

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

mémoire

présenté

à

l'Institut national de la recherche scientifique (Eau)

comme exigence partielle

de la

maîtrise ès sciences (eau)

par

Jocelyne Boudreau

B.Sc. Chimie Appliquée

"Évaluation de la biodisponibilité de certains métaux traces
lors des opérations de dragage et de disposition des résidus
de dragage"

Mars 1981

Remerciements

Des remerciements

À plusieurs personnes

Qui m'ont fourni l'appui nécessaire

À la rédaction de ce mémoire

En premier lieu

Un merci très spécial

À mon directeur de mémoire

Monsieur André Tessier

Pour l'appui scientifique et moral

Dont il m'a fait part

Puis,

Je remercie

Mes correcteurs

Monsieur Pierre G. Campbell

Monsieur Jean-Baptiste Sérodes

Pour leurs judicieux conseils

Tout spécialement

À Mlle Lise Raymond

Pour le soin

Apporté à la dactylographie

Et à Monsieur André Parent

Pour la réalisation

De superbes dessins

De gros mercis

Enfin,

Un amical et chaleureux merci

À tous ceux

Que je ne peux nommer

Car ils sont nombreux

Et qui,

Par leurs gaietés et leurs compagnies

M'ont prodigué

Sans le savoir

Tout au long de ce mémoire

Beaucoup de bien-être et de soutien

Table des matières

	Page
REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	ix
Chapitre 1: Introduction	1
1.1 Problématique	2
1.2 Objectif de l'étude	4
Chapitre 2: Description et effets physiques des activités reliées au dragage	6
2.1 Types de dragage	7
2.1.1 Dragage de construction	7
2.1.2 Dragage d'entretien	7
2.2 Types de dragues	8
2.2.1 Les dragues hydrauliques	8
2.2.2 Les dragues mécaniques	8
2.3 Effets du dragage	12

	Page
2.4	Modes de disposition et effets physiques inhérents 15
2.4.1	Le dépôt en eau libre 15
2.4.2	Le dépôt en aire confinée 16
2.4.3	Le dépôt en aire non confinée 17
2.5	Types d'opération de dragage au Québec 19
Chapitre 3:	Échanges de métaux traces entre des sédiments dra- gués (en suspension) et la colonne d'eau: revue de la littérature 23
3.1	Dragage 24
3.2	Dépôt en eau libre 25
3.3	Dépôt en aire confinée 30
3.4	Dépôt en aire non confinée 36
Chapite 4:	Facteurs environnementaux susceptibles d'influen- cer la biodisponibilité des métaux 39
4.1	Formes particulières de métaux traces 40
4.1.1	Métaux échangeables 42
4.1.2	Métaux liés aux carbonates 44
4.1.3	Métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse 45
4.1.4	Métaux liés à la matière organique et aux sulfures 46
4.1.5	Métaux résiduels 47
4.1.6	Échelle de disponibilité 49

4.2	Caractéristiques physiologiques des organismes biologiques	50
4.3	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau	52
4.3.1	Le pH et le potentiel rédox (E_h)	52
4.3.2	Ligands inorganiques	55
4.3.3	Ligands organiques	57
4.3.4	Capacité de complexation cationique	61
Chapitre 5: Moyens d'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces		
5.1	Mesure des concentrations totales des métaux et d'autres constituants dans le sédiment	66
5.2	Mesure de la spéciation des métaux traces	67
5.3	Test d'élutriation	70
5.4	Les bio-essais	72
CONCLUSIONS		75
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		82

Liste des tableaux

	Page
2.1	Caractéristiques des divers types de dragues 10
2.2	Mesures des solides en suspension (mg/l) lors d'une expérience de sédimentation 18
2.3	Volumes des matériaux dragués dans les différents secteurs du St-Laurent pour la période de 1970-1979 20
2.4	Volumes des matériaux dragués dans les ports nationaux 21
3.1	Concentrations des métaux lors d'une opération de dragage et de disposition des résidus de dragage en eau libre 26
3.2	Concentrations de certains composants dans des échantillons filtrés (F) et non filtrés (NF) à différentes distances du point de rejet de la drague Mallard le 3 novembre 1971 28
3.3	Concentrations de certains métaux traces dans des échantillons filtrés (F) et non filtrés (NF) à trois profondeurs différentes et à différentes distances du point de rejet de la drague Arkansas 29
3.4	Concentrations totales des métaux traces dans les divers sédiments utilisés par Windom (1973) pour simuler les échanges sédiments-eau dans une aire de confinement 31

3.5	Mesures de concentrations des métaux traces et d'oxygène dissous aux sites de dragage (bruit de fond) et dans les effluents d'aires de confinement	34
3.6	Moyenne $\pm$ l'écart type des concentrations des métaux traces en solution dans des échantillons d'eau filtrés du ruisseau Chikasaw (bruit de fond) et des effluents des aires de confinement	37
3.7	Variation de la concentration de différents métaux traces lors de deux tests de sédimentation de résidus de dragage	38
4.1	Spéciation de métaux traces particulières pour deux sédiments	43
4.2	Coefficients de corrélation ($P < 0.01$) obtenus entre les sulfures totaux et certains métaux traces particulières libérés par oxydation de sédiments marins avec H_2O_2	48
4.3	Spéciation des métaux traces dans une eau ne contenant que des ligands inorganiques et dans des conditions oxydantes: $p_e = 12$, $pH = 7$	58
4.4	Spéciation des métaux traces dans une eau contenant des ligands inorganiques et quatre ligands organiques dans les conditions oxydantes: $p_e = 12$, $pH = 7$	60
4.5	Spéciation des métaux traces dans les eaux du lac Celyn	62

4.6	Résumé des valeurs obtenues pour la capacité de complexation cationique par différentes approches expérimentales	65
5.1	Critères pour rejeter la disposition des matériaux dragués en eau douce	69

Liste des figures

	Page
2.1 Types de dragues	9
3.1 Variations dans le temps des concentrations totales des métaux traces en solution par des systèmes sédiments-eau simulant des aires confinées	32
4.1 Voies d'assimilation des métaux traces par les organismes: (1) ingestion sous forme particulaire; (2) solubilisation et assimilation subséquente de la forme dissoute	41
4.2 Diagramme schématique de la mesure de capacité de complexation cationique	
5.1 Courbe de croissance de <u>D. tertiolecta</u> dans l'élutriat d'un sédiment du Port de Bridgeport dilué par l'eau du site de disposition	77
5.2 Courbe de croissance de <u>D. tertiolecta</u> dans l'élutriat d'un sédiment du Port de Galveston dilué par l'eau du site de disposition	78
5.3 Courbe de croissance de <u>D. tertiolecta</u> dans l'élutriat d'un sédiment du Canal de Arlington dilué par l'eau du site de disposition	79

Chapitre 1

Introduction

1. Introduction

1.1 Problématique

Les métaux traces se classent parmi la gamme des substances chimiques que l'on retrouve dans les milieux aquatiques. Les sources responsables des apports en métaux dans les eaux naturelles sont de nature géologique, atmosphérique, industrielle, municipale et agricole. Suite à l'introduction de métaux traces dans les eaux de surface, sous formes solubles et/ou particulaires, une proportion importante de ces métaux tend à se concentrer dans les sédiments de fond. Les principales réactions dans la colonne d'eau qui contribuent à cette accumulation de métaux traces dans les sédiments aquatiques sont (Stumm et Morgan, 1970):

- précipitation sous forme de carbonates, de sulfures;
- co-précipitation avec des oxydes de fer, des oxydes de manganèse, des carbonates, des sulfures;
- liaison avec la matière organique;
- adsorption sur les sédiments de fond et sur les particules en suspension qui sédimentent éventuellement.

Les sédiments peuvent donc jouer un rôle très important puisqu'ils constituent un réservoir où les métaux échouent en quantité appréciable. On considère les métaux traces, dans les sédiments de fond, chimiquement stables (Lee et Plumb, 1974) à la condition, toutefois, de ne pas perturber les conditions environnementales des sédiments (pH , E_h).

Le dragage et les modes de disposition¹ des résidus causent un remaniement des sédiments de fond. Cette perturbation implique des changements dans les conditions environnementales du sédiment. Le transfert d'un sédiment d'un environnement sédimentaire réduit à une colonne d'eau oxygénée peut influencer la disponibilité des métaux particuliers. Dépendamment des conditions environnementales et des perturbations apportées lors des opérations de dragage, les métaux particuliers pourront devenir plus ou moins disponibles pour les organismes aquatiques.

Dans cette étude, le terme "biodisponible" est pris dans son sens large. On associe les formes biodisponibles d'un métal à celles qui conduisent à une accumulation du métal ou à une modification d'une activité métabolique chez un organisme. Par conséquent, deux aspects doivent être pris en considération lorsqu'on parle des formes biodisponibles d'un métal particulier. Il y a d'une part, les formes particulières du métal qui passent en solution et, qui par la suite, peuvent être captées par certains organismes (ex.: phytoplancton) et, d'autre part les formes particulières qui peuvent être ingérées directement et ensuite être assimilées à partir du tractus intestinal (ex.: zooplancton). La disponibilité d'un métal dépendra ainsi des formes sous lesquelles il est présent et des conditions environnementales auxquelles il est soumis. De ces constatations, il s'ensuit que l'évaluation de la disponibilité biologique des métaux contenus dans les sédiments dragués pose de sérieux problèmes.

¹ Notons que pour faciliter la lecture de ce mémoire et éviter les ambiguïtés, nous avons opté pour le mot "disposition" comme terme français de "disposal".

Au Québec, les activités de dragage sont fréquentes et commencent à susciter beaucoup d'intérêt du point de vue environnemental. Les principales opérations de dragage s'effectuent dans le fleuve St-Laurent, dans les ports nationaux, aux embouchures des rivières, dans les zones de sédimentation près des barrages, etc...

Les activités reliées au dragage impliquent des facteurs économiques et techniques. Actuellement, il existe peu de moyens d'évaluation des répercussions environnementales du dragage et de la disposition des résidus dragués. Malgré ces faits, des décisions concernant l'opportunité ou non de draguer doivent être prises régulièrement et l'environnement doit en subir les conséquences.

1.2 Objectif de l'étude

Soucieux des impacts sur l'environnement que peuvent causer les opérations reliées à un dragage, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la disponibilité des métaux traces dans les sédiments dragués. En effet, le présent travail vise à dégager des méthodes d'évaluation de la disponibilité biologique des métaux traces, de façon à mieux prévoir les effets d'un dragage et de la disposition des résidus.

À partir d'une revue de la littérature, nous identifierons, tout d'abord, les facteurs environnementaux susceptibles d'influencer la disponibilité des métaux traces dans les sédiments dragués. Nous donnerons également les résultats d'études "in situ" et en laboratoire (simulation) sur

la libération des métaux traces particulières lors d'opérations de dragage et de disposition. Enfin, nous évaluerons différentes méthodes qui pourraient permettre d'évaluer la disponibilité des métaux traces présents dans un sédiment donné.

Il est à espérer que cette étude contribuera à l'amélioration des critères de base pour l'évaluation des travaux de dragage, en regard de la protection de l'environnement.

Chapitre 2

Description et effets physiques des activités reliées au dragage

2. Description et effets physiques des activités reliées au dragage

Le dragage est né de la construction et du maintien des voies navigables et des ports. Il se traduit par des opérations d'extraction et de disposition qui occasionnent certains impacts physiques. Le principal effet est l'augmentation des solides en suspension.

Dans ce chapitre, on passera en revue les effets physiques des différents types de dragage, types de dragues utilisées et modes de disposition des matériaux de dragage.

2.1 Types de dragage

2.1.1 Dragage de construction

Le dragage de construction (ex.: construction de ports) correspond à l'enlèvement de roches grossières ou de sédiments consolidés. Bien que les sédiments subissent un remaniement, les matériaux demeurent assez compacts et conservent leur structure.

2.1.2 Dragage d'entretien

Le dragage d'entretien (ex.: entretien des ports, voies navigables) a pour but d'enlever les sédiments, généralement de type fin, qui viennent combler les endroits où ont déjà eu lieu des opérations de dragage de construction. En fait, la nature du sédiment dragué est ici différente de celle du dragage de construction.

2.2 Types de dragues

2.2.1 Les dragues hydrauliques

Les dragues hydrauliques fonctionnent selon le principe de la pompe à eau centrifuge. La pression qui s'exerce à l'entrée de la pompe donne à l'eau une vitesse lui permettant d'entraîner en suspension le matériel dragué. Généralement, le mélange de matières solides et d'eau est d'environ 1 volume de sédiments pour 4 volumes d'eau (Mohr, 1974).

Les résidus de dragage peuvent être refoulés par pipeline vers le lieu de dépôt, ou déversés dans des chalands qui les transportent jusqu'au site de dépôt.

Les dragues suceuses-refouleuses, la drague suceuse-porteuse et la drague suceuse en marche constituent les principales dragues hydrauliques employées (figure 2.1). Le tableau 2.1 présente une brève description des caractéristiques de ces dragues.

2.2.2 Les dragues mécaniques

Les dragues mécaniques font appel à des moyens strictement mécaniques pour retirer les sédiments de fond. Il arrive parfois que des excavateurs terrestres soient montés sur des chalands pour draguer; mais, dans la plupart des cas, le dragage se fait au moyen de dragues spécialement conçues pour travailler dans l'eau.

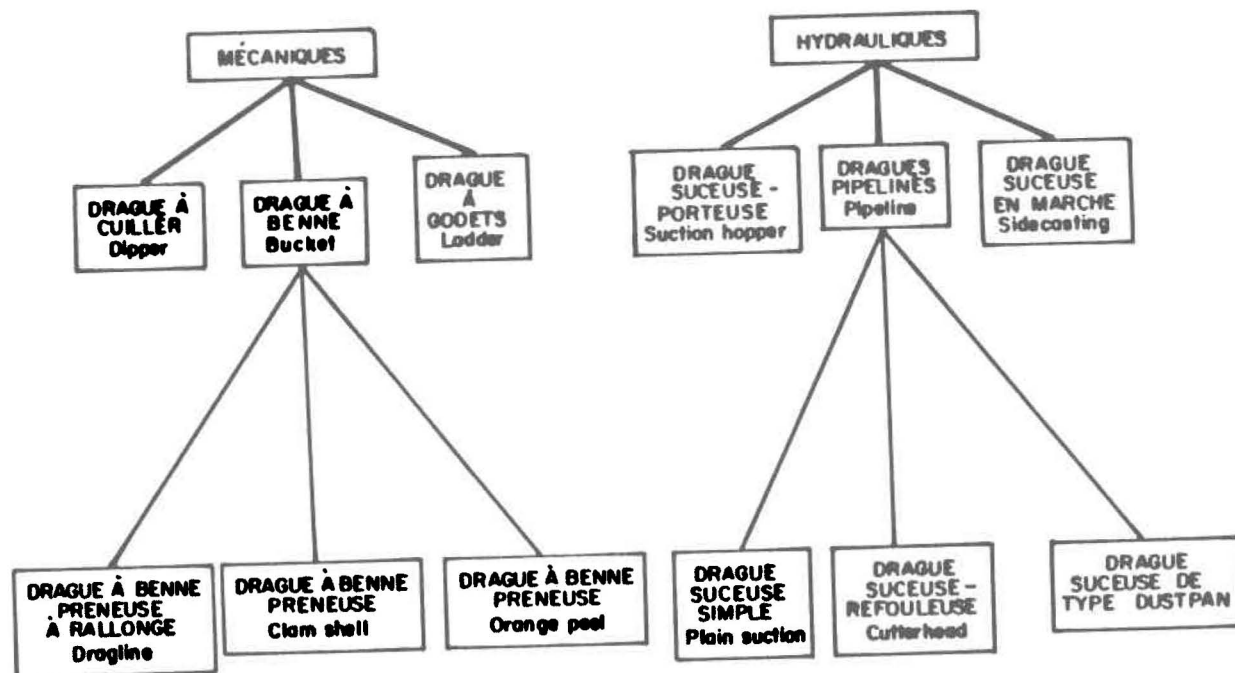


Figure 2.1 .Types de dragues (Mohr , 1976) .

Tableau 2.1: Caractéristiques des divers types de draques (d'après Environnement Canada, 1978)

	Principe du dragage	Transport du matériel	Densité du matériel	Impact	Commentaires
Draques hydrauliques					
1. Draque suceuse-refouleuse	Le matériel est enlevé avec une tête désintégratrice rotative (cutterhead) ou par simple succion dans du matériel léger (plain suction). Le mélange est ensuite refoulé dans une conduite flottante	Le transport se fait par pipeline	Matériel granulaire (de l'argile jusqu'au gravier grossier). A la sortie, les matériaux sont dilués à 80%	Brouillage du fond après dragage et perte de fines particules à la prise.	Engin très développé avec déplacement horizontal complexe. Convient pour tous les types de matériaux sauf ceux qui sont très durs.
2. Draque suceuse de type Dustpan	Le matériel est déplacé par des jets d'eau, aspiré à travers une ouverture large et peu profonde et transporté par pompage jusqu'à la conduite de décharge	Le transport se fait par pipeline supporté par des pontons	Matériel granulaire (de l'argile jusqu'au gravier grossier). A la sortie, les matériaux sont dilués à 80%	Peut être opérée pour donner une faible perte des particules fines et un bon contrôle de la surface à prélever	Draque spéciale pour le sable, utilisée seulement aux Etats-Unis, dans le Mississippi
3. Draque suceuse-porteuse	Le matériel est désagrégé par l'injection d'un fort courant d'eau sous pression et pompé dans les maris-salopes du bateau	Le matériel peut être laissé au fond ou pompé quand l'équipement le permet	Matériel granulaire (de l'argile jusqu'au gravier grossier). A la sortie, les matériaux sont dilués à 80%	Très grande perte de fines particules (plus de 50%) dans le débordement	Machine très développée. Convient à tous les types de matériaux sauf les très durs
4. Draque suceuse en marche	Le matériel est désagrégé par l'injection d'un fort courant d'eau sous pression, pompé au dessus d'un tanqon et rejeté sur le côté du bateau dans l'eau	Le transfert se fait par pipeline au moyen d'un tanqon. Il est alors déchargé dans l'eau à proximité	Matériel granulaire (argile et gravier grossier) A la sortie, les matériaux sont dilués à 80%		Draque spéciale pour le sable. Le transport du sable est limité à la longueur du tanqon. Utilisée dans les eaux côtières où le déchargement de matériel dans l'eau n'est pas interdit

Tableau 2.1: Caractéristiques des divers types de dragues (d'après Environnement Canada, 1978)
(suite)

	Principe du dragage	Transport du matériel	Densité du matériel	Impact	Commentaires
Dragues mécaniques					
1. Drague à cuillère	Brise et ramasse le matériel avec le godet. La pelle est soulevée et les matériaux dragués sont déposés pour le convoyage ou sur une rive	Se fait par barges, camions ou autres. La drague ne transporte pas le matériel	De l'argile jusqu'à la roche sédimentaire	Agitation substantielle dans la zone de travail grande turbidité autour du godet	Intéressante pour le travail dans les enrochements
2. Drague à benne preneuse	Retire le matériel à l'aide d'un godet dont les deux parties se referment l'une contre l'autre pendant que la drague demeure stationnaire. Le matériel dragué est déposé pour le convoyage ou sur la rive	Se fait par barges, camions ou autres. La grue ne transporte pas le matériel	Matériaux fins et grossiers	Une surface irrégulière demeure après le dragage	Fonctionnement simple
3. Drague à godets	Retire le matériel en enfonceant la partie tranchante d'une série de godets pendant que la drague se déplace tranquillement. Les godets sont levés et le matériel dragué est déposé dans une barque ou dans sa propre marie-salope	Le transport se fait dans des barges	De l'argile aux cailloux (godets normaux). Matériel plus grossier (godets spéciaux)	Perte de fines particules durant le remplissage et la remontée	Machine très développée. Peut travailler dans tous les types de matériaux sauf les plus durs

Parmi les dragues mécaniques, notons la drague à cuillère, les dragues à benne preneuse et la drague à godets (figure 2.1). Les caractéristiques de ces types de dragues sont également présentées dans le tableau 2.1.

Dans le cas du dragage mécanique, le transport est généralement effectué par des barges ce qui permet de déposer les matériaux à de longues distances.

2.3 Effets du dragage

Lors de l'extraction, le dragage cause naturellement une perturbation des sédiments de fond. Des études indiquent qu'une augmentation de turbidité résulte de tout brassage des sédiments. L'augmentation de turbidité est, toutefois, une condition transitoire qui existe seulement dans une aire limitée autour du site d'extraction.

La remise en suspension de quantités considérables de sédiments dans la colonne d'eau peut causer la formation d'un panache de turbidité. Cette zone est générée par les phénomènes d'aggrégation et de concentration des sédiments dans le bas de la colonne d'eau. Ces phénomènes produisent ainsi une diminution de la vitesse de sédimentation due à l'interférence des particules les unes avec les autres. Le panache de turbidité représente, en quelque sorte, un nuage de solides en suspension, assez bien défini, qui sédimente graduellement vers le fond. La zone de turbidité peut ainsi va-

rier selon les propriétés des sédiments, l'équipement, l'opération et les conditions du site.

Markey et Putnam (1976) ont décrit les principales caractéristiques du nuage de turbidité résultant du brassage de fins sédiments de type argileux et limoneux lors d'un dragage d'entretien dans le canal de Gulfport (Mississippi) aux Etats-Unis:

- la turbidité est maximale près du fond de l'eau au point de dragage;
- elle varie peu à l'intérieur du cône de diffusion pour ensuite décroître très rapidement à la limite de ce même cône;
- les sédiments déplacés se redéposent en fonction de la taille des particules.

La période de turbidité succédant à une opération de dragage semble, en général, de courte durée. Les matériaux dragués, en suspension dans la colonne d'eau, sédimentent assez rapidement et sont transportés par gravité vers le fond: les particules grossières se déposent rapidement alors que les particules fines demeurent en suspension plus longtemps. Dans le cas d'une opération de dragage, la sédimentation peut être très rapide, allant de 2 ou 3 heures (Markey et Putnam, 1976) à plusieurs jours, et ce, dépendamment de la nature des sédiments, des courants et de la durée du projet. Ainsi, lors d'opérations de dragage de grande envergure, la période de turbidité pourrait s'étendre à quelques mois; soit pendant toute la durée de l'opération de dragage.

Sustar et al. (1976) évaluent que la gamme de concentrations de solides en suspension dans la zone de turbidité peut varier de 2 g/l à 450-500 g/l. Différentes expériences de remise en suspension des sédiments indiquent que les niveaux de solides en suspension fluctuent suivant les caractéristiques des sédiments. Selon Murphy et Zeigler (1974), les concentrations de solides peuvent varier de 50 g/l pour du matériel sableux à 350 g/l pour des matériaux argileux et/ou limoneux.

En ce qui concerne la zone de dispersion, Sustar et al. (1976) mettent l'accent sur le type de sédiments prélevés et sur leur degré de manipulation. Selon eux, ce sont les propriétés cohésives des sédiments qui déterminent l'étendue de la zone de dispersion. Dans la plupart des cas, la dispersion des sédiments lors d'un dragage, est relativement faible: les matériaux en suspension s'étendent en deçà d'une distance de 1 km ou moins dans la direction du courant et leur quantité décroît avec la distance du point de dragage (Griffin, 1976; Markey et Putnam, 1976; Sustar et al., 1976; Nichols et al., 1978).

En outre, des dragages effectués dans trois milieux différents, soit en milieu d'estuaire (baie de San Francisco) avec des sédiments composés d'argile noire à grise avec peu de matières organiques ou de sable (Sustar et al., 1976), en milieu marin avec des sédiments calcaires (Griffin, 1976), et en milieu dulcicole avec des sédiments fins de type argileux et limoneux (Markey et Putnam, 1976), démontrent que les solides en suspension ne semblent pas se déplacer à l'extérieur d'une limite de 1 km.

2.4 Modes de disposition et effets physiques inhérents

Les résidus de dragage prélevés à l'aide de dragues mécaniques ou de dragues hydrauliques peuvent être déposés suivant trois modes: le dépôt en eau libre, le dépôt en aire confinée et le dépôt en aire non confinée.

2.4.1 Le dépôt en eau libre

La grande majorité des dépôts s'effectuent en eau libre, le plus près possible des opérations de dragage. Mentionnons qu'environ 95% des dépôts dans le fleuve St-Laurent sont réalisés en eau libre et ce, pour des raisons d'ordre économique (Environnement Canada, 1978). Il va de soi que le mode de dépôt en eau libre produit une augmentation des concentrations de solides en suspension dans la colonne d'eau. Il en résulte, tout comme lors de l'extraction (voir section 2.3), un panache de turbidité.

En ce qui concerne les caractéristiques générales du panache de turbidité, on peut se référer à la section 2.3. Le panache de turbidité formé au site de disposition se comporte de façon similaire à celui du site d'extraction. Cependant, la concentration des solides en suspension augmente beaucoup plus par rapport à la normale dans le cas du dépôt des sédiments que dans celui de leur prélèvement (Sustar et al., 1976). Lors d'opérations de dragage dans la baie de San Francisco, Sustar et al. (1976) observent une augmentation de la concentration des solides en suspension de l'ordre de dizaines de grammes au site de disposition, alors qu'au site d'extraction,

elle est de l'ordre des dixièmes de gramme. De plus, durant le dragage, la zone de dispersion des solides en suspension est plutôt faible et se limite habituellement à quelques centaines de mètres du site d'extraction (voir section 2.3) alors que la zone influencée au site de disposition peut être de l'ordre de 1 km et plus. Signalons, à titre d'exemple, que lors d'un dépôt en eau libre de 760,000 m³ de limon et d'argile, les sédiments en suspension se sont dispersés jusqu'à plus de 5 km en aval (Environnement Canada, 1976). La zone turbide couvrirait alors une superficie d'environ 5 km².

Donc, l'intensité, la durée et l'aire influencée par les interactions eau-sédiment diffèrent pour les opérations de dragage et de disposition. La nature de ces interactions pour ces opérations est contrôlée par les mêmes facteurs: les propriétés des sédiments, les courants, l'équipement, l'opération et les conditions du site.

2.4.2 Le dépôt en aire confinée

Le dépôt en aire confinée est davantage utilisé pour les sédiments jugés contaminés. Les sédiments sont contenus dans un site à l'aide d'une digue ou remblai construit avec des pierres, de l'argile et du sable. Après une période de sédimentation adéquate, l'eau est évacuée vers le plan d'eau. En fait, lors de la création d'aires confinées par des digues on utilise la sédimentation naturelle comme façon de séparer les phases solides et liquide. Ainsi, les impacts physiques devraient être moindres pour ce mode de dépôt, comparativement au dépôt en eau libre.

Deux expériences de sédimentation ont été effectuées en laboratoire avec des résidus de dragage par Wang et Leonard (1976). On peut facilement associer ce type d'expérimentation à l'efficacité d'une aire confinée comme bassin de sédimentation. D'après les résultats du tableau 2.2, on constate que les solides en suspension peuvent sédimenter rapidement dans ces aires de dépôt. Les valeurs obtenues indiquent qu'après seulement 1 heure, moins de 1% des solides en suspension demeureraient dans la colonne d'eau. On peut très bien imaginer que les eaux de déversement seront faibles en solides en suspension, et qu'elles augmenteront peu la turbidité dans le voisinage immédiat de l'aire de dépôt, à la condition cependant, que la digue soit étanche et qu'un temps de séjour optimal de l'eau dans l'aire de confinement soit observé.

2.4.3 Le dépôt en aire non confinée

Ce troisième mode de dépôt peut s'effectuer sur les berges d'un cours d'eau, les rives d'une île, dans des zones marécageuses ou sur le site d'un ouvrage sur la terre ferme. Mentionnons également la possibilité d'utiliser sur la terre ferme les matériaux dragués pour:

- rehausser un terrain;
- créer une route;
- remodeler un relief;
- remplir une ancienne carrière ou une mine désaffectée.

Tableau 2.2: Mesures des solides en suspension (mg/l) lors d'une expérience de sédimentation (Wang et Leonard, 1976).

Temps	Solides en suspension (mg/l)	
	1 ¹	2 ²
Avant Sédimentation	599,510	360,860
Après 1 heure de sédimentation	480	2,130
Après 8 heures de sédimentation	290	672
Après 40 heures de sédimentation		320

1 : échantillon 2A du port d'Ashtabula, Ohio.

2 : échantillon 4F du port de Fairport, Ohio.

D'après la littérature, ce mode de dépôt des sédiments se révèle peu courant. Nous n'avons aucune information relative aux effets physiques causés par le dépôt en aire non confinée, mais on peut s'attendre à ce qu'ils ne soient importants que lorsque le dépôt s'effectue près du milieu aquatique.

2.5 Types d'opération de dragage au Québec

Les opérations de dragage sont effectuées en fonction de multiples usages. Un des principaux est le maintien des voies navigables. Comme le fleuve St-Laurent est la voie navigable la plus utilisée au Québec, il a dû subir de nombreux dragages ces dernières années. L'importance des travaux de dragage dans le fleuve St-Laurent est illustrée dans le tableau 2.3. Ce tableau présente les volumes de matériaux dragués dans les différents secteurs du St-Laurent au cours des derniers dix ans. On constate qu'en ce qui concerne les volumes de sédiments dragués, le tronçon Ile d'Orléans domine.

Les ports nationaux, soient les ports de Québec, de Sorel, de Trois-Rivières et de Montréal font également l'objet d'un dragage important. Une compilation des volumes de sédiments dragués dans chacun de ces ports au cours des 20 dernières années est présentée dans le tableau 2.4.

La responsabilité des différents travaux de dragage dans les eaux navigables et les ports nationaux incombe au gouvernement fédéral. Les ministères impliqués sont: le ministère des Transports qui autorise les

Tableau 2.3: Volumes des matériaux dragués dans les différents secteurs du St-Laurent pour la période 1970-1979, d'après Environnement Canada (1978) et André (1980, communication personnelle).

Tronçon	Volume total (m ³)
Cornwall - Valleyfield	39,780
LaSalle - Sorel	917,672
Lac St-Pierre	1,588,715
Trois-Rivières - Beauport	2,666,696
Ile d'Orléans	12,555,868
Total	17,768,731

Tableau 2.4: Volumes des matériaux dragués dans les ports nationaux, d'après Environnement Canada (1978).

Ports nationaux	Période	Volume total d'entretien (m ³)	Volume total de construction	Volume total (m ³)
Port de Québec	1969-1976	706,682	4,434,589	5,141,271
Port de Sorel	1970-1978	213,799		213,799
Port de Trois-Rivières	1967-1977	249,149		249,149
Port de Montréal	1956-1975	110,487	3,655,562	3,766,049

travaux, le ministère des Travaux publics qui les exécute, Environnement Canada qui en évalue les répercussions environnementales lorsque les projets sont susceptibles de détériorer de façon significative l'environnement.

D'autres opérations de dragage s'effectuent aux embouchures des tributaires du fleuve St-Laurent qui constituent des zones propices à la sédimentation des solides en suspension; signalons entre autres, les rivières Yamaska, Richelieu, Nicolet et St-François. Malheureusement, il n'existe pas de compilation de données sur les quantités de sédiments dragués à ces endroits. Ce type d'opération relève du gouvernement provincial, sauf si elles sont effectuées pour la navigation; c'est alors la responsabilité du gouvernement fédéral.

Il existe également au Québec d'autres types de travaux de dragage, mais ce sont des travaux de petite envergure. Par exemple, il peut s'agir de travaux, soit pour nettoyer le site de réception des billes de bois pour une compagnie de pâtes et papiers, soit pour exploiter une carrière en milieu hydrique (ex.: battures de Beauport), ou encore pour enlever les sédiments accumulés près d'un barrage (ex.: barrage sur la rivière St-Charles). Le gouvernement provincial, plus précisément le ministère de l'Environnement, doit émettre un permis avant que de tels travaux soient entrepris.

Chapitre 3

Echanges de métaux traces entre des sédiments dragués (en suspension)
et la colonne d'eau: revue de la littérature

3. Échanges de métaux traces entre des sédiments dragués (en suspension) et la colonne d'eau; revue de la littérature

Comme on l'a vu dans le deuxième chapitre, le dragage et les opérations de disposition perturbent le système sédiment-eau. La présence physique de quantités appréciables de solides en suspension accroît l'opportunité d'interactions et/ou d'échanges chimiques entre les sédiments dragués et la colonne d'eau. Cette situation peut modifier la mobilité et la disponibilité d'un métal donné. Soucieux d'évaluer la mise en solution des métaux traces par le remaniement des sédiments, quelques chercheurs ont effectué des mesures "in situ" ou des simulations en laboratoire.

À l'aide des quelques études publiées dans la littérature, on s'intéressera, dans ce chapitre, à la libération potentielle des métaux en fonction des diverses opérations reliées au dragage. On vise ainsi à préciser si les métaux traces sont libérés en solution ou bien immobilisés par les solides en suspension lors de ces différentes activités.

3.1 Dragage

Wakeman (1977) a étudié la mise en solution de métaux traces lors du dragage de sédiments anoxiques dans le détroit de Mare Island dans la baie de San Francisco. Des échantillons d'eau ont été prélevés à un mètre sous la surface et à un mètre du fond dans le détroit, avant et pendant le dragage. Chaque échantillon était séparé en deux sous-échantillons; l'un

était acidifié avec 3 ml de HNO_3 (1:1) par litre sans filtration, alors que l'autre était seulement filtré. Les différentes concentrations de métaux (Hg, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni) au site de dragage sont présentées dans le tableau 3.1. Wakeman (1977) a trouvé une augmentation significative ($P = 0.05$) des concentrations de Cr, Ni, Pb et Zn lors du dragage; ces augmentations sont évidemment plus fortes pour les échantillons non filtrés et acidifiés. Selon Wakeman (1977), les concentrations élevées de métaux qu'il a mesurées pourraient s'expliquer par les activités de dragage ou par un débordement des eaux qui se serait produit à une usine de traitement (usine de Vallejo) située près du site de dragage, débordement dû aux fortes pluies qui prévalaient à l'époque de son échantillonnage.

3.2 Dépôt en eau libre

Lors de son étude sur le dragage dans la baie de San Francisco (voir section 3.1), Wakeman (1977) a également étudié la mise en solution de métaux lors de la disposition en eau libre de sédiments anoxiques dans le détroit de Carquinez. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.1. Les concentrations des métaux Cr, Ni, Pb et Zn augmentent de façon significative ($P = 0.05$), mais on n'observe aucun changement des niveaux de Cu; d'autre part, le Hg montre une diminution. Toutefois, pour les raisons mentionnées dans la section précédente (débordement des eaux d'une usine de traitement), Wakeman (1977) ne peut affirmer avec certitude que ces augmentations doivent être attribuées au dépôt en eau libre des sédiments dragués.

Tableau 3.1: Concentrations des métaux lors d'une opération de dragage et de disposition des résidus de dragage en eau libre (Wakeman, 1977)¹.

Echantillon d'eau ²	Hg ($\mu\text{g/l}$)	Zn (mg/l)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)
Bruit de fond						
1	0.23 ± 0.06	0.17 ± 0.05	0.08 ± 0.0	0.11 ± 0.01	0.04 ± 0.0	0.04 ± 0.0
2	0.2 ± 0.0	0.17 ± 0.09	0.08 ± 0.0	0.11 ± 0.02	0.04 ± 0.0	0.04 ± 0.0
3	0.13 ± 0.05	0.136 ± 0.005	0.08 ± 0.0	0.09 ± 0.04	0.04 ± 0.0	0.04 ± 0.0
4	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.005	0.08 ± 0.0	0.07 ± 0.02	0.04 ± 0.0	0.04 ± 0.0
Site de dragage: Détroit de Mare Island						
1	0.2 ± 0.13	0.69 ± 0.29	0.11 ± 0.03	0.12 ± 0.05	0.13 ± 0.05	0.08 ± 0.04
2	0.2 ± 0.07	0.58 ± 0.35	0.13 ± 0.05	0.09 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.15 ± 0.04
3	0.12 ± 0.06	0.29 ± 0.09	0.09 ± 0.02	0.08 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.05 ± 0.02
4	0.16 ± 0.05	0.26 ± 0.18	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.03	0.09 ± 0.03	0.12 ± 0.04
Site de dépôt Détroit de Carquinez						
1	0.16 ± 0.05	0.76 ± 0.24	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.09 ± 0.19
2	0.2 ± 0.0	0.73 ± 0.48	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.05	0.14 ± 0.04	0.18 ± 0.03
3	0.13 ± 0.05	0.26 ± 0.11	0.09 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.05
4	0.1 ± 0.0	0.25 ± 0.10	0.13 ± 0.01	0.08 ± 0.03	0.08 ± 0.03	0.16 ± 0.05

¹ Les unités de concentration ne sont pas mentionnées dans le travail de Wakeman; selon toute vraisemblance, on peut supposer que les concentrations de Cr, Cu, Ni, Pb et Zn sont exprimées en mg/l alors que celles de Hg le sont en $\mu\text{g/l}$.

² 1) échantillon à 1 m sous la surface non filtré et acidifié avec 3 ml 1:1 HNO_3 par litre
 2) échantillon à 1 m du fond non filtré et acidifié avec 3 ml 1:1 HNO_3 par litre
 3) échantillon à 1 m sous la surface filtré.
 4) échantillon à 1 m du fond filtré.

May (1973) a étudié de façon extensive les effets physiques, chimiques et biologiques immédiats et à long terme du dragage hydraulique et de la disposition en eau libre des résidus de dragage dans l'estuaire de la baie de Mobile et de Bon Secour¹. Il a en particulier essayé d'évaluer si, lors de la disposition des résidus en eau libre, des métaux traces étaient solubilisés et ainsi rendus disponibles à des organismes biologiques. À cette fin, il a prélevé des échantillons d'eau avant (bruit de fond) et pendant la disposition des résidus, dans et hors (bruit de fond) de la zone d'influence du site de disposition; les échantillons étaient filtrés ou non. Les concentrations de métaux traces observées à différentes distances du point de rejet des sédiments dragués sont données dans les tableaux 3.2 et 3.3 pour deux opérations de dragage. D'après les résultats présentés dans le tableau 3.2, la disposition en eau libre ne semble pas avoir eu pour effet de solubiliser du chrome ou du zinc particulaire; en effet, même lorsque la concentration de ces métaux dans les échantillons non filtrés augmente, on n'observe pas d'augmentation dans les échantillons filtrés. Les résultats présentés dans le tableau 3.3 semblent indiquer également que les métaux traces ne sont pas solubilisés lors de la disposition des résidus. On notera cependant, concernant ces dernières données que les limites de détection, fournies par le U.S. Corps of Engineers qui a effectué les analyses de métaux, sont élevées (0.1 mg/l pour Zn et Pb; 0.01 mg/l pour Cr et Cd); ceci peut avoir masqué des augmentations significatives.

¹ On doit noter qu'une drague "Arkansas" a été utilisée dans la baie de Bon Secour pour creuser un canal pour la navigation. Les résidus de dragage ont été déposés en eau libre au sud du canal, par un pipeline. Toutefois, le dragage effectué par la drague hydraulique "Mallard" dans la baie de Mobile était plutôt de caractère industriel. La drague pompait les sédiments de fond sur leur bateau; ceux-ci étaient tamisés et lavés pour ne recueillir que les coquillages. Les matériaux restants, composés principalement des sédiments de fond originaux, étaient immédiatement rejetés en eau libre et usuellement au-dessus de l'endroit où ils avaient été prélevés.

Tableau 3.2: Concentrations de certains composants dans des échantillons filtrés (F) et non filtrés (NF) à différentes distances du point de rejet de la drague Mallard le 3 novembre 1971¹ (May, 1973).

Distance de la drague (m)	Solides en suspension (mg/l)	Chrome (mg/kg)		Zinc (mg/kg)	
0	53,900	(NF) 0.89 (F) 0.05		(NF) 1.58 (F) 0.07	
30.5	11,100	(NF) 0.86 (F) 0.05		(NF) 1.50 (F) 0.06	
121.9	143,000	(NF) 4.00 (F) 0.05		(NF) 1.70 (F) 0.07	
243.8	3,620	(NF) 0.07 (F) 0.05		(NF) 0.08 (F) 0.07	
365.8	2,460	(NF) 0.14 (F) 0.05		(NF) 0.20 (F) 0.07	
487.7	1,300	(NF) 0.61 (F) 0.05		(NF) 1.25 (F) 0.04	
609.6	402	(NF) 0.06 (F) 0.05		(NF) 0.08 (F) 0.06	
Bruit de fond	44	(NF) 0.05 (F) 0.05		(NF) 0.06 (F) 0.07	

¹ Les analyses ont été effectuées par l'Environnement Protection Agency

Tableau 3.3: Concentrations de certains métaux traces dans des échantillons filtrés (F) et non filtrés (NF) à trois profondeurs différentes et à différentes distances du point de rejet de la drague Arkansas¹ (May, 1973).

Profondeur (m)		Hg ($\mu\text{g/l}$)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Hg ($\mu\text{g/l}$)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Hg ($\mu\text{g/l}$)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)
0	(NF)	1.0	0.1	0.1	0.01	0.04	1.0	0.1	0.1	0.01	0.02	1.0	0.1	0.1	0.02	0.03
	(F)	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01
1.2	(NF)	1.0	0.1	0.1	0.01	0.08	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01	1.0	0.1	0.1	0.01	0.02
	(F)	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01	1.0	0.1	0.1	0.01	0.04
2.4	(NF)	1.0	0.1	0.2	0.02	0.09	1.0	0.2	0.2	0.01	0.17	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01
	(F)	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01	1.0	0.1	0.1	0.01	0.05	1.0	0.1	0.1	0.01	0.01
Distance de la décharge (m)							30.5					61				
												91.4				

¹ Les analyses ont été effectuées par le U.S. Corps of Engineers

3.3 Dépôt en aire confinée

Windom (1973) a cherché à simuler en laboratoire les échanges sédiments-eau qui se produisent lorsque les résidus de dragage sont déposés dans une aire confinée. A cette fin, il a prélevé des échantillons de boue à la sortie du pipeline d'une drague hydraulique et il les a laissés sédimenter dans de gros contenants de polypropylène, au laboratoire. Pendant la sédimentation, il a mesuré, en fonction du temps, les concentrations de plusieurs constituants dissous, dont certains métaux traces. Il a effectué ses simulations en utilisant cinq types de résidus de dragage provenant de la côte sud-est de l'Atlantique; les concentrations totales des métaux traces dans les sédiments qu'il a étudiés sont donnés dans le tableau 3.4. À titre indicatif, les variations des concentrations totales des métaux en solution en fonction du temps sont présentées sur la figure 3.1 pour deux types de résidus de dragage. Pour le Fe, le Cu, le Pb et le Zn, Windom (1973) observe de façon générale que leurs concentrations en solution diminuent ou demeurent inchangées au début de l'expérience et qu'elles augmentent ensuite à des niveaux semblables ou supérieurs à ceux qui existaient dans la colonne d'eau au départ; en ce qui concerne Cd et Hg, leur comportement ne peut être généralisé. Dans tous les cas étudiés, il a observé, dans les premiers jours des expériences, une augmentation en solution des concentrations d'azote ammoniacal, d'oxygène dissous et du pH, suivie après quelques jours d'une diminution d'oxygène dissous. D'après Windom (1973), il y a donc d'abord stimulation de la croissance des algues due à la mise en solution d'azote ammoniacal, ce qui résulte en un accroissement du pH et de l'oxygène

Tableau 3.4: Concentrations totales des métaux traces dans les divers sédiments utilisés par Windom (1973) pour simuler les échanges sédiments-eau dans une aire de confinement.

Provenance des sédiments	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)
Port de Brunswick			16	0.4	6
Rivière Cooper ¹	2.3 ± 1.9	43 ± 21	33 ± 15	<0.3	110 ± 45
Rivière Cape Fear ²	1.0 ± 0.5		56 ± 26		74 ± 45

¹ Les valeurs présentées représentent les moyennes ($\pm$ l'écart-type) des échantillons pour la Rivière Cooper.

² Les valeurs présentées représentent les moyennes ($\pm$ l'écart-type) des échantillons pour la Rivière Cape Fear.

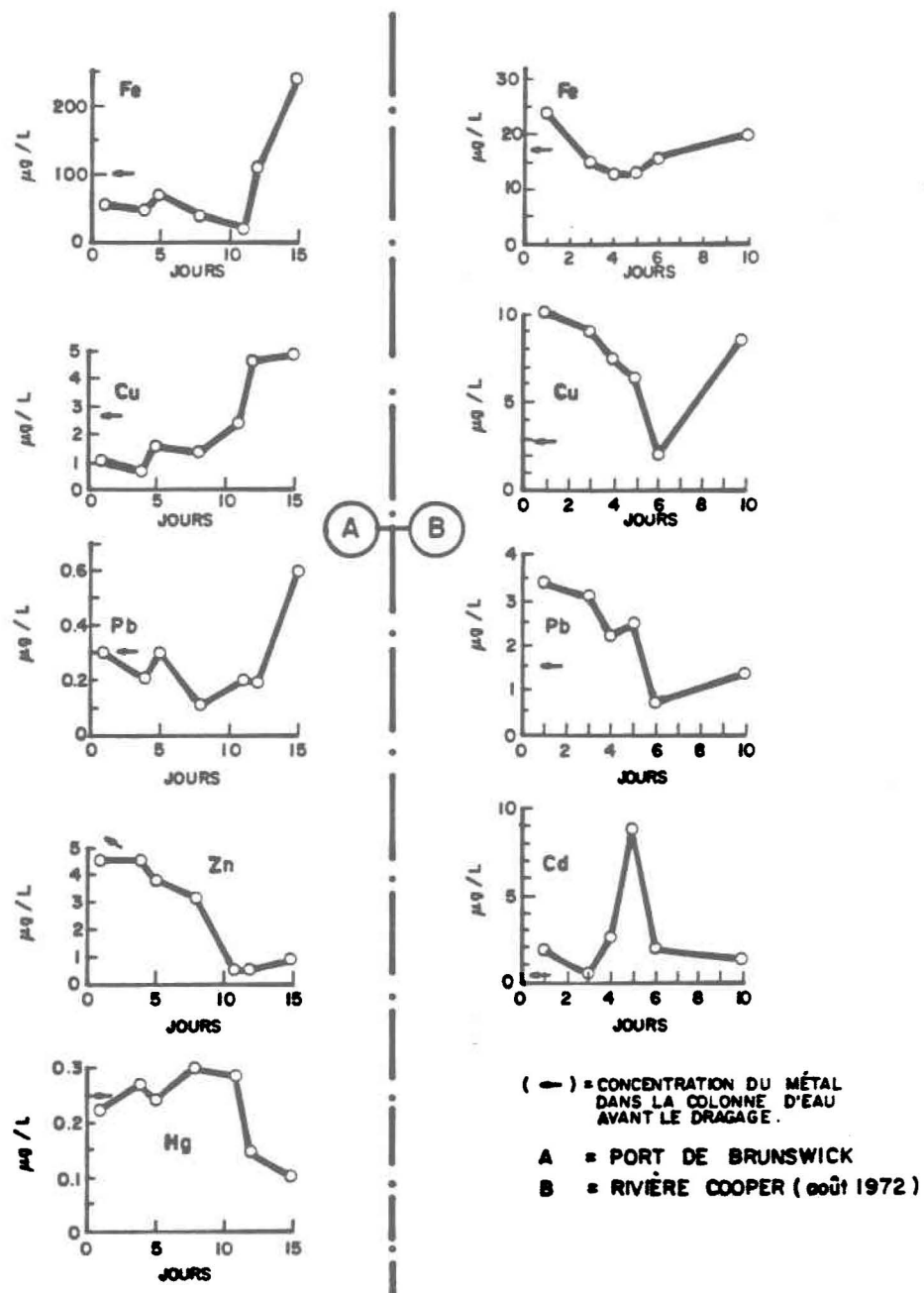


Figure 3.1. Variations dans le temps des concentrations totales des métaux traces en solution par des systèmes sédiments-eau simulant des aires confinées (d'après Windom, 1973).

dissous, en une oxydation du Fe (II) en Fe (III) qui précipite en entraînant des métaux traces. Ensuite, lorsque la respiration devient plus importante que la photosynthèse, on assiste à une diminution de l'oxygène dissous, à une réduction du Fe (III) en Fe (II) et à un relargage en solution des métaux traces qui étaient piégés par les oxyhydroxydes de Fe (III). Superposée à ces phénomènes, il y aurait également une bioaccumulation de certains métaux traces par le phytoplancton. Tous ces processus font que des variations importantes des concentrations de métaux traces en solution en fonction du temps se produisent dans l'aire de confinement et qu'il n'y a pas d'indication claire que des augmentations de temps de rétention amélioreraient la qualité de l'eau de l'effluent de l'aire de confinement. En outre, Windom (1973) a également effectué des mesures "in situ" dans les eaux des différents sites de dragage (bruit de fond) et dans les effluents des aires de confinement; les concentrations des métaux traces en solution et d'oxygène dissous sont données dans le tableau 3.5. La tendance générale des mesures "in situ" dans les différents effluents des aires de confinement montre des augmentations des concentrations de métaux traces et d'oxygène dissous comparativement au bruit de fond.

Pour sa part, May (1974) a étudié les effets, sur la qualité de l'eau, du dragage du ruisseau Chikasaw. Il s'agit d'un cours d'eau fortement pollué par des apports industriels divers et qui se jette par l'intermédiaire de la rivière Mobile dans la baie de Mobile en Alabama. Les sédiments non consolidés de ce ruisseau contenaient une forte proportion de fibres de bois; les eaux contenaient beaucoup de tannins, de H_2S et peu

Tableau 3.5: Mesures de concentration des métaux traces et d'oxygène dissous aux sites de dragage (bruit de fond) et dans les effluents d'aires de confinement (Windom, 1973).

		O.D. (mg/l)	Métaux traces en solution				
			Cd (µg/l)	Cu (µg/l)	Pb (µg/l)	Hg (µg/l)	Zn (µg/l)
Port de Brunswick							
Bruit de fond							
1	7.5	<0.1	3.9	0.3	0.2	13	
2	9.0	<0.1	1.3	0.2	0.3	18	
3	7.8	<0.1	3.5	0.4	0.2	9	
Effluent							
1	10.5	<0.1	22	0.5	0.3	0.5	
2	8.6	<0.1	14	0.9	0.4	1.0	
Rivière Cooper (sept. 1972)							
Bruit de fond							
1	4.7	0.4	3.6	2.1			
2	4.5	0.6	3.5	2.5			
3	4.7	1.7	6.2	2.4			
4	4.6	1.0	7.5	2.5			
Effluent							
1	7.9	3.0	10.5	3.4			
Rivière Cooper (août 1972)							
Bruit de fond							
1	6.2	<0.1	1.1	1.4			
2	7.5	<0.1	3.0	0.5			
3	6.8	<0.1	3.0	1.8			
4	7.5	<0.1	3.5	1.9			
Effluent							
1	14.2	0.6	3.8	2.3			
2	19.6	0.4	6.0	2.6			
Ruisseau Terry							
Bruit de fond							
1	2.1	2.0	7.8	8.4			
2	0.9	0.2	6.5	9.0			
Effluent							
1	7.5	1.0	5.0	9.5			

Note: Les chiffres 1, 2, 3 ou 4 représentent le numéro de l'échantillon.

d'oxygène. Lors de ce dragage d'entretien, les résidus de dragage étaient déposés dans des aires de confinement, dont trois étaient situées le long du ruisseau et une près de la rivière Mobile. Après une sédimentation, le surplus d'eau était déversé dans le ruisseau ou la rivière, selon le cas.

May (1974) a observé que l'effluent qui retournait au cours d'eau était de meilleure qualité que l'eau du ruisseau avant ou pendant le dragage, dû principalement à une augmentation de l'oxygène dissous et à l'enlèvement des solides et du H_2S . Avant et durant le dragage, l'oxygène dissous était absent dans les eaux du fond et variait de 0 à 2.6 mg/l pour les eaux de surface. Dans les eaux de l'effluent de l'aire de confinement, déversées dans le ruisseau, l'oxygène dissous variait de 4.2 à 5.2 mg/l. Les concentrations des métaux traces dans les sédiments dragués étant de l'ordre de 180 $\mu g/g$ pour le Pb, de 1925 $\mu g/g$ pour le Zn, de 6 $\mu g/g$ pour le Cd, de 211 $\mu g/g$ pour le Cr, de 293 $\mu g/g$ pour le Cu et de 2 $\mu g/g$ pour le Hg, May (1974) n'a observé, contrairement à Windom (1973), aucune augmentation significative des concentrations de métaux traces en solution dans les eaux de l'effluent des aires de confinement comparativement à celles du ruisseau (bruit de fond). Les concentrations des métaux traces en solution dans le ruisseau (bruit de fond) et les effluents des aires de confinement sont présentées dans le tableau 3.6. Il semble que le fait que les métaux traces soient demeurés sous des formes particulières peut être dû à leur forte adsorption sur le matériel organique et inorganique ainsi qu'à leur présence sous forme de composés difficilement solubles (lignines, composés sulfurés, complexes organiques, hydroxydes), et que les conditions créées par le dragage et le

confinement ont eu peu d'effet sur leur relâchement en solution. Rappelons cependant, que cette rivière était déjà très polluée, comme en témoignent les valeurs "bruit de fond" dans le tableau 3.6.

Par ailleurs, Wang et Leonard (1976), dans leur étude en laboratoire sur la sédimentation des résidus de dragage (voir la section 2.4.2), ont démontré que les métaux traces étaient surtout associés aux solides en suspension; on peut associer ce type d'expérience à une simulation d'une aire de confinement. Les résultats figurant dans le tableau 3.7 indiquent que la disparition des métaux dans la colonne d'eau est significative après seulement 1 heure de repos; après 18 heures de sédimentation, elle est plus grande que 95%. Il appert selon ces données que les métaux sont intimement liés aux sédiments et qu'ils sont enlevés de la colonne d'eau avec les solides lors de la sédimentation.

3.4 Dépôt en aire non confinée

Comme mentionné précédemment, ce mode de dépôt s'avère peu utilisé. Cependant, l'étude de Windom (1973) fait mention d'un cas de dépôt en aire non confinée, soit près de la rivière Little Mud. La simulation en laboratoire du dépôt en marécage s'est déroulée de la même manière que celles des aires de confinement port de Brunswick, rivière Cooper, rivière Cape Fear et ruisseau Terry. Les observations données dans la section 3.3 sur les divers processus impliqués dans les aires de confinement et les variations des concentrations des métaux traces s'appliquent également dans ce cas-ci (voir la section 3.3).

Tableau 3.6: Moyenne $\pm$ l'écart-type des concentrations des métaux traces en solution dans des échantillons d'eau filtrés du ruisseau Chikasaw (bruit de fond) et des effluents des aires de confinement (May, 1974).

	Pb ($\mu\text{g/l}$)	Zn ($\mu\text{g/l}$)	Cd ($\mu\text{g/l}$)	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Hg ($\mu\text{g/l}$)
Ruisseau (Bruit de fond)	106 $\pm$ 64	23 $\pm$ 8	13 $\pm$ 5	31 $\pm$ 20	<1.0
Effluents	180 $\pm$ 96	28 $\pm$ 10	23 $\pm$ 5	48 $\pm$ 5	1.2 $\pm$.3

Tableau 3.7: Variation de la concentration de différents métaux traces lors de deux tests de sédimentation de résidus de dragage (Wang et Leonard, 1976).

	Solides en suspension ¹ (mg/l)		Métaux traces en solution									
			Cr (mg/l)		Cd (mg/l)		Zn (mg/l)		Cu (mg/l)		Ni (mg/l)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Avant sédimentation	599,510	360,860	60	73	<0.6	<0.4	90	29	8.0	11	<6.0	<3.6
Après 1 heure de sédimentation	480	2,130	0.50	0.20	0.04	0.03	1.1	0.15	0.12	0.07		
Après 4 heures de sédimentation			0.045		0.055	0.052	0.170	0.099	0.055			
Après 18 heures de sédimentation	290	672	0.020	0.040	0.020	0.051	0.095	0.025	0.040	0.060	<0.015	<0.015
Après 40 heures de sédimentation		320	0.020	0.035	0.022	0.048	0.075	0.025	0.020	0.070		

¹ 1: échantillon 2A du port Ashtabula, Ohio.
2: échantillon 4F du port Fairport, Ohio.

Chapitre 4

Facteurs environnementaux susceptibles d'influencer la biodisponibilité des métaux traces

4. Facteurs environnementaux susceptibles d'influencer la biodisponibilité des métaux traces

Après avoir traité, dans le chapitre précédent, des quelques études effectuées pour vérifier la libération potentielle des métaux dans le milieu aquatique, lors des différentes activités reliées au dragage, on discute ici les facteurs environnementaux qui peuvent influencer la biodisponibilité des métaux traces.

4.1 Formes particulières des métaux traces

Les métaux qui se retrouvent associés aux sédiments, peuvent exister sous différentes formes particulières. Conceptuellement, on peut s'attendre à ce que ces formes diffèrent en disponibilité pour les organismes aquatiques et benthiques. Rappelons que les métaux sous formes particulières peuvent être ingérés directement ou bien libérés en solution pour ensuite être absorbés par les organismes (figure 4.1).

Les métaux dans les sédiments existent sous une multitude de formes ou de phases. Comme il est difficile de les mesurer toutes, certains chercheurs ont développé des méthodes d'extraction qui permettent de séparer les métaux traces particulières en un nombre réduit de fraction, par exemple:

- métaux échangeables;
- métaux liés aux carbonates;

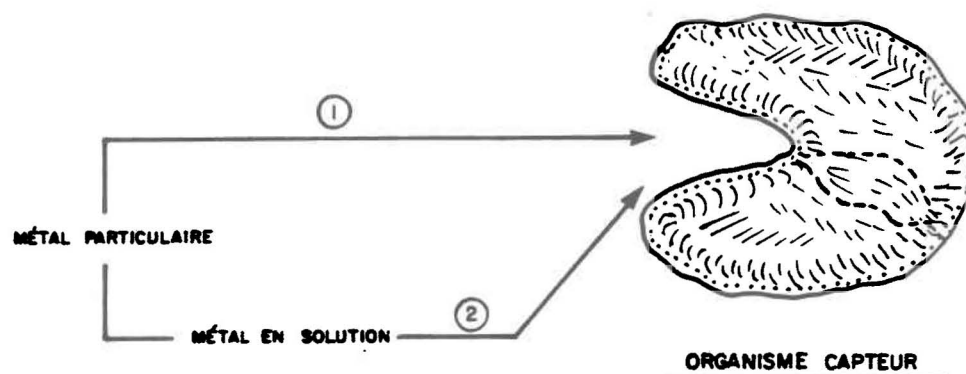


Figure 4.1. Voies d'assimilation des métaux traces par les organismes :
(1) ingestion sous forme particulaire ; (2) solubilisation
et assimilation subséquente de la forme dissoute .

- métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse;
- métaux liés à la matière organique et aux sulfures;
- métaux résiduels.

Différentes procédures d'extraction pour libérer ces fractions ont été mises au point et appliquées à différents types de sédiments (Gibbs, 1973, 1977; Gupta et Chen, 1975; Brannon et al., 1976b; Filipek et Owen, 1978; Tessier et al., 1979b). À titre d'exemple, le tableau 4.1 présente les concentrations obtenues pour quelques métaux traces dans les différentes fractions pour deux milieux aquatiques différents, soit un milieu marin (Gupta et Chen, 1975) et un milieu d'eau douce (Tessier et al., 1979b). Ce tableau servira dans les sections suivantes pour illustrer l'ordre de grandeur des concentrations des métaux traces dans les différentes fractions. Toutefois, on se doit de souligner que pour une fraction particulière donnée, les méthodes analytiques d'extraction des métaux peuvent varier selon les auteurs.

4.1.1 Métaux échangeables

Les sédiments possèdent une certaine capacité d'adsorber électrostatiquement les métaux, et ce, grâce aux charges de surface induites lorsqu'un solide est en contact avec l'eau. La fraction échangeable correspond ainsi aux métaux traces faiblement adsorbés sur les particules chargées négativement: des oxydes de fer et de manganèse, des argiles, et des particules organiques (Bilinski et al., 1976; James et MacNaughton 1977).

Tableau 4.1: Spéciation de métaux traces particulières pour deux sédiments.

Fraction	Cu		Ni		Pb		Zn		Fe		Mn	
	µg/g	% Cu _T	µg/g	% Ni _T	µg/g	% Pb _T	µg/g	% Zn _T	µg/g	% Fe _T	µg/g	% Mn _T
Echangeable #1 ¹ #2 ²	0.2	0.4	<0.2 0.025	0.1	<0.6		<0.1 0.16	0.1	0.4 37	0.1	99 1.5	13.8 0.3
Carbonates #1 #2	8.2 2.4	18.2 4.9	1.9 1.5	3.4 6.3	9.4 6.8	25.0 15.8	7.9 30	6.5 23.6	476 1796	1 5.8	314 34	28.5 7.7
Oxydes #1 #2	9.1 7.0	20.1 14.2	13.2 5.0	23.5 21.1	10.3 17.1	27.3 39.9	33.5 32.0	27.4 25.2	6910 3721	14.4 12.1	265 45.3	24.1 10.3
Matière or- ganique et sulfures #1 #2	11.3 1.0	25 2	2.7 1.7	4.8 7.2	7.8 2.0	20.7 2.0	9.0 12.0	7.4 9.4	1150 659	2.4 2.1	30 8.6	2.7 2
Résiduelle #1 #2	16.4 39	36.3 78.9	38.4 15.5	68.3 65.3	10.1 17.0	27.0 39.6	71.7 53	58.7 41.7	39500 24630	82.3 79.9	456 351	41.3 79.7

1 : échantillon # 1 = milieu d'eau douce; sédiments de Pierreville (Tessier et al., 1979b).

2 : échantillon # 2 = milieu marin; sédiments limoneux sableux (a) (Gupta et Chen, 1975).

La libération des métaux traces échangeables, soient ceux adsorbés électrostatiquement sur les sédiments, s'effectue, par remplacement, en attaquant les sédiments à l'aide d'une solution contenant un contre-ion en très grande concentration (ex.: MgCl_2 1M). Ceci peut, jusqu'à un certain point, simuler le mélange d'une eau douce avec une eau salée (ex.: estuaire). Les concentrations observées pour les métaux échangeables sont généralement faibles (Gibbs, 1973). D'après le tableau 4.1, on constate pour tous les métaux traces des concentrations de l'ordre de 1% ou moins de la concentration totale du métal, sauf pour le Mn dans le milieu eau douce (3.4%).

4.1.2 Métaux liés aux carbonates

Des études sur les sédiments de fond indiquent que des quantités appréciables de métaux traces peuvent être associés aux carbonates (Forstner et al., 1976; Stover et al., 1976; Deurer et al., 1978). Les métaux se lient aux carbonates par précipitation, co-précipitation ou adsorption en surface. Selon Perhac (1974), ils peuvent occuper des positions structurales ou sites cationiques dans les carbonates de calcium ou de magnésium.

Dans des conditions expérimentales faiblement acides ($\text{pH} \approx 5$), on met en solution les métaux traces liés aux carbonates de même que certains autres métaux traces adsorbés spécifiquement sur divers substrats. Les concentrations des métaux liés aux carbonates excèdent généralement celles obtenues dans la fraction échangeable (Tableau 4.1).

4.1.3 Métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse

Bien que thermodynamiquement instables dans des conditions réductrices (i.e. faible p_e), les oxydes de fer et de manganèse possèdent une activité chimique considérable en milieu oxydant. Ils possèdent une surface active qui peut capter facilement les métaux traces. Les principaux mécanismes de captage des métaux traces par les oxydes de fer et de manganèse sont (1) la co-précipitation, (2) l'adsorption, (3) la formation de complexes de surface, (4) l'échange d'ion et (5) la diffusion dans la matrice cristalline (Chao et Theobald, 1976). Les oxydes constituent un piège important pour plusieurs métaux traces. La libération des métaux associés à cette forme particulière peut s'effectuer par l'utilisation combinée d'agents pour réduire les oxydes ($\text{Fe (III)} \rightarrow \text{Fe (II)}$ et $\text{Mn (IV)} \rightarrow \text{Mn (II)}$) et pour les garder en solution (ex.: $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} - \text{CH}_3\text{COOH}$).

Dans les sédiments qu'ils ont étudiés, Rose et Suhr (1971) (milieu d'eau douce) et Krauskopf (1956) (milieu marin) indiquent que les hôtes majeurs pour certains métaux (Zn, Cu, Ni, Co) sont les oxydes de fer et de manganèse. Par ailleurs, les résultats présentés dans le tableau 4.1 indiquent que les oxydes contenus dans les prélèvements de Pierreville semblent constituer un réservoir plus important pour les métaux traces que ceux du milieu marin. Dans le cas présent, on peut probablement attribuer cela à la faible quantité d'oxydes de Fe et de Mn présents dans l'échantillon du milieu marin comparativement à celles de l'échantillon d'eau douce.

4.1.4 Métaux liés à la matière organique et aux sulfures

Les métaux traces peuvent être liés à diverses formes de matière organique et à des sulfures. Le matériel organique peut être présent sous formes de détritus (algues, bactéries, débris végétal), de cellules vivantes (algues, bactéries) ou de molécules organiques (composés humiques, composés fulviques) et peut constituer une fraction importante des sédiments. Par ailleurs, les sulfures proviennent surtout de la réduction des sulfates dans les sédiments. C'est avant tout un processus microbien effectué par un groupe de bactéries anaérobies (Desulfovibrio sp.) présent dans les sédiments (Hutchinson, 1957; Price, 1973). Etant donné la faible solubilité de plusieurs sulfures de métaux, la présence de cet anion avec des métaux traces en solution conduit à la formation de composés insolubles et relativement stables. Généralement, les métaux liés aux sulfures sont libérés en solution concurremment avec ceux de la phase organique, par une oxydation (ex.: avec H_2O_2).

D'après le tableau 4.1, pour la fraction "matière organique et sulfures", seuls le Cu et le Pb des sédiments de Pierreville représentent une portion significative de la concentration totale du métal: 25% pour le Cu; 21% pour le Pb. Par contre, on constate pour tous les métaux traces du sédiment marin des concentrations de l'ordre de moins de 10% de la concentration totale du métal.

Par ailleurs, Brannon et al. (1976b), dans leurs travaux sur une procédure d'extraction sélective des métaux, ont mis en évidence des coefficients de corrélation significativement différents de zéro ($P < 0.01$) entre les sulfures totaux et certains métaux traces libérés par un traitement avec H_2O_2 . Le tableau 4.2 donne les coefficients de corrélation observés pour le Cu, le Ni et le Cd en milieu dulcicole et en milieu marin.

4.1.5 Métaux résiduels

D'après plusieurs auteurs (Presley et al., 1972; Gupta et Chen, 1975; Brannon et al., 1976a, 1976b; Chen et al., 1976; Tessier et al., 1979b), une grande proportion des métaux traces dans les sédiments se retrouve dans la fraction résiduelle. Les éléments liés à la matière cristalline ne peuvent être relâchés en solution que dans des conditions chimiques vigoureuses. Une fusion alcaline ou une digestion à l'acide fluorhydrique est nécessaire pour détruire la structure de la matrice minérale et libérer les métaux traces.

Les valeurs obtenues en fonction de la concentration totale du métal (tableau 4.1) varient de 27% (Pb) à 82% (Fe) en milieu eau douce, de 40% (Pb) à 80% (Fe) en milieu marin. Dans un estuaire, Serne (1977) a obtenu, pour des sédiments de fond de la baie de San Francisco, des pourcentages des concentrations totales de l'ordre de 60% pour le Fe; 54% pour le Mn et le Zn; 53% pour le Cu; 50% pour le Pb.

Tableau 4.2: Coefficients de corrélation ($P < 0.01$) obtenus entre les sulfures totaux et certains métaux traces particulières libérés par oxydation de sédiments marins avec H_2O_2 (Brannon et al., 1976 b).

	Milieu d'eau douce (Ashtabula) [n = 5]	Milieu marin (Bridgeport) [n = 5]
Cu	0.721	0.677
Ni	0.457	0.685
Cd	0.512	0.501

4.1.6 Échelle de disponibilité

Comme nous venons de le voir, les métaux traces particuliers peuvent se répartir parmi différentes formes géochimiques; on peut tentativement les diviser en trois classes selon leur facilité à passer en solution ou à être libérés lors de leur passage dans le tractus intestinal: disponible, potentiellement disponible et non disponible aux organismes biologiques. D'une part, les métaux échangeables s'identifient à la classe "disponible": les métaux échangeables, étant faiblement liés aux sédiments et les réactions d'échange des métaux étant rapides, ils seront facilement influencés par des fluctuations mineures dans l'environnement et pourront facilement passer en solution. D'autre part, les métaux résiduels sont considérés comme étant non disponibles pour les organismes aquatiques. Toutes les autres fractions, soient les métaux liés aux carbonates, aux oxydes de fer et de manganèse, à la matière organique et aux sulfures sont classées comme étant potentiellement disponibles.

Les métaux dans les fractions potentiellement disponibles peuvent passer en solution sous certaines conditions du milieu: les métaux liés aux carbonates pourront être libérés en solution, si le pH du milieu aquatique ou du tractus intestinal est faible; les métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse, si on est en présence de conditions anoxiques dans le milieu aquatique ou dans le tractus intestinal; les métaux liés à la matière organique et aux sulfures, si le milieu aquatique est oxydant ou lors de la digestion de la matière organique dans le tractus intestinal. Ainsi, en

regard des perturbations auxquelles les sédiments seront soumis, ces métaux pourront être plus ou moins disponibles pour le biota.

4.2 Caractéristiques physiologiques des organismes biologiques

Tel que schématisé sur la figure 4.1, les métaux traces particuliers peuvent être ingérés directement ou bien libérés en solution pour ensuite être captés par les organismes. Les métaux traces peuvent ainsi se trouver sous les formes particulières mentionnés dans la section précédente ou en solution sous la forme d'ion libre ou complexés à des ligands organiques ou inorganiques. Dans cette section, on s'intéressera aux caractéristiques physiologiques des organismes aquatiques, plus précisément à la physiologie digestive, pouvant influencer sur le destin des divers métaux traces particuliers ingérés par les organismes.

La digestion englobe ainsi tous les processus qui ont fonction de convertir la nourriture en une forme assimilable. Elle consiste à hydrolyser les macromolécules organiques (i.e. sucres, protéines, lipides) de la nourriture car celles-ci ne peuvent être incorporées par l'organisme ou utilisées comme source d'énergie sans qu'elles aient été préalablement dégradées en des composés simples (i.e. hexoses, acides aminés, glycérol). Cette dégradation s'effectue à l'aide d'enzymes digestives (osidases, peptidases, lipases) agissant comme catalyseurs. Toutefois, l'activité des enzymes est grandement influencée par le pH de la solution: certaines sont actives en milieu acide, d'autres en milieu basique (Schmidt-Nielsen, 1964).

En général, pour la majorité des organismes invertébrés (ex.: rotifères, nématodes, brachiopodes, mollusques, annélides), la digestion a lieu dans le tractus intestinal; elle est interne mais extracellulaire. Notons que les protozoaires et certains plathelminthes ont une digestion intracellulaire. Cette digestion consiste à prendre et à dégrader la nourriture à l'intérieur des cellules. En ce qui a trait aux organismes invertébrés possédant une digestion extracellulaire, les conditions chimiques rencontrées dans leur tractus intestinal pourront ainsi influencer la libération en solution dans le tractus des métaux traces particulières ingérés. Comme la digestion implique la dégradation des composés organiques par des enzymes hautement spécialisés, les métaux traces liés à la matière organique pourront éventuellement être libérés en solution. De plus, les conditions acides créées par l'activité de certaines enzymes favoriseront la libération en solution des métaux liés aux carbonates. Par exemple, Yapp (1960) mentionne que l'annélide Pheretima possède des protéases actives dans un milieu légèrement acide alors que Prosser et Brown (1961) donnent des valeurs de pH variant de 4 à 5 pour la crevette Penaeus setiferus. D'autre part, des conditions anaérobies peuvent également survenir dans le tractus intestinal et ainsi favoriser la libération en solution des métaux traces liés aux oxydes de fer et de manganèse (Jenne et Luoma, 1977).

Ainsi, la libération en solution des divers métaux traces particulières dans le tractus intestinal d'un organisme biologique peut éventuellement mener à une introduction de ces métaux au niveau cellulaire. Une fois introduit au niveau cellulaire, le métal peut influencer certaines activités métaboliques ou mener à une accumulation du métal dans l'organisme.

4.3 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau

Lors de la remise en suspension de sédiments dans la colonne d'eau, les caractéristiques physico-chimiques des eaux réceptrices vont influencer sur la mobilisation des métaux traces particulières et, influencer ainsi la disponibilité éventuelle pour les organismes aquatiques. Les principaux facteurs identifiés et qui seront discutés par la suite sont: le pH, le potentiel rédox (E_h); la nature et la concentration des ligands organiques et inorganiques.

4.3.1 Le pH et le potentiel rédox (E_h)

Le pH et le potentiel rédox (E_h) sont deux propriétés physico-chimiques importantes influençant le comportement des métaux traces. L'influence du pH et du E_h sur les métaux traces particulières a été mis particulièrement en évidence dans la littérature par quelques auteurs (Gambrell et al., 1976, 1977; Khalid et al., 1977a; 1977b; Patrick et al., 1976, 1977). Le pH des eaux de surface ou des sédiments est une mesure de l'activité de l'ion hydrogène et nous indique ainsi le degré d'acidité ou de basicité du milieu. Par ailleurs, le potentiel rédox (E_h) est une mesure de la disponibilité des électrons.

Baas Becking et al. (1960) ont mesuré le pH et le E_h sur plus de 300 échantillons d'eaux naturelles et de sédiments aquatiques. Pour les eaux de surface et les sédiments, le pH varie de 4.2 à 9.4 environ. Le E_h

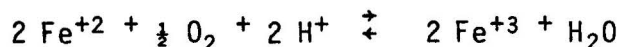
des eaux superficielles s'échelonne de -100 mv à 600 mv tandis que dans les sédiments, il se situe entre -160 mv et 600 mv. En général, les sédiments sont dans des conditions anaérobies ou réductrices, au moins sous les quelques premiers centimètres, alors que les eaux susjacentes varient de faiblement à fortement oxydantes.

Le mélange de grandes quantités d'eau de surface oxygénée avec des sédiments anoxiques peut avoir des effets directs et indirects sur les transformations chimiques des métaux traces particulières. Il peut en résulter une augmentation ou une diminution de l'activité des métaux, tel qu'observé dans les diverses études du chapitre précédent.

En passant d'un milieu réducteur à un milieu oxydant, plusieurs transformations des métaux traces particulières peuvent survenir. La remise en suspension de sédiments dans une colonne d'eau aura comme principal effet (si le temps de résidence dans la colonne d'eau est assez long) d'oxyder les sulfures, le Fe (II), le Mn (II) et, à un degré moindre, la matière organique. L'oxydation des sulfures et de la matière organique aura pour conséquence la libération en solution des métaux anciennement associés à ces formes particulières. De plus, l'oxydation de quantités importantes de sulfures conduit à une solution faible de H_2SO_4 , produisant un environnement acide; une diminution du pH favorise généralement la mobilisation des métaux par un mécanisme d'échange d'ion ou encore de solubilisation d'hydroxydes insolubles (Lee et al., 1975b). Les métaux libérés en solution pourraient éventuellement, selon les conditions environnementales du milieu, subir différents destins: être réabsorbés sur la matière organique (Stumm et Morgan,

1970; Chen et Morris, 1972; Gibbs, 1973; Rohatgi et Chen, 1975); être réadsorbés sur les oxydes de fer et de manganèse (Moore, 1963; Stumm et Morgan, 1970; Gibbs, 1973; Gardiner, 1974); être incorporés dans les organismes vivants (Moore, 1963; Stumm et Morgan, 1970; Gibbs, 1973; Gardiner, 1974; Gächter et Geiger, 1979); ou former des complexes solubles (Jenne, 1968; Stumm et Morgan, 1970; Gibbs, 1973).

Dans des conditions de E_h relativement élevées qu'on retrouve dans les eaux naturelles, les oxydes de fer et de manganèse peuvent constituer un contrôle important des concentrations de métaux dans la colonne d'eau. Le captage effectué par ces oxydes semble particulièrement efficace dû aux quantités considérables de Mn (II) et de Fe (II) relâchées suite à la remise en suspension de sédiments anoxiques dans la colonne d'eau et à l'oxydation relativement rapide de ces éléments (Jenne, 1968; Lee, 1973; Gambrell et al., 1977). En ce qui a trait à l'oxydation du Fe (II) en Fe (III) qui s'exprime:



mentionnons que l'expression de la vitesse, s'écrit:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k [\text{Fe(II)}] [\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2} \quad (4.1)$$

D'après l'équation (4.1), une augmentation d'une unité de pH dans la colonne d'eau augmentera la vitesse d'oxydation du fer d'un facteur 100. La formation d'hydroxyde ferrique est donc favorisée à des pH élevés. L'étude sur les aires confinées menée par Windom (1973) et présentée dans le chapitre

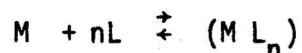
précédent (voir la section 3.3), montre le rôle des oxydes de fer et de manganèse. On attribue la diminution initiale dans les concentrations des métaux (figure 3.1) à l'influence du fer. Il est postulé que le Fe(II) est relâché des sédiments dragués, oxydé dans l'eau et précipité. En fait, les colloïdes ou précipités formés captent les métaux et les transportent au fond. Quand le fer est réduit de nouveau dans les sédiments, les métaux sont libérés d'abord dans les eaux interstitielles des sédiments et ensuite potentiellement dans la colonne d'eau.

4.3.2 Ligands inorganiques

La complexation des métaux traces par les ligands inorganiques est un phénomène bien connu. Les constantes de stabilité et les concentrations des ligands inorganiques dans le milieu détermineront l'importance des divers complexes possibles pour un métal donné. Les ligands inorganiques qui risquent d'être importants dans les eaux naturelles pour la complexation des métaux traces sont:

- l'eau et ses dérivés (OH^- = hydroxyde);
- les espèces carbonatées (HCO_3^- = bicarbonate, CO_3^{2-} = carbonate);
- les chlorures (Cl^-);
- les cyanures (CN^-);
- les sulfates (SO_4^{2-});
- les sulfures (S^{2-}).

Ainsi, pour un métal donné "M", la formation d'un complexe avec un ligand "L" s'écrit:



La constante d'équilibre, K, s'exprime comme suit:

$$K = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad (4.2)$$

où les charges ont été ignorées pour simplifier. Cette relation montre que la concentration d'un complexe est fonction des concentrations du métal et du ligand dans le milieu et de la constante de stabilité. Les ligands inorganiques peuvent ainsi contribuer à augmenter la solubilité des métaux en les complexant lorsqu'il sont libérés lors de la remise en suspension de sédiments dragués dans la colonne d'eau.

Des modèles mathématiques basés sur les équilibres thermodynamiques ont été développés pour caractériser la complexation des métaux dans les eaux naturelles. Ces modèles permettent, à partir des concentrations totales des divers métaux et des ligands inorganiques présents, de même que des constantes de stabilité des divers complexes potentiels, de calculer la distribution à l'équilibre des différentes formes de chaque métal. Cette distribution est obtenue en résolvant les équations de conservation de la matière, établies pour chacun des métaux et chacun des ligands inorganiques.

Le tableau 4.3 illustre des résultats compilés pour le modèle thermodynamique de Morel et al. (1973), pour un système ne comprenant que des ligands inorganiques. Le p_e a été fixé à + 12 et correspond à une eau bien oxygénée. En fait, le tableau 4.3 présente les formes prédominantes en solution de quelques métaux en présence de ligands inorganiques. Toutefois, il est à noter que pour le Fe, le Mn, le Cd, le Pb et le Cu, les ligands inorganiques ne permettent pas de garder en solution les concentrations totales de ces métaux utilisées comme conditions initiales dans le modèle; il y a formation des solides $Fe(OH)_3$, MnO_2 , $CdCO_3$, $PbCO_3$, $CuCO_3$ et la solubilité de ces métaux se trouve ainsi contrôlée par les solides formés. L'espèce prédominante des métaux traces Cd, Zn, et Pb est l'ion libre du métal; pour le Cu et le Hg, c'est respectivement $CuCO_3$ et $HgCl^+$.

4.3.3 Ligands organiques

Les ligands organiques sont nombreux dans les eaux naturelles et leur identification complète présenterait des difficultés insurmontables; les principaux sont les acides aminés, carboxyliques, polycarboxyliques, humiques et fulviques (Singer, 1977). Parmi ceux-ci, ce sont les acides fulviques et humiques qui prédominent (Leland et al., 1975; Reuter et Perdue, 1977). D'autre part, ce sont précisément les ligands organiques les moins bien caractérisés en ce qui concerne leur structure, leur composition et leurs constantes de stabilité pour différents métaux. Il s'ensuit que les propriétés complexantes du matériel organique demeurent difficiles à quantifier.

Tableau 4.3: Spéciation des métaux traces dans une eau ne contenant que des ligands inorganiques et dans des conditions oxydantes: $p_e = 12$, $pH = 7$ (Morel et al., 1973).

Métal			Ligand				
	Conc. totale ↓	Conc. ion libre →	Carbonate	Sulfure	Chlorure	Phosphate	Hydroxide
			CO_3	S	Cl	PO_4	OH
			3.00	4.50	3.50	5.00	-
			6.41	4.60	3.50	11.84	7.00
Ca	3.00	<u>3.02</u>	<u>4.81</u>	5.32	-	7.56 _s	8.52
Mg	3.50	<u>3.51</u>	<u>5.40</u>	5.71	-	7.55	7.81
Na	3.50	<u>3.50</u>	8.61	7.30	-	-	-
Fe	5.00	15.40	-	17.20	17.90	15.44	7.40 _s
Mn	5.50	10.00	11.41	12.30	12.30	12.94	13.20 _s
Cu	6.00	<u>6.70</u>	<u>6.40_s</u>	9.00	9.50	9.24	7.69
Cd	6.00	<u>7.19</u>	10.50 _s	9.50	8.09	15.63	9.29
Zn	7.00	<u>7.01</u>	-	9.31	9.21	10.45	9.61
Hg	9.00	<u>16.20</u>	-	18.41	<u>9.00</u>	-	25.70
Pb	7.00	<u>7.69</u>	- _s	9.70	9.39	-	<u>7.89</u>

NOTES:

- 1- Les nombres sont les logarithmes négatifs des concentrations molaires en solution.
- 2- Un "s" souscrit indique que la solution est saturée et que le solide correspondant est présent.
- 3- Un trait sans chiffre signifie que l'espèce en solution n'est pas connue.
- 4- Les chiffres soulignés indiquent les espèces en solution qui comptent pour plus de 1% de la concentration totale du métal.

Toutefois des modèles mathématiques ont été développés en utilisant des ligands modèles pour mettre en évidence l'importance potentielle de la matière organique pour complexer les métaux traces dans les eaux naturelles. À titre d'exemple, considérons le modèle de Morel et al. (1973), présenté à la section 4.3.2, auquel on ajoute des ligands organiques en plus des ligands inorganiques. Puisque les constantes de stabilité des ligands organiques naturels sont peu ou pas connues, on utilise plutôt des ligands organiques modèles.

Le tableau 4.4 illustre la spéciation des métaux suite à l'addition de 4 ligands organiques (citrate, glycine, nitrilotriacétate, cystéine) au système inorganique de la section 4.3.2 (Tableau 4.3). Les calculs ont été effectués pour les mêmes conditions oxydantes, soit à $p_e + 12$, comme dans le système inorganique.

Une comparaison entre les tableaux 4.3 et 4.4 montre que les ligands organiques peuvent avoir une importance pour garder les métaux en solution. Les carbonates de Cd et de Cu qui précipitaient dans le système inorganique pur ne sont pas présents comme espèces solides après l'introduction des ligands organiques dans le système. L'addition d'agents complexants organiques augmente de façon significative la solubilité de ces métaux traces. La forme prédominante pour les différents métaux traces est alors la forme complexée avec le NTA (Cu, Cd, Zn, Pb) et la cystéine (Hg).

Tableau 4.4: Spéciation des métaux traces dans une eau contenant des ligands inorganiques et quatre ligands organique dans des conditions oxydantes: $p_e = 12$, $pH = 7$ (Morel et al., 1973).

Ligand			CO ₃	S	Cl	PO ₄	*CIT	*GLY	*NTA	*CYST	OH
Métal	Conc. totale	Conc. ion libre	3.00	4.50	3.50	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	-
			6.41	4.60	3.50	11.84	17.68	8.10	10.06	11.07	7.00
Ca	3.00	<u>3.02</u>	<u>4.81</u>	5.32	-	7.55 _s	5.90	9.92	5.28	-	8.52
Mg	3.50	<u>3.51</u>	<u>5.40</u>	5.71	-	7.54	7.09	10.01	<u>6.77</u>	-	7.81
Na	3.50	<u>3.50</u>	8.61	7.30	-	-	-	-	11.26	-	-
Fe	5.00	15.40	-	16.90	17.80	15.44	<u>6.68</u>	14.00	<u>5.73</u>	<u>5.55</u>	7.40 _s
Mn	5.50	10.00	11.41	12.30	12.30	12.94	12.38	15.50	11.26	16.37	13.20 _s
Cu	6.00	10.05	9.75	12.35	12.85	12.58	<u>7.93</u>	9.27	<u>6.01</u>	-	11.05
Cd	6.00	<u>7.46</u>	10.76	9.76	8.36	15.89	9.34	10.56	<u>6.02</u>	-	9.56
Zn	7.00	<u>8.85</u>	-	11.16	11.05	12.29	13.34	11.01	<u>7.01</u>	<u>8.92</u>	11.45
Hg	9.00	31.95	-	34.16	24.75	-	-	27.63	26.50	<u>9.00</u>	57.21
Pb	7.00	10.20	-	12.21	11.90	-	11.31	12.60	<u>7.06</u>	<u>7.88</u>	10.40

* CIT = citrate, GLY = glycine, NTA = nitrilotriacétate, CYST = cystéine

NOTES

- 1 : Les nombres sont les logarithmes négatifs des concentrations molaires en solution.
- 2 : Un "s" souscrit indique que la solution est saturée et que le solide correspondant est présent.
- 3 : Un trait sans chiffre signifie que l'espèce en solution n'est pas connue.
- 4 : Les chiffres soulignés indiquent les espèces en solution qui comptent pour plus de 1% de la concentration totale du métal.

D'autres chercheurs ont également étudié la complexation des ligands organiques dans les eaux naturelles à l'aide de modèles thermodynamiques. Entre autres Mantoura et al. (1978) ont utilisé dans leur modèle du matériel humique. Ils ont d'abord isolé, les composés humiques dans les eaux de surface du lac Celyn en Angleterre. Puis, les constantes de stabilité des complexes matière humique-métal ont été déterminé à pH = 8.0 en utilisant une technique chromatographique de filtration sur gel, pour les métaux Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Hg. Les données analytiques de la composition des eaux du lac Celyn et les résultats obtenus des constantes de stabilité des complexes ont été utilisés dans le modèle de calcul. Ainsi, Mantoura et al. (1978) ont observé que la complexation avec les composés humiques est plus grande que 99.9% pour le Cu et le Hg (Tableau 4.5). Pour les autres métaux, la complexation n'est que de 8% ou moins, et ces métaux se retrouvent principalement sous la forme d'ion libre. Le modèle thermodynamique de Mantoura et al. (1978), tout comme celui de Morel et al. (1973), met en évidence l'importance de la complexation des métaux traces avec les ligands organiques dans les eaux naturelles.

4.3.4 Capacité de complexation cationique

Tel que vu à la section précédente, les complexes que l'on retrouve dans le milieu aquatique ne sont pas seulement associés à des ligands inorganiques; les organo-complexes peuvent, pour certains métaux, être présents à des concentrations importantes. Puisqu'il est difficile d'identifier tous les ligands organiques dans les eaux naturelles et de connaître leurs concentrations et leurs constantes de stabilité, on a développé le concept de la "capacité de complexation" d'une eau.

Tableau 4.5: Spéciation des métaux traces dans les eaux du lac Celyn
(Mantoura et al., 1978)¹.

Métal	Ion libre	Complexes inorganiques					Complexes humiques
		Cl	SO ₄	CO ₃	HCO ₃	OH	
Mg	98.2		0.5		0.5		0.8
Ca	97.8		0.6		0.9		0.7
Cu							99.97
Zn	88.8		0.5	0.6	3.1		7.0
Cd	92.8	0.7	0.5	0.2	3.0	0.1	2.7
Mn	90.6		0.5	0.9	2.9		5.1
Hg							100.0
Ni	69.6		0.4	11.2	11.2		7.7
Co	76.0		0.5	9.8	9.6		4.0

¹ : les valeurs présentées sont exprimées en pourcentage de la concentration totale.

La capacité de complexation cationique se définit comme le pouvoir ou la capacité d'une eau à complexer les métaux traces. Plusieurs approches expérimentales ont été développées pour déterminer la capacité de complexation cationique (ex.: Manahan et Smith, 1973; Chau et al., 1974; Campbell et al., 1977). De ces méthodes, celle de Chau et al. (1974) est probablement la plus utilisée. On effectue la titration d'un échantillon d'eau tamponné, en ajoutant du cuivre ionique, et on suit la concentration de Cu^{+2} libre (ou labile) par une méthode polarographique. Les résultats obtenus sont portés sur graphique (figure 4.2) et on évalue la concentration de ligands qui peuvent former des complexes avec le cuivre en extrapolant la partie linéaire de la courbe (fortes concentrations de cuivre) jusqu'à l'axe des abscisses. Un résumé des valeurs obtenues pour la capacité de complexation cationique dans divers types d'eau par différentes approches expérimentales est présenté dans le tableau 4.6. On observe que la concentration en "ligands" disponibles varie entre 4×10^{-8} M et 1×10^{-4} M.

En fait, la capacité de complexation cationique peut servir d'indication quant au rôle que peuvent jouer les ligands pour maintenir les métaux en solution. De même, certains auteurs (Bondarenko, 1972; De Groot et Allersma, 1973) ont noté que la formation de complexes organo-métallique peut favoriser le relâchement de métaux, qui auparavant étaient associés aux formes particulières. Ainsi, lors des opérations de dragage ou de disposition des résidus de dragage, plus la capacité de complexation cationique des eaux réceptrices sera élevée, plus il y aura de chances que les concentrations des métaux traces en solution augmentent.

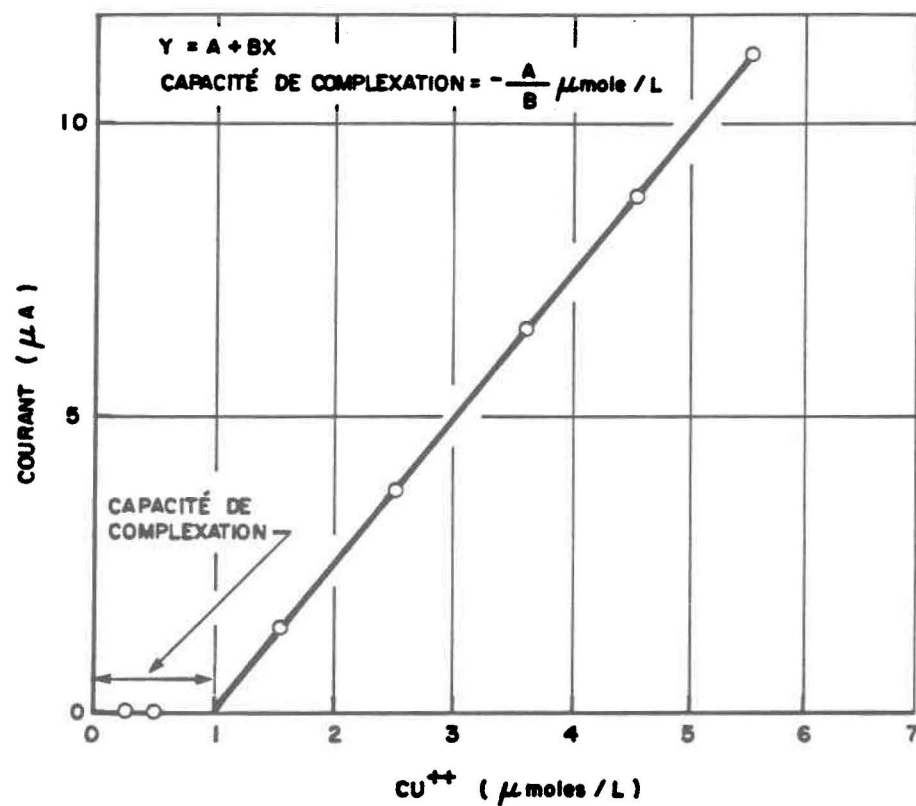


Figure 4.2 . Diagramme schématique de la mesure de capacité de complexation cationique (Chau et al., 1974) .

Tableau 4.6: Résumé des valeurs obtenues pour la capacité de complexation cationique par différentes approches expérimentales (tiré de Campbell et al., 1976).

Chercheurs	Métal	Type d'eau	Capacité de complexation (μM)
Kunkel et Manahan (1973)	Cu	eau d'égouts eau de ruisseau eau d'étang eau de robinet	14 - 53 15 - 23 17 <10
Chau <u>et al.</u> (1974)	Cu	eau d'égouts eau polluée (port) eau naturelle (lacs)	1.8 - 2.5 0.7 - 1.0 0.1 - 0.6
Bender <u>et al.</u> (1970)	Cu	eau d'égouts	1 - 80
Shuman et Woodward (1973)	Cu	eau de mer eau d'étang	1.7 12 - 125
Ramamoorthy et Kishner (1975)	Cu Cd Pb Hg	eau de rivière eau de rivière eau de rivière eau de rivière	25 5 19 20 - 55
Hanck et Dillard (1973)	Cu	eau de rivière	0.6 - 2.4
Davey <u>et al.</u> (1973)	Cu	eau de mer eau de mer polluée	0.04 0.27

Chapitre 5

Moyens d'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces

5. Moyens d'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces

Après avoir identifié les principaux facteurs environnementaux susceptibles d'influencer la disponibilité des métaux, on dégage ici les méthodes permettant d'évaluer à priori la disponibilité biologique des métaux traces particulières. Une telle démarche a pour but de mieux prédire les effets environnementaux d'un dragage et de la disposition des résidus, et ceci à partir d'analyses des sédiments avant le dragage.

On brossera un portrait général des différentes approches, faisant appel à des moyens physiques, chimiques et/ou biologiques, afin de mettre en évidence les particularités et les limitations reliées à chacune.

5.1 Mesure des concentrations totales des métaux et d'autres constituants dans le sédiment

La détermination des concentrations totales des métaux traces dans le sédiment s'effectue ordinairement par une digestion impliquant l'acide fluorhydrique (Presley et al., 1972; McLaren et Crawford, 1973; Gupta et Chen, 1975) ou par une fusion alcaline (Kanehiro et Sherman, 1965; Nissembaun, 1972; Gibbs, 1973, 1977), suivie par la mesure (ex.: par spectrophotométrie d'absorption atomique) des concentrations des métaux mis en solution.

"L'Environmental Protection Agency" a adopté en 1971 des critères pour l'acceptation de la disposition des résidus de dragage en eau libre. Ces critères, communément appelés "The Jensen criteria", tiennent compte des paramètres suivants: la demande chimique en oxygène, l'azote Kjeldahl total, les solides volatils, les huiles et graisses, le mercure, le plomb et le zinc. Les concentrations totales limites fixées pour chacun des paramètres sont basées sur le poids sec du sédiment (tableau 5.1). Si la concentration totale de n'importe lequel des sept constituants dans un sédiment à être dragué excède la concentration totale limite spécifiée pour le constituant, le matériel est jugé pollué et non acceptable pour la disposition en eau libre. Ces critères représentent ainsi la première tentative pour réglementer la disposition des matériaux dragués. Cependant, l'utilisation de critères, basés sur les concentrations totales des métaux traces dans le sédiment, présente des difficultés majeures, car la seule présence d'un métal dans un sédiment n'indique pas nécessairement qu'un effet négatif sera produit lors du dragage. Les métaux traces peuvent être présents dans des formes où ils sont non disponibles chimiquement et biologiquement. Les critères de disposition basés sur les concentrations totales des métaux traces dans le sédiment semblent techniquement non réalistes puisqu'on suppose que toutes les formes des métaux particuliers auront un impact égal sur l'environnement. Pour ces raisons, ces critères, basés sur les concentrations totales des métaux dans le sédiment, ne peuvent être considérés comme des indicateurs de grande valeur pour prédire les effets environnementaux potentiels.

Tableau 5.1: Critères pour rejeter la disposition des matériaux dragués en eau douce (Boyd et al., 1972).

Paramètres	% du poids sec maximum
Solides volatils	6.0
Demande chimique en oxygène	5.0
Azote Kjeldahl total	0.10
Huiles et graisses	0.15
Hg	0.0001
Pb	0.005
Zn	0.005

Cette approche ne fournit ainsi qu'un inventaire des métaux traces. Quoique couramment utilisée, surtout au Québec, pour évaluer les effets potentiels du dragage et de la disposition des résidus dans l'eau sur l'environnement, elle peut mener à des décisions erronées impliquant des coûts considérables.

5.2 Mesure de la spéciation des métaux traces

Récemment, quelques méthodes ont été développées pour séparer les métaux traces particuliers en différentes fractions (Nissembaun, 1972; Presley et al., 1972; Gibbs, 1973, 1977; Gupta et Chen, 1975; Brannon et al., 1976a, 1976b; Stover et al., 1976; Engler et al., 1977; Salomons et De Groot, 1977; Filipek et Owen, 1978; Tessier et al., 1979b). Les fractions sont généralement choisies en considérant les possibilités du relargage en solution des métaux traces particuliers lorsque les sédiments sont soumis à différentes conditions environnementales. Ces différentes méthodes font appel à des attaques chimiques successives et de plus en plus rigoureuses des sédiments, destinées à libérer en solution les métaux traces particuliers qui sont ensuite dosés. L'utilisation d'extractions séquentielles est ainsi susceptible de fournir de nombreux renseignements quant à la biodisponibilité des métaux et aux conditions environnementales influençant la libération des métaux traces. La détermination de la spéciation des métaux traces particuliers se veut donc une mesure supérieure à la mesure des concentrations totales des métaux traces dans le sédiment puisqu'elle permet la détermination de la concentration d'un métal donné dans chacune des fractions.

En ce qui a trait à la biodisponibilité des métaux traces particulières, la littérature nous fait part de certaines relations spéciation-biodisponibilité qui sont généralement d'ordre spéculatif. Toutefois, quelques chercheurs sont à la recherche d'évidences de ces relations; Luoma et Jenne (1976, 1977) ont probablement été les plus actifs dans ce domaine, en étudiant l'accumulation de métaux chez un organisme test (i.e. le mollusque Macoma balthica) exposé à une forme particulière donnée d'un métal. Dans un premier temps, Luoma et Jenne (1976) ont observé que le ^{109}Cd lié aux oxydes de fer était plus facilement accumulé par Macoma balthica que le ^{109}Cd lié aux particules organiques. Par la suite, Luoma et Jenne (1977) ont étudié l'accumulation de $^{110\text{m}}\text{Ag}$, de ^{60}Co et de ^{65}Zn chez la même espèce et ce, en utilisant plusieurs formes particulières susceptibles de se retrouver dans un estuaire (i.e. métal lié aux oxydes de fer, aux oxydes de manganèse, à la calcite, aux particules organiques, à des carbonates biogéniques). Ces dernières expériences de bioaccumulation à l'aide de diverses formes particulières de métaux ($^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{60}Co , ^{65}Zn) indiquent que la biodisponibilité peut varier parmi les métaux associés à une forme particulière donnée et, pour un métal donné, parmi les formes particulières. Ainsi pour les métaux co-précipités avec les oxydes de fer et de manganèse, ils ont montré que $^{110\text{m}}\text{Ag}$ s'accumule beaucoup plus que ^{65}Zn et ^{60}Co dans Macoma balthica. Cependant, ^{65}Zn et ^{60}Co liés aux carbonates biogéniques sont accumulés plus facilement par l'organisme que lorsqu'ils sont associés aux autres formes particulières étudiées. De même, l'assimilation de $^{110\text{m}}\text{Ag}$ est plus élevée lorsque le métal est associé aux carbonates biogéniques et/ou à la calcite que lorsqu'il est lié aux oxydes de fer et/ou aux particules organiques détritiques.

Ce genre d'expérience permet de recueillir des informations sur l'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces et devrait permettre de définir des mesures à effectuer sur les sédiments qui permettront de mieux prédire les effets des métaux traces particulières. Toutefois, on doit demeurer prudent face à l'interprétation des résultats, car il demeure difficile de reproduire fidèlement en laboratoire les formes particulières des métaux traces qui existent dans les sédiments naturels et presque impossible de prédire les effets de synergie et d'antagonisme éventuels chez les organismes biologiques.

Signalons qu'au Québec, des expériences dans ce domaine sont en cours à l'INRS-Eau (Tessier et al., 1979a).

5.3 Test d'élutriation

En 1973, dans le but d'obtenir des informations plus adéquates que celles fournies par la détermination des concentrations totales des métaux traces dans le sédiment, le "U.S. Army Corps of Engineers" et "l'Environmental Protection Agency" ont mis au point le test d'élutriation. Ce test simule, jusqu'à un certain point, un dragage hydraulique. Le test d'élutriation original consiste à mélanger vigoureusement un volume de sédiments à draguer avec quatre volumes d'eau du site de disposition pendant 30 minutes. L'agitation est suivie d'une sédimentation (1 heure), d'une filtration ou d'une centrifugation et de la détermination des métaux libérés dans la phase aqueuse (U.S. EPA, 1973a, 1973b; Keeley et Engler, 1974). Si la concentration de n'importe lequel des éléments en solution, après le test, excède 1.5 fois la concentration initiale, le matériel est jugé pollué et

n'est pas considéré acceptable pour la disposition en eau libre. En se basant sur des études de sédiments variés de diverses provenances, Lee et Plumb (1974) et Lee et al. (1975b) ont discuté des facteurs susceptibles d'influencer les résultats du test d'élutriation. Les principaux facteurs considérés sont: le rapport solide-liquide, le temps de contact, le pH, la concentration d'oxygène dissous, l'agitation, la grosseur des particules, la manutention des solides, les caractéristiques de l'eau, la séparation solide-liquide. Selon Lee et al. (1975b), la concentration d'oxygène dissous est le facteur le plus important lors de la procédure du test d'élutriation. C'est pourquoi, ils ont recommandé qu'un barbotage d'air comprimé soit incorporé au test d'élutriation pour supprimer les conditions anaérobies qui peuvent se développer au cours de la procédure. Ainsi, l'aération simule mieux les conditions environnementales durant les opérations de disposition en eau libre.

Suite aux critiques de Lee et Plumb (1974) et de Lee et al. (1975b), le test d'élutriation original a subi des modifications: on suggère, pour les dragages en eau douce, d'utiliser l'eau du site de dragage plutôt que celle du site de disposition (U.S. EPA, 1975). Cette modification est basée sur le fait que c'est l'eau du site de dragage qui est mélangée avec les sédiments lors de l'opération de dragage. Ainsi, les caractéristiques de l'eau du site de dragage détermineront, dans une certaine mesure, ce qui est susceptible d'être relâché, si le relâchement est dépendant des caractéristiques de l'eau. Toutefois, l'eau du site de disposition est encore utilisée pour les dragages en eau marine quoique Lee et al. (1976) trouvent que cette pratique est techniquement incorrecte.

D'autre part, le test d'élutriation original utilisait le facteur 1.5 d'augmentation des concentrations en solution pour déterminer si la disposition en eau libre des sédiments dragués pouvait avoir lieu. Bien que la concentration initiale d'un constituant pouvait être élevée au départ et que lors du test, elle ne dépassait pas le facteur 1.5, les sédiments étaient jugés aptes à être disposés en eau libre, même lorsque la concentration obtenue pouvait être supérieure au seuil de toxicité chez certains organismes biologiques. Comme aucune raison valable ne supportait cette hypothèse (Lee et Plumb, 1974; Lee et al., 1975a, 1975b), le facteur 1.5 a été enlevé de la dernière version du test en 1975 (U.S. EPA, 1975).

Malgré ces améliorations, le test d'élutriation demeure un test à court terme: il ne nous renseigne que sur les métaux traces libérés en solution après une demi-heure d'agitation et 1 heure de sédimentation. Ainsi, le test et son interprétation permettent seulement d'évaluer les effets potentiels à court terme des éléments libérés dans la colonne d'eau. En outre, il est inapte à déterminer les effets à moyen et à long terme que les contaminants présents dans les sédiments dragués peuvent avoir sur les organismes biologiques au site de disposition et, il ne tient pas compte du destin des métaux ingérés.

Bien qu'il ne permette pas de prédire les effets sur les organismes aquatiques, le test d'élutriation est supérieur, du moins par son approche, à la mesure des concentrations totales des métaux traces dans le sédiment, puisqu'il reconnaît que la totalité des éléments ne sera pas disponible aux organismes. Le test d'élutriation présente une amélioration par rapport à l'analyse des métaux traces dans un sédiment mais, on doit être prudent dans

l'interprétation des résultats, la quantité des matériaux disposés et certains facteurs au site de dépôt (dilution, changement de E_h) étant négligés.

5.4 Les bio-essais

Il y a quelques années, les procédures de bio-essai avec des matériaux dragués étaient inexistantes. Dans le but de développer des critères pour la disposition des résidus de dragage, on a développé des bio-essais spécifiques aux résidus de dragage. Les bio-essais représentent la meilleure technique disponible actuellement pour évaluer les effets tels la toxicité, la stimulation, l'inhibition ou la bio-accumulation (Environmental Effects Laboratory, 1976).

Des procédures de bio-essai ont été développées pour s'appliquer à deux types de milieux distincts, soit: la colonne d'eau après qu'elle ait été influencée par les sédiments, et les sédiments de fond.

Pour le premier type, les bio-essais sont effectués à l'aide de "l'élutriat" obtenu par la procédure du test d'élutriation (Shuba et al., 1977). Ces auteurs ont effectué des bio-essais avec des algues, des bactéries et des protozoaires d'eau douce et marine en utilisant différents types de sédiments. La procédure requerrait divers rapports de "l'élutriat" et d'eau du site de disposition (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 100:0) de manière à simuler la dilution naturelle dans les bio-essais. Ils ont observé que

les algues constituent des organismes tests supérieurs aux bactéries et aux protozoaires pour ce type de milieu, car un ajout d'éléments nutritifs était requis pour obtenir une réponse lors des bio-essais avec les bactéries et les protozoaires. Ainsi, l'addition d'éléments nutritifs peut avoir masqué l'effet potentiel des constituants chimiques relâchés par les résidus de dragage. Toutefois, les algues indiquaient des effets inhibiteurs (canal Arlington) et stimulateurs (port de Bridgeport et de Galveston) lorsque l'on comparait leur croissance dans l'élutriat à celle dans l'eau du site de disposition. Les résultats des bio-essais de l'algue Dunaliella tertiolecta ont démontré que lorsque la concentration de "l'élutriat" préparé avec les sédiments du port de Bridgeport et de Galveston augmentait, la croissance de l'algue augmentait également (figures 5.1 et 5.2); par contre, dans le cas du canal Arlington, une inhibition de croissance était observée lors des bio-essais de l'algue D. tertiolecta (figure 5.3). Ainsi, lorsqu'un bio-essai indique une stimulation ou une inhibition de croissance, le potentiel d'un effet écologique quelconque existe.

D'autre part, dans une publication ultérieure, Shuba et al. (1978) ont également effectué des bio-essais en prenant, cette fois-ci, la portion liquide non-filtrée du test d'élutriation. Plusieurs organismes aquatiques ont été mis en présence des particules en suspension de façon à évaluer l'impact de ces particules en suspension lors d'un dragage ou de la disposition des résidus. Les bio-essais avec les solides en suspension, préparés avec les sédiments de la rivière Bailey en Virginie, démontraient une toxicité vis-à-vis de Daphnia pulex lorsque les échantillons n'étaient pas dilués avec l'eau du site de disposition. On observait également ceci pour le

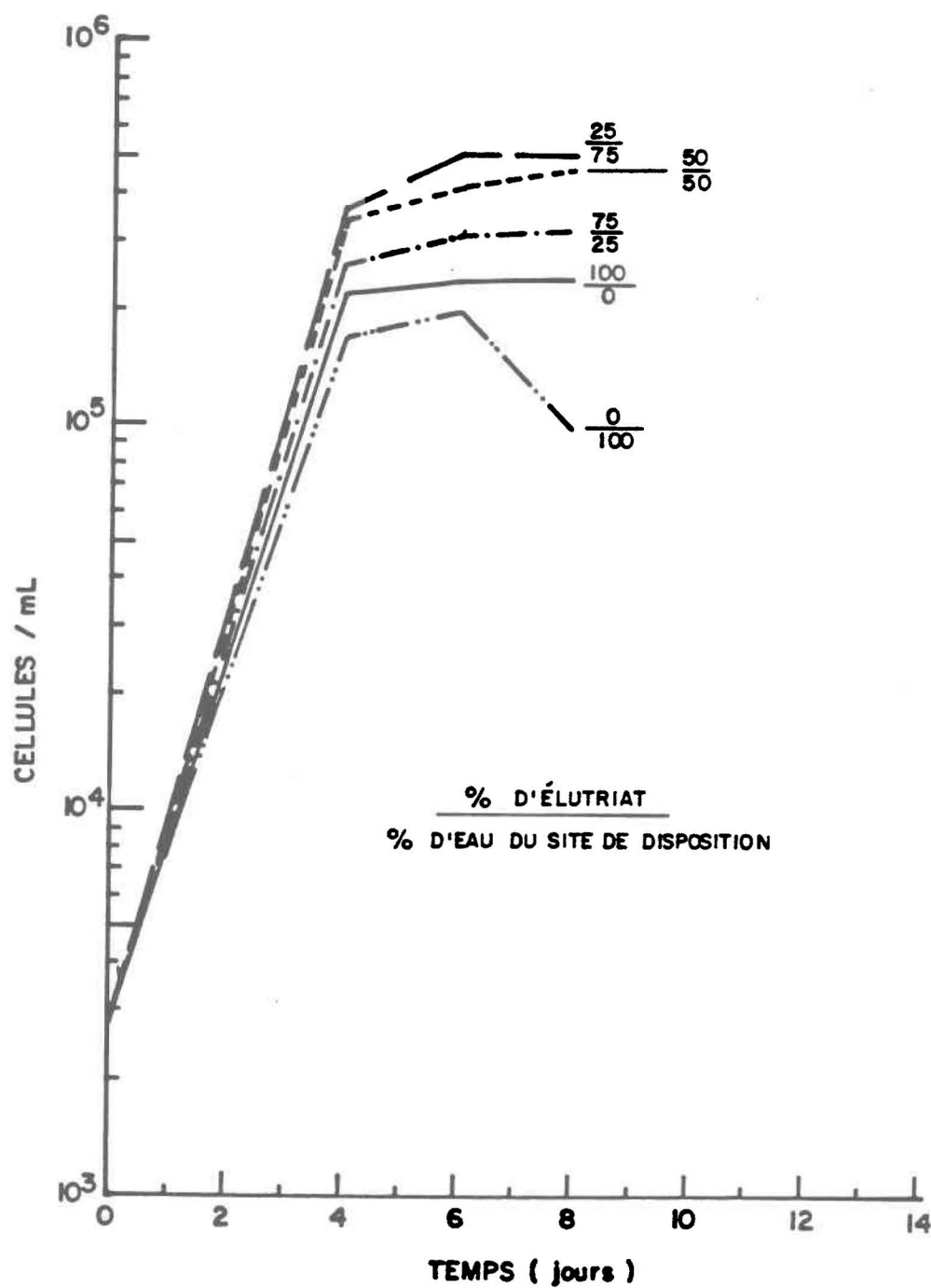


Figure 5.1. Courbe de croissance de D. tertiolecta dans l'élutriat d'un sédiment du Port de Bridgeport dilué par l'eau du site de disposition (Shuba et al., 1977).

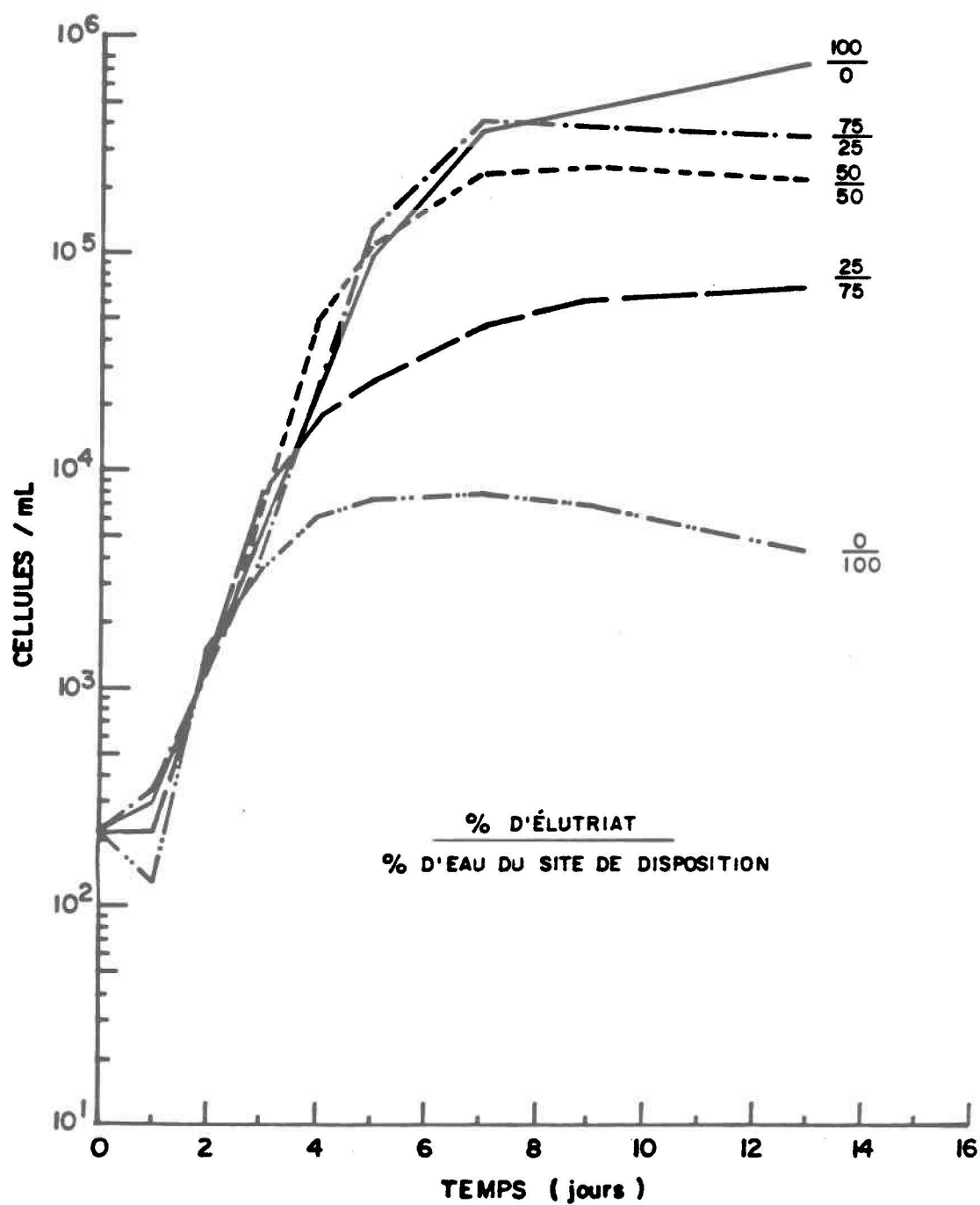


Figure 5.2 . Courbe de croissance de D.tertiolecta. dans l'élutriat d'un sédiment du Port de Galveston dilué par l'eau du site de disposition (Shuba et al., 1977).

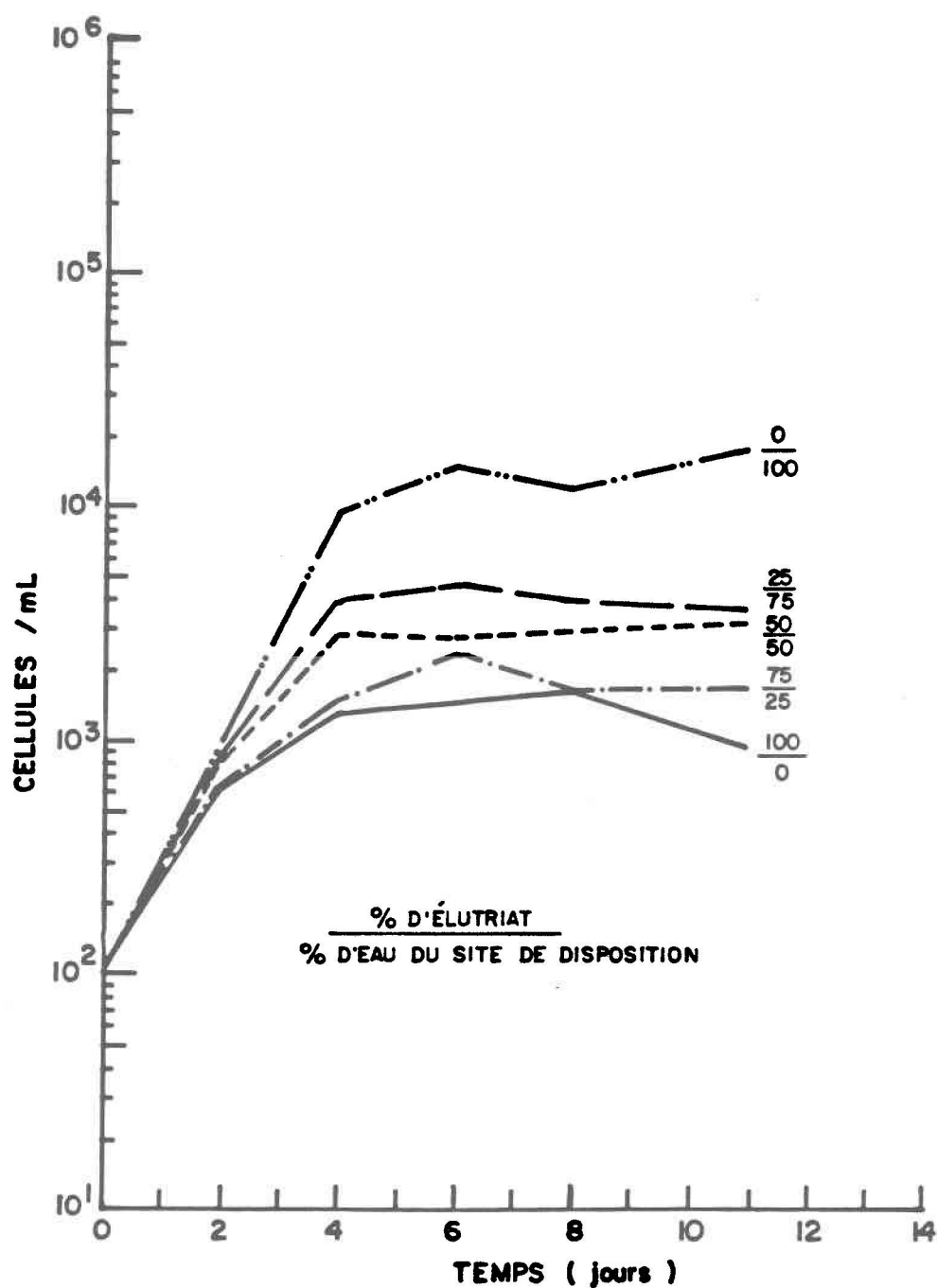


Figure 5.3 . Courbe de croissance de D. tertiolecta dans l'élutriat d'un sédiment du Canal de Arlington dilué par l'eau du site de disposition (Shuba et al., 1977) .

copépode Acartia tonsa et les crustacés Palaemonetes sp. et Mysidopsis sp. lors des bio-essais préparés avec les sédiments du canal de Perth Ambay et de la baie de Ridge, New York. Toutefois, la toxicité était moins élevée lorsque les bio-essais étaient effectués à des dilutions représentatives des conditions naturelles. Shuba et al. (1978) recommandent d'utiliser le zooplancton plutôt que les algues comme organisme test pour ce genre de bio-essais avec les particules en suspension.

Shuba et al. (1978) ont aussi mis au point des bio-essais qui s'appliquent aux sédiments dragués qui se sont déposés. On utilise pour ce genre de bio-essai la phase solide du test d'élutriation, soit celle sédimentée au fond après 1 heure, ainsi que des organismes benthiques (crustacés: Palaemonetes sp., Mysidopsis sp.). La procédure de ce bio-essai tente de reproduire les conditions que l'on retrouve au site de disposition et elle est ainsi utilisée pour évaluer les effets globaux. Cette procédure mesure l'impact du matériel dragué mais elle ne permet pas de déterminer l'effet biologique d'un constituant spécifique dans le matériel. Les résultats de ces bio-essais indiquent que les sédiments fortement contaminés peuvent exercer des effets négatifs sur les organismes benthiques et épibenthiques. Shuba et al. (1978) ont trouvé un certain degré de toxicité chez P. kadiakensis lors des bio-essais avec les sédiments de la rivière Bailey en Virginie. D'autres bio-essais démontraient également que des sédiments étaient toxiques pour certains organismes, soit: pour M. bahia en présence des sédiments de la baie de Ridge, N.Y.; pour Palaemonetes sp. (larves) en présence des sédiments du canal de Perth Amboy, N.Y.; et pour Palaemonetes

sp. (adultes) en présence des sédiments de Vicksburg, Mississippi. Les résultats de Shuba et al. (1978) suggèrent que différents organismes peuvent être utilisés dans ce genre de bio-essai pour déterminer leur sensibilité aux sédiments contaminés.

Les bio-essais présentent plusieurs limitations car les résultats peuvent varier dépendamment de la sensibilité de l'organisme "test", du niveau de contamination du sédiment et de la durée du bio-essai; mais, une des plus importantes limitations est la sélection de l'organisme "test". La sélection devrait être faite en fonction de leur présence au site de disposition, de leur sensibilité ainsi que du stade de vie approprié de l'organisme "test". Certains chercheurs (Waldichuk, 1973) ont démontré que les effets, sur les stades embryonnaires d'un organisme, sont généralement plus appropriés que ceux des stades plus matures. On doit également porter une attention particulière à l'interprétation des résultats puisque les études en laboratoire sont une simplification des systèmes naturels: il apparaît ainsi difficile de relier quantitativement la différence entre les organismes exposés et les organismes tests au laboratoire avec l'effet réel du milieu naturel.

En fait, les bio-essais ne peuvent servir que d'éléments d'information sur les effets à court terme des polluants sur les organismes aquatiques.

CONCLUSIONS

Considérant l'état actuel des connaissances, on peut affirmer que l'évaluation de la disponibilité des métaux traces lors des opérations de dragage et de disposition des résidus souffre de lacunes. L'évaluation de la disponibilité des métaux traces est complexe, puisqu'elle varie selon une foule de facteurs environnementaux ayant trait aux formes particulières des métaux traces, aux caractéristiques physiologiques des organismes biologiques et aux caractéristiques physico-chimiques de l'eau. Parmi les caractéristiques physico-chimiques de l'eau, le pH, le potentiel rédox, la nature et la concentration des ligands organiques et inorganiques vont influencer sur la mobilisation en solution des métaux traces particulières et, également influencer leur disponibilité éventuelle aux organismes aquatiques. Par ailleurs, les conditions de E_h relativement élevées que l'on retrouve dans les eaux naturelles favorisent la formation d'hydroxyde de fer et de manganèse qui peuvent co-précipiter des métaux traces. La physiologie digestive des différents organismes aquatiques peut influencer sur le destin des métaux traces particulières ingérés par ces organismes; pour un organisme donné, les différentes formes particulières d'un métal trace ne présentent pas la même disponibilité biologique. Par ailleurs, il est probable qu'une forme particulière donnée d'un métal trace ne présente pas la même disponibilité pour différents organismes.

Les études de type "in situ" et de simulation en laboratoire sur la libération en solution des métaux traces lors des opérations de dragage et de disposition des résidus sont plutôt rares et se révèlent peu concluantes.

D'une part, on a parfois effectué les mesures en utilisant des méthodes où les limites de détection étaient trop élevées ce qui pouvait masquer des variations importantes dans la concentration des métaux traces (voir section 3.2) et, d'autre part, on n'a pu attribuer avec certitude au dragage ou à la disposition, des augmentations de la concentration des métaux traces en solution (un débordement d'une usine de traitement pourrait expliquer les concentrations élevées obtenues, tel que mentionné dans les sections 3.1 et 3.2). En fait, il serait souhaitable que des études "in situ" plus élaborées soient entreprises pour évaluer la mise en solution des métaux traces et ce, pour plusieurs milieux différents.

Par ailleurs, dans le but de mieux évaluer la disponibilité des métaux traces et de définir plus exactement ce qui constitue un sédiment pollué, différentes méthodes d'analyse ont été évaluées dans ce travail. On constate qu'il n'existe actuellement aucune méthode d'analyse qui permettrait, seule, d'évaluer la biodisponibilité des métaux traces. La mesure des concentrations totales des métaux traces dans le sédiment ne fournit qu'un inventaire de ces métaux; l'utiliser comme seul critère revient à supposer que toutes les formes des métaux particulières sont également disponibles. Toutefois, la mesure de la spéciation des métaux traces semble une mesure supérieure à la mesure des concentrations totales des métaux traces dans le sédiment puisqu'elle permet d'estimer la concentration d'un métal donné dans chacun des "réservoirs". Il faut cependant se rappeler que les réactifs utilisés ne sont pas complètement sélectifs et que de ce fait, la spéciation est définie opérationnellement. Le test d'élutriation, étant

un test à court terme, ne nous renseigne que sur les métaux traces libérés en solution; ce test ne tient pas compte des effets des métaux sur les organismes biologiques. Pour leur part, les bioessais présentent plusieurs limitations au point de vue de la procédure (durée, organismes utilisés, ajout d'éléments nutritifs). Ainsi, les bioessais ne peuvent donner que des éléments d'information sur les effets à court terme des métaux traces sur les organismes aquatiques.

En somme, on identifie facilement un besoin actuel de méthodes fiables pour permettre l'évaluation des effets d'un dragage. Parmi les méthodes actuellement disponibles, aucune ne permet de porter à priori un jugement fiable sur les effets d'un dragage. La spéciation des métaux traces présente un potentiel intéressant, mais encore faut-il démontrer les relations entre la spéciation et la toxicité et/ou l'accumulation chez plusieurs organismes aquatiques. Un apport soutenu dans ce domaine de recherche contribuerait fort probablement à perfectionner nos connaissances face à l'évaluation de la disponibilité des métaux traces et aux critères de base pour l'évaluation des opérations de dragage et de disposition des résidus pour finalement minimiser les impacts d'ordre environnemental et économique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

BAAS BECKING, L.G.M., KAPLAN, I.R. et MOORE, D.(1960).

"Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation - reduction potentials". The Journal of Geology, 68(3): 243-284.

BENDER, M.E., MATSON, W.R. et JORDAN, R.A. (1970).

"On the significance of metal complexing agents in secondary sewage effluents". Environ. Sci. Technol., 4: 520-521.

BILINSKI, H., KOZAR, S. et BRANICA, M. (1976).

"Adsorption of heavy metal traces on particulate matter in sea water".

Int. Conf. on Colloids and Surfaces, 50th, 3: 211-231.

BONDARENKO, G.P. (1972).

"Stability of soluble coordination compounds of copper with humic and fulvic acids". Geochemistry International, 9(4): 702-711.

BOYD, M.B., SAUCIER, R.T., KEELEY, J.W., MONTGOMERY, R.L., BROWN, R.D., MATHIS, D.B. et GUICE, C.J. (1972).

"Disposal of Dredge Spoil - Problem Identification and Assessment and Research Program Development". Technical Report H-72-8, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

BRANNON, J.M., ENGLER, R.M., ROSE, J.R., HUNT, P.G. et SMITH, I. (1976a).

"Distribution of toxic heavy metals in marine and freshwater sediments". Dans: "Proceedings of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects". Am. Soc. of Civil Eng. (ASCE), Alabama, p. 455-495.

ANNON, J.M., ENGLER, R.M., ROSE, J.R., HUNT, P.G. et SMITH, I. (1976b).

"Selective analytical partitioning of sediments to evaluate potential mobility of chemical constituents during dredging and disposal operations". Technical Report D-76-7, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

CAMPBELL, P.G., TESSIER, A. et BISSON, M. (1976).

"Etude intégrée de la qualité des eaux des bassins versants des rivières St-François et Yamaska. Volume 1: Secteur des métaux traces". Entente Ministère des Richesses naturelles et INRS-Eau, Québec, rapport no 51, 119 p.

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., GAGNE, R. et TESSIER, A. (1977).

"Critical evaluation of the copper (II) solubilization method for the determination of the complexation capacity of natural waters". Anal. Chem., 49: 2358-2363.

CHAO, T.T. et THEOBALD, P.K., Jr. (1976).

"The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration". Economic Geology, 71: 1560-1569.

CHAU, Y.K., GACHTER, R. et LUM-SHUE-CHAN, K. (1974).

"Determination of the apparent complexing capacity of lake waters". J. Fish. Res. Board Can., 31: 1515-1519.

CHEN, K.Y. et MORRIS, J.C. (1972).

"Oxidation of sulfide by O_2 : catalysis and inhibition". J. San. Eng. Div., Amer. Soc. of Civil Eng. (ASCE), 98(SA1): 1-215.

CHEN, K.Y., LU, J.C.S. et SYCIP, A.Z. (1976).

"Mobility of trace metals during open water disposal of dredged material and following resedimentation". Dans: "Proceedings of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects", Am. Soc. of Civil. Eng. (ASCE), Alabama, p. 435-454.

DAVEY, E.W., MORGAN, M.J. et ERICKSON, S.J. (1973).

"A biological measurement of the copper complexation capacity of sea water". Limnol. Oceanogr., 18: 993-997.

DE GROOT, A.J. et ALLERSMA, E. (1973).

"Field observations on the transport of heavy metals in sediments". Proc. Conf. on Heavy Metals in the Aquatic Environment, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 16 p.

DEURER, R., FORSTNER, U. et SCHMOLL, G. (1978).

"Selective chemical extraction of carbonate - associated metals from recent lacustrine sediments". Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 425-427.

ENGLER, R...M., BRANNON, J.M., ROSE, J. et BRIGHAM, G. (1977).

"A practical selective extraction procedure for sediment characterization". Dans: "Chemistry of Marine Sediments". T.F. Yen (ed.), Ann Arbor Science Publisher Inc., Ann Arbor, Michigan, p. 163-171.

ENVIRONMENTAL EFFECTS LABORATORY. (1976).

"Ecological evaluation for implementation of section 404(b) (1) of PL 92-500 (Federal Water Pollution Control Act Amendments of 1972)". Misc. paper D-76-17, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

ENVIRONNEMENT CANADA. (1976).

"Environmental effects of dredging operations: a literature review".

Protection de l'Environnement, Environnement Canada, 31 p.

ENVIRONNEMENT CANADA. (1978).

"Plan d'utilisation des matériaux dragués dans le fleuve Saint-Laurent". Direction régionale des eaux intérieures, Environnement Canada. Annexe No 6 du rapport soumis au comité d'étude sur le fleuve Saint-Laurent, 174 p.

FILIPEK, L.H. et OWEN, R.M. (1978).

"Analysis of heavy metal distributions among different mineralogical states in sediments". Can. J. Spectrosc., 23: 31-34.

FORSTNER, U., PATCHINEELAM, S.R. et SCHMOLL, G. (1976).

"Chemical forms of heavy metals in natural and polluted sediments". Conference on Management and Control of Heavy Metals in the Environment, London, p. 316-319.

GACHTER, R. et GEIGER, W. (1979).

"MELIMEX, an experimental heavy metal pollution study: behaviour of heavy metals in an aquatic food chain". Schweiz. Z. Hydrol., 41(2): 277-290.

GAMBRELL, R.P., KHALID, R.A., PATRICK, W.H. Jr. (1976).

"Physicochemical parameters that regulate mobilization and immobilization of toxic heavy metals". Dans: "Proceedings of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects", Am. Soc. of Civil Eng. (ASCE), Alabama, p. 418-434.

GAMBRELL, R.P., KHALID, R.A., VERLOO, M.G. et PATRICK, W.H. Jr. (1977).

"Transformations of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation - reduction potential and pH. Part II: materials and methods, results and discussion". Contract Report D-77-4, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

GARDINER, J. (1974).

"Chemistry of Cd in natural waters - II. The adsorption of Cd on river muds and naturally occurring solids". Water Res., 8: 157-164.

GIBBS, R.J. (1973).

"Mechanisms of trace metal transport in rivers". Science, 180: 71-73.

GIBBS, R.J. (1977).

"Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers". Geol. Soc. Amer. Bull., 88: 829-843.

GRIFFIN, G.M. (1976).

"Dredge-fill in the coral reef tract of the northern Florida keys". Dans: "Proceeding of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects". Am. Soc. of Civil Eng. (ASCE), Alabama, p. 768-820.

GUPTA, S.K. et CHEN, K.Y. (1975).

"Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of near-shore sediments". Env. Letters, 10(2): 129-158.

HANCK, K.M. et DILLARD, J.M. (1973).

"Determination of the complexing capacity of natural water". Water Resources Research Institute, University of North Carolina, report no 85, 73 p.

HUTCHINSON, G.V. (1957).

"A treatise on limnology. Vol. 1, geography, physics and chemistry".
John Wiley and Sons, New York, 1015 p.

JAMES, R.O. et MACNAUGHTON, M .G. (1977).

"The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals". Geo-
chim. Cosmichim. Acta, 41: 1549-1555.

JENNE, E.A. (1968).

"Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and
waters - The significant role of hydrous Mn and Fe oxydes". Dans:
"Trace inorganics in water", Adv. Chem. Series No. 73, Amer. Chem.
Soc., 73: 337-387.

JENNE, E.A. et LUOMA, S.N. (1977).

"Forms of trace elements in soils, sediments, and associated unturs: An
overview of their determination and biological availability". Dans:
Erda Symp. Ser., p. 110-143.

KANEHIRO, Y. et SHERMAN, G.D. (1965).

"Fusion with sodium carbonate for total elemental analysis". Dans:
"Method of soil analysis. Part 2. chemical and microbiological pro-
perties". C.A. Black, (ed.), Amer. Soc. Agron., Madison, Wisconsin,
p. 952-958.

KEELEY, J.W. et ENGLER, R.M. (1974).

"Discussion of regulatory criteria for ocean disposal of dredged mate-
rials: elutraite test rationale and implementation guidelines". Misc.
paper D-74-14, U.S. Army Waterways Experiment Station, Vicksburg,
Miss.

KHALID, R.A., GAMBRELL, R.P. et PATRICK, W.H. Jr. (1977a).

"Sorption and release of mercury by Mississippi river sediment as affected by pH and redox potential". Dans: "Erda Symp. Ser.", 42: 297-314.

KHALID, R.A., GAMBRELL, R.P., VERLOO, M.G. et PATRICK, W.H. Jr. (1977b).

"Transformations of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation - reduction potential and pH. Part 1: literature review". Contract Report D-77-4, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

KRAUSKOPF, K.B. (1956).

"Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9: 1-32B.

KUNKEL, R. et MANAHAN, S.E. (1973).

"Atomic absorption analysis of strong heavy metal chelating agents in water and waste water". *Anal. Chem.*, 45: 1465-1468.

LEE, G.F. (1973).

"Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment". *Proceeding, Symposium on Heavy Metals in the Environment*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 25 p.

LEE, G.F. et PLUMB, R.H. (1974).

"Literature review on research study for the development of dredged material disposal criteria". Contract Report D-74-1, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

LEE, G.F., LOPEZ, J.M. et MARIANI, G.M. (1975a).

"Leaching and bioassay studies on the significance of heavy metals in dredged sediments". Dans: "Conf. int. sur les métaux lourds dans l'Environnement". 2: 731-764.

LEE, G.F., PIWONI, M.D., LOPEZ, J.M., MARIANI, G.M., RICHARDSON, J.S.,
HOMER, D.H. et SALEH, F. (1975b).

"Research study for the development of dredged material disposal criteria". Contract Report D-75-4, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

LEE, G., LOPEZ, J. et PIWONI, M. (1976).

"Evaluation of the factors influencing the results of the elutriate test for dredged material disposal criteria". Dans: "Proceedings of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects". Am. Soc. of Civil Eng. (ASCE), Alabama, p. 253-288.

LELAND, H.V., COPENHAVER, E.D. et WILKES, D.J. (1975).

"Heavy metals and other trace elements". Journal of Water Pollution Control Federation, 47(6): 1635-1656.

LUOMA, S.N. et JENNE, A.E. (1976).

"Factors affecting the availability of sediment-bound cadmium to the estuarine, deposit-feeding clam "Macoma Balthica". Dans: "Symp. Radioecology", Spec. Publ. No. 1, Ecological Society of America, C.E. Cushing, (ed.), p. 283-290.

LUOMA, S.N. et JENNE, E.A. (1977).

"The availability of sediment-bound cobalt, silver and zinc to a deposit-feeding clam". Dans: "Biological implications of metals in the environment". R.E. Wildung et H. Drucker, (eds.). Conf. - 750929, NTIS, Springfield, VA, p. 213-230.

MANAHAN, S.E. et SMITH, M.J. (1973).

"The importance of chelating agents in natural waters and wastewaters". Water and Sewage Works, 120: 102-106.

MANTOURA, R.F.C., DICKSON, A. et RILEY, J.P. (1978).

"The complexation of metals with humic materials in natural waters".
Estuarine and Coastal Marine Science, 6: 387-408.

MARKEY, J.W. et PUTNAM, H.D. (1976).

"A Study of the effects of maintenance dredging on selected ecological parameters in the Gulfport Ship channel Gulfport, Mississippi". Dans:
"Proceedings of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects". Am. Soc. of Civil. Eng. (ASCE), Alabama, p. 821-832.

MAY, E.B. (1973).

"Environmental effects of hydraulic dredging in estuaries". Alabama
Marine Resources Bulletin, 9: 1-85.

MAY, E.B. (1974).

"Effects on water quality when dredging a polluted harbor using confined spoil disposal". Alabama, Marine Resources Bulletin, 10: 1-8.

MCLAREN, R.G. et CRAWFORD, D.V. (1973).

"Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils". J.
Soil. Sci., 24: 172-181.

MOHR, A.W. (1974).

"Development and future of dredging". Journal of the Waterways harbours and Coastal Engineering Division. Proceedings of the Am. Soc. of Civil Eng. (ASCE), 100 (WW2) p: 69-83.

MOHR, A.W. (1976).

"Mechanical dredges". Dans: "Proceedings of the Specialty Conference on Dredging and its Environmental Effects". Am. Soc. of Civil Eng. (ASCE), Alabama, p. 125-138.

MOORE, J.R. (1963).

"Bottom sediment studies, Buzzards bay, Massachusetts", Journal of Sediment Petrology, 33: 511-558.

MOREL, F., MCDUFF, R.E. et MORGAN, J.J. (1973).

"Interactions and chemostatis in aquatic chemical systems: role of pH, p_e , solubility, and complexation". Dans: "Trace Metals and Metal Organic Interactions in Natural Water". P.C. Singer, (ed.). Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan, p. 157-200.

MURPHY, W.L. et ZEIGLER, T.W. (1974).

"Practices and problems in the confinement of dredged material in corps of engineers projects". Technical Report D-74-2, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

NICHOLS, M.M., THOMPSON, G.S. et FAAS, R.W. (1978).

"A field study of fluid mud dredged material: its physical nature and dispersal". Technical Report D-78-40, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

NISSEMBAUN, A. (1972).

"Distribution of several metals in chemical fractions of sediment core from the sea of Okhotsk". Isr. J. Earth Sci., 21: 143-154.

PATRICK, W.H., Jr. et GAMBRELL, R.P. (1976).

"The effect of pH and redox potential on heavy metal chemistry in sediment-water systems affecting toxic metal bioavailability". Dredging Environ. Eff. Technol., Proc. Wodcon, 7th, p. 579-604.

PATRICK, N.H., Jr., GAMBRELL, R.P. et KHALID, R.A. (1977).

"Physico-chemical factors regulating solubility and bioavailability of toxic heavy metals in contaminated dredged sediment". J. Environ. Sci. Health, A12: 475-492.

PERHAC, R.M. (1974).

"Water transport of heavy metals in solution and by different sizes of particulate solids". Research Report No. 32, Water Resources Research Center, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee.

PRESLEY, B.J., KOLODNY, Y., NISSEMBAUN, A. et KAPLAN, I.R. (1972).

"Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. II. Trace element distribution in interstitial water and sediment". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 1073-1090.

PRICE, N.B. (1973).

"Chemical diagenesis in sediments", prepared for National Science Foundation, NTIS/PB - 226-882.

PROSSER, C.L. et BROWN, F.A. Jr. (1961).

"Comparative Animal Physiology", 2e ed., W.B. Saunders Company, London, 688 p.

RAMAMOORTHY, S. et KUSHNER, D.J. (1975).

"Heavy metal binding components of river water", *J. Fish. Res. Board Can.*, 32(10): 1755-1766.

REUTER, J.H. et PERDUE, E.M. (1977).

"Importance of heavy metal organic matter interactions in natural waters". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 325-334.

ROHATGI, N. et CHEN, K.Y. (1975).

"Transport of trace metals by suspended particulates on mining with seawater". *J. Water Poll. Cont. Fed.*, 47(9): 2298-2316.

ROSE, A.W. et SUHR, N.H. (1971).

"Major element content as a means of allowing for background variation in stream-sediment geochemical exploration". *Canadian Inst. Mining Metallurgy Spec.*, 11: 587-593.

SALOMONS, W. et DE GROOT, A.J. (1977).

"Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the Rhine river". Delft Hydraulics Laboratory, Publication No. 184, Delft, Netherlands.

SCHMIDT-NIELSEN, K. (1964).

"Animal Physiology", 2e ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, 118 p.

SERNE, R.J. (1977).

"Geochemical distribution of selected trace metals in San Francisco bay sediments". Dans: "Erda Symp. Ser.," 42: 280-296.

SHUBA, P.J., CARROLL, J.H. et WONG, K.L. (1977).

"Biological assessment of the soluble fraction of the standard elutriate test". Technical Report D-77-3, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

SHUBA, P.J., TATEM, H.E., CARROLL, J.H. (1978).

"Biological assessment methods to predict the impact of open-water disposal of dredged material". Technical Report D-78-50, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss.

SHUMAN, M.S. et WOODWARD, G.P. (1973).

"Chemical constants of metal complexes from a complexometric titration followed with anodic stripping voltammetry". Anal. Chem., 45: 2032-2035.

SINGER, P.C. (1977).

"Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metal in aquatic systems". Adv. Environ. Sci. Technol., 8: 155-182.

STOVER, R.C., SOMMERS, L.E. et SILVIERA, D.J. (1976).

"Evaluation of metals in wastewater sludge". J. Water Pollut. Contr. Fed., 48: 2165-2175.

STUMM, W. et MORGAN, J.J. (1970).

"Aquatic chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters", Wiley-Interscience, New York, N.Y., 583 p.

SUSTAR, J.F., WAKEMAN, T.H. et ECKER, R.M. (1976).

"Sediment-water interaction during dredging operations". Dans: "Proceedings of the specialty conference on dredging and its environmental effects". Am. Soc. of Civil. Eng. (ASCE), Alabama, p. 736-767.

TESSIER, A., AUCLAIR, J.C., CAMPBELL, P.G.C., VISSER, S., BISSON, M. et COUTURE, P. (1979a).

"Spéciation et disponibilité biologique de métaux traces dans les sédiments aquatiques". Rapport d'avancement des travaux pour la période du 1er mai 1978 au 31 novembre 1979. INRS-Eau, Sainte-Foy, 62 p.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. et BISSON, M. (1979b).

"Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". Anal. Chem., 51(7): 844-851.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1973a).

"Ocean dumping criteria". Federal Register, 38(94): 12872-12877.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1973b).

"Ocean dumping final criteria". Federal Register, 38(198): 28610-28621.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1975).

"Regulations governing discharge of dredged of fill material in navigable waters". Federal Register, 40(173): 41292-41298.

WAKEMAN, T.H. (1977).

"Release of trace constituents from sediments resuspended during dredging operations". Dans: "Chemistry of marine sediments". T.F. Yen, (ed.). Ann. Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan, p. 173-180.

WALDICHUK, M. (1973).

"Trends in methodology for evaluation of effects of pollutants on marine organisms and ecosystems". Dans: "Critical reviews in environmental control 1973", 3(3): 167-211.

WANG, L.K. et LEONARD, R.P. (1976).

"Dredging pollution and environmental conservation in the United States". Env. Cons., 3(2): 123-129.

WINDOM, H.L. (1973).

"Processus responsible for water quality changes during pipeline dredging in marine environments". Présenté à: "World Dredging Conference, Hamburg, Germany, p. 753-798.

YAPP, W.B. (1960).

"An introduction to animal physiology", 2e ed., Oxford University Press, Londres, 423 p..