614	263,81		
F2	0,2042	0,612	261,56	268,66	6,35
	0,2066	0,645	273,80		
	0,2084	0,643	270,63		
H1	0,201	0,509	216,22	223,17	7,08
	0,2007	0,538	230,38		
	0,208	0,539	222,90		
Blanc	0,0232				

Résultats bruts des concentrations de phosphore présents sous forme organique (P-org.)

Stations	Poids avant calcination(g)	Absorbance	Concentrations Réelles (mg/kg)	Concentrations Moyennes (mg/kg)	Écart-types
A3	0,18	0,418	195,41	258,93	62,0
	0,17	0,612	319,37		
	0,16	0,486	262,01		
CD	0,2	0,346	140,50	168,24	78,6
	0,16	0,235	107,25		
	0,09	0,296	256,97		
E4	0,15	0,260	130,82	127,58	28,8
	0,18	0,343	154,64		
	0,19	0,248	97,27		
F2	0,19	0,515	235,42	230,26	21,14
	0,18	0,514	248,34		
	0,2	0,481	207,02		
H1	0,18	0,467	222,18	214,10	7,8
	0,19	0,473	213,58		
	0,2	0,480	206,53		
Blanc					

Résultats bruts des concentrations totales de phosphore (P-tot.)

Stations	Poids (g)	Absorbance
A3	0,205	0
	0,2071	0
	0,2023	0
CD	0,2054	0
	0,205	0
	0,2056	0
E4	0,2047	0
	0,2015	0
	0,205	0
F2	0,2016	0
	0,2091	0
	0,2084	0
H1	0,2039	0
	0,208	0
	0,2038	0
Blanc		0

B-2) Les limites de détection de la méthode pour le dosage des ETM au laboratoire de génie civil.

Métaux	Moyennes (mg/l) *	Écart-types	Ratios de conformité **	Limites de détection (mg/l)
Cadmium	0,447	0,014	10,57	0,042
Calcium	0,916	0,069	4,40	0,207
Cuivre	0,462	0,022	7,09	0,207
Fer	9,437	0,032	4,60	0,954
Magnésium	0,083	0,003	8,47	0,010
Manganèse	0,394	0,018	7,25	0,054
Plomb	0,936	0,035	8,55	0,106
Zinc	0,447	0,014	10,57	0,042

* La moyenne de concentrations pour 10 solutions standards différentes (reliquats) dont la concentration est pareille.

**Le ratio de conformité permet de valider la conformité d'une démarche pour l'établissement de la limite de détection. Le ratio doit être compris dans un intervalle entre 4 et 10.

Les démarches de détermination de la limite de détection ont été réalisées en conformité avec le protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie produit par le CEAEQ (2000)

B-3) Contrôle de qualité : Les résultats des concentration des ETM obtenues sur les sédiments de référence PAC-S au laboratoire de génie civil.

Échantillons	Concentrations mg/kg					
	Cu	Pb	Ni	Cd	Zn	Cr
Pacs-2 *reference	310 ± 12	183 ± 8	39,5 ± 2,3	2,11 ± 0,15	364 ± 23	90,7 ± 4,6
Pacs-2 Aliquot A **	303	190	35	3	367	52
Pacs-2 Aliquot B**	308	190	36	3	375	53
Pacs-2 Aliquot C**	313	190	44	3	372	53

Écart-type	5	0	5,107184	0	4,092676	0,763763
Moyenne	307,50	190,00	38,17	3,00	371,00	52,33
Valeur Pacs	310	183	39,5	2,11	364	90,7
Différence	2,50	-7,00	1,33	-0,89	-7,00	38,37
Erreur relative	0,81	-3,83	3,38	-42,18	-1,92	42,30
Justesse	99,19	96,17	96,62	57,82	98,08	57,70

* Les valeurs de références sont fournies avec le sédiment certifié du *Conseil national de recherches du Canada (NRC-CNRC)*.

** Concentrations obtenues en ETM à l'aide de la méthode de digestion décrite à la section 3.2.3.6 pour les sédiments de référence PAC-S certifié du *Conseil national de recherches du Canada (NRC-CNRC)*

B-4) Tableau synthèse des concentrations chimiques obtenues dans les colonnes de relargages

Echantillons	N totaux (ppm)								
	Cadmium	Calcium	Cuivre	Fer	Magnésium	Manganèse	Plomb	Zinc	
Sédiments A2a	2,19	408,18	108,32	21119,51	3674,54	379,09	114,57	154,71	
Sédiments A2b	2,21	401,05	111,15	21541,28	3909,70	409,09	115,68	152,29	
Sédiments A2c	2,24	251,51	110,42	17594,54	4191,73	519,40	95,95	133,98	1182,00
moyennes:	2,21	352,92	109,96	20085,10	4025,32	435,86	108,73	148,99	
A2 aéro acide	0,00	20,16	0,00	24,38	2,38	1,08	0,19	0,17	0,94
A2 aéro basique	0,00	0,13	0,00	9,59	2,16	0,45	0,13	0,13	71,78
A2 ana acide	0,00	0,12	0,00	5,03	1,52	0,71	0,13	0,17	0,50
A2 ana basique	0,00	1,95	0,00	5,39	1,52	0,26	0,18	0,09	14,89

Sédiments F2a	2,17	108,28	115,23	20705,78	4342,53	272,18	113,48	128,84	
Sédiments F2b	2,17	115,08	115,23	24532,31	4748,38	292,84	113,48	145,57	1236,00
moyennes:	2,17	110,67	115,23	22619,05	4545,45	282,51	113,48	137,20	
F2 aéro acide	0,00	20,53	0,00	38,79	3,26	1,39	0,96	0,17	18,76
F2 aéro basique	0,00	0,56	0,00	11,70	2,89	0,35	0,20	0,15	16,68
F2 ana acide	0,00	8,14	0,00	2,55	1,09	0,58	0,13	0,11	0,00
F2 ana basique	0,00	0,75	0,01	5,15	1,11	0,12	0,14	0,20	0,01

Sédiments G5a	2,71	289,38	116,52	21763,39	4350,14	487,55	87,98	155,41	
Sédiments G5b	3,15	226,66	113,23	23239,32	4493,68	500,23	90,80	153,38	1159,00
moyennes:	2,93	258,01	114,87	22501,38	4421,91	493,89	89,39	154,39	
G5 aéro acide	0,00	17,24	0,07	22,818	1,53	1,43	0,13	0,22	18,26
G5 aéro basique	0,00	0,32	0,00	2,12	0,61	0,11	0,16	0,08	0,01
G5 ana acide	0,00	18,58	0,00	11,38	1,45	1,00	0,00	18,64	20,33
G5 ana basique	0,00	1,01	0,07	2,10	0,38	0,03	0,13	0,05	4,48

ANNEXE C : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES D'ÉCOTOXICOLOGIE

- 1-Données brutes écotoxicologiques dans la phase liquide : l'inhibition de la croissance de l'algue.
- 2-Données brutes écotoxicologiques de la phase solide : indice de germination de l'orge (*Hordeum vulgare*) et inhibition de la longueur racinaire.
- 3-Données brutes écotoxicologiques des relargages.
- 4- Relations graphiques entre l'inhibition de la croissance algale et les concentrations d'ETM (fractions spécifiques et la sommes des disponibles).
- 5-Résultats des données écotoxicologiques de la banque de données de ECOTOX du *U.S. EPA* pour les ETM à l'étude.
- 6- Résultats des calculs de concentrations des ETM potentiellement disponibles dans la phase aqueuse des sédiments du Lac Saint-Augustin.

C.1- Données brutes écotoxicologiques pour l'inhibition de la croissance dans l'eau interstitielle

Tableau des données brutes d'inhibition de la croissance algale (*P. subcapitata*) pour les triplicatas des échantillons non-dilués (100 %, v/v)

Échantillons	compte cellulaire		Inhibition Algue					
	témoin	Moyenne	100%	Moyenne	Écart-type	Variance	u	Ci 50
A1	66187	70253,67	46628	29,5611203	1,56	2,44	27,91	> 100
	73878		48685	28,4432593				
	70696		47820	27,7501624				
B1	74429	73794,33	25437	65,8238052	0,07	0,00	65,89	57
	73507		25336	65,959505				
	73447		25381	65,8990447				
C2	71692	72574,00	20715	71,1055627	0,65	0,42	70,62	71
	72799		20883	70,8712269				
	73231		21595	69,8780896				
E4	69898	70096,33	10440	85,0639503	0,37	0,13	85,37	39
	75518		10293	85,2742568				
	64873		9941	85,7778477				
F2	48441	61468,00	29937	38,1990483	10,76	115,76	48,60	65
	65757		25228	47,9201503				
	70206		19529	59,6849776				
H1	68749	68036,67	16791	75,576372	6,43	41,29	68,19	85
	69290		24812	83,9092932				
	66071		24011	85,0744011				

C.2- Indice de germination de l'orge (*Hordeum vulgare*) et Données brutes écotoxicologiques de la phase solide : inhibition de la longueur racinaire.

Tableau des indices de germination de l'orge (*Hordeum vulgare*) pour les triplicatas des échantillons non-dilués (100% p/p)

Échantillons	nbre ind. Germés		100% % inhib.	
	témoin	moyenne	échantillon	moyenne
A 2	5		5	0
	5		5	0
	5		5	0
			Moyenne	0

Échantillons	nbre ind. Germés		100% % inhib.	
	témoin	moyenne	échantillon	moyenne
F 2	4	4,666666667	5	0
	5		4	20
	5		5	0
			Moyenne	6,666666667

Échantillons	nbre ind. Germés		100% % inhib.	
	témoin	moyenne	échantillon	moyenne
G 5	5		5	0
	5		5	0
	5		4	20
			Moyenne	6,666666667

Tableau des résultats bruts de l'inhibition de la longueur racinaire de l'orge (*Hordeum vulgare*) pour les triplicatas des échantillons non-dilués (100% p/p)

STATIONS

A2

Longueur des racines												%		
témoin											moyenne	écart-type	inhibition	moyenne
9,7	12,5	10,2	10,1	10,6	10,62	0,8	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,48	96,030871	
11,3	12,1	13,5	11,7	13,1	12,34	1	0,5	0,6	0,8	0,7	0,72	94,0463095		
12,2	12,2	12,9	14,1	15,2	13,32	0,6	0,6	0,8	0,7	0,4	0,62	94,8732094		
											12,09			
													moyenne	94,98
													écart-type	0,99689593

F2

Longueur des racines												%		
témoin											moyenne	écart-type	inhibition	moyenne
11,9		10,7	11,5	12	11,63	6,5	4,7	5,5	4,4	4,8	5,18	53,3433853		
12,4	13,6	13,5	15	12,7	13,44		12,5	5	7,7	5,9	7,75	37,4746693		
13	11,2	11,7	12,1	13,7	12,34	5,1	5,5	7,6	8,1	7,2	6,7	46,1192231		
											12,44			
													moyenne	47,31
													écart-type	10,4852728

G5

Longueur des racines												%		
témoin											moyenne	écart-type	inhibition	moyenne
13,3	11,7	11,9	10,5	12,3	11,94	6,8	9,3	7,5	6,1	7,9	7,52	36,484886		
10	11,4	12	14,1	11,3	11,76	8,7	7	10	4	7,6	7,15	39,6114866		
13,3	12	10,5	11,8	11,5	11,82		9,2	8,8	11,3	8,9	9,05	23,6941662		
											11,84			
													moyenne	33,22
													écart-type	8,50751769

C.3- Données brutes écotoxicologiques des relargages

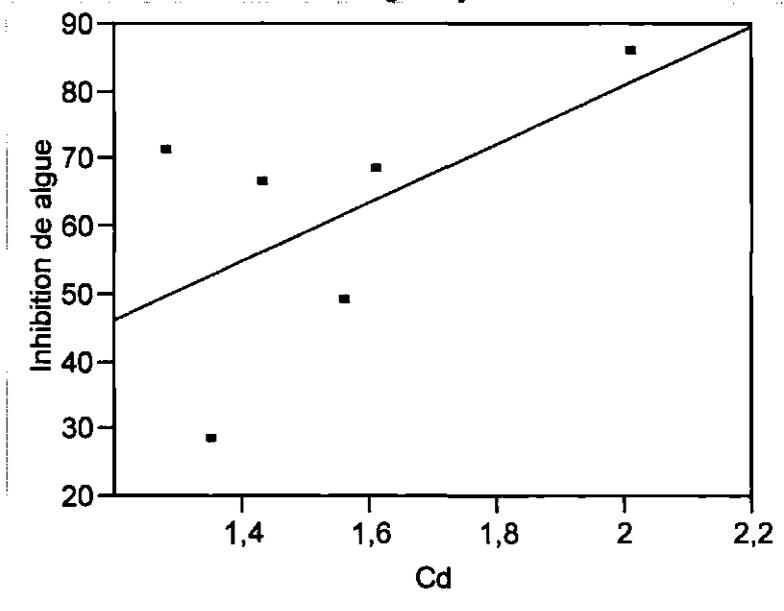
Tableau des résultats bruts de l'inhibition de la mobilité de la daphnie (*D.magna*) pour les triplicatas des échantillons non-dilués (100% v/v) des relargages.

Échantillons	Nb d'individus		Mobilité		Moyenne %	Écart-type
	Mobilité	%	Mobilité	%		
A2 aero acide	0	100	85	30,00		
	3	40				
	0	100				
	0	100				
A2 aero basiq	5	0	0	0,00		
	5	0				
	5	0				
	5	0				
A2 ana acide	2	60	70	11,56		
	1	80				
	2	60				
	1	80				
A2 ana basiq	5	0	0	0,00		
	5	0				
	5	0				
	5	0				
F2 aero acide	1	80	70	25,82		
	3	40				
	2	60				
	0	100				
F2 aero basiq	5	0	15	19,15		
	3	40				
	4	20				
	5	0				
F2 ana acide	0	100	100	0,00		
	0	100				
	0	100				
	0	100				
F2 ana basiq	5	0	0	0,00		
	5	0				
	5	0				
	5	0				
G5 aero acide	0	100,00	55	20,00		
	2	60				
	4	20				
	3	40				
G5 aero basiq	5	0	0	0,00		
	5	0				
	5	0				
	5	0				
G5 ana acide	0	100	100	0,00		
	0	100				
	0	100				
	0	100				
G5 ana basiq	5	0	0	0,00		
	5	0				
	5	0				
	5	0				

C.4- Relations graphiques entre l'inhibition de la croissance algale de la phase aqueuse et les concentrations d'ETM (fractions spécifiques et la sommes des disponibles).

Fit Y by X Group

Bivariate Fit of Inhibition de algue By Cd



— Linear Fit

Linear Fit

Inhibition de algue = -6,254468 + 43,734503 Cd

Summary of Fit

RSquare	0,325332
RSquare Adj	0,156665
Root Mean Square Error	18,41573
Mean of Response	61,09667
Observations (or Sum Wgts)	6

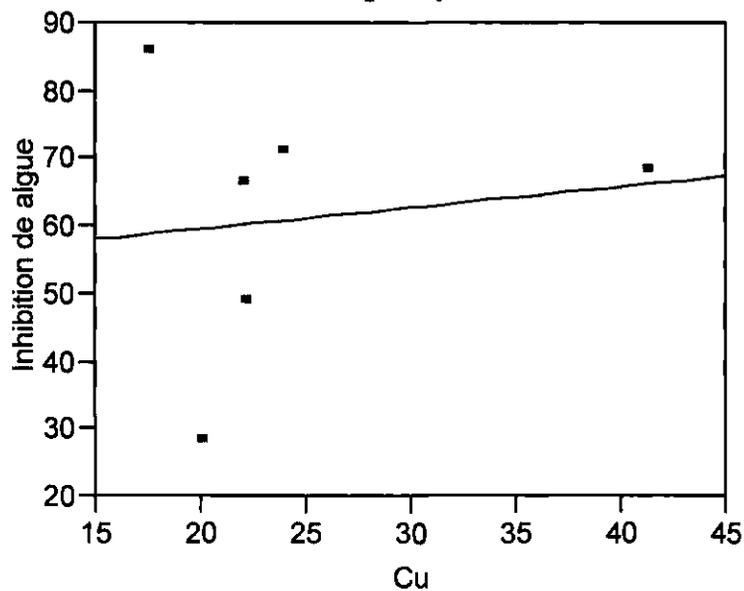
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	654,1457	654,146	1,9288
Error	4	1356,5558	339,139	Prob > F
C. Total	5	2010,7015		0,2372

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	-6,254468	49,07426	-0,13	0,9047
Cd	43,734503	31,49023	1,39	0,2372

Bivariate Fit of Inhibition de algue By Cu



— Linear Fit

Linear Fit

$$\text{Inhibition de algue} = 53,444164 + 0,3121772 \text{ Cu}$$

Summary of Fit

RSquare	0,017518
RSquare Adj	-0,2281
Root Mean Square Error	22,22317
Mean of Response	61,09667
Observations (or Sum Wgts)	6

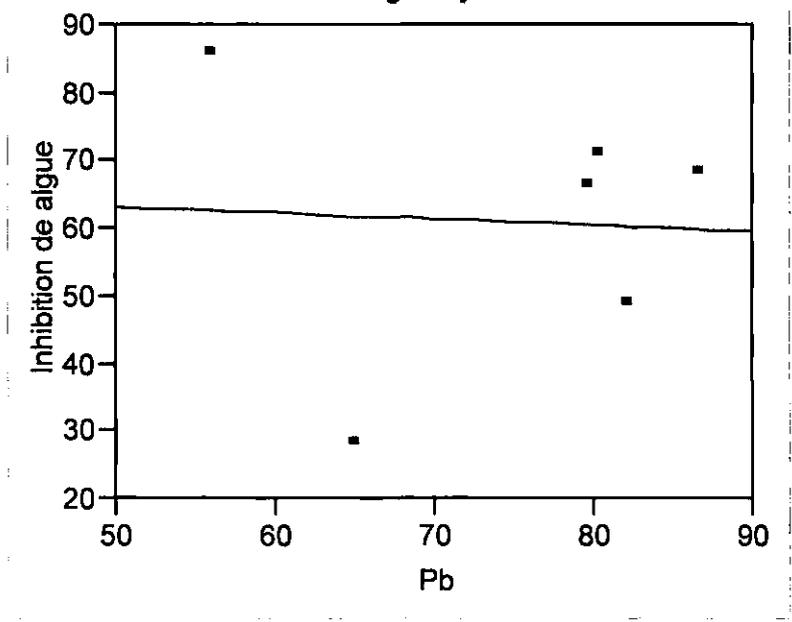
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	35,2242	35,224	0,0713
Error	4	1975,4773	493,869	Prob > F
C. Total	5	2010,7015		0,8026

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	53,444164	30,05622	1,78	0,1500
Cu	0,3121772	1,168924	0,27	0,8026

Bivariate Fit of Inhibition de algue By Pb



— Linear Fit

Linear Fit

Inhibition de algue = 67,845802 - 0,0901387 Pb

Summary of Fit

RSquare	0,002816
RSquare Adj	-0,24648
Root Mean Square Error	22,38884
Mean of Response	61,09667
Observations (or Sum Wgts)	6

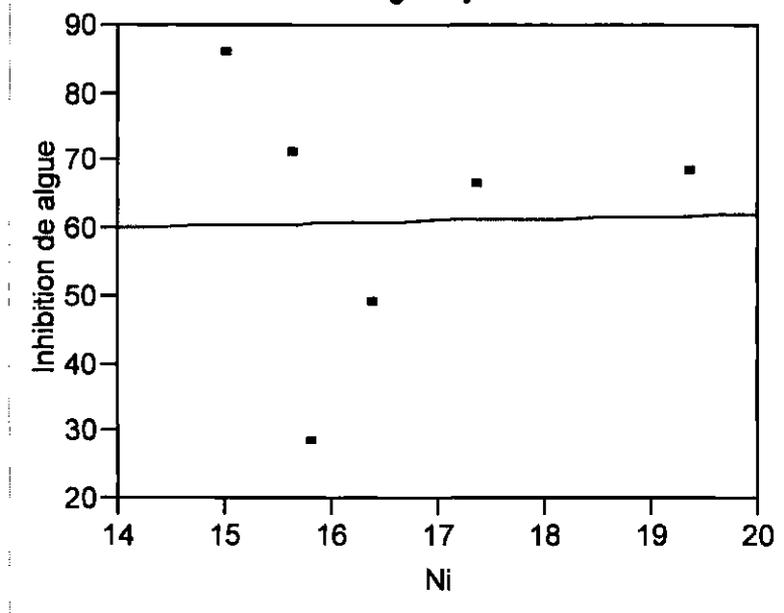
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	5,6613	5,661	0,0113
Error	4	2005,0402	501,260	Prob > F
C. Total	5	2010,7015		0,9205

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	67,845802	64,16115	1,06	0,3499
Pb	-0,090139	0,84817	-0,11	0,9205

Bivariate Fit of Inhibition de algue By Ni



— Linear Fit

Linear Fit

Inhibition de algue = 55,761207 + 0,3215101 Ni

Summary of Fit

RSquare	0,000636
RSquare Adj	-0,2492
Root Mean Square Error	22,41329
Mean of Response	61,09667
Observations (or Sum Wgts)	6

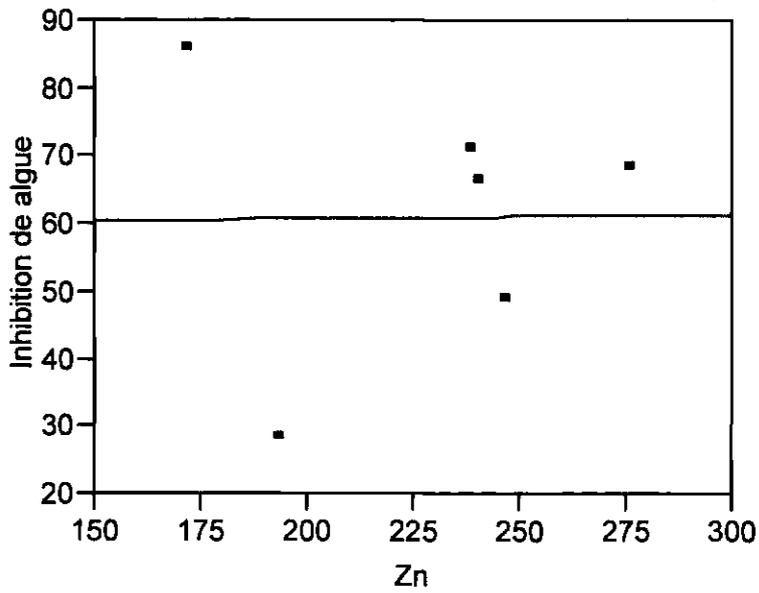
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	1,2798	1,280	0,0025
Error	4	2009,4217	502,355	Prob > F
C. Total	5	2010,7015		0,9622

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	55,761207	106,1028	0,53	0,6270
Ni	0,3215101	6,369841	0,05	0,9622

Bivariate Fit of Inhibition de algue By Zn



— Linear Fit

Linear Fit

Inhibition de algue = 59,696109 + 0,0061515 Zn

Summary of Fit

RSquare	0,000137
RSquare Adj	-0,24983
Root Mean Square Error	22,41889
Mean of Response	61,09667
Observations (or Sum Wgts)	6

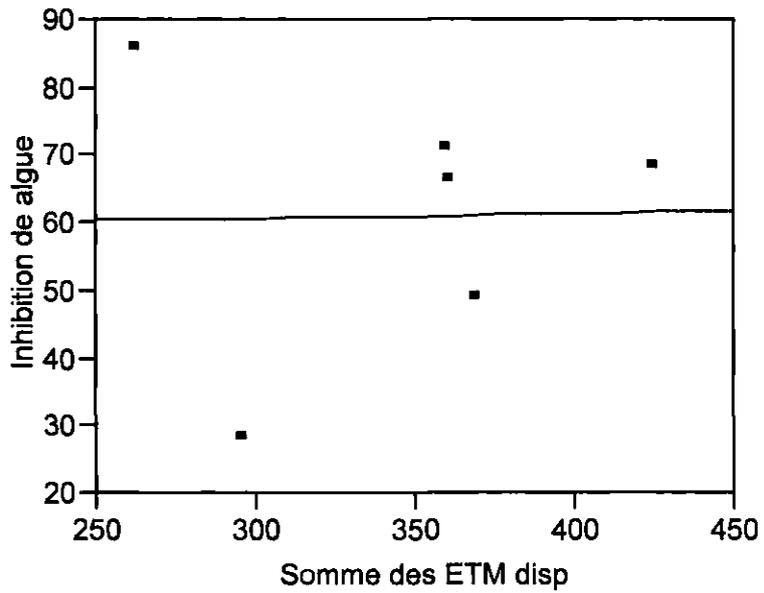
Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	0,2754	0,275	0,0005
Error	4	2010,4261	502,607	Prob > F
C. Total	5	2010,7015		0,9824

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	59,696109	60,52871	0,99	0,3798
Zn	0,0061515	0,262795	0,02	0,9824

Bivariate Fit of Inhibition de algue By Somme des ETM disp



— Linear Fit

Linear Fit

Inhibition de algue = 58,746647 + 0,0068076 Somme des ETM disp

Summary of Fit

RSquare	0,000385
RSquare Adj	-0,24952
Root Mean Square Error	22,41611
Mean of Response	61,09667
Observations (or Sum Wgts)	6

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	1	0,7738	0,774	0,0015
Error	4	2009,9277	502,482	Prob > F
C. Total	5	2010,7015		0,9706

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	58,746647	60,57966	0,97	0,3871
Somme des ETM disp	0,0068076	0,173475	0,04	0,9706

C.5- Résultats des données écotoxicologiques de la banque de données de ECOTOX du U.S. EPA pour les ETM à l'étude.

Tableau des données écotoxicologiques retrouvées dans la banque de données du US EPA le 18 octobre 2005.

Éléments	Toxique de référence	Paramètres	Durée (heure)	Organisme	Concentration (mg/L)
As	As	mortalité		Microtox 48 Daphnie P. subcapitata	3,8
Cr	Cr	mortalité		Microtox 48 Daphnie P. subcapitata	0,002 - 0,16
Cd	Cd	mortalité		Microtox 48 Daphnie	0,024 - 0,118
EC50		croissance		96 P. subcapitata	0,05
Cu	Cu H2so4, Cu	mortalité croissance		Microtox 48 Daphnie 96 P. subcapitata	0,026-0,054 0,044-0,046
Ni	NiCl	mortalité		Microtox 48 Daphnie P. subcapitata	1,15 - 7,3
Pb	Pb PbCl	mortalité mortalité		Microtox 48 Daphnie 48 P. subcapitata	3,6 - 5,3 167
Zn	ZnCl	mortalité		Microtox 48 Daphnie P. subcapitata	9,8

C.6- Résultats des calculs de concentrations des ETM potentiellement disponibles dans la phase aqueuse des sédiments du Lac Saint-Augustin.

Formule calculant la concentration de ETM solubilisé dans l'Eau interstitielle.

$$N_2 = \frac{(N_1 \times \text{masse sèche})}{\left(\frac{\text{masse sèche}}{100 - \% \text{ humidité}} \times \% \text{ humidité} \right)} \times \frac{1}{\text{densité}}$$

N1: Concentration ETM disponibles en masse sèche (mg/kg):
Masse sèche (kg)
% Humidité (%)
Densité eau interstitielle (kg/L)

	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
	3,0	12,4	20,4	71,5	16,1	216,5
	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	75	75	75	75	75	75
	1	1	1	1	1	1

N2: Concentration dans l'eau interstitielle (mg/L)

	1,00	4,13	6,80	23,83	5,37	72,17
--	------	------	------	-------	------	-------

Formule selon $N_1V_1=N_2V_2$

La densité de l'eau est estimée de façon théorique à 1

La condition de base de ce calcul est la solubilisation de 100 % des ETM disponibles.

ANNEXE D : RÉSULTATS DE L'ANALYSE STATISTIQUE

- 1) Tableau des coefficients de corrélations de Spearman pour les différents paramètres influençant le relargage et la toxicité

D.1- Tableau des coefficients de corrélation de Spearman (rho) et les p value associées pour les colonnes de relargages

Variables	Inhibition de mobilité	Σ ETM	Fe	Mn	Mg	Pb	Zn	P tot	Conductivité	Dureté	pH	pE	Oxygène
Inhibition de mobilité		0,4949 p= 0,1018	0,3312 p= 0,2930	0,7315 p= 0,0069	0,2315 p= 0,4691	-0,1774 p= 0,5813	0,5058 p= 0,0934	-0,0873 p= 0,7872	0,7206 p= 0,0082	0,6738 p= 0,0163	-0,8312 p= 0,0008	0,5277 p= 0,0779	0,1408 p= 0,6626
Σ ETM	0,4949 p= 0,1018		0,9371 p= < 0,0001	0,8182 p= 0,0011	0,8091 p= 0,0014			0,6014 p= 0,0386	0,7692 p= 0,0034		-0,5639 p= 0,0562		
Fe	0,3312 p= 0,2930	0,9371 p= < 0,0001		0,7552 p= 0,0045	0,8897 p= 0,0001		0,6338 p= 0,0269	0,5455 p= 0,0666	0,6993 p= 0,0114				0,5802 p= 0,0480
Mn	0,7315 p= 0,0069	0,8182 p= 0,0011	0,7552 p= 0,0045				0,7042 p= 0,0106		0,9650 p= < 0,0001	0,5277 p= 0,0779	-0,8827 p= 0,0001		
Mg	0,2315 p= 0,4691	0,8091 p= 0,0014	0,8897 p= 0,0001					0,5289 p= 0,0771	0,6270 p= 0,0291				
Pb	-0,1774 p= 0,5813												
Zn	0,5058 p= 0,0934		0,6338 p= 0,0269	0,7042 p= 0,0106					0,6972 p= 0,0117		-0,5397 p= 0,0701		
P tot	-0,0873 p= 0,7872	0,6014 p= 0,0386	0,5455 p= 0,0666		0,5289 p= 0,0771							-0,7483 p= 0,0051	
Conductivité	0,7206 p= 0,0082	0,7692 p= 0,0034	0,6993 p= 0,0114	0,9650 p= < 0,0001	0,6270 p= 0,0291		0,6972 p= 0,0117			0,7860 p= 0,0024	-0,8371 p= 0,0007		
Dureté	0,6738 p= 0,0163			0,5277 p= 0,0779					0,7860 p= 0,0024		-0,7047 p= 0,0105	0,6351 p= 0,0265	
pH	-0,8312 p= 0,0008	-0,5639 p= 0,0562		-0,8827 p= 0,0001			-0,5397 p= 0,0701		-0,8371 p= 0,0007	-0,7047 p= 0,0105		-0,5884 p= 0,0441	
pE	0,5277 p= 0,0779	0,5277 p= 0,0779						-0,7483 p= 0,0051		0,6351 p= 0,0265	-0,5884 p= 0,0441		
Oxygène	0,1408 p= 0,6626		0,5802 p= 0,0480										