

Record Number: 510
Author, Monographic: Campbell, P. G. C.//Tessier, A.//Bisson, M.
Author Role:
Title, Monographic: Étude intégrée de la qualité des eaux des bassins versants des rivières Saint-François et Yamaska. Volume 1 : secteur des métaux traces
Translated Title:
Reprint Status:
Edition:
Author, Subsidiary:
Author Role:
Place of Publication: Québec
Publisher Name: INRS-Eau
Date of Publication: 1976
Original Publication Date:
Volume Identification:
Extent of Work: 131
Packaging Method: pages, 103 tab., 46 fig., 9 annexes
Series Editor:
Series Editor Role:
Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche
Series Volume ID: 51
Location/URL:
ISBN: 2-89146-054-5
Notes: Rapport annuel 1975-1976
Abstract: Rapport rédigé pour le ministère des Richesses naturelles du Québec
50.00\$
Call Number: R000051
Keywords: rapport/ ok/ dl



MINISTÈRE DES RICHESSES NATURELLES

Direction générale des eaux

Service de la qualité des eaux

**Etude intégrée de la qualité des eaux des bassins
versants des rivières Saint-François et Yamaska.**

Volume 1 : Secteur des métaux traces.

Rapport final



Université du Québec

Institut national de la recherche scientifique

INRS-Eau

Etude intégrée de la qualité des eaux des
bassins versants des rivières Saint-François
et Yamaska.

Volume 1:
secteur des métaux traces

INRS-Eau
UNIVERSITE DU QUEBEC
C.P. 7500, Sainte-Foy
Québec G1V 4C7

RAPPORT SCIENTIFIQUE No 51
1976

Rapport rédigé pour
le ministère des Richesses naturelles, Québec

par
P.G. Campbell, A. Tessier, M. Bisson

ISBN 2-89146-054-5

DEPOT LEGAL 1976

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés

© 1976 - Institut national de la recherche scientifique

BIBLIOTHEQUE NATIONALE DU QUEBEC
Eléments de catalogage avant publication

Québec (Province) Service de la qualité des eaux.

Etude intégrée de la qualité des eaux des bassins versants des rivières Saint-François et Yamaska. - [Québec] : Ministère des richesses naturelles, Direction générale des eaux, Service de la qualité des eaux.

Etude réalisée par une équipe conjointe du Ministère des richesses naturelles (MRN - Qualité des eaux) et de l'Institut national de la recherche scientifique (INRS - Eau).

1. Eau - Qualité - Québec (Province) - Saint-François, Rivière (Yamaska). 2. Eau - Qualité - Québec (Province) - Yamaska, Rivière (Yamaska). I. Institut national de la recherche scientifique. Eau. II. Titre.

Vol. 1 : Secteur des métaux traces / par P.G. Campbell, A. Tessier, M. Bisson. - (Q.E.-16).

I. Campbell, Pierre G., 1943-. II. Tessier, André, 1940-. III. Bisson, Marc, 1949-. IV. (Collection : Québec (Province) Direction générale des eaux. Qualité des eaux ; Q.E.-16).
R5E2Q3/16

PARTICIPANTS A L'ETUDE:

Campbell, P.G.	professeur	INRS-Eau
Tessier, A.	professeur	INRS-Eau
Bobée, B.	professeur	INRS-Eau
Bisson, M.	agent de recherche	INRS-Eau
Fortin, R.	technicien	INRS-Eau
Geoffroy, M.	technicienne	INRS-Eau
Morin, R.	technicienne	INRS-Eau
Veilleux, B.	technicien	INRS-Eau
Gagné, R.	professionnel	MRN-Qualité
Trudel, G.	technicien	MRN-Qualité

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier les personnes suivantes qui ont bien voulu collaborer à la réalisation de ce rapport:

- Magella Cantin, informatiste, du Service de documentation de l'INRS-Eau, pour le support apporté à la réalisation finale de ce rapport;
- André Parent, dessinateur à l'INRS-Eau, pour la production des figures et graphiques;
- Lise Raymond, secrétaire à l'INRS-Eau, pour sa participation intéressée à la dactylographie du texte;
- Henri St-Martin, directeur du Service de la Qualité des eaux du Ministère des Richesses naturelles, pour son apport à la qualité scientifique de ce rapport.

RESUME

Dans le cadre d'une étude intégrée de la qualité des eaux des bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François, une équipe conjointe du Ministère des Richesses naturelles (MRN- Qualité des Eaux) et de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-Eau) a entrepris une étude des métaux traces dans ces deux bassins. Cette étude avait pour objectifs: i) de développer une méthodologie analytique sûre et flexible; ii) d'appliquer cette méthodologie aux bassins des rivières Yamaska et Saint-François afin d'étudier la distribution et le comportement des métaux traces dans ces milieux; iii) de formuler des recommandations en vue de la rationalisation du sous-réseau "métaux traces" pour les bassins de la Yamaska et de la Saint-François et quant à l'implantation de tels sous-réseaux dans d'autres bassins versants.

Dans ce cadre, une méthode de concentration des métaux traces par chélation-extraction a été mise au point. En ce qui a trait à la détermination de la capacité de complexation cationique (CCC), trois méthodes ont été essayées. Suite à une revue de la littérature et à des expériences réalisées afin de vérifier les protocoles expérimentaux, des recommandations précises ont pu être faites concernant les méthodes pour la détermination des métaux traces et de la CCC.

Ces techniques ont été appliquées aux bassins des rivières Yamaska et Saint-François; six stations (stations spéciales) dans chaque bassin versant furent échantillonnées pour les métaux traces (à six reprises) et la CCC (à dix reprises) entre juin 1974 et novembre 1975. A ces mêmes stations, on a mesuré d'autres paramètres physico-chimiques (concentrations de cations et anions majeurs, de substances nutritives: C-org, C-inorg, N-org, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃, P-org, P-ortho, P-inorg) et biologiques (potentiels de fertilité, autotrophe, hétérotrophe). De plus, trente-six stations dans les deux bassins versants ont été échantillonnées mensuellement par le MRN de novembre 1973 à novembre 1975 afin d'y mesurer les concentrations de fer et de manganèse dans les échantillons filtrés et non filtrés.

Le traitement de l'ensemble des données recueillies comprend l'étude de la variabilité temporelle des paramètres, de leur variabilité spatiale et de leurs

relations avec le débit; de plus, à chaque station, des débits massiques de métaux ont été calculés. Ce traitement des données permet de faire certaines recommandations concernant la rationalisation du réseau actuel d'échantillonnage et l'implantation de tels réseaux dans d'autres bassins versants.

Mots-clé: réseau / acquisition de données / qualité de l'eau / métaux traces / cadmium / cobalt / cuivre / fer / manganèse / nickel / plomb / zinc / capacité de complexation cationique / rivière / eaux courantes / spéciation.

Référence: Campbell, P.G., A. Tessier et M. Bisson. (1976). *Etude intégrée de la qualité des eaux des bassins versants des rivières Saint-François et Yamaska. Volume 1: Secteur des métaux traces*. INRS-Eau, rapport scientifique no 51, 131 p., 103 t., 46 f., 9 annexes. (Rapport soumis au Ministère des Richesses naturelles, Québec).

TABLE DES MATIERES

1.	Introduction	1
1.1	Généralités	2
1.2	Objectifs	3
2.	Spéciation des métaux traces	5
2.1	Spéciation physique	7
2.2	Spéciation chimique de la fraction en suspension	12
2.3	Spéciation de la fraction en solution	14
2.3.1	Approche expérimentale	14
2.3.2	Approche thermodynamique	16
2.3.3	Capacité de complexation	18
2.4	Spéciation des métaux traces - difficultés techniques	20
2.4.1	Echantillonnage	20
2.4.2	Séparation des phases soluble / particulaire	22
2.4.3	Problèmes de contamination, de pertes et d'effets de matrice	23
3.	Métaux traces	26
3.1	Mise au point d'une méthode analytique	27
3.1.1	Précautions pour éviter la contamination en métaux traces	27
3.1.2	Choix d'une méthode analytique	28
3.1.3	Vérification de la méthode choisie	32

3.1.4	Vérification de la conservation des échantillons d'eau	38
3.1.5	Choix et mise au point d'une méthode de digestion	39
3.2	Distribution des métaux traces dans les rivières Yamaska et Saint-François	41
3.2.1	Prélèvement et analyse des échantillons	42
3.2.2	Résultats et discussion	43
3.2.2.1	Cadmium et plomb	44
3.2.2.2	Cobalt et nickel	45
3.2.2.3	Cuivre et zinc	46
3.3	Distribution du fer et du manganèse dans les eaux des bassins des rivières Yamaska et Saint-François	63
3.3.1	Prélèvement et analyse des échantillons	63
3.3.2	Origine du fer et du manganèse	65
3.3.3	Formes du fer et du manganèse dans les eaux de surface	66
3.3.4	Résultats et discussions	69
3.3.4.1	Variation temporelle des concentrations	69
3.3.4.2	Variation spatiale des concentrations	70
3.3.4.3	Relations entre paramètres	72
3.3.4.4	Rapport des concentrations de fer ou de manganèse dans les échantillons filtrés sur celles dans les échantillons non filtrés	73
3.3.4.5	Comparaison avec les normes pour l'eau potable	74
3.3.4.6	Calcul des débits massiques	75
3.3.4.7	Variation saisonnière des débits massiques	76
3.3.4.8	Variation spatiale des débits massiques	76
4.	Capacité de complexation cationique	80
4.1	Introduction - Principes des méthodes analytiques	81
4.1.1	Méthode physico-chimique	81
4.1.2	Méthode colorimétrique	83

4.1.3	Méthode électrochimique	85
4.2	Mise au point des méthodes analytiques	85
4.2.1	Méthode physico-chimique	85
4.2.2	Méthode colorimétrique	90
4.3	Application et vérification des méthodes analytiques	92
4.3.1	Détermination de la capacité de complexation cationique des eaux des rivières Yamaska et Saint-François	92
4.3.2	Vérification des méthodes utilisées pour déterminer la capa- cité de complexation cationique	93
4.4	Discussion	101
4.4.1	Variation temporelle de la CCC	101
4.4.2	Evolution longitudinale de la CCC	104
4.4.3	Variation de la CCC avec le débit	107
4.4.4	Relations entre la CCC et les autres paramètres mesurés	107
5.	Conclusions et recommandations	112
5.1	Résumé des conclusions principales	113
5.1.1	Concernant les bassins	113
5.1.2	Concernant les stations	115
5.2	Recommandations concernant le plan d'échantillonnage	115
5.2.1	Fréquence de mesure	115
5.2.2	Localisation et densité des stations d'échantillonnage	118
5.3	Recommandations concernant la méthodologie analytique	119
5.3.1	Détermination des métaux traces	119
5.3.2	Détermination du fer et du manganèse	124
5.3.3	Capacité de complexation cationique (CCC)	127
5.4	Traitement mathématiques des données	130
	BIBLIOGRAPHIE	132

1. INTRODUCTION

1.1 Généralités

Les métaux traces, en dépit des faibles concentrations (normalement $< 10^{-6}M$), auxquelles ils se trouvent dans le milieu aquatique, y jouent un rôle d'importance reconnue. En ce qui concerne l'utilisation "directe" du milieu par les organismes vivants, cette importance découle des multiples rôles métaboliques que peuvent jouer les métaux traces. En effet, certains de ces oligo-éléments sont essentiels aux processus métaboliques (ex.: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Zn), tandis que d'autres sont toxiques envers des organismes aquatiques (ex.: As, Cd, Hg, Pb). Par ailleurs, certains éléments traces peuvent jouer un double rôle (Figure 1.1: élément trace essentiel à des concentrations faibles, toxique à des doses légèrement plus fortes).

Les métaux traces influencent également l'utilisation "indirecte" de l'eau pour fin d'approvisionnement. Des études épidémiologiques mettent en évidence certaines maladies humaines associées à l'ingestion de divers métaux traces contenus dans l'eau de consommation (Andelman, 1973). Schroeder et Darrow (1973) ont résumé les effets de plusieurs éléments traces sur la santé humaine en fonction de leur utilisation industrielle et de leur distribution naturelle. Reconnaisant cette importance, différents organismes gouvernementaux ont établi des normes plus ou moins rigoureuses pour réglementer le contenu en métaux traces de l'eau potable (Campbell, Tessier et Meybeck, 1974). A titre d'exemple, le Tableau 1.1 groupe des normes établies par le Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social du Canada. L'évidence dans les eaux de consommation de concentrations en éléments traces toxiques supérieures aux limites du maximum toléré devrait entraîner des mesures d'urgence.

Pour les organismes gouvernementaux chargés de l'aménagement, de la surveillance et du contrôle du milieu, le problème majeur réside dans le fait que les teneurs en éléments traces que l'on retrouve dans les eaux naturelles tendent à augmenter, en raison de la forte industrialisation de notre société. Il apparaît établi sur une échelle globale que le flux (rapport d'extraction) de plusieurs éléments (ex.: Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn) excède la vitesse naturelle de sédimentation de ces divers éléments dans l'océan (Stumm et Bilinski, 1972); on a également remarqué que les concentrations d'ions métalliques augmentaient progressivement dans les rivières européennes. La manifestation de cette

tendance mondiale est sûrement inévitable au Québec. Il semble donc essentiel que la concentration, la distribution et le comportement des métaux traces dans nos eaux soient établis, de façon à permettre une gestion rationnelle de la ressource qu'elles représentent.

1.2 Objectifs

Lorsqu'on se préoccupe du comportement des métaux traces dans l'eau et de leurs effets sur la santé publique ou sur la vie aquatique, il importe de connaître leurs *concentrations* et d'évaluer leur *disponibilité biologique*. Des techniques analytiques relativement simples permettent de déterminer les concentrations; par contre, l'évaluation de la disponibilité biologique implique la détermination des différentes formes sous lesquelles se présentent les métaux et/ou le développement de bio-essais sensibles à la présence ou à l'absence de métaux traces "disponibles".

Tel que défini dans l'entente MRN (Qualité) - INRS (Eau), l'objectif ultime du groupe Métaux Traces consistait à acquérir des connaissances et à développer des outils nécessaires à une gestion rationnelle et éclairée de la ressource eau en égard aux problèmes que peuvent poser les métaux lourds. Après une analyse conjointe du problème, qui tenait compte du nombre plutôt faible de données déjà disponibles, il a été décidé que la réalisation de cet objectif nécessiterait les étapes suivantes:

- développement d'une méthodologie analytique sûre et flexible:
 - . méthodes d'analyse;
 - . conservation d'échantillons;
 - . élimination de sources de contamination, d'erreurs;
- application de cette méthodologie et étude de la distribution et du comportement des métaux traces dans le milieu, en déterminant leurs:
 - . concentrations;
 - . formes;
 - . origines;
 - . disponibilité biologique (cet aspect est surtout traité dans un autre rapport (MRN-INRS, 1976 b));

- . impact potentiel et/ou actuel;
- formulation de recommandations quant à la rationalisation du sous-réseau "métaux traces" sur les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François, et à l'implantation de tels sous-réseaux sur d'autres bassins versants:
 - . choix de paramètres (élimination/addition);
 - . choix de méthodologie analytique;
 - . critères de localisation de stations d'échantillonnage;
 - . choix de fréquences de prélèvement/de mesure.

Le présent rapport présente les résultats des travaux effectués dans le cadre de cette étude. Après avoir fait le point sur la "spéciation" des métaux traces (chapitre 2), on traite (chapitre 3) du développement d'une méthodologie pour la détermination des métaux traces ainsi que des résultats de l'application de cette méthodologie aux bassins des rivières Yamaska et Saint-François. Le chapitre suivant (chapitre 4) traite du développement d'une méthodologie pour mesurer la capacité cationique de complexation et des résultats de l'application de cette méthodologie aux deux bassins. Finalement, pour terminer, les conclusions principales et les recommandations sont présentées (chapitre 5).

2. SPECIATION DES METAUX TRACES

Jusqu'à maintenant, un nombre restreint mais croissant de chercheurs s'est intéressé à la détermination de la "spéciation" des métaux traces dans le milieu aquatique. Par spéciation d'un métal, on entend la répartition de ce métal entre différents états physiques, chimiques ou électroniques. Comme l'indique le Tableau 2.1, on peut distinguer trois types de spéciation:

- la spéciation physique, qui implique des différences de dimension;
- la spéciation chimique, faisant appel à des différences d'association;
- la spéciation électronique, qui implique des différences d'état d'oxydation ou de liaison covalente.

Plusieurs raisons sont à l'origine de cet intérêt croissant pour la spéciation. En effet, cette connaissance peut renseigner sur les divers aspects suivants:

dynamique: de l'amont à l'aval, la concentration totale d'un élément trace peut demeurer constante alors que des échanges d'une forme à l'autre se produisent. En déterminant la spéciation à des stations successives, on peut suivre la dynamique de ces transformations, ce qui mène à une meilleure compréhension des mécanismes d'échange.

toxicité: certaines formes chimiques d'un élément sont souvent plus toxiques que d'autres. La disponibilité biologique d'un élément peut dépendre de la forme sous laquelle on le trouve dans le milieu aquatique. Ainsi, la connaissance de la spéciation d'un élément et de la toxicité de ses diverses formes chimiques procurera plus de renseignements que la seule connaissance de la concentration totale.

connaissance de l'origine: la détermination de la spéciation permet souvent de distinguer la fraction des éléments qui provient de l'érosion de celle originant d'une source ponctuelle de contamination. Par exemple, la fraction des éléments mineurs liés à la matrice cristalline provient généralement de l'érosion de la croûte terrestre.

C'est en raison de ces nombreux renseignements que procure la spéciation, que quelques chercheurs ont tenté d'élaborer des protocoles expérimentaux permettant

de différencier les formes de métaux traces présentes dans le milieu aquatique.

2.1 Spéciation physique

La technique de séparation la plus couramment utilisée pour la spéciation physique est la filtration. Elle permet de distinguer les fractions "soluble" et "insoluble" (en suspension) des métaux traces. La définition de la première fraction est arbitraire: normalement, on la définit comme celle qui n'est pas retenue par une membrane ayant des pores de diamètre nominal égal à 0.45 μ -mètre (μ m). Quelques chercheurs ont, par contre, utilisé l'ultrafiltration, la centrifugation ou la dialyse comme moyen de séparation.

Dans une étude exhaustive échelonnée sur cinq ans, plus précisément d'octobre 1962 à septembre 1967, Kopp et Kroner (1967) ont effectué, sur des échantillons filtrés sur membrane (0.45 μ m) ou non filtrés, plus de 30,000 analyses de divers éléments traces pour plusieurs rivières des Etats-Unis. Ils ont effectué des prélèvements dans diverses régions des Etats-Unis; chacune des stations d'échantillonnage se situait dans une région rencontrant au moins un des critères suivants:

- forte densité de population (soit humaine, soit animale);
- activité industrielle intense;
- récréation;
- frontière nationale ou d'Etat;
- endroit de problème "potentiel".

Le Tableau 2.2 groupe le pourcentage de fréquence de détection des éléments ainsi que leur concentration moyenne dans les deux fractions. A l'examen des résultats, on peut tirer certaines conclusions:

- le zinc, le cuivre et le baryum montrent chacun, pour les deux fractions, des fréquences à peu près identiques et des concentrations semblables;
- le strontium, le bore et le nickel sont présents principalement en solution;

- le cadmium, l'argent, le cobalt et le vanadium ne sont présents que rarement, et exclusivement dans la fraction en solution;
- le fer, le manganèse et l'aluminium sont présents dans pratiquement tous les échantillons et à des concentrations relativement élevées dans la fraction en suspension;
- le béryllium n'est présent qu'à des concentrations très faibles dans les deux fractions.

Kopp et Kroner ont noté plusieurs concentrations excédant les normes généralement acceptées aux Etats-Unis: 0.6% des 30,000 déterminations excède la limite permise. Le plus grand nombre de valeurs supérieures au maximum toléré pour l'eau potable (voir le Tableau 1.1) a été mesuré pour les bassins de drainage de la rivière Ohio et du lac Erié où ils en ont enregistrées respectivement 81 et 18. Par contre, dans les bassins de l'état de l'Alaska, ils en ont noté qu'un seul cas. Le manganèse, l'arsenic, le plomb, le fer et le cadmium sont, dans l'ordre, les cinq éléments qui excèdent le plus souvent le maximum toléré.

On ne doit cependant pas considérer les résultats de Kopp et Kroner comme étant des résultats représentatifs de toutes les régions du globe. En effet, Konovalov, Ivanova et Kolesnikova (1967a; b) ont effectué, en Russie asiatique et européenne, une étude exhaustive similaire à celle de Kopp et Kroner. Cette étude est particulièrement intéressante car certaines régions de la Russie présentent des conditions physiographiques semblables à celles trouvées dans la province de Québec. La Russie asiatique possède un climat rigoureux, des régions marécageuses et même du pergisol dans les régions de l'est. Il en résulte une érosion mécanique et chimique faible et, par conséquent, une faible minéralisation de l'eau des rivières. En Russie européenne on trouve un climat plus tempéré que le précédent. Le Tableau 2.3 groupe les résultats moyens obtenus pour les deux régions de la Russie.

Les résultats sont peu différents pour les deux régions de la Russie, sauf pour le manganèse, le molybdène et l'argent. En effet, on retrouve en Russie européenne 3 à 4 fois plus de manganèse dans les deux fractions et 5 fois plus de molybdène en suspension qu'en Russie asiatique. Par contre, la concentration de l'argent dans la fraction en suspension est 4 fois plus élevée en Russie asiatique.

Si on compare les résultats de Konovalov et de ses collègues avec ceux de Kopp et Kroner, on observe des différences remarquables:

- contrairement aux chercheurs Russes, Kopp et Kroner n'ont pas décelé de vanadium en suspension et ont, par contre, trouvé du plomb en solution;
- les deux groupes de chercheurs détectent du cobalt et de l'argent exclusivement dans une des deux fractions, mais cette fraction est différente pour les deux groupes;
- Kopp et Kroner trouvent une plus grande quantité de fer que Konovalov dans les deux fractions.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences entre les résultats des deux groupes de chercheurs:

méthodes d'échantillonnage et choix de l'emplacement des stations

Les résultats peuvent dépendre de la méthode d'échantillonnage (ex.: intégration d'une section transversale, intégration en un point en fonction du temps). Malheureusement, aucun des auteurs ne mentionne la méthode d'échantillonnage utilisée. Nous connaissons les critères de Kopp et Kroner pour le choix des stations (voir ci-dessus), mais nous ignorons ceux de Konovalov et de ses collègues.

méthode analytique

Pour la filtration de leurs échantillons, Kopp et Kroner ont employé des membranes ayant des pores de diamètre nominal de 0.45 μm , tandis que Konovalov et ses collègues ont, dans certains cas, filtré des échantillons plusieurs fois sur une même membrane dont nous ignorons la dimension des pores.

caractéristiques physiographiques et climatiques

Les caractéristiques physiographiques (nature du bassin de drainage, relief, végétation, etc...) et climatiques (température, précipitation) peuvent évidemment influencer la teneur des éléments traces

dans les eaux naturelles. Il est cependant difficile de préciser l'importance relative des différences physiographiques et climatiques qui existent entre la Russie et les Etats-Unis.

Une étude moins exhaustive, quoique très pertinente, a été réalisée par Merritt (1975) sur la rivière des Outaouais. Il a étudié la distribution de 35 éléments traces entre la solution et les sédiments en suspension à sept stations représentant soit des régions non polluées, soit des régions polluées par les rejets industriels ou municipaux. La technique de séparation était la filtration sur membrane (0.45 μm). Dans le Tableau 2.4 sont présentés quelques-uns de ses résultats. On y observe de très grandes variations dans les pourcentages de métaux traces dans la fraction suspension sauf pour l'argent qui se retrouve presque totalement en solution. Merritt a noté que:

- même s'il y a un apport important d'un élément trace, dû par exemple à un rejet industriel ponctuel, l'augmentation de concentration observée dans la rivière n'est que transitoire, indiquant un équilibre entre les sédiments et le biota;
- les pourcentages d'éléments traces liés aux sédiments en suspension sont généralement plus élevés à une station localisée en aval de rejets d'une usine de pâte et papier, où on observe également une forte valeur de turbidité.

Gibbs (1973) a déterminé la distribution de plusieurs éléments traces entre les fractions soluble et insoluble en utilisant la filtration sur membrane (0.45 μm). Ses résultats, n'apparaissant qu'en pourcentages dans les deux fractions, sont présentés dans un tableau comparatif (voir le Tableau 2.7). Pour les deux fleuves étudiés, l'Amazone et le Yukon, les métaux traces étudiés (Co, Cr, Cu, Fe, Mn et Ni) sont transportés surtout en suspension.

Perhac (1972, 1974) a récemment étudié la distribution de plusieurs métaux traces entre les fractions soluble, colloïdale et particulaire sur six échantillons prélevés dans trois cours d'eau de l'état du Tennessee. La séparation (solution - colloïdes - particules) était effectuée par centrifugation en continu de grands volumes d'eau (environ 100 litres) et l'analyse des métaux traces était effectuée sur chacune des fractions. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.5.

D'après ce tableau, les plus hautes teneurs (ppm de métaux traces dans les solides) en métaux traces se retrouvent dans l'ordre suivant:

colloïdes > particules > solides dissous.

Par contre, étant donné les quantités de solides mesurées dans les rivières échantillonnées:

solides dissous: 91.3 - 98.6%;
 colloïdes : 0.04 - 0.35%;
 particules : 1.3 - 8.6%,

il s'ensuit que, lorsqu'on se reporte à l'échantillon d'eau original (comportant les colloïdes et les particules), on observe l'ordre suivant (sauf pour Fe et Mn) pour le transport des métaux traces:

solution > particules > colloïdes.

Tout récemment, Benes et Steinnes (1974) ont mis au point une technique de dialyse *in situ*, dans le but d'isoler les formes solubles de divers métaux traces. Un sac à dialyse (diamètre moyen des pores de 4.8 nanomètres), rempli d'eau déminéralisée et ultrafiltrée, est immergé directement dans le cours d'eau étudié pendant le temps nécessaire pour établir l'équilibre entre l'intérieur et l'extérieur du sac (≤ 1 semaine). Toute perte de métal sur la membrane de dialyse (adsorption, précipitation) est compensée par les apports provenant du milieu naturel externe, lequel constitue une réserve infinie par rapport au faible volume de solution dans le sac. La comparaison des concentrations de divers métaux dans la solution dialysée avec celles dans l'eau naturelle non filtrée permet de calculer, pour chaque métal, le pourcentage qui se trouve sous forme soluble. Le Tableau 2.6 présente les résultats de l'application de cette approche aux eaux de la rivière Glomma (Norvège), un grand cours d'eau relativement peu influencé par l'homme.

Pour compléter cette discussion de la spéciation physique des métaux traces, considérons le Tableau 2.7 où on compare les résultats des différents auteurs, exprimés sous forme du rapport { % en solution / % en suspension }. C'est une forme de présentation qui permet de comparer ces différents résultats. L'examen du tableau

montre clairement:

- que l'on ne peut généraliser, pour un métal donné, le mode de transport (solution vs sédiments en suspension) d'un milieu à l'autre sauf peut être pour le fer et le strontium;
- que, pour une rivière donnée, on ne peut transposer le mode de transport d'un élément à l'autre.

2.2 Spéciation chimique de la fraction en suspension

La plupart des chercheurs dans ce domaine ont étudié la distribution des éléments traces dans des échantillons de sédiments en soumettant ces derniers à une série d'attaques chimiques sélectives (Gibbs, 1973; Chester et Hughes, 1967; Nissenbaum, 1972; Perhac, 1972, 1974). Ces lessivages ont été, pour la plupart, empruntés de la chimie des sols. Parmi ces quelques travaux, seuls ceux de Gibbs et de Perhac portent sur les mécanismes de transport de métaux traces dans les eaux courantes. On traitera d'abord en détail de l'approche de Gibbs, laquelle sert de point de départ à nos travaux.

Gibbs a étudié la distribution de plusieurs éléments traces dans des échantillons de sédiments en suspension en les soumettant à quatre lessivages successifs. Les réactifs utilisés, les formes solubilisées correspondantes, ainsi que la disponibilité biologique proposée pour chacune des fractions sont groupés dans le Tableau 2.8. On doit noter que ces attaques chimiques partielles libèrent successivement les métaux liés à chacune de ces fractions.

Comme application de ce protocole, Gibbs a étudié la distribution du fer, du nickel, du chrome, du cobalt, du cuivre et du manganèse dans les sédiments en suspension de deux grands fleuves, l'Amazone et le Yukon. Il s'agit de deux cours d'eau peu influencés par les activités urbaines ou industrielles, et soumis à des conditions climatiques très différentes. Les résultats sont groupés dans le Tableau 2.9. A l'examen de ce tableau, on peut tirer certaines conclusions intéressantes:

- pour chacun des éléments étudiés, on observe des résultats assez semblables pour les deux fleuves;
- tous les éléments étudiés sont transportés surtout dans la fraction en suspension;
- le fer et le nickel se trouvent partagés surtout entre les formes cristallines et précipitées, lesquelles rendent compte de 79-93% du métal transporté;
- le cuivre, la chrome et le cobalt sont transportés principalement dans la fraction cristalline;
- le manganèse est transporté principalement dans la fraction précipitée;
- les deux fractions les plus importantes pour le transport des métaux traces sont la fraction cristalline et la fraction précipitée; ces métaux sont donc probablement peu disponibles biologiquement dans ces fleuves.

Perhac (1974), simultanément à son travail de spéciation physique décrit précédemment (voir la section 2.1), a étudié des échantillons de sédiments de fond. Il a constaté qu'une attaque de ces sédiments avec NH_4OAc ne lessivait pratiquement aucun métal trace; de plus, l'attaque avec le dithionite de sodium ne libérait que 10-20% des métaux traces étudiés: Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn.

Perhac a également comparé la minéralogie, obtenue par diffraction de rayons-X, et l'analyse chimique des métaux traces pour des fractions de sédiments de fond de différentes dimensions, ce qui lui a permis de tirer certaines conclusions. D'après lui, les métaux traces contenus dans les sédiments de fond seraient peu disponibles au biota, étant donné leur mode d'association aux sédiments: ils feraient partie de la structure des carbonates ou seraient liés aux oxydes de fer. D'après Perhac, ces conclusions s'appliqueraient également aux sédiments en suspension, étant donné qu'il a constaté que leur composition minéralogique était très semblable à celle des sédiments de fond, pour de mêmes dimensions des grains.

Les résultats de Perhac sont très différents de ceux de Gibbs en ce qui a trait au transport relatif des métaux traces dans la solution ou sur les sédiments en suspension. Par contre, en ce qui concerne la spéciation chimique des métaux traces sur les sédiments en suspension, l'accord est meilleur. Les deux auteurs trouvent qu'un fort pourcentage des métaux traces liés aux sédiments en suspension font partie de la matrice cristalline; ils suggèrent qu'ils sont ainsi peu disponibles au biota. Les résultats de Gibbs montrent cependant une plus grande importance de la fraction précipitée ou co-précipitée que ceux de Perhac.

2.3 Spéciation de la fraction en solution

Comme l'indique le Tableau 2.1, la phase soluble comprend des métaux "libres" (c'est-à-dire des formes hydratées), des métaux complexés à des ligands inorganiques autres que l'eau, et des métaux associés à la matière organique (c'est-à-dire des formes complexées ou chélatées). A titre d'exemple, le Tableau 2.10 présente quelques ligands organiques et inorganiques représentatifs. La distribution d'un métal donné parmi les diverses formes possibles dépend des facteurs suivants:

- la concentration totale du métal $[M]_T$;
- la concentration d'autres espèces cationiques, $[H^+]$, [cations compétitifs];
- la concentration des ligands potentiels $[L]$;
- la stabilité relative des différents complexes possibles (K);
- la cinétique de formation et de dissociation de ces complexes (k_f, k_d).

2.3.1 Approche expérimentale

La spéciation des éléments traces transportés en suspension (voir la section 2.2) se différencie nettement de celle des métaux présents en solution. Dans le premier cas, les formes de métaux sont, par définition, distinctes de la phase aqueuse et donc isolables, tandis que dans le second cas elles sont dissoutes, plus ou moins labiles, et difficilement isolables.

En raison des difficultés inhérentes à l'isolation des divers complexes, les quelques chercheurs dans ce domaine ont dû se contenter d'approches expérimentales indirectes. En général, ces approches comportent la détermination de la concentration totale du métal, $[M]_T$, parallèlement au dosage de certaines classes "opérationnelles" (voir le Tableau 2.11) qui ne correspondent que rarement à des entités chimiques bien définies. Leur détermination permet néanmoins d'établir une spéciation approximative des métaux en solution, comme en témoigne le Tableau 2.12.

A titre d'exemple, le Tableau 2.13 présente une compilation de résultats représentatifs obtenus pour quelques métaux traces en employant de telles techniques. La variété des milieux étudiés et la diversité des techniques employées

rendent difficile sinon impossible la comparaison des divers résultats. En effet, la caractéristique la plus remarquable des données, même pour l'élément le plus étudié (Cu), est probablement leur variabilité, que ce soit pour un métal donné (en comparant soit les différentes techniques expérimentales, soit les différents types d'eau) ou pour une technique donnée (en comparant les résultats pour différents métaux).

Comme exemple définitif de ce genre d'approche pour l'étude de la spéciation des métaux traces en solution, soulignons les travaux effectués par Stiff (1971a, b), en Angleterre. En effet, son étude des différentes formes solubles de cuivre, présentes dans les eaux naturelles, constitue un des rares efforts intégraux dans ce domaine. A l'examen de l'ensemble des résultats obtenus par Stiff, aussi bien pour les eaux de rivière que pour les eaux résiduaires traitées (traitement primaire ou secondaire), on constate que la concentration en cuivre libre $[Cu^{2+}]$ est toujours inférieure à 3% du cuivre total en solution. On peut de plus dégager l'importance relative des agents complexants dans les différents types d'eaux. Ainsi, on retrouve les ordres suivants parmi les divers ligands potentiels:

- dans les eaux de rivière:
acides aminés \geq carbonate \gg acides humiques;
- dans les eaux résiduaires après traitement primaire:
"cyanure" $>$ acides aminés \geq acides humiques \gg carbonate;
- dans les eaux résiduaires après traitement secondaire:
acides aminés \geq acides humiques $>$ carbonate.

A titre d'exemple, le Tableau 2.14 groupe quelques résultats représentatifs choisis parmi les nombreux essais de Stiff.

L'importance de la complexation que trouve Stiff dans le cas du cuivre (97% du $[Cu]_T$) ne s'applique pas nécessairement aux autres oligo-éléments. Des considérations d'ordre électrostatique suggèrent que la charge d'un cation métallique, son rayon, de même que ses électrons "d" non-liants influencent la stabilité de ses complexes. Il s'ensuit que différents cations, introduits dans la même eau naturelle, peuvent être plus ou moins complexés, selon leur structure électronique. Par exemple, pour les métaux de transition appartenant à la même période atomique que le cuivre (c'est-à-dire les formes bi-

valentes de chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, et zinc), c'est le cuivre qui forme, avec la plupart des ligands, les complexes les plus stables (voir la Figure 2.1); le zinc, par exemple, a moins tendance à former des complexes. En accord avec ce comportement théorique, on peut noter dans le Tableau 2.13 que la fraction de métal complexé dans les eaux naturelles était moins importante pour le zinc (Chau et Lum-Shue-Chan, 1974) et le cadmium (Gardiner, 1974) que pour le cuivre, tout en étant significative.

2.3.2 Approche thermodynamique

Comme complément à l'approche expérimentale décrite ci-haut, plusieurs auteurs ont élaboré des modèles mathématiques basés sur des équilibres thermodynamiques (ex.: Stumm et Morgan, 1970; Morel et Morgan, 1972; Zirino et Yamamoto, 1972). Ces modèles, utilisant comme données d'entrée les concentrations totales des divers métaux et ligands présents, ainsi que les constantes de stabilité pour les divers complexes potentiels, permettent la solution de l'ensemble des équations simultanées impliquées, et donnent comme résultat la distribution à l'équilibre des différentes formes de chaque métal.

A titre d'exemple, le Tableau 2.15 présente un résumé des formes prédominantes de quelques métaux traces; le calcul a été fait pour une eau douce hypothétique ayant des concentrations typiques des divers constituants minéraux (15 métaux, 7 ligands inorganiques; Morel et al., 1973). Pour obtenir les résultats présentés dans ce tableau, les auteurs ont fixé le p_e soit à +12 (eau oxygénée - ex.: une rivière turbulente), soit à -4 (eau désoxygénée - ex.: l'hypolimnion anoxique d'un lac), et ils ont fait varier le pH de 5 à 9.5 pour chaque condition d'oxygénation. Le comportement des divers métaux se résume ainsi: dans le milieu oxydant, les ions libres prédominent à bas pH, alors que les oxydes et les hydroxydes forment des précipités solides à des pH élevés; dans le milieu réducteur, les sulfures insolubles prédominent nettement. En général, les métaux sont soit libres (bas pH), soit contrôlés par des phases solides (pH élevés) impliquant les ligands surabondants. Selon ces calculs, *seulement cinq complexes solubles s'avèrent importants*: CuCO_3 , HgCl_2 , HgS_2^{2-} , $\text{Hg}(\text{SH})_2$ et AgCl .

Rappelons-nous que ces résultats sont valables pour des eaux ne contenant pas de matière organique; ils ne tiennent pas compte des ligands organiques normalement présents dans les eaux de surface. En ce qui concerne les ligands

monomères simples (ex.: acides aminés, acides carboxyliques), on peut fixer une limite supérieure de concentration ($\leq 10^{-5}M$) et évaluer leur pouvoir complexant ($\propto K [L]$). Cependant, pour les ligands polymères (ex.: protéines, polysaccharides, acides fulviques, acides humiques), qui sont généralement moins biodégradables et plus répandus que les ligands monomères, on ne connaît ni leur concentration ni la stabilité de leurs complexes (Stumm et Brauner, 1975). Il s'avère donc impossible de construire des modèles réalistes pour les eaux contenant de la matière organique complexante.

Les chercheurs dans ce domaine ont dû se contenter d'étudier quelques ligands organiques modèles (ex.: Morel et al., 1973; Stumm et Brauner, 1975). Des ligands monomères représentatifs sont introduits dans le calcul à des concentrations de plus en plus importantes, et on suit les répercussions de cette addition progressive sur la distribution des métaux traces présents. Dans une de ces études (Stumm et Brauner, 1975), on "ajoutait", à un milieu de composition inorganique semblable à l'eau de mer, de la matière organique complexante consistant en un mélange équimolaire d'acide acétique, d'acide citrique, d'acide tartrique, de glycine, d'acide glutamique et d'acide phthalique. Ce mélange contient les groupements fonctionnels - OH, - COOH et - NH₂, qui sont soupçonnés d'être responsables des propriétés complexantes de la matière organique biogénétique. Comme principaux résultats de cette titration hypothétique, mentionnons les suivants:

- Même à des concentrations beaucoup plus grandes que celles trouvées dans l'eau de mer, les ligands étudiés n'influencent guère la distribution des métaux traces (Fe, Mn, Cd, Ni, Pb, Co, Ag et Zn); seule la distribution du cuivre fait exception à cette généralisation, étant sensible à l'addition de tels ligands même à de faibles concentrations de ces derniers (voir le Tableau 2.16).
- A l'équilibre, environ 1/3 des groupements fonctionnels se trouvent liés aux cations, en grande partie combinés avec le calcium et le magnésium.
- Même à des concentrations élevées ($\rightarrow 100 \mu g \ell^{-1}$), ni l'acide acétique (ligand mono-coordinant) ni les acides aminés ne réagissent de façon significative avec les métaux traces; ce sont plutôt les acides polycarboxyliques (citrique et tartrique) qui sont responsables de la faible complexation observée.

Il importe de souligner que les conclusions auxquelles l'approche thermodynamique nous conduit dépendent beaucoup des valeurs choisies pour les diverses constantes d'équilibre. Pour certains complexes, le choix d'une constante de stabilité est relativement facile; pour d'autres espèces, cependant, il existe toute une gamme de valeurs pour la constante de stabilité, et le choix d'une valeur appropriée devient un peu arbitraire. Les distributions calculées restent alors provisoires et sujettes à modification à mesure que les valeurs des constantes d'équilibre sont précisées. Elles constituent néanmoins un cadre de référence utile, qui permet une meilleure compréhension du comportement des métaux traces dans les eaux naturelles, et de l'influence de différentes variables sur ce comportement (Morel et al., 1973; Stumm et Brauner, 1975).

2.3.3 Capacité de complexation

Ayant souligné le rôle important que joue la complexation dans la spéciation de métaux traces solubles, considérons maintenant comment aborder ce sujet dans le cadre d'un programme de "monitoring". Il faut d'abord admettre que l'application, au niveau d'un réseau, d'approches comme celle de Stiff, (1971b), quoique intéressante en principe, est impensable; une telle étude approfondie ne pourrait être effectuée que sur un nombre limité d'échantillons. Pour les fins du monitoring, il faut plutôt envisager une mesure globale qui rendra compte de la totalité des ligands présents dans une eau donnée.

Dans une même eau, à l'intérieur de la même matrice inorganique et organique, les métaux traces présents vont être différemment complexés. En négligeant les aspects cinétiques de la complexation, et à condition que $[L]_D > [M]_T$, le degré de complexation, ΔpM , d'un métal donné sera indépendant de sa propre concentration et dépendra des concentrations des ligands individuels ainsi que des constantes de stabilité impliquées. On peut l'exprimer:

$$\Delta pM = \log \frac{[M]_T}{[M^{Z+}]} = \log \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \beta_j [L_i]^j \right)$$

où

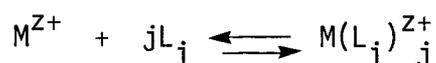
$[M]_T$ = concentration totale du métal

$[M^{Z+}]$ = concentration du métal libre, non-complexé

$[L]_D$ = concentration totale des ligands disponibles

L_i = i-ième ligand dans une série de m ligands

β_j = constante de stabilité pour la réaction



A partir de telles considérations, on peut développer le concept de capacité de complexation cationique (CCC) d'une eau donnée; il s'agit d'une mesure intégratrice (cf. les demandes biochimiques ou chimiques en oxygène) qui rend compte de la capacité ou du pouvoir d'une eau à complexer des métaux traces. La caractérisation complète de cette capacité de complexation impliquerait la détermination des paramètres suivants:

$[L]_T$ concentration totale de ligands ou de sites de complexation;

$[L]_D$ concentration de ligands ou de sites disponibles (c'est-à-dire libres ou faiblement complexés);

K constante globale de stabilité apparente ou conditionnelle;

k_f constante de vitesse pour la formation du complexe;

k_d constante de vitesse pour la dissociation du complexe.

Comme en témoigne le Tableau 2.17, plusieurs protocoles expérimentaux ont été suggérés pour caractériser les propriétés complexantes des eaux naturelles. A l'examen de ce tableau, on note que la plupart des chercheurs dans ce domai-

ne se sont limités à une détermination de la concentration en ligands disponibles $[L]_d$, sans se préoccuper des autres paramètres. A titre comparatif, nous avons groupé au Tableau 2.18 des valeurs obtenues pour ce paramètre, $[L]_d$, dans diverses eaux. La concentration en ligands disponibles varie entre $4 \times 10^{-8} M$ et $1 \times 10^{-4} M$, soit une gamme d'environ quatre ordres de grandeur (10^4); de même, les valeurs estimées pour la constante globale de stabilité couvrent une gamme très étendue (10^5 à 10^{14}).

En raison du nombre plutôt restreint de résultats et du manque d'essais comparatifs (c'est-à-dire des déterminations effectuées sur le même échantillon d'eau en employant différentes méthodes analytiques), on ne peut conclure qu'il existe une gamme naturelle très étendue de valeurs; les différences apparentes peuvent être imputables à des artefacts expérimentaux. Soulignons, cependant, qu'un tel paramètre (CCC), dont les variations inhérentes sont très grandes, est évidemment plus intéressant à suivre et plus instructif qu'un paramètre qui varie peu.

2.4 Spéciation des métaux traces - difficultés techniques

La détermination de la spéciation d'un métal donné est le fruit de plusieurs étapes, chacune comportant des difficultés et pouvant être source d'erreur. Nous discuterons ici brièvement des difficultés rencontrées au niveau de l'échantillonnage, de la séparation des phases et du dosage des métaux traces.

2.4.1 Echantillonnage

Il est bien connu que les concentrations de sédiments en suspension peuvent varier beaucoup dans une section transversale d'un cours d'eau. La représentativité de l'échantillon prélevé dépendra de la procédure de prélèvement et du type d'échantillonneur utilisé.

Guy (1970) a décrit les facteurs qui influencent la distribution des sédiments en suspension dans un cours d'eau. Les variations les plus importantes sont observées pour les plus grosses particules. Les sédiments fins sont maintenus en suspension facilement et sont dispersés à travers la section transversale d'après les lois de la dispersion des suspensions. Par

contre, le transport des sédiments plus grossiers dépend de plusieurs facteurs comme la forme du lit, la profondeur du cours d'eau, la vitesse de courant, la turbulence, etc.

Plusieurs procédures ou techniques (Stichling, 1969; Guy, 1970; Guy et Norman, 1970; USGS, 1972) ont été suggérées pour obtenir des échantillons représentatifs d'une section transversale d'un cours d'eau. Par ces techniques, on vise à obtenir une concentration moyenne de sédiments en suspension dans une section transversale du cours d'eau. Il s'agit de recueillir des échantillons intégrant des colonnes d'eau verticales dans la section. L'intégration se fait en déplaçant l'échantillonneur, de bas en haut ou l'inverse, et à une vitesse uniforme, alors qu'il se remplit. Le nombre de prélèvements et leur position dans la section dépendront du cours d'eau, du type de sédiments transportés ainsi que de la précision désirée.

En plus des erreurs inhérentes à tout échantillonnage d'un phénomène, d'autres erreurs peuvent être associées à l'utilisation de l'échantillonneur. L'échantillonnage de sédiments en suspension dans un cours d'eau présente de plus grandes difficultés que l'échantillonnage de la solution en vue de déterminer les concentrations de solutés. Lors de l'échantillonnage de la solution, il ne se produit pas de séparation soluté-solvant. Par contre, dans le cas des sédiments en suspension, les densités du solide et du liquide sont assez différentes, étant respectivement environ 2.65 et 1.0. En raison de ces différences de densité, les sédiments ont tendance à se séparer de l'eau à des points où la vitesse du courant change; il a été vérifié que cette séparation se produit rapidement pour des particules plus grandes que 0.06 mm (USGS, 1972). Pour que l'échantillon recueilli soit représentatif du mélange eau-sédiment au voisinage immédiat du point ou de la zone d'échantillonnage et au temps d'échantillonnage, il faut alors que l'échantillonneur ait une forme ne perturbant pas les caractéristiques du débit près de l'endroit où se fait la prise d'eau.

Les caractéristiques d'un bon échantillonneur, ainsi que les différents types d'échantillonneurs couramment utilisés, sont décrits dans la littérature (Jordan, 1965; Stichling, 1969; Guy et Norman, 1970; USGS, 1972; Parr *et al.*, 1974). Il faut cependant distinguer deux types d'échantillonneurs

de sédiments en suspension. Il y a d'abord ceux qui sont utilisés pour recueillir de petits échantillons de sédiments en suspension. Ils ont souvent la forme d'un poisson ou d'un cylindre ouvert aux deux extrémités. Faciles d'utilisation sur le terrain, ils sont employés lorsqu'on veut déterminer les concentrations de sédiments en suspension. Par contre, lorsqu'il est nécessaire de prélever de gros volumes d'échantillons, comme c'est souvent le cas si on veut déterminer la spéciation des métaux liés aux sédiments en suspension, il faut utiliser un système de pompage en s'assurant que la vitesse d'entrée de l'eau dans l'échantillonneur est égale ou légèrement supérieure à la vitesse du courant. Ce dernier type d'échantillonneur est cependant plus fragile et plus compliqué à opérer sur le terrain que le premier, notamment parce qu'il exige l'emploi d'une source d'électricité, de boyaux flexibles, etc.

2.4.2 Séparation des phases soluble / particulaire

Dans une étude de la spéciation de métaux traces, le fractionnement physique de l'échantillon est normalement une étape préalable aux analyses chimiques. Comme le montre le Tableau 2.19, il existe plusieurs techniques pour la séparation physique des formes de métaux traces, selon les différences de dimension moléculaire ou encore de densité.

Les techniques de filtration, d'ultrafiltration et de dialyse impliquent nécessairement le contact entre l'échantillon original et une membrane solide quelconque, ainsi que le passage de l'eau et des solutés à travers cette membrane. De telles techniques sont sujettes à des problèmes de contamination par la membrane ou son support (en matière organique ou en métaux traces), d'adsorption de métaux sur la membrane, et d'obstruction progressive de la membrane (porosité effective variable; capacité limitée). L'importance relative de chacun de ces problèmes dépendra des étapes subséquentes du protocole expérimental, c'est-à-dire des analyses que l'on compte faire sur le résidu ou sur le filtrat.

Dans le Tableau 2.20, on définit trois classes d'application de la filtration, et on suggère des critères qui pourraient guider le choix de membrane pour chacune de ces classes. Il est à noter que les études de spéciation feront appel surtout aux applications de type 3, et en partie à celles du type 2.

Le Tableau 2.21 présente un résumé des problèmes rencontrés par d'autres chercheurs en employant les techniques de filtration, d'ultrafiltration ou de dialyse pour l'étude de métaux dans les eaux naturelles. Le nombre plutôt restreint de références reflète le fait que l'on ne reconnaît que depuis récemment les problèmes potentiels occasionnés par l'emploi de ces techniques. Actuellement, dans une étude semblable, il n'y a d'autre choix que de vérifier les techniques employées et d'évaluer l'importance des divers problèmes indiqués dans le Tableau 2.21. Quant à la centrifugation, elle aussi est sujette à des problèmes semblables (contamination, pertes), mais à un degré moindre que les techniques impliquant des membranes (Burrell et Wood, 1969). *En d'autres termes, il n'existe pas encore de protocole de séparation de phases que l'on pourrait adopter sans faire de vérifications.*

2.4.3 Problèmes de contamination, de pertes et d'effets de matrice

Lorsqu'on détermine les métaux traces dans le milieu aquatique, on est inévitablement confronté avec des problèmes de contamination, de perte de métaux et d'effet de matrice (Hume, 1973). La contamination des échantillons peut provenir de l'échantillonneur, des contenants, des appareils, des réactifs et même de l'air ambiant. Robertson (1968a) a discuté des possibilités de la contamination en métaux traces par les matériaux (verres, caoutchouc, polychlorure de vinyle, Teflon, etc...), les contenants, les solvants et les réactifs utilisés pour l'analyse de l'eau de mer.

Des pertes de métaux traces dans les échantillons peuvent se produire pendant l'entreposage ou les manipulations par:

- adsorption (Eichholz *et al.* 1965; Robertson, 1968 b; Struempfer, 1973; Dokiya, 1974; Issaq et Zielinski, 1974; King *et al.*, 1974; Benes et Steinnes, 1975; Lo et Wai, 1975) sur les parois du contenant, les particules en suspension, les filtres, etc.;
- échange d'ion sur les parois de verre ou de plastique traitées avec un acide concentré (Ediger, 1973);

- précipitation ou co-précipitation; ex.: la formation d'un précipité de fer ou de manganèse peut entraîner des métaux traces par adsorption ou occlusion dans le réseau cristallin du précipité (Jenne, 1968; Gadde et Laitinen, 1974);
- volatilisation (Magos *et al.*, 1964; Dokiya, 1974); certains composés métalliques sont volatils (halogénures covalents de plusieurs métaux, composés organiques de mercure, d'arsenic, etc.);
- passage à travers la paroi du contenant; ex.: le mercure élémentaire peut traverser les parois de polyéthylène;
- séquestration chimique; les eaux naturelles contiennent des agents complexants naturels, lesquels peuvent se fixer sur les parois du contenant et y retenir des métaux traces; si les agents chélateurs sont tensio-actifs, ce phénomène peut se produire aux interfaces liquide-liquide, lesquelles sont souvent rejetées lors des extractions;
- séquestration biologique; les algues ou bactéries, si leur croissance n'est pas arrêtée, peuvent incorporer des métaux traces.

Le terme "effet de matrice" est utilisé pour englober plusieurs phénomènes, pas toujours explicables, mais associés à la présence des divers composants organiques et inorganiques dans l'échantillon. Ce peut être, par exemple, les agents complexants naturels qui empêchent la formation d'un complexe extractible (méthode analytique par chélation et extraction), qui inhibent la formation de couleur (méthode colorimétrique) ou qui empêchent la réduction d'un ion à une électrode (méthode électrochimique). Cet "effet de matrice" englobe aussi les changements de valeur du coefficient de partage (méthode de chélation-extraction) pour des changements de force ionique et, également, les interférences chimiques de certains cations. On a en effet observé récemment (Lloyd, 1974) que la détermination d'un métal à faibles concentrations en présence d'autres métaux à des concentrations beaucoup plus élevées, était très difficile, sinon impossible, par une méthode de chélation-extraction.

A la lumière des nombreux problèmes potentiels mentionnés ci-haut, et qui sont susceptibles d'influencer les résultats de toute analyse de métaux traces, il apparaît évident que l'on doit se préoccuper de la fidélité et de la justesse du procédé analytique utilisé, dans des conditions normales d'opération. Une méthodologie peut donner de très bons résultats pour des solutions synthétiques modèles et s'avérer complètement inappropriée pour des eaux naturelles (ex.: Tweeten et Knoeck, 1976). Parce que peu de gens s'en sont préoccupé jusqu'à maintenant, on retrouve actuellement, dans la littérature, des masses de données inutilisables (Hume, 1973).

Les travaux conjoints de l'INRS-Eau et du MRN-Qualité dans le domaine des métaux traces, tels que décrits dans les sections suivants, ont été conçus et effectués avec ce souci constant de contrôler les contaminations, pertes et effet de matrice.

3. METAUX TRACES

3.1 Mise au point d'une méthode analytique

3.1.1 Précautions pour éviter la contamination en métaux traces

Avant de mettre au point une méthode d'analyse des métaux traces, on s'est efforcé d'identifier les sources de contamination des échantillons (réactifs, contenants, etc.) et d'apporter les correctifs nécessaires. Les déterminations de métaux traces, pour ces études, ont été effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (tige de carbone).

Réactifs et contenants utilisés

Les réactifs utilisés sont décrits dans l'Annexe 1. Ils ont été sélectionnés après avoir vérifié qu'ils ne contaminaient pas de façon significative en métaux traces. Les contenants utilisés sont en Pyrex (fioles jaugées, erlenmeyers, béchers, entonnoirs à décantation, etc.) ou en polyéthylène (bouteilles pour les échantillons).

Nettoyage du matériel

Tout le matériel (verrerie, bouts de seringues, etc.) en contact avec les solutions étalon ou les échantillons à analyser est préalablement nettoyé selon la procédure décrite à l'Annexe 1. Ces précautions se sont avérées nécessaires pour éviter toute contamination par des métaux traces. A titre d'exemple, on a trouvé que les bouts de seringues jetables, si utilisés sans traitement à l'acide, contaminent en zinc, plomb et cuivre et que cette contamination varie d'un lot à l'autre.

Traitements des filtres

Les membranes filtrantes, utilisées couramment en laboratoire, contiennent des métaux traces en quantité assez importante (Robertson, 1968a; Burrell et Wood, 1969; Spencer, 1969). A titre d'exemple, on peut voir, dans le Tableau 3.1, le contenu en cuivre de quelques membranes. Ces résultats ont été obtenus après digestion des membranes avec de l'acide nitrique.

Comme il y a danger qu'une partie de ces métaux traces soit solubilisée lors de la filtration, ce qui pourrait s'avérer une contamination importante, étant donné les faibles concentrations de métaux traces dans les eaux naturelles, il a été décidé de traiter les membranes avec de l'acide nitrique avant leur utilisation (voir l'Annexe 3 pour la procédure). Ce traitement préalable est souhaitable, même si nous n'avons observé aucune contamination en cuivre, plomb ou cadmium en filtrant de l'eau ultra-pure (Millipore) sur des membranes traitées ou non traitées (voir le Tableau 3.2). Il est également recommandé de ne pas filtrer d'échantillons d'eau acidifiés pour éviter de solubiliser des métaux traces de la membrane.

3.1.2 Choix d'une méthode analytique

Pour le choix de la méthode d'analyse des métaux traces, nous avons tenu compte des facteurs suivants:

- limite de sensibilité requise;
- justesse et fidélité de la méthode;
- interférences;
- disponibilité des instruments et du matériel;
- rapidité et facilité des opérations.

Absorption atomique sans flamme

Notre premier effort a porté sur la méthode d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (technique de la tige de carbone). Au premier abord, cette technique semble très bonne. D'après le manufacturier, elle possède plusieurs avantages:

- faible quantité d'échantillon nécessaire pour l'analyse;
- simplicité d'exécution de l'analyse;
- élimination des effets de matrice pendant la période de pré-atomisation;
- sensibilité de l'ordre de 100 à 1000 fois supérieure à celle obtenue à la flamme.

Après essai de la méthode, nous avons constaté qu'elle était valable pour des étalons préparés dans de l'eau déminéralisée. Nous avons cependant

rencontré des problèmes, mentionnés par certains auteurs (Baudin *et al.*, 1971; Fuller, 1972; Segar et Gonzalez, 1972; Barnard et Fishman, 1973; Clark *et al.*, 1973; Johnson *et al.*, 1973; Rattonetti, 1974) lors de l'analyse d'échantillons d'eau naturelle. Ces problèmes sont surtout liés aux effets de matrice, dus aux composés ou ions, organiques et inorganiques, dissous dans l'eau. Nous avons en effet constaté que, pour le zinc et le plomb, le pic dû à la matrice lors de la période d'atomisation est important et inconstant. Il y a évidemment possibilité de diminuer l'effet de la matrice lors de la période de pré-atomisation, mais il y a alors danger de pertes de l'élément trace par volatilisation (Findlay *et al.*, 1974), surtout pour les métaux qui se volatilisent à une température voisine de celle nécessaire pour la pré-atomisation.

Quelques auteurs suggèrent d'utiliser la technique des ajouts dosés (Barnard et Fishman, 1973; Rattonetti, 1974), ce qui augmente de beaucoup le temps d'analyse. Cette technique n'est pas sans difficulté. Barnard et Fishman (1973) ont en effet trouvé que, pour une même matrice et un même ajout, des analyses successives donnaient des valeurs d'absorption variables. De plus, on a observé (Rattonetti, 1974), dans des échantillons d'eau naturelle, que l'absorption des ajouts de plomb est supprimée, ce qui est attribué à une reformation de composés de plomb à l'intérieur de la tige de carbone.

Il semble donc que la technique de la tige de carbone en soit encore au stade de développement. Quoique certaines améliorations récentes (Maesen et Posma, 1974) permettent d'être optimistes quant à la valeur de cette technique, il semble que l'on ne connaisse pas encore parfaitement bien les phénomènes qui se passent lors des différentes étapes de l'analyse. Pour cette raison, nous avons décidé de laisser de côté cette technique d'analyse pour le moment et de concentrer plutôt nos efforts sur la mise au point d'une méthode d'analyse plus sûre.

Absorption atomique conventionnelle

La spectrophotométrie d'absorption atomique conventionnelle, ou l'atomisation se fait par la flamme, est une technique éprouvée. Par cette technique, le problème majeur en est un de sensibilité, à cause des faibles con-

centrations de métaux traces dans les eaux naturelles. Pour y remédier, on doit donc faire appel à des techniques de concentration avant l'analyse. Si on fait face à un grand nombre d'échantillons d'eau, la méthode de concentration doit être rapide, simple et peu dispendieuse. On peut diviser ces méthodes de concentration en deux catégories:

physique

- évaporation, distillation;
- lyophilisation,

chimique

- co-précipitation;
- échange d'ion;
- extraction par solvant.

Les méthodes physiques ont été éliminées à cause des dangers de perte (Bolter, 1970) ou de contamination. De plus, les solides dissous concentrés peuvent bloquer le nébulisateur ou causer des interférences pour certains métaux traces (Lloyd, 1974). La méthode de co-précipitation nous semblait plus aléatoire et difficilement quantifiable. Il y a également danger de bloquer le nébulisateur, ce qui est vrai également si on utilise la méthode des résines échangeuses d'ions. Pour les raisons que nous venons d'énumérer, nous nous sommes limités à étudier la méthode d'extraction par solvant. Le principe consiste à ajouter à l'échantillon d'eau un agent chélateur et à extraire ensuite, à un pH donné, dans un petit volume de solvant non miscible, les chélates formés. Le facteur de concentration dépend du rapport des volumes d'échantillon et de solvant lorsque l'extraction est complète. Il faut de plus ajouter que la sensibilité en absorption atomique à la flamme est ordinairement augmentée de trois à cinq fois (Mulford, 1966) lorsque les métaux à analyser sont dissous dans un solvant organique plutôt que dans l'eau.

Pour extraire un métal dans un solvant organique, on doit convertir l'ion métallique en une espèce non chargée, de façon à la rendre soluble dans

le solvant organique. Les qualités que l'on recherche pour l'agent chélateur sont donc:

- de former des chélates extractibles dans un solvant organique avec le plus de métaux possibles;
- que l'extraction des chélates puisse se faire sur une gamme de pH assez grande sans influencer le pourcentage de récupération.

Le solvant doit posséder les qualités suivantes:

- peu volatil;
- grande solubilité pour les chélates de métaux;
- immiscible avec l'eau;
- résistant aux émulsions;
- bon combustible dans les flammes (air-acétylène, oxyde nitreux-acétylène, etc...).

Parmi les agents chélateurs et solvants rencontrés dans la littérature, mentionnons:

agents chélateurs¹

- ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC);
- sodium ou ammonium diethyldithiocarbamate (DEDC);
- 8 - hydroxyquinoline (oxine);
- diphenylthiocarbazone (dithizone),

solvants¹

- methyl isobutyl ketone (MIBK);
- MIBK - hexane;
- ethyl propionate;
- methyl isopropyl ketone;
- isoamyl acetate.

¹

Pour éviter la confusion dans les abréviations, la terminologie anglaise a été conservée.

Il existe évidemment plusieurs combinaisons possibles agent chélateur-solvant. Nous avons choisi d'employer la combinaison APDC-MIBK qui est la plus souvent utilisée (Mulford, 1966; Brooks *et al.*, 1967; Kinrade et Van Loon, 1974; EPA, 1974). Elle possède l'avantage de permettre l'extraction simultanée d'une trentaine de métaux (Malissa et Schoffman, 1955). De plus, comme on le voit dans le Tableau 3.3, le coefficient de partage entre les phases aqueuses et organique est assez grand et ce, sur une grande gamme de pH, pour permettre une bonne efficacité de récupération des métaux traces qui nous intéressent.

Les détails de la méthode d'extraction par APDC/MIBK, des précautions nécessaires, ainsi que les conditions d'opération du spectrophotomètre d'absorption atomique sont décrits dans l'Annexe 1. Cette méthode de concentration et d'analyse a été adoptée pour l'étude du comportement des métaux traces dans les rivières Yamaska et Saint-François.

Avant d'adopter définitivement cette méthode, nous avons voulu en vérifier la sensibilité, la fidélité et la justesse. Nous avons également étudié la stabilité des chélates extraits et les effets de la matrice de l'échantillon et du pH d'extraction sur l'efficacité de l'extraction. Ces mesures ont été effectuées de façon systématique pour le cuivre, le plomb et le zinc. Pour les autres métaux (cadmium, nickel, cobalt et molybdène), considérés plus tard, les résultats ne sont pas aussi complets.

3.1.3 Vérification de la méthode choisie

Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage présentées sur les Figures 3.1 et 3.2 ont été obtenues pour des étalons préparés dans de l'eau déminéralisée et extraits selon la procédure décrite à l'Annexe 1. Ces courbes permettent de déterminer la région de linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration: 0-100 ppb pour le cuivre, 0-40 ppb pour le nickel et 0-20 ppb pour le cobalt, le plomb, le zinc et le cadmium.

Efficacité de l'extraction en fonction du pH

Pour cette expérience, des étalons ont été préparés dans de l'eau démi-

néralisée et extraits, à différents pH, selon la procédure décrite à l'Annexe 1. On doit noter que les mesures de pH ont effectuées avant l'addition de l'APDC. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.3 sous forme de graphiques de l'absorbance relative en fonction du pH. D'après cette figure, l'extraction est optimale sur une gamme étendue de pH (pH \approx 3 à 8) pour tous les métaux étudiés, sauf pour le molybdène. Suite à ces résultats, il a été décidé d'effectuer les extractions à un pH de 4.0 au lieu de 2.8, tel que suggéré dans un précédent rapport (MRN-INRS, 1975), de façon à ce que l'extraction soit effectuée dans la région où l'efficacité est optimale même si le pH varie un peu; la valeur de pH = 2.8 avait été suggérée suite à une revue de la littérature. Pour le molybdène, la valeur optimale de pH se situe plutôt aux environs de 1.5.

Sensibilité

Si on définit la sensibilité comme la concentration de métal nécessaire dans l'échantillon d'eau, pour produire une absorbance de 0.01 sur le spectrophotomètre (après toutes les étapes prévues à l'Annexe 1). On obtient pour le:

cuivre:	4.7 ppb;
zinc:	1.6 ppb;
plomb:	10.0 ppb;
cadmium:	1.3 ppb;
cobalt:	6.6 ppb;
nickel:	5.0 ppb;
molybdène:	25 ppb.

Ces valeurs de sensibilité ne sont pas absolues; elles correspondent à un ajustement particulier des conditions de l'appareil (chaleur de la flamme, débit des gaz, vitesse d'aspiration, etc.), et à une efficacité d'extraction par le solvant. Les détails des conditions d'opération des spectrophotomètres sont données à l'Annexe 1. Les valeurs pour le cobalt et le nickel ont été obtenues avec un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer (modèle 360) tandis que les autres l'ont été avec un Varian Techtron (modèle AA-5). L'extraction pour le molybdène a été effectuée à pH = 2.0 tandis que pour les autres métaux, elle l'a été à pH = 2.8.

Limite de sensibilité

Si on définit la limite de sensibilité comme correspondant à deux fois l'intensité du signal du bruit de fond, on obtient pour le:

cuivre:	0.5 ppb
zinc:	0.5 ppb
nickel:	1.5 ppb
cobalt:	2.0 ppb
cadmium:	0.2 ppb
plomb:	2.5 ppb

Ces valeurs ont été obtenues en novembre 1975. Elles ne sont pas absolues et correspondent à un ajustement particulier des conditions de l'appareil et à une efficacité d'extraction par le solvant. Les détails des conditions d'opération des spectrophotomètres d'absorption atomique sont donnés à l'Annexe 1. Les valeurs pour le cobalt et le nickel ont été obtenues avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer (modèle 403) alors que les autres l'ont été avec un Varian techtron (modèle AA-5).

Fidélité

Pour déterminer la fidélité de la méthode, c'est-à-dire sa capacité à reproduire une certaine lecture, nous avons utilisé des échantillons d'eau naturelle (échantillons composites d'eau des rivières Yamaska et Saint-François) filtrés ou non filtrés. Que l'échantillon ait été filtré ou non, il était divisé en dix portions identiques de 200 ml. Toutes les opérations prévues à l'Annexe 1 étaient appliquées individuellement aux dix portions; le pH d'extraction était cependant de 2.8. Les résultats présentés dans le Tableau 3.4 ont été obtenus en soustrayant la valeur de la ligne de base de celle du pic¹.

¹

Ces expériences n'ont été effectuées que pour le cuivre, le plomb et le zinc. Il serait bon de les répéter également pour le cadmium, le cobalt, le molybdène et le nickel si on envisage d'utiliser la méthode de chélation-extraction pour la détermination de ces métaux.

Justesse et effet de matrice

Une bonne façon d'évaluer la justesse (déviation par rapport à une grandeur connue) d'une méthode consiste à effectuer des mesures sur des échantillons fournis par un organisme extérieur qui connaît la valeur "vraie" de la variable à mesurer. Des analyses de métaux traces ont été effectuées (en mai et septembre 1974), par le MRN et l'INRS-Eau, selon la méthode de chélation-extraction décrite à l'Annexe 1 (à pH = 2.8), sur des échantillons distribués par le Centre Canadien des Eaux Intérieures (CCIW); les résultats que nous avons obtenus, un résumé de ceux obtenus par les 20 laboratoires participant aux mesures, ainsi que les valeurs théoriques (valeurs supposées vraies) ainsi que l'écart de nos mesures de la valeur vraie sont présentés dans le Tableau 3.5.

On remarque dans le Tableau 3.5 que seuls les échantillons 1, 6, 10 et 12, préparés dans des eaux synthétiques, et pour lesquels les valeurs "vraies" sont connues, peuvent servir pour évaluer la justesse de la méthode. On doit noter qu'à l'époque où ces déterminations ont été effectuées, la méthode de chélation-extraction était en période de rodage. Pour les autres échantillons, dont on ne connaît pas la valeur vraie, on peut comparer nos résultats avec ceux des autres laboratoires, mais on ne peut en tirer des renseignements sur la justesse.

On peut critiquer l'évaluation de la justesse de la méthode, telle qu'effectuée ci-dessus, parce que:

- l'évaluation est basée sur un petit nombre d'échantillons;
- les valeurs de métaux traces sont près de la limite de sensibilité de la méthode;
- l'évaluation est faite pour des échantillons d'eau synthétiques.

Le dernier point mentionné est important puisqu'il arrive souvent qu'une méthode d'analyse, jugée satisfaisante pour des eaux synthétiques, ne le soit pas pour des eaux naturelles (Hume, 1973). En passant d'une eau synthétique à une eau naturelle, des biais peuvent être introduits, dûs à des effets de matrice (constituée par les divers solutés inorganiques et organiques). Idéalement, les échantillons de valeur "vraie" connue,

fournis par le CCIW, auraient dû être préparés à partir d'eaux naturelles de matrices différentes.

Les mesures de métaux traces effectuées sur les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François peuvent fournir une indication de l'importance de l'effet de matrice et par conséquent de la justesse de la méthode d'analyse lorsqu'appliquée à des échantillons d'eau de ces rivières. Rappelons que toutes les déterminations de métaux traces sur les échantillons d'eau de rivière ont été faites par la méthode des ajouts dosés. On peut donc facilement calculer l'absorbance correspondant à un ajout (différence entre l'absorbance de l'échantillon comprenant l'ajout et l'absorbance de l'échantillon sans ajout). Ces valeurs sont présentées dans les Tableaux 3.6 à 3.9 pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc; on retrouve également dans ces tableaux les valeurs moyennes et les écarts-types pour les stations et les temps. Pour évaluer l'importance de l'effet de matrice, il s'agit de comparer ces valeurs d'absorbance des ajouts (dans les échantillons d'eau naturelle) avec celles obtenues, pour une concentration de métal identique à l'ajout, dans un échantillon d'eau déminéralisée (ex.: courbes de calibration, Figures 3.1 et 3.2). Les valeurs moyennes d'absorbance de l'ajout dans les eaux naturelles sont regroupées dans le Tableau 3.10 avec les valeurs d'absorbance obtenues dans l'eau déminéralisée.

En comparant les données présentées dans le Tableau 3.10 (eau naturelle vs eau déminéralisée), on n'observe pas d'effet de matrice important pour les eaux des rivières Yamaska et Saint-François, que les échantillons aient été filtrés ou non. Si on consulte les Tableaux 3.6 à 3.9, on ne constate pas de variations significatives dans l'absorbance d'une station à l'autre ou d'un temps à l'autre. *Ces observations impliquent qu'on peut, sans grand risque d'erreur, se référer à une courbe de calibration construite à partir d'étalons préparés dans de l'eau déminéralisée pour la détermination des métaux traces dans les eaux des rivières Yamaska et Saint-François.* L'adoption de cette procédure réduirait de beaucoup les manipulations, puisqu'il ne serait plus nécessaire de procéder à des ajouts et de les doser.

Pour évaluer la justesse de la méthode d'analyse des métaux traces, le ministère pourrait demander à un organisme externe de lui fournir pério-

diquement, pour analyse, des échantillons d'eaux naturelles avec et sans ajouts de métaux traces; les ajouts, dont les valeurs ne seraient connues que de l'organisme externe serviraient alors à évaluer la justesse de la méthode.

Stabilité des chélates extraits

Lorsque plusieurs échantillons doivent être analysés, il peut devenir avantageux d'effectuer les opérations par étapes. Il est possible d'envisager, par exemple, que les extractions soient faites dès réception des échantillons, que les extraits soient conservés pendant un certain temps et que l'analyse des éléments traces soit effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique lorsque le nombre d'échantillons est suffisant ou que l'appareil et/ou le personnel sont disponibles. C'est dans ce but de planification que nous avons voulu vérifier la stabilité des chélates extraits. Cette vérification s'avérait nécessaire puisqu'on cite (Olsen, 1973) dans la littérature des cas d'instabilité des chélates.

Des étalons ont été préparés dans de l'eau déminéralisée, extraits à pH de 2.8 selon la procédure décrite à l'Annexe 1, et conservés à 4°C et en l'absence de lumière pendant dix jours. Après cette période, la même procédure d'extraction a été appliquée sur des étalons fraîchement préparés et les deux séries d'extraits ont été ensuite analysées parallèlement, le lendemain, par spectrophotométrie d'absorption atomique. D'après les résultats présentés dans le Tableau 3.11, les chélates de cuivre, zinc et plomb sont stables pour au moins dix jours.

La stabilité des chélates a également été vérifiée pour une période de plusieurs mois. Des échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François, prélevés en février, ont été extraits à pH 2.8 selon la procédure décrite à l'Annexe 1 et analysés immédiatement par spectrophotométrie d'absorption atomique pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc, selon la méthode des ajouts dosés. Les chélates extraits ont ensuite été entreposés à 4°C, à l'obscurité, jusqu'en septembre, et analysés de nouveau par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les résultats obtenus pour le cuivre et le plomb sont présentés dans le Tableau 3.12. Le cadmium n'a pu être analysé en septembre parce que la phase organique contenant les chélates était épuisée, après analyse des trois autres métaux. De plus, les résultats pour le zinc n'apparaissent pas dans le Tableau 3.12, parce que les déterminations effectuées en septembre étaient aberrantes, indiquant de toute évidence que les chélates de zinc ne sont pas stables pour une période de plusieurs mois. Pour le plomb, les quelques résultats plus élevés que la limite de sensibilité montrent une certaine instabilité des chélates en fonction du temps; dans aucun des cas, on n'observe une contamination. Quant au cuivre, il semble que les chélates soient très stables.

3.1.4 Vérification de la conservation des échantillons d'eau

Dans la gestion des opérations d'un laboratoire d'analyse, il est souvent avantageux d'accumuler un certain nombre d'échantillons d'eau avant de procéder à leur analyse. Il peut être également intéressant, dans certains cas, d'accumuler des échantillons d'eau afin de préparer des échantillons composés. Avant d'accumuler les échantillons, il faut cependant vérifier si les concentrations de métaux traces demeurent inchangées pendant la période d'entreposage.

Des échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François ont donc été prélevés en février et en avril 1975 aux stations spéciales prévues à cette fin et identifiées dans la section 3.2.1. Dans les plus bref délai après le prélèvement, une portion de chaque échantillon a été extraite à pH 2.8 selon la procédure décrite à l'Annexe 1 et analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. L'autre portion était conservée à 4°C, dans l'obscurité, pendant plusieurs mois et les mêmes opérations (chélation-extraction, analyse) étaient alors répétées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.13.

Les résultats obtenus pour le *cadmium* indiquent qu'il ne se produit pas de contamination des échantillons ni de lessivage des sédiments en suspension avec le temps. On ne peut cependant rien dire quant aux pertes, étant donné que les concentrations étaient presque toujours en dessous de la limite de sensibilité.

Pour le *cuivre*, on constate une augmentation légère avec le temps, laquelle se produit autant pour les échantillons filtrés que non filtrés; il est possible qu'elle soit due à un lessivage des parois du contenant, ou à un lessivage des sédiments en suspension (Kennedy *et al.*, 1974). Etant donné que les variations de concentration du métal sont généralement faibles, on peut cependant considérer que le cuivre se conserve bien.

Le *plomb* semble également se conserver, sauf pour de rares exceptions. En effet, on n'observe pas, pour ce métal, d'augmentation ou de diminution systématique de concentration avec le temps.

Des augmentations de concentration, plus importantes que pour les trois autres métaux, sont observées pour le *zinc*. Ces gains, qui se produisent autant pour les échantillons filtrés que pour ceux qui ne le sont pas, sont possiblement dus à un lessivage des sédiments en suspension ou des parois de polyéthylène. Il est en effet bien connu que ce métal est présent en concentration assez importantes dans presque tous les matériaux (Robertson, 1968 a). Il semble donc dangereux de conserver, pour une longue période de temps, dans des contenants de polyéthylène, des échantillons d'eau dans lesquels on veut déterminer le zinc.

3.1.5 Choix et mise au point d'une méthode de digestion

Plusieurs composés organiques peuvent former des complexes organo-métalliques stables dans le milieu aquatique. De plus, des métaux peuvent être adsorbés fortement sur des particules colloïdales. Pour déterminer la concentration de métaux sous ces formes, il faut les libérer, en détruisant la matière organique et les colloïdes. Plusieurs mélanges réactionnels sont décrits dans la littérature pour effectuer de telles digestions. Parmi les plus utilisés, mentionnons:

- acide nitrique (Abdullah et Royle, 1974; Chau et Lum-Shue-Chan, 1974; Chen *et al.*, 1974; Holmes *et al.*, 1974; Rohatgi et Chen, 1975);
- acide nitrique + acide chlorhydrique (Oliver, 1973; Van Loon *et al.*, 1973a; Van Loon *et al.*, 1973b; Anderson, 1974; EPA, 1974);

- acide perchlorique (Chau et Lum-Shue-Chan, 1974);
- acide nitrique + acide perchlorique (Chau et Lum-Shue-Chan, 1974);
- permanganate de potassium (Midgett et Fishman, 1967; Gilbert et Clay, 1973; Van Loon *et al.*, 1973b);
- irradiation à l'ultra-violet en présence d'une source d'oxygène, ordinairement le peroxyde d'hydrogène (Williams, 1969; Abdullah et Royle, 1974; Chau et Lum-Shue-Chan, 1974; Gardiner et Stiff, 1975);
- persulfate de potassium (Midgett et Fishman, 1967; Corless, 1968; Chau et Lum Shue-Chan, 1974);
- peroxyde d'hydrogène (Collins, 1973).

On a cherché à sélectionner une méthode de digestion qui soit simple, qui ne comporte pas trop de manipulations et qui ne cause pas d'interférence avec la chélation-extraction subséquente.

De ces différents milieux oxydants, les acides (HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, HClO_4 , $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$) ont été rejetés, car ils ne semblent pas assez efficaces lorsque les eaux sont contaminées par des effluents municipaux (Chau et Lum-Shue-Chan, 1974). De plus, les temps de digestion, avec ces acides, sont assez longs, puisqu'il faut souvent évaporer presque complètement l'échantillon. L'irradiation à l'ultra-violet ne semble non plus très efficace d'après Chau et Lum-Shue-Chan (1974) et le peroxyde d'hydrogène ne nous semblait pas un oxydant assez puissant. Le permanganate de potassium, même s'il est un bon oxydant, a également été éliminé parce qu'en réduisant l'excès d'oxydant, après avoir complété la digestion, on se retrouve avec une grande quantité d'ions Mn^{+2} qui forment des complexes instables avec l'APDC, ce qui causerait des problèmes sérieux au niveau de la chélation-extraction (Midgett et Fishman, 1967). Pour les raisons énumérées, on s'est borné à explorer le potentiel de la méthode de digestion au persulfate; cette méthode est décrite en détail à l'Annexe 2.

Il est bien connu que le persulfate, en milieu acide, est un oxydant puissant; il permet de doser, subséquentement à la digestion, ce qui était

lié à la matière organique ou à des colloïdes. Le problème majeur que nous avons à résoudre était celui d'un excès d'oxydant, après que la digestion soit complétée, cet excès étant susceptible d'oxyder l'APDC et de causer des interférences à l'étape de chélation-extraction.

On a considéré la possibilité d'éliminer l'excès d'oxydant à l'aide de réducteurs tels que I^- , Sn^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} . L'emploi de ces réducteurs a cependant été rejeté, à cause des problèmes qu'ils risquaient d'engendrer: formation de complexes compétitifs avec l'APDC (I^-), formation de complexes souvent instables avec l'APDC (Fe, Mn). Il nous a semblé plus simple d'éliminer l'excès d'oxydant par chauffage. Pour déterminer l'excès d'oxydant, nous avons adapté une méthode, impliquant la benzidine (Charlot, 1969), pour doser le persulfate. En présence de persulfate, la benzidine est oxydée en un composé de couleur bleue; la limite de sensibilité de la méthode est de l'ordre de 10 ppm de persulfate. Cette méthode de dosage est également décrite à l'Annexe 2. Après vérification, il semble qu'un temps de chauffage de 2 heures soit suffisant pour éliminer l'excès d'oxydant.

La méthode de digestion a été essayée sur des échantillons préparés avec de l'eau déminéralisée afin de vérifier si la digestion pouvait causer des interférences sérieuses au niveau de la chélation-extraction. Les résultats présentés dans le Tableau 3.14 montrent qu'il ne semble pas y avoir d'interférences appréciables. La méthode n'a cependant pu être essayée sur des échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François, ayant été développée trop tard.

3.2 Distribution des métaux traces dans les rivières Yamaska et Saint-François

Compte tenu de l'importance de la méthodologie analytique dans une étude des métaux traces, nous nous sommes attardés à résoudre la plupart des problèmes analytiques avant d'entreprendre des campagnes d'échantillonnage. Nos efforts, pendant les douze (12) premiers mois de l'entente, ont donc surtout porté sur la mise au point d'une méthode analytique sûre, afin d'assurer la fiabilité des résultats.

Dans cette section, on discute des résultats obtenus pour les échantillons prélevés par l'INRS-Eau aux treize (13) stations spéciales prévues pour la déter-

mination des concentrations de métaux traces. Une discussion des résultats obtenus par le MRN pour le fer et le manganèse aux trente-six (36) stations du réseau du ministère est reportée à la section 3.3.

3.2.1 Prélèvement et analyse des échantillons

Comme l'indique le Tableau 3.15, six (6) campagnes d'échantillonnage ont été réalisées pour les douze (12) stations spéciales prévues initialement dans les bassins¹ des rivières Yamaska et Saint-François. Pour le dernier échantillonnage (novembre 1975), une treizième station, située en aval du lac Magog, dans le bassin de la rivière Saint-François, a été ajoutée. Ces stations, qui font partie du réseau global opéré par le MRN, sont identifiées sur les Figures 3.4 et 3.5. Les échantillons prélevés à ces stations ont servi aux déterminations de potentiel de fertilité, de potentiel autotrophe et du potentiel hétérotrophe, et, occasionnellement, à des déterminations de capacité de complexation cationique (voir la section 4.3).

L'échantillonnage pour les métaux traces a eu lieu aux mêmes stations et à des dates correspondant aux prélèvements pour les déterminations mentionnées ci-haut. L'échantillonnage a été effectué avec une bouteille de polyéthylène d'un (1) litre, prétraitée (voir Annexe 1), maintenue par un support métallique qui servait également de pesée. A chaque station, après rinçage de la bouteille de prélèvement avec l'eau de la rivière, deux litres d'eau étaient prélevés au centre de la rivière et combinés ensemble. Une portion de l'échantillon composite était ensuite filtrée et acidifiée à pH = 1.2 (5 ml HNO₃ Aristar par litre d'échantillon) tandis que l'autre n'était qu'acidifiée. Les membranes filtrantes utilisées (0.45 µm) étaient traitées préalablement, selon le protocole de lavage décrit à l'Annexe 3.

La méthode d'analyse des métaux traces (cadmium, cobalt, cuivre, nickel, plomb et zinc) est celle dont la mise au point a été discutée à la section 3.1; elle est décrite en détail à l'Annexe 1. Pour les deux derniers échantillonnages, le pH d'extraction était de 4 alors que pour les échantillonnages précédents, il était de 2.8; le changement de pH a été effectué pour les rai-

¹ Pour les fins de ce rapport, l'emploi des termes "rivière Yamaska", "rivière Saint-François", "la Yamaska" et "la Saint-François" implique non seulement ces cours d'eau, mais également tous leurs tributaires qui ont été échantillonnés.

sons mentionnées à la section 3.1, suite à la mesure de l'efficacité de l'extraction en fonction du pH. Les opérations de chélation-extraction ont toujours été effectuées dans les plus brefs délais possibles après l'arrivée des échantillons au laboratoire; entre temps, les échantillons étaient conservés à 4°C. De plus, la méthode des ajouts dosés, décrite à l'Annexe 1, a été utilisée pour toutes les déterminations, étant donné les possibilités d'effets de matrice.

Les concentrations de métaux traces déterminées sur les échantillons filtrés sur le terrain se rapprochent probablement des concentrations totales en "solution". Rigoureusement, elles représentent (pour chacun des métaux) la somme des ions libres, des complexes inorganiques et organiques dissociés facilement en faveur de l'APDC et des complexes organiques non dissociés en faveur de l'APDC, mais solubles dans le MIBK. Les concentrations de métaux traces déterminées sur les échantillons non filtrés ne correspondent pas aux concentrations totales de ces métaux. Elles se rapprochent plutôt de la somme de la fraction "soluble" et de la fraction lessivée par l'acide nitrique à pH de 1.2; ces valeurs peuvent probablement être considérées comme les concentrations "maximales" disponibles au biota à court terme.

Les analyses de fer et manganèse effectuées sur les échantillons prélevés en avril et novembre 1975 l'ont été par le Service de Qualité des Eaux du MRN. Les méthodes utilisées sont décrites brièvement à la section 3.3.

3.2.2 Résultats et discussion

Les résultats des déterminations de métaux traces sont présentés de façon sommaire dans le Tableau 3.16. Une source de contamination en zinc explique l'absence de résultats pour cet élément en novembre 1974. Cette source de contamination a cependant été identifiée ultérieurement (couverts de plastique des éprouvettes qui contenaient les extraits) et éliminée pour les campagnes subséquentes. On remarquera également que le cobalt et le nickel n'ont été mesurés que sur les échantillons prélevés lors de la dernière campagne d'échantillonnage (novembre 1975).

Les résultats montrent que les concentrations en éléments traces (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les rivières Yamaska et Saint-François, du mois aux dates de prélèvement, sont en deçà des normes acceptables (voir le Tableau 1.1). Les concentrations en métaux traces sont, sauf pour de rares exceptions, plus élevées dans les échantillons non filtrés que dans les échantillons filtrés; le contraire démontrerait évidemment une contamination.

Dans cette section, on discute sommairement des résultats pour le cadmium, le cobalt, le nickel et le plomb. Les résultats obtenus pour ces métaux ne permettent pas une discussion très poussée parce que, soit ils n'ont été mesurés qu'une fois (cobalt et nickel), soit les concentrations sont souvent en deçà de la limite de sensibilité de la méthode analytique (cadmium ou plomb). Les résultats obtenus pour le cuivre et le zinc font cependant l'objet d'une discussion plus approfondie.

3.2.2.1 Cadmium et plomb

Les résultats obtenus pour le *cadmium* présentent peu d'intérêt, les concentrations dans les eaux des deux bassins étant généralement plus faibles que la limite de sensibilité. Dans les quelques cas où on a pu les mesurer, elles étaient toujours très faibles, étant inférieures à 1 ppb. Rappelons que la concentration acceptable pour les eaux d'alimentation est de 10 ppb (voir le Tableau 1.1).

Les concentrations de *plomb* dans les eaux des deux bassins sont souvent en deçà de la limite de sensibilité. Il est intéressant de noter que, dans les cas où on mesure des concentrations de plomb, une forte proportion de cet élément est associée aux sédiments en suspension; la fraction en solution est généralement très faible. Egalement, le plus grand nombre de valeurs au-dessus de la limite de sensibilité est trouvé en période de forts débits (novembre 1974 et avril 1975), où on trouve les plus fortes concentrations de sédiments en suspension. Si on compare les résultats obtenus pour toutes les stations, on constate:

- que la concentration la plus élevée (27.0 ppb) est observée à la station de Saint-Alphonse (aval);
- que, pour cette station, le rapport {[Pb]-échantillon non filtré/[Pb]-échantillon filtré} est toujours très grand, étant de 27 en novembre

- 1974, de 4.1 en février 1975 et de 6.2 en août 1975;
- que la plus grande fréquence de détection est observée pour la station de Pierreville (80%).

On note que les deux stations qui se distinguent sont situées en aval de villes importantes: Granby, pour la station de Saint-Alphonse et Drummondville, pour la station de Pierreville. Etant donné la densité de circulation automobile dans ces centres urbains, la présence de composés de plomb (ex.: produits d'oxydation du tétraéthyle de plomb) dans les gaz d'échappement des véhicules moteur pourrait expliquer l'observation de concentrations plus élevées aux deux stations mentionnées. En effet, Lazrus *et al.* (1970) ont trouvé une concentration moyenne de plomb de 34 ppb dans des échantillons de précipitations prélevés à 32 stations dispersées sur tout le territoire des Etats-Unis. Ils ont même démontré qu'il y avait une corrélation significative entre la concentration de plomb dans les précipitations et l'utilisation de l'essence. De plus, une partie importante du plomb émis par les automobiles s'accumule, localement près des routes; Newton *et al.* (1974) l'estiment à 50%. Suite à une précipitation de neige de 12.7 cm en Oklahoma, ces auteurs ont trouvé un facteur de concentration moyen de plomb de 6 dans la neige le long des routes; cette neige n'était pourtant demeurée au sol que pendant six jours. Ces observations expliqueraient peut être pourquoi on observe des concentrations de plomb surtout en période de fort débit (érosion et entraînement du plomb accumulé localement).

3.2.2.2 Cobalt et nickel

Le *cobalt* et le *nickel* n'ont été mesurés qu'une seule fois, sont en novembre 1975. On retrouve ces éléments à des concentrations mesurables à 75% des stations pour le cobalt et à 80% pour le nickel. Les concentrations les plus élevées, 3.6 ppb de cobalt et 12.0 ppb de nickel, sont observées pour la station de Saint-Alphonse (aval), ce qui est probablement dû aux activités d'usinage de métaux et de plaquage qu'on retrouve à Granby. On ne constate, de plus, qu'une faible augmentation de concentration de ces deux éléments suite à un lessivage des sédiments en suspension par l'acide nitrique à pH 1.2.

3.2.2.3 Cuivre et zinc

Les résultats obtenus pour le *cuivre* et le *zinc* se prêtent mieux à un traitement plus approfondi que les autres métaux traces mesurés, puisqu'on retrouve toujours ces éléments traces en concentrations plus élevées que la limite de sensibilité.

Les résultats des mesures des concentrations de cuivre sont présentés sur les Figures 3.6 et 3.7 respectivement pour les bassins des rivières Yamaska et Saint-François; ceux pour le zinc apparaissent sur les Figures 3.8 et 3.9, pour ces mêmes bassins. Sur chaque figure, les stations sont numérotées à partir de l'embouchure (station 1), en procédant vers l'amont du bassin.

Variation temporelle des concentrations

On note d'abord une variation temporelle des concentrations de cuivre et de zinc, pour les deux rivières; les coefficients de variation des concentrations, présentés dans les Tableaux 3.17 et 3.18, témoignent de cette variabilité. Dans le bassin de la rivière Yamaska, la gamme est de 33 (Saint-Pie) à 101% (Saint-Alphonse) pour le cuivre et de 31 (Adamsville) à 86% (Saint-Pie) pour le zinc; dans le bassin de la rivière Saint-François, elle est de 20 (Bromptonville) à 146% (Pierreville) pour le cuivre et de 20 (Bromptonville) à 87% (Massawippi) pour le zinc.

D'après les Figures 3.6 à 3.9, peu de stations présentent des similitudes de comportement, quant à l'évolution de la concentration de cuivre dans le temps. Par contre, pour les concentrations de zinc, on observe que plusieurs stations situées dans le bassin de la rivière Yamaska se comportent de la même façon. Les coefficients de corrélation entre les stations ont été calculés, pour chaque bassin, et ils sont donnés dans le Tableau 3.19 pour le cuivre et dans le Tableau 3.20 pour le zinc. Ces valeurs ne sont présentées qu'à titre indicatif, étant donné le faible nombre de mesures disponibles (4 ou 5) pour le calcul des coefficients. En consultant ces tableaux, on note, pour le cuivre, qu'il y a très peu de cas où le coefficient de corrélation est significativement différent de zéro et ceci, pour les deux bassins. La même situation existe, pour le zinc, dans le bassin de la rivière Saint-François. Par contre, pour cet élément, les coefficients de corrélation en-

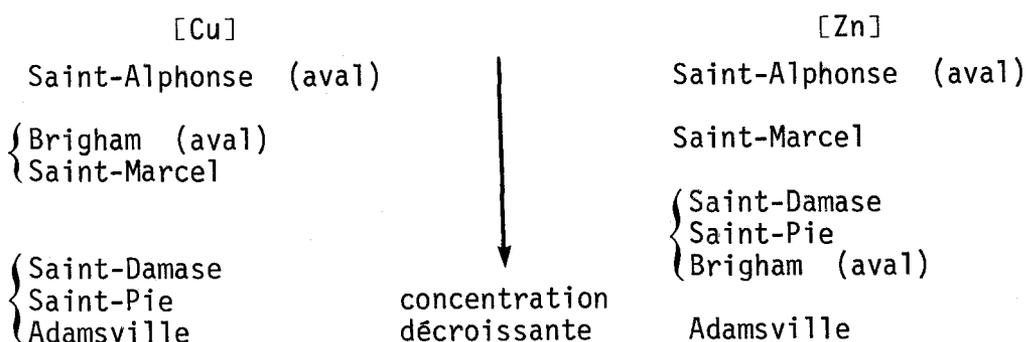
tre les stations de la rivière Yamaska sont, dans tous les cas, différents de zéro et ceci pour un niveau de confiance d'au moins 95%.

Si des résultats semblables avaient été obtenus avec un nombre beaucoup plus élevé de mesures, on pourrait en faire l'interprétation résumée dans le Tableau 3.21.

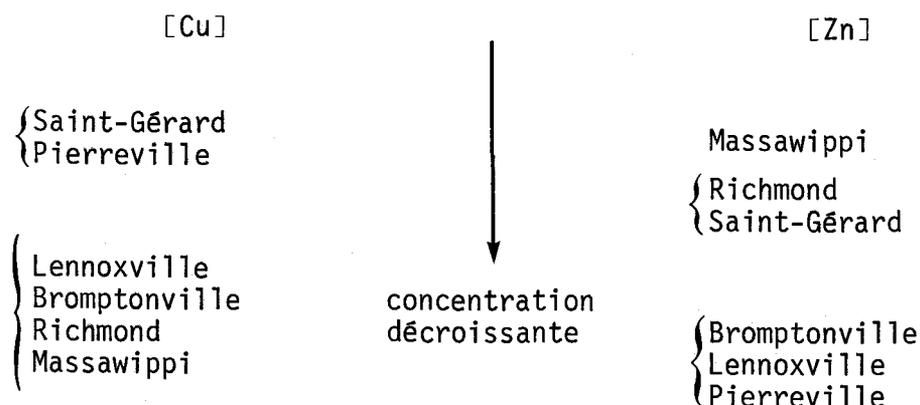
Variabilité spatiale des concentrations

Les concentrations des deux métaux sont plus élevées dans le bassin de la Saint-François que dans celui de la Yamaska, ceci étant plus évident pour le cuivre que pour le zinc. Dans le bassin de la Yamaska, la station de Saint-Alphonse (aval) se distingue des autres (voir le Tableau 3.17) par ses concentrations moyennes nettement plus élevées en cuivre (10.7 ppb) et en zinc (32.0 ppb). Dans le bassin de la Saint-François (voir le Tableau 3.18), les stations de Saint-Gérard (22.8 ppb) et de Pierreville (20.8 ppb) présentent des concentrations moyennes de cuivre beaucoup plus élevées qu'aux autres stations. Dans ce bassin, les concentrations moyennes de zinc sont cependant moins variables d'une station à l'autre que celles du cuivre; la station de Massawippi présente une valeur moyenne (17.2 ppb) légèrement plus élevée que celle des autres stations du bassin.

En examinant les Figures 3.6 à 3.9, on constate, à chaque date de prélèvement, des variations de concentration de cuivre et de zinc d'une station à l'autre. En se basant sur les valeurs moyennes des concentrations, présentées dans les Tableaux 3.17 et 3.18, on peut classer les stations suivant l'ordre décroissant des concentrations. Pour le bassin de la Yamaska, l'ordre est le suivant:



et, pour le bassin de la Saint-François, il est le suivant:



Pour le bassin de la Yamaska, une station, Saint-Alphonse (aval), se distingue, comme mentionné précédemment, par ses concentrations de cuivre et de zinc plus élevées que celles des autres stations du bassin. Cette station est située dans la partie en amont du bassin de la Yamaska, où les débits sont faibles et où, par conséquent, l'effet de sources ponctuelles de métaux (ex.: rejets d'eaux résiduares industrielles) est ressenti plus fortement. Après vérification de l'activité industrielle en amont de la station de Saint-Alphonse (Penstock Publications Limited, 1975), on constate qu'il existe à Granby plusieurs industries d'usinage ainsi que de plaquage de métaux; ces industries sont susceptibles de rejeter dans leur eaux résiduares du zinc et du cuivre (Jenkins, 1970; Meinck *et al.*, 1970; Nemerow, 1971).

La station de Brigham (aval) est également située dans la partie amont du bassin de la Yamaska et on y observe des débits assez faibles. Les activités industrielles sont cependant moins importantes en amont de cette station qu'en amont de Saint-Alphonse. On retrouve toutefois, à Cowansville, quelques industries textiles qui pourraient expliquer les concentrations de cuivre plus élevées que la moyenne observée à la station de Brigham (aval).

La station de Saint-Marcel, pour sa part, est située dans la partie aval du bassin, où les débits sont élevés; elle est cependant localisée en aval de Saint-Hyacinthe, ville industrielle importante. On retrouve, en effet, dans cette ville, plusieurs industries d'usinage de métaux, plusieurs fonderies, une industrie chimique où on fabrique de l'oxyde de zinc en poudre et quelques autres industries (fabrication de fibres synthétiques,

textile, usinage de fibre de verre). Les rejets d'eaux résiduaires de ces industries pourraient expliquer en partie les concentrations des deux métaux traces, notamment celles de zinc, observées à Saint-Marcel malgré la dilution amenée par toute la partie amont du bassin.

Dans le bassin de la Saint-François, la station de Saint-Gérard présente des concentrations anormalement élevées en cuivre et un peu plus élevées en zinc que la moyenne des autres stations du bassin. Ces concentrations observées à Saint-Gérard peuvent être attribuées en bonne partie aux activités de la mine Cupra d'Estrie, localisée dans le bassin immédiat du lac Aylmer près de Stratford. Il s'agit d'une mine souterraine d'où on extrait un minerai contenant du cuivre (2.6%), du zinc (2.2%) et du plomb (0.45%). Le minerai est traité dans un moulin à proximité de la mine, où on prépare, par flottation différentielle, des concentrés des trois métaux.

Les eaux d'infiltration de la mine sont pompées, à un débit journalier moyen estimé à environ 380 m³, dans la rivière Bernier qui se jette dans le lac Aylmer; ces eaux sont acides, suite à l'oxydation de la pyrite contenue dans le minerai. Les opérations de concentration dans le moulin exigent environ 4,500 m³ d'eau par jour¹. La majeure partie de cette eau n'est pas recyclée; elle est plutôt acheminée vers un marécage situé à peu de distance de la mine, lequel sert d'étang de rétention. L'étang permet la précipitation d'une partie des métaux traces (aidée par un ajustement du pH avec de la chaux), une sédimentation des précipités et des particules ainsi qu'une oxydation des composés du soufre. A la sortie de l'étang de rétention, les eaux résiduaires aboutissent dans le ruisseau Third Brook, lequel se jette dans le lac Aylmer. Des analyses récentes effectuées par le MRN (1976) indiquent que les concentrations de cuivre (échantillons non filtrés) dans les eaux d'infiltration et dans celles qui sortent de l'étang de rétention sont respectivement de 5.45 et 1.05 mg/l. Les concentrations de zinc n'ont malheureusement pas été mesurées.

¹

Communication personnelle lors d'une visite des installations de la mine en février 1976.

Il est intéressant de mentionner que lors des opérations de flottation différentielle, on utilise des quantités importantes d'agents complexants forts tels que le cyanure de sodium (129.4 kg/j) et le xanthate d'amyle de potassium (11.4 kg/j). Ces agents complexants pourraient empêcher la précipitation de métaux traces dans l'étang en les maintenant en solution. En supposant un débit journalier (moyenne annuelle) de $45 \text{ m}^3/\text{sec}$, à Saint-Gérard, on calcule que la quantité de cyanure utilisée pourrait complexer 43 ppb de cuivre alors que celle du xanthate pourrait en complexer 1.0 ppb à la station de Saint-Gérard. Le cyanure peut cependant être oxydé dans l'étang de rétention, si les conditions sont favorables et si le temps de séjour est assez long.

La valeur moyenne des concentrations de cuivre pour les échantillons non filtrés est aussi élevée à Pierreville qu'à Saint-Gérard. On remarque cependant que cette valeur moyenne à Pierreville est fortement influencée par la valeur de 75 ppb observée pour un échantillon non filtré en février 1975. Les valeurs variables et parfois élevées observées à cette station située dans la partie aval du bassin de la Saint-François peuvent être attribuées en partie aux eaux résiduaires industrielles de la ville de Drummondville; on y retrouve, en effet, plusieurs industries textiles et d'usinage de métaux, ainsi que quelques usines de plaquage et des industries chimiques. De plus, il se produit probablement une érosion ou une remise en suspension importante entre Richmond et Pierreville, ce qui expliquerait que les concentrations sont surtout élevées pour les échantillons non filtrés. Pour supporter cette hypothèse, mentionnons qu'à cette station, les concentrations de fer et de manganèse dans les échantillons non filtrés et la turbidité sont anormalement élevées.

Les concentrations de zinc, observées à Massawippi, une station où les débits sont faibles, sont probablement dues en partie aux activités industrielles de Coaticook, où on trouve quelques usines d'usinage de métaux et de Waterville, où on trouve une importante usine de fabrication de caoutchouc.

Relation entre les concentrations de cuivre et de zinc

Dans les Tableaux 3.17 et 3.18, les coefficients de corrélation entre les concentrations de cuivre et celles de zinc sont compilés. Une corrélation positive entre les deux paramètres est une indication d'une relation linéaire entre les deux métaux. Ces valeurs ne sont présentées qu'à titre indicatif, étant donné le nombre très faible de mesures (4) utilisées pour le calcul. Pour les deux bassins, une seule station, celle de Richmond, dans le bassin de la Saint-François, montre un coefficient de corrélation ($r = 0.99$, $N = 4$) significativement différent de zéro pour un niveau de confiance de 5%.

Rapport des concentrations de cuivre ou de zinc dans les échantillons filtrés sur celles dans les échantillons non filtrés

En comparant les valeurs du rapport F/NF présentés dans les Tableaux 3.17 et 3.18, on remarque que ce rapport est variable dans le temps, pour chacune des stations. On observe des taux un peu plus élevés de lessivage des sédiments en suspension à pH 1.2 dans le bassin de la rivière Saint-François que dans celui de la Yamaska. Cette différence entre les eaux des deux bassins pourrait être attribuée à des compositions différentes des sédiments en suspension dans les deux bassins, étant donné que les concentrations de sédiments en suspension sont plus élevées dans la rivière Yamaska que dans la rivière Saint-François, d'après les résultats obtenus par le M.R.N. Les travaux sur la spéciation des métaux traces dans la fraction en suspension pourront probablement confirmer cette hypothèse. Il est à noter que la station de Pierreville se distingue nettement des autres stations dans les deux bassins par son faible rapport F/NF pour le cuivre et le zinc, ce qui implique qu'une fraction importante de chacun de ces métaux est transportée avec les sédiments en suspension sous une forme qui est libérée en solution dans un milieu acide (acide nitrique à pH 1.2). Le changement de spéciation entre la station immédiatement en amont (Richmond) et celle de Pierreville est particulièrement remarquable.

Relation entre les concentrations de cuivre ou de zinc et le débit

Une relation entre la concentration de zinc ou de cuivre et le débit a été recherchée pour chacune des stations des deux bassins. Les débits pour les deux bassins ont été obtenus par simulation, à l'aide du modèle CEQUEAU (MRN-INRS, 1976). Pour des débits journaliers ainsi obtenus, les erreurs d'estimation associées peuvent être assez élevées (estimées à environ $\pm 25\%$)¹ en période de crue ou de décrue. En effet, en plus des erreurs inhérentes aux mesures de données météorologiques et à leur interpolation (entre les stations de mesures), il faut également considérer qu'il peut y avoir décalage entre les périodes réelles de précipitation et celles utilisées dans le modèle. Les résultats obtenus typiquement en comparant les concentrations de cuivre ou de zinc et le débit, sont représentés par les quatre exemples sur la Figure 3.10. On remarquera, sur cette figure, que le débit "réduit", c'est-à-dire le rapport {débit journalier à la station et à la date d'échantillonnage / débit annuel moyen à cette station} a été utilisé plutôt que le débit journalier. Les débits annuels moyens ont été calculés pour la période du 1er janvier 1973 au 31 août 1975. Etant donné les grandes variations de débit d'une station à l'autre, le débit réduit permet plus facilement une comparaison entre stations.

La variation de la concentration de cuivre ou de zinc en fonction du débit, pour toutes les stations des deux bassins, se conforme à l'un ou l'autre des quatre types de comportement présentés sur la Figure 3.10. Ainsi:

- la Figure 3.10A montre une augmentation presque linéaire de la concentration avec le débit; elle est représentative du comportement des stations de:
 - . Saint-Gérard, pour le cuivre et le zinc;
 - . Lennoxville, pour le zinc,
- la Figure 3.10B montre une diminution de la concentration avec le débit; elle est représentative du comportement des stations de:

¹

Communication personnelle: Guy Morin, Raymond Charbonneau et Jean-Pierre Fortin, INRS-Eau.

- . Brigham, pour le cuivre;
 - . Saint-Alphonse, pour le cuivre;
 - . Saint-Damase, pour le cuivre,
- La Figure 3.10C ne montre ni augmentation ni diminution systématique avec le débit; elle est représentative du comportement des stations de:
- . Lennoxville, pour le cuivre;
 - . Massawippi, pour le cuivre;
 - . Bromptonville, pour le cuivre et le zinc;
 - . Richmond, pour le cuivre et le zinc;
 - . Pierreville, pour le cuivre et le zinc;
- . Adamsville, pour le cuivre;
 - . Saint-Pie, pour le cuivre et le zinc;
 - . Saint-Marcel, pour le cuivre et le zinc,
- La Figure 3.10D présente des données qui ne correspondent qu'à des débits faibles et il est impossible d'en tirer une relation; elle est représentative des stations de:
- . Adamsville, pour le zinc;
 - . Saint-Alphonse, pour le zinc;
 - . Brigham, pour le zinc;
 - . Saint-Damase, pour le zinc;
- . Massawippi, pour le zinc.

A partir des résultats obtenus, il est impossible de dégager une relation simple entre la concentration de cuivre ou de zinc et le débit. L'augmentation de concentration en fonction du débit (voir Figure 3.10A) observée à Saint-Gérard pour le cuivre et le zinc et à Lennoxville pour le zinc pourrait s'expliquer par une diminution de l'efficacité de l'étang de rétention (voir ci-haut) de la mine Cupra d'Estrie en période de fort débit. La fonte des neiges ou des précipitations de pluie réduisent le temps de rétention dans l'étang (d'où réduction de son efficacité).

té pour la précipitation des métaux traces et la sédimentation) et peuvent même amener un débordement des eaux. De plus, en période de fonte des neiges ou de pluie, le lessivage du terrain de la mine et des ter-rils ainsi que l'infiltration des eaux sont plus importants. Il faut cependant être prudent dans l'interprétation des données des stations de Saint-Gérard et Lennoxville puisque le débit à Saint-Gérard est régularisé par le barrage Allard; l'influence de ce barrage se fait également sentir à Lennoxville.

Il n'est pas surprenant de constater une absence de relation simple entre la concentration et le débit surtout si on considère le nombre réduit de données disponibles. Durum et Haffty (1963) sont arrivés à la même conclusion à la suite d'une étude du comportement de cinq métaux (Al, Ba, Cu, Ni et Sr) dans quatre cours d'eau importants des Etats-Unis, du Cambodge, du Canada et d'Afrique du Sud. Il ont montré que, dépendant de la rivière, on peut observer soit une augmentation soit une diminution de concentration avec le débit. Une autre étude portant sur les concentrations de cuivre en fonction du débit mesuré mensuellement pendant une année à deux stations d'échantillonnage de la rivière Allegheny (Pennsylvanie) montre également (Andelman, 1973) la difficulté de trouver une relation concentration-débit. On n'a en effet trouvé aucun effet systématique du débit sauf à une des deux stations où, pour des débits élevés, on observe alors une diminution assez régulière de la concentration lorsque le débit croît.

Une étude sérieuse de la variation de la concentration de métaux traces avec le débit exigerait une fréquence de prélèvement flexible et plus élevée que celle utilisée pour ce travail pendant une période d'au moins une année. On devrait viser un échantillonnage des événements hydrologiques. Il est important de déterminer l'effet du débit sur la concentration; si, par exemple, la concentration décroît avec une augmentation du débit, on a une indication de l'existence d'une source liée à des phénomènes naturels relativement constante qui est diluée lorsque le débit augmente.

Calcul des débits massiques

Le débit massique de cuivre ou de zinc, Q_m , c'est-à-dire la quantité de métal qui traverse une section transversale d'un cours d'eau par unité

de temps, a été calculé pour chacune des stations spéciales des bassins des rivières Yamaska et Saint-François sauf pour celle en aval du lac Magog. Pour le cuivre, ces calculs ont été effectués pour les échantillonnages de novembre 1974, de février 1975, d'avril 1975 et d'août 1975; pour le zinc, les débits massiques n'ont pu être calculés pour l'échantillonnage de novembre 1974, faute de mesures de concentrations de zinc à cette date (voir le Tableau 3.16a). On note également que, pour novembre 1975, les débits massiques n'ont pu être calculés pour aucun des métaux, faute de données de débit pour ce mois.

Les débits massiques journaliers Q_m apparaissant dans les Tableaux 3.22 à 3.25 ont été calculés en utilisant l'équation suivante:

$$Q_m = Q c \quad (3.1)$$

où Q est le débit journalier (simulé avec le modèle Cequeau) à la station, pour la journée d'échantillonnage et c est la concentration de métal mesurée pour la station, à la même date.

Les résultats présentés dans les Tableaux 3.22 à 3.25 doivent être considérés comme des *estimations* des débits massiques journaliers, étant donné que lors du calcul on fait l'hypothèse que:

à chaque station, $[M]$ est homogène dans la section transversale de la rivière;

les débits hydriques simulés à l'aide du modèle Cequeau sont représentatifs des débits journaliers moyens réels.

De plus, lors de l'interprétation des résultats, on suppose que:

à chacune des stations d'un bassin, $[M]$ est invariable pendant la période d'échantillonnage de ce bassin;

à chacune des stations d'un bassin, $[M]$ est invariable pour une période plus grande que le temps de parcours de l'eau de l'amont vers l'aval du bassin.

Variation temporelle des débits massiques

On note d'abord, en consultant les Tableaux 3.22 à 3.25, une variation temporelle des débits massiques de cuivre et de zinc, dans les deux bassins. Pour la majorité des stations du bassin de la Yamaska, on peut classer les débits massiques et les débits journaliers pour les journées d'échantillonnage, en ordre décroissant:

Q_m (Cu): novembre 74 > avril 1975 > février 1975 > août 1975;

Q_m (Zn): avril 1975 > février 1975 > août 1975;

Q : novembre 74 > avril 1975 > février 1975 > août 1975.

Pour la majorité des stations du bassin de la Saint-François, l'ordre est le suivant:

Q_m (Cu): avril 1975 > novembre 1974 > février 1975 > août 1975;

Q_m (Zn): avril 1975 > février 1975 > août 1975;

Q : avril 1975 > novembre 1974 > février 1975 > août 1975.

On constate donc que pour la majorité des stations des deux bassins, le débit massique augmente avec le débit, ce qui est une indication qu'une proportion non négligeable des apports provient de sources diffuses réparties dans tout le bassin. Les sources ponctuelles de métaux traces sont habituellement inconstantes, mais il n'y a aucune raison de penser qu'elles varient de la même façon que le débit du cours d'eau récepteur. Comme sources diffuses de cuivre et de zinc, on peut citer celles d'origine géologique (altération des roches du bassin versant par l'eau de pluie, apports d'eaux souterraines) et celles d'origine atmosphérique (entraînement de particules de l'atmosphère par les précipitations, ces particules transportant des métaux traces). Cette dernière source peut être importante, comme le montrent, par exemple, les résultats de Biggs *et al.*, (1973).

Les seules stations qui ne se conforment pas à l'ordre décrit précédemment sont Saint-Alphonse, Brigham, Saint-Gérard, Massawippi et Pierreville pour le cuivre et Brigham pour le zinc. Ces stations, sauf celles de Saint-Gérard, sont en aval de villes telles que Granby (station de Saint-Alphonse), Cowansville et Bromont (station de Brigham), Coaticook

(station de Massawippi) et Drummondville (station de Pierreville). Comme mentionné précédemment, on y trouve des industries dont les effluents peuvent agir comme sources ponctuelles. Pour la station de Saint-Gérard, la présence de la mine de cuivre, en amont de la station, peut expliquer le comportement observé. De plus, parce qu'il y a un barrage (barrage Allard) pour régulariser le niveau du lac Aylmer, lequel est situé immédiatement en amont de la station de mesure, il devient pratiquement impossible de comparer le comportement des débits massiques avec celui des débits.

Variation spatiale des débits massiques

Si on compare les débits massiques aux embouchures des deux rivières, on voit que la Saint-François exporte beaucoup plus de cuivre et de zinc vers le fleuve Saint-Laurent que la Yamaska. Les débits massiques de cuivre et de zinc sont respectivement 4 à > 10 et 4 à 6 fois plus élevées à Pierreville (Saint-François) qu'à Saint-Marcel (Yamaska). Le rapport entre les superficies des deux bassins n'est pourtant que de 2.5 en faveur de la Saint-François et les activités humaines sont moins répandues dans le bassin de la Saint-François que dans celui de la Yamaska. Il ne reste donc que les différences géologiques entre les deux bassins pour expliquer ces résultats.

Pour tenter de mettre en évidence des transformations (adsorption, précipitation, sédimentation, etc) subies par le cuivre et le zinc au cours de leur transport de l'amont vers l'aval du bassin, des bilans ont été effectués sur différents tronçons de cours d'eau des rivières Yamaska et Saint-François. Pour un tronçon du cours d'eau considéré, on a donc:

$$\Delta Q_m = Q_m \text{ (sortie)} - \sum Q_{m_i} \text{ (entrées)} \quad (3.2)$$

où:

Q_m (sortie) est le débit massique mesurée à la sortie du tronçon du cours d'eau;

Q_{m_i} (entrée) sont les débits massiques mesurés à l'entrée du cours d'eau ainsi que ceux mesurés sur les tributaires qui se jettent dans le tronçon;

ΔQ_m représente les pertes (signe négatif) ou les gains (signe positif) de métal dans le tronçon.

Pour les échantillons non filtrés, les gains de cuivre et de zinc dans le tronçon peuvent provenir:

- du bassin immédiat du tronçon, c'est-à-dire des terrains adjacents qui se drainent directement dans la rivière;
- des tributaires qui n'ont pas été échantillonnés;
- d'une remise en suspension de sédiments de fond;
- d'une érosion des berges;

par contre, les pertes peuvent résulter:

- d'une sédimentation dans le tronçon;
- d'une utilisation du métal par le biota.

Pour les échantillons filtrés, les gains de cuivre ou de zinc dans le tronçon peuvent provenir:

- du bassin immédiat du tronçon, c'est-à-dire des terrains adjacents qui drainent directement dans le tronçon;
- des tributaires qui n'ont pas été échantillonnés;
- d'une mise en solution, de métal lié aux sédiments (en suspension ou de fond);

les pertes, par contre, peuvent résulter:

- d'un transfert de métal (par adsorption ou précipitation) de la solution aux sédiments;

- d'une utilisation du métal par le biota.

Pour ce qui est de l'utilisation d'un métal trace par le biota, au moins trois mécanismes de concentration ont été suggérés (Martin, 1970; Andelman, 1973):

- ingestion de matière en suspension, dont la nourriture;
- incorporation dans les systèmes physiologiques (absorption);
- adsorption, complexation ou échange d'ion sur les tissus ou membranes.

Il est important de rappeler que l'acidification des échantillons non filtrés ne libèrera probablement en solution qu'une partie des métaux liés au biota par adsorption, complexation ou échange d'ion. Quant à ceux qui ont été ingérés ou qui ont pénétré les systèmes physiologiques, il est peu probable qu'ils soient libérés en solution par une simple acidification.

Pour évaluer l'importance de l'utilisation d'un métal trace par le biota, il est nécessaire de connaître les facteurs de concentration entre l'eau et les organismes et d'avoir des données quantitatives sur le biota c'est-à-dire la biomasse. Ces dernières données sont assez difficiles à obtenir. Si l'utilisation par le biota est importante, elle devrait l'être surtout en des périodes d'activité biologique intense, à savoir en été.

Les pourcentages de gain ou de perte de cuivre et de zinc dans les tronçons peuvent être calculés d'après la relation:

$$\% \text{ (de perte ou de gain)} = \frac{\Delta Q_m}{\sum Q_{m_i} \text{ (entrées)}} \times 100 \quad (3.3)$$

On peut expliquer la signification de bilans positifs, nuls ou négatifs, en supposant évidemment que, malgré les hypothèses et les erreurs impliquées dans leur calcul, ils correspondent à la réalité. Dans le Tableau 3.26, on résume quelques interprétations qu'on peut en faire.

Les gains ou pertes dans les différents tronçons, exprimés en valeurs absolues et en pourcentages, sont présentés dans le Tableau 3.27 pour le bassin de la rivière Yamaska et dans le Tableau 3.28 pour le bassin de la rivière Saint-François.

Pour le bassin de la Yamaska (voir le Tableau 3.27), les bilans sont presque toujours positifs. On relève cependant deux cas de perte de cuivre. Il est intéressant de noter que, dans les deux cas, les pertes sont observées entre les stations d'Adamsville, de Saint-Alphonse et de Brigham d'une part et de Saint-Damase d'autre part. De plus, elles sont observées pour les deux mois de faible débit: février 1975 et août 1975. Ces pertes sont de 42% (NF) et 40% (F) en février ainsi que de 63% (NF) et 45% (F) en août. Le changement de régime hydraulique entre les trois stations (Adamsville, Saint-Alphonse et Brigham) et Saint-Damase pourrait favoriser une perte de métaux traces par sédimentation des sédiments en suspension; ce changement de régime est davantage évident en période de faible débit.

D'après le Tableau 3.27, les bilans de cuivre et de zinc entre les stations de Saint-Marcel d'une part, et celles de Saint-Damase et Saint-Pie d'autre part, sont toujours positifs et correspondent à des gains importants dans le tronçon; ils constituent de 45-78% du cuivre et 38-67% du zinc qu'on retrouve à l'embouchure de la Yamaska (Saint-Marcel). Ces apports arrivent au tronçon de la Yamaska compris entre Saint-Marcel et Saint-Damase soit directement, soit par l'intermédiaire de tributaires qui n'ont pas été échantillonnés. Etant donné que les plus forts pourcentages d'apport sont observés en étiage (août 1975), on peut supposer que la ville de Saint-Hyacinthe, située sur la Yamaska, un peu en aval de la station de Saint-Damase, en est responsable en bonne partie. *Il serait recommandable, dans l'éventualité d'une recherche de la source de ces métaux, de prévoir une station en aval de Saint-Hyacinthe.*

Pour le bassin de la Saint-François (voir le Tableau 3.28), on observe plusieurs cas de pertes. Ainsi, entre la station de Saint-Gérard et celle de Lennoxville, on observe des pertes de cuivre, que les échantillons aient été filtrés ou non, pour les échantillons de février, d'avril et d'août 1975; des gains sont cependant observés aux mêmes dates pour le zinc. Une

certaine crédibilité doit être accordée aux pertes de cuivre, étant donné que les concentrations des deux métaux ont été mesurées sur les mêmes échantillons et, qu'évidemment, les mêmes débits ont été utilisés pour calculer les débits massiques de cuivre ou de zinc. Ces résultats pourraient s'expliquer par une adsorption du cuivre sur les sédiments en suspension, suivie par une sédimentation. L'adsorption pourrait se produire, par exemple, sur les fibres de bois rejetés par l'usine de pâte et papier située à East Angus. Une telle observation a déjà été rapportée par Merritt (1975) à la suite d'une étude de la rivière des Outaouais.

Un phénomène intéressant est également observé entre Lennoxville et Bromptonville ainsi qu'entre Richmond et Pierreville. Les gains sont en général beaucoup plus petits pour les échantillons filtrés que pour les échantillons non filtrés; on observe également quelques cas de faibles pertes de cuivre et de zinc entre Lennoxville et Bromptonville et plusieurs cas de pertes importantes entre Richmond et Pierreville. Les résultats obtenus pour le tronçon entre Lennoxville et Bromptonville pourraient s'expliquer:

- par des apports faibles entre les deux stations où les métaux sont surtout liés aux sédiments en suspension;
- par un changement de spéciation (transfert de la solution aux sédiments en suspension par adsorption) entre les deux stations; l'adsorption pourrait se produire sur les fibres de bois qui demeurent en suspension en aval de Lennoxville ou encore sur des matières en suspension déversées par la ville de Sherbrooke.

Les résultats obtenus entre Richmond et Pierreville pourraient, pour leur part, s'expliquer:

- par des apports entre les deux stations où les métaux sont surtout liés aux sédiments en suspension;
- par un changement de spéciation (transfert de la solution aux sédiments en suspension par adsorption), suivie d'une sédimentation; l'adsorption pourrait se produire sur les matières en suspension déversées par la ville de Drummondville.

On remarquera qu'on observe, pour l'échantillonnage d'avril, des pertes de 15 et 20% en aval de Richmond respectivement pour le cuivre et le zinc lorsque les échantillons ne sont pas filtrés; ces pertes peuvent cependant s'expliquer par les différences dans le débit réduit aux deux stations (3.20 pour Richmond et 2.79 pour Pierreville) qui est plus faible de 13% à Pierreville par rapport à Richmond. Ceci est dû au fait que l'échantillonnage de la station de Richmond a été réalisé en période de crue maximum, alors que celui de la station de Pierreville a été effectué la veille, avant que le pic maximum ait été atteint (voir l'Annexe 8).

Coefficients d'exportation

Les débits massiques spécifiques (coefficients d'exportation), Q_{ms} , de cuivre et de zinc ont été calculés pour toutes les stations spéciales des deux bassins; ils apparaissent dans les Tableaux 3.29 et 3.31 pour le bassin de la Yamaska et dans les Tableaux 3.30 et 3.32 pour le bassin de la Saint-François. Ces débits massiques spécifiques sont obtenus, pour chaque station, en divisant le débit massique à cette station (voir les Tableaux 3.22 à 3.25) par la superficie du bassin versant en amont de cette station.

On remarque, en consultant les Tableaux 3.29 à 3.32 que les débits massiques spécifiques sont en général plus élevés en période de fort débit qu'en période de faible débit; c'est une indication qu'une proportion non négligeable des apports de cuivre et de zinc provient de sources diffuses réparties dans les bassins.

Les coefficients d'exportation sont plus élevés dans le bassin de la rivière Saint-François que dans celui de la Yamaska; ceci est probablement attribuable à la nature géologique différente des deux bassins.

Dans le Tableau 3.33, on compare les valeurs moyennes des débits massiques spécifiques obtenus pour les stations de la Yamaska et de la Saint-François avec ceux obtenus par Robbins *et al.* (1972) pour des tributaires du lac Michigan et Biggs *et al.* (1973) pour de petits cours d'eau du Delaware. On remarquera que seules les valeurs obtenues pour les échantillons filtrés de la Yamaska et de la Saint-François apparaissent dans ce tableau

pour fin de comparaison, étant donné que Biggs *et al.* ainsi que Robbins *et al.* n'ont effectué leurs mesures que sur des échantillons filtrés.

Les résultats obtenus pour le cuivre et le zinc dans la Yamaska et la Saint-François sont plus variables que ceux obtenus par Robbins. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour les deux rivières du Québec, seulement quatre valeurs pour le cuivre et trois pour le zinc ont été utilisés pour le calcul; dans chacun des cas, une de ces valeurs correspond à la période de crue. Robbins *et al.*, par contre, ont effectué sept échantillonnages, dont probablement aucun en période de crue printanière, si on consulte les dates d'échantillonnage mentionnées dans le Tableau 3.35.

Les débits massiques spécifiques de cuivre et de zinc obtenus pour la Yamaska se comparent avec ceux obtenus pour les tributaires du lac Michigan et les cours d'eau du Delaware. Par contre, ceux obtenus pour la Saint-François sont généralement beaucoup plus élevés, autant pour le cuivre que pour le zinc. On remarque que seuls les résultats obtenus pour la station de Pierreville, qui rend compte de tout le bassin, se comparent à ceux des deux autres études.

3.3 Distribution du fer et du manganèse dans les eaux des bassins des rivières Yamaska et Saint-François

3.3.1 Prélèvement et analyse des échantillons

Des échantillons d'eau ont été prélevés mensuellement entre novembre 1973 et juillet 1975 (à 20 reprises) par le MRN aux trente-six stations du réseau qu'ils opèrent dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François (voir les Figures 3.11 et 3.12) afin d'y déterminer les concentrations de fer et de manganèse. Des échantillons prélevés à ces stations ont servi également à d'autres déterminations effectuées couramment par le MRN, dont, en particulier les teneurs de sédiments en suspension et les concentrations de substances nutritives (MRN-INRS, 1976 b).

En raison de la grande superficie des deux bassins et des distances appréciables à parcourir entre les stations d'échantillonnage, l'échantillonnage mensuel s'étendait sur plusieurs jours. Pour le bassin de la riviè-

re Saint-François, deux tournées d'une semaine étaient nécessaires pour échantillonner toutes les stations. A la station de Lennoxville, dans ce dernier bassin, les prélèvements étaient effectués à chacune des tournées, soit toutes les deux semaines. Cette station se distingue ainsi des autres.

A toutes les stations, l'eau était prélevée au centre d'une section transversale de la rivière. L'échantillonnage a été effectué soit avec une bouteille de polyéthylène d'un (1) litre, maintenue par un support métallique qui servait également de pesée, soit avec une bouteille Van Dorn. A chaque station, après rinçage de la bouteille de prélèvement avec l'eau de la rivière, deux litres étaient prélevés. L'un des deux n'était qu'acidifié avec de l'acide nitrique (3ml/l; 35%, grade Aristar); l'autre était filtré sur le terrain et, immédiatement après, acidifié. Les membranes filtrantes utilisées (HAWPO4700, 0.45 μm) étaient traitées préalablement, selon le protocole de lavage décrit à l'Annexe 3. Il est à noter que les échantillons acidifiés mais non filtrés sur le terrain l'étaient cependant au laboratoire, peu de temps avant l'analyse du fer et du manganèse; des membranes filtrantes (Millipore HAWPO4700, 0.45 μm), traitées selon le protocole décrit à l'Annexe 3 étaient alors utilisées. Ceci implique que les concentrations de fer et de manganèse déterminées sur les échantillons non filtrés sur le terrain ne correspondent pas aux concentrations totales de ces métaux; elles représentent plutôt la somme de la fraction soluble et de la fraction lessivée des sédiments en suspension par l'acide nitrique à pH 1.7. Ces valeurs peuvent probablement être considérées comme les concentrations "maximales" disponibles au biota à court terme. Les bouteilles utilisées pour l'entreposage des échantillons étaient de polyéthylène; elles étaient préalablement lavées selon la procédure décrite dans l'Annexe 1.

La méthode utilisée pour la détermination du fer est basée sur la formation d'un complexe violet de l'ion ferreux avec la 2, 4, 6-tri (2'' pyridyl)-s-triazine (TPTZ). Les complexes solubles du fer, ainsi que le fer précipité ou colloïdal sont d'abord convertis à l'état ionique par traitement à chaud (95°C) avec l'acide thioglycolique; l'hydroxylamine est ensuite introduit afin d'effectuer la réduction du fer (III) en fer (II). Cette méthode d'analyse est actuellement automatisée au MRN; la limite de détection est de 0.010 mg/l de Fe.

D'après notre expérience, la méthode colorimétrique au TPTZ ne donne pas toujours la concentration totale de fer, même pour des échantillons filtrés. En effet, on a souvent observé un facteur d'environ 2 à 3 en comparant les concentrations de fer déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique (conventionnelle ou en utilisant la tige de carbone) et par la méthode colorimétrique; les échantillons d'eau utilisés pour fin de comparaison provenaient soit d'une rivière, soit d'égouts municipaux. Il est possible que le fer complexé (ex. à la matière humique) ou peptisé par la matière organique ne soit pas libéré sous forme ionique par l'acide thioglycolique. Doig et Martin (1971) ont déjà vérifié que la présence d'acides humiques n'affecte pas l'analyse du fer par la méthode au TPTZ; ils utilisaient cependant l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide thioglycolique pour libérer le fer ionique. Il semble qu'un pH assez bas (Gjessing, 1964; Shapiro, 1966), de l'ordre de 0.5, soit nécessaire pour libérer complètement le fer sous forme ionique; dans la méthode utilisée présentement au MRN, on n'atteint qu'un pH d'environ 1.5.

Le manganèse était déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique conventionnelle, sans aucun prétraitement. La limite de détection était de 0.050 mg/l de Mn.

3.3.2 Origine du fer et du manganèse

Le fer est un des éléments qu'on retrouve en plus grande quantité dans la croûte terrestre. Dans les roches ignées, on le retrouve, la plupart du temps sous forme ferreuse, dans les olivines, amphiboles, pyroxènes, micas. Dans les roches sédimentaires ou métamorphiques, il se retrouve sous forme d'hématite, goethite, siderite, magnétite, pyrite, pyrrhotite et dans plusieurs silicates secondaires. Quoiqu'en concentration moins importante que le fer, le manganèse se retrouve également souvent sous forme bivalente, surtout dans les roches sédimentaires et métamorphiques.

Les sources de fer et de manganèse sont très souvent d'origine géologique (altération des roches). Dans certains cas, il peut cependant arriver que des rejets d'eaux usées constituent des apports appréciables de ces métaux. Par exemple, on retrouve du fer et du manganèse dans les eaux usées d'industries minières et de traitement des métaux. De plus, le manganèse en-

tre dans la fabrication de piles, de verres et de céramique, de peintures et vernis, d'encre et de teintures; les eaux usées de ces industries sont donc susceptibles de contenir ce métal.

3.3.3 Formes du fer et du manganèse dans les eaux de surface

Le fer et le manganèse peuvent subir de nombreuses transformations dans les eaux de surface. Dans ce qui suit, on présente succinctement la physico-chimie de ces deux éléments. Pour plus de détails, on pourra consulter: Morgan et Stumm (1964) et Stumm et Morgan (1970).

Solubilité

Le fer en solution dans les eaux naturelles peut exister sous forme de Fe (II) ou de Fe (III). Quant au manganèse il n'existe en solution dans ces eaux, à toute fin pratique, que sous forme de Mn (II).

La solubilité du fer et du manganèse bivalents, dans des eaux carbonatées, est déterminée par le produit de solubilité de leurs carbonates respectifs: $\text{FeCO}_3(\text{s})$ et $\text{MnCO}_3(\text{s})$. A titre d'exemple, la solubilité du Fe (II) est présentée sur la Figure 3.13 pour une concentration de carbone inorganique de 10^{-3}M . On y constate que pour les valeurs de pH (6 à 9) généralement rencontrés dans les eaux naturelles, $\text{FeCO}_3(\text{s})$ contrôle la solubilité du fer bivalent. Dans les eaux naturelles, les principales formes solubles de ces métaux bivalents sont Fe^{+2} , FeOH^+ , Mn^{+2} et MnOH^+ ; en ce qui concerne le fer, on peut vérifier ceci à la Figure 3.13. Dans le cas d'eaux anoxiques, lorsqu'on est en présence de sulfures, il est possible que les sulfures de ces métaux contrôlent alors leur solubilité.

Dans le cas du Fe (III), sa solubilité est généralement contrôlée par l'hydroxyde, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. La solubilité du Fe (III) est représentée à la Figure 3.14. On y constate que pour les valeurs de pH (6 à 9) généralement rencontrées dans les eaux de surface, les formes solubles prédominantes sont $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. On remarque également que pour ces mêmes valeurs de pH, la concentration de Fe (III) ne devrait pas dépasser $1 \mu\text{g/l}$ (ppb). Les valeurs mesurées en "solution" dans les eaux naturelles dépassent cependant toujours cette valeur.

Complexation

La formation de complexes de Fe (II) et de Mn (II) avec des ligands autres que OH^- est peu importante dans les eaux naturelles; ces métaux présentent des constantes de stabilité faibles pour les ligands (voir la Figure 2.1). Les ions ferriques ont généralement une plus forte tendance à former des complexes que les ions ferreux. Cependant, si on considère les faibles concentrations de ligands dans les eaux naturelles et le peu d'ions Fe^{+3} disponibles pour la complexation, on peut dire qu'une complexation importante de Fe (III) par des ligands monomères ne se produira que très rarement. Avec des polymères organiques, tels que les acides humiques, la complexation peut cependant devenir importante.

Oxydo-réduction

Les formes divalentes de fer et de manganèse sont thermodynamiquement instables en présence d'oxygène dissous. A titre d'exemple, un diagramme $p_e - \text{pH}$ est présenté à la Figure 3.15 pour le fer. On y constate effectivement que pour des eaux oxygénées (voir la surface en traits hachurés, sur la Figure 3.15, qui représente le domaine de p_e pour des eaux contenant entre 1.0 et 10.0 mg/l d'oxygène dissous), le Fe (III) est l'espèce stable. L'hydroxyde ferrique et $\text{MnO}_2(\text{s})$ sont donc les seules phases solides qui sont stables thermodynamiquement dans les eaux oxygénées. On doit cependant ajouter que, d'après la thermodynamique, tous les composés organiques devraient pouvoir réduire le Fe (III) et le Mn (IV).

Pour mieux comprendre le comportement du fer et du manganèse, il est également nécessaire de considérer la cinétique de ces oxydations. La vitesse d'oxydation du fer suit la loi:

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

où $k = 8.0 (\pm 2.5) \times 10^{13} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ mole}^{-2}$ à 20°C (Stumm et Lee, 1961) et p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène. L'oxydation du manganèse est une réaction autocatalytique et la vitesse s'écrit:

$$\frac{d[\text{Mn(II)}]}{dt} = k_0 [\text{Mn(II)}] + k [\text{Mn(II)}] [\text{MnO}_2]$$

avec $k = k' [\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2$, tout comme pour le fer. D'après Delfino et Lee (1968), la vitesse d'oxydation du manganèse est très lente dans les eaux naturelles.

La réaction d'oxydation du fer est catalysée par des traces de Cu^{+2} , Co^{+2} ou de certains anions comme HPO_4^{-2} ; celle du manganèse l'est par des acides carboxyliques et également par des surfaces. La vitesse de ces réactions d'oxydation peut également être augmentée par l'action de microorganismes. Ainsi, il est bien connu que l'oxydation du Fe (II) est favorisée par l'action de *Ferrobacillus ferrooxidans*.

Plusieurs composés organiques, spécialement ceux contenant des groupes -SH (ex.: cystéine), hydroxy ou carboxyliques (ex.: phénols, polyphénols, acide tannique, etc.) peuvent réduire le fer ainsi que le manganèse assez rapidement (de quelques minutes à quelques heures) dans des solutions synthétiques (Stumm et Morgan, 1970). Si les conditions (pH, concentrations) sont telles, dans une eau naturelle, que la vitesse d'oxydation du Fe (II) est lente en comparaison avec la réduction du Fe (III) par la matière organique, une concentration assez élevée de fer pourrait alors être trouvée en solution. Ceci pourrait expliquer en partie pourquoi l'on retrouve souvent dans les eaux naturelles des concentrations de fer "soluble" plus élevées que celles prédites par les équilibres de solubilité et d'oxydo-réduction.

Formation de colloïdes

A des concentrations de l'ordre de celles rencontrées dans les eaux naturelles, le Fe (III) et le Mn (IV) ont la propriété de former facilement des colloïdes. Dans le cas du fer, ces colloïdes peuvent être de dimensions aussi petites que 100 Å (0.01 µm). Il est bien évident qu'une filtration sur membrane (ex.: 0.45 µm) ne permet pas de distinguer complètement ce qui est dissous de ce qui est sous forme particulaire (voir la section 2.4.2). De plus, les colloïdes de fer et de manganèse sont souvent stabilisés par la matière organique. C'est peut être pourquoi on retrouve souvent, dans les eaux naturelles, de fortes concentrations de fer opérationnellement "soluble" associées à de fortes concentrations de matière organique (humique, fulvique, etc.).

L'agglomération des particules d'hydroxyde de fer et d'oxydes de manganèse est influencée par plusieurs facteurs dont leur degré de stabilisation par la matière organique. De plus, une partie du manganèse en solution, probablement sous forme bivalente, peut s'adsorber sur les particules d'hydroxyde ferrique et sédimenter en même temps que lui.

3.3.4 Résultats et discussions

Les résultats des déterminations de fer et de manganèse sont présentés sur les Figures 3.16 à 3.18 pour les stations spéciales, échantillonnées à la fois par le MRN et par l'INRS-Eau (voir la section 3.2.1). En général, pour les discussions concernant le fer et le manganèse, on se limite à ces stations qui sont les seules à avoir également été échantillonnées pour les métaux traces et la capacité de complexation; lorsque le besoin s'en fait sentir, on fait cependant appel aux résultats obtenus aux autres stations. Sur chaque figure, les stations sont numérotées à partir de l'embouchure (station 1) en procédant vers l'amont du bassin. Les concentrations de manganèse dans le bassin de la rivière Saint-François ne sont pas présentées, étant donné qu'elles étaient, sauf pour de rares exceptions, inférieures à la limite de détection ($< 50 \mu\text{g/l}$). On remarque, sur les Figures 3.16 à 3.18 que les concentrations de fer et de manganèse, sauf pour de rares exceptions, sont plus élevées dans les échantillons non filtrés que dans les échantillons filtrés; le contraire indiquerait évidemment une contamination.

3.3.4.1 Variation temporelle des concentrations

En considérant chaque station individuellement, on note, sur les Figures 3.16 à 3.18, une variabilité importante des concentrations de fer et de manganèse dans le temps; les gammes de variation observées à chaque stations, présentées dans le Tableau 3.34 témoignent de cette variabilité. Cette plage de variation est plus grande pour le fer que pour le manganèse.

D'après les Figures 3.16 à 3.18, il ne semble pas y avoir de cycle annuel qui se dégage pour l'ensemble des stations. Par contre, pour quelques stations (ex.: Adamsville et Brigham, pour le fer et le manganèse; Saint-Damase et Saint-Marcel pour le fer) on note une évolution temporelle assez semblable. Afin de mettre en évidence les similitudes de comportement, les

coefficients de corrélation entre stations ont été calculés; ils sont présentés dans les Tableaux 3.35, pour le fer, et 3.36, pour le manganèse. Soulignons que ces coefficients de corrélation n'ont pas été calculés dans les cas où la différence des dates d'échantillonnage entre les deux stations excédait deux jours.

On constate, d'après les résultats présentés dans les Tableaux 3.35 et 3.36, qu'il y a peu de stations qui présentent des similitudes de comportement. Des corrélations positives entre stations, de même que l'absence de corrélation, peuvent donner lieu à certaines interprétations; quelques exemples sont présentés dans le Tableau 3.37, pour les échantillons non filtrés. Étant donné la complexité des réactions que peuvent subir le fer et le manganèse en milieu naturel, il serait cependant illusoire de donner une interprétation unique et définitive des résultats.

3.3.4.2 Variabilité spatiale des concentrations

Les concentrations des deux métaux sont plus élevées dans le bassin de la Yamaska que dans celui de la Saint-François. Ceci est plus évident pour le fer que pour le manganèse, si on consulte les valeurs moyennes, pour les deux bassins, présentées dans le Tableau 3.38.

En se basant sur les valeurs moyennes des concentrations aux différentes stations, données dans le Tableau 3.34, on peut classer pour chaque bassin les stations suivant l'ordre décroissant des concentrations. En ce qui concerne les échantillons non filtrés, on obtient, pour le bassin de la Yamaska:

[Fe]		[Mn]
Saint-Alphonse	↓ concentration décroissante	Saint-Alphonse
{ Saint-Pie		{ Saint-Damase
{ Saint-Damase		{ Brigham
{ Saint-Marcel		{ Saint-Pie
Brigham		{ Saint-Marcel
Adamsville		{ Adamsville

et pour le bassin de la Saint-François:

[Fe]		[Mn]	
Pierreville	↓ concentration décroissante	Pierreville	
Massawippi		Richmond	
Richmond		{	Massawippi
{			Bromptonville
			Lennoxville
{		Rivière au Saumon	
		Saint-Gérard	{
Magog		Saint-Gérard	

Dans le bassin de la rivière Yamaska, la station de Saint-Alphonse se distingue par ses concentrations de fer et de manganèse, dans les échantillons non filtrés, plus élevées que celles des autres stations du bassin. La présence de concentrations élevées de matière organique pourrait expliquer ce fait. En effet, cette dernière, comme nous l'avons vu à la section 3.3.3 peut jouer un double rôle: elle peut complexer ou réduire le fer trivalent et, également, stabiliser les colloïdes de fer et de manganèse. La station d'Adamsville, par contre, présente les concentrations moyennes de fer et de manganèse dans les échantillons non filtrés les plus faibles du bassin. Dans ce cas, la présence du lac Brome situé en amont peut jouer un certain rôle en favorisant la sédimentation des particules en suspension.

Dans le bassin de la rivière Saint-François, on observe les concentrations moyennes en fer et en manganèse les plus élevées à la station de Pierreville. Comme l'indiquent les résultats présentés dans le Tableau 3.34, ce sont surtout les fortes concentrations de fer et de manganèse dans les échantillons non filtrés qui différencient cette station des autres. D'autre part, pour ce même type d'échantillons, les stations de Rivière au Saumon, Saint-Gérard et Magog, présentent des concentrations de fer et de manganèse faibles. Pour les stations de Saint-Gérard et Magog, les faibles concentrations peuvent également être expliqués par la présence de lacs en amont des stations d'échantillonnage; ceci favorise évidemment une sédimentation du fer et du manganèse particulaire. Les faibles concentrations observées à la station de la Rivière au Saumon peuvent également être expliquées par le fait que le bassin en amont de la station d'échantillonnage est très boisé, ce qui diminue l'érosion physique des sols.

Il est un peu surprenant de retrouver, à la station de Massawippi dans le bassin de la rivière Saint-François, des concentrations moyennes de fer plus élevées que la concentration moyenne du bassin. Cette station est située en aval du lac Massawippi et on y observe de faibles concentrations de matière organique. De plus, pour d'autres paramètres, tels que le phosphore et le potentiel autotrophe, on peut mettre en évidence l'influence du lac Massawippi (INRS-MRN, 1976 b). Aucune explication de ce comportement ne s'offre actuellement.

3.3.4.3 Relations entre paramètres

Les coefficients de corrélation entre les concentrations de fer et de manganèse ont été calculés pour les stations spéciales des deux bassins; ils sont compilés dans le Tableau 3.39. Une corrélation positive entre les deux paramètres est une indication que les deux métaux proviennent d'une source de même nature.

Pour les deux bassins, la moitié des stations spéciales présentent des coefficients de corrélation différents de zéro pour un niveau de confiance de 98%. On remarque que les corrélations positives ne sont observées que pour les échantillons non filtrés et que pour les stations situées sur le cours d'eau principal, vers l'aval du bassin (sauf pour la station de Saint-Alphonse qui est située dans l'amont du bassin de la rivière Yamaska). De plus, pour beaucoup de stations où on n'observe pas de corrélation positive (Adamsville, Rivière au Saumon, Saint-Gérard, Lennoxville, Magog) les concentrations de manganèse sont faibles et souvent inférieures à la limite de détection.

Lorsqu'on considère les bassins entiers plutôt que les stations individuelles (voir le Tableau 3.40), les coefficients de corrélation entre les concentrations de fer et de manganèse sont partout différents de zéro pour un niveau de confiance de 98%. De plus, on constate dans ce tableau, sauf dans un cas (rivière Saint-François, sédiments en suspension vs manganèse non filtré), des corrélations positives entre d'une part les concentrations de sédiments en suspension et d'autre part celles de fer et de manganèse. De même, on obtient des corrélations positives entre les échantillons filtrés et non filtrés, pour le fer aussi bien que pour le manganèse.

L'ensemble des observations mentionnées ci-haut est une bonne indication qu'une proportion non négligeable de fer et de manganèse, retrouvée dans les eaux des deux bassins, provient de sources semblables, probablement diffuses dans chacun des bassins. Comme sources diffuses, on peut mentionner celles d'origine géologique (altération des roches du bassin versant par l'eau de pluie; apports des eaux souterraines) et celles d'origine atmosphérique (entraînement de particules par les précipitations, ces particules transportant des métaux traces). Les concentrations de fer et de manganèse dans les précipitations sont normalement faibles, comme l'indiquent les résultats de certains auteurs (Lazrus *et al*, 1970; Van Loon, (1973). Ceci est confirmé par des résultats préliminaires relatifs à la qualité des précipitations dans le bassin de la rivière Yamaska (Lachance et Sasseville, résultats non publiés); la concentration moyenne en fer est très faible (environ 0.02 mg/l) et celle en manganèse est normalement en deçà de la limite de sensibilité de la méthode analytique employée (<0.05 mg/l).

3.3.4.4 Rapport des concentrations de fer ou de manganèse dans les échantillons filtrés sur celles dans les échantillons non filtrés

Dans le Tableau 3.41 sont présentées les valeurs moyennes des rapports {F/NF} et les gammes de variation de ces rapports; ces valeurs ont été calculées pour le fer et le manganèse aux stations spéciales des deux bassins. A l'examen de ce tableau, on constate d'abord, que, pour chacune des stations et pour chaque métal, le rapport varie à l'intérieur d'une gamme assez grande. Ceci est en accord (voir le Tableau 2.7) avec les observations de Merritt (1975) pour la rivière des Outaouais et de Perhac (1972) pour certaines rivières du Tennessee.

L'examen des valeurs moyennes des rapports {F/NF} obtenues pour les rivières Yamaska et Saint-François montre qu'elles sont souvent plus élevées que celles obtenues dans d'autres études (voir le Tableau 2.7). Cette particularité est probablement due au fait que dans les échantillons non filtrés on mesure les métaux lessivés à l'acide plutôt que les métaux totaux (voir la section 3.3.1).

Pour toutes les stations spéciales où le rapport $\{F/NF\}$ a pu être calculé, il est plus élevé pour le manganèse que pour le fer. Ces observations sont également en accord avec celles de Kopp et Kroner (1967), Konovalov *et al.* (1967 a et b), Perhac (1972), Gibbs (1973) et Benes et Steines (1974). On peut s'en rendre compte en consultant le Tableau 2.7.

3.3.4.5 Comparaison avec les normes pour l'eau potable

Des concentrations de fer et de manganèse trop élevées dans l'eau potable peuvent causer certains problèmes (Fair et Geyer, 1967). Ces deux éléments confèrent à l'eau un goût désagréable et peuvent tacher le linge et la porcelaine. De plus, ils peuvent se déposer dans les tuyaux et canalisations et, finalement, les bloquer.

Pour éviter les problèmes mentionnés ci-haut, les normes (Canada, Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social, 1969) pour l'alimentation en eau potable ont été fixées à 0.300 ppm pour le fer et 0.050 ppm pour le manganèse. La fréquence de dépassement de ces normes a été calculée pour chacune des stations spéciales des bassins de la Yamaska et de la Saint-François; les résultats sont présentés dans le Tableau 3.42 pour les échantillons filtrés et non filtrés.

Avant de discuter des résultats obtenus, on peut évaluer l'efficacité de différents traitements de l'eau par rapport à la filtration sur membrane de 0.45 μm . Ainsi, une simple filtration à l'usine de traitement est moins efficace pour enlever le fer et le manganèse que la filtration sur membrane 0.45 μm . Par contre, les systèmes de traitement spéciaux pour le fer et le manganèse, incluant ordinairement une étape d'oxydation (ex.: permanganate de potassium), suivie d'une coagulation-floculation, d'une sédimentation et d'une filtration seront plus efficace que la filtration sur membrane 0.45 μm . Il est cependant difficile de comparer la filtration sur membrane 0.45 μm et un système de traitement sans oxydation spécifique pour le fer et le manganèse, mais incluant les étapes coagulation-floculation-sédimentation et filtration.

D'après les résultats présentés dans le Tableau 3.42, les problèmes de fer et de manganèse devraient être plus importants dans le bassin de la Ya-

maska que dans celui de la Saint-François. Pour les deux bassins, les problèmes devraient provenir le plus souvent du manganèse. D'après les résultats, il serait probablement nécessaire de mettre en place des systèmes spéciaux de traitement de l'eau pour le fer et le manganèse à presque toutes les usines traitant l'eau des rivières Yamaska et Saint-François; les seules régions qui pourraient faire exception seraient celles de Magog et peut être celle de Saint-Gérard.

3.3.4.6 Calcul des débits massiques

La procédure utilisée pour le calcul des débits massiques journaliers de fer et de manganèse est la même que celle employée pour l'azote total et le phosphore total (MRN-INRS, 1976 b). L'équation du débit massique journalier, Q_m , est la suivante:

$$Q_m = Q c \quad (3.4)$$

où Q est le débit journalier simulé à l'aide du modèle Cequeau et c est la concentration journalière obtenue par interpolation des valeurs mensuelles mesurées. Des débits massiques journaliers moyens, \bar{Q}_m , sont ensuite calculés pour des périodes déterminées, d'après l'expression:

$$\bar{Q}_m = \frac{\sum_{i=1}^N Q_{m,i}}{N} \quad (3.5)$$

où N est le nombre de valeurs de débits journaliers.

Les débits massiques journaliers doivent être considérés comme des estimations, étant donné que lors du calcul on fait les hypothèses que:

- à chaque station, les concentrations de fer et de manganèse sont homogènes dans la section transversale de la rivière;
- entre deux dates de mesure des concentrations, celle-ci varie selon une droite menée entre les deux concentrations;

- les débits hydriques simulés à l'aide du modèle Cequeau sont représentatifs des débits journaliers moyens réels.

3.3.4.7 Variation saisonnière des débits massiques

Les débits massiques journaliers moyens de fer et de manganèse, sont présentés dans les Tableaux 3.43 à 3.46 pour les bassins des rivières Yamaska et Saint-François. Les débits massiques annuels ont été calculés pour l'année comprise entre le 1er mars 1974 et le 28 février 1975. Cette année fut ensuite divisée en quatre saisons selon des critères hydrologiques et climatiques (MRN-INRS, 1976 b) et les débits massiques saisonniers ont été calculés afin de mettre en évidence les variations saisonnières.

Comme le montrent les Tableaux 3.43 à 3.46, les débits massiques saisonniers de fer et de manganèse varient d'une saison à l'autre; les valeurs les plus élevées sont toujours observées au printemps alors que les plus faibles le sont ordinairement en été ou en hiver. C'est une indication qu'une proportion non négligeable des apports de fer et de manganèse provient de sources diffuses réparties dans chacun des bassins. En effet, les sources ponctuelles de ces métaux sont très souvent inconstantes et il n'y a aucune raison de penser qu'elles varient de la même façon que le débit hydrique. Tel que mentionné précédemment (voir la section 3.3.4.3), ces sources diffuses peuvent être d'origine géologique ou d'origine atmosphérique.

3.3.4.8 Variation spatiale des débits massiques

Pour tenter de mettre en évidence des transformations (adsorption, oxydation-réduction, sédimentation, etc.) subies par les fer et le manganèse au cours de leur transport de l'amont vers l'aval du bassin, des bilans ont été effectués sur différents tronçons de cours d'eau des bassins des rivières Yamaska et Saint-François comme pour le cuivre et le zinc (voir la section 3.2.2.3). Pour un tronçon du cours d'eau considéré, on a donc:

$$\Delta Q_m = Q_m \text{ (sortie)} - \sum Q_{m_i} \text{ (entrées)} \quad (3.5)$$

où:

Q_m (sortie) est le débit massique mesuré à la sortie du tronçon du cours d'eau;

$Q_{m,i}$ (entrée) sont les débits massiques mesurés à l'entrée du tronçon du cours d'eau ainsi que ceux mesurés sur les tributaires qui se jettent dans ce tronçon;

ΔQ_m représente les pertes (signe négatif) ou les gains (signe positif) de métal dans le tronçon.

Pour les échantillons non filtrés, les gains de fer et de manganèse dans le tronçon peuvent provenir:

- de tributaires qui n'ont pas été échantillonnés;
- de sources ponctuelles dans le tronçon;
- du bassin immédiat du tronçon, c'est-à-dire des terrains adjacents qui drainent directement dans le tronçon;
- d'une remise en suspension de sédiments de fond dans le tronçon;

les pertes peuvent résulter d'une sédimentation dans le tronçon.

Pour les échantillons filtrés, les gains de métal dans le tronçon peuvent provenir:

- de tributaires qui n'ont pas été échantillonnés;
- de sources ponctuelles dans le tronçon;
- du bassin drainé directement dans le tronçon;
- d'une mise en solution, dans le tronçon, de fer ou de manganèse lié aux sédiments (en suspension ou de fond);

les pertes, par contre, peuvent résulter d'un transfert de fer ou manganèse, de la solution aux sédiments. Ce transfert peut résulter d'une adsorption des métaux sur les sédiments (en suspension ou de fond) ou d'une précipitation, suite à une oxydation.

Les pourcentages de gain ou de perte de fer et de manganèse dans les tronçons peuvent être calculés suivant l'équation:

$$\% \text{ (de perte ou gain)} = \frac{\Delta Q_m}{\sum Q_{m_i} \text{ (entrées)}} \times 100 \quad (3.6)$$

Les pourcentages de gains ou de pertes dans les tronçons sont présentés dans le Tableau 3.47 pour le bassin de la rivière Yamaska et dans le Tableau 3.48 pour le bassin de la rivière Saint-François. En considérant les résultats présentés dans ces tableaux, on constate quelques cas où il y a des pertes importantes de fer ou de manganèse dans des tronçons, et ce, malgré que les apports (Q_{m_i} (entrées)) dans le tronçon n'aient pas tous été mesurés. Ce sont surtout ces cas où on observe des pertes qui sont les plus intéressants puisqu'ils permettent de mettre en évidence certaines transformations des métaux considérés. Les cas les plus intéressants sont présentés dans le Tableau 3.49 où on regroupe également d'autres informations qui peuvent faciliter l'interprétation. Compte tenu des hypothèses posées pour le calcul des débits massiques, on ne peut cependant prétendre que l'interprétation des résultats soit définitive.

Coefficients d'exportation

Les débits massiques spécifiques (coefficients d'exportation) de fer et de manganèse, calculés pour plusieurs sous-bassins des rivières Yamaska et Saint-François, apparaissent dans le Tableau 3.50. Les valeurs de débit massique spécifique ont été obtenues en divisant les valeurs de débit massique moyen pour une année (du 1/3/74 au 28/2/75) donnée dans les Tableaux 3.43 à 3.46 par la superficie de bassin en amont de la station d'échantillonnage et en multipliant ensuite par le nombre de jours (365) par année.

Les valeurs de coefficients d'exportation des sous-bassins sont en général plus élevées dans le bassin de la Yamaska que dans celui de la Saint-François; ceci est probablement attribuable à la nature géologique différente pour les deux bassins. Dans la rivière Saint-François, les coefficients d'exportation croissent, particulièrement pour les échantillons non

filtrés, en procédant de l'amont à l'aval (St-Gérard → Lennoxville → Bromptonville → Richmond → Pierreville). L'augmentation est spécialement importante entre Richmond et Pierreville, pour les échantillons non filtrés. Tel que mentionné précédemment (voir les sections 3.2.2.3 et 3.3.4.8), il semble se produire une érosion ou une remise en suspension importante dans cette région.

Les débits massiques spécifiques obtenus pour des sous-bassins des rivières Yamaska et Saint-François sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus par Robbins *et al.* (1972) pour des tributaires du lac Michigan (voir Tableau 3.50). Ceci est attribuable au fait que pour ces tributaires, les concentrations de fer et de manganèse sont plus faibles que dans les bassins de la Yamaska et de la Saint-François et, surtout, que les débits hydriques spécifiques y sont beaucoup plus faibles.

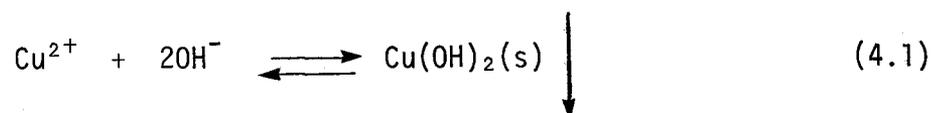
4. CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE

4.1 Introduction - Principes des méthodes analytiques

Parmi les nombreuses approches possibles pour la détermination de la capacité de complexation (ccc: Tableau 2.17), deux seulement ont été employées régulièrement pendant cette étude; l'une est une méthode physico-chimique, proposée par Kunkel et Manahan (1973), et l'autre est une technique colorimétrique basée sur le travail de Thompson et Duthie (1968). De plus, quelques vérifications ont été effectuées en employant une technique électrochimique décrite par Chau *et al.* (1974). Les principes de chacune de ces techniques sont brièvement rappelés dans ce qui suit.

4.1.1 Méthode physico-chimique

La méthode de Kunkel et Manahan (1973) est basée sur la solubilisation du cuivre(II), par des agents complexants, lorsqu'on a équilibre entre une phase solide de Cu(II) et une solution aqueuse sus-jacente. L'addition d'une base à une solution contenant un excès d'ions cuivriques (Cu^{2+}) provoque la formation d'un précipité qu'on identifie comme étant l'hydroxyde de cuivre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



La concentration d'ions cuivriques, en équilibre avec l'hydroxyde de cuivre, est donnée par l'expression suivante:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}]^2} = \frac{3 \times 10^{-20}}{[\text{OH}]^2} \quad (4.2)$$

où K_s est le produit de solubilité de l'hydroxyde cuivrique.

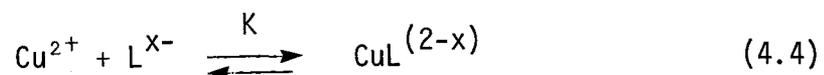
L'équation (4.2) montre que la concentration de Cu^{2+} varie inversement avec $[\text{H}^+]^2$, tel qu'illustré à la Figure 4.1 (pente de -2 pour la courbe $\log [\text{Cu}^{2+}]$ vs pH). Cette figure démontre également la variation, avec le pH,

des concentrations d'autres formes solubles de cuivre, ainsi que la variation de la solubilité totale du cuivre, $[\text{Cu}]_T$. Dans une eau minérale, en absence de ligands autres que les carbonates et les dérivés de l'eau, la solubilité du cuivre s'écrit:

$$[\text{Cu}]_T = [\text{Cu}(\text{OH})^+] + [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}] + [\text{CuCO}_3] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}] \quad (4.3)$$

D'après le graphique, cette solubilité devrait passer par un minimum entre pH 10 et pH 11. Pour les conditions expérimentales proposées par Kunkel et Manahan (pH = 10.0; $[\text{CO}_3^{-2}] = 3.2 \times 10^{-2}\text{M}$), on calcule que la concentration de cuivre soluble est de $2.4 \times 10^{-7}\text{M}$ (15 $\mu\text{g Cu}/\ell$). Cette concentration constitue la limite inférieure de mesure. En théorie, toute augmentation de solubilité du cuivre au delà de cette limite pourra être attribuée à la présence d'agents complexants.

Ainsi, en présence de ligands en plus de ceux considérés ci-haut, la concentration de cuivre en solution augmentera. Cette augmentation dépendra de la concentration en ligand, $[\text{L}]$, et de la constante de stabilité, K , pour la réaction suivante.



Pour les conditions expérimentales données par Kunkel et Manahan, on peut calculer qu'en principe

$$[\text{CuL}^{(2-x)}] = \frac{10^{(R-12.35)}}{1 + 10^{(R-12.35)}} \cdot [\text{L}]_T \cdot Q \quad (4.5)$$

où $R = \log K$;

$$Q = \frac{\gamma_L}{\gamma_{\text{CuL}}} ;$$

γ = coefficient d'activité.

Ceci implique que les agents chélateurs "forts", ayant une constante de stabilité vis-à-vis de l'ion cuivrique, $K > 10^{13}$, devraient être dosés quantitativement par la méthode. Par contre, ceux ayant une constante de stabilité $K < 10^{12}$ échapperont à l'analyse. Ainsi, on a démontré expérimentalement que l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA : $K = 10^{18.4}$) et l'acide nitrilotriacétique (NTA : $K = 10^{13}$) sont dosés par la méthode (Manahan et Smith, 1973).

On peut donc dire que, théoriquement, l'addition d'ions cuivriques à un échantillon d'eau naturelle contenant des ligands inconnus, L_n^{x-} , suivie d'un ajustement du pH à 10, permet la détermination de la concentration de certaines de ces ligands. Une quantité de cuivre, équivalente à celle des agents complexant "forts" présents dans l'eau, est solubilisée, alors que l'excès de cuivre est précipité. Le cuivre, $[Cu]_T$, contenu dans la solution, après filtration sur membrane ($0.45\mu m$) pour enlever le précipité, est déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ensuite, connaissant la concentration en cuivre qui résulte de la formation de complexes inorganiques (carbonates et hydroxo), on peut déterminer, par différence, la concentration d'autres agents complexants, $[CuL_f]$.

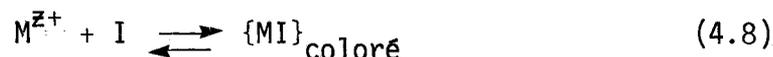
$$\sum_f [CuL_f] = [Cu]_T - \sum_i \left([CuL_i] + [Cu^{2+}] \right) \quad (4.6)$$

où L_f = agents complexants "forts";

L_i = agents complexants inorganiques (OH^- , CO_3^{2-}).

4.1.2 Méthode colorimétrique

La méthode colorimétrique employée pour déterminer la capacité de complexation cationique est essentiellement celle développée par Thompson et Duthie (1968) pour le dosage de l'acide nitrilotriacétique (NTA) dans l'eau. Elle consiste à établir, pour un métal donné (M^{z+}), une compétition entre les ligands naturels (L) présents dans l'échantillon et un indicateur ajouté (I).



La disponibilité du métal pour l'indicateur donne alors une mesure inverse de son degré de complexation par les ligands naturels.

En pratique, on ajoute à l'échantillon d'eau le couple zinc-zincon¹, le zincon étant présent en excès (→ 8x) pour assurer qu'initialement presque tout le zinc soit complexé sous forme de zinc-zincon. S'il existe dans l'échantillon d'eau des ligands naturels pouvant complexer le zinc, un échange du zinc se produit, un nouvel équilibre s'établit, et la concentration du complexe zinc-zincon diminue. Connaissant le coefficient d'absorption de ce dernier complexe à 620nm, on peut quantifier cette réduction et l'attribuer à la complexation du zinc par les ligands présents dans l'échantillon.

$$CCC = [Zn-Zincon]_0 - [Zn-Zincon]_t \quad (4.9)$$

$[Zn-Zincon]_0$ = concentration initiale du complexe

$[Zn-Zincon]_t$ = concentration du complexe après équilibration avec l'échantillon d'eau.

Alternativement, on peut obtenir une courbe de calibration avec des étalons d'un agent complexant (ex. : NTA) et, ensuite, se référer à cette courbe pour estimer la concentration de ligands inconnus dans l'échantillon d'eau naturelle.

Puisque la méthode est basée sur la réaction du zincon avec le zinc, il faut donc enlever de l'échantillon les cations bivalents susceptibles d'être complexés par le zincon. Le traitement de l'échantillon avec une résine échangeuse de cations suffit pour éliminer cette interférence potentielle (Thompson et Duthie, 1968).

¹ "Zincon", $C_{20}H_{16}N_4O_6S$, est le nom commun pour l'acide o-[[γ-(2-hydroxo - 5 - sulphophénylazo) benzylidène] hydrazino] - benzoïque.

4.1.3 Méthode électrochimique

La méthode électrochimique employée pour déterminer la capacité de complexation cationique correspond à celle proposée par Chau *et al.* (1974). Elle repose sur la mesure du cuivre labile, par la polarographie inverse, dans des échantillons d'eau auxquels on a ajouté préalablement des quantités connues de cuivre ionique. En d'autres termes, il s'agit d'effectuer un titrage complexométrique de l'échantillon d'eau, en utilisant le cuivre comme titrant. A des sous-échantillons, on ajoute des quantités connues de cuivre ionique pour atteindre des concentrations finales en cuivre ajouté variant de 0 à environ 800 µg Cu par litre. Après un temps suffisant pour que l'équilibre soit établi, on détermine les concentrations de cuivre labile qui restent en solution. En portant les résultats sur graphique (ex.: Figure 4.2), et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses, on peut évaluer la concentration, dans l'échantillon, de ligands qui peuvent former des complexes non labiles avec le cuivre.

4.2 Mise au point des méthodes analytiques

4.2.1 Méthode physico-chimique

La méthode de Kunkel et Manahan (1973) était la première à être essayée sur des échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François. Le choix de cette méthode a découlé surtout de la simplicité apparente du protocole expérimental et de la disponibilité de l'appareillage nécessaire. Le texte qui suit décrit les essais qui nous ont permis de nous familiariser avec la méthode et d'y apporter certaines modifications. Les détails du protocole expérimental, tel que modifié et employé dans l'étude des rivières Yamaska et Saint-François, sont présentés dans l'Annexe 3.

Essais préliminaires - modifications apportées à la méthode

Pour se familiariser avec la méthode proposée par Kunkel et Manahan, des essais préliminaires ont été effectués en triple sur des échantillons

d'eau du robinet, d'eau déminéralisée et d'eau ultra-pure (provenant du système Millipore). Les concentrations d'agents chélateurs, $[Cu]_f$, déterminées dans ces eaux étaient erratiques et beaucoup plus élevées (de l'ordre de 100 mg/l) que celles citées par Manahan (voir Tableau 2.18). Suite à ces essais préliminaires, le protocole original a été modifié en introduisant une circulation d'azote au-dessus des échantillons pendant les périodes de chauffage et de refroidissement, dans le but de maintenir constamment le pH à 10. Sans circulation d'azote, le pH baissait d'environ deux unités, dû vraisemblablement à une dissolution du CO_2 de l'air. Comme le montre la Figure 4.1, une telle baisse de pH a pour effet d'augmenter considérablement la concentration de cuivre en solution par suite de formation de complexes carbonatés. Cette modification a donc permis de réduire considérablement les concentrations de cuivre total mesurées. On a ainsi pu obtenir des valeurs de $[Cu]_T$ de 100 μg Cu/l ($1.6 \times 10^{-6}M$), 25 μg Cu/l ($0.4 \times 10^{-6}M$) et 15 μg Cu/l ($0.23 \times 10^{-6}M$) respectivement pour l'eau du robinet, l'eau déminéralisée et l'eau ultra-pure. Ces résultats sont dans l'ordre de grandeur prévisible pour les différents types d'eau étudiés. Notons que la valeur obtenue expérimentalement pour l'eau ultra-pure, à savoir 15 μg Cu/l, correspond à la valeur théorique pour la solubilité du cuivre dans un milieu carbonaté en absence d'autres ligands (voir la section 4.1.1). Pour cette raison, l'eau ultra-pure a servi comme eau témoin ainsi que pour la préparation des réactifs.

Outre le changement cité plus haut, quelques autres modifications ont été apportées à la méthode afin d'en améliorer la fidélité ou la facilité d'exécution; les plus importantes de ces modifications sont les suivantes:

- chauffage uniforme des échantillons à $100^{\circ}C$ (bain-marie couvert, addition d'un élément électrique, chauffage de l'azote) pour supprimer les interférences potentielles du fer (III) (*cf.* Kunkel et Manahan, 1973) et de l'azote ammoniacal (*cf.* Manahan et Smith, 1973);
- humidification préalable de l'azote pour éviter une évaporation excessive d'eau des échantillons pendant l'étape de chauffage du précipité d'hydroxyde de cuivre;
- lavages successifs des membranes filtrantes utilisées pour la filtration du précipité d'hydroxyde de cuivre avec des solutions acides ($2\% HNO_3$),

neutres et alcalines (Na_2CO_3) afin d'obtenir une meilleure reproductibilité des mesures (voir ci-dessous).

L'efficacité de ces changements a été vérifiée en utilisant l'éthylène-diamine-tétracétate (EDTA) comme agent complexant. Ce ligand se prête bien à ce rôle puisque sa constante de stabilité pour le cuivre est supérieure à 10^{13} ; il devrait donc solubiliser quantitativement le cuivre, même à un pH de 10 (Kunkel et Manahan, 1973). Des solutions étalon, contenant de l'EDTA (de 1 à $5 \times 10^{-5}\text{M}$) dans l'eau ultra-pure, furent préparées et analysées selon le protocole modifié. La comparaison des valeurs obtenues pour la capacité de complexation avec les valeurs théoriques permettait une estimation de la performance de la méthode analytique, et une évaluation de l'amélioration occasionnée par les changements apportés au protocole.

Relation entre la concentration de cuivre solubilisé et la concentration en ligand

Lors des essais initiaux de solubilisation de cuivre par l'EDTA, la relation entre la concentration en EDTA ajouté et la concentration de cuivre solubilisé n'était pas strictement linéaire. A des concentrations de 4 à $5 \times 10^{-5}\text{M}$ EDTA, la récupération du cuivre n'était pas totale, mais plutôt d'environ 90 à 95% de la valeur théorique. Aux concentrations plus faibles (1 à $3 \times 10^{-5}\text{M}$ EDTA), les résultats expérimentaux coïncidaient mieux avec les valeurs théoriques.

Les changements apportés à la méthode (voir ci-haut) ont eu pour effet d'améliorer le pourcentage de récupération aux concentrations voisines de $5 \times 10^{-5}\text{M}$ EDTA, sans toutefois régler définitivement le problème, comme l'indique la Figure 4.3. D'autres essais, à des concentrations supérieures à $5 \times 10^{-5}\text{M}$ EDTA, démontrent que la relation entre la concentration en EDTA et la concentration de cuivre solubilisé est linéaire jusqu'à $5 \times 10^{-4}\text{M}$ EDTA, concentration la plus grande que nous ayons étudiée. Ces résultats, en accord avec ceux de Manahan, démontrent donc qu'il ne s'agit pas d'un plafonnement de la courbe à des concentrations élevées, mais plutôt d'une aberration qui se produit à des concentrations de l'ordre de $5 \times 10^{-5}\text{M}$. Etant donné que les concentrations de ligands retrouvées dans les eaux naturelles sont normalement

inférieures à $5 \times 10^{-5} \text{M}$ (cf. Tableau 2.18), c'est-à-dire dans la région où on observe une bonne linéarité, nous ne nous sommes donc pas attardés à résoudre le problème de récupération incomplète à des concentrations voisines de $5 \times 10^{-5} \text{M}$.

Cinétique de la solubilisation du cuivre

Le protocole préconisé par Kunkel et Manahan implique l'addition d'un excès de cuivre à l'échantillon à analyser, suivi de l'ajustement du pH de ce dernier à pH 10. Pour vérifier si la durée de l'attente entre l'addition du cuivre et l'ajustement du pH influence l'atteinte de l'équilibre de complexation, on a réalisé l'expérience suivante. Seize (16) échantillons synthétiques ($3 \times 10^{-5} \text{M}$ EDTA dans de l'eau ultra-pure) furent préparés à partir de la même solution mère. Après addition d'un excès de cuivre ($5 \times 10^{-2} \text{M}$ CuSO_4) à chacun, ils furent analysés, par groupe de quatre, selon la procédure décrite à l'Annexe 3, mais en variant de 0 à 65 heures le temps de réaction entre l'addition du cuivre et l'ajustement du pH. Dans le Tableau 4.1, qui groupe les résultats obtenus, on note que le temps de contact entre le cuivre soluble et l'EDTA n'influence guère le degré de solubilisation du cuivre. En effet, quoique la valeur moyenne pour la concentration de cuivre solubilisé semble augmenter légèrement en fonction du temps, les différences observées (par exemple entre $t = 0$ et $t = 66$ heures) ne sont pas statistiquement significatives (analyse de variance: niveau de confiance, 99%). Le temps que passe l'échantillon entre l'addition du cuivre et l'ajustement du pH ne semble donc pas influencer la réponse de la méthode analytique, du moins pour des échantillons synthétiques. Il est probable que l'étape subséquente de chauffage à pH 10 a pour effet de compléter les réactions de complexation, et d'éliminer ainsi la nécessité de prolonger le temps de réaction à bas pH.

Fidélité et justesse de la méthode

La fidélité de la méthode a été déterminée sur des échantillons synthétiques (c'est-à-dire de l'EDTA dans de l'eau ultrapure) à deux concentrations différentes: la première ($4 \times 10^{-6} \text{M}$) était voisine de la limite de sensibilité de la méthode, tandis que la seconde ($10 \times 10^{-6} \text{M}$) était représentative

des concentrations de ligands qu'on peut retrouver dans le milieu naturel. Dans les deux cas, neuf (9) échantillons identiques, préparés à partir d'une solution mère de concentration en EDTA connue, furent analysés selon le protocole décrit à l'Annexe 3. Le Tableau 4.2 groupe les résultats expérimentaux obtenus.

A l'examen du Tableau 4.2, on note que les moyennes expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques, de 10% pour la plus faible concentration étudiée, et de 2% pour la concentration plus grande; le coefficient de variation, sensiblement le même aux deux concentrations étudiées, est de l'ordre de 4 à 5%.

A la lumière de cette expérience, nous avons jugé que la fidélité et la justesse de la méthode étaient satisfaisantes. A compter de l'été 1974, nous avons donc procédé à l'application de la méthode aux eaux des rivières Yamaska et Saint-François, tout en poursuivant certaines vérifications additionnelles. Ces dernières sont décrites dans la section 4.3.2.

Pendant les premiers mois de l'étude des eaux des rivières Yamaska et Saint-François, la fidélité des mesures de capacité de complexation, faites en triple, était acceptable, c'est-à-dire comparable à celle obtenue sur des échantillons synthétiques pendant la période de mise au point de la méthode (voir ci-haut). A compter de janvier 1975, cependant, la fidélité s'est détériorée considérablement. Pendant l'été 1975, des essais ont été réalisés sur des échantillons composites d'eau de rivière dans le but de régler ce problème. Le Tableau 4.3 présente des résultats typiques obtenus pour trois échantillons composites en déterminant la CCC de plusieurs sous-échantillons tirés de la même solution mère; la variabilité des résultats est évidemment inacceptable.

Après une analyse méticuleuse de tous les changements au protocole qui avaient été apportés depuis novembre 1974, l'étape de filtration du précipité d'hydroxyde de cuivre fut identifiée comme la cause la plus probable des résultats variables. En effet, le protocole de lavage préalable des membranes avait été simplifié pour ne comprendre qu'un trempage dans l'eau à pH 10; l'ancien protocole impliquait un trempage dans l'eau à pH 2 et dans l'eau déminéralisée avant le traitement à pH 10. Le retour à l'ancien protocole de lavage a eu pour

effet d'améliorer la fidélité des mesures. A compter du mois d'août 1975, ce protocole fut de nouveau rigoureusement suivi, améliorant ainsi la fidélité des résultats. *Le lavage complet des membranes destinées à la filtration du précipité d'hydroxyde de cuivre s'avère donc essentiel.*

4.2.2 Méthode colorimétrique

A l'usage, il est devenu évident que la méthode physico-chimique de Kunkel et Manahan implique des manipulations nombreuses et méticuleuses; des efforts ont donc été consacrés à l'automatisation d'une méthode pour déterminer la capacité de complexation cationique. Comme mentionné précédemment, la méthode colorimétrique développée par Thompson et Duthie (1968) pour doser le NTA fut retenue pour des essais préliminaires. Le choix du couple zinc-zincon a découlé de l'observation, par Thompson et Duthie, que d'autres ligands que le NTA pourraient "interférer" avec le dosage de ce dernier.

L'automatisation de la méthode avait déjà été décrite (Thompson et Duthie, 1968; EPA, 1974) pour utilisation sur des auto-analyseurs Technicon AA-1. De légères modifications ont donc été apportées à la méthode décrite (EPA, 1974) pour l'adapter à un auto-analyseur Technicon AA-2, disponible au laboratoire du Service Qualité des Eaux¹. Les détails du protocole expérimental modifié sont présentés dans l'Annexe 4.

Calibration de la méthode

La méthode fut calibrée, avec le sel trisodique de NTA dissous dans l'eau ultra-pure, pour des concentrations de NTA variant de 0.05 à 1.0 ppm. La courbe d'étalonnage obtenue est linéaire dans la gamme de concentration étudiée, comme le montre la Figure 4.4. La limite de sensibilité de la méthode, définie comme 2 fois l'intensité du bruit de fond observé sur l'enregistreur, est de 0.04 ppm NTA (0.15 μM), ce qui se compare à celle obtenue avec la méthode de Kunkel et Manahan (section 4.2.1). Des essais visant à améliorer cette limite se sont avérés infructueux.

¹ L'aide considérable apportée par Mlle C. McGregor au cours de cette étape de mise au point de la méthode automatisée fut grandement appréciée.

Fidélité de la méthode

La fidélité de la méthode fut vérifiée avec un échantillon d'eau naturelle, prélevé le 9 septembre 1975 de la rivière Yamaska Nord (la station 03033M, Martin Corner, en aval du lac Waterloo et de la ville de Waterloo). Après filtration sur membrane ($0.45 \mu\text{m}$), l'échantillon fut subdivisé en 30 sous-échantillons; chacun était ensuite soumis à une détermination sur l'auto-analyseur Technicon AA-2. Les résultats de cette vérification s'avérèrent satisfaisants: les 30 déterminations individuelles ont conduit à une moyenne arithmétique pour la capacité de complexation de 0.59 ppm NTA ($2.1 \mu\text{M}$) avec une gamme de variation de 0.52 à 0.63 ppm, un écart-type de 0.02 ppm et un coefficient de variation de 3.5%.

Essais préliminaires

Parallèlement à la vérification de la fidélité de la méthode, des essais préliminaires furent effectués sur des échantillons prélevés à la même date (le 9 septembre 1975) à 11 stations additionnelles réparties de l'amont à l'aval du bassin de la rivière Yamaska Nord. Ces stations d'échantillonnage font partie du réseau de stations spéciales maintenu sur la Yamaska Nord depuis le mois de juillet 1975 par le Service Qualité des Eaux du MRN (Auger *et al.*, 1976). Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 4.4, témoignent d'une grande variabilité de la capacité de complexation sur une distance relativement courte; les valeurs observées varient de <0.15 à $9.1 \mu\text{M}$, étant généralement plus élevées aux stations d'échantillonnage situées en aval de rejets d'eaux résiduelles municipales (station 03033J et 03031C). La Figure 4.5, qui traduit les résultats du Tableau 4.4, montre bien l'influence prononcée des villes de Waterloo et surtout de Granby. A la date d'échantillonnage, le débit de la Yamaska Nord, enregistré à la station hydrométrique 03030G de Shefford Vale, était plutôt faible ($12 \text{ pi}^3/\text{s}$), ce qui pourrait expliquer cet effet marqué des villes (voir la section 4.4 pour une discussion de ces résultats).

A la lumière de cette expérience, nous avons jugé que la performance de la méthode était satisfaisante et avons alors procédé, pendant l'automne 1975, à l'application de cette méthode aux eaux des rivières Yamaska et Saint-François. Ces travaux sont décrits dans la section 4.3 qui suit.

4.3 Application et vérification des méthodes analytiques

La détermination de la capacité de complexation cationique des eaux des rivières Yamaska et Saint-François s'est échelonnée sur 18 mois, de juin 1974 à novembre 1975. Pendant que ces mesures régulières se poursuivaient, des expériences complémentaires furent réalisées dans le but soit de régler des problèmes techniques qui se posaient durant l'étude, notamment en ce qui concerne la fidélité de la méthode, soit de vérifier certaines hypothèses concernant les ligands dosés par la méthode analytique utilisée. Les sections qui suivent rendent compte de l'échantillonnage des eaux des deux rivières (4.3.1) ainsi que des expériences complémentaires réalisées (4.3.2).

4.3.1 Détermination de la capacité de complexation cationique des eaux des rivières Yamaska et Saint-François

Le prélèvement d'échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François, pour y mesurer la capacité de complexation, a été effectué de juin 1974 à novembre 1975 aux stations spéciales identifiées sur les Figures 4.6 et 4.7. Les dates des dix campagnes d'échantillonnage sont inscrites dans le Tableau 4.5. Soulignons que pour ces mêmes stations spéciales, réparties à raison de six par bassin versant, on a mesuré toute une gamme de paramètres physico-chimiques et biodynamiques (Tableau 4.6).

A cause de l'étendue du territoire des deux bassins versants, des distances appréciables entre les différentes stations, et du nombre de mesures à effectuer à chaque station, l'échantillonnage des deux rivières se prolongeait sur quatre à cinq jours. A chaque station, on a prélevé un échantillon composite d'un litre en intégrant de la surface de l'eau jusqu'au fond. Les échantillons étaient placés dans des glacières contenant de la glace, envoyés par autobus à Québec, et entreposés ensuite dans une chambre froide (4°C) jusqu'à l'analyse. Lors de la détermination de la capacité de complexation, les échantillons étaient réchauffés jusqu'à la température de la pièce et filtrés à travers soit une membrane (0.45 µm, Millipore - jusqu'au prélèvement d'avril 1975 inclus), soit un filtre en fibre de verre (~ 1.2 µm, Whatman GF/C chauffé préalablement à 550°C pendant ≥ 12 h - à partir de juin 1975). Ce

changement de filtres fut introduit pour éviter tout risque de contamination du filtrat par des produits organiques complexants (*cf.* la section 2.4.2). Les échantillons filtrés furent ensuite soumis aux protocoles expérimentaux décrits dans les Annexes 3 (méthode physico-chimique de Kunkel et Manahan) ou 4 (méthode colorimétrique de Thompson et Duthie), selon le cas.

Au début de l'étude, lorsqu'il était nécessaire de retarder la détermination de la CCC, les échantillons furent tout simplement entreposés au froid (4°C) jusqu'à l'analyse. A partir de l'échantillonnage de juin 1975, cependant, les échantillons furent filtrés dès leur arrivée au laboratoire, et le sulfate de cuivre y fut ajouté avant l'entreposage à 4°C. Cette modification avait pour but de minimiser la biodégradation de la matière organique complexante pendant l'entreposage (Chau *et al.*, 1974).

Les résultats obtenus pour la CCC se trouvent dans les Tableaux 4.7 et 4.8, groupés respectivement pour le bassin de la rivière Yamaska et pour celui de la rivière Saint-François. Dans chaque tableau, les stations d'échantillonnage sont classés de l'amont vers l'aval du bassin.

Avant de discuter des résultats obtenus pour les deux rivières, il est opportun de décrire des expériences effectuées concurremment dans le but de répondre à certaines questions qui se sont posées au cours de l'étude. Les résultats de ces expériences sont essentiels à l'interprétation de ceux obtenus pour les échantillons des rivières Yamaska et Saint-François.

4.3.2 Vérification des méthodes utilisées pour déterminer la capacité de complexation cationique

Comparaison des méthodes analytiques employées pour déterminer la CCC

Afin de comparer entre elles les méthodes analytiques décrites dans la section 4.1, à savoir l'approche physico-chimique de Kunkel et Manahan (1973), l'approche colorimétrique de Thompson et Duthie (1968) ainsi que la méthode électrochimique de Chau et de ses collaborateurs (1974), des essais comparatifs furent réalisés avec des échantillons prélevés en octobre et en novembre 1975 dans le cadre des campagnes d'échantillonnage régulières sur les rivières

Yamaska et Saint-François (section 4.3.1). Sur chaque échantillon, on a déterminé la CCC selon la méthode physico-chimique et la méthode colorimétrique, en suivant les protocoles expérimentaux décrits respectivement dans les Annexes 3 et 4. A cause du temps appréciable qu'implique la méthode électrochimique, cette dernière n'a été employée que pour les échantillons prélevés aux stations de Pierreville (rivière Saint-François) et de Saint-Marcel (rivière Yamaska) situées aux embouchures respectives de ces deux rivières. Le protocole expérimental suivi pour la détermination de la CCC selon cette technique est décrit dans l'Annexe 5; il avait été mis au point à l'INRS-Eau par Kinsey (1976).

Les résultats de ces essais comparatifs sont groupés dans le Tableau 4.9. A l'examen de ce tableau, il est évident que les valeurs de CCC mesurées par la méthode physico-chimique sont presque toujours supérieures à celles obtenues avec la méthode zinc-zincon. Le rapport des deux mesures {CCC-physicochimique/CCC-colorimétrique} varie entre 1 et 50 pour les divers échantillons étudiés, pour donner une valeur moyenne de 17 pour les deux mois. Comme en témoigne la variabilité de ce rapport, aucune relation ne semble exister entre les valeurs de CCC obtenues par l'approche physico-chimique et celles données par la méthode colorimétrique; la Figure 4.8A illustre bien l'indépendance des deux types de mesure. Même après ultrafiltration, la méthode physico-chimique donne des valeurs supérieures à celles obtenues par la technique colorimétrique. Une relation *inverse* semble vouloir se dessiner (Figure 4.8B), mais le faible nombre de valeurs appariées disponibles (6) la rend statistiquement non significative.

Quant aux valeurs de CCC obtenues par la méthode électrochimique pour les échantillons prélevés aux stations de Pierreville et de Saint-Marcel, elles sont aussi plus grandes que les valeurs mesurées par la méthode colorimétrique. Aux deux stations les mesures se rangent dans l'ordre suivant:

méthode physico- chimique (filtration 0.45 μm)	>	méthode électro- chimique [~5]	>	méthode physico- chimique (ultrafiltration 0.018 μm)	>	méthode colorimétrique [~1]
[10 - 14]				[~ 2]		

Cependant, n'ayant que ces deux séries comparatives, on ne peut évidemment pas dire si cet ordre sera toujours respecté. Il est néanmoins intéressant de remarquer que les rapports sont constants (5:2:1) pour les deux mesures.

Evidence de la co-précipitation de la matière organique

Afin de vérifier si l'application de la méthode de Kunkel et Manahan entraîne des pertes de matière organique, des essais furent réalisés sur six échantillons prélevés au mois de novembre 1975 dans le cadre des campagnes d'échantillonnage régulières sur les rivières Yamaska et Saint-François (section 4.3.1).

Après filtration sur des filtres en fibre de verre (Whatman GF/C, 1.2 μm), le carbone organique fut déterminé deux fois, d'abord avant l'addition du sulfate de cuivre et, ensuite, après filtration du précipité d'hydroxyde de cuivre sur des membranes Millipore (0.45 μm). Afin de permettre un dosage plus précis du carbone organique, les filtrats furent d'abord acidifiés, et le gaz carbonique fut éliminé de chacun, avant d'entreprendre la détermination du carbone organique avec l'analyseur de carbone (Beckman, modèle 915).

L'examen des résultats présentés dans le Tableau 4.10 montre que la précipitation de l'hydroxyde de cuivre à pH 10, et l'enlèvement subséquent du précipité, entraîne une perte significative de matière organique (de 30 à 50%) à cinq stations sur six. La seule exception est la station de Massawippi, où la concentration en carbone organique augmente légèrement; elle se distingue aussi par une valeur très faible de capacité de complexation ($\sim 0.1 \mu\text{M}$). Quoique basée sur une seule mesure, *cette observation suggère que les interactions organo-métalliques responsables de la solubilisation du cuivre à pH 10 jouent aussi un rôle dans la co-précipitation de la matière organique avec le précipité d'hydroxyde de cuivre.* Effectivement, Chapman et Rae (1967) ont formulé l'hypothèse que la capacité de former un complexe soit un des principaux facteurs déterminant le rendement de leur technique pour la concentration de la matière organique par co-précipitation avec les hydroxydes de fer ou de cuivre.

Quoique le mécanisme précis de l'interaction entre la matière organique et le précipité naissant demeure inconnu, il reste néanmoins évident que les conditions expérimentales rencontrées dans la méthode de Kunkel et Manahan pour déterminer la capacité de complexation sont aussi propices pour l'enlèvement de la matière organique présente dans l'échantillon. *Puisque c'est précisément la capacité de complexation de cette matière organique que l'on veut mesurer, toute perte, par co-précipitation ou par d'autres voies, compromet la validité de la méthode pour doser les ligands organiques naturels.*

Calculs thermodynamiques de la CCC

La méthode physico-chimique de Kunkel et Manahan (1973) fut développée et vérifiée en utilisant des agents complexants synthétiques comme ligands modèles (ex.: NTA, EDTA). Ces ligands sont cependant peu représentatifs de la matière organique complexante trouvée dans les eaux naturelles (voir le Tableau 2.10). Pour palier à cette déficience, des calculs thermodynamiques ont été effectués afin de prédire la sensibilité de la méthode à certains ligands organiques susceptibles de se trouver dans les eaux de rivière.

Les ligands choisis pour la vérification de la méthode physico-chimique comprennent des acides aminés typiques (glycine, acide aspartique, acide glutamique, lysine) et des acides carboxyliques (acide oxalique et acide salicylique). Les structures chimiques de ces ligands, leurs constantes de stabilité pour le cuivre, ainsi que la gamme de concentration étudiée sont présentées dans le Tableau 4.11. Pour chaque ligand et pour chaque concentration étudiée, on a d'abord défini les équilibres thermodynamiques impliqués, et ensuite résolu les équations simultanées pour différentes valeurs de pH, dans le but d'estimer la quantité de cuivre qui se trouverait lié, à l'équilibre, au ligand organique. Les détails de l'approche thermodynamique et un exemple détaillé sont présentés dans l'Annexe 6.

Des résultats représentatifs de la CCC calculée sont présentés en fonction du pH sur la Figure 4.9 pour des ligands modèles, chacun présent à une concentration totale de 10^{-6} M. La Figure 4.10 montre l'effet, sur la CCC calculée, d'un changement de concentration de ligand (de 10^{-6} à 10^{-2} M) pour la lysine et l'a-

cide salicylique.

La capacité de complexation cationique (CCC) correspond à la quantité de cuivre qui se trouve liée aux ligands organiques à un pH donné. Sur la Figure 4.9 on note, pour les ligands modèles présentés, que la valeur de la capacité de complexation est beaucoup plus faible à pH 10 qu'aux valeurs de pH représentatives des eaux naturelles. En effet, le rapport { CCC (pH 7) / CCC (pH 10) } varie de 10 à 1000 pour les six ligands étudiés. De plus, la limite de sensibilité de la méthode étant d'environ $2 \times 10^{-7} \text{M}$ (15 $\mu\text{g Cu}/\ell$), on peut affirmer que la capacité de complexation exercée par ces ligands à pH 10 ne sera même pas décelée, à moins qu'ils soient présents à des concentrations beaucoup plus élevées que celles citées dans la littérature. En d'autres termes, d'après les résultats de calculs thermodynamiques, *aucun des ligands étudiés ne devait complexer le cuivre de façon significative dans les conditions expérimentales préconisées par Kunkel et Manahan.*

Dosage de polymères organiques complexants

Les résultats des calculs thermodynamiques décrits ci-haut suggèrent que les ligands monomères communs (ex.: acides aminés, acides polycarboxyliques) ne devraient pas être décelés par la méthode de Kunkel et Manahan. D'autre part, l'emploi de cette méthode pour déterminer la capacité de complexation des eaux naturelles donne toujours une réponse mesurable, et parfois des valeurs supérieures à 10 μM (voir les Tableaux 4.7 et 4.8). Dans le but de déterminer la nature des ligands responsables de cette complexation apparente, des expériences furent entreprises avec deux types de polymères organiques: la matière fulvique, représentant la matière organique colorée, d'origine surtout allochtone, que l'on trouve dans les eaux naturelles, ainsi que la gélatine et la caséine, deux protéines choisies comme modèles pour les polymères organiques azotés qui s'y trouvent également.

Dans un premier temps, trois solutions furent préparées contenant respectivement de l'acide fulvique¹ (4.0 mg C/ ℓ), de la gélatine (0.4 mg C/ ℓ ; Difco Laboratories) ou de la caséine (0.7 mg C/ ℓ ; Difco Laboratories). Pour chaque polymère, une solution concentrée fut préparée dans de l'eau déminéralisée

¹ Un échantillon d'acide fulvique, isolé par ultrafiltration et lyophilisation d'un échantillon d'eau prélevé d'un marécage sur le Bouclier canadien, fut gracieusement fourni par le Dr. S.A. Visser, de l'INRS-Eau.

(100 ml), en ajustant le pH lorsque nécessaire pour favoriser la dissolution (pH \approx 10 pour l'acide fulvique et pour la caséine). Les solutions ainsi obtenues furent ensuite filtrées sur des membranes (0.45 μ m) et diluées avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume d'un litre, pour donner les concentrations finales citées plus haut. La capacité de complexation fut déterminée en triple sur chaque solution, selon la méthode physico-chimique.

L'examen des résultats présentés dans le Tableau 4.12 pour ces essais montre que l'acide fulvique se différencie nettement des deux protéines étudiées, étant beaucoup plus efficace pour maintenir le cuivre en "solution" à pH 10. En effet, les concentrations de cuivre solubilisées par la solution contenant l'acide fulvique (4 mg C/l) sont voisines des valeurs maximums observées pour les eaux des rivières Yamaska et Saint-François (*cf.* Tableaux 4.7 et 4.8). Une telle concentration de matière fulvique ou humique pouvait être considérée comme représentative pour une eau de rivière (Croll, 1972). Signalons, cependant, que le rapport { C-organique/CCC } pour l'acide fulvique semble plutôt faible; en supposant une teneur en carbone de 40% pour l'acide fulvique, la valeur de 25, observée pour ce rapport, implique un poids équivalent de seulement 63.

A la lumière des résultats de ce premier essai, des expériences additionnelles furent entreprises avec des solutions d'acide humique commercial, dans le but d'élucider le mécanisme de solubilisation du cuivre par la matière humique.

Trois échantillons, tirés d'une solution mère contenant de l'acide humique (5.7 mg C/l; Aldrich Chemical Company), furent analysés selon le protocole expérimental décrit sur la Figure 4.11. Pour chaque échantillon, le filtrat résultant de la première filtration (0.45 μ m) fut subdivisé en trois portions: la première fut acidifiée et analysée conventionnellement; la deuxième fut introduite sans acidification dans une cellule spectrophotométrique afin de déterminer la turbidité relative par néphélométrie; la troisième fut soumise à une ultrafiltration sur membrane Amicon (0.018 μ m), une partie du filtrat étant utilisée pour déterminer la turbidité relative, une autre pour le dosage du cuivre soluble après acidification.

A l'examen des résultats présentés dans le Tableau 4.13, on peut d'abord noter que, selon le protocole de Kunkel et Manahan (filtration $0.45 \mu\text{m}$), l'acide humique commercial est efficace pour maintenir le cuivre en "solution" à pH 10; des valeurs élevées et plutôt variables sont observées par la capacité de complexation ($12-19 \mu\text{M}$). La valeur moyenne du rapport { C-organique/CCC } n'est que 29, ce qui ressemble à celle obtenue précédemment pour l'acide fulvique isolé des eaux du Bouclier canadien (voir le Tableau 4.12). Les valeurs de CCC obtenues après ultrafiltration sont cependant beaucoup plus faibles ($\sim 0.3 \mu\text{M}$), c'est-à-dire seulement 1.5 à 2.2% des valeurs obtenues selon le protocole de Kunkel et Manahan. En d'autres termes, plus de 97% du cuivre dans le filtrat original était sous forme colloïdale plutôt qu'en solution! Les mesures néphélométriques confirment cette observation: une turbidité appréciable est manifeste dans les filtrats après filtration sur membrane Millipore ($0.45 \mu\text{m}$) mais elle est complètement supprimée par ultrafiltration. A ce sujet, notons aussi que les valeurs de CCC et celles de turbidité relative varient à peu près de la même façon, le rapport { CCC/turbidité } variant de 0.21 à 0.29 pour le filtrat initial ($0.45 \mu\text{m}$).

De l'expérience décrite ci-haut, il ressort clairement que l'efficacité apparente de la matière humique pour maintenir le cuivre en "solution" à pH 10 n'est qu'un artefact du protocole expérimental préconisé par Kunkel et Manahan (1973). La quantité de cuivre soluble est en effet négligeable en comparaison avec la quantité qui se trouve sous forme de particules colloïdales ayant des dimensions moyennes $< 0.45 \mu\text{m}$. Le rôle de la matière humique n'est donc pas uniquement de complexer le cuivre en solution mais également de favoriser la persistance de cuivre colloïdal dans le filtrat; il pourrait s'agir d'une stabilisation de colloïdes d'hydroxyde de cuivre(II). Une telle interaction, ou *peptisation*, a déjà été proposée par Shapiro (1964; 1967) pour expliquer le pouvoir de la matière organique naturelle d'empêcher la précipitation du fer(III). L'observation de faibles rapports { C-organique/CCC } s'expliquerait bien selon une telle hypothèse; il s'agirait d'une interaction non spécifique entre une particule colloïdale et de la matière organique surfactive, conduisant à une stabilisation des particules, plutôt que d'une interaction moléculaire spécifique entre un site actif d'un ligand et un ion cuivrique.

Ultrafiltration d'échantillons d'eau naturelle - effets sur la détermination de la CCC

Compte tenu des résultats obtenus avec les solutions synthétiques d'acide humique commercial, en comparant la filtration et l'ultrafiltration, il a été décidé de vérifier les effets de l'ultrafiltration sur des échantillons d'eau naturelle.

Des essais furent réalisés sur six échantillons prélevés au mois de novembre 1975 dans le cadre des campagnes d'échantillonnage régulières sur les rivières Yamaska et Saint-François. Les échantillons retenus pour cette expérience furent ceux prélevés aux stations de Pierreville, de Massawippi et de Saint-Gérard dans le bassin versant de la Saint-François, et aux stations de Saint-Marcel, de Saint-Pie et d'Adamsville dans le bassin de la Yamaska. Chaque échantillon fut analysé selon le protocole décrit dans l'Annexe 3, sauf qu'après l'étape de filtration ($0.45 \mu\text{m}$) du précipité d'hydroxyde de cuivre, une portion du filtrat fut prélevée et soumise à une ultrafiltration ($0.018 \mu\text{m}$) suivie d'une acidification et d'un dosage du cuivre soluble par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les résultats de cette expérience, présentés dans le Tableau 4.14, montrent que l'ultrafiltration a eu pour effet général de réduire la capacité de complexation apparente des eaux naturelles vérifiées; des réductions de 35 à 85% ont été notées, selon la station. Seul l'échantillon prélevé à la station de Massawippi fait exception à cette règle; à cette station, la CCC, déjà très faible comme d'habitude, n'était pas influencée de façon significative par l'ultrafiltration. Les réductions de CCC observées après l'ultrafiltration mettent de nouveau en évidence qu'une fraction importante du cuivre dans le filtrat initial était présent sous forme colloïdale, tout comme c'était le cas dans les expériences avec des solutions synthétiques de matière fulvique ou humique.

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la présence de cuivre(II) sous forme colloïdale dans le filtrat:

- un colloïde d'hydroxyde de cuivre est formé en augmentant le pH à 10 et il est stabilisé par la matière organique surfactive soluble;

- de la matière organique colloïdale, présente dans l'échantillon d'eau original et qui n'est pas retenue par les filtres GF/C (1.2 μm), capte une portion du cuivre ajouté et n'est pas retenue lors de la filtration sur membrane (0.45 μm).

Des expériences ont été effectuées dans le but de déterminer lequel de ces deux mécanismes s'applique (voir l'Annexe 7), mais elles ne se sont pas avérées concluantes. Cependant, quel que soit le mécanisme impliqué, les résultats de cette série d'expériences ont démontré clairement qu'une proportion variable et parfois importante de cuivre se trouve sous forme colloïdale dans le filtrat final du protocole de Kunkel et Manahan décrit dans l'Annexe 3. *La capacité de complexation cationique, telle que déterminée par la méthode de Kunkel et Manahan, mesure donc à la fois une quantité de cuivre soluble, stabilisé par complexation, et une quantité de cuivre colloïdal, stabilisé soit par peptisation soit par association avec une matrice colloïdale jouant le rôle de support.*

4.4 DISCUSSION

Les résultats des déterminations de la capacité de complexation des eaux des rivières Yamaska et Saint-François, déjà présentés sous une forme sommaire sans analyse dans les Tableaux 4.7 et 4.8, sont discutés dans la présente section. Dans cette discussion, nous faisons également intervenir les résultats des expériences complémentaires réalisées en parallèle (section 4.3.2).

4.4.1 Variation temporelle de la CCC

Les résultats des déterminations de la CCC sont présentés graphiquement sur la Figure 4.12 (bassin de la rivière Yamaska) et sur la Figure 4.13 (bassin de la rivière Saint-François). Pour faciliter la comparaison des résultats, la numérotation des stations d'échantillonnage sur ces deux figures est faite de l'embouchure de chaque rivière (station no 1) vers l'amont.

En considérant chaque station individuellement, on note d'abord une variabilité marquée de la CCC dans le temps. Les valeurs du coefficient de variation (s_x/\bar{x}) sont présentées dans le Tableau 4.15; bien que calculées

à partir d'un nombre plutôt restreint de mesures (de 7 à 11), elles témoignent de cette variabilité temporelle, qui semble générale pour les deux bassins versants. En effet, pour la rivière Yamaska, les valeurs du coefficient de variation varient de 68 à 142%, alors que pour la rivière Saint-François, elles se situent entre 78 et 148%. Dans chaque cas, la plus grande variabilité se manifeste à la station d'échantillonnage la plus près de l'embouchure (respectivement les stations de Saint-Marcel et de Pierreville).

A l'examen des Figures 4.12 et 4.13, il ressort que l'évolution temporelle de la CCC, telle que mesurée, ne suit pas de cycle annuel. Comme exemple de ce comportement, signalons que pour la plupart des stations d'échantillonnage les valeurs maximums de CCC furent mesurées pendant l'été 1974, alors que durant l'été 1975, on a plutôt observé des valeurs minimums. Des différences inter-annuelles importantes se manifestent pour les mois estivaux communs aux deux années de mesure (juin, août, septembre), les valeurs mesurées en 1974 étant généralement plus grandes que celles obtenues en 1975. En dépit d'une analyse complète des corrélations entre la CCC et les autres paramètres mesurés (voir ci-dessous, section 4.4.4), aucune explication évidente de ces différences inter-annuelles ne semble se présenter.

Sur les Figures 4.12 et 4.13, on peut noter que l'évolution temporelle de la CCC est similaire à plusieurs stations. Par exemple, dans le bassin versant de la rivière Yamaska, l'évolution de la CCC est semblable aux stations de Saint-Marcel et de Saint-Pie. De même, dans le bassin de la Saint-François, les valeurs de CCC varient de façon similaire aux stations d'échantillonnage localisées en aval, sur le tronçon principal (ex.: aux stations de Pierreville, de Richmond, de Bromptonville et de Lennoxville). Les coefficients de corrélation entre stations, compilés dans le Tableau 4.16, mettent en évidence ces similitudes de comportement.

Dans le bassin de la rivière Saint-François, pour les quatre stations qui montrent des similitudes de comportement, les coefficients de corrélation diminuent à mesure que la distance entre les stations considérées augmente (ex.: $r_{6,3} > r_{6,2} > r_{6,1}$; les indices correspondent aux numéros de station). Cette tendance n'est certes pas inattendue, puisque l'on s'attendrait à ce que l'importance des changements de qualité de l'eau entre deux

stations situées sur un même tronçon varient avec la distance entre elles. En effet, les quatre stations considérées se trouvent sur le tronçon principal de la rivière, vers l'aval, où la qualité de l'eau est déjà en grande partie déterminée par ce qui s'est passé dans la partie supérieure du bassin; l'existence de corrélations entre elles n'est donc pas surprenante.

Dans le bassin de la rivière Yamaska, cependant, les coefficients de corrélation sont plutôt indépendants de la distance entre les stations considérées (voir le Tableau 4.16). Dans ce bassin, les stations spéciales sont plus dispersées, étant localisées aussi bien sur les tributaires importants dans l'amont du bassin que sur le tronçon principal vers l'aval. Les similitudes de comportement devraient donc être moins évidentes dans ce bassin que dans celui de la rivière Saint-François; l'examen du Tableau 4.16 semble confirmer cette tendance. *Cependant, le fait que des liens significatifs persistent, malgré la grande dispersion des stations, laisse supposer qu'il y a un facteur autre que la "qualité de l'eau" qui intervient, lequel influencerait sur la CCC à toutes les stations sans égard pour leur localisation géographique.* Comme évidence de ce genre de relation, signalons la forte corrélation ($r = 0.88$) entre les mesures de CCC faites aux stations de Saint-Pie et de Brigham (chacune sur un tributaire différent de la rivière Yamaska), ou encore celle notée entre les valeurs obtenues aux stations de Saint-Marcel (rivière Yamaska) et de Pierreville (rivière Saint-François) ($r = 0.96$). Si ces corrélations étaient le résultat des variations d'un facteur physique de l'environnement (ex.: température, ensoleillement, débit), un cycle saisonnier se manifesterait. L'absence d'un tel cycle, déjà mentionnée ci-haut, nous amène à considérer la possibilité que les fortes corrélations entre stations soient au moins en partie le résultat d'un artefact du protocole expérimental.

Les expériences d'ultrafiltration ont démontré qu'une partie variable mais importante du cuivre dosé par la méthode analytique employée était présente sous forme colloïdale. Le système de chauffage des fioles contenant le précipité d'hydroxyde de cuivre était moins efficace en 1974 qu'en 1975, ce qui aurait pu entraîner une agrégation incomplète du précipité dans les premières mesures et, par conséquent, une augmentation de la quantité de cuivre colloïdal présent dans le filtrat final ($0.45 \mu\text{m}$). La méthode de Kunkel et Manahan est très sensible à des erreurs systématiques parce qu'elle dose à la fois le cui-

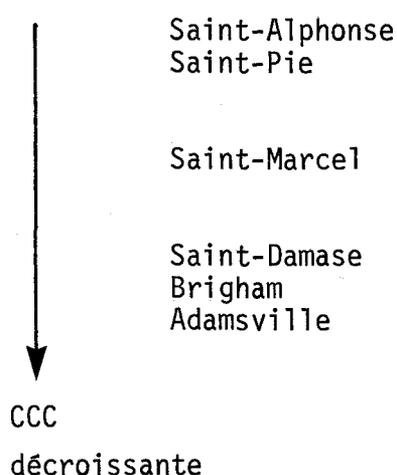
vre soluble complexé et le cuivre colloïdal. A cause de l'existence de ces deux mécanismes de "solubilisation" du cuivre et de la diversité des ligands naturels la justesse de la méthode ne peut être évaluée. Alors, ne pouvant l'évaluer, la sensibilité apparente de la méthode aurait pu varier (ex.: diminuer, par suite des changements apportés au protocole expérimental) au cours de la période d'étude, *sans* que l'on s'en rende compte. Ceci aurait eu pour conséquence de masquer un cycle annuel potentiel de la CCC. La diminution de sensibilité expliquerait les différences inter-annuelles importantes notées pour les mois de juin, août et septembre (voir ci-haut), et, en partie, les fortes corrélations entre les mesures de CCC faites aux différentes stations.

A l'examen du Tableau 4.16, cependant, on constate qu'il existe dans chaque bassin versant des stations où les variations de CCC sont indépendantes de celles observées ailleurs (ex.: stations de Massawippi, de Saint-Gérard, d'Adamsville). Pour deux de ces stations (Massawippi, Adamsville), les valeurs de CCC et les concentrations en carbone organique sont faibles. De plus, compte tenu de la localisation de chaque station en aval d'un lac important (respectivement le lac Massawippi et le lac Brome), il est fort possible que la teneur en matière organique allochtone pouvant stabiliser le cuivre colloïdal y soit naturellement faible. Ceci réduirait la sensibilité des déterminations de la CCC aux erreurs systématiques dues aux difficultés de chauffage décrites précédemment, et supprimerait ainsi la corrélation apparente observée ailleurs dans le bassin versant. Pour la station de Saint-Gérard, située elle aussi en aval d'un lac, les valeurs de CCC sont plutôt élevées, et ceci malgré des concentrations faibles en matière organique. L'observation de fortes valeurs de CCC, d'une part, et l'absence de corrélations entre ces valeurs et celles mesurées en aval, d'autre part, demeurent inexplicées.

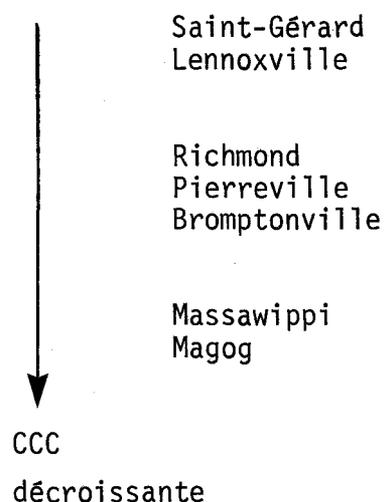
4.4.2 Evolution longitudinale de la CCC

Pour une date de prélèvement donnée, les différences de CCC observées entre stations sont en général moins importantes que la variation dans le temps notée à une station donnée. Ces différences demeurent néanmoins significatives, et elles permettent de différencier les stations d'échantillonnage les unes des autres.

En considérant le classement des stations d'échantillonnage, il importe de noter que l'ordre des stations n'est pas immuable, comme le montrent les Tableaux 4.17 et 4.18, mais qu'il varie d'un mois à l'autre. Pour faciliter la comparaison d'un mois à l'autre, et afin de minimiser l'influence possible d'erreurs systématiques ou de biais expérimentaux, les Tableaux 4.17 et 4.18 ont été construits avec des valeurs "réduites" de la CCC, correspondant chacune au rapport $\{CCC\text{-observée à la station considérée}/CCC\text{-moyenne à chaque prélèvement pour toutes les stations du bassin versant}\}$. En prenant toute la période d'étude (de 3 à 11 mesures selon la station), on peut ranger les stations en fonction des valeurs réduites moyennes. Ainsi, les stations dans le bassin de la rivière Yamaska se classent dans l'ordre suivant:



formant ainsi trois groupes assez homogènes. En ce qui concerne les stations dans le bassin de la rivière Saint-François, elles se rangent comme suit:



formant aussi trois groupes de stations.

Pour expliquer ces tendances, il est bon de rappeler que la méthode analytique utilisée répond, de manière différente, à deux types d'agents complexants: les ligands monomères synthétiques, associés aux eaux résiduaires domestiques (ex.: NTA) et industrielles (ex.: EDTA), et les polymères organiques d'origine allochtone (ex.: acides fulviques et humiques). Dans ce contexte, et en tenant compte des caractéristiques du bassin versant en amont de chaque station ainsi que des apports que reçoit la rivière entre deux stations adjacentes, l'analyse du classement des stations d'échantillonnage permet de dégager quelques observations générales:

- . Aux stations localisées sur les tronçons de faible débit en aval de villes importantes, et donc fortement influencées par les eaux résiduaires domestiques (ex.: Saint-Alphonse), les valeurs de CCC sont élevées et relativement peu variables, et les différences inter-annuelles sont moins importantes qu'aux autres stations.
- . Aux stations peu influencées par les rejets urbains et localisées en aval des lacs importants, c'est-à-dire aux stations où le rapport {matière organique allochtone/matière organique autochtone} devrait être minimum, (ex.: Massawippi, Magog; Adamsville), les valeurs de CCC sont faibles.

La plupart des stations d'échantillonnage (ex.: Brigham, Saint-Damase, Saint-Marcel; Bromptonville, Richmond, Pierreville) se trouvent entre ces deux cas extrêmes. Trois stations, cependant, ne se conforment pas à ce schéma général, à savoir celles de Lennoxville, de Saint-Gérard et de Saint-Pie, chacune étant caractérisée par des valeurs "anormalement" élevées de CCC. Pour la première, il pourrait s'agir de l'influence d'eaux résiduaires industrielles contenant de la matière organique complexante (ex.: l'industrie des pâtes et papier, impliquant le rejet de quantités importantes de ligno-sulfonates). Cependant, pour la station de Saint-Pie, où la valeur moyenne de la CCC est la plus élevée rencontrée dans le bassin de la rivière Yamaska, ainsi que pour la station de Saint-Gérard, aucune explication n'est évidente.

4.4.3 Variation de la CCC avec le débit

Dans le but de mettre en évidence l'influence de variations de débit sur la capacité de complexation, on a étudié la relation entre la CCC et le débit "réduit" (le rapport {débit journalier à la station d'échantillonnage lors du prélèvement/débit annuel moyen à cette station}). Le débit annuel moyen a été calculé pour la période du 1er janvier 1973 au 31 août 1975. Le débit réduit a été choisi comme paramètre afin de permettre la comparaison simultanée de toutes les stations dans un bassin versant donné; le choix du débit absolu aurait empêché la comparaison des stations situées à l'amont du bassin (débits faibles) avec celles se trouvant plutôt vers l'aval (débits élevés).

Comme le montrent les Figures 4.14 et 4.15, il n'existe pas, sur une base annuelle, de relation simple entre la CCC et le débit réduit, ni pour le bassin versant entier, ni pour une station d'échantillonnage donnée. Dans chaque bassin et à chaque station, on note pour les débits élevés ($Q_{\text{réduit}} > 0.5$ pour la rivière Yamaska, > 1.2 pour la rivière Saint-François) des valeurs faibles de la CCC. D'autre part, pour les débits faibles, on observe toute une gamme de valeurs de CCC; en effet, on retrouve ici d'importantes variations inter-annuelles (cf. sections 4.4.1 et 4.4.2). Cette grande variation suggère l'existence possible d'un facteur saisonnier qui différencierait les faibles débits estivaux de ceux rencontrés pendant l'étiage d'hiver. Les données disponibles ne permettent cependant pas de vérifier sur une base saisonnière les relations entre la CCC et le débit; la fréquence de prélèvement étant approximativement bi-mensuelle, le nombre de prélèvements n'est pas suffisant pour bien cerner les variations de débit qui se produisent au cours d'une saison. De plus, les prélèvements ont presque toujours eu lieu en période de décrue ou d'étiage (voir l'Annexe 8), ce qui limite beaucoup les possibilités d'analyse. *L'étude de la variation de la CCC avec le débit exigerait une fréquence de prélèvement à la fois plus élevée et plus flexible, permettant de viser des épisodes hydrologiques particuliers au cours d'une même saison.*

4.4.4 Relations entre la CCC et les autres paramètres mesurés

Outre la capacité de complexation, plusieurs paramètres furent mesurés sur les échantillons d'eau prélevés aux stations d'échantillonnage spéciales

(voir le Tableau 4.6). Dans le but de mieux expliquer les variations de la CCC, on a cherché des relations entre cette dernière et les autres paramètres mesurés. Les relations entre la CCC et les paramètres suivants

[C-organique]

[N-organique]

C/N

[Fe-soluble]

[Cu-soluble]

ont été étudiées, en portant sur graphiques les valeurs de CCC (axe des ordonnées) et les concentrations des autres paramètres (axe des abscisses). Habituellement, ces concentrations furent mesurées sur les mêmes échantillons que ceux qui ont servi aux déterminations de la CCC; lorsqu'il n'était pas possible de faire ainsi, on a dû se contenter de concentrations interpolées à partir de valeurs mesurées pour des échantillons prélevés avant et après la date d'échantillonnage pour la CCC¹. Pour faciliter l'interprétation des graphiques, les points individuels sur les figures sont identifiés soit par un indice numérique correspondant au numéro de la station d'échantillonnage, soit par un indice alphabétique ou symbolique identifiant le mois de prélèvement. Le premier type de représentation permet de repérer les stations de comportement différent, alors que le second permet plutôt d'identifier un comportement particulier de l'ensemble des stations d'un bassin pour une date de prélèvement donnée.

Matière organique (C-organique, N-organique, C/N)

Les résultats obtenus en comparant les valeurs de CCC et les concentrations en carbone organique sont présentés sur les Figures 4.16, 4.17 (bassin versant de la rivière Yamaska) et 4.18, 4.19 (bassin versant de la rivière Saint-François). Globalement, ces résultats ne montrent pas de relations

¹

En consultant les Tableaux A.9.1 à A.9.19 dans l'Annexe 9, il est possible de vérifier s'il s'agit de valeurs mesurées ou interpolées.

évidentes. Cependant, en considérant séparément les valeurs obtenues pour chaque campagne de prélèvement (Figures 4.16 et 4.18), on constate qu'il existe souvent une relation positive entre ces paramètres. Par exemple, pour le mois de novembre 1975, il existe une corrélation positive significative entre la CCC et le carbone organique, et ceci, dans chaque bassin versant. L'existence d'une telle relation positive entre la CCC et les concentrations en carbone organique laisse supposer qu'une proportion à peu près constante de la matière organique présente est disponible et peut réagir avec le cuivre (que ce soit par complexation ou encore par peptisation), de telle sorte qu'une forte concentration en carbone organique correspond à une valeur élevée pour la CCC.

Compte tenu de l'évidence déjà introduite, que les valeurs de CCC sont sujettes à un biais expérimental, il n'est pas surprenant de constater que cette relation n'existe que sur une base mensuelle, et qu'elle ne persiste pas si on considère toutes les données ensemble (*cf.* Figures 4.17 et 4.19). En effet, comme le montre le Tableau 4.19, le rapport $\{[C\text{-organique}]/CCC\}$ n'est pas le même d'une station à l'autre; de plus, il varie dans le temps à une station donnée. Les valeurs de ce rapport sont en général faibles pour les premiers prélèvements (elles se rapprochent même des valeurs d'environ 25 observées pour la matière fulvique ou humique), alors qu'elles deviennent beaucoup plus grandes pour les derniers prélèvements. Une telle tendance est en accord avec l'hypothèse, avancée dans la section 4.4.3, que l'agrégation des colloïdes d'hydroxyde de cuivre était plus efficace lors des dernières déterminations.

Considérons maintenant les Figures 4.17 et 4.19, lesquelles sont comparables respectivement aux Figures 4.16 et 4.18, mais où les points sont identifiés par des indices numériques correspondant aux stations d'échantillonnage. Sur la Figure 4.17, la station no 5 (Saint-Alphonse) se différencie des autres. D'une part, les concentrations en carbone organique y sont nettement supérieures à celles observées aux autres stations et, d'autre part, il existe une relation positive entre la CCC et le carbone organique pour les sept prélèvements effectués à cette station. Soulignons que c'est la seule

station dans le bassin versant de la rivière Yamaska où une telle relation persiste pendant toute la période d'étude, et ceci malgré le biais expérimental déjà mis en évidence. Comme il a déjà été mentionné (section 4.4.3), la qualité de l'eau à cette station est fortement influencée par le rejet des eaux résiduaires de la ville de Granby. La présence de ligands monomères (ex.: NTA), comme fraction à peu près constante de la matière organique dissoute dosée à cette station, pourrait expliquer cette persistance. Mentionnons que dans le bassin de la rivière Saint-François, aucune station ne se distingue des autres de façon évidente (voir la Figure 4.19).

Outre les relations entre la CCC et le carbone organique, celles avec l'azote organique ainsi qu'avec le rapport (C/N) furent également étudiées. On s'est cependant limité aux campagnes de prélèvement d'octobre et de novembre 1975, seuls mois pour lesquels la CCC et l'azote organique furent mesurés sur les mêmes échantillons. Comme le montre la Figure 4.20, il n'existe pas de relation entre la CCC et l'azote organique pour l'un ou l'autre des bassins versants. Contrairement aux observations faites plus haut pour le carbone organique, cette absence de corrélation persiste même en considérant séparément les deux campagnes de prélèvement. En ce qui concerne la relation entre la CCC et le rapport (C/N), aucun lien entre ces paramètres n'est évident pour le bassin versant de la rivière Yamaska (Figure 4.21A). Dans le cas du bassin versant de la rivière Saint-François, cependant, une faible relation se manifeste (Figure 4.21B: $r = 0.76$; $N = 14$). Remarquons que le rapport (C/N) est de l'ordre de 12 dans la matière organique autochtone et d'environ 47 dans la matière organique allochtone (Hutchinson, 1957). L'observation d'une relation positive entre la CCC et le rapport (C/N) dans le bassin versant de la Saint-François suggère donc que la CCC augmente à mesure que la proportion de matière allochtone augmente. Il est intéressant de noter que la tendance *inverse* a été prédite par Degens (1970). Le rejet d'eaux résiduaires contenant à la fois de la matière organique ayant un faible rapport (C/N) et des ligands synthétiques pourrait masquer cette tendance dans le cas de la rivière Yamaska.

Métaux traces (Fe, Cu)

Dans le but de vérifier si des valeurs fortes de CCC sont associées à des concentrations élevées en métaux traces (en solution), des relations ont été cherchées entre d'une part la CCC et, d'autre part, le fer soluble ou le cuivre soluble. Rappelons que par la méthode de Kunkel et Manahan on devrait doser, en plus des ligands libres, ceux liés à des métaux échangeables, pourvu que ces complexes soient thermodynamiquement instables et que l'échange du cation, en faveur du cuivre, soit assez rapide. Même les ligands liés au fer devraient être dosés, pourvu que le milieu réactionnel soit chauffé assez longtemps pour permettre l'établissement de l'équilibre entre le cuivre et le fer, lequel est nettement en faveur du cuivre (Kunkel et Manahan, 1973).

Considérons d'abord la relation entre la CCC et le fer soluble. Des valeurs concomitantes de ces deux paramètres n'étant disponibles que pour quatre mois (avril, juin, octobre, novembre 1975), l'étude a été limitée à cette période. Un examen de la Figure 4.22 suggère l'existence d'une faible corrélation positive entre la CCC et le fer dans le bassin versant de la rivière Yamaska, à condition que l'on considère les données disponibles à toutes les stations ($r = 0.40$; $N = 23$). Après un examen plus approfondi, cependant, on constate que *pour une station donnée* (ex.: pour les stations nos 2 ou 6, qui se distinguent nettement des autres), il n'y a pas de corrélation. En effet, comme le montre la dispersion verticale des points, la CCC peut varier beaucoup sans que la teneur en fer change de manière appréciable (ex.: à la station no 2, on observe une plage de variation pour la CCC de 1.5 à 4.6 μM , tandis que celle pour le fer n'est que de 120 à 140 $\mu\text{g Fe/l}$). Dans le cas du bassin versant de la rivière Saint-François, aucune relation n'existe entre la CCC et le fer soluble, ni pour l'ensemble du bassin ni pour les stations individuelles (voir la Figure 4.23).

Des valeurs concomitantes pour la CCC et la concentration en cuivre soluble n'étaient disponibles que pour quatre campagnes de mesure (février, avril, août et novembre 1975). Les données furent traitées de la même façon que celle décrite plus haut pour le fer. Comme le montrent les Figures 4.24 et 4.25, la recherche d'une relation entre la CCC et la concentration en cuivre soluble s'est avérée infructueuse.

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les objectifs poursuivis dans cette étude sont les suivants:

- . le développement de méthodes analytiques sûres et flexibles pour la détermination des métaux traces dans les eaux naturelles ainsi que pour le dosage de la capacité de complexation cationique (CCC) de telles eaux;
- . l'application de ces méthodes aux eaux courantes, dans le but de déterminer la distribution et le comportement des métaux traces, et de suivre l'évolution de la capacité de complexation;
- . la formulation de recommandations quant à la rationalisation du sous-réseau "métaux traces" sur les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François, et à l'implantation de tels sous-réseaux sur d'autres bassins.

C'est le dernier objectif qui est visé dans ce chapitre. Les recommandations portent sur la méthode d'acquisition de données relatives aux métaux traces plus spécifiquement, sur la fréquence de mesure, la densité des stations, le choix des paramètres et des méthodes analytiques ainsi que sur le traitement des données. Avant de traiter des recommandations, un résumé des principales observations et conclusions est présenté.

5.1 RESUME DES CONCLUSIONS PRINCIPALES

Dans cette section, on résume les principales conclusions et observations concernant les bassins et les stations.

5.1.1 Concernant les bassins

CCC - Manahan

- . Pas de cycle annuel mais des corrélations entre stations.
- . Corrélation positive entre CCC et [C-org] si on considère les données mois par mois.
- . Corrélation positive entre CCC et {C/N} dans le bassin versant de la Saint-François; la CCC augmente avec la proportion de matière allochtone.

Métaux traces

- . Les concentrations de Cd, Cu, Pb et Zn sont plus faibles que les normes pour l'eau potable.
- . Les concentrations de Cd et Pb sont souvent plus faibles que la limite de sensibilité.
- . Les concentrations de Cu et Zn sont plus fortes dans le bassin de la Saint-François que dans celui de la Yamaska.
- . Les concentrations de Cu et Zn, de même que leur rapport {F/NF} sont très variables dans le temps.
- . Le rapport {F/NF} est plus petit pour le bassin de la Saint-François que pour celui de la Yamaska; c'est probablement dû à la nature différente des sédiments en suspension dans les deux bassins.
- . Similitude de comportement des stations dans le bassin de la Yamaska pour [Zn]; ce n'est pas le cas de l'autre bassin.
- . Pour la majorité des stations des deux bassins, les débits massiques de cuivre et zinc varient comme le débit, ce qui indique des sources diffuses des deux métaux.
- . La rivière Saint-François exporte beaucoup plus de cuivre et de zinc que la Yamaska.

Fer et manganèse

- . Pas de cycle annuel; quelques corrélations entre stations.
- . Les concentrations de fer et de manganèse sont plus élevées dans le bassin de la Yamaska que dans celui de la Saint-François.
- . Les concentrations de fer et surtout de manganèse sont souvent plus élevées que les normes pour l'eau potable; pour fin d'alimentation en eau, il sera probablement nécessaire de traiter l'eau spécifiquement pour ces deux métaux.
- . La rivière Saint-François exporte plus de fer et de manganèse que la rivière Yamaska.
- . Le fer et le manganèse proviennent, en proportion non négligeable, de sources diffuses réparties dans les deux bassins.

5.1.2 Concernant les stations

Les principales observations et conclusions concernant les stations spéciales sont présentées dans le Tableau 5.1 pour le bassin de la Yamaska et dans le Tableau 5.2 pour celui de la Saint-François.

5.2 RECOMMANDATIONS CONCERNANT LE PLAN D'ECHANTILLONNAGE

Bien qu'il soit impossible de définir une démarche unique, on peut considérer le schéma de la Figure 5.1 qui décrit les étapes à envisager lors de l'élaboration d'un programme d'acquisition de données (Tessier *et al.*, 1976). La première étape, l'identification des objectifs du programme, permet de choisir les paramètres pertinents à mesurer et de fixer le niveau de précision requis. Des exemples d'objectifs généraux, susceptibles d'impliquer le MRN sont présentés dans le Tableau 5.3.

Dans cette section, on discute de deux éléments importants du plan d'échantillonnage; pour l'étude des métaux traces ce sont la fréquence d'échantillonnage ainsi que la densité et la localisation des stations de mesure. La sélection des paramètres ainsi que le choix de la méthodologie analytique sont traités dans la section 5.3.

5.2.1 Fréquence de mesure

Dans tous réseau d'acquisition de données, la fréquence de mesure dépend à la fois de la précision requise pour chaque paramètre et de leur variabilité temporelle. Si, pour rencontrer l'objectif d'un plan d'échantillonnage, on doit déterminer la valeur d'un quantile P (valeur dépassée (100-P) % des fois) avec un écart L par rapport à la valeur réelle, à un niveau de confiance (1- α), on peut démontrer (Montgomery et Hart, 1971) que le nombre N de mesures à effectuer est tel que:

$$N \geq \left(f \frac{k\sigma}{L} \right)^2 \quad (5.1)$$

où:

σ : est l'écart type de la distribution;

- k : est un coefficient qui dépend du niveau de confiance choisi¹ (voir le Tableau 5.2);
- f : est un coefficient qui dépend du quantile P (voir le Tableau 5.4).

L'examen de cette relation montre que pour atteindre un niveau de précision donné, le nombre de mesures nécessaires augmente à mesure que la variabilité du paramètre (σ) croît. De même, plus le paramètre est variable, plus l'intervalle de confiance de sa valeur médiane ou percentile, obtenu à un niveau donné pour un nombre fixe de mesures, sera large.

Soulignons que la relation présentée ci-haut (équation 5.1) ne s'applique rigoureusement qu'aux distributions normales dont les données individuelles sont indépendantes (pas d'auto-corrélation) et homogènes (faisant partie de la même population statistique). Avant d'utiliser cette relation pour une rivière donnée, il faudrait théoriquement vérifier si ces hypothèses sont respectées pour le paramètre considéré. Dans le présent contexte, cependant, même sans avoir pu vérifier ces points, nous suggérons l'emploi de cette relation pour l'estimation, en première approximation, de la fréquence de mesure. Cette estimation, qui tient compte, même grossièrement, de l'information disponible, est préférable à un choix intuitif. Lorsque l'on possède déjà un ensemble de données, on peut caractériser leur distribution, les transformer si nécessaire pour rendre la distribution normale, et estimer l'écart-type de la population en déterminant la valeur s de l'échantillon disponible. Quand il n'existe pas de données antérieures, il faut soit entreprendre quelques campagnes de mesure pour évaluer la variabilité du paramètre, soit estimer cette variabilité par transposition à partir de données déjà acquises pour le même paramètre mais sur d'autres rivières. Tel que montré dans les sections 3.2.2, 3.3.4 et 4.4, la variabilité temporelle d'un paramètre donné peut être différente d'une station à l'autre. De même, à une station donnée, deux paramètres peuvent évoluer de manière différente. *Il est donc irréaliste de vouloir établir un plan d'échantillonnage qui soit optimal pour chaque paramètre et pour tout le territoire à l'étude.* Ceci souligne l'importance, lors

¹ Lorsque $N < 30$, on devrait remplacer k par la valeur appropriée de t (distribution de Student), que l'on peut trouver dans les tables statistiques (Montgomery et Hart, 1974).

de l'identification des objectifs du programme de définir les paramètres dont la connaissance est prioritaire et d'identifier les tronçons de la rivière qui méritent une attention particulière.

Compte tenu de ces considérations, il est recommandé de suivre l'approche suivante pour déterminer la fréquence d'échantillonnage à une station:

- . *à partir des objectifs du programme d'acquisition de données (Tableau 5.3), identifier les paramètres à mesurer;*
- . *définir le paramètre statistique désiré (ex.: moyenne, quantile) et la période pour laquelle doit s'appliquer ce paramètre (ex.: jour, semaine, mois, année);*
- . *fixer, pour chaque paramètre le degré de précision requis pour répondre aux objectifs du programme et le niveau de confiance acceptable, ce qui définit les valeurs de f et de k (Tableau 5.4);*
- . *estimer l'écart type de la population (σ) à partir des données existantes, ou éventuellement par transposition;*
- . *calculer le nombre de mesures nécessaires durant la période choisie, en utilisant l'équation 5.1.*

A la fréquence de base choisie devraient parfois s'ajouter des campagnes spéciales impliquant des prélèvements additionnels pendant les épisodes hydrologiques critiques; des suggestions à cet effet figurent dans le Tableau 5.3. Pendant de telles campagnes intensives, des renseignements additionnels pourraient être obtenus en décalant les prélèvements afin de tenir compte du temps de parcours de l'eau d'une station à l'autre.

Dans le but de faciliter l'analyse statistique et l'interprétation des données acquises, il faut limiter le laps de temps entre les prélèvements effectués aux différentes stations de la région étudiée. De plus, les débits devraient être disponibles aux stations sur une base au moins journalière.

5.2.2 Localisation et densité des stations d'échantillonnage

Comme deuxième élément du plan d'échantillonnage, considérons le nombre et la localisation des stations d'échantillonnage. Le nombre de stations requis dépend des objectifs du programme, de la variabilité spatiale du phénomène que l'on veut caractériser et de la superficie de la région d'étude. Normalement, on ne peut donc fixer le nombre de stations sans avoir un estimé de la variabilité spatiale; l'approche habituelle consiste à amorcer le réseau avec une densité élevée de stations et de diminuer cette densité par la suite à la lumière des résultats des premières mesures.

Dans la présente étude, le nombre de stations fut déterminé (MRN-INRS, 1974 b) en divisant chaque bassin en dix tronçons représentant chacun un apport de 10% du débit d'étiage à l'embouchure; de même, on a subdivisé chaque bassin en dix tronçons de population humaine approximativement égale. Une station fut placée provisoirement à l'interface de chacun de ces tronçons, et une autre à la décharge de chaque lac important. Par la suite, ce premier réseau de stations fut réduit en tenant compte de considérations pratiques comme la facilité d'échantillonnage et la proximité des stations les unes des autres. C'est ce qui a conduit à l'établissement du réseau global opéré par le MRN. Quant aux stations spéciales, elles ont été choisies parmi les stations du réseau global, en tenant compte, surtout, des tributaires principaux.

Compte tenu de ce qui précède, il est recommandé:

- *d'établir le nombre de stations en fonction de l'utilisation du territoire et des singularités du réseau hydrographique (ex.: lacs, barrage-réservoirs, confluents de tributaires), comme ce fut le cas pour les rivières Yamaska et Saint-François;*
- *d'introduire, pour fins de référence, des stations témoins, localisées en aval de régions relativement homogènes (ex.: utilisation du territoire; géologie) et peu influencées par l'homme et ses activités;*
- *d'introduire, à des points clé dans le réseau (étant donné l'absence de séries de données dans le temps) des stations spéciales où la fréquence de mesure et/ou la gamme de paramètres déterminés pourraient être augmentées.*

Quant à la localisation précise de ces stations, elle dépendra évidemment des objectifs que vise le programme d'acquisition de données; quelques exemples des critères qui pourraient s'appliquer se trouvent dans le Tableau 5.3. Viennent s'ajouter à ces éléments des contraintes pratiques à prendre en compte telles que la facilité d'échantillonnage, l'homogénéité transversale et verticale du cours d'eau au site considéré, et la proximité de stations du réseau hydrométrique.

5.3 RECOMMANDATIONS CONCERNANT LA METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Ayant traité, dans la section précédente, de la fréquence d'échantillonnage, de la densité et de la localisation des stations de mesure, considérons maintenant le choix d'une méthodologie analytique à appliquer sur les échantillons provenant de ce réseau. Les recommandations qui suivent, concernant les métaux traces et la CCC, découlent des résultats des expériences réalisées au cours de la présente étude, de résultats obtenus d'autres études, ainsi que d'une revue de la littérature pertinente.

5.3.1 Détermination des métaux traces

Préparation du matériel

Etant donné les faibles concentrations de métaux traces rencontrées dans les eaux naturelles et les dangers de contamination expérimentés au cours de ce travail ou identifiés à partir de la littérature (voir les sections 2.4.3 et 3.1.1), il est nécessaire de prendre certaines précautions avec le matériel qui vient en contact avec les échantillons d'eau. Il est donc recommandé que:

- . *tout le matériel (verrerie, contenant, etc) en contact avec les échantillons d'eau soit en Pyrex ou en polyéthylène et qu'il soit nettoyé, avant usage, selon la procédure décrite dans l'Annexe 1;*
- . *les membranes filtrantes soient traitées, avant usage, selon la procédure décrite dans l'Annexe 3;*

- *on ne filtre pas d'échantillons ou de solutions acides avec les membranes filtrantes; on risquerait alors de solubiliser des métaux de la membrane;*
- *avant d'utiliser un nouveau réactif, on vérifie sa contamination en métaux traces; les réactifs mentionnés dans l'Annexe 1 ont tous été vérifiés.*

Prélèvement des échantillons d'eau

Le prélèvement des échantillons d'eau est le point de départ de toutes les opérations effectuées sur ces échantillons; il faut s'assurer qu'il soit bien fait étant donné l'influence qu'il peut avoir sur les résultats. Il est important de voir à ce que la bouteille de prélèvement utilisée ne contamine pas les échantillons d'eau et qu'elle permette de prélever des échantillons représentatifs. Ce dernier point est surtout important lorsqu'on s'intéresse à un échantillon d'eau comprenant les sédiments en suspension (voir la section 2.4.1) puisque ceux-ci sont distribués inégalement dans une section transversale d'une rivière. Il est donc recommandé:

- *qu'on utilise une bouteille de prélèvement horizontale, de type Van Dorn, ne comprenant pas de pièces métalliques internes et qu'on l'aligne dans le courant;*
- *qu'on vérifie, avant d'utiliser une bouteille de prélèvement, si elle introduit une contamination;*
- *qu'on échantillonne la section transversale en plusieurs points et, lorsque la rivière est profonde, à plusieurs profondeurs;*
- *si le volume de la bouteille de prélèvement est plus grand que le volume d'échantillon désiré, qu'on verse d'abord le contenu de la bouteille de prélèvement dans un contenant de volume au moins égal à celui-ci et que l'échantillon soit ensuite prélevé à partir du contenant, après agitation.*

Préservation et conservation des échantillons

Etant donné les dangers de pertes des métaux traces (voir la section 2.4.3), il est recommandé, pour les minimiser:

- . *d'acidifier, aussitôt après le prélèvement, les échantillons d'eau avec 5 ml d'acide nitrique (Aristar) par litre d'échantillon, ce qui correspond à un pH d'environ 1.2; dans le cas des échantillons filtrés, la filtration sur membrane devrait précéder immédiatement l'acidification;*
- . *de conserver les échantillons à 4°C, à l'obscurité;*
- . *d'effectuer les analyses le plus rapidement possible après le prélèvement.*

Certaines expériences ont été réalisées pour vérifier la conservation des échantillons d'eau (voir la section 3.1.4) et des chélates (voir la section 3.1.3). Rappelons que le cuivre et le plomb semblent assez bien se conserver en solution aqueuse pour une période de sept mois, alors que le zinc présente en général des variations plus grandes; pour le cadmium, les résultats ne sont pas concluants, les faibles concentrations ne permettant pas de vérifier les pertes. Les chélates de cuivre, plomb et zinc, une fois extraits, sont stables pour une période d'au moins dix jours. Cependant, pour une période de sept mois, seuls les chélates de cuivre sont stables, ceux de plomb présentant une certaine instabilité et ceux de zinc, une très grande instabilité. La stabilité de chélates de cadmium n'a pas été vérifiée. Suite à ces résultats et dans le cas où à cause de contraintes au laboratoire, il s'avèrait nécessaire de prolonger le délai entre le prélèvement des échantillons et l'analyse, il est alors recommandé:

pour un délai inférieur à 10 jours

- . *d'effectuer la chélation-extraction; de conserver les chélates à 4°C dans l'obscurité (au maximum 10 jours); d'analyser les métaux dans l'ordre suivant: zinc, plomb et cuivre;*

pour un délai de plusieurs mois

- . *de conserver les échantillons d'eau à 4°C dans l'obscurité (maximum de 7 mois); d'effectuer la chélation-extraction peu de temps avant l'analyse (maximum 10 jours); d'analyser le plomb et le cuivre (le zinc ne se conserve pas).*

Avant de conserver d'autres métaux traces que le cuivre, le plomb et le cadmium, il est recommandé:

- . *de s'assurer d'abord de leur conservation dans l'échantillon d'eau et dans la solution d'extraction.*

Choix des paramètres

Le choix des paramètres découle évidemment des objectifs du programme d'acquisition de données. Dans le Tableau 5.3, on donne, pour quelques objectifs pertinents, les paramètres qui devraient être mesurés. On remarque qu'en plus des métaux traces, il est recommandé souvent:

- . *de mesurer la concentration de sédiments en suspension et la concentration de carbone organique.*

La mesure de ces paramètres, simultanément à celle des métaux traces, permet une interprétation plus approfondie des résultats. De plus, les débits devraient être disponibles, sur une base au moins journalière.

Etant donné que l'analyse des métaux traces est assez longue, il faut éviter les pertes de temps en recherchant les métaux présents en concentrations très faibles. Pour le choix des métaux traces à mesurer, il est donc recommandé:

- . *de considérer, s'il y a lieu, les normes, la géologie, l'utilisation du territoire, et les résultats d'une analyse préalable des métaux traces dans les sédiments ou dans des organismes intégrateurs.*

Méthode d'analyse

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la mise au point d'une méthode d'analyse sûre pour la détermination des métaux traces (voir les sections 3.1.2 et 3.1.3). Suite aux résultats obtenus, il est recommandé:

- . *que la méthode de chélation-extraction continue à être utilisée;*
- . *que, pour les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François, on utilise une courbe d'étalonnage (absorbance vs. concentration) plutôt que la méthode des ajouts dosés, ce qui permettra une épargne de temps;*
- . *que, pour des échantillons provenant de d'autres milieux que les rivières Yamaska et Saint-François, on s'assure, avant d'utiliser une courbe d'étalonnage, qu'il n'y a pas d'effet de matrice;*
- . *que l'on considère l'automatisation de l'étape de chélation-extraction; on peut retrouver dans la littérature au moins deux exemples (Goulden et al., 1973; Pierce et al., 1975) de schémas d'automatisation;*
- . *que, pour chaque nouveau métal trace introduit pour analyse, on vérifie les points suivants: région de linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration, efficacité de l'extraction en fonction du pH, fidélité et justesse de la méthode, effet de matrice;*

Quelques essais ont été effectués pour vérifier l'analyse des métaux traces par la technique de la tige de carbone. Cette technique a été éliminée parce qu'elle ne nous semblait pas complètement éprouvée (voir la section 3.1.2). C'est cependant une méthode qui fait actuellement l'objet de beaucoup de publications scientifiques et des développements futurs sont à prévoir dans ce domaine. Pour ces raisons, il est recommandé:

- . *que le MRN (Service Qualité des Eaux) suive de près les travaux scientifiques dans ce domaine;*

- *que, si on emploie cette technique, on utilise toujours la méthode des ajouts dosés afin de minimiser les effets de matrice;*
- *que, si on utilise cette technique, on ne le fasse que pour des métaux assez peu volatils (ex.: Cu, Fe, Ni, Mo, V), de façon à permettre une pré-atomisation efficace sans perte de métal.*

Des expériences ont été menées afin de mettre au point une méthode de digestion des échantillons d'eau (voir la section 3.1.5). Le problème de l'influence de l'excès d'oxydant sur l'étape de chélation-extraction a été éliminé. On ne peut cependant considérer que la méthode soit complètement à point. Dans l'éventualité où le MRN s'intéresse à la détermination de métaux traces après digestion, il est recommandé:

- *de vérifier l'efficacité de la digestion de la matière organique par le persulfate;*
- *de vérifier, avec des échantillons d'eau naturelle, la récupération d'ajouts de métaux après digestion.*

5.3.2 Détermination du fer et du manganèse

Préparation du matériel

Les concentrations de fer et de manganèse, rencontrées dans les eaux naturelles sont en général plus élevées que celles de métaux traces tels que le cuivre, le cadmium, le plomb, etc. Malgré ce fait, il peut y avoir danger de contamination. Il est donc recommandé:

- *que tout le matériel (verrerie, contenant, etc.) en contact avec les échantillons d'eau soit nettoyé, avant usage, selon la procédure décrite dans l'Annexe 1;*
- *que les membranes filtrantes soient traitées, avant usage, selon la procédure décrite dans l'Annexe 3;*

- . *qu'on ne filtre pas d'échantillons ou de solutions acides avec les membranes filtrantes avant d'avoir vérifié la contamination apportée par ces membranes;*
- . *qu'avant d'utiliser un nouveau réactif, on vérifie sa contamination en fer et manganèse.*

Prélèvement des échantillons d'eau

Il importe de voir à ce que la bouteille de prélèvement utilisée ne contamine pas les échantillons d'eau et qu'elle permette de prélever des échantillons représentatifs. Ce dernier point est surtout important lorsqu'on s'intéresse à un échantillon d'eau comprenant les sédiments en suspension (voir la section 2.4.1) puisque ceux-ci sont distribués inégalement dans une section transversale d'une rivière. De plus, on sait qu'une fraction importante du fer et du manganèse est liée aux sédiments en suspension. Il est donc recommandé:

- . *qu'on utilise une bouteille de prélèvement horizontale, de type Van Dorn, ne comprenant pas de pièces métalliques internes et qu'elle soit alignée dans le courant lors des prélèvements;*
- . *qu'on vérifie, avant d'utiliser une bouteille de prélèvement, si elle introduit une contamination;*
- . *qu'on échantillonne la section transversale en plusieurs points et, lorsque la rivière est profonde, à plusieurs profondeurs;*
- . *si le volume de la bouteille de prélèvement est plus grand que le volume d'échantillon désiré, qu'on verse d'abord le contenu de la bouteille de prélèvement dans un contenant de volume au moins égal à celui-ci et que l'échantillon soit ensuite prélevé à partir du contenant, après agitation.*

Préservation et conservation des échantillons

Dans le cadre de cette étude, on n'a pas réalisé d'expériences pour vérifier la conservation du fer et du manganèse dans des échantillons d'eau naturelle. Cependant, l'examen de la littérature montre bien que ces métaux peuvent subir de nombreuses transformations. Dans le cas où on veut mesurer des formes spécifiques, ceci implique donc des danger de perte ou de gain. Il est donc recommandé:

- . *d'effectuer la filtration des échantillons avec les membranes Millipore (HAWPO4700, 0.45 μm), s'il y a lieu, le plus rapidement possible après le prélèvement;*
- . *d'acidifier, le plus rapidement possible après le prélèvement, les échantillons d'eau à pH 1-2; dans le cas des échantillons filtrés, la filtration sur membrane devrait précéder immédiatement l'acidification;*
- . *d'effectuer les analyses le plus rapidement possible après le prélèvement.*

Choix des paramètres

Dans le Tableau 5.3, on trouve les différentes formes de fer et de manganèse qu'il est suggéré de mesurer, selon les objectifs poursuivis. On remarque, dans ce tableau que, pour certains objectifs, il est recommandé de mesurer, simultanément au fer et au manganèse, la concentration de sédiments en suspension et la concentration de carbone organique et de s'assurer que des valeurs de débit sont disponibles.

Méthodes d'analyse

Tel que mentionné à la section 3.3.1, il n'est pas sûr que la méthode utilisée actuellement permette de doser la concentration *totale* de fer, même pour des échantillons filtrés. Il est donc recommandé:

- . *de vérifier cette méthode sur des échantillons d'eau naturelle en comparant les résultats avec ceux obtenus avec des méthodes éprouvées*

(ex.: spectrophotométrie d'absorption atomique);

La limite de sensibilité actuelle pour le manganèse (0.050 mg/l) n'est pas adéquate; les concentrations de ce métal dans l'eau sont souvent en deça de cette limite. Il est donc recommandé:

- . d'améliorer la limite de sensibilité de la méthode utilisée pour doser le manganèse.

5.3.3 Capacité de complexation cationique (CCC)

Synthèse des résultats

La méthode physico-chimique de Kunkel et Manahan (1973) pour déterminer la CCC fut initialement choisie à cause de la simplicité apparente du protocole expérimental et de la disponibilité de l'appareillage nécessaire. Cependant, après avoir mis la technique en application et après l'avoir vérifiée sur le terrain ainsi qu'au laboratoire, un certain nombre de faiblesses se sont manifestées:

- . la méthode physico-chimique est très laborieuse et exige des manipulations soigneuses;
- . elle s'avère très sensible à des changements mineurs du protocole expérimental et relativement peu fidèle lorsqu'utilisée pour les eaux naturelles;
- . elle dose à la fois le cuivre lié aux colloïdes (voir la section 4.3.2) et le cuivre lié aux ligands synthétiques forts (complexation). Il faut une ultrafiltration pour différencier les deux mécanismes sans quoi la CCC, déterminée par la méthode de Kunkel et Manahan, devient un paramètre peu utile;
- . des calculs thermodynamiques (voir la section 4.3.2) démontrent que la méthode ne peut déceler les ligands biogénétiques monomères (ex.: acides aminés, acides carboxyliques) présents à des concentrations normales ($\leq 10^{-6}M$);

- . la méthode mesure la capacité de complexation à pH 10, valeur plutôt élevée et qui ne correspond pas au milieu naturel. Pour certains ligands modèles, des calculs thermodynamiques indiquent que la CCC à pH 10 est de 100 à 1000 fois plus faible qu'à pH 7 (voir la section 4.3.2);
- . l'application de la méthode entraîne des pertes de matière organique dissoute par voie de co-précipitation avec l'hydroxyde de cuivre, ces pertes étant plus importantes aux stations caractérisées par des valeurs de CCC élevées. Puisque c'est précisément la capacité de complexation de cette matière organique que l'on veut mesurer, toute perte compromet la validité de la méthode pour doser les ligands organiques naturels (voir la section 4.3.2).

La *méthode colorimétrique*, employant le couple zinc-zincon, fut mis au point dans le but de s'assurer d'une technique plus simple que la précédente, qui se prêterait à l'automatisation. A la lumière des résultats obtenus (voir les sections 4.2.2 et 4.3.2) pendant la mise au point de cette méthode ainsi que de ceux recueillis pour les deux dernières campagnes de prélèvement (octobre, novembre 1975), il ressort que:

- . la méthode est simple et fidèle, et elle s'avère aussi sensible que celle de Kunkel et Manahan vis-à-vis de ligands synthétiques forts (ex.: NTA, EDTA);
- . la méthode ne répond cependant pas aux ligands biogénétiques monomères ou polymères lorsque ceux-ci sont présents à des concentrations normales ($\leq 10^{-6}$);
- . elle est sensible à l'impact d'eaux résiduares urbaines sur le milieu récepteur, surtout en période d'étiage. Cette réponse est vraisemblablement due à la présence dans de telles eaux de l'acide nitrilotriacétique en provenance de détergents;
- . les valeurs de CCC mesurées par la méthode colorimétrique sont presque toujours inférieures à celles obtenus par la méthode physico-chimique. Aucune relation ne semble exister entre les valeurs de CCC obtenues par l'approche colorimétrique et celles données par la méthode physico-chimique.

La *méthode électrochimique*, employant la polarographie inverse, fut appliquée à titre d'essai à deux échantillons prélevés pendant la dernière campagne de prélèvement (novembre 1975). Les résultats (voir la section 4.3.2) montrent que:

- . la méthode exige de nombreuses manipulations minutieuses, et par conséquent, son application demande beaucoup de temps;
- . elle semble donner des résultats intermédiaires entre ceux obtenus par la méthode physico-chimique et ceux donnés par la méthode colorimétrique (voir la section 4.3.2). Cependant, les résultats ne sont pas suffisamment nombreux pour permettre une conclusion définitive.

Outre ces quelques observations, d'autres résultats récents, obtenus dans les laboratoires de l'INRS-Eau (Kinsey, 1976) pour des solutions synthétiques d'acide humique commercial, semblent mettre en doute la validité de la méthode électrochimique pour des milieux contenant de telles substances. La valeur de la capacité de complexation déterminée par cette méthode ne varie pas linéairement avec des changements de concentration de la matière humique, ce qui suggère une adsorption de la matière organique surfactive sur l'électrode de mercure. Selon cette hypothèse, la technique de Chau *et al.* (1974) répondrait donc à la fois à la complexation du cuivre par la matière organique en solution, et à un empêchement (physique) de la réduction du cuivre à l'électrode de mercure par la matière organique qui y est adsorbée.

En plus des difficultés analytiques discutées plus haut, il faut mentionner que la signification biologique de la capacité de complexation demeure incertaine. L'hypothèse souvent avancée que, dans une eau dont la valeur de la CCC est élevée, les organismes biologiques soient moins sensibles aux rejets de métaux lourds, n'a jamais été vérifiée (ex.: Gächter *et al.*, 1973). Une expérience préliminaire avec l'algue *Selenastrum capricornutum*, entreprise dans nos laboratoires pour éclaircir cette question, ne s'est pas avérée concluante.

Recommandations

Aucune des trois méthodes analytiques étudiées ne semble adéquate, sur-

tout si on songe à inclure la CCC comme paramètre dans un réseau d'acquisition de données de qualité de l'eau. La méthode colorimétrique (zinc-zin-con) est la plus prometteuse dans un tel cas, mais elle montre une limite de sensibilité médiocre et une sélectivité pour les ligands synthétiques forts. Avant d'essayer d'améliorer cette méthode ou d'en développer d'autres, il faudrait cependant étudier la signification biologique de la CCC. A moins que des liens avec les organismes biologiques ne soient établis, les valeurs de la capacité de complexation auront peu d'implications¹.

A la lumière de ces considérations, il est donc recommandé:

- . *d'arrêter les mesures routinières de la CCC par la méthode physico-chimique de Kunkel et Manahan;*
- . *de déterminer la signification biologique de la CCC (ex.: en étudiant la relation entre ce paramètre et la capacité d'une eau à protéger des organismes biologiques contre des ajouts de métaux lourds toxiques);*
- . *dans le cas où des liens biologiques se manifestent, d'étudier la possibilité d'améliorer la méthode colorimétrique en la rendant plus sensible et moins sélective ou, le cas échéant, de mettre au point une autre approche pour la détermination de la CCC (cf. Tableau 2.17).*

5.4 TRAITEMENT MATHÉMATIQUES DES DONNÉES

Après avoir traité des points importants dans l'implantation d'un réseau d'acquisition de données, il ne faut pas omettre de parler de l'aspect analyse et traitement des données acquises par des méthodes statistiques appropriées.

L'utilisation de méthodes statistiques appropriées s'avère importante dans la planification et la réalisation des différentes étapes que l'on doit considérer dans l'implantation d'un programme d'acquisition de données (voir la Figure 5.1). Notamment, l'utilisation de techniques statistiques facilite l'évaluation et l'interprétation des données antérieures, contribue à un choix judicieux de la fréquence

¹

Sauf, peut-être, comme indice du pouvoir d'érosion chimique d'une eau vis-à-vis du substratum géologique.

de mesure et de la densité des stations, et fournit des éléments importants dans l'évaluation de la réalisation des objectifs.

Les méthodes statistiques classiques les plus susceptibles d'être appliquées avec profit pour l'analyse des données de qualité de l'eau peuvent être énumérées rapidement:

- . distributions statistiques;
- . régressions, corrélations;
- . analyse de variance;
- . tests d'égalité de moyennes (observations pairées).

Ces méthodes classiques, qui sont bien connues, permettent entre autres de synthétiser l'information (distribution), d'étudier les relations entre les variables (régressions, corrélations), de regrouper des séries homogènes (analyse de variance) et de vérifier l'effet d'un traitement quelconque (observations pairées). D'autres méthodes moins bien connues et plus récentes (analyse factorielle des correspondances et krigeage) se sont avérées particulièrement intéressantes d'application.

L'emploi de ces méthodes statistiques doit être planifié car, d'une part, elles impliquent des contraintes dont on doit tenir compte lors de l'établissement du plan d'échantillonnage et, d'autre part, elle doivent être reliées aux objectifs de l'étude et aux questions auxquelles on veut apporter une réponse. Par exemple, l'utilisation des méthodes multivariées exige d'avoir des tableaux complets de données.

Enfin, afin de faciliter l'application des techniques statistiques, on recommande de minimiser le délai de temps d'échantillonnage entre les stations d'une même région d'étude.

BIBLIOGRAPHIE

- ABDULLAH, M.I., et ROYLE, L.G. (1974).
 "A study of the dissolved and particulate trace elements in the Bristol channel". J. Mar. Biol. Ass. U.K., 54: 581-597.
- ALLEN, H.E., MATSON, W.R. et MANCY, K.H. (1970).
 "Trace metal characterization in aquatic environments by anodic stripping voltammetry". Wat. Pollut. Control Fed., 42: 573-581.
- ANDELMAN, J.B. (1973).
 "Incidence, variability and controlling factors for trace elements in natural, fresh waters".
 dans: Singer, P.C. (éd).
 "Trace metals and metal-organic interactions in natural waters".
 Ann Arbor Sci. Publ., p. 57-88.
- ANDERSON, J. (1974).
 "A study of the digestion of sediment by the $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ and the $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ procedures". Atomic Absorption Newsletter, 13: 31-32.
- AUGER, P., DUROCHER, H. et PROVENCHER, M. (1976).
 "Rivière Yamaska Nord: Rapport d'avancement des travaux". Ministère des Richesses naturelles, Direction générale des Eaux, Service Qualité des Eaux, Division Potamologie, 10 p., 1 annexe.
- BARNARD, W.M. et FISHMAN, M.J. (1973).
 "Evaluation of the use of the heated graphite atomizer for the routine determination of trace metals in water". Atomic Absorption Newsletter, 12(5): 118-
- BARDSTATE, R.J. (1970).
 "Transition metal binding by large molecules in high latitude waters".
 dans: Hood, D. (éd). "Organic matter in natural waters", University of Alaska, Symposium series, 1: 485-493.
- BARDSTATE, R.J. et MATSON, W.R. (1967).
 "Trace metals in arctic and sub-arctic lakes with reference to the organic complexes of metals".
 dans: Aberg, B. (éd). "Radioecological concentration processes", Pergamon Press, 711-719.
- BAUDIN, G., CHAPUT, M. et FEVE, L. (1971).
 "Interférences en absorption atomique avec un four King en graphite". Spectrochimica Acta, 26B: 425-
- 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.

- BENES, P. et STEINNES, E. (1974).
"In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters". Water Research, 8: 947-953.
- BENES, P. et STEINNES, E. (1975).
"Migration forms of trace elements in natural fresh waters and the effect of the water storage". Water Research, 9: 741-749.
- BOLTER, R. (1970).
"The impact of lead zinc mining on the quality and ecology of surface waters in southeast Missouri". Completion Report, Missouri Water Resources Research Center, University of Missouri-Rolla, 76 p.
- BOWEN, H.J.M. (1966).
"Trace elements in biochemistry". Academic Press, New-York, N.Y., 241 p.
- BROOKS, R.R., PRESLEY, B.J. et KAPLAN, I.R. (1967).
"APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic absorption spectrophotometry". Talanta, 14: 809-
- BURRELL, D.C. et GUNER WOOD, E. (1969).
"Direct determination of zinc in seawater by atomic absorption spectrophotometry". Anal. Chim. Acta, 48: 45-49.
- CAMPBELL, P.G., TESSIER, A. et MEYBECK, M. (1973).
"Relations entre l'utilisation de la ressource eau et sa qualité".
dans: "Planification de l'acquisition des données de qualité de l'eau au Québec", Tome 1, Ministère des Richesses naturelles, Direction générale des eaux, Service Qualité des eaux, 94 p.
- CANADA. MINISTERE DE LA SANTE NATIONALE ET DU BIEN-ETRE SOCIAL. (1969).
"Normes et objectifs de l'eau potable au Canada", préparé par le Comité conjoint pour les normes de l'eau potable, formé du Comité consultatif sur le génie sanitaire et de l'Association canadienne d'hygiène publique. Imprimeur de la Reine, Ottawa, 42 p.
- CHAPMAN, G. et RAE, A.C. (1967).
"Isolation of organic solutes from sea water by co-precipitation" Nature, 214: 627-628.
- 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.
- CHAU, Y.K. et LUM-SHUE-CHAN, K. (1974).
"Determination of labile and strongly bound metals in lake water". Water Research 8: 383-388.
- CHEN, K.Y., YOUNG, C.S., JAN, T.K. et ROHATGI, N. (1974).
"Trace metals in wastewater effluents". Journal Water Pollution Control Federation, 46: 2663-2675.

- CLARK, D., DAGNALL, R.M. et WEST, T.S. (1973).
"The atomic absorption determination of zinc with a graphite furnace".
Anal. Chim. Acta, 63: 11-
- COLLINS, B.I. (1973).
"The concentration control of soluble copper in a mine tailings stream".
Geochimica et Cosmochimica Acta, 37: 69-75.
- CORLESS, J.T. (1968).
"An investigation of the interrelationship of organic matter and trace elements in fresh water". University of Rhode Island, Technical Completion Report, 24 p.
- CRANSTON, R.E. et BUCKLEY, D.E. (1972a).
"Mercury pathways in a river and estuary". Environ. Sci. Technol. 6(3): 274-
- CRANSTON, R.E. et BUCKLEY, D.E. (1972b).
"The application and performance of microfilters in analyses of suspended particulate matter", manuscript non publié. Bedford Institute of Oceanography, Dartmouth, Nova Scotia. Report series BI-R-72-7, 14 p.
- CROLL, B.T. (1972).
"Organic pollutants in water". Water Treatment and Examination, 21: 213-236.
- 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.
- DEGENS, E.T. (1970).
"Molecular nature of nitrogenous compounds in sea water and recent marine sediments". dans: Hood, D.W. [ed], "Organic Matter in Natural Waters", University of Alaska, Institute of Marine Science, Occasional Publication No 1, p. 77-106.
- DOKIYA, Y. (1974).
"Loss of trace elements from natural water during storage: I. Behavior of ^{203}Hg and ^{65}Zn added to pond water". Environmental Letters, 7: 67-81.
- EICHHOLZ, G.G., NAGEL, A.E. et HUGHES, R.B. (1965).
"Adsorption of ions in dilute aqueous solutions on glass and plastic surfaces". Anal. Chem., 37(7): 863-868.
- EPA. (1973).
"Membrane filter contamination". Analytical Quality Control Newsletter 17: 6-7. U.S. Environmental Protection Agency, National Environmental Research Centre, Analytical Quality Control Laboratory, Cincinnati, Ohio.
- EPA. (1974).
"Methods for chemical analysis of water and wastes". U.S. Environmental Protection, Office of Technology Transfer, Washington, DC 20460, 298 p.
- FINDLAY, W.J., ZDROJEWSKI, A. et QUICKERT, N. (1974).
"Preatomization losses in flameless atomic absorption spectroscopy". Spectroscopy Letters, 7(8): 355-364.

FITZGERALD, W.F. (1970).

"A study of certain trace metals in sea water using anodic stripping voltammetry". Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institute.

FULLER, C.W. (1972).

"The loss of copper and nickel during pre-atomization periods in flameless atomic absorption determinations". Anal. Chim. Acta, 62: 442-

GADDE, R.R. et LAITINEN, H.A. (1974).

"Studies of heavy metal absorption by hydrous iron and manganese oxides". Anal. Chem., 46(13): 2022-2026.

GARDINER, J. (1974).

"The chemistry of cadmium in natural water - I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode". Water Research, 8: 23-30.

GARDINER, J. et STIFF, M.J. (1975).

"The determination of cadmium, lead, copper and zinc in ground water, estuarine water, sewage and sewage effluent by anodic stripping voltammetry". Water Research, 9: 517-523.

GHASSEMI, M. et CHRISTMAN, R.F. (1969).

"Properties of the yellow organic acids of natural waters". Limnol. Oceanogr., 14: 583-597.

GIBBS, R.J. (1973).

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

GILBERT, T.R. et CLAY, A.M. (1973).

"Determination of chromium in sea water by atomic absorption spectrometry". Analytica Chimica Acta, 67: 289-295.

GJESSING, E.T. (1970).

"Ultrafiltration of aquatic humus". Environ. Sci. Technol., 4: 437-438.

GJESSING, E.T. (1971).

"Effects of pH on the filtration of aquatic humus using gels and membranes". Schweiz. Z. Hydrol. 33: 592-600.

GOMAH, A.M. et DAVIES, R.I. (1974).

"Identification of the active ligands chelating zinc in some plant water extracts". Plant Soil, 40: 1-19.

GUY, H.P. (1970).

"Fluvial sediment concepts".

dans: Techniques of water-resources investigations of the USGS., Book No 3, Chapter 1, U.S. Dept of the Interior, Geological Survey, Washington, D.C., p.

GUY, H.P. et NORMAN, V.W. (1970).

"Field methods for measurement of fluvial sediment".

dans: Techniques of water-resources investigations of the USGS, Book No 3, Chapter C2, U.S. Dept. of the Interior, Geological Survey, Washington, D.C. 59 p.

- GUY, R.D. et CHAKRABARTI, C.L. (1975).
"Analytical techniques for speciation of trace metals". International conference on heavy metals in the environment, Toronto, 27-31 octobre 1975. Résumés, p. D-17 à D-18.
- HANCK, K.W. et DILLARD, J.W. (1973).
"Determination of the complexing capacity of natural water". Water Resources Research Institute, University of North Carolina, rapport no 85, 73 p.
- HOLMES, C.W., SLADE, E.A. et McLERRAN, C.J. (1974).
"Migration and redistribution of zinc and cadmium in marine estuarine system". Environ. Sci. Tech., 8: 255-259.
- HUME, D.N. (1973).
"Pitfalls in the determination of environmental trace metals". Progr. Anal. Chem., 5: 3-16.
- HUTCHINSON, C.E. (1957).
"Organic matter in lake waters".
dans: "A Treatise on Limnology, volume 1, Geography Physics and Chemistry", chapitre 17, p. 878-902. John Wiley & Sons, New York, N.Y.
- HUTNER, S.H. et BJERKNES, C.A. (1948).
"Volatile preservatives for culture media". Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 67: 393.
- ISSAQ, H.J. et ZIELINSKI, W.L. (1974).
"Loss of lead from aqueous solutions during storage". Anal. Chem., 46(9): 1328-1329.
- JEFFERY, L.M. et HOOD, D.W. (1958).
"Organic matter in seawater: an evaluation of various methods for isolation". J. Mar. Res., 17: 247-271.
- JENNE, E.A. (1968).
"Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soil and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides".
dans: "Trace inorganics in water", Advances in chemistry series, no 73, p. 337-387, American Chemical Society.
- JOHNSON, D.J., WEST, T.S. et DAGNALL, R.M. (1973).
"A comparative study of the determination of zinc and molybdenum by atomic absorption spectrometry with a carbon filament atom reservoir". Analytica Chimica Acta, 66: 171-178.
- JORDAN, R.R. (1965).
Notes on technique for sampling suspended sediment. Southeastern Geology, 7: 9-13.
- KENNEDY, V.C., ZELLWEGER, G.W. et JONES, B.F. (1974).
"Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water". Water Resources Res., 10: 785-790.
- KING, W.G., RODRIGUEZ, J.M. et WAI, C.M. (1974).
"Losses of trace concentrations of cadmium from aqueous solution during storage in glass containers". Anal. Chem., 46: 771-773.

- KINRADE, J.D. et VAN LOON, J. (1974).
"Solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry".
Anal. Chem., 46(13): 1894-
- KINSEY, N. (1976).
"Effets du pH sur le dosage des métaux traces par la méthode de la polarographie inverse". Thèse de maîtrise, ès-science Eau, Université du Québec, 150 p.
- KONOVALOV, G.S., IVANOVA, A.A. et KOLESNIKOVA, T. KH. (1967a).
"Rare and dispersed elements (microelements) in the water and suspended substances of rivers in the european USSR". Soviet Hydrology, Selected Papers, 5: 520-533.
- KONOVALOV, G.S., IVANOVA, A.A. et KOLESNIKOVA, T. KH. (1967b).
"Microelements in the water and suspended substances of rivers in the asiatic USSR". Soviet Hydrology, Selected Papers, 5: 533-542.
- KOPP, J.F. et KRONER, R.C. (1967).
"Trace metals in waters of the United States, a five year summary of trace metals in rivers and lakes of the United States (oct. 1, 1962 - sept. 30, 1967)". United States Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration, Division of Pollution Surveillance, Cincinnati, Ohio.
- 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.
- LLOYD, A. (1974).
"The solvent extraction atomic absorption analysis of effluents and water". Wat. Pollut. Control, 73(2): 224-229.
- LO, J.M. et WAI, C.M. (1975).
"Mercury loss from water during storage: mechanisms and prevention". Anal. Chem., 47: 1869-1870.
- LONGMAN, G.F., STIFF, M.J. et GARDINER, D.K. (1971).
"The determination of nitrilotriacetic acid (NTA) in sewage and sewage effluent". Water Research, 5: 1171-1175.
- MAESSEN, F.J.M.J. et POSMA, F.D. (1974).
"Fundamental aspects of flameless atomic absorption using the mini-Massmann carbon rod atomizer". Anal. Chem., 46(11): 1439 -
- MAGOS, L., TUFFERY, A.A. et CLARKSON, T.W. (1964).
"Volatilization of mercury by bacteria". Brit. J. Industr. Med., 21: 294-298.
- MALISSA, H. et SCHOFFMAN, E. (1955).
"Über die verwendung von substituierten dithiocarbamaten". Mikrochim. Acta, 1: 187 -
- MANAHAN, S.E. et JONES, D.R. (1973).
"Atomic absorption detector for liquid-liquid chromatography". Anal. Lett., 6: 745-753.
- MANAHAN, S.E. et SMITH, M.J. (1973).
"The importance of chelating agents in natural waters and wastewaters". Water & Sewage Works, 120: 102-106.

- MARCHAND, M. (1974).
"Considérations sur les formes physico-chimiques du cobalt, manganèse, zinc, chrome et fer dans une eau de mer enrichie ou non de matière organique".
J. Cons. perm. int. Explor. Mer, 35: 130-142.
- MARVIN, K.T., PROCTOR, R.R. et NEAL, R.A. (1970).
"Some effects of filtration on the determination of copper in freshwater and seawater". Limnol. Oceanogr., 15: 320-325.
- MATSON, W.R., ALLEN, H.E. et REKSHAN, P. (1969).
"Trace-metal organic complexes in the Great Lakes". American Chemical Society, Water, Air and Waste Chemistry Division, Preprints, 157e meeting, Minneapolis, avril 1969.
- MERRITT, W.F. (1975).
"Variation in trace element concentrations along the length of the Ottawa River". Can. J. Earth. Sci., 12: 850-857.
- MONTGOMERY, H.A.C. et HART, I.C. (1971).
"The design of sampling programmes of river waters and effluents". Notes on Water Pollution, No 54, Water Pollution Research Laboratory, Department of the Environment, Elder Way, Stevenage, England.
- MOREL, F., McDUFF, R.E. et MORGAN, J.J. (1973).
"Interactions and chemostasis in aquatic chemical systems: role of pH, p_e , solubility, and complexation".
dans: Singer, P.C. (éd). "Trace metals and metal-organic interactions in natural waters". Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Michigan. Chapitre 6, p. 157-200.
- MOREL, F. et MORGAN, J.J. (1972).
"A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems". Environ. Sci. Technol., 6: 58-67.
- MULFORD, C.E. (1966).
"Solvent extraction techniques for atomic absorption spectroscopy". Anal. Chem., 5(4): 88 -
- OLIVER, B.G. (1973).
"Heavy metal levels of Ottawa and Rideau river sediments". Envir. Sci. Technol., 7: 135-137.
- OLSEN, R.D. et SOMMERFELD, M.R. ().
"A technique for extraction and storage of water samples for Mn, Cd, and Pb determination by atomic absorption spectroscopy. Atomic Absorption Newslett., 12(6): 165-166.
- PARR, J.F., WILLES, G.H., McDOWELL, L.L., MURPHREE, C.E. and SMITH, S. (1974).
"An automatic pumping sampler for evaluating the transport of pesticides in suspended sediment". J. Environ. Quality, 3: 292-294.
- PERHAC, R.M. (1972).
"Distribution of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in dissolved and particulate solids from two streams in Tennessee". J. Hydrol., 15: 177-186.

- PERHAC, R.M. (1974).
"Water transport of heavy metals in solution and by different sizes of particulate solids". Water resources research centre, University of Tennessee, Knoxville, Research Raport No 32, 41p.
- PIOTROWICZ, S.R., RAY, B.J., HOFFMAN, G.L. et DUCE, R.A. (1972).
"Trace metal enrichment in the sea-surface microlayer". J. Geophy. Res., 77: 5243-5254.
- RAMAMOORTHY, S. et KUSHNER, D.J. (1975).
"Heavy metal binding sites in river water". Nature, 256: 399-401.
- RATTONETTI, A. (1974).
"Determination of soluble cadmium, lead, silver and indium in rainwater and stream water with the use of flameless atomic absorption". Anal. Chem., 46(6): 739 -
- ROBERTSON, D.E. (1968a).
"Role of contamination in trace element analysis of sea water". Anal. Chem., 40(7): 1067-1072.
- ROBERTSON, D.E. (1968b).
"The adsorption of trace elements in sea water on various container surfaces". Anal. Chim. Acta, 42: 533-536.
- ROHATGI, N. et CHEN, K.Y. (1975).
"Transport of trace metals by suspended particulates on mixing with seawater". Journal Water Pollution Control Federation, 47: 2298-2316.
- SCHINDLER, J.E., ALBERTS, J.J. et HONICK, K.R. (1972).
"A preliminary investigation of organic-inorganic associations in a stagnating system". Limnol. Oceanogr., 17: 952-957.
- SCHROEDER, H.A. et DARROW, D.K. (1973).
"Relation of trace metals to human health effects". Progr. Anal. Chem., 5: 81-104.
- SEGAR, D.A. et GONZALEZ, J.D. (1972).
"Evaluation of atomic absorption with a heated graphite atomizer for the direct determination of trace transition metals in sea water". Anal. Chim. Acta., 58: 7-
- SHAPIRO, J. (1964).
"Effect of yellow organic acids on iron and other metals in water". J. Am. Wat. Works Assoc., 56: 1062-1082.
- SHAPIRO, J. (1967).
"Yellow organic acids of lake water: differences in their composition and behaviour".
dans: Golterman, H.L. et Clymo, R.S. (éd.) "Chemical environment of the aquatic habitat", compte-rendu d'un symposium IBP, N.V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam, p. 202-216.
- SHAPIRO, J. (1969).
"Iron in natural waters - its characteristics and biological availability as determined with the ferrigram". Verh. Internat. Verein. Limnol., 17: 456-466.

- SHUMAN, M.S. MICHAEL, L.C. et WOODWARD, G.P. (1974).
"Trace metal speciation in natural waters: conditional formation constants of trace metal - organic complexes". Environ. Sci. Eng. Notes, 11.
- 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.
- SIEGEL, A. (1971).
"Metal-organic interactions in the marine environment".
dans: Faust, J.J. et Hunter, J.V. (éd). "Organic Compounds in Aquatic Environments". Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. p. 265-295.
- SILLEN, L.G. et MARTELL, A.E. (1964).
"Stability constants of metal-ion complexes". Special Publication No. 17. The Chemical Society, London, p. 754.
- SILLEN, L.G. et MARTELL, A.E. (1971).
"Stability constants of metal-ion complexes". Supplement No. 1. Special Publication No. 25. The Chemical Society, London.
- SLOWEY, J.F., JEFFREY, L.M. et HOOD, D.W. (1967).
"Evidence for organic complexed copper in sea water". Nature, 214: 377-378.
- SMITH, M.J. et MANAHAN, S.E. (1973).
"Copper determination in water by standard addition potentiometry". Anal. Chem., 45: 836-839.
- SPENCER, D.W. (1969).
"Ash content and composition of Millipore HA filters". U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. No. 650-D, p. 288-290.
- SPENCER, L.J., BARBER, R.T. et PALMER, R.A. (1973).
"The detection of ferrous specific organic chelators in marine phytoplankton cultures".
dans: Worthen, L. (éd): "Food and drugs from the sea", proceedings 3rd conference, p. 203-216.
- STICHLING, W. (1969).
"Instrumentation and techniques in sediment surveying". Proceedings of Hydrology Symposium No 7, Instrumentation and Observation Techniques, Reprint Series No 22, p. 81-139.
- STIFF, M.J. (1971a).
"Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water". Water Research, 5: 171-176.
- STIFF, M.J. (1971b).
"The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differentiate them". Water Research, 5: 585-599.
- STRUEMPLER, A.W. (1973).
"Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc and nickel on borosilicate glass, polyethylene, and polypropylene container surface". Anal. Chem., 45(13): 2251-2254.

- STUMM, W. et BILINSKI, H. (1972).
"Trace metals in naturel waters: difficulties of interpretation arising from our ignorance of their speciation". Adv. Water Poll. Res., compte-rendu du meeting à Jerusalem, p. 39-52.
- STUMM, W. et BRAUNER, P.A. (1975).
"Chemical speciation".
dans: Riley, J.P. et Skirrow, G. (éd.). "Chemical Oceanography", 2e édition, Academic Press, New-York, N.Y. Volume 1, chapitre 3, p. 173-239.
- STUMM, W. et MORGAN, J.J. (1970).
"Aquatic Chemistry", Wiley-Interscience, New-York, N.Y. Chapitre 6, p. 238-299.
- THOMPSON, J.E. et DUTHIE, J.R. (1968).
"The biodegradability and treatability of NTA". J. Wat. Pollut. Control Fed., 40: 306-319.
- USGS. (1972).
"Recommended methods for the acquisition of data on fluvial sediment".
dans: Recommended methods for water data acquisition, USGS, Dec.
- VAN LOON, J.C., LICHWA, J. et RUTTAN, D. (1973).
"A study of the determination and distribution of cadmium in samples collected in a heavily industrialized and urbanized region (metropolitan Toronto). Intern. J. Environ. Anal. Chem., 3: 147-160.
- VAN LOON, J.C., LICHWA, J., RUTTAN, D. et KINRADE, J. (1973).
"The determination of heavy metals in domestic sewage treatment plant wastes". Water, Air, and Soil Pollution, 2: 473-482.
- WILANDER, A. (1972).
"A study on the fractionation of organic matter in natural water by ultrafiltration techniques". Schweiz. Zeitschrift fur Hydrol., 34: 190-200.
- WILLIAMS, P.M. (1969).
"The association of copper with dissolved organic matter in seawater". Limnol. Oceanogr., 14: 156-158.
- ZIRINO, A. et HEALY, M.L. (1970).
"Inorganic zinc complexes in seawater". Limnol. Oceanogr., 15: 956-958.
- ZIRINO, A. et HEALY, M.L. (1972).
"pH-controlled differential voltammetry of certain trace transition elements in natural waters". Environ. Sci. et Technol., 6: 243-249.
- ZIRINO, A., LIEBERMAN, S.H. et HEALY, M.L. (1973).
"Anodic stripping voltammetry of trace metals in seawater". Marine Electrochemistry Symposium, Proceedings. Electrochemical Society Inc., Princeton, N.J., p. 319-332.
- ZIRINO, A. et YAMAMOTO, S. (1972).
"A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater". Limnol. Oceanogr., 17: 661-671.

R51
A.

Entente MRN (Qualité) - INRS (Eau)

Etude intégrée de la qualité des eaux
des bassins versants des rivières
Saint-François et Yamaska.

Volume 1: Secteur des métaux traces.

Tableaux, figures et annexes

par

P.G. Campbell
A. Tessier
M. Bisson

INRS-Eau
Université du Québec
C.P. 7500
Québec 10, Québec

Septembre 1976

ISBN 2-89146-054-5
DEPOT LEGAL 1976

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés

© 1976 - Institut national de la recherche scientifique

BIBLIOTHEQUE NATIONALE, DU QUEBEC
Eléments de catalogage avant publication

Québec (Province) Service de la qualité des eaux.

Etude intégrée de la qualité des eaux des bassins versants des rivières Saint-François et Yamaska. — [Québec] : Ministère des richesses naturelles, Direction générale des eaux, Service de la qualité des eaux.

Etude réalisée par une équipe conjointe du Ministère des richesses naturelles (MRN - Qualité des eaux) et de l'Institut national de la recherche scientifique (INRS - Eau).

1. Eau - Qualité - Québec (Province) - Saint-François, Rivière (Yamaska). 2. Eau - Qualité - Québec (Province) - Yamaska, Rivière (Yamaska). I. Institut national de la recherche scientifique. Eau. II. Titre.

Vol. 1 : Secteur des métaux traces / par P.G. Campbell, A. Tessier, M. Bisson.
(Q.E.-16).

I. Campbell, Pierre G., 1943- . II. Tessier, André, 1940- . III. Bisson, Marc, 1949- . IV. (Collection : Québec (Province) Direction générale des eaux. Qualité des eaux ; Q.E.-16).
R5E2Q3/16

<u>LISTE DES TABLEAUX</u>		<u>PAGE</u>
1-1	Normes de l'eau potable pour les éléments traces	T-1
2-1	Résumé des formes possibles pour les métaux traces dans le milieu aquatique	T-2
2-2	Fréquence de détection et concentrations moyennes des éléments dans les fractions "solution" et "suspension"	T-3
2-3	Concentrations moyennes des éléments traces en solution et en suspension dans les rivières de Russie Asiatique et de Russie Européenne	T-4
2-4	Mécanismes de transport de métaux traces dans la rivière des Outaouais - Concentration et distribution entre la phase aqueuse et les sédiments en suspension	T-5
2-5	Mécanismes de transport de métaux traces dans trois rivières du Tennessee - Concentration dans les différents solides et distribution dans les différentes fractions	T-6
2-6	Transport de métaux traces dans la rivière Glomma en Norvège	T-7
2-7	Distribution de métaux traces dans les phases aqueuse et en suspension: comparaison des résultats obtenus dans différentes études	T-8
2-8	Spéciation des métaux traces associés aux sédiments en suspension - Protocole expérimental et disponibilité biologique	T-9
2-9	Mécanismes de transport de métaux traces dans les fleuves Amazone et Yukon - Distribution exprimée en pourcentage de Fe, Ni, Co, Cr, Cu et Mn dans les diverses fractions	T-10
2-10	Quelques ligands représentatifs, susceptibles de se retrouver dans le milieu aquatique	T-11
2-11	Métaux traces en solution - Résumé de différentes classes opérationnelles	T-12
2-12	Spéciation des métaux traces en solution - Approche expérimentale	T-13
2-13	Spéciation des métaux traces en solution - Compilation des résultats	T-14

		<u>PAGE</u>
2-14	Spéciation du cuivre dans différentes eaux - Formes solubles	T-16
2-15	Formes prédominantes pour quelques métaux traces dans les eaux douces minérales	T-17
2-16	Distribution du cuivre dans l'eau de mer - Influence de ligands organiques modelés	T-18
2-17	Résumé des approches expérimentales proposées pour caractériser la capacité de complexation cationique des eaux naturelles	T-19
2-18	Résumé des valeurs obtenues pour la capacité de complexation cationique (CCC) par différentes approches expérimentales	T-22
2-19	Formes de métaux trouvés en solution, d'après la méthode de séparation utilisée	T-23
2-20	Applications possibles de la filtration - Critères pour le choix du type de filtre	T-24
2-21	Etude de la spéciation des métaux traces - Résumé des problèmes rencontrés lors de la séparation de la phase particulaire de la fraction en solution	T-25
3-1	Contenu en cuivre de quelques membranes filtrantes	T-26
3-2	Concentration en cadmium, cuivre et plomb dans les filtrats, pour des membranes filtrantes traitées ou non traitées	T-26
3-3	Caractéristiques du système d'extraction APDC/MIBK - Coefficients de partage entre les phases aqueuse et organique: Gamme de pH utilisée	T-27
3-4	Fidélité de la méthode de chélation-extraction pour des échantillons d'eau filtrés ou non filtrés	T-28
3-5	Détermination de métaux traces dans les échantillons fournis par le Centre Canadien des Eaux Intérieures	T-29
3-6	Valeurs d'absorbance pour un ajout de 2 ppb de cadmium dans les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François	T-30
3-7	Valeurs d'absorbance pour un ajout de 10 ppb de cuivre dans les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François	T-31
3-8	Valeurs d'absorbance pour un ajout de 10 ppb de plomb dans les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François	T-32

3-9	Valeurs d'absorbance pour un ajout de 10 ppb de zinc dans les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François	T-33
3-10	Comparaison de l'absorbance dans l'eau déminéralisée et dans des eaux naturelles	T-34
3-11	Conservation des chélates de cuivre, zinc et plomb - Entreposage de courte durée	T-35
3-12	Conservation des chélates de cuivre, plomb et zinc - Entreposage de longue durée	T-36
3.13a	Conservation du cuivre, du plomb et du zinc dans des échantillons d'eau naturelle conservés à pH 1.2 dans des bouteilles de polyéthylène - Entreposage de longue durée	T-37
3.13b	Conservation du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc dans des échantillons d'eau naturelle conservés à pH 1.2 dans des bouteilles de polyéthylène - Entreposage de longue durée	T-38
3.14	Vérification des effets de la digestion avec le persulfate de potassium sur l'étape de chélation - Extraction subséquente	T-39
3-15	Calendrier des échantillonnages et des analyses de métaux traces pour les échantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François	T-40
3-16a	Résultats des déterminations de métaux traces dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François - Echantillonnage de novembre 1974	T-41
3-16b	Résultats des déterminations de métaux traces dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François - Echantillonnage de février 1975	T-42
3-16c	Résultats des déterminations de métaux traces dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François - Echantillonnage d'avril 1975	T-43
3-16d	Résultats des déterminations de métaux traces dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François - Echantillonnage d'août 1975	T-44
3-16e	Résultats des déterminations de métaux traces dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François - Echantillonnage de novembre 1975	T-45

3-17	Comportement du cuivre et du zinc dans les eaux du bassin de la rivière Yamaska - Concentrations moyennes et extrêmes, rapport {F./N.F.} et liens entre [Cu] et [Zn]	T-46
3-18	Comportement du cuivre et du zinc dans les eaux du bassin de la rivière Saint-François - Concentrations moyennes et extrêmes, rapport {F./N.F.} et liens entre [Cu] et [Zn]	T-47
3-19	Coefficients de corrélation pour les concentrations de cuivre entre les différentes stations dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-48
3-20	Coefficient de corrélation pour les concentrations de zinc entre les différentes stations situées dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-49
3-21	Interprétation possible de corrélation ou d'absence de corrélation dans le comportement des concentrations de métaux traces à différentes stations d'un bassin versant	T-50
3-22	Débits massiques de cuivre (kg/jour) pour le bassin de la rivière Yamaska	T-51
3-23	Débits massiques de cuivre (kg/jour) pour le bassin de la rivière Saint-François	T-52
3-24	Débits massiques de zinc (kg/jour) pour le bassin de la rivière Yamaska	T-53
3-25	Débits massiques de zinc (kg/jour) pour le bassin de la rivière Saint-François	T-54
3-26	Interprétations possibles des bilans obtenus pour les échantillons filtrés et non filtrés	T-55
3-27	Gains ou pertes de cuivre et de zinc dans différents tronçons de cours d'eau et à différentes dates. Bassin de la rivière Yamaska	T-56
3-28	Gains ou pertes de cuivre et de zinc dans différents tronçons de cours d'eau et à différentes dates. Bassin de la rivière Saint-François	T-57
3-29	Débits massiques spécifiques (kg/km ² -j) de cuivre pour le bassin de la rivière Yamaska	T-58
3-30	Débits massiques spécifiques (kg/km ² -j) de cuivre pour le bassin de la rivière Saint-François	T-59

3-31	Débits massiques spécifiques (kg/km ² -j) de zinc pour le bassin de la rivière Yamaska	T-60
3-32	Débits massiques spécifiques (kg/km ² -j) de zinc pour le bassin de la rivière Saint-François	T-61
3-33	Comparaison des valeurs moyennes des débits massiques spécifiques aux différentes stations de la Yamaska et de la Saint-François avec celles obtenues pour d'autres bassins	T-62
3-34	Concentrations moyennes et extrêmes de fer et de manganèse dans les eaux des bassins de la Yamaska et de la Saint-François	T-63
3-35	Concentrations de fer - Coefficients de corrélation entre les différentes stations situées dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-64
3-36	Concentrations de manganèse - Coefficients de corrélation entre les différentes stations situées dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-65
3-37	Variation temporelle des concentrations de fer et de manganèse. Exemples d'interprétation de corrélation ou d'absence de corrélation	T-66
3-38	Concentrations moyennes de fer et de manganèse dans les eaux des bassins de la Yamaska et de la Saint-François	T-67
3-39	Coefficients de corrélation entre les concentrations de fer et de manganèse aux stations spéciales des bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-68
3-40	Coefficients de corrélation entre les concentrations de fer, de manganèse et de sédiments en suspension dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-69
3-41	Rapports {F./N.F.} pour le fer et le manganèse aux stations des bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-70
3-42	Fréquence de dépassement des normes pour l'eau potable pour le fer et le manganèse dans les bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-71
3-43	Débits massiques journaliers moyens de fer dans le bassin de la rivière Yamaska	T-72

3-44	Débits massiques journaliers moyens de fer dans le bassin de la rivière Saint-François	T-73
3-45	Débits massiques moyens journaliers de manganèse dans le bassin de la rivière Yamaska	T-74
3-46	Débits massiques journaliers moyens de manganèse dans le bassin de la rivière Saint-François	T-75
3-47	Pourcentages de gain ou de perte de fer et de manganèse dans différents tronçons de cours d'eau et à différentes périodes. Bassin de la rivière Yamaska	T-76
3-48	Pourcentage de gain ou de perte de fer et de manganèse dans différents tronçons de cours d'eau et à différentes périodes. Bassin de la rivière Saint-François	T-77
3-49	Interprétation possible de pertes ou de gains de fer et de manganèse dans des tronçons de cours d'eau - Bassins des rivières Yamaska et Saint-François	T-78
3-50	Comparaison de débits massiques spécifiques de fer et manganèse calculés pour différents sous-bassins de la Yamaska et de la Saint-François avec ceux obtenus pour d'autres bassins	T-79
4-1	Mise au point de la méthode de Kunkel et Manahan - Etude de l'influence du temps de réaction entre le cuivre et l'EDTA sur le degré de solubilisation du cuivre à pH 10	T-80
4-2	Mise au point de la méthode de Kunkel et Manahan - Essais de fidélité (eaux synthétiques)	T-81
4-3	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Essais de fidélité (eau naturelle)	T-82
4-4	Application de la méthode colorimétrique pour la détermination de la capacité de complexation - Résultats d'essais préliminaires sur des échantillons d'eau du bassin de la rivière Yamaska Nord	T-83
4-5	Dates d'échantillonnage pour la détermination de la capacité de complexation cationique (CCC)	T-84
4-6	Mesures effectuées aux stations d'échantillonnage spéciales sur les rivières Yamaska et Saint-François	T-85
4-7a	Capacité de complexation cationique des eaux de la rivière Yamaska (1974)	T-86

	<u>PAGE</u>
4-7b	Capacité de complexation cationique des eaux de la rivière Yamaska (1975) T-87
4-8a	Capacité de complexation cationique des eaux de la rivière Saint-François (1974) T-88
4-8b	Capacité de complexation cationique des eaux de la rivière Saint-François (1975) T-89
4-9	Comparaison de différentes méthodes analytiques utilisées pour déterminer la capacité de complexation cationique T-90
4-10	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Co-précipitation de la matière organique T-91
4-11	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan à l'aide de calculs thermodynamiques - Résumé des propriétés des ligands modèles étudiés T-92
4-12	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Dosage de polymères organiques complexants T-93
4-13	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Effet de l'ultrafiltration sur le dosage d'acide humique T-94
4-14	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Effet d'ultrafiltration sur la détermination de la capacité de complexation (CCC) des eaux naturelles T-95
4-15	Valeurs moyennes et extrêmes de la capacité de complexation pour les eaux des bassins des rivières Yamaska et Saint-François T-96
4-16	Variation temporelle de la capacité de complexation - Résumé des coefficients de corrélation observés entre différentes stations T-97
4-17	Evolution longitudinale de la CCC réduite - Bassin de la rivière Yamaska T-98
4-18	Evolution longitudinale de la CCC réduite - Bassin de la rivière Saint-François T-99
4-19	Valeurs moyennes et extrêmes du rapport $\{[C\text{-organique}]/CCC\}$ pour les eaux des bassins des rivières Yamaska et Saint-François T-100
5-1	Principales observations et conclusions concernant les stations spéciales. Bassin de la rivière Yamaska T-101

5-2	Principales observations et conclusions concernant les stations spéciales. Bassin de la rivière Saint-François	T-102
5-3	Critères pouvant servir à l'élaboration d'un programme d'acquisition de données relatives aux métaux traces	T-103

LISTE DES FIGURES

		<u>PAGE</u>
1.1	Schéma idéalisé de la croissance d'un organisme en fonction de la concentration d'un élément essentiel (Bowen, 1966)	F-1
2.1	Constantes de stabilité (K_1) pour les métaux appartenant à la première période d'éléments de transition (ordre d'Irving-Williams)	F-2
3.1	Courbes d'étalonnage dans de l'eau déminéralisée pour le cadmium, le cuivre et le zinc	F-3
3.2	Courbe d'étalonnage dans de l'eau déminéralisée pour le cobalt, le nickel et le plomb	F-4
3.3	Efficacité relative de l'extraction (APDC-MIBK) en fonction du pH	F-5
3.4	Bassin versant de la Yamaska	F-6
3.5	Bassin versant de la Saint-François	F-7
3.6	Variation temporelle des concentrations de cuivre pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Yamaska	F-8
3.7	Variation temporelle des concentrations de cuivre pour les échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Saint-François	F-9
3.8	Variation temporelle des concentrations de zinc pour les échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Yamaska	F-10
3.9	Variation temporelle des concentrations de zinc pour les échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Saint-François	F-11
3.10	Exemples de l'évolution de la concentration de cuivre ou de zinc en fonction du débit réduit. Bassins des rivières Yamaska et Saint-François	F-12
3.11	Stations d'échantillonnage dans le bassin versant de la rivière Yamaska	F-13

	<u>PAGE</u>	
3.12	Stations d'échantillonnage dans le bassin versant de la rivière Saint-François	F-14
3.13	Solubilité du fer bivalent en fonction du pH dans une eau carbonatée (concentration de carbone inorganique = 10^{-3} M)	F-15
3.14	Solubilité du fer trivalent en fonction du pH dans une eau carbonatée (concentration de carbone inorganique = 10^{-3} M)	F-16
3.15	Diagramme pE-pH pour le système Fe-H ₂ O-CO ₂ . La concentration totale de fer est de 10^{-5} M et celle de carbone inorganique de 10^{-3} M	F-17
3.16	Variation temporelle des concentrations de fer pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Yamaska	F-18
3.17	Variation temporelle des concentrations de fer pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin de la rivière Saint-François	F-19
3.18	Variation temporelle des concentrations de manganèse pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin de la rivière Yamaska	F-20
4.1	Solubilité du Cu(II) en fonction du pH pour une solution qui ne contient que du cuivre et des espèces carbonatées (concentration en carbone inorganique = 10^{-2} M)	F-21
4.2	Représentation schématique de la détermination de la capacité de complexation (d'après Chau <i>et al.</i> , 1974)	F-22
4.3	Récupération du cuivre par EDTA	F-23
4.4	Courbe de calibration pour la méthode colorimétrique (zinc-zincon) de détermination de la capacité de complexation cationique	F-24
4.5	Evolution de la capacité de complexation de l'amont vers l'aval de la rivière Yamaska Nord	F-25
4.6	Bassin versant de la Yamaska	F-26
4.7	Bassin versant de la Saint-François	F-27

	<u>PAGE</u>	
4.8	Comparaison des méthodes analytiques utilisées pour déterminer la capacité de complexation cationique	F-28
4.9	Evolution de la capacité de complexation (CCC) avec le pH - comportement de quelques ligands modèles (acide glutamique, lysine, glycine, acide salicylique)	F-29
4.10	Evolution de la capacité de complexation (CCC) avec le pH - effets de changement de concentration de ligand ($10^{-6}M \rightarrow 10^{-2}M$)	F-30
4.11	Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Dosage d'acide humique, résumé du protocole expérimental	F-31
4.12	Evolution temporelle de la capacité de complexation cationique (CCC) - stations spéciales du bassin versant de la rivière Yamaska	F-32
4.13	Evolution temporelle de la capacité de complexation cationique (CCC) - stations spéciales du bassin versant de la rivière Saint-François	F-33
4.14	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le débit réduit sur le bassin versant de la rivière Yamaska	F-34
4.15	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le débit sur le bassin versant de la rivière Saint-François	F-35
4.16	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la rivière Yamaska (identification par mois d'échantillonnage)	F-36
4.17	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la rivière Yamaska (identification par stations d'échantillonnage)	F-37
4.18	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la rivière Saint-François (identification par mois d'échantillonnage)	F-38
4.19	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la rivière Saint-François (identification par stations d'échantillonnage)	F-39

		<u>PAGE</u>
4.20	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et l'azote organique sur les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François	F-40
4.21	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le rapport {[C-organique] / [N-organique]} sur les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François	F-41
4.22	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le fer soluble sur le bassin versant de la rivière Yamaska	F-42
4.23	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le fer soluble sur le bassin versant de la rivière Saint-François	F-43
4.24	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et la concentration en cuivre soluble sur le bassin versant de la rivière Yamaska	F-44
4.25	Relation entre la capacité de complexation (CCC) et la concentration en cuivre soluble sur le bassin versant de la rivière Saint-François	F-45
5.1	Rationalisation d'un programme d'acquisition de données	F-46

- ANNEXE 1. Détermination quantitative des éléments traces par chélation-extraction: protocole expérimental détaillé
- ANNEXE 2. Méthode de digestion avec le persulfate: protocole expérimental détaillé
- ANNEXE 3. Détermination de la capacité de complexation cationique - méthode physico-chimique: protocole expérimental détaillé
- ANNEXE 4. Détermination de la capacité de complexation cationique - méthode colorimétrique: protocole expérimental détaillé
- ANNEXE 5. Détermination de la capacité de complexation cationique: - méthode électro-chimique: protocole expérimental détaillé
- ANNEXE 6. Détermination de la capacité de complexation cationique - méthode physico-chimique: calculs thermodynamiques
- ANNEXE 7. Description des expériences effectuées dans le but de déterminer la nature de la matière colloïdale présente dans le filtrat (0.45 μm) résultant du protocole de Kunkel et Manahan
- ANNEXE 8. Débits journaliers simulés pour les stations d'échantillonnage spéciales dans les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François; hydrogrammes annuels pour les années 1974 et 1975 (INRS-MRN, 1976)
- ANNEXE 9. Valeurs mensuelles mesurées: capacité de complexation cationique, C-org., N-org., débits et métaux traces

TABLEAUX

TABLEAU 1-1: NORMES DE L'EAU POTABLE POUR LES ELEMENTS TRACES¹ (CANADA, MINISTERE DE LA SANTE NATIONALE ET DU BIEN-ETRE SOCIAL, 1969).

Eléments toxiques	Objectif (mg/l)	Acceptable (mg/l)	Maximum toléré (mg/l)
Arsenic (comme As)	non discernable	0.01	0.05
Cadmium (comme Cd)	non discernable	0.01	0.01
Chrome (comme Cr ⁺⁶)	non discernable	0.05	0.05
Cuivre (comme Cu)	0.01	1.0	----
Plomb (comme Pb)	non discernable	0.05	0.05
Zinc (comme Zn)	1.0	5.0	----

¹ Ces normes s'appliquent exclusivement à l'eau telle que consommée.

TABLEAU 2-1: RESUME DES FORMES POSSIBLES POUR LES METAUX TRACES DANS LE MILIEU AQUATIQUE.

SPECIATION DE METAUX TRACES			
TYPE DE SPECIATION	DESCRIPTION	EXEMPLES	
physique	différences de dimension	soluble	
		colloïdal	
chimique	différences d'association	soluble	
			libre (aquo)
			complexé (ligands inorganiques)
		complexé (ligands organiques)	
		complexé (ligands mixtes)	
		colloïdal	
adsorbé (argiles)			
précipité et co-précipité organique (matière humique)			
particulaire			
	précipité et co-précipité (re-vêtement)		
	organique (vivant, détritus)		
électronique	différences d'état d'oxydation	inorganique (matrice)	
		Fe (II) Fe (III)	
		Mn (II) Mn (IV)	
		Cu (I) Cu (II)	
		Hg (0) Hg (I) Hg (II)	
	différences de liaison (covalente)	Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , CH ₃ HgCH ₃	

TABLEAU 2-2: FREQUENCE DE DETECTION ET CONCENTRATIONS MOYENNES DES ELEMENTS DANS LES FRACTIONS "SOLUTION" ET "SUSPENSION" (KOPP ET KRONER, 1967).

ELEMENTS	FRACTION EN SUSPENSION (228 échantillons)		FRACTION EN SOLUTION (1577 échantillons)	
	fréquence %	conc. moyenne (ppb)	fréquence %	conc. moyenne (ppb)
Ag	0	<2	7	2.6
Al	97	3,860	31	74
As	-	-	5.5	64
B	23	44	98	101
Ba	95	38	99	43
Be	18	0.34	5	0.19
Cd	0	<20	3	9.5
Co	0	<20	3	17
Cr	8	30	25	9.7
Cu	62	26	74	15
Fe	100	3,000	76	52
Mn	93	105	51	58
Mo	-	-	33	68
Ni	3	29	16	19
P	-	-	47	120
Pb	2	120	19	23
Sr	10	58	100	217
V	0	<40	3	40
Zn	64	62	76.5	64

TABLEAU 2-3: CONCENTRATIONS MOYENNES DES ELEMENTS TRACES EN SOLUTION ET EN SUSPENSION DANS LES RIVIERES DE RUSSIE ASIATIQUE ET DE RUSSIE EUROPEENNE (KONOVALOV ET AL., 1967 a et b).

ELEMENTS	RUSSIE ASIATIQUE		RUSSIE EUROPEENNE	
	Fraction en solution (ppb)	Fraction en suspension (ppb)	Fraction en solution (ppb)	Fraction en suspension (ppb)
Ag	0	3.3	0	0.9
Co	0	5.7	0	4.5
Cu	11.7	21.1	6.3	24.4
Fe	0.17	18.6	0.08	28.3
Mn	8.8	658	26.6	2529
Mo	1.1	0.03	1.2	0.15
Ni	2.2	18.4	2.2	38.1
Pb	0	29.3	0	21
V	2.2	29.8	1.3	44
Zn	39	252	20.1	476

TABLEAU 2-4: MECANISMES DE TRANSPORT DE METAUX TRACES DANS LA RIVIERE DES OUTAOUAIS - CONCENTRATION ET DISTRIBUTION ENTRE LA PHASE AQUEUSE ET LES SEDI-MENTS EN SUSPENSION (MERRITT, 1975).

ELEMENT	CONCENTRATION TOTALE (ppb)	FRACTION EN SUSPENSION (%)	ELEMENT	CONCENTRATION TOTALE (ppb)	FRACTION EN SUSPENSION (%)
Ag	0.01 - 0.06	n.m. ¹ - 1.0	Fe	57 - 440	n.m. - 70
Al	26 - 260	n.m. - 80	Mn	16 - 43	10 - 70
As	0.6 - 1.7	n.m. - 50	Mo	0.2 - 0.9	n.m. - 100
Ba	7 - 23	n.m. - 50	Sr	11 - 34	n.m. - 40
Co	0.12 - 0.72	n.m. - 80	V	0.1 - 0.7	n.m. - 80
Cr	0.24 - 1.31	n.m. - 100	Zn	1.9 - 17.0	n.m. - 30
Cu	27 - 34	n.m. - 70			

¹ n.m.: non mesurable.

TABLEAU 2-5: MECANISMES DE TRANSPORT DE METAUX TRACES DANS TROIS RIVIERES DU TENNESSEE - CONCENTRATION DANS LES DIFFERENTS SOLIDES ET DISTRIBUTION DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS (PERHAC, 1972; 1974).

Elément	Concentration (ppm métal dans le solide)			Distribution des métaux (%)		
	solide dissous ($<0.01 \mu\text{m}$)	colloïdes ($0.01-0.15\mu\text{m}$)	particules ($>0.15\mu\text{m}$)	en solution ($<0.01\mu\text{m}$)	lié aux colloïdes ($0.01-0.15\mu\text{m}$)	liés aux particules ($>0.15\mu\text{m}$)
Cd	3 - 14	52 - 1615	13 - 17	77.4 - 95.4	0.5 - 6.0	3.5 - 21.9
Co	<5 - 45	85 - 288	35 - 72	82.3 - 95.9	0.2 - 0.7	3.5 - 17.5
Cr	3 - 13	102 ¹	42 - 100	76.3 ¹	0.5 ¹	—
Cu	72 - 208	1230 - 4750	85 - 9120	88.8 - 95.0	0.8 - 1.8	3.6 - 10.4
Fe	101 - 570	2.38% - 5.21%	1.46% - 5.15%	8.1 - 20.4	1.4 - 6.0	67.1 - 90.0
Mn	8 - 35	468 - 2945	427 - 1.15%	10.4 - 41.7	0.1 - 6.7	57.6 - 89.5
Ni	9 - 45	142 - 481	35 - 110	72.5 - 96.6	0.2 - 1.0	2.4 - 26.5
Pb	<30 - 96	62 - 2820	123 - 653	87.9 - 95	trace - 2.9	5.0 - 10.1
Zn	33 - 185	50 - 1840	228 - 2480	53.3 - 91.9	trace - 2.4	7.3 - 46.2

¹ Une seule valeur a été mesurée.

TABLEAU 2-6: TRANSPORT DE METAUX TRACES DANS LA RIVIERE GLOMMA EN NORVEGE (BENES ET STEINNES, 1974).

Elément	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	
	Totale	Soluble ¹
Al	94	8.0
Ba	18	17
Co	0.23	0.20
Cr	3.7	1.8
Fe	170	33
Mn	11.5	7.6
V	0.21	<0.12
Zn	11.3	6.1

¹ La fraction soluble est isolée par dialyse *in situ*.

TABLEAU 2-7: DISTRIBUTION DE METAUX TRACES DANS LES PHASES AQUEUSE ET EN SUSPENSION: COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS DANS DIFFERENTES ETUDES.

Element	Rapport { % en solution / % en suspension }							
	Eaux de surface ¹ (Etats-Unis)	Eaux de surface ² Russie Asia- tique	Eaux de surface ² Russie Euro- péenne	Rivière des Outaouais ³ (Canada)	Fleuve Amazone ⁴ (Brésil)	Fleuve Yukon ⁴ (Canada)	Rivières du Tennessee ⁵ (Etats-Unis)	Rivière Glomma ⁶ (Norvège)
Ag		$\frac{0}{100}$	$\frac{0}{100}$	$\frac{99}{1} - \frac{100}{0}$				
Al	$\frac{0.2}{99.8}$			$\frac{20}{80} - \frac{100}{0}$				$\frac{9}{91}$
As				$\frac{50}{50} - \frac{100}{0}$				
Ba	$\frac{53}{47}$			$\frac{50}{50} - \frac{100}{0}$				$\frac{94}{6}$
Be	$\frac{36}{64}$							
Co		$\frac{0}{100}$	$\frac{0}{100}$	$\frac{20}{80} - \frac{100}{0}$	$\frac{2}{98}$	$\frac{2}{98}$	$\frac{82.3}{17.7} - \frac{95.9}{4.1}$	$\frac{87}{13}$
Cr	$\frac{25}{75}$			$\frac{0}{100} - \frac{100}{0}$	$\frac{10}{90}$	$\frac{13}{87}$	$\frac{76.3}{23.7}$	$\frac{49}{51}$
Cu	$\frac{37}{63}$	$\frac{35.7}{64.3}$	$\frac{20.5}{79.5}$	$\frac{30}{70} - \frac{100}{0}$	$\frac{7}{93}$	$\frac{3}{97}$	$\frac{88.8}{11.2} - \frac{95}{5}$	
Fe	$\frac{1.7}{98.3}$	$\frac{0.9}{99.1}$	$\frac{0.3}{99.7}$	$\frac{30}{70} - \frac{100}{0}$	$\frac{0.7}{99.3}$	$\frac{0.05}{99.95}$	$\frac{8.1}{91.9} - \frac{20.4}{79.6}$	$\frac{19}{81}$
Mn	$\frac{36}{64}$	$\frac{1.3}{98.7}$	$\frac{1.0}{99}$	$\frac{30}{70} - \frac{90}{10}$	$\frac{17}{83}$	$\frac{10}{90}$	$\frac{10.4}{89.6} - \frac{41.7}{58.3}$	$\frac{66}{34}$
Mo		$\frac{97}{3}$	$\frac{89}{11}$	$\frac{0}{100} - \frac{100}{0}$				
Ni		$\frac{10.7}{89.3}$	$\frac{5.5}{94.5}$		$\frac{3}{97}$	$\frac{2}{98}$	$\frac{72.5}{27.5} - \frac{96.6}{3.4}$	
Pb		$\frac{0}{100}$	$\frac{0}{100}$					
Sr	$\frac{79}{21}$			$\frac{60}{40} - \frac{100}{0}$				
V		$\frac{7}{93}$	$\frac{3}{97}$	$\frac{20}{80} - \frac{100}{0}$				$\frac{<57}{>43}$
Zn	$\frac{51}{49}$	$\frac{13}{87}$	$\frac{4}{96}$	$\frac{70}{30} - \frac{100}{0}$				$\frac{54}{46}$

¹ Selon Kopp et Kroner (1967). Les rapports sont calculés pour les nombres d'échantillons indiquées dans le Tableau 2.1.

² Selon Konovalov *et al.* (1967a et b).

³ Selon Merritt (1975).

⁴ Selon Gibbs (1973).

⁵ Selon Perhac (1972).

⁶ Selon Benes et Steinnes (1974).

TABLEAU 2-8: SPECIATION DES METAUX TRACES ASSOCIES AUX SEDIMENTS EN SUSPENSION -
 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET DISPONIBILITE BIOLOGIQUE (GIBBS, 1973).

REACTIFS (SOLUTIONS D'EXTRACTION)	FORMES SOLUBILISEES	DISPONIBILITE BIOLOGIQUE PROPOSEE
<p>MgCl₂</p> <p>Na₂S₂O₄</p> <p>NaOCl</p> <p>LiBO₂ (fusion)</p>	<p>Adsorbée</p> <p>Précipitée et co- précipitée</p> <p>Organique</p> <p>Cristalline</p>	<p>Disponible</p> <p>Peu disponible</p> <p>Peu disponible</p> <p>Non disponible</p>

TABEAU 2-9: MECANISMES DE TRANSPORT DE METAUX TRACES DANS LES FLEUVES AMAZONE ET YUKON - DISTRIBUTION EXPRIMEE EN POURCENTAGE DE Fe, Ni, Co, Cr, Cu ET Mn DANS LES DIVERSES FRACTIONS (GIBBS, 1973).

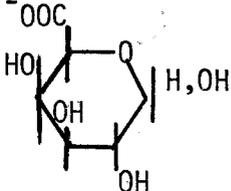
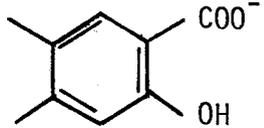
FRACTION	METAL											
	Fe		Ni		Co		Cr		Cu		Mn	
	A ¹	Y ²	A	Y	A	Y	A	Y	A	Y	A	Y
SOLUBLE	0.7	0.05	2.7	2.2	1.6	1.7	10.4	12.6	6.9	3.3	17.3	10.1
PARTICULAIRE:												
adsorbée	0.02	0.01	2.7	3.1	8.0	4.7	3.5	2.3	4.9	2.3	0.7	0.5
précipitée et co-précipitée	47.2	40.6	44.1	47.8	27.3	29.2	2.9	7.2	8.1	3.8	50.0	45.7
organique	6.5	11.0	12.7	16.0	19.3	12.9	7.6	13.2	5.8	3.3	4.7	6.6
cristalline	45.5	48.2	37.7	31.0	43.9	51.4	75.6	64.5	74.3	87.3	27.2	37.1

¹ Fleuve Amazone.

² Fleuve Yukon.

- 10 -

TABLEAU 2-10: QUELQUES LIGANDS REPRESENTATIFS, SUSCEPTIBLES DE SE RETROUVER DANS LE MILIEU AQUATIQUE.

LIGANDS INORGANQUES	LIGANDS ORGANIQUES
hydroxyde HO^- oxyde O^{2-} chlorure Cl^-	acide aminé $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ acide carboxylique RCOO^- acide polycarboxylique $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$
bicarbonate HCO_3^- carbonate CO_3^{2-} cyanure CN^-	acide uronique  acide fulvique 

TABEAU 2-11: METAUX TRACES EN SOLUTION - RESUME DE DIFFERENTES CLASSES OPERATIONNELLES.

DESCRIPTION	APPROCHE EXPERIMENTALE	REFERENCE
libre	électrochimie: électrode sélective	Stiff 1971 a, b Smith et Manahan 1973 Gardiner 1974
libre, labile	électrochimie: polarographie inverse	Allen <i>et al.</i> 1970 Fitzgerald 1970 Zirino et Healy 1970 Chau et Lum-Shue-Chan 1974
libre, labile, échangeable	colorimétrie: réactifs colorimétriques sélectifs chromatographie: échange d'ions ou exclusion moléculaire	Williams 1969 Shapiro 1969 Ghassemi et Christman 1969 Siegel 1971
dialysable	dialyse: membrane	Barsdate 1970 Benes et Steinnes 1974
ultra-filtrable	ultrafiltration: membrane	Gjessing 1970 Wilander 1972
extractible	extraction: solvant organique	Slowey <i>et al.</i> 1967 Corless 1968
total	digestion en milieu oxydant, suivie d'un dosage quelconque	Chau et Lum-Shue-Chan 1974 Barsdate et Matson 1967

TABLEAU 2-12: SPECIATION DES METAUX TRACES EN SOLUTION - APPROCHE EXPERIMENTALE.

DESCRIPTION		OPERATION
M - complexé		$[M]_T - [M]$ libre
M - complexé	$\left\{ \begin{array}{l} K_{\text{stabilité}} \text{ grande, ou} \\ K_{\text{dissociation}} \text{ petite} \end{array} \right.$	$[M]_T - [M]$ labile $[M]_T - [M]$ échangeable
M - complexé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{impliquant des molécules} \\ \text{organiques de poids molé-} \\ \text{culaire élevé} \end{array} \right.$	$[M]_T - [M]$ dialysable $[M]_T - [M]$ ultrafiltrable
M - "organique"	$\left\{ \begin{array}{l} \text{complexé à des ligands} \\ \text{organiques hydrophobes} \end{array} \right.$	$[M]$ extractible
M - "inorganique"	$\left\{ \begin{array}{l} \text{libre, ou complexé à} \\ \text{des ligands inorganiques,} \\ \text{ou complexé à des ligands} \\ \text{organiques hydrophiles} \end{array} \right.$	$[M]_T - [M]$ extractible

TABLEAU 2-13: SPECIATION DES METAUX TRACES EN SOLUTION -
COMPILATION DES RESULTATS.

Métal	Milieu	Technique	Résultat	Référence
Cu	mer	électrochimie (polarographie inverse)	12-36% Cu-labile (moyenne 27%)	Fitzgerald (1970)
	lac	électrochimie (polarographie inverse)	0-48% Cu-labile (moyenne 5%)	Chau et Lum-Shue-Chan (1974)
	rivière	électrochimie (électrode sélective); calcul thermodynamique; colorimétrie	<3% Cu ²⁺ (voir le Tableau 2-14 pour plus de détails)	Stiff (1971 b)
	mer	extraction (CHCl ₃)	8-50% Cu - extractible	Slowey <i>et al.</i> (1967)
	mer (film superficiel)	extraction (CHCl ₃)	55 ± 6% Cu - extractible	Piotrowicz <i>et al.</i> (1972)
	mer (profondeur 20 cm)	extraction (CHCl ₃)	11 ± 6% Cu - extractible	Piotrowicz <i>et al.</i> (1972)
	étang	extraction (CHCl ₃)	3% Cu - extractible	Corless (1968)
	étang	colorimétrie avant / après oxydation	65% Cu - organique	Corless (1968)
	mer	colorimétrie avant / après oxydation	5-28% Cu - organique	Williams (1969)
rivière	ultrafiltration	32% Cu > 51Å 68% 51Å > Cu > 32Å	Guy et Chakrabarti (1975)	
Zn	mer	électrochimie (polarographie inverse)	10-15% Zn-labile	Zirino <i>et al.</i> (1973)
	lac	électrochimie (polarographie inverse)	11-100% Zn-labile (moyenne 69%)	Chau et Lum-Shue-Chan (1974)
	rivière	dialyse (<i>in situ</i>)	54% Zn < 18Å	Benes et Steinnes (1974)
Cd	mer	électrochimie (polarographie inverse)	~100% Cd-labile	Zirino et Healy (1972)
	rivière	électrochimie (électrode sélective); calcul thermodynamique	44-59% Cd ²⁺ 9-24% Cd-humique 4-21% CdCO ₃	Gardiner (1974)
	eau souterraine	" "	92% Cd ²⁺	Gardiner (1974)
	eaux résiduares	" "	35-41% Cd ²⁺ 37-39% Cd-humique 9-15% CdCO ₃	Gardiner (1974)

TABLEAU 2-13: SPECIATION DES METAUX TRACES EN SOLUTION -
COMPILATION DES RESULTATS (suite).

Métal	Milieu	Technique	Résultat	Référence
Pb	lac	électrochimie (polarographie inverse)	0-100% Pb-labile (moyenne 6%)	Chau et Lum-Shue-Chan (1974)
	mer (film superficiel)	extraction (CHCl ₃)	32 ± 12% Pb - extractible	Piotrowicz <i>et al.</i> (1972)
	mer (profondeur 20 cm)	extraction (CHCl ₃)	17 ± 11% Pb - extractible	Piotrowicz <i>et al.</i> (1972)
	rivière	ultrafiltration	64% Pb > 51Å 36% 51Å > Pb > 32Å	Guy et Chakrabarti (1975)
Fe	rivière	ultrafiltration	43% Fe > 51Å 45% 51Å > Fe > 32Å 12% Fe < 12Å	Guy et Chakrabarti (1975)
	rivière	dialyse (<i>in situ</i>)	19% Fe < 18Å	Benes et Steinnes (1974)
Mn	rivière	ultrafiltration	24% Mn > 51Å 30% 51Å > Mn > 32Å 16% 32Å > Mn > 24Å 14% 24Å > Mn > 19Å 15% 19Å > Mn > 12Å 1% Mn < 12Å	Guy et Chakrabarti (1975)
	rivière	dialyse (<i>in situ</i>)	66% Mn < 18Å	Benes et Steinnes (1974)
Co	rivière	dialyse (<i>in situ</i>)	87% Co < 18Å	Benes et Steinnes (1974)
Cr	rivière	dialyse (<i>in situ</i>)	49% Cr < 18Å	Benes et Steinnes (1974)
Ni	mer (film superficiel)	extraction (CHCl ₃)	22 ± 10% Ni-extractible	Piotrowicz <i>et al.</i> (1972)
	mer (profondeur 20 cm)	extraction (CHCl ₃)	5 ± 3% Ni-extractible	Piotrowicz <i>et al.</i> (1972)

TABLEAU 2-14: SPECIATION DU CUIVRE DANS DIFFERENTES EAUX - FORMES SOLUBLES¹.

Echantillon	pH	dureté (ppm)	HCO ₃ ⁻ (molarité)	Cu _T (µg/l)	POURCENTAGE DES DIFFERENTES FORMES					
					Cu ²⁺	CuCO ₃	Cu (acide aminé)	Cu (humique) ²	Cu (humique) ³	Cu ("cyanure") ⁴
Rivière Tamise	7.46	260	3.6x10 ⁻³	84	2.1	40.6	57.2	ND ⁵	ND	ND
Rivière Churnet	6.90	150	1.8x10 ⁻³	121	0.4	1.7	88.0	ND	9.9	ND
eaux résiduaires (traitement primaire)	7.35	180	2.2x10 ⁻³	208	0.1	1.0	30.7	ND	10.6	57.6
eaux résiduaires (traitement secondaire)	8.08	230	3.0x10 ⁻³	3	<0.1	33	ND	ND	67	ND
eau de robinet ⁶	7.51	320	5.6x10 ⁻³	208	2.8	97.1	ND	ND	ND	ND

¹ Résultats partiels de Stiff (1971b).

² Complexes humiques dosés cinétiquement.

³ Complexes humiques dosés par extraction.

⁴ Cyano-complexes, plus d'autres complexes très stables et/ou des sulfures colloïdaux.

⁵ ND: non-délectable.

⁶ Eau de robinet à laquelle on a ajouté 200 µg Cu/l.

TABLEAU 2-15: FORMES PREDOMINANTES POUR QUELQUES METAUX TRACES DANS LES EAUX DOUCES MINERALES¹.

Métal	Formes majeures ² (représentant > 90% du M _T)	Formes mineures (représentant quelque pourcent du M _T)
Ca	Ca ²⁺	CaCO ₃
Mg	Mg ²⁺	MgCO ₃
Ag	Ag ⁺ , AgCl, Ag ₂ S (s)	
Al	Al ₂ Si ₂ O ₇ (s), Al(OH) ₃ (s)	AlF ²⁺ , AlF ₂ ⁺
Ba	Ba ²⁺ , BaSO ₄ (s)	
Cd	Cd ²⁺ , CdCO ₃ (s), Cd(OH) ₂ (s) CdS (s)	CdSO ₄ , CdCl ⁺
Co	Co ²⁺ , CoCO ₃ (s), Co(OH) ₃ (s) CoS (s)	CoSO ₄ , CoCl ⁺
Cu	Cu ²⁺ , Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ (s), CuCO ₃ , Cu(OH) ₂ (s), CuS (s)	CuSO ₄
Fe	Fe(OH) ₂ ⁺ , FePO ₄ (s), Fe(OH) ₃ (s) FeCO ₃ (s), FeS (s), FeSiO ₃ (s)	
Hg	HgCl ₂ , Hg(OH) ₂ (s), HgS (s), Hg ⁰ (l), HgS ₂ ²⁻ , Hg(SH) ₂	
Mn	Mn ²⁺ , MnCO ₃ (s), MnO ₂ (s), MnS (s)	MnHCO ₃ ⁺ , MnSO ₄ , MnCl ⁺
Ni	Ni ²⁺ , Ni(OH) ₂ (s), NiS (s)	NiSO ₄
Pb	Pb ²⁺ , PbCO ₃ (s), PbO ₂ (s), PbS (s)	PbSO ₄ , PbCl ⁺
Zn	Zn ²⁺ , ZnCO ₃ (s), ZnSiO ₃ (s), ZnS (s)	ZnSO ₄ , ZnCl ⁺

¹ Résultats partiels de Morel *et al.* (1973) pour une eau hypothétique ne contenant pas de matière organique complexante.

² La ligne supérieure donne les formes prédominantes dans les eaux oxygénées, alors la ligne inférieure donne celles qui dominent dans un milieu réducteur; la présence d'une seule ligne (Ca, Mg, Al, Ba) implique que la distribution des formes est indépendante des conditions d'oxygénation. Les formes de chaque métal sont rangées selon leur ordre de prédominance lorsque le pH augmente.

TABLEAU 2-16: DISTRIBUTION DU CUIVRE DANS L'EAU DE MER - INFLUENCE DE LIGANDS ORGANIQUES MODELES¹.

Modèle pour l'eau de mer ne contenant que des ligands inorganiques ²		Modèle pour l'eau de mer contenant des ligands inorganiques ² et de la matière organique ³	
Forme	- log[concentration]	Forme	- log[concentration]
Cu ²⁺	9.2	Cu ²⁺	10.8
CuCO ₃	7.7	CuCO ₃	9.4
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	9.1	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	10.5
		Cu-acétate	14.3
		Cu-citrate	7.7
		Cu-tartrate	16.7
		Cu-glycinate	9.6
		Cu-glutamate	10.6
		Cu-phthalate	13.0

¹ Résultats partiels de Stumm et Brauner (1975) pour le cuivre (log [Cu]_T = -7.7; [Cu]_T = 1.3 µg l⁻¹).

² Composition inorganique de l'eau de mer modèle:

pH	=	8
pSO ₄	=	1.95
pHCO ₃	=	2.76
pCO ₃	=	4.86
pCl	=	0.25

³ Composition de la matière organique complexante: mélange équimolaire (7 x 10⁻⁶ M) d'acide acétique, d'acide citrique, d'acide tartrique, de glycine, d'acide glutamique et d'acide phtalique.

TABEAU 2-17: RESUME DES APPROCHES EXPERIMENTALES PROPOSEES POUR CARACTERISER LA CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX NATURELLES.

1. Physico-chimique	Référence	Métal	Opération	Renseignements	Avantages	Désavantages
<p>principe: établir un équilibre entre $M_p \rightleftharpoons M^{2+}$ où M_p = métal lié à une phase solide (p. ex.: $M(OH)_y$, M-résine échangeuse); connaissant $[M^{2+}]$ (calculée), mesurer $[M]_T$; attribuer différence de concentration à la complexation: $[L]_D = [M]_T - [M^{2+}]$-calculée</p>	a) Kunkel et Manahan (1973)	Cu^{2+}	ajuster pH + 10.0; chauffer; filtrer; doser Cu^{2+}	$[L]_D$	simple	milieu ≠ milieu naturel (pH, μ , etc.); coprecipitation MOD; chauffage; sensibilité médiocre ($\sim 1 \mu M$).
	b) Campbell	Cu^{2+}	ajouter résine chélatrice; équilibrer; filtrer; doser Cu^{2+}	$[L]_D$	_(¹)	_(¹)
	c) Manahan et Jones (1973)	Cu^{2+}	passer échantillon par une colonne de résine chélatrice (forme cuivrique); doser Cu^{2+} solubilisé	$[L]_D$	_(¹)	_(¹)
	d) Campbell	M^{2+}	équilibrer résine, eau naturelle et une série de concentrations différentes en M; filtrer, mesurer $[M]$ - soluble; calculer $[M^{2+}]$; résoudre mathématiquement	$[L]_D$	_(¹)	milieu ≠ milieu naturel (pH, μ , etc.); adsorption MOD sur résine; adsorption ML_n sur résine; sensibilité médiocre; laborieuse.
<p>principe: établir une compétition pour M^{2+}, entre les ligands naturels, L, et un indicateur ajouté, I, dont la constante de stabilité soit connue $M^{2+} + L \rightleftharpoons ML$ $M^{2+} + I \rightleftharpoons MI$ la disponibilité du M^{2+}, vis-à-vis de l'indicateur, donne une mesure inverse de son degré de complexation</p>	e) Thompson et Duthie (1968) Longman <i>et al.</i> (1971)	Zn^{2+}	filtrer l'échantillon; enlever métaux bivalents avec résine chélatrice; ajouter Zn, Zincon, tampon; après équilibration doser $[Zn-Zincon]$ par colorimétrie; comparer \bar{c} $[Zn-Zincon]$ dans témoin; déterminer $[ZnL]$ par différence	$[L]_T$	relative-ment simple, automatisable	milieu ≠ milieu naturel (pH, μ , etc.); sensibilité médiocre ($\sim 0.8 \mu M$); ligands ayant $\log K < 6$ pour le Zn ne sont pas décelés.
	f) Campbell	Zn^{2+} Cu^{2+}	tamponner l'échantillon; ajouter indicateur I; ajouter des quantités connues de M^{2+} ; laisser équilibrer le système; doser $[MI]$ par colorimétrie, calculer $[ML]$, $[M^{2+}]$; résoudre mathématiquement	$[L]_D$ K	_(¹)	_(¹)
<p><u>Note explicative</u> (¹) méthode pas encore mise au point - avantages et/ou désavantages restent à déterminer</p>						

TABLEAU 2-17: RÉSUMÉ DES APPROCHES EXPERIMENTALES PROPOSÉES POUR CARACTERISER LA CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX NATURELLES (suite).

2. Electrochimie	Référence	Métal	Opération	Renseignements	Avantages	Désavantages
<p>principe: effectuer une titration du milieu, en suivant la concentration libre du métal ajouté</p>	a) Chau <i>et al.</i> (1974)	Cu ²⁺	tamponner l'échantillon; ajouter des quantités connues de M ²⁺ ; doser la fraction libre de cuivre par polarographie inverse	[L] _D	pH = pH milieu; sensibilité (.01 _μ M)	milieu (.04M Na OAc) ≠ milieu naturel; interférence Fe ³⁺ , Pb; ligands ayant log K < 13 pour le Cu ²⁺ ne sont pas décelés.
	b) Shuman (1973), (1974)	Cu ²⁺	ajouter des quantités connues de Cu ²⁺ ; doser la fraction libre de cuivre par polarographie inverse; résoudre mathématiquement la courbe de titration	[L] _D K	pH = pH milieu; sensibilité (.01 _μ M)	limité aux eaux fortement minéralisées... ou à celles auxquelles on ajoute un électrolyte de support dans ce dernier cas: milieu modifié = milieu naturel; interférences? (pas étudiées).
	c) Jasinski <i>et al.</i> (1974)	Cu ²⁺	ajouter des quantités connues de Cu ²⁺ ; doser la fraction libre de cuivre par électrode sélective	[L] _D	pH = pH milieu	addition d'électrolyte de support (ajustement μ); milieu modifié = milieu naturel; interférences Ag ⁺ Hg ²⁺ ; sensibilité moyenne (≈0.1 _μ M); instabilités de l'électrode.
<p>principe: ajouter une quantité connue d'un métal à l'échantillon; laisser équilibrer; doser la fraction non-complexée du métal</p> <p>[L] = [M]_T - [M²⁺]_{dosée}</p>	d) Ramamoorthy et Kushner (1975)	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	ajouter des quantités connues de M ²⁺ ; doser la fraction libre par électrode sélective	[L] _D K	pH = pH milieu	(voir 2c ci-haut)
	e) Chau (1972)	Cu ²⁺	filtrer l'échantillon; diviser filtrat en 2 portions; 1 ^e portion: doser Cu ²⁺ labile, Cu ²⁺ total (après digestion) par polarographie inverse; 2 ^e portion: ajouter du Cu ²⁺ (5 _μ -moles) équilibrer, doser Cu labile, calculer [Cu] _T	[L] _T [L] _D	pH = pH milieu; sensibilité (.01 _μ M)	milieu (.02M Na OAc) ≠ milieu naturel; interférence Fe ³⁺ ; ligands ayant log K < 13 pour le Cu ²⁺ ne sont pas décelés quantitativement.
	f) Hanck et Dillard (1973)	Cu ²⁺	décantier; tamponner l'échantillon à pH 7; ajouter Co ²⁺ ; oxyder Co ²⁺ → Co ³⁺ avec H ₂ O ₂ ; éliminer excès H ₂ O ₂ avec catalase; ajouter éthylènediamine, doser Co ²⁺ non-complexé par polarographie (avec additions standard)	[L] _D	pH = pH milieu	milieu (0.1M PO ₄) ≠ milieu naturel; interférences Fe ³⁺ , Cu ²⁺ ; sensibilité moyenne (.6 _μ M); ligands ayant log K < 17 pour le Co ³⁺ ne sont pas décelés quantitativement.
<p>principe: perturber le milieu (p. ex. en ajoutant un métal trace, ou en acidifiant la solution), et étudier la vitesse à laquelle l'équilibre se rétablit</p>	g) Allen <i>et al.</i> (1970) Matson <i>et al.</i> (1969)	Cu ²⁺ Pb ²⁺	ajouter des quantités connues de M ²⁺ ; suivre la disparition du M ²⁺ libre par polarographie inverse	k _f	pH = pH milieu; sensibilité (.01 _μ M)	(voir 2 a, b ci-haut).
	e) Barsdate et Matson (1967)	Pb ²⁺	effectuer plaquage quasi-total; libérer M ²⁺ dans la solution par oxydation; suivre la disparition du M ²⁺ libre par polarographie inverse	k _f	pH = pH milieu; sensibilité (.01 _μ M)	(voir 2 a, b ci-haut).

TABLEAU 2-17: RESUME DES APPROCHES EXPERIMENTALES PROPOSEES POUR CARACTERISER LA CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX NATURELLES (suite).

3. <u>Biologie</u>	Référence	Métal	Opération	Renseignements	Avantages	Désavantages
<p>principe: quantifier la capacité d'une eau naturelle à protéger des organismes aquatiques contre des ajouts de métaux traces toxiques</p>	<p>a) Davey <i>et al.</i> (1973)</p>	<p>Cu²⁺</p>	<p>filtrer l'échantillon; pasteuriser; ajouter des quantités connues de Cu²⁺ à des portions individuelles de l'échantillon; ensemercer avec <i>Thalassiosira pseudonara</i>; incuber; comparer croissance dans milieu témoin (sans Cu²⁺) avec celle en présence du Cu²⁺; déterminer [Cu²⁺] maximum toléré par <i>T. pseudonara</i></p>	<p>[L]_D</p>	<p>mesure la capacité biologique de complexation; sensibilité (.01µM)</p>	<p>présentement limitée aux eaux marines (il faudrait trouver une souche d'algue dulcaquicole).</p>

TABLEAU 2-18: RESUME DES VALEURS OBTENUES POUR LA CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE (CCC) PAR DIFFERENTES APPROCHES EXPERIMENTALES.

Chercheur	METHODE		Type d'eau	L _D (µM)	Log K
	Réf ¹	M ^{Z+}			
Kunkel et Manahan (1973)	1a	Cu	eau d'égout	14 - 53	> 12
			eau de ruisseau	15 - 23	
			eau d'étang	17	
			eau de robinet	< 10	
Chau <i>et al.</i> (1974) Chau (1973)	2a	Cu	eau d'égout	1.8 - 2.5	> 13
			eau polluée (port)	0.7 - 1.0	
			eau naturelle (lacs)	0.1 - 0.6	
Bender <i>et al.</i> (1970)	2a	Cu	eau d'égout	1 - 80	-
Shuman et Woodward (1973)	2b	Cu	eau de mer	1,7	6.2
			eau d'étang	12 - 125	5.6 - 6.2
Ramamoorthy et Kushner (1975)	2d	Cu	eau de rivière	25	3.7
		Cd		5	3.7
		Pb		19	3.9
		Hg		20 - 55	6.1
Hanck et Dillard (1973)	2c	Cu	eau de rivière	0.6 - 2.4	> 14
	2c	Co			
Davey <i>et al.</i> (1973)	3a	Cu	eau de mer	0.04	-
			eau de mer polluée	0.27	-

¹ Voir le Tableau 2-17 pour une description de la méthode.

TABLEAU 2-19: FORMES DE METAUX TROUVES EN SOLUTION, D'APRES LA METHODE DE SEPARATION UTILISEE.

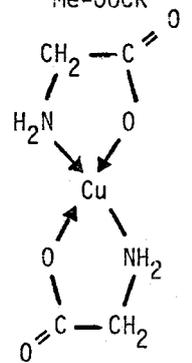
		10 Å	100 Å	1000 Å			
ESPECES EN "SOLUTION" D'APRES:		filtration					
		centrifugation					
		filtration sur membrane					
		ultrafiltration					
		dialyse					
		en solution vraie					
ESPECES	ions libres	complexes inorganiques; ions pairés	complexes organiques; chélates	métaux liés à du matériel de haut poids moléculaire	métaux sous forme de colloïdes finement dispersés	métaux adsorbés sur des colloïdes	organismes; précipités; particules organiques
EXEMPLES	Cu ⁺² Fe ⁺² Fe ⁺³ Pb ⁺² Cd ⁺²	CuCO ₃ PbCO ₃ CdCl ⁺ Zn(OH) ₃ ⁻ Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	Me-SR Me-OOCR 	Me-lipides Me-acides humiques Me-polysaccharides	FeOOH Fe(OH) ₃ Cu(OH) ₂ oxydes de Mn (IV)	FeOOH ou Mn(IV) sur des oxydes Me-argiles Me _x (OH) _y	

TABLEAU 2-20: APPLICATIONS POSSIBLES DE LA FILTRATION -
CRITERES POUR LE CHOIX DU TYPE DE FILTRE¹.

Application	Critères de choix
1. Comptage, identification, dimensionnement des particules en suspension	Porosité, rétention effective Propriétés optiques
2. Détermination gravimétrique de la concentration de matière en suspension	Porosité, rétention effective, capacité Résistance aux manipulations Propriétés électriques Propriétés hygroscopiques
3. Analyses chimiques sur le résidu et/ou sur le filtrat	Porosité, rétention effective, capacité Interactions chimiques (adsorption, désorption, échange d'ions, dissolution)

¹ D'après Cranston et Buckley (1972).

TABEAU 2-21: ETUDE DE LA SPECIATION DES METAUX TRACES - RESUME DES PROBLEMES RENCONTRES LORS DE LA SEPARATION DE LA PHASE PARTICULAIRE DE LA FRACTION EN SOLUTION.

Problème	Membrane	Métal	Référence
Contamination du filtrat en métal	Gelman GA	Cu	Marvin <i>et al.</i> (1970)
	Millipore HA	Al, Ca, Co, Mn	Benes et Steinnes (1974)
	Amicon PM-10	Al, Ca, Co, Mn, Sc	Benes et Steinnes (1974)
	(diverses) ¹	Zn	Burrell et Wood (1969)
Contamination du filtrat en matière organique	Millipore HA	-	EPA (1973)
	Millipore HA	-	Kinsey (1976)
Perte de métal (adsorption sur la membrane et/ou l'appareil de filtration; échange d'ions avec la membrane et/ou avec le résidu qui s'accumule sur le filtre; etc)	Millipore HA	Ce, Cr, Eu, Sc	Benes et Steinnes (1974)
	Amicon PM-10	Ba, Cr, Fe, Mg	Benes et Steinnes (1974)
	Amicon UM-2	Ca, Mg	Wilander (1972)
	(diverses) ²	Hg	Cranston et Buckley (1972 b)
Rétention de l'eau et ses solutés (absorption par la membrane)	(diverses) ³	-	Cranston et Buckley (1972 b)
Absorption d'eau (propriétés hydroscopiques de la membrane)	(diverses) ⁴	-	Cranston et Buckley (1972 b)
Obstruction progressive des pores, porosité variable	non spécifiée (0.45, 0.22, 0.10 µm)	Al, Fe, Mn	Kennedy <i>et al.</i> (1974)

¹ Ester de cellulose < fibre de verre = argent < verre fritté

² Fibre de verre < polycarbonate < ester de cellulose < Millipore "Solvinert" < argent.

³ Polycarbonate < argent < Millipore "Solvinert" < ester de cellulose < fibre de verre.

⁴ Polycarbonate < Millipore "Solvinert" < argent < fibre de verre < ester de cellulose.

TABLEAU 3.1: CONTENU EN CUIVRE DE QUELQUES MEMBRANES FILTRANTES.

MEMBRANE	[Cu] DES MEMBRANES (ppm)
Millipore (0.45 µm)	17 ¹
Métricel (0.45 µm)	28 ²
Sartorius (0.45 µm)	12 ²

¹ Moyenne de 2 membranes

² Moyenne de 4 membranes

TABLEAU 3.2: CONCENTRATION EN CADMIUM, CUIVRE ET PLOMB DANS LES FILTRATS, POUR DES MEMBRANES FILTRANTES TRAITÉES OU NON TRAITÉES.

MEMBRANES FILTRANTES Millipore (0.45 µm)	MOYENNE ¹ DES CONCENTRATIONS DANS LE FILTRAT (ppb)		
	Cd	Cu	Pb
Traitées ²	0.031	0.18	0.10
Non traitées	0.005	0.30	0.03

¹ Moyenne pour 9 membranes

² Selon la procédure décrite à l'Annexe 3

TABLEAU 3.3: CARACTERISTIQUES DU SYSTEME D'EXTRACTION APDC/MIBK -
COEFFICIENTS DE PARTAGE ENTRE LES PHASES AQUEUSE ET
ORGANIQUE: GAMME DE pH UTILISEE.

METAL	COEFFICIENT DE PARTAGE		pH D'EXTRACTION	
	Valeur	Référence	Gamme ¹	Référence
Cd	-	-	1 - 10 1 - 6	Kinrade (1974) Mulford (1966)
Co	≈ 600	Brooks (1967)	1 - 10 2 - 4	Kinrade (1974) Mulford (1966)
Cu	≈ 600	Brooks (1967)	1 - 12 <0.01 - 8	Kinrade (1974) Mulford (1966)
Mo	-	-	3 - 4	Mulford (1966)
Ni	≈ 350	Brooks (1967)	2 - 4	Mulford (1966)
Pb	≈ 500	Brooks (1967)	0.2 - 6	Mulford (1966)
Zn	≈ 100	Brooks (1967)	2 - 6	Mulford (1966)

¹ Gamme de pH utilisée pour l'extraction par MIBK.

TABLEAU 3.4: FIDELITE DE LA METHODE DE CHELATION-EXTRACTION POUR DES ECHANTILLONS D'EAU FILTRES OU NON FILTRES (EAUX NATURELLES).

Sous- échantillon	ABSORBANCE MESUREE					
	ECHANTILLONS FILTRES			ECHANTILLONS NON FILTRES		
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
1	0.0271	0.494	0.0313	0.0254	0.273	0.0762
2	0.0276	0.492	0.0306	0.0249	0.263	0.0762
3	0.0287	0.478	0.0306	0.0249	0.258	0.0748
4	0.0271	0.499	0.0293	0.0254	0.265	0.0776
5	0.0282	0.486	0.0306	0.0243	0.263	0.0742
6	0.0282	0.492	0.0299	0.0249	0.265	0.0776
7	0.0276	0.481	0.0306	0.0232	0.250	0.0728
8	0.0265	0.481	0.0313	0.0249	0.258	0.0762
9	0.0276	0.489	0.0306	0.0199	0.253	0.0735
10	0.0276	0.489	0.0306	0.0249	0.258	0.0762
Moyenne	0.0276	.487	0.0305	0.0243	0.261	0.0755
Ecart-type	0.00064	.00543	0.00059	0.00166	0.00662	0.00164
Coefficient de variation (%)	2.3	1.1	1.9	6.8	2.5	2.2

TABLEAU 3.5: DETERMINATION DE METAUX TRACES DANS DES ECHANTILLONS FOURNIS PAR LE CENTRE CANADIEN DES EAUX INTERIEURES (CCIN).

Métal	Echantillon ¹	Nombre de laboratoires	CONCENTRATION ² (ppb)					Résultats ³ MRN-INRS	Écart de la valeur théorique (ppb)
			25ième percentile	Médiane	75ième percentile	Moyenne et écart type	Valeur théorique		
Pb	1	20	N.D.	N.D.	2.5		0.000	<5	-
	2	20	N.D.	2	5			<5	
	3	20	N.D.	1.65	8			<5	
	4	20	N.D.	1.75	9			<5	
	5	20	6.5	9.5	12.5			10	
	6						7	<5	2<D<7
	7	19	10	15	20	17 ±5		14	
	8	19	N.D.	N.D.	4			3	
	9	19	1	14	19	16 ±3		23	
	10	19	N.D.	N.D.	1		0.000	1	1
	11	19	N.D.	5	7	7 ±7		3	
	12	19	N.D.	6	8	7 ±3		8	1
	13	19	N.D.	N.D.	1			3	
Cd	1	20	4.6	5	5		4.7	5	0.3
	2	20	N.D.	0.15	1.5			1	
	3	20	N.D.	N.D.	1.5			1	
	4	20	N.D.	N.D.	1			0.5	
	5	20	3	3	4.5			3	
	6	20					3	3	0
Zn	7	20	35	40	66	42 ±11		32	
	8	19	N.D.	1	9			<0.8	
	9	19	80	80	100	80 ±8		98	
	10	19	12	15	20	14 ±4	12.2	9	3.2
	11	19	N.D.	2	10	4 ±4		<0.8	
	12	19	N.D.	1	5	2 ±2	0.000	<0.8	-
	13	19	N.D.	3	10	4 ±4		<0.8	
Cu	7	19	63	70	82	72 ±16		72	
	8	19	2	3	5			4.5	
	9	19	3	3	6	5 ±4		4.0	
	10	19	6	7	10	10 ±10	7.8	6.5	1.3
	11	19	8	9	10	13 ±15		8.5	
	12	19	N.D.	N.D.	1		0.000	<0.7	-
	13	19	0	1	10	2 ±1		1.5	

¹ Les échantillons représentent: 1: eau synthétique; 2: eau du lac Ontario; 3: eau de source près de Carlisle, Ontario; 4: eau de ruisseau (Bronte Creek); 5: eau de lac plus un ajout; 6: concentré; 7: eau du lac St-Clair; 8: eau de la baie Georgienne; 9: échantillon composé d'eau de pluie; 10: échantillon synthétique; 11: eau du lac Reigny (Québec); 12: échantillon synthétique; 13: eau de la rivière Magog (Québec). Les échantillons 1 à 6 ont été reçus le 08/04/74 et analysés le 22/05/74. Les échantillons 7 à 13 ont été reçus en août 1974 et analysés le 5 septembre 1974.

² N.D. = non détecté.

³ La notation "<x", ou x est la limite de sensibilité au moment de l'analyse, indique une concentration non détectable.

TABLEAU 3.6: VALEURS D'ABSORBANCE POUR UN AJOUT DE 2ppb DE CADMIUM DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

STATIONS		Absorbance pour un ajout de 2 ppb de Cadmium					
		Février 1975	Avril 1975	Août 1975	Novembre 1975	Moyenne	Ecart-type
RIVIERE YAMASKA							
St-Alphonse (aval)	N.F. ¹	.0160	.0192	.0158	.0174	.0171	.0016
	F. ²	.0145	.0186	.0166	.0163	.0165	.0017
Adamsville	N.F.	.0160	.0186	.0166	.0163	.0169	.0012
	F.	.0165	.0186	.0162	.0163	.0169	.0011
Brigham (aval)	N.F.	.0160	.0174	.0154	.0158	.0162	.0009
	F.	.0165	.0180	.0166	.0180	.0173	.0008
St-Pie	N.F.	.0160	.0180	.0154	.0163	.0164	.0011
	F.	.0165	.0174	.0162	.0163	.0166	.0005
St-Damase	N.F.	.0175	.0198	.0162	.0163	.0175	.0018
	F.	.0160	.0192	.0162	.0167	.0170	.0015
St-Marcel	N.F.	.0150	.0180	.0166	.0163	.0165	.0012
	F.	.0160	.0180	.0158	.0158	.0164	.0011
RIVIERE SAINT-FRANCOIS							
St-Gérard	N.F.	.0155	.0174	.0146	.0161	.0159	.0011
	F.	.0165	.0180	.0162	.0178	.0171	.0009
Lennoxville	N.F.	.0165	.0168	.0174	.0163	.0168	.0005
	F.	.0160	.0168	.0162	.0169	.0165	.0004
Massawippi	N.F.	.0160	.0148	.0162	.0163	.0158	.0007
	F.	.0160	-	.0162	.0163	.0162	.0002
Bromptonville	N.F.	.0160	.0163	.0162	.0169	.0164	.0004
	F.	.0165	.0170	.0162	.0180	.0169	.0008
Richmond	N.F.	.0150	.0170	.0158	.0174	.0163	.0011
	F.	.0155	.0170	.0170	.0185	.0170	.0012
Pierreville	N.F.	.0160	.0170	.0162	.0158	.0163	.0005
	F.	.0155	.0185	.0166	.0160	.0167	.0013
Moyenne	N.F.	.0159	.0175	.0160	.0164	.0165	-
Ecart-type	N.F.	.00066	.00132	.00071	.00053	-	.0011
Moyenne	F.	.0160	.0179	.0163	.0169	.0168	-
Ecart-type	F.	.00060	.00074	.00031	.00092	-	.0010

¹ N.F. : échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.7: VALEURS D'ABSORBANCE POUR UN AJOUT DE 10 ppb DE CUIVRE DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

STATIONS		Absorbance pour un ajout de 10 ppb de cuivre					
		Février 1975	Avril 1975	Août 1975	Novembre 1975	Moyenne	Ecart-type
RIVIERE YAMASKA							
St-Alphonse (aval)	N.F. ¹	.0234	.0272	.0269	.0266	.0260	.0018
	F. ²	.0264	.0267	.0274	.0256	.0268	.0004
Adamsville	N.F.	.0257	.0261	.0316	.0260	.0276	.0027
	F.	.0239	.0259	.0265	.0266	.0257	.0013
Brigham (aval)	N.F.	.0250	.0264	.0279	.0272	.0266	.0012
	F.	.0245	.0256	.0279	.0271	.0263	.0015
St-Pie	N.F.	.0281	.0272	.0269	.0269	.0273	.0006
	F.	.0256	.0270	.0265	.0269	.0265	.0006
St-Damase	N.F.	.0264	.0250	.0284	.0279	.0269	.0015
	F.	.0272	.0253	.0269	.0269	.0266	.0009
St-Marcel	N.F.	.0242	.0250	.0284	.0283	.0265	.0022
	F.	.0234	.0247	.0269	.0269	.0255	.0017
RIVIERE SAINT-FRANCOIS							
St-Gérard	N.F.	.0245	.0220	.0293	.0210	.0242	.0037
	F.	.0250	.0247	.0307	.0194	.0250	.0046
Lennoxville	N.F.	.0256	.0275	.0278	.0269	.0270	.0010
	F.	.0228	.0281	.0278	.0257	.0261	.0024
Massawippi	N.F.	.0264	.0264	.0284	.0269	.0270	.0009
	F.	.0267	.0270	.0288	.0256	.0270	.0013
Bromptonville	N.F.	.0250	.0275	.0293	.0272	.0273	.0018
	F.	.0239	.0256	.0260	.0260	.0254	.0010
Richmond	N.F.	.0239	.0250	.0289	.0275	.0263	.0023
	F.	.0225	.0278	.0284	.0260	.0262	.0027
Pierreville	N.F.	-	.0264	.0289	.0277	.0277	.0013
	F.	.0261	.0259	.0278	.0274	.0268	.0009
Moyenne	N.F.	.0254	.0260	.0286	.0267	.0267	-
Ecart-type	N.F.	.0014	.0016	.0012	.0019	-	.0019
Moyenne	F.	.0248	.0262	.0276	.0259	.0261	-
Ecart-type	F.	.0016	.0011	.0013	.0021	-	.0018

¹ N.F. : échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.8: VALEURS D'ABSORBANCE POUR UN AJOUT DE 10 ppb DE PLOMB DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

STATIONS		Absorbance pour un ajout de 10 ppb de plomb					
		Février 1975	Avril 1975	Août 1975	Novembre 1975	Moyenne	Ecart-type
RIVIERE YAMASKA							
St-Alphonse (aval)	N.F. ¹	.0090	.0075	.0033	.0096	.0086	.00091
	F. ²	.0090	.0080	.0086	.0074	.0083	.00079
Adamsville	N.F.	.0095	.0110	.0093	.0080	.0095	.00123
	F.	.0085	.0085	.0093	.0096	.0090	.00056
Brigham (aval)	N.F.	.0085	.0115	.0083	.0096	.0095	.00147
	F.	.0130	.0090	.0093	.0090	.0101	.00196
St-Pie	N.F.	.0080	.0085	.0080	.0095	.0095	.00075
	F.	.0075	.0105	.0077	.0088	.0086	.00137
St-Damase	N.F.	.0090	.0105	.0093	.0080	.0092	.00193
	F.	.0060	.0110	.0099	-	.0090	.00263
St-Marcel	N.F.	.0105	.0115	.0086	.0096	.0101	.00124
	F.	.0105	.0120	.0080	.0096	.0100	.00167
RIVIERE SAINT-FRANCOIS							
St-Gérard	N.F.	.0090	.0105	.0083	.0064	.0086	.00170
	F.	.0090	.0115	.0067	.0074	.0087	.00213
Lennoxville	N.F.	.0085	.0120	.0093	.0080	.0095	.00178
	F.	.0085	.0105	.0093	.0083	.0092	.00190
Massawippi	N.F.	.0085	.0100	.0090	.0085	.0090	.00071
	F.	.0085	-	.0090	.0085	.0087	.00029
Bromptonville	N.F.	.0080	.0110	.0074	.0090	.0099	.00158
	F.	.0090	.0125	.0061	.0080	.0089	.00268
Richmond	N.F.	.0095	.0105	.0077	.0085	.0091	.00122
	F.	.0085	.0125	.0077	.0069	.0089	.00249
Pierreville	N.F.	.0085	.0105	.0070	.0085	.0086	.00144
	F.	.0100	.0125	.0070	.0080	.0093	.00243
Moyenne	N.F.	.0089	.0104	.0084	.0086	.0091	-
Ecart-type	N.F.	.00071	.00128	.00077	.00096	-	.0012
Moyenne	F.	.0090	.0108	.0082	.0083	.0091	-
Ecart-type	F.	.00169	.00165	.00120	.00089	-	.0017

¹ N.F. : échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.9: VALEURS D'ABSORBANCE POUR UN AJOUT DE 10 ppb DE ZINC DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

STATIONS		Absorbance pour un ajout de 10 ppb de zinc					
		Février 1975	Avril 1975	Août 1975	Novembre 1975	Moyenne	Ecart-type
RIVIERE YAMASKA							
St-Alphonse (aval)	N.F. ¹	-	.080	.084	.084	.082	.0024
	F. ²	-	.080	.086	.090	.085	.0052
Adamsville	N.F.	.101	.084	.096	.092	.093	.0068
	F.	.091	.090	.086	.093	.090	.0032
Brigham (aval)	N.F.	.088	.097	.064	.095	.036	.0143
	F.	.093	.093	.086	.093	.091	.0036
St-Pie	N.F.	.090	.084	.036	.088	.087	.0028
	F.	.088	.086	.088	.093	.089	.0028
St-Damase	N.F.	.096	.080	.084	.093	.088	.0076
	F.	.101	.084	.090	.090	.091	.0068
St-Marcel	N.F.	.078	.080	.072	.092	.080	.0038
	F.	.086	.095	.088	.090	.090	.0032
RIVIERE SAINT-FRANCOIS							
St-Gérard	N.F.	.073	-	.080	.085	.080	.0060
	F.	.095	.084	.086	.090	.088	.0048
Lennoxville	N.F.	.095	.093	.088	.087	.091	.0036
	F.	.079	.093	.087	.090	.087	.0060
Massawippi	N.F.	.084	-	.078	.078	.080	.0032
	F.	.086	-	.092	.093	.090	.0040
Bromptonville	N.F.	.088	-	.081	.088	.085	.0040
	F.	.095	.084	.076	.090	.086	.0080
Richmond	N.F.	.084	.086	.084	.090	.086	.0036
	F.	.056	.116	.084	.092	.087	.0244
Pierreville	N.F.	.110	.086	.084	.084	.091	.0128
	F.	.097	.082	.080	.096	.089	.0088
Moyenne	N.F.	.090	.086	.082	.088	.086	-
Ecart-type	N.F.	.0104	.0060	.0080	.005	-	.008
Moyenne	F.	.088	.090	.086	.092	.089	-
Ecart-type	F.	.0120	.0096	.0040	.0020	-	.008

¹ N.F. : échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.10: COMPARAISON DE L'ABSORBANCE DANS L'EAU DEMINERALISEE ET DANS DES EAUX NATURELLES (RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS).

METAL		AJOUT (ppb)	Absorbance pour un ajout dans une eau naturelle ³			Absorbance dans l'eau déminéralisée ⁴
			Moyenne ⁵	Ecart-type	Coefficient de variation en %	
Cd	N.F. ¹	2	.0165 (48)	.0011	6.7	.0160
	F. ²	2	.0168 (47)	.0010	5.9	
Cu	N.F.	10	.0267 (47)	.0019	7.1	.0257
	F.	10	.0261 (48)	.0018	6.9	
Pb	N.F.	10	.0091 (48)	.0012	13.2	.0091
	F.	10	.0091 (46)	.0017	18.7	
Zn	N.F.	10	.086 (45)	.008	9.3	.085
	F.	10	.089 (46)	.008	9.0	

¹ N.F. : échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

³ Echantillons d'eau des rivières Yamaska et Saint-François (voir les Tableaux 3.6 à 3.9 pour les valeurs individuelles).

⁴ Pour une concentration de métal correspondant à l'ajout.

⁵ Le chiffre entre parenthèses correspond au nombre de valeurs utilisées.

TABLEAU 3.11: CONSERVATION DES CHELATES DE CUIVRE, ZINC ET PLOMB - ENTREPOSAGE DE COURTE DUREE.

Métal	Concentration ajoutée à l'eau déminéralisée (ppb)	Mesures ¹ effectuées le 17/5/74 pour des échantillons extraits le:		
		6/5	16/5	16/5
Cu	50.0	33.5	34.0	33.0
Zn	50.0	47.0	46.5	45.5
Pb	20.0	7.0	7.5	7.0
	50.0	18.5	17.0	17.5

¹ Les résultats sont exprimés en divisions mesurées sur le papier d'enregistrement.

TABLEAU 3-12: CONSERVATION DES CHELATES DE CUIVRE, PLOMB ET ZINC - ENTREPOSAGE DE LONGUE DUREE.¹

Stations d'échantillonnage	[Cu] (ppb)				[Pb] (ppb)				[Zn] (ppb)	
	Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse			
	Février	Septembre		Février	Septembre		Février	Septembre		
Rivière Yamaska										
Adamsville	N.F. ²	1.4	1.4	0	<1.0	<1.0	-	3.8	VALEURS ABERRANTES	
	F. ³	0.8	1.0	+0.2	<1.0	<1.0	-	4.2		
St-Alphonse	N.F.	26.6	-	-	4.5	<1.0	≥-4.5	68		
(aval)	F.	19.4	-	-	1.1	<1.0	≥-1.1	63		
Brigham	N.F.	6.1	6.0	-0.1	<1.0	<1.0	-	10.5		
(aval)	F.	5.7	6.3	+0.6	<1.0	<1.0	-	10.2		
St-Damase	N.F.	3.6	4.0	+0.4	<1.0	<1.0	-	12.8		
	F.	3.0	4.0	+1.0	<1.0	<1.0	-	12.8		
St-Pie	N.F.	2.2	-	-	<1.0	<1.0	-	11.5		
	F.	2.1	-	-	<1.0	<1.0	-	11.2		
St-Marcel	N.F.	4.0	3.4	-0.6	<1.0	<1.0	-	14.8		
	F.	4.1	3.7	-0.4	<1.0	<1.0	-	15.0		
Rivière Saint-François										
St-Gérard	N.F.	24.3	24.8	+0.5	<1.0	<1.0	-	12.0	VALEURS ABERRANTES	
	F.	13.2	14.1	+0.9	<1.0	<1.0	-	10.0		
Lennoxville	N.F.	9.8	10.5	+0.7	<1.0	<1.0	-	11.0		
	F.	9.4	9.9	+0.5	<1.0	<1.0	-	10.8		
Massawippi	N.F.	4.9	5.3	+0.4	<1.0	<1.0	-	29.8		
	F.	3.0	4.1	+1.1	<1.0	<1.0	-	24.5		
Bromptonville	N.F.	7.9	8.6	+0.7	<1.0	<1.0	-	14.0		
	F.	6.5	7.3	+0.8	<1.0	<1.0	-	10.5		
Richmond	N.F.	11.1	11.5	+0.4	13.4	10.6	-2.8	23.3		
	F.	11.0	11.2	+0.2	<1.0	<1.0	-	19.3		
Pierreville	N.F.	75	81	+6	3.9	<1.0	≥-3.9	13.2		
	F.	6.5	6.4	-0.1	<1.0	<1.0	-	8.2		

¹ Echantillons d'eau naturelle extraits en février 1975 et analysés en février 1975, et de nouveau en septembre 1975.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.13a: CONSERVATION DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC DANS DES ECHANTILLONS D'EAU NATURELLE CONSERVES A pH 1.2 DANS DES BOUTEILLES DE POLYETHYLENE - ENTREPOSAGE DE LONGUE DUREE¹.

Stations d'échantillonnage		[Cu] (ppb)			[Pb] (ppb)			[Zn] (ppb)		
		Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse		Différence
		Février	Septembre		Février	Septembre		Février	Septembre	
Rivière Yamaska										
Adamsville	N.F. ²	1.4	1.3	-0.1	<1.0	<1.0	-	3.8	2.8	-1.0
	F. ³	0.8	1.3	+0.5	<1.0	<1.0	-	4.2	2.2	-2.0
St-Alphonse (aval)	N.F.	26.6	29.8	+3.2	4.5	1.8	-2.7	68	61.3	-6.7
	F.	19.4	23.8	+4.4	1.1	<1.0	≥-1.1	63	61.3	-1.7
Brigham (aval)	N.F.	6.1	6.3	+0.2	1.0	<1.8	-1.0 ≤ D < 0.8	10.5	9.3	-1.2
	F.	2.1	2.2	+0.1	<1.0	<1.0	-	10.2	9.5	-0.7
St-Damase	N.F.	3.6	3.1	-0.5	<1.0	<1.0	-	12.8	11.3	-1.5
	F.	3.0	3.4	+0.4	<1.0	<1.0	-	12.8	12.2	-0.6
St-Pie	N.F.	2.2	2.0	0.2	<1.0	2.2	2.2 > D ≥ 1.2	11.5	8.7	-2.8
	F.	2.1	2.2	+0.1	<1.0	2.2	2.2 > D ≥ 1.2	11.2	11.9	+0.7
St-Marcel	N.F.	4.0	3.4	-0.6	<1.0	2.6	2.6 > D ≥ 1.6	14.8	13.9	-0.9
	F.	4.1	3.9	-0.2	<1.0	3.3	3.3 > D ≥ 2.3	15.0	13.9	-1.1
Rivière Saint-François										
St-Gérard	N.F.	24.3	14.4	-9.9	<1.0	<1.0	-	12.0	10.2	-1.8
	F.	13.2	13.3	+0.1	<1.0	<1.0	-	10.0	8.7	-1.3
Lennoxville	N.F.	9.8	9.6	-0.2	<1.0	1.8	1.8 > D ≥ 0.8	11.0	9.3	-1.7
	F.	9.4	8.5	-0.9	<1.0	<1.0	-	10.8	8.2	-2.6
Massawippi	N.F.	4.9	4.5	-0.4	<1.0	<1.0	-	29.8	23.9	-5.9
	F.	3.0	-	-	<1.0	-	-	24.5	-	-
Bromptonville	N.F.	7.9	7.6	-0.3	<1.0	<1.0	-	14.0	11.3	-2.7
	F.	6.5	6.6	+0.1	<1.0	<1.0	-	10.5	7.2	-3.3
Richmond	N.F.	11.1	10.0	-1.1	13.4	64	+40.6	23.3	19.9	-3.4
	F.	11.0	10.3	-0.7	<1.0	<1.0	-	19.3	17.6	-1.7
Pierreville	N.F.	75	89	+14	3.9	1.8	-1.8	13.2	34.2	+21.0
	F.	6.5	20.1	+13.6	<1.0	<1.0	-	8.2	13.3	+5.1

¹ Echantillons prélevés en février 1975 et analysés en février 1975 et en septembre 1975.

² N.F. : échantillon non filtré.

³ F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.13b: CONSERVATION DU CADMIUM, DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC DANS DES ECHANTILLONS D'EAU NATURELLE CONSERVES A pH 1.2 DANS DES BOUTEILLES DE POLYETHYLENE - ENTREPOSAGE DE LONGUE DUREE¹.

Stations d'échantillonnage	[Cd] (ppb)			[Cu] (ppb)			[Pb] (ppb)			[Zn] (ppb)		
	Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse		Différence	Date de l'analyse		Différence
	Avril	Novembre		Avril	Novembre		Avril	Novembre		Avril	Novembre	
Rivière Yamaska												
Adamsville N.F. ²	<0.1	<0.1	-	<0.5	0.9	>+0.4	-	<1.0	-	2.4	3.4	+1.0
F. ³	<0.1	<0.1	-	<0.5	0.5	0.5≥D>0	<1.0	<1.0	-	1.6	2.0	+0.4
St-Alphonse N.F.	<0.1	<0.1	-	1.9	3.4	+1.5	<1.0	3.7	3.7≥D>2.7	24.4	32.9	+8.5
(aval)	<0.1	<0.1	-	1.5	1.7	+0.2	-	<1.0	-	22.6	28.1	+5.5
Brigham N.F.	<0.1	<0.1	-	1.9	2.4	+0.5	1.0	<1.0	≥-1.0	3.1	4.6	+1.5
(aval)	F.	<0.1	0.2	1.9	2.3	+0.4	3.5	<1.0	≥-3.5	3.1	3.5	+0.4
St-Damase N.F.	<0.1	<0.1	-	1.4	2.0	+0.6	2.0	<1.0	≥-2.0	5.4	6.8	+1.4
F.	<0.1	<0.1	-	0.9	-	-	2.5	-	-	4.5	-	-
St-Pie N.F.	<0.1	<0.1	-	0.8	1.1	+0.3	<1.0	<1.0	-	4.9	8.0	+3.1
F.	<0.1	0.1	0.1≥D>0	0.6	1.0	+0.4	<1.0	3.0	3≥D>2.0	4.5	5.5	+1.0
St-Marcel N.F.	<0.1	<0.1	-	2.5	3.2	+0.7	1.5	1.1	-0.4	7.5	10.0	+2.5
F.	<0.1	0.1	0.1≥D>0	1.9	2.2	+0.3	1.0	<1.0	≥-1.0	5.4	8.0	+2.6
Rivière Saint-François												
St-Gérard N.F.	<0.1	<0.1	-	33.3	-	-	7.0	<1.0	>-6.0	-	34.4	-
F.	<0.1	<0.1	-	28.6	-	-	3.5	<1.0	>-2.5	24.0	28.6	+4.6
Lennoxville N.F.	<0.1	<0.1	-	10.1	9.9	-0.2	1.5	<1.0	>-0.5	15.7	25.9	+10.2
F.	<0.1	<0.1	-	8.2	7.5	-0.7	1.0	<1.0	≥-1.0	11.5	13.9	+2.4
Massawippi N.F.	<0.2	<0.1	-	3.6	3.2	-0.4	1.0	<1.0	≥-1.0	-	8.6	-
F.	<0.2	<0.1	-	1.9	1.9	0	<1.0	<1.0	-	-	2.7	-
Brompton-ville N.F.	<0.2	<0.1	-	10.5	11.2	+0.7	3.0	<1.0	-2.0>D≥-3.0	-	14.8	-
F.	<0.2	-	-	6.8	-	-	<1.0	-	-	6.1	-	-
Richmond N.F.	<0.2	-	-	8.0	7.0	-1.0	2.5	<1.0	-1.5>D≥-2.5	14.1	15.0	+0.9
F.	<0.2	-	-	4.5	-	-	<1.0	-	-	6.8	-	-
Pierreville N.F.	<0.2	<0.1	-	7.1	7.9	+0.8	5.0	6.2	+1.2	11.8	14.2	+2.4
F.	<0.2	-	-	1.5	-	-	<1.0	-	-	2.4	-	-

¹ Echantillons prélevés en avril 1975 et analysés en avril 1975 et en novembre 1975.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.14: VERIFICATION DES EFFETS DE LA DIGESTION AVEC LE PERSULFATE DE POTASSIUM SUR L'ETAPE DE CHELATION - EXTRACTION SUBSEQUENTE.

Métal	Concentration ajoutée (ppb)	Absorbance mesurée		Différence d'absorbance	
		échantillons non digérés	échantillons digérés	unités d'absorbance	%
Cd	10	0.079	0.090	+0.011	+13.9
	20	0.178	0.183	+0.005	+ 2.8
Co	10	0.0102	0.0087	-0.0015	-14.7
	20	0.0200	0.0174	-0.0026	-13.0
Cu	10	0.0257	0.0290	+0.0033	+12.8
	20	0.0541	0.0554	+0.0013	+ 2.4
Ni	10	0.0148	0.0137	-0.0011	- 7.4
	20	0.0275	0.0261	-0.0014	- 5.1
Pb	10	0.0091	0.0102	+0.0011	+12.1
	20	0.0182	0.0207	+0.0025	+13.7
Zn	10	0.085	0.101	+0.016	+18.8
	20	0.170	0.183	+0.013	+ 7.6

TABLEAU 3-15: CALENDRIER DES ECHANTILLONNAGES ET DES ANALYSES DE METAUX TRACES POUR LES ECHANTILLONS D'EAU DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Campagne d'échantillonnage	conductivité	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1. prélèvement mesure ¹		9-12/9/74 28/9/74		9-12/9/74 26/9/74				9-12/9/74 26/9/74	9-12/9/74 2/10/74
2. prélèvement mesure		4-6/11/74 20/11/74		4-6/11/74 18/11/74				4-6/11/74 19/11/74	4-6/11/74 19/11/74
3. prélèvement mesure	4-6/2/75 10/2/75	4-6/2/75 ₂		4-6/2/75 17/2/75				4-6/2/75 ₂	4-6/2/75 ₂
4. prélèvement mesure		7-23/4/75 30/5/75		7-23/4/75 20/5/75	7-23/4/75 ₂	7-23/4/75 ₂		7-23/4/75 4/6/75	7-23/4/75 10/6/75
5. prélèvement mesure		18-20/8/75 11/9/75		18-20/8/75 10/9/75				18-20/8/75 16/9/75	18-20/8/75 15/9/75
6. prélèvement mesure		24-26/11/75 16/12/75	24-26/ 11/75 8/1/76	24-26/11/ 75 9/12/75	24-26/11/ 75 ₂	24-26/11/ 75 ₂	24-26/11/ 75 7/1/76	24-26/11/ 75 ?/12/75	24-26/11/75 11/12/75

¹ Date de la détermination par absorption atomique et non de l'exécution de l'étape de chélation-extraction; cette dernière n'est pas disponible, mais elle fut toujours effectuée le plus rapidement possible après réception des échantillons.

² Date non disponible.

TABEAU 3-16A: RESULTATS DES DETERMINATIONS DE METAUX TRACES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS - ECHANTILLONNAGE DE NOVEMBRE 1974.

Stations d'échantillonnage	Concentration (ppb)				Débit (pi ³ /sec)
	Cd	Cu	Pb	Zn	
Rivière Yamaska					
Adamsville N.F. ¹	0.3	1.5	<1	- ³	838
F. ²	<0.1	1.1	<1	-	
St-Alphonse N.F.	<0.1	5.6	27.0	-	447
(aval) F.	0.4	4.3	1	-	
Brigham N.F.	0.2	3.3	<1	-	501
F.	<0.1	2.8	<1	-	
St-Damase N.F.	0.3	2.8	1.5	-	2845
F.	-	-	-	-	
St-Pie N.F.	0.2	2.1	<1	-	2003
F.	<0.1	2.8	<1	-	
St-Marcel N.F.	0.2	3.5	3.5	-	7339
F.	<0.1	3.9	<1	-	
Rivière Saint-François					
St-Gérard N.F.	0.7	10.5	<1	-	87
F.	<0.1	9.4	2.5	-	
Lennoxville N.F.	0.1	5.0	2.5	-	6394
F.	0.7	3.8	7.5	-	
Massawippi N.F.	0.3	10.5	6.0	-	1682
F.	0.1	8.0	<1	-	
Brompton-ville N.F.	0.2	7.6	5.0	-	11163
F.	0.2	6.2	<1	-	
Richmond N.F.	0.1	6.9	<1	-	11955
F.	0.3	4.4	<1	-	
Pierreville N.F.	0.1	8.5	4.0	-	14473
F.	0.1	4.0	2.5	-	

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

³ : valeur manquante.

TABLEAU 3-16B: RESULTATS DES DETERMINATIONS DE METAUX TRACES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS - ECHANTILLONNAGE DE FEVRIER 1975.

Stations d'échantillonnage		Concentration (ppb)				Débit (pi ³ /sec)
		Cd	Cu	Pb	Zn	
Rivière Yamaska						
Adamsville	N.F. ¹	<0.1	1.4	<1.0	3.8	75
	F. ²	<0.1	0.8	<1.0	4.2	
St-Alphonse (aval)	N.F.	0.4	26.6	4.5	68.0 ³	33
	F.	0.6	19.4	1.1	63.0 ³	
Brigham (aval)	N.F.	<0.1	6.1	<1.0	10.5	50
	F.	<0.1	5.7	<1.0	10.2	
St-Damase	N.F.	0.3	3.6	<1.0	12.8	205
	F.	<0.1	3.0	<1.0	12.8	
St-Pie	N.F.	0.2	2.2	<1.0	11.5	151
	F.	<0.1	2.1	<1.0	11.2	
St-Marcel	N.F.	<0.1	4.0	<1.0	14.8	476
	F.	<0.1	4.1	<1.0	15.0	
Rivière Saint-François						
St-Gérard	N.F.	0.3	24.3	<1.0	12.0	1328
	F.	<0.1	13.2	<1.0	10.0	
Lennoxville	N.F.	<0.1	9.8	<1.0	11.0	1604
	F.	<0.1	9.4	<1.0	10.8	
Massawippi	N.F.	<0.1	4.9	<1.0	29.8	118
	F.	<0.1	3.0	<1.0	24.5	
Bromptonville	N.F.	0.3	7.9	<1.0	14.0	2295
	F.	0.1	6.5	<1.0	10.5	
Richmond	N.F.	0.1	11.1	13.4	23.3	2598
	F.	<0.1	11.0	<1.0	19.3	
Pierreville	N.F.	<0.1	75.0 ³	3.9	13.2	2695
	F.	<0.1	6.5	<1.0	8.2	

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

³ : valeur obtenue en utilisant la courbe de calibration donnée à la Figure 3.1 plutôt que la méthode des ajouts dosés; les ajouts étaient trop faibles pour permettre une évaluation de la concentration par la méthode des ajouts dosés.

TABEAU 3.16C: RESULTATS DES DETERMINATIONS DE METAUX TRACES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS - ECHANTILLONNAGE D'AVRIL 1975.

Stations d'échantillonnage		Concentration (ppb)						Débit (pi ³ /sec)
		Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
Rivière Yamaska								
Adamsville	N.F. ¹	<0.1	0.3			- ³	2.4	388
	F. ²	<0.1	0.2	20	<50	<1.0	1.6	
St-Alphonse (aval)	N.F.	<0.1	1.9			<1.0	24.4	190
	F.	<0.1	1.5	90	<50	-	22.6	
Brigham (aval)	N.F.	<0.1	1.9			1.0	3.1	70
	F.	<0.1	1.9	70	<50	3.5	3.1	
St-Damase	N.F.	<0.1	1.4			2.0	5.4	1904
	F.	<0.1	0.9	80	<50	2.5	4.5	
St-Pie	N.F.	<0.1	0.8			<1.0	4.9	2970
	F.	<0.1	0.6	120	<50	<1.0	4.5	
St-Marcel	N.F.	<0.1	2.5			1.5	7.5	6913
	F.	<0.1	1.9	90	<50	1.0	5.4	
Rivière Saint-François								
St-Gérard	N.F.	<0.1	33.3			7.0	-	3215
	F.	<0.1	28.6	140	<50	3.5	24.0	
Lennoxville	N.F.	<0.1	10.1			1.5	15.7	9754
	F.	<0.1	8.2	80	<50	1.0	11.5	
Massawippi	N.F.	<0.2	3.6			1.0	-	3007
	F.	<0.2	1.9	40	<50	<1.0	-	
Bromptonville	N.F.	<0.2	10.5			3.0	-	14383
	F.	<0.2	6.8	110	<50	<1.0	6.1	
Richmond	N.F.	<0.2	8.0			2.5	14.1	28526
	F.	<0.2	4.5	70	<50	<1.0	6.8	
Pierreville	N.F.	<0.2	7.1			5.0	11.8	27196
	F.	<0.2	1.5	220	<50	<1.0	2.4	

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

³ : valeur manquante.

TABEAU 3-16D: RESULTATS DES DETERMINATIONS DE METAUX TRACES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS - ECHANTILLONNAGE D'AOUT 1975.

Stations d'échantillonnage		Concentration (ppb)						Débit (pi ³ /sec)
		Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
Rivière Yamaska								
Adamsville	N.F. ¹	<0.1	1.0	- ³	-	<1.0	2.0	33
	F. ²	<0.1	1.0	-	-	<1.0	1.6	
St-Alphonse (aval)	N.F.	<0.1	15.1	-	-	12.4	8.8	22
	F.	0.2	6.7	-	-	2.0	7.6	
Brigham (aval)	N.F.	<0.1	5.9	-	-	1.2	2.5	48
	F.	<0.1	5.0	-	-	<1.0	2.0	
St-Damase	N.F.	<0.1	1.8	-	-	2.4	2.5	143
	F.	<0.1	1.7	-	-	1.2	2.2	
St-Pie	N.F.	<0.1	1.8	-	-	2.8	2.5	98
	F.	<0.1	1.8	-	-	2.0	1.6	
St-Marcel	N.F.	<0.1	6.0	-	-	4.7	6.1	311
	F.	<0.1	3.2	-	-	2.0	4.0	
Rivière Saint-François								
St-Gérard	N.F.	<0.1	16.6	-	-	<1.0	7.6	611
	F.	<0.1	16.1	-	-	<1.0	6.5	
Lennoxville	N.F.	<0.1	8.4	-	-	<1.0	5.0	932
	F.	<0.1	7.5	-	-	<1.0	4.5	
Massawippi	N.F.	<0.1	2.3	-	-	<1.0	9.0	98
	F.	<0.1	1.8	-	-	<1.0	3.8	
Bromptonville	N.F.	<0.1	6.2	-	-	2.4	9.4	1376
	F.	<0.1	4.2	-	-	1.2	4.7	
Richmond	N.F.	<0.1	3.7	-	-	<1.0	3.8	1517
	F.	<0.1	3.0	-	-	<1.0	4.1	
Pierreville	N.F.	<0.1	3.7	-	-	2.0	4.0	1713
	F.	<0.1	3.5	-	-	1.6	2.5	

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

³ : valeur manquante.

TABEAU 3-16E: RESULTATS DES DETERMINATIONS DE METAUX TRACES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS - ECHANTILLONNAGE DE NOVEMBRE 1975.

Stations d'échantillonnage		Concentration (ppb)							
		Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Rivière Yamaska									
Adamsville	N.F. ¹	<0.1	1.0	1.2			<0.6	<1.0	2.3
	F. ²	<0.1	1.0	1.0	30	<50	<0.6	<1.0	1.9
St-Alphonse (aval)	N.F.	0.3	3.8 ³	4.5			12.0	<1.0	26.8
	F.	0.2	2.9	3.5	100	<50	11.1	<1.0	22.6
Brigham (aval)	N.F.	<0.1	1.0	2.9			<0.6	<1.0	2.8
	F.	<0.1	1.0 ³	2.5	120	<50	<0.6	<1.0	3.0
St-Damase	N.F.	<0.1	<0.8 ³	1.9			3.9	<1.0	4.7
	F.	<0.1	<0.8 ³	1.9	90	<50	3.3	<1.0	5.1
St-Pie	N.F.	<0.1	<0.8 ³	1.6			1.2	<1.0	2.8
	F.	<0.1	1.2	1.3	140	<50	1.5	<1.0	2.6
St-Marcel	N.F.	<0.1	1.4	2.3			1.2	<1.0	6.5
	F.	<0.1	1.0	1.5	100	<50	0.6	<1.0	3.7
Rivière Saint-François									
St-Gérard	N.F.	0.4	- ⁴	29.5			4.5 ³	<1.0	19.4
	F.	0.3	1.2	27.5	100	<50	5.1	<1.0	17.5
Lennoxville	N.F.	0.2	<0.8	13.3			1.9 ³	<1.0	14.0
	F.	<0.1	0.8 ³	10.2	110	<50	2.2	<1.0	11.0
Massawippi	N.F.	0.2	1.0	8.6			0.6	<1.0	12.9
	F.	0.2	1.9 ³	6.6	70	<50	1.2	<1.0	8.9
Magog	N.F.	0.1	-	2.1			-	<1.0	2.1
	F.	<0.1	-	1.7	20	<50	-	<1.0	1.2
Bromptonville	N.F.	<0.1	<0.8	9.1			2.7	<1.0	12.3
	F.	<0.1	-	7.5	70	<50	3.1 ³	<1.0	10.0
Richmond	N.F.	0.1	-	9.0			2.9 ³	<1.0	11.7
	F.	<0.1	1.4	6.6	90	<50	2.7	<1.0	8.9
Pierreville	N.F.	0.2	1.0	9.5			3.3	<1.0	9.3
	F.	<0.1	1.7	6.6	90	<50	3.3	<1.0	3.8

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

³ : dû à un manque de phase organique, ces valeurs ont été obtenues à partir d'une seule, au lieu des deux mesures habituellement utilisées pour la méthode des ajouts dosés; dans ces cas, la pente moyenne (Absorbance vs concentration), calculée pour chacun des 2 métaux (Co et Ni) pour les échantillons où on a pu utiliser la méthode des ajouts dosés, a été utilisée pour estimer la concentration.

⁴ : valeur manquante.

TABEAU 3-17: COMPORTEMENT DU CUIVRE ET DU ZINC DANS LES EAUX DU BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA - CONCENTRATIONS MOYENNES ET EXTREMES, RAPPORT¹{F./N.F.} ET LIENS ENTRE [Cu] ET [Zn].

STATION		cuivre						zinc						Coefficient de corrélation ² entre [Cu] et [Zn]
		NOMBRE DE MESURES	concentration			rapport ¹ {F/NF}		NOMBRE DE MESURES	concentration			rapport ¹ {F/NF}		
			moyenne (ppb)	gamme de variation (ppb)	coefficient de variation (%)	moyenne (%)	gamme de variation (%)		moyenne (ppb)	gamme de variation (ppb)	coefficient de variation (%)	moyenne (%)	gamme de variation (%)	
Adamsville	N.F. ³	5	1.1	0.3-1.5	43	76	57-100	4	2.6	2.0-3.8	31	83	67-100	0.49 (4)
	F. ⁴	5	0.8	0.2-1.1	45			4	2.3	1.6-4.2	55			0.14 (4)
St-Alphonse (aval)	N.F.	5	10.7	1.9-26.6	95	70	44- 79	4	32.0	8.8-68	79	89	84- 93	0.67 (4)
	F.	5	7.1	1.5-19.4	101			4	29.0	7.6-63	82			0.85 (4)
Brigham (aval)	N.F.	5	4.0	1.9-6.1	47	90	85-100	4	4.7	2.5-10.5	82	94	80-100	0.55 (4)
	F.	5	3.6	1.9-5.7	46			4	4.6	2.0-10.2	82			0.59 (4)
St-Damase	N.F.	5	2.3	1.4-3.6	39	85	64-100	4	6.4	2.5-12.8	70	93	83-100	0.90 (4)
	F.	4	1.9	0.9-3.0	46			4	6.2	2.2-12.8	74			0.82 (4)
St-Pie	N.F.	5	1.7	0.8-2.2	33	90	75-100	4	5.4	2.5-11.5	78	87	64- 97	0.47 (4)
	F.	5	1.7	0.6-2.8	49			4	5.0	1.6-11.2	86			0.43 (4)
St-Marcel	N.F.	5	3.7	2.3-6.0	40	79	53-100	4	8.7	6.1-14.8	47	74	57-100	0.02 (4)
	F.	5	2.9	1.5-3.9	40			4	7.0	3.7-15.0	77			0.78 (4)

¹ Rapport de la concentration mesurée dans les échantillons filtrés sur la concentration mesurée dans les échantillons non filtrés.

² Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance 98%) ou par un trait en pointillé (niveau de confiance 95%).

³ N.F.: échantillon non filtré.

⁴ F.: échantillon filtré.

TABLEAU 3-18: COMPORTEMENT DU CUIVRE ET DU ZINC DANS LES EAUX DU BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS - CONCENTRATIONS MOYENNES ET EXTREMES, RAPPORT¹ {F./N.F.} ET LIENS ENTRE [Cu] ET [Zn].

STATION	cuivre						zinc						Coefficient de corrélation ² entre [Cu] et [Zn]
	NOMBRE DE MESURES	concentration			rapport ¹ {F/NF}		NOMBRE DE MESURES	concentration			rapport ¹ {F/NF}		
		moyenne (ppb)	gamme de variation (ppb)	coefficient de variation (%)	moyenne (%)	gamme de variation (%)		moyenne (ppb)	gamme de variation (ppb)	coefficient de variation (%)	moyenne (%)	gamme de variation (%)	
St-Gérard N.F. ³	5	22.8	10.5-33.3	41	84	54-97	3	13.0	7.6-19.4	46	86	83-90	<u>0.97</u> (3)
F. ⁴	5	19.0	9.4-28.6	45			4	14.5	6.5-24.0	54			0.90 (4)
Lennoxville N.F.	5	9.3	5.0-10.1	32	84	76-96	4	11.4	5.0-15.7	41	85	73-98	0.66 (4)
F.	5	7.8	3.8-9.4	32			4	9.5	4.5-14.0	35			0.68 (4)
Massawippi N.F.	5	6.0	2.3-10.5	58	69	53-78	3	17.2	9.0-29.8	64	64	42-82	0.08 (3)
F.	5	4.3	1.8-8.0	66			3	12.4	3.8-24.5	87			-0.04 (3)
Bromptonville N.F.	5	8.3	6.2-10.5	20	76	65-82	3	11.9	9.4-14.0	20	69	50-81	0.70 (4)
F.	5	6.2	4.2-6.8	20			4	7.8	4.7-10.5	37			0.72 (4)
Richmond N.F.	5	7.7	3.7-11.1	36	75	56-99	4	13.2	3.8-23.3	61	77	48-100	0.94 (4)
F.	5	5.9	3.0-11.0	53			4	9.8	4.1-19.3	68			<u>0.99</u> (4)
Pierreville N.F.	5	20.8	3.7-75	146			4	9.6	4.0-13.2	42	47	20-63	0.64 (4)
F.	5	4.4	1.5-6.5	49	48	9-95	4	4.2	2.4-8.2	65			0.70 (4)

¹ Rapport de la concentration mesurée dans les échantillons filtrés sur la concentration mesurée dans les échantillons non filtrés.

² Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance 98%) ou par un trait en pointillé (niveau de confiance 95%).

³ N.F.: échantillon non filtré.

⁴ F.: échantillon filtré.

TABLEAU 3-19: COEFFICIENTS DE CORRELATION¹ POUR LES CONCENTRATIONS DE CUIVRE ENTRE LES DIFFERENTES STATIONS DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

		Rivière Yamaska											
		Adamsville		St-Alphonse		Brigham		St-Damase		St-Pie		St-Marcel	
		N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
Adamsville	N.F. ²	X											
	F. ³		X										
St-Alphonse (aval)	N.F.	0.45 (5) ⁴		X									
	F.		0.17 (5)		X								
Brigham (aval)	N.F.	0.48 (5)		<u>0.92</u> (5)		X							
	F.		0.35 (5)		0.86 (5)		X						
St-Damase	N.F.	0.78 (5)		0.73 (5)		0.56 (5)		X					
	F.		0.56 (4)		0.92 (4)		0.78 (4)		X				
St-Pie	N.F.	<u>0.95</u> (5)		0.66 (5)		0.71 (5)		0.83 (5)		X			
	F.		0.74 (5)		0.40 (5)		0.44 (5)		0.88 (4)		X		
St-Marcel	N.F.	0.21 (5)		0.58 (5)		0.82 (5)		0.15 (5)		0.46 (5)		X	
	F.		0.40 (5)		0.67 (5)		0.69 (5)		0.72 (5)		0.84 (5)		X
		Rivière Saint-François											
		St-Gérard		Lennoxville		Massawippi		Bromptonville		Richmond		Pierreville	
		N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
St-Gérard	N.F.	X											
	F.		X										
Lennoxville	N.F.	0.84 (5)		X									
	F.		0.62 (5)		X								
Massawippi	N.F.	-0.33 (5)		-0.19 (5)		X							
	F.		-0.25 (5)		-0.41 (5)		X						
Bromptonville	N.F.	0.82 (5)		0.50 (5)		0.08 (5)		X					
	F.		0.49 (5)		0.36 (5)		0.44 (5)		X				
Richmond	N.F.	0.51 (5)		0.43 (5)		0.27 (5)		0.52 (5)		X			
	F.		-0.13 (5)		0.52 (5)		0.001 (5)		0.48 (5)		X		
Pierreville	N.F.	0.21 (4)		0.11 (5)		-0.11 (5)		-0.08 (5)		-0.73 (5)		X	
	F.		-0.20 (5)		0.44 (5)		0.4 (5)		0.02 (5)		0.72 (5)		X

¹ Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (test de student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance 98%) ou par un trait en pointillé (niveau de confiance 95%).

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

⁴ Le chiffre entre parenthèse correspond au nombre de valeurs disponibles pour le calcul du coefficient de corrélation.

TABLEAU 3-20: COEFFICIENTS DE CORRELATION¹ POUR LES CONCENTRATIONS DE ZINC ENTRE LES DIFFERENTES STATIONS SITUÉES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Rivière Yamaska													
		Adamsville		St-Alphonse		Brigham		St-Damase		St-Pie		St-Marcel	
		N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
Adamsville	N.F. ² F. ³	X	X										
St-Alphonse (aval)	N.F. F.	<u>0.990</u> (4)	<u>0.965</u> (4)	X	X								
Brigham (aval)	N.F. F.	<u>0.988</u> (4) ⁵	<u>0.991</u> (4)	<u>0.963</u> (4)	<u>0.985</u> (4)	X	X						
St-Damase	N.F. F.	<u>0.998</u> (4)	<u>0.950</u> (4)	<u>0.994</u> (4)	<u>0.998</u> (4)	<u>0.976</u> (4)	<u>0.988</u> (4)	X	X				
St-Pie	N.F. F.	<u>0.987</u> (4)	<u>0.949</u> (4)	<u>0.957</u> (4)	<u>0.980</u> (4)	<u>0.980</u> (4)	<u>0.982</u> (4)	<u>0.983</u> (4)	<u>0.972</u> (4)	X	X		
St-Marcel	N.F. F.	<u>0.994</u> (4)	<u>0.974</u> (4)	<u>0.968</u> (4)	<u>0.960</u> (4)	<u>0.996</u> (4)	<u>0.990</u> (4)	<u>0.985</u> (4)	<u>0.959</u> (4)	<u>0.993</u> (4)	<u>0.967</u> (4)	X	X

Rivière Saint-François													
		St-Gérard		Lennoxville		Massawippi		Bromptonville		Richmond		Pierreville	
		N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
St-Gérard	N.F. F.	X	X										
Lennoxville	N.F. F.	-	0.742(4)	X	X								
Massawippi	N.F. F.	-	-	-	-	X	X						
Bromptonville	N.F. F.	-	0.046(4)	-	0.664(4)	-	-	X	X				
Richmond	N.F. F.	-	-0.182(4)	0.495(4)	0.507(4)	-	-	-	0.813(4)	X	X		
Pierreville	N.F. F.	-	-0.355(4)	0.754(4)	0.351(4)	-	-	-	0.779(4)	0.937(4)	0.983(4)	X	X

¹ Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance 98%) ou par un trait en pointillé (niveau de confiance 95%).

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

⁴ Un minimum de quatre valeurs n'était pas disponible pour le calcul du coefficient de corrélation.

⁵ Le chiffre entre parenthèse correspond au nombre de valeurs disponibles pour le calcul du coefficient de corrélation.

TABLEAU 3-21: INTERPRETATION POSSIBLE DE CORRELATION¹ OU D'ABSENCE DE CORRELATION DANS LE COMPORTEMENT DES CONCENTRATIONS DE METAUX TRACES A DIFFERENTES STATIONS D'UN BASSIN VERSANT.

Résultats	Interprétation possible	Exemples
corrélation positive entre des stations situées sur des tributaires différents	- source diffuse du métal, probablement d'origine géologique	{ Zn - Yamaska (Adamsville → Brigham). Cu - Yamaska (St-Alphonse → Brigham).
corrélation positive entre une station située sur un tributaire et une autre située sur le cours d'eau principal, en aval du confluent	- source diffuse du métal, probablement d'origine géologique - apport important du tributaire, ressenti à la station aval	Zn - Yamaska (Brigham → St-Damase; St-Pie → St-Marcel; St-Damase → Adamsville)
corrélation positive entre deux stations successives sur le cours d'eau principal	- les apports en amont de la première station sont ressentis à celle en aval - source diffuse du métal, probablement d'origine géologique	{ Zn - Yamaska (St-Damase → St-Marcel) Zn - St-François (Richmond → Pierreville)
corrélation positive pour toutes les stations prises deux à deux, même entre la station la plus en amont et la station la plus en aval	- source diffuse du métal, probablement d'origine géologique	Zn - Yamaska (toutes les stations prises deux à deux pour lesquelles on a des résultats - voir Tableau 3-20)
pas de corrélation positive entre des stations situées sur des tributaires différents	- apports de type différent (diffus vs ponctuel ou géologie différente) en amont des deux stations, ou apports ponctuels inconstants en amont de chacune - on ne mesure pas aux deux stations le même événement hydrologique - physiographie du territoire en amont des deux stations est différente (ex. présence ou absence de lac)	Cu - Yamaska (St-Alphonse → Adamsville; Brigham → Adamsville)
pas de corrélation positive entre une station située sur un tributaire et une autre, située sur le cours d'eau principal en aval du confluent	- apports de type différent (diffus vs ponctuel ou géologie différente) en amont des deux stations, ou apports ponctuels inconstants en amont de chacune - apport peu important du tributaire - apport ponctuel inconstant dans le tributaire mais l'échantillonnage ne respecte pas le temps de parcours entre les deux stations - on ne mesure pas aux deux stations le même événement hydrologique - physiographie du territoire en amont des deux stations est différente (ex. présence ou absence de lac)	{ Cu - St-François (Massawippi → Bromptonville) Cu - Yamaska (St-Pie → St-Marcel)
pas de corrélation positive entre deux stations successives sur le cours d'eau principal	- apports entre les deux stations sont beaucoup plus grands et de matière différente que ceux en amont de la première station - apports en amont de la première station sont ponctuels et inconstants et l'échantillonnage ne respecte pas le temps de parcours - on ne mesure pas aux deux stations le même événement hydrologique	Cu - Yamaska (St-Damase → St-Marcel) Cu - St-François (St-Gérard → Lennoxville → Bromptonville → Richmond → Pierreville) Zn - St-François (St-Gérard → Lennoxville → Bromptonville → Richmond)

¹ Un fort coefficient de corrélation est en général indicatif d'une bonne relation linéaire entre deux variables; cette relation n'est cependant pas systématique en raison des possibilités de corrélations fictives.

TABLEAU 3.22: DEBITS MASSIQUES DE CUIVRE (kg/jour) POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

DATES ¹	STATIONS	Adamsville St-Alphonse } Brigham }	St-Damase	St-Pie } }	St-Marcel
	Novembre 1974	N.F. ²	3.1	19.4	10.3
6.1					
F. ³		4.0	≤19.4 ⁴	13.7	69.8
		2.3			
Février 1975	N.F.	4.7	1.8	0.8	4.7
		3.4			
		0.3			
	F.	2.1	1.5	0.8	4.8
		0.7			
		0.2			
Avril 1975	N.F.	0.3	6.5	5.8	42.2
		0.9			
		0.3			
	F.	0.2	4.2	4.4	32.1
		0.7			
		0.3			
Août 1975	N.F.	0.1	0.6	0.4	4.6
		0.8			
		0.7			
	F.	0.1	0.6	0.4	2.4
		0.4			
		0.6			

¹ Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

² N.F. = échantillon non filtré.

³ F. = échantillon filtré.

⁴ La concentration de cuivre de l'échantillon filtré n'a pas été mesurée (voir le Tableau 3.16A) et il est supposé qu'elle est plus faible ou égale à celle de l'échantillon non filtré.

TABLEAU 3.23: DEBITS MASSIQUES DE CUIVRE (kg/jour) POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

DATES ¹	STATIONS	St-Gérard	Lennoxville	Massawippi	Bromptonville	Richmond	Pierreville
Novembre 1974	N.F. ²	2.2	78.0	43.1	207.1	201.3	300.2
	F. ³	2.0	59.3	32.8	169.0	128.4	141.3
Février 1975	N.F.	78.7	38.4	1.4	44.2	70.4	493.1
	F.	42.8	36.8	0.9	36.4	69.7	42.7
Avril 1975	N.F.	261.2	240.4	26.4	368.5	556.8	471.1
	F.	224.4	195.2	13.9	238.6	313.2	99.5
Août 1975	N.F.	24.8	19.1	0.6	20.8	13.7	15.5
	F.	24.0	17.1	0.4	14.1	11.1	14.6

¹ Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

² N.F. = échantillon non filtré.

³ F. = échantillon filtré.

TABLEAU 3.24: DEBITS MASSIQUES DE ZINC (kg/jour) POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

DATES ¹ \ STATIONS		Adamsville St-Alphonse Brigham		St-Damase	St-Pie	St-Marcel	
			}			}	}
Février 1975	N.F. ²	0.7	}	6.4	4.2	}	17.2
		5.5					
		1.3					
	F. ³	0.8	}	6.4	4.1	}	17.4
		5.3					
		1.2					
Avril 1975	N.F.	2.3	}	25.1	35.5	}	126.5
		11.3					
		0.5					
	F.	1.5	}	20.9	32.6	}	91.1
		10.5					
		0.5					
Août 1975	N.F.	0.2	}	0.9	0.6	}	4.6
		0.5					
		0.3					
	F.	0.1	}	0.8	0.4	}	3.0
		0.4					
		0.2					

¹ Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

TABLEAU 3.25: DEBITS MASSIQUES DE ZINC (kg/jour) POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

DATES ¹	STATIONS		St-Gérard	Lennoxville	Massawippi	Bromptonville	Richmond	Pierreville
		N.F. ²		38.9	43.1	8.6	78.4	147.7
Février 1975	F. ³		32.4	42.3	7.1	58.8	122.4	53.9
	N.F.		≥188.3 ⁴	373.7	--	≥214.1 ⁴	981.4	783.0
Avril 1975	F.		188.3	273.7	--	214.1	473.3	159.3
	N.F.		11.3	11.4	2.2	31.6	14.1	16.7
Août 1975	F.		9.7	10.2	0.9	15.8	15.2	10.5

¹ Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

⁴ La concentration de zinc de l'échantillon non filtré n'a pas été mesurée (voir le Tableau 3.16C) et il est supposé qu'elle est plus grande ou égale à celle de l'échantillon filtré.

TABLEAU 3.26: INTERPRETATIONS POSSIBLES DES BILANS OBTENUS POUR LES ECHANTILLONS FILTRES ET NON FILTRES.

Bilan ¹		Interprétations possibles ⁴
N.F. ²	F. ³	
+	+	Les apports excèdent les pertes dans le tronçon
+	0	Les apports excèdent les pertes dans le tronçon et il est possible que le métal soit lié aux sédiments en suspension lorsque les apports atteignent le cours d'eau principal
+	-	Les apports excèdent les pertes dans le tronçon de plus: - une quantité de métal est transférée de la solution aux sédiments (en suspension ou de fond) par précipitation, adsorption ou échange d'ion et/ou - une quantité de métal est transférée de la solution au biota par adsorption, complexation ou échange d'ion
-	+	Les pertes excèdent les apports dans le tronçon. Les pertes sont probablement dues: - à une sédimentation et/ou - à une incorporation dans le biota de plus, il y a possiblement mise en solution du métal lié aux sédiments (en suspension ou de fond).
-	0	Les pertes excèdent les apports dans le tronçon. Ces pertes sont probablement dues: - à une sédimentation et/ou - à une incorporation dans le biota
-	-	Les pertes excèdent les apports dans le tronçon. Ces pertes sont probablement dues: - à une sédimentation et/ou - à une incorporation dans le biota de plus, une partie du métal est transférée de la solution - aux sédiments (en suspension ou de fond) par précipitation, adsorption ou échange d'ion et/ou - au biota par adsorption, complexation, échange d'ion ou incorporation
0	0	Les pertes égalent les apports dans le tronçon. De plus, on peut supposer que les stations d'échantillonnage sont trop rapprochées
0	+	Les pertes égalent les apports dans le tronçon De plus, il y a probablement mise en solution de métal lié: - aux sédiments en suspension - à la surface du biota
0	-	Les pertes égalent les apports dans le tronçon De plus, une partie du métal est transférée de la solution - aux sédiments en suspension par précipitation, adsorption ou échange d'ion et/ou - au biota par adsorption, complexation ou échange d'ion

¹ +, 0, - indiquent respectivement un bilan positif, nul et négatif.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F: échantillon filtré.

⁴ Les interprétations présentées ne tiennent compte que du résultat observé pour le bilan, ce qui correspond à un effet global; d'autres mécanismes que ceux mentionnés peuvent donc jouer un rôle dans le tronçon, mais il n'est pas prépondérant.

TABEAU 3.27: GAINS OU PERTES DE CUIVRE ET DE ZINC DANS DIFFERENTS TRONCONS DE COURS D'EAU ET A DIFFERENTES DATES. BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

Stations définissant le tronçon	Date	Gain (+) ou perte (-) dans le tronçon							
		Cuivre				Zinc			
		ΔQ_m (kg/j)		$\frac{\Delta Q_m}{\Sigma Q_{m_i}}$ (%)		ΔQ_m (kg/j)		$\frac{\Delta Q_m}{\Sigma Q_{m_i}}$ (%)	
NF ¹	F ²	NF	F	NF	F	NF	F		
Adamsville St-Alphonse Brigham } → St-Damase	Novembre 1974	+6.2	≤+9.0	+47	≤+87	---3	---3	---3	---3
	Février 1975	-1.3	-1.0	-42	-40	-1.1	-0.9	-15	-12
	Avril 1975	+5.0	+3.0	+333	+250	+11.0	+8.4	+78	+67
	Août 1975	-1.0	-0.5	-63	-45	-0.1	+0.1	-10	+14
St-Damase St-Pie } → St-Marcel	Novembre 1974	+33.0	≥+36.7	+111		---3	---3	---3	---3
	Février 1975	+2.1	+2.5	+81	+109	+6.6	+6.9	+62	+66
	Avril 1975	+29.9	+243	23.5	+273	+65.9	+37.6	+109	+70
	Août 1975	+3.6	+1.4	+360	+140	+3.1	+1.8	+207	+150

¹ NF: échantillon non filtré.

² F: échantillon filtré.

³ : valeur manquante.

TABLEAU 3.28: GAINS OU PERTES DE CUIVRE ET DE ZINC DANS DIFFERENTS TRONCONS DE COURS D'EAU ET A DIFFERENTES DATES. BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

Stations définissant le tronçon	Date	Gain (+) ou perte (-) dans le tronçon							
		Cuivre				Zinc			
		ΔQ_m (kg/j)		$\frac{\Delta Q_m}{\Sigma Q_{m_i}}$ (%)		ΔQ_m (kg/j)		$\frac{\Delta Q_m}{\Sigma Q_{m_i}}$ (%)	
NF ¹	F ²	NF	F	NF	F	NF	F		
St-Gérard → Lennoxville	Novembre 1974	+75.8	+57.3	+3445	+2865	---3	---3	---3	---3
	Février 1975	-40.3	-6.0	-51	-14	+4.2	+9.9	+11	+31
	Avril 1975	-20.8	-29.2	-8	-13	≤+185.4	+85.4		+45
	Août 1975	-5.7	-6.9	-23	-29	+0.1	+0.5	0	+5
Lennoxville } Massawippi } → Bromptonville	Novembre 1975	+86.0	+76.9	+71	+83	---3	---3	---3	---3
	Février 1975	+4.4	-1.3	+11	-3	+26.7	+9.4	+52	+19
	Avril 1975	+101.7	+29.5	+38	+14	≤+59.6			<-22
	Août 1975	+1.1	-3.4	+6	-19	+18	+4.7	+132	+42
Bromptonville → Richmond	Novembre 1974	-5.8	-40.6	-3	-24	---3	---3	---3	---3
	Février 1975	+26.2	+33.3	+59	+91	+69.3	+63.6	+88	+108
	Avril 1975	+188.3	+74.6	+51	+31	≤+767.3	+259.2		+121
	Août 1975	-7.1	-3.0	-34	-21	-17.5	-0.6	-55	-4
Richmond → Pierreville	Novembre 1974	+98.9	+12.9	+49	+10	---3	---3	---3	---3
	Février 1975	+422.7	-27.0	+600	-39	-60.9	-68.5	-41	-56
	Avril 1975	-85.7	-213.7	-15	-68	-198.4	-314.0	-20	-66
	Août 1975	+1.8	+3.5	+13	+32	+2.6	-4.7	+18	-31

¹ NF.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

³ : valeur manquante.

TABLEAU 3.29: DEBITS MASSIQUES SPECIFIQUES (kg/km²-j) DE CUIVRE POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

DATES ¹	STATIONS	Adamsville St-Alphonse Brigham	St-Damase	St-Pie	St-Marcel
	Novembre 1974	N.F. ²	0.0063 0.0208 0.0085	0.0131	0.0062
F. ³		0.0061 0.0160 0.0072	≤0.0131 ⁴	0.0082	0.0171
Février 1975	N.F.	0.0006 0.0071 0.0015	0.0013	0.0005	0.0012
	F.	0.0004 0.0054 0.0015	0.0010	0.0005	0.0012
Avril 1975	N.F.	0.0006 0.0031 0.0006	0.0044	0.0035	0.0103
	F.	0.0004 0.0024 0.0006	0.0028	0.0026	0.0078
Août 1975	N.F.	0.0002 0.0027 0.0015	0.0004	0.0002	0.0011
	F.	0.0002 0.0014 0.0013	0.0004	0.0002	0.0006

¹ Pour les dates précises d'échantillonnage, voir le Tableau 3.15.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

⁴ La concentration de cuivre de l'échantillon filtré n'a pas été mesurée (voir le Tableau 3.16A) et il est supposé qu'elle est plus faible ou égale à celle de l'échantillon filtré.

TABLEAU 3.30: DEBITS MASSIQUES SPECIFIQUES (kg/km²-j) DE CUIVRE POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

DATES ¹	STATIONS	St-Gérard	Lennoxville	Massawippi	Bromptonville	Richmond	Pierreville
		Novembre 1974	N.F. ²	0.0013	0.0184	0.0370	0.0254
	F. ³	0.0012	0.0140	0.0282	0.0207	0.0139	0.0138
Février 1975	N.F.	0.0456	0.0904	0.0012	0.0054	0.0076	0.0482
	F.	0.0248	0.0087	0.0008	0.0045	0.0076	0.0042
Avril 1975	N.F.	0.1510	0.0566	0.0227	0.0452	0.0603	0.0460
	F.	0.1300	0.0460	0.0119	0.0293	0.0339	0.0097
Août 1975	N.F.	0.0144	0.0045	0.0005	0.0026	0.0015	0.0015
	F.	0.0139	0.0040	0.0003	0.0017	0.0012	0.0014

¹: Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

²: N.F.: échantillon non filtré.

³: F.: échantillon filtré.

TABLEAU 3.31: DEBITS MASSIQUES SPECIFIQUES (kg/km²-j) DE ZINC POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

DATES ¹	STATIONS	Adamsville St-Alphonse Brigham	St-Damase	St-Pie	St-Marcel
	Février 1975	N.F. ²	0.0014 0.0187 0.0028	0.0043	0.0025
F. ³		0.0016 0.0180 0.0026	0.0043	0.0024	0.0043
Avril 1975	N.F.	0.0047 0.0384 0.0011	0.0170	0.0213	0.0309
	F.	0.0031 0.0357 0.0011	0.0141	0.0196	0.0223
Août 1975	N.F.	0.0004 0.0017 0.0006	0.0006	0.0004	0.0011
	F.	0.0002 0.0014 0.0004	0.0005	0.0002	0.0007

¹ Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

TABLEAU 3.32: DEBITS MASSIQUES SPECIFIQUES (kg/km²-j) DE ZINC POUR LE BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

DATES ¹	STATIONS	St-Gérard	Lennoxville	Massawippi	} Bromptonville	Richmond	Pierreville	
Février 1975	N.F. ²	0.0226	0.0102	0.0074	}	0.0096	0.0160	0.085
	F. ³	0.0188	0.0100	0.0061		0.0072	0.0133	0.0053
Avril 1975	N.F.	≥0.1091 ⁴	0.0880	---	}	≥0.0262 ⁴	0.1060	0.0765
	F.	0.1091	0.0645	---		0.0262	0.0759	0.0156
Août 1975	N.F.	0.0066	0.0027	0.0019	}	0.0039	0.0015	0.0016
	F.	0.0056	0.0024	0.0008		0.0019	0.0017	0.0010

¹ Pour les dates précises des échantillonnages, voir le Tableau 3.15.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

⁴ La concentration de zinc de l'échantillon non filtré n'a pas été mesurée (voir le Tableau 3.16C) et il est supposé qu'elle est plus grande ou égale à celle de l'échantillon filtré.

TABLEAU 3.33: COMPARAISON DES VALEURS MOYENNES¹ DES DÉBITS MASSIQUES SPÉCIFIQUES AUX DIFFÉRENTES STATIONS DE LA YAMASKA ET DE LA SAINT-FRANÇOIS AVEC CELLES OBTENUES POUR D'AUTRES BASSINS.

Rivière bassin ou station	Superficie du bassin ² (km ²)	Débit moyen (m ³ /sec)	Débit massique spécifique et écart type (kg/km ² -j x 10 ⁴)		Remarques
			Cu	Zn	
St-Joseph	11,888	96.2	29 ± 7	48 ± 37	Référence: Robbins <i>et al.</i> (1972) Tributaires du lac Michigan: les valeurs de débit massique sont des moyennes pour sept échantillonnages en 1971: 6 février, 25 mai, 26 mai, ? juin, 25 juillet, 21 septembre, ? octobre; les échantillons étaient filtrés sur membrane (0.45 µm)
Kalamazoo	5,258	36.7	17 ± 2	29 ± 13	
Grand	14,426	95.1	59 ± 46	61 ± 62	
Muskegon	7,200	53.5	20 ± 4	29 ± 16	
White River	1,243	10.4	10 ± 1	35 ± 27	
Père Marquette	1,944	17.2	13 ± 3	31 ± 14	
Manistee	5,206	54.7	22 ± 1	20 ± 6	
Boardman	906	5.3	10 ± 0	11 ± 0	
Stockley Branch	13.6	0.194	47		Référence: Biggs <i>et al.</i> (1973) Cours d'eau du Delaware, Etats-Unis; les valeurs de débit massique sont des moyennes annuelles pour des échantillonnages bi-mensuels effectués en 1972-73; les échantillons étaient filtrés sur membrane (0.8 µm)
Sowbridge	18.3	0.274	36		
Marshyhope	113.7	--	38		
Beaverdam Creek	7.3	--	43		
Murderkill River	35.2	0.496	54		
Blackbird Creek	10.0	0.118	69		
White Clay Creek	172.8	2.08	70		
Acamsville	490	12.9	18 ± 29	16 ± 15	Référence: ce travail ¹ Les valeurs de débit massique sont des moyennes pour quatre échantillonnages (Cu) ou trois échantillonnages (Zn); les échantillons étaient filtrés sur membrane (0.45 µm)
Saint-Alphonse	294	7.9	63 ± 67	---	
Brigham	470	12.7	27 ± 31	14 ± 11	
Saint-Damase	1,479	45.0	14 ± 13	63 ± 70	
Saint-Pie	1,665	34.2	29 ± 37	74 ± 106	
Saint-Marcel	4,093	100.5	67 ± 77	91 ± 116	
Saint-Gérard	1,725	45.3	425 ± 591	445 ± 563	
Lennoxville	4,246	117.2	182 ± 190	256 ± 339	
Massawippi	1,164	31.1	103 ± 131	---	
Bromptonville	8,157	222.2	141 ± 132	118 ± 128	
Richmond	9,233	251.9	142 ± 142	303 ± 399	
Pierreville	10,236	276.3	73 ± 56	73 ± 75	

¹ Pour les valeurs individuelles de débit massique spécifique, voir les Tableaux 3.29 à 3.32.

² Pour les stations de la Yamaska et de la Saint-François, les superficies de bassin correspondent à celles en amont des stations.

TARLEAU 3.34: CONCENTRATIONS MOYENNES ET EXTREMES DE FER ET DE MANGANESE DANS LES EAUX DES BASSINS DE LA YAMASKA ET DE LA SAINT-FRANCOIS.

Stations d'échantillonnage	Fer			Manganèse			
	NOMBRE DE MESURES	Gamme de concentrations (ppm)	Concentration moyenne ¹ (ppm)	NOMBRE DE MESURES	Gamme de concentrations (ppm)	Concentration moyenne ¹ (ppm)	
Rivière Yamaska							
Adamsville	N.F. ²	19	0.060 - 0.250	0.154 (19)	19	<0.050 - 0.140	0.080 (10)
	F. ³	19	<0.010 - 0.110	0.064 (18)	19	<0.050 - 0.100	0.066 (7)
Saint-Alphonse (aval)	N.F.	19	0.220 - 1.600	0.534 (19)	19	0.060 - 0.560	0.214 (19)
	F.	19	0.070 - 0.500	0.256 (19)	19	0.050 - 0.520	0.136 (19)
Brigham (aval)	N.F.	19	0.180 - 0.510	0.291 (19)	19	<0.050 - 0.420	0.108 (18)
	F.	19	0.050 - 0.190	0.115 (19)	19	<0.050 - 0.100	0.069 (15)
Saint-Damase	N.F.	17	0.230 - 0.920	0.422 (17)	17	0.060 - 0.390	0.119 (17)
	F.	18	0.020 - 0.200	0.101 (18)	18	<0.050 - 0.310	0.099 (15)
Saint-Pie	N.F.	18	0.180 - 1.800	0.452 (18)	18	<0.050 - 0.210	0.091 (15)
	F.	19	0.030 - 0.240	0.136 (19)	19	<0.050 - 0.110	0.074 (12)
Saint-Marcel	N.F.	18	0.160 - 1.400	0.403 (18)	18	<0.050 - 0.150	0.081 (16)
	F.	19	0.010 - 0.120	0.081 (19)	19	<0.050 - 0.090	0.063 (6)
Rivière Saint-François							
Rivière au Saumon	N.F.	18	0.100 - 0.290	0.196 (18)	18	<0.050 - 0.070	0.060 (4)
	F.	17	0.050 - 0.210	0.116 (17)	17	<0.050 - 0.060	0.057 (3)
Saint-Gérard	N.F.	18	0.080 - 0.200	0.119 (18)	18	<0.050 - 0.050	0.050 (1)
	F.	16	0.040 - 0.130	0.089 (16)	17	<0.050 - 0.050	0.050 (1)
Lennoxville	N.F.	36	0.090 - 0.550	0.221 (36)	36	<0.050 - 0.120	0.064 (14)
	F.	35	0.070 - 0.500	0.133 (35)	35	<0.050 - 0.060	0.053 (7)
Massawippi	N.F.	18	0.190 - 1.900	0.457 (18)	18	<0.050 - 0.130	0.079 (8)
	F.	18	0.030 - 0.480	0.124 (18)	18	<0.050 - 0.070	0.070 (2)
Magog	N.F.	17	0.030 - 0.100	0.064 (17)	17	<0.050 - 0.050	0.053 (3)
	F.	17	<0.010 - 0.050	0.020 (16)	17	-	-
Bromptonville	N.F.	18	0.100 - 0.410	0.234 (18)	18	<0.050 - 0.090	0.059 (11)
	F.	18	0.050 - 0.180	0.101 (18)	18	<0.050 - 0.060	0.060 (1)
Richmond	N.F.	17	0.180 - 1.100	0.396 (17)	17	<0.050 - 0.220	0.092 (12)
	F.	17	0.050 - 0.690	0.177 (17)	17	<0.050 - 0.160	0.076 (8)
Pierreville	N.F.	18	0.240 - 3.900	0.695 (18)	18	<0.050 - 0.900	0.156 (17)
	F.	18	0.070 - 0.280	0.156 (18)	18	<0.050 - 0.080	0.057 (6)

¹ Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de valeurs utilisées pour le calcul de la moyenne; les résultats présentés comme inférieurs à la limite de sensibilité ont été éliminés.

² N.F.: Echantillon non filtré.

³ F.: Echantillon filtré.

⁴ Toutes les concentrations sont inférieures à la limite de détection.

TABLEAU 3.35: CONCENTRATIONS DE FER. - COEFFICIENTS DE CORRELATION¹ ENTRE LES DIFFERENTES STATIONS SITUÉES DANS LES BASSINS DES RIVIÈRES YAMASKA ET SAINT-FRANÇOIS.

Rivière Yamaska												
	Adamsville		St-Alphonse		Brigham		St-Damase		St-Pie		St-Marcel	
	N.F. ²	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
Adamsville	N.F. ²	X										
	F. ²		X									
St-Alphonse	N.F.	0.086(19)	X									
	F.	0.123(19)		X								
Brigham	N.F.	<u>0.598</u> (19)	0.179(19)	X								
	F.	0.190(19)	0.222(19)		X							
St-Damase	N.F.	³	³	³	³	X						
	F.	³	³	³	³		X					
St-Pie	N.F.	³	³	³	³	<u>0.703</u> (17)	X					
	F.	³	³	³	³	0.390(18)		X				
St-Marcel	N.F.	³	³	³	³	<u>0.667</u> (17)	0.110(18)	X				
	F.	³	³	³	³	0.119(18)	0.155(19)		X			

Rivière Saint-François																
	Riv. au Saumon		St-Gérard		Lennoxville		Massawippi		Magog		Bromptonville		Richmond		Pierreville	
	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
Riv. au Saumon	N.F.	X														
	F.		X													
St-Gérard	N.F.	-0.016(17)	X													
	F.	-0.267(15)		X												
Lennoxville	N.F.	0.348(17)	-0.170(17)	X												
	F.	<u>0.719</u> (16)	-0.194(15)		X											
Massawippi	N.F.	³	³	³	0.102(17)	X										
	F.	³	³	³	0.240(17)		X									
Magog	N.F.	³	³	³	0.260(17)	-0.057(17)	X									
	F.	³	³	³	-0.059(17)	-0.282(17)		X								
Bromptonville	N.F.	³	³	³	<u>0.860</u> (17)	0.450(17)	0.385(17)	X								
	F.	³	³	³	0.605(17)	0.812(17)	-0.261(17)		X							
Richmond	N.F.	³	³	³	<u>0.627</u> (17)	0.425(17)	-0.021(17)	0.690(17)								
	F.	³	³	³	0.159(17)	0.336(17)	0.305(17)	0.277(17)								
Pierreville	N.F.	³	³	³	-0.161(17)	-0.234(17)	-0.078(17)	-0.342(17)	-0.196(17)	X						
	F.	³	³	³	0.464(17)	0.724(17)	-0.275(17)	0.838(17)	0.531(17)		X					

¹ Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance de 98%) ou par un trait pointillé (niveau de confiance de 95%); le chiffre entre parenthèses représente le nombre de valeurs utilisées.

² N.F.: échantillon non filtré; F.: échantillon filtré.

³ Trop de différence dans les dates d'échantillonnage (> 2 jours).

TABLEAU 3.36: CONCENTRATIONS DE MANGANESE, - COEFFICIENTS DE CORRELATION¹ ENTRE LES DIFFERENTES STATIONS SITUES DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Rivière Yamaska													
		Adamsville		St-Alphonse		Brigham		St-Damase		St-Pie		St-Marcel	
		N.F. ²	F. ²	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
Adamsville	N.F. ²	X											
	F. ²		X										
St-Alphonse	N.F.	0.050(10)		X									
	F.	<u>0.844(7)</u>			X								
Brigham	N.F.	<u>0.872(10)</u>		0.299(18)		X							
	F.		<u>4</u>	0.214(15)			X						
St-Damase	N.F.	<u>3</u>		<u>3</u>		<u>3</u>		X					
	F.		<u>3</u>		<u>3</u>		<u>3</u>		X				
St-Pie	N.F.	<u>3</u>		<u>3</u>		<u>3</u>		0.403(14)		X			
	F.		<u>3</u>		<u>3</u>		<u>3</u>	0.518(10)			X		
St-Marcel	N.F.	<u>3</u>		<u>3</u>		<u>3</u>		<u>0.620(15)</u>		<u>0.369(15)</u>		X	
	F.		<u>3,4</u>		<u>3</u>		<u>3</u>	<u>0.938(5)</u>		<u>0.820(6)</u>			X

Rivière Saint-François																	
		Riv. au Saumon		St-Gérard		Lennoxville		Massawippi		Magog		Bromptonville		Richmond		Pierreville	
		N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.	N.F.	F.
Riv. au Saumon	N.F.	X															
	F.		X														
St-Gérard	N.F.	<u>4</u>		X													
	F.		<u>4</u>		X												
Lennoxville	N.F.	<u>4</u>		<u>4</u>		X											
	F.		<u>4</u>		<u>4</u>		X										
Massawippi	N.F.	<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		0.0(4)		X									
	F.		<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>4</u>		X								
Magog	N.F.	<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>4</u>		-0.610(3)		X							
	F.		<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		X						
Bromptonville	N.F.	<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>0.947(6)</u>		-0.129(5)		-0.500(3)		X					
	F.		<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		X				
Richmond	N.F.	<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>0.695(7)</u>		-0.003(6)		-0.548(3)		<u>0.943(10)</u>		X			
	F.		<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		X		
Pierreville	N.F.	0.650(4)		<u>3,4</u>		-0.017(2)		0.338(7)		-0.999(3)		-0.303(10)		-0.260(12)		X	
	F.		<u>3,4</u>		<u>3,4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		<u>4</u>		X

¹ Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (Test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance de 92%) ou par un trait pointillé (niveau de confiance de 95%); le chiffre entre parenthèses représente le nombre de valeurs utilisées.

² N.F.: échantillon non filtré; F.: échantillon filtré.

³ Trop de différence dans les dates d'échantillonnage (> 2 jours).

⁴ Moins que deux valeurs de concentration.

TARLEAU 3.37: VARIATION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS DE FER ET DE MANGANESE. EXEMPLES D'INTERPRETATION DE CORRELATION OU D'ABSENCE DE CORRELATION.

Cas	Lien entre stations	Interprétation possible
Fe- Yamaska (Adamsville → Brigham) Mn- Yamaska (Adamsville → Brigham)	corrélation positive entre stations situées sur des tributaires différents	-source diffuse du métal, probablement d'origine géologique
Fe- Saint-François (Massawippi → Bromptonville)	corrélation positive entre une station située sur un tributaire et une autre située sur le cours d'eau principal, en aval du confluent	-apport important du tributaire ressenti à la station en aval; -source diffuse du métal, probablement d'origine géologique
Fe- Yamaska (St-Damase → St-Marcel) Fe- Saint-François (Lennoxville → Bromptonville; Bromptonville → Richmond) Mn- Yamaska (St-Damase → St-Marcel) Mn- Saint-François (Lennoxville → Bromptonville; Bromptonville → Richmond)	corrélation positive entre deux stations successives sur le cours d'eau principal	-les apports en amont de la première station sont ressentis à celle en aval -source diffuse du métal, probablement d'origine géologique
Fe- Yamaska (Adamsville → St-Alphonse; Brigham → St-Alphonse) Fe- Saint-François (Massawippi → Magog) Mn- Yamaska (Adamsville → St-Alphonse; St-Alphonse → Brigham) Mn- Saint-François (Massawippi → Magog)	pas de corrélation positive entre des stations situées sur des tributaires différents	-apports de type différent (ex. diffus vs ponctuel ou géologie différente) en amont des deux stations, ou apports ponctuels inconstants en amont de chacune -on ne mesure pas aux deux stations le même événement hydrologique -physiographie du territoire en amont des deux stations différentes (ex: présence ou absence de lac) -conditions physico-chimiques différentes (pe, pH, matière organique) en amont des deux stations
Fe- Yamaska (St-Pie → St-Marcel) Fe- Saint-François (Rivière au Saumon → Lennoxville; Magog → Bromptonville) Mn- Yamaska (St-Pie → St-Marcel) Mn- Saint-François (Massawippi → Bromptonville; Magog → Bromptonville)	pas de corrélation positive entre une station située sur un tributaire et une autre, située sur le cours d'eau principal, en aval du confluent	-apport peu important du tributaire -apports de type différent (ex: ponctuel vs diffus) en amont des deux stations, ou apports ponctuels inconstants en amont de chacune -apport inconstant dans le tributaire et l'échantillonnage ne respecte pas le temps de parcours entre les deux stations -on ne mesure pas aux deux stations le même événement hydrologique -physiographie du territoire en amont des deux stations différentes (ex: présence ou absence de lac) -conditions physico-chimiques différentes (pe, pH, matière organique) en amont des deux stations
Fe- Saint-François (St-Gérard → Lennoxville; Richmond → Pierreville) Mn- Saint-François (Richmond → Pierreville)	pas de corrélation positive entre deux stations successives sur le cours d'eau principal	-apports entre les deux stations sont beaucoup plus grands et de nature différente que ceux en amont de la première station -apports en amont de la première station sont ponctuels et inconstants et l'échantillonnage ne respecte pas le temps de parcours entre les deux stations -on ne mesure pas aux deux stations le même événement hydrologique

TABLEAU 3.38: CONCENTRATIONS MOYENNES DE FER ET DE MANGANESE DANS LES EAUX DES BASSINS DE LA YAMASKA ET DE LA SAINT-FRANCOIS.

Rivière Yamaska				
Métal		Valeur moyenne ¹ (ppm)	Ecart type (ppm)	Nombre de mesures
Fe	N.F. ²	0.433	0.467	349
	F. ³	0.135	0.091	358
Mn	N.F.	0.113	0.107	349
	F.	0.085	0.094	357
Rivière Saint-François				
Métal		Valeur moyenne (ppm)	Ecart type (ppm)	Nombre de mesures
Fe	N.F.	0.276	0.339	319
	F.	0.122	0.103	309
Mn	N.F.	0.052	0.068	318
	F.	0.037	0.030	311

¹ Pour les concentrations inférieures à la limite de détection on a utilisé la moitié de la valeur de cette limite.

² N.F.: échantillon non filtré.

³ F.: échantillon filtré.

TABLEAU 3.39: COEFFICIENTS DE CORRELATION^{1, 2} ENTRE LES CONCENTRATIONS DE FER ET DE MANGANESE AUX STATIONS SPECIALES DES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Rivière Yamaska			Rivière Saint-François		
Station d'échantillonnage		Coefficient de corrélation entre [Fe] et [Mn]	Station d'échantillonnage		Coefficient de corrélation entre [Fe] et [Mn]
Adamsville	N.F. ³	0.472 (10) ⁵	Rivière Au Saumon	N.F.	-0.543 (4) ⁵
	F. ⁴	0.380 (7)		F.	-0.803
Saint-Alphonse (aval)	N.F.	<u>0.724</u> (19)	Saint-Gérard	N.F.	-
	F.	0.325 (19)		F.	-
Brigham (aval)	N.F.	-0.065 (18)	Lennoxville	N.F.	0.316 (14)
	F.	-0.009 (15)		F.	-0.177 (7)
Saint-Damase	N.F.	<u>0.586</u> (17)	Massawippi	N.F.	0.119 (18)
	F.	-0.074 (15)		F.	-
Saint-Pie	N.F.	<u>0.775</u> (15)	Magog	N.F.	0.945 (3)
	F.	-0.230 (12)		F.	-
Saint-Marcel	N.F.	<u>0.622</u> (16)	Bromptonville	N.F.	<u>0.657</u> (11)
	F.	-0.109 (6)		F.	-
			Richmond	N.F.	<u>0.878</u> (12)
				F.	0.430 (8)
			Pierreville	N.F.	<u>0.959</u> (17)
				F.	-0.290 (6)

¹ Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance de 98%) ou par un trait pointillé (niveau de confiance de 95%).

² Seules les concentrations de fer et de manganèse supérieures à la limite de sensibilité ont été utilisées pour le calcul.

³ N.F.: Echantillon non filtré.

⁴ F.: Echantillon filtré.

⁵ Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de valeurs utilisées pour le calcul.

TABEAU 3.40: COEFFICIENTS DE CORRELATION ^{1,2} ENTRE LES CONCENTRATIONS DE FER, DE MANGANESE ET DE SEDIMENTS EN SUSPENSION DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Rivière Yamaska					
		Fe		Mn	
		N.F. ³	F. ⁴	N.F.	F.
Fe	N.F.	X			
	F.	<u>0.119</u> (349) ⁵	X		
Mn	N.F.	<u>0.418</u> (305)	⁶	X	
	F.	⁶	<u>0.300</u> (249)	<u>0.908</u> (235)	X
Sédiments en suspension		<u>0.628</u> (281)	⁶	0.066 (244)	⁶
Rivière Saint-François					
		Fe		Mn	
		N.F.	F.	N.F.	F.
Fe	N.F.	X			
	F.	<u>0.604</u> (309)	X		
Mn	N.F.	<u>0.825</u> (128)	⁶	X	
	F.	⁶	<u>0.596</u> (74)	<u>0.583</u> (68)	X
Sédiments en suspension		<u>0.545</u> (252)	⁶	<u>0.796</u> (101)	⁶

- ¹ Lorsqu'un coefficient de corrélation est significativement différent de zéro (Test de Student, N-2 degrés de liberté), il est souligné par un trait plein (niveau de confiance de 98%) ou par un trait pointillé (niveau de confiance de 95%).
- ² Seules les concentrations de fer et de manganèse supérieures à la limite de sensibilité ont été utilisées pour le calcul.
- ³ N.F.: Echantillon non filtré.
- ⁴ F.: Echantillon filtré.
- ⁵ Le chiffre entre parenthèses représente le nombre de valeurs utilisées pour le calcul.
- ⁶ Non calculé.

TABLEAU 3.41: RAPPORTS {F./N.F.}² POUR LE FER ET LE MANGANESE AUX STATIONS DES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Stations d'échantillonnage	Fer		Manganèse	
	Moyenne des rapports ² {F./N.F.}	Gamme de variation	Moyenne des rapports ² {F./N.F.}	Gamme de variation
Rivière Yamaska				
Adamsville	0.42 (19)	0.16 - 0.92	0.84 (6)	0.56 - 1.00
Saint-Alphonse (aval)	0.57 (19)	0.12 - 1.5	0.93 (19)	0.74 - 1.23
Brigham (aval)	0.42 (19)	0.13 - 0.78	0.77 (15)	0.50 - 1.00
Saint-Damase	0.28 (17)	0.05 - 0.57	0.82 (14)	0.58 - 1.09
Saint-Pie	0.39 (18)	0.04 - 0.67	0.78 (10)	0.47 - 1.20
Saint-Marcel	0.26 (18)	0.04 - 0.71	0.82 (6)	0.60 - 1.00
Rivière Saint-François				
Rivière au Saumon	0.58 (17)	0.33 - 0.94	0.86 (1)	-
Saint-Gérard	0.77 (16)	0.36 - 1.18	-	-
Lennoxville	0.64 (35)	0.17 - 1.00	0.88 (6)	0.63 - 1.00
Massawippi	0.30 (18)	0.07 - 0.63	0.85 (2)	0.70 - 1.00
Magog	0.32 (17)	0.20 - 0.67	-	-
Bromptonville	0.48 (18)	0.17 - 0.94	-	-
Richmond	0.42 (17)	0.18 - 0.71	0.83 (8)	0.44 - 1.20
Pierreville	0.36 (18)	0.03 - 0.71	0.73 (6)	0.10 - 1.00

¹ Moyenne des rapports des concentrations dans les échantillons filtrés sur les concentrations dans les échantillons non filtrés; calculé selon

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \{F./N.F.\}_i$$

² Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de valeurs utilisées pour le calcul; seules les concentrations de fer et de manganèse supérieures à la limite de sensibilité ont été utilisées.

TABLEAU 3.42: FREQUENCE DE DEPASSEMENT DES NORMES POUR L'EAU POTABLE¹ POUR LE FER ET LE MANGANESE DANS LES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

Rivière Yamaska				Rivière Saint-François			
Stations d'échantillonnage		Fréquence de dépassement ² (%)		Stations d'échantillonnage		Fréquence de dépassement ² (%)	
		Fe	Mn			Fe	Mn
Adamsville	N.F. ³	5 (19)	53 (19)	Rivière au Saumon	N.F. ³	0 (18)	22 (18)
	F. ⁴	0 (19)	37 (19)		F. ⁴	0 (17)	18 (17)
Saint-Alphonse (aval)	N.F.	74 (19)	100 (19)	Saint-Gérard	N.F.	0 (18)	6 (18)
	F.	32 (19)	100 (19)		F.	0 (16)	6 (17)
Brigham (aval)	N.F.	42 (19)	95 (19)	Lennoxville	N.F.	14 (36)	39 (36)
	F.	0 (19)	79 (19)		F.	3 (35)	20 (35)
Saint-Damase	N.F.	71 (17)	100 (17)	Massawippi	N.F.	56 (18)	44 (18)
	F.	0 (18)	83 (18)		F.	11 (18)	11 (18)
Saint-Pie	N.F.	67 (18)	83 (18)	Magog	N.F.	0 (17)	18 (17)
	F.	0 (19)	63 (19)		F.	0 (17)	0 (17)
Saint-Marcel	N.F.	61 (18)	89 (18)	Bromptonville	N.F.	22 (18)	61 (18)
	F.	0 (19)	32 (17)		F.	0 (18)	6 (18)
				Richmond	N.F.	53 (17)	71 (17)
					F.	12 (17)	47 (17)
				Pierreville	N.F.	83 (18)	94 (18)
					F.	0 (18)	33 (18)

¹ Les normes choisies sont de 0,300 ppm pour le fer et de 0,050 ppm pour le manganèse.

² Les chiffres entre parenthèses correspondent aux nombres de valeurs mesurées.

³ N.F.: Echantillon non filtré.

⁴ F.: Echantillon filtré.

TABLEAU 3.43: DÉBITS MASSIQUES JOURNALIERS MOYENS DE FER DANS LE BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

Stations d'échantillonnage			Q _m journalier moyen (kg/j) pour la période du				
			1/3/74 au 31/5/74 (printemps)	1/6/74 au 31/8/74 (été)	1/9/74 au 15/12/74 (automne)	16/12/74 au 28/2/75 (hiver)	1/3/74 au 28/2/75 (année)
7	Adamsville	N.F. ¹	473	257	117	80	234
		F. ²	129	95	57	48	83
15	Waterloo (aval)	N.F.	84	35	37	19	44
		F.	28	18	8	9	16
16	Granby (aval)	N.F.	368	194	134	149	211
		F.	123	120	90	62	100
17	Saint-Alphonse (aval)	N.F.	648	263	197	216	331
		F.	231	182	115	97	157
18	Cowansville (aval)	N.F.	655	296	264	134	344
		F.	156	138	129	42	120
19	Brigham (aval)	N.F.	784	270	258	177	377
		F.	191	119	115	63	125
6	Farnham	N.F.	2160	806	608	449	1020
		F.	537	325	251	203	332
5	Saint-Damase	N.F.	2540	1650	1550	1050	1720
		F.	853	332	373	280	465
11	Roxton Falls	N.F.	512	452	265	123	345
		F.	258	364	171	91	225
14	Rivière Saint-Na- zaire	N.F.	759	425	223	189	402
		F.	312	187	92	115	176
12	Saint-Hector	N.F.	1780	806	556	442	903
		F.	759	583	273	269	473
13	Saint-Pie	N.F.	1820	887	1850	1260	1480
		F.	887	452	297	273	480
4	Douville	N.F.	5310	3810	2180	1440	3230
		F.	1890	740	573	603	952
3	Autoroute 20	N.F.	4880	2050	2340	1640	2760
		F.	1700	577	548	573	850
10	Rivière Chibouet	N.F.	424	104	84	107	179
		F.	139	15	20	47	54
9	Rivière Salvail	N.F.	985	263	230	186	420
		F.	202	17	17	44	69
2	Saint-Marcel	N.F.	5290	3630	2160	1460	3180
		F.	2140	477	535	569	932
8	Rivière David	N.F.	989	357	183	255	445
		F.	268	36	28	68	99
1	Yamaska	N.F.	7190	4530	2810	1890	4160
		F.	2410	645	568	611	1060

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABEAU 3.44: DEBITS MASSIQUES JOURNALIERS MOYENS DE FER DANS LE BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

Stations d'échantillonnage			Q _m journalier moyen (kg/j) pour la période du				
			1/3/74 au 31/5/74 (printemps)	1/6/74 au 31/8/74 (été)	1/9/74 au 15/12/74 (automne)	16/12/74 au 28/2/75 (hiver)	1/3/74 au 28/2/75 (année)
10	Disraëli	N.F. ¹	720	179	191	382	361
		F. ²	470	143	134	197	234
9	Saint-Gérard	N.F.	1030	242	169	275	426
		F.	721	151	130	288	316
17	Rivière Au Saumon	N.F.	806	382	470	188	474
		F.	414	241	337	50	279
8	Au Saumon	N.F.	1940	996	1020	447	1130
		F.	1290	587	782	422	786
7	East Angus	N.F.	2550	1450	1350	595	1520
		F.	1580	774	872	467	942
16	Rivière Eaton	N.F.	466	186	173	78	231
		F.	185	82	109	37	107
6	Ascot Corner	N.F.	4260	2010	1960	961	2350
		F.	1940	1020	1100	520	1170
5	Lennoxville	N.F.	4040	2820	1570	717	2330
		F.	1730	1480	1110	560	1250
15	Rivière Ascot	N.F.	972	144	114	34	321
		F.	109	55	45	15	57
14	Massawippi	N.F.	3250	720	1030	373	1350
		F.	336	169	272	157	239
12	Lac Memphrémagog	N.F.	439	162	249	66	237
		F.	193	88	84	30	101
13	Lac Magog	N.F.	544	267	207	86	282
		F.	206	66	72	31	96
4	Bromptonville	N.F.	7490	5620	3300	1370	4540
		F.	2860	1520	1620	1000	1780
3	Richmond	N.F.	13000	11500	5550	2700	8340
		F.	4350	5590	2750	1290	3570
2	Drummondville	N.F.	13100	7600	5630	2570	7390
		F.	3610	3140	3220	1780	3000
11	Saint-Germain	N.F.	1120	635	198	303	561
		F.	546	187	110	158	249
1	Pierreville	N.F.	42200	10500	5470	5360	16000
		F.	4100	3240	3380	1830	3210

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.45: DEBITS MASSIQUES MOYENS JOURNALIERS DE MANGANESE DANS LE BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

Stations d'échantillonnage			Q _m journalier moyen (kg/j) pour la période du				
			1/3/74 au 31/5/74 (printemps)	1/6/74 au 31/8/74 (été)	1/9/74 au 15/12/74 (automne)	16/12/74 au 28/2/75 (hiver)	1/3/74 au 28/3/75 (année)
7	Adamsville	N.F. ¹	138	90	29	26	71
		F. ²	93	53	26	16	48
15	Waterloo (aval)	N.F.	38	8	16	11	18
		F.	32	9	14	11	17
16	Granby (aval)	N.F.	110	76	53	91	81
		F.	129	73	49	85	83
17	Saint-Alphonse (aval)	N.F.	226	124	97	115	140
		F.	214	114	85	107	129
18	Cowansville (aval)	N.F.	206	97	126	40	121
		F.	122	90	119	29	94
19	Brigham (aval)	N.F.	232	83	80	48	113
		F.	123	65	46	37	68
6	Farnham	N.F.	598	221	153	184	289
		F.	375	118	105	161	188
5	Saint-Damase	N.F.	822	342	252	260	420
		F.	923	159	161	193	359
11	Roxton Falls	N.F.	102	85	43	26	65
		F.	56	80	31	22	48
12	Rivière Saint-Na- zaire	N.F.	165	49	39	33	72
		F.	137	37	29	34	60
12	Saint-Hector	N.F.	685	130	75	62	240
		F.	386	119	45	53	151
13	Saint-Pie	N.F.	598	162	184	186	283
		F.	529	114	104	108	215
4	Douville	N.F.	1570	677	361	354	743
		F.	1590	326	178	270	590
3	Autoroute 20	N.F.	1360	482	351	358	639
		F.	1300	158	196	294	488
10	Rivière Chibouet	N.F.	83	25	6	10	31
		F.	61	15	5	12	23
9	Rivière Salvail	N.F.	158	33	28	34	63
		F.	122	18	20	28	47
2	Saint-Marcel	N.F.	1650	602	255	347	714
		F.	1020	185	162	145	380
8	Rivière David	N.F.	171	40	10	51	67
		F.	143	25	10	49	56
1	Yamaska	N.F.	1460	637	354	437	721
		F.	1200	244	248	335	505

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TARLEAU 3.46: DÉBITS MASSIQUES JOURNALIERS MOYENS DE MANGANESE DANS LE BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

Stations d'échantillonnage			Q _m journalier moyen (kg/j) pour la période du				
			1/3/74 au 31/5/74 (printemps)	1/6/74 au 31/8/74 (été)	1/9/74 au 15/11/74 (automne)	16/12/74 au 28/2/75 (hiver)	1/3/74 au 28/2/75 (année)
10	Disraëli	N.F. ¹	158	65	48	66	84
		F. ²	158	65	48	66	84
9	Saint-Gérard	N.F.	201	87	37	69	97
		F.	201	64	37	69	92
17	Rivière Au Saumon	N.F.	224	74	52	34	97
		F.	200	79	49	21	89
8	Au Saumon	N.F.	402	221	121	92	211
		F.	497	221	121	92	235
7	East Angus	N.F.	627	246	140	102	287
		F.	564	196	140	102	253
16	Rivière Eaton	N.F.	136	45	28	14	56
		F.	108	41	28	14	48
6	Ascot Corner	N.F.	716	464	294	118	407
		F.	760	340	174	118	352
5	Lennoxville	N.F.	842	473	239	122	426
		F.	559	339	227	122	317
15	Rivière Ascot	N.F.	225	41	26	15	77
		F.	104	40	30	11	47
14	Massawippi	N.F.	477	70	123	40	182
		F.	155	53	43	27	70
12	Lac Memphrémagog	N.F.	208	93	77	42	107
		F.	208	93	65	42	103
13	Lac Magog	N.F.	433	115	77	47	170
		F.	228	105	72	47	115
4	Bromptonville	N.F.	1850	1010	457	213	897
		F.	1540	409	320	213	628
3	Richmond	N.F.	2830	1990	918	395	1560
		F.	2610	838	645	395	1140
2	Drummondville	N.F.	3300	1440	928	392	1540
		F.	2730	1010	887	392	1280
11	Saint-Germain	N.F.	188	71	22	36	79
		F.	170	47	21	38	69
1	Pierreville	N.F.	11300	1500	733	538	3580
		F.	1430	703	533	397	776

¹ N.F.: échantillon non filtré.

² F. : échantillon filtré.

TABLEAU 3.47: POURCENTAGES DE GAIN OU DE PERTE DE FER ET DE MANGANESE DANS DIFFERENTS TRONCONS DE COURS D'EAU ET A DIFFERENTES PERIODES. BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

Stations définissant le tronçon	Période	Pourcentage de gain (+) ou de perte (-) dans le tronçon			
		Fer		Manganèse	
		NF ¹	F ²	NF ¹	F ²
Adamsville (31E) } Saint-Alphonse (31D) } Brigham (31G) } } → Farham (31H)	printemps	+10%	-3%	+0	-13
	été	+ 2%	-18%	-26	-49
	automne	+ 6%	-13%	-26	-33
	hiver	-5%	-2%	-3	0
	année	+3%	-9%	-11	-23
Waterloo (31R) → Granby (31C)	printemps	+338	+339	+189	+303
	été	+454	+567	+850	+711
	automne	+262	+1025	+231	+250
	hiver	+684	+589	+727	+672
	année	-380	+525	+350	+388
Granby (31C) → St-Alphonse (31D)	printemps	+76	+88	+105	+66
	été	+36	+52	+63	+56
	automne	+47	+28	+83	+73
	hiver	+45	+56	+26	+26
	année	+57	+57	+73	+55
Cowansville (31F) → Brigham (31G)	printemps	+20	+22	+13	0
	été	-9	-14	-14	-28
	automne	-2	-11	-37	-61
	hiver	+32	+50	+20	+28
	année	+10	+4	-7	-28
Farnham (31H) → St-Damase (31B)	printemps	+18	+59	+37	+146
	été	+105	+2	+55	+35
	automne	+155	+49	+65	+53
	hiver	+134	+38	+41	+20
	année	+69	+40	+45	+91
St-Damase (31B) } St-Pie (30C) } } → Douville (31A)	printemps	+22	-9	+11	+10
	été	+50	-6	+34	+19
	automne	-36	-14	-17	-33
	hiver	-38	+9	-21	-10
	année	+1	+1	+6	+3
Roxton Falls (31J) } Riv. St-Nazaire (31K) } } → St-Hector (31Q)	printemps	+40	+33	+157	+100
	été	-8	+6	-3	+11
	automne	+14	+4	-9	-25
	hiver	+42	+31	+5	-5
	année	+21	+18	+75	+40
St-Hector (31Q) → St-Pie (30C)	printemps	+2	+17	-13	+37
	été	+10	-22	+25	-4
	automne	+233	+9	+145	+131
	hiver	+304	+1	+200	+104
	année	+ 64	+1	+18	+42
Douville (31A) → Autoroute 20 (30D)	printemps	-8	-10	-13	-18
	été	-45	-22	-29	-48
	automne	+7	-4	-3	+10
	hiver	+14	-5	+1	+9
	année	-15	-11	-14	-17
Autoroute 20 (30D) } Riv. Chibouet (31P) } Riv. Salvail (31N) } } → St-Marcel (30Z)	printemps	-16	+5	+3	-31
	été	+50	-22	+11	-8
	automne	-19	-9	-34	-27
	hiver	-24	-14	-14	-57
	année	-5	-4	-3	-32
St-Marcel (30Z) } Riv. David (31M) } } → Yamaska (30Y)	printemps	+15	0	-20	+3
	été	+14	+26	-1	+16
	automne	+18	+1	+34	+44
	hiver	+10	-4	+10	+73
	année	+15	+3	-8	+16

¹ NF: échantillon non filtré.

² F: échantillon filtré.

TABLEAU 3.48: POURCENTAGES DE GAIN OU DE PERTE DE FER ET DE MANGANESE DANS DIFFERENTS TRONCONS DE COURS D'EAU ET A DIFFERENTES PERIODES. BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

Stations définissant le tronçon	Période	Pourcentage de gain (+) ou de perte (-) dans le tronçon			
		Fer		Manganèse	
		NF ¹	F ²	NF ¹	F ²
Disraeli → St-Gérard (22A) → (21Z)	printemps	+43	+53	+27	+27
	été	+35	+6	+34	-2
	automne	-12	-3	-31	-31
	hiver	-28	+46	+5	+5
	année	+18	+35	+15	+10
St-Gérard (21Z) } Au Saumon Riv. Au Saumon (21X) } (21Y)	printemps	-10	+14	-5	+24
	été	+5	-7	+37	+52
	automne	+60	+67	+36	+41
	hiver	-3	+15	-11	+2
	année	+26	+32	+9	+30
Au Saumon → East Angus (21Y) → (21W)	printemps	+31	+22	+56	+13
	été	+46	+32	+11	+11
	automne	+32	+12	+16	+16
	hiver	+33	+11	+11	+11
	année	+35	+20	+33	+8
East Angus (21W) } Ascot Riv. Eaton (20C) } Riv. Corner (20Y)	printemps	+41	+10	-6	+13
	été	+23	+19	+59	+43
	automne	+29	+12	+75	+4
	hiver	+43	+3	+2	+2
	année	+34	+12	+21	+17
Ascot → Lennoxville Corner (20Y) → (21V)	printemps	-5	-11	+18	-26
	été	+40	+45	+2	0
	automne	-20	+1	-18	+30
	hiver	-25	+3	+3	+3
	année	-1	+7	+5	-11
Lennoxville (21V) } Brompton- Riv. Ascot (21T) } ville Massawippi (21U) } (21Q) Lac Magog (21R)	printemps	-15	+20	-6	+47
	été	+42	-14	+44	-24
	automne	+13	+8	-2	-14
	hiver	+13	+31	-5	+3
	année	+5	+8	+5	+14
Lac Memphrémagog → (21S) } Lac Magog (21R)	printemps	+24	+7	+108	+10
	été	+65	-25	+24	+13
	automne	-17	-14	0	+11
	hiver	+30	+3	+12	+12
	année	+19	-5	+59	+10
Bromptonville → Richmond (21Q) → (21P)	printemps	+74	+52	+53	+59
	été	+105	+268	+97	+105
	automne	+68	+70	+101	+102
	hiver	+97	+29	+85	+85
	année	+84	+101	+74	+82
Richmond → Drummond- (21P) → ville (21M)	printemps	+1	-17	+17	+5
	été	-34	-44	-28	+21
	automne	+1	+17	+1	+38
	hiver	+5	+38	-1	-1
	année	-11	-16	-1	+12
Drummondville (21M) } St-Germain (21N) } Pierreville (21L)	printemps	+197	-1	+224	-51
	été	+28	-3	+5	-33
	automne	+7	-1	-23	-41
	hiver	+87	-6	+26	-8
	année	+101	-1	+121	-42

¹ NF : échantillon non filtré.

² F : échantillon filtré.

TABLEAU 3.49: INTERPRÉTATION POSSIBLE DE PERTES OU DE GAINS DE FER ET DE MANGANESE DANS DES TRONÇONS DE COURS D'EAU. - BASSINS DES RIVIÈRES YAMASKA ET SAINT-FRANÇOIS.

Rivière	Stations définissant le tronçon	Saison	Gains ou pertes de Fe ou Mn ¹	Autres observations ²	Explications possibles	
Bassin de la rivière Yamaska						
Yamaska	31E } 31D } → 31H 31G }	été	perte Mn NF (26%)	perte P (42%)	sédimentation	
			perte Mn F (49%)		précipitation, ou adsorption	
		automne	perte Mn NF (26%)		sédimentation	
			perte Mn F (33%)		précipitation ou adsorption	
Yamaska sud-est	31F → 31G	été	perte Mn F (28%)		sédimentation	
			perte Mn NF (37%)		sédimentation	
		automne	perte Mn F (61%)		précipitation ou adsorption	
Yamaska	31B } 30C } → 31A	automne	perte Fe NF (36%) perte Mn NF (17%)	perte de P (19%)	sédimentation	
			perte Fe F (14%) perte Mn F (33%)		précipitation, co-précipitation Fe-Mn ou adsorption	
		hiver	perte Fe NF (38%) perte Mn NF (21%)	perte de P (62%)	sédimentation	
Yamaska	31A → 30D	été	perte Fe NF (46%) perte Mn NF (29%)		sédimentation	
			perte Fe F (22%) perte Mn F (43%)		précipitation, co-précipitation Fe-Mn, ou adsorption	
		automne	perte Fe NF (19%) perte Mn NF (34%)		sédimentation	
			perte Fe F (9%) perte Mn F (27%)		précipitation, co-précipitation Fe-Mn, ou adsorption	
Yamaska	30D } 31P } → 30Z 31N }	hiver	perte Fe NF (24%) perte Mn NF (14%)		sédimentation	
			perte Fe F (14%) perte Mn F (57%)		précipitation, co-précipitation Fe-Mn, ou adsorption	
		automne				
Bassin de la rivière Saint-François						
St-François	22A → 21Z	automne	perte Fe NF (12%) perte Mn NF (31%)	perte de P (18%)	sédimentation	
			perte Fe F (3%) perte Mn F (31%)		précipitation, co-précipitation Fe-Mn, ou adsorption	
		hiver	perte Fe NF (28%)		sédimentation	
St-François	20Y → 21V	automne	perte Fe NF (20%) perte Mn NF (18%)		sédimentation	
			perte Fe NF (25)		sédimentation	
		hiver				
St-François	21P → 21M	été	perte Fe NF (34%) perte Mn NF (28%)		sédimentation	
			perte Fe F (44%) perte Mn F (21%)		précipitation, co-précipitation Fe-Mn ou adsorption sur fibres de bois	
		printemps	gain Fe NF (197%) gain Mn NF (224%)	Gain de P (447%); turbidité >> à 21L qu'à 21H	érosion physique des rives	
			perte Mn F (51%)		précipitation ou adsorption	
St-François	21M } 21N } → 21L	été	perte Mn F (33%)		précipitation ou adsorption	
		automne	perte Mn F (41%)		précipitation ou adsorption	

¹: valeurs tirées des Tableaux 3.47 et 3.48.

²: les données concernant le phosphore proviennent d'un autre rapport (MRN-INSR, 1976 b).

TABLEAU 3.50: COMPARAISON DE DEBITS MASSIQUES SPECIFIQUES DE FER ET MANGANESE CALCULES POUR DIFFERENTS SOUS-BASSINS DE LA YAMASKA ET DE LA SAINT-FRANCOIS AVEC CEUX OBTENUS POUR D'AUTRES BASSINS.

Station d'échantillonnage	Bassin ou sous-bassin	superficie km ²	Débit massique spécifique (kg-km ⁻² -année)			
			Fer		Manganèse	
			NF ¹	F ²	NF ¹	F ²
Yamaska	Riv. Yamaska	4558	328	84	57	40
Riv. David	Riv. David	329	508	113	76	63
Riv. Salvail	Riv. Salvail	216	974	160	147	108
Riv. Chibouet	Riv. Chibouet	149	439	132	76	56
St-Damase	Riv. Yamaska	1665	377	102	92	79
St-Pie	Riv. Noire	1479	345	112	66	50
Franham	Riv. Yamaska	1365	287	94	82	53
Brigham	Riv. Yamaska Sud-est	470	380	125	113	69
St-Alphonse	Riv. Yamaska Nord	294	411	195	174	160
Adamsville	Riv. Yamaska Centre	490	213	75	64	43
Pierreville	Riv. St-François	10236	571	115	128	28
St-Germain	Riv. St-Germain	242	693	307	98	84
Richmond	Riv. St-François	9233	332	142	62	45
Bromptonville	Riv. St-François	8157	204	80	40	28
Lac Magog	Riv. Magog	1985	53	18	32	21
Massawippi	Riv. Massawippi	1164	427	74	56	22
Lennoxville	Riv. St-François	4246	200	107	36	27
Riv. Ascot	Riv. Ascot	1156	241	43	58	35
Riv. Eaton	Riv. Eaton	683	131	61	32	28
Riv. Au Saumon	Riv. Au Saumon	1026	169	99	35	32
St-Gérard	Riv. St-François	1725	91	67	21	19
Disraëli	Riv. St-François	1221	108	70	25	25
	Riv. St-Joseph	11888		6.2		1.3
	Riv. Kalamazoo	5258		10.1		6.7
	Riv. Grand	14425		7.0		3.7
	Riv. Muskegon	7200		8.6		1.6
	Riv. White	1243		14.7		3.8
	Riv. Père Marquette	1944		8.2		2.5
	Riv. Manistee	5206		12.7		2.5
	Riv. Boardman	906		3.7		1.6

¹ NF.: échantillon non filtré.

² F.: échantillon filtré.

TABLEAU 4-1: MISE AU POINT DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - ETUDE DE L'INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION ENTRE LE CUIVRE ET L'EDTA SUR LE DEGRE DE SOLUBILISATION DU CUIVRE A pH 10.

Echantillons	Concentration de ligands ($\times 10^{-5}M$)				
	Valeurs initiales théoriques	Temps de réaction (h) ¹			
		0	18	42	66
1	3.00	2.99	2.91	3.07	3.66
2		3.07	3.10	3.27	2.99
3		2.91	3.07	3.27	3.07
4		2.95	3.10	3.27	2.99
moyenne	3.00	2.98	3.05	3.22	3.07
écart-type (n-1)	-	0.07	0.09	0.10	0.11

¹ Temps de réaction entre le cuivre et l'EDTA avant l'ajustement du pH à 10.

TABLEAU 4-2: MISE AU POINT DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - ESSAIS DE FIDELITE (EAUX SYNTHETIQUES).

Echantillon	Premier essai		Deuxième essai	
	concentration mesurée ($\times 10^{-6}$ M)	récupération ¹ (%)	concentration mesurée ($\times 10^{-6}$ M)	récupération ¹ (%)
1	4.7	118	10.1	101
2	4.4	110	9.8	98
3	4.6	115	9.9	99
4	4.4	110	9.9	99
5	4.6	115	9.8	98
6	4.3	108	10.4	104
7	4.4	110	11.0	110
8	4.3	108	10.9	109
9	4.1	103	10.2	102
----- moyenne	4.4	110	10.2	102
écart-type		0.19		0.46
coefficient de variation (%)		4.3		4.5
valeur théorique	4.0×10^{-6} M		10.0×10^{-6} M	

¹ Pourcentage de récupération du cuivre par rapport aux valeurs théoriques, prédites par les concentrations en EDTA.

TABLEAU 4-3: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - ESSAIS DE FIDELITE
(EAU NATURELLE)^{1,2}.

Essai	Capacité de complexation cationique (μM)		
	Echantillon no 1	Echantillon no 2	Echantillon no 3
1	0.94	1.49	1.38
2	0.71	1.33	0.44
3	1.10	1.49	0.19
4	0.71	1.49	0.63
5	0.47	1.10	0.44
6	-	1.02	0.44
7	-	1.49	0.13
8	-	1.57	0.63
9	-	1.49	-
moyenne	0.79	1.38	0.54
écart-type	0.24	0.20	0.39
coefficient de variation (%)	31%	14%	72%

¹ Signalons qu'il s'agit d'échantillons composites différents. Aucune comparaison entre les valeurs moyennes obtenues n'est donc possible.

² Les échantillons nos 1, 2 et 3 furent analysés en utilisant des membranes filtrantes lavées préalablement à pH 10.

TABLEAU 4-4: APPLICATION DE LA METHODE COLORIMETRIQUE POUR LA DETERMINATION DE LA CAPACITE DE COMPLEXATION - RESULTATS D'ESSAIS PRELIMINAIRES SUR DES ECHANTILLONS D'EAU DU BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA NORD.

<u>numéro</u>	<u>Station d'échantillonnage</u> ¹		<u>Capacité de complexation</u> ²
	<u>description</u>		<u>(µM)</u>
03033L	tributaire du lac Waterloo		<0.15 ⁴
03033K	Yamaska Nord, pont, rue Allen à Waterloo		0.25
03033J	Yamaska Nord, pont, route 243 à Warden		0.98
03033M	Yamaska Nord, pont de Martin Corner		2.13
03033H	Yamaska Nord, pont de Savage Mills		0.40
03033G	Yamaska Nord, pont en aval de Shefford Vale		0.65
03033F	tributaire du lac Boivin, rue Ostiguy à Granby		<0.15 ⁴
03033E	Yamaska Nord, pont à la sortie du lac Boivin		0.33
03031C ³	Yamaska Nord, pont 3.5 mi. en amont de Saint-Alphonse		9.09
03033C	Yamaska Nord, pont 1.5 mi. en amont de Saint-Alphonse		2.36
03031D ³	Yamaska Nord, pont 1.2 mi. en aval de Saint-Alphonse		3.20
03033A	Yamaska Centre, pont à 3 mi. en aval de son confluent avec la Yamaska Nord		0.40

¹ L'énumération des stations d'échantillonnage est faite de l'amont (no 03033L) vers l'aval (no 03033A) du bassin. Pour la localisation précise des stations, voir Auger *et al.* (1976).

² La capacité de complexation fut déterminée par la méthode colorimétrique (zinc-zincon) automatisée.

³ Les stations (03031D et 03031C) font également partie du réseau de stations étudiées dans le cadre de la présente entente entre le MRN (Qualité) et l'INRS (Eau).

⁴ La limite de détection est de 0.15 µmole de NTA.

TABLEAU 4-5: DATES D'ECHANTILLONNAGE POUR LA DETERMINATION DE LA CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE (CCC).

An	Mois	Dates de prélèvement		Détermination de la CCC	
		Rivière Yamaska	Rivière Saint-François	méthode physico-chimique	méthode colorimétrique
1974	juin	20-21	18-19	*	
	août	11-15	12-13	*	
	septembre	9-12	9-10	*	
	décembre	3-5	—	*	
1975	février	4-6	4-8	*	
	avril	7-10	17-23	*	
	juin	16-18	16-17	*	
	août	18-20	18-19	*	
	octobre	20-22	20-21	*	*
	novembre	24-26	24-25	*	*

TABLEAU 4-6: MESURES EFFECTUES AUX STATIONS D'ECHANTILLONNAGE SPECIALES SUR LES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS¹.

Paramètres physico-chimiques:

- cations majeurs : Ca, Mg, K, Na;
- anions majeurs : Cl, SO₄, HCO₃;
- substances nutritives : C-org, C-inorg;
N-org, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃;
P-org, P-ortho, P-inorg;

- métaux traces : Fe, Mn;
Cu, Cd, Pb, Zn;

- capacité de complexation.

Paramètres biologiques:

- potentiel de fertilité, facteur limitant (N,P);
- potentiel autotrophe;
- potentiel hétérotrophe.

¹ Les stations d'échantillonnage spéciales sont indiquées sur les Figures 4.6 et 4.7.

TABLEAU 4-7A: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (1974).

CAPACITE DE COMPLEXATION (CCC)¹

Prélèvements STATION ² RIVIERE YAMASKA	1			2			3			4			5			6		
	date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC	
	prélevé	1 essai	moyen- ne															
	analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai	
Adamsville 03031E				20/06	1.29	1.1	14/08	1.73	2.4	11/09	5.35	3.9	05/12	4.41	3.6			
				26/06	1.23		0.91	11/09		2.68	2.68		02/10	2.83		3.46	13/12	2.20
Saint-Alphonse (aval) 03031D				20/06	1.67	1.6	14/08	2.0	10.8	11/09	4.88	5.4	05/12	5.82	8.3			
				26/06	1.54		1.67	11/09		9.91	10.4		02/10	5.19		5.98	13/12	9.28
Brigham (aval) 03031G				20/06	1.29	1.4	14/08	6.61	6.0	11/09	3.46	3.6	05/12	4.41	3.5			
				26/06	1.16		1.67	11/09		5.67	5.67		02/10	2.68		4.56	13/12	3.21
Saint-Damase 03031B	20/05	<0.1	<0.1	21/06	1.54	1.6	15/08	4.09	4.2	12/09	3.14	3.5	05/12	4.94	5.3			
	28/05	<0.1		26/06	1.67		1.54	11/09		4.72	3.78		02/10	3.78		3.62	13/12	5.98
Saint-Pie 03030C	20/05	<0.1	<0.1	21/06	2.36	2.9	15/08	-	21.1	12/09	4.56	4.2	05/12	12.1	13.4			
	28/05	<0.15		26/06	3.62		2.74	11/09		22.2	20.1		02/10	4.25		3.93	13/12	14.2
Saint-Marcel 03030Z	20/05	0.31	0.4	21/06	1.04	1.4	12/08	17.5	17.5	09/09	4.56	5.1	03/12	8.97	8.8			
	28/05	0.31		26/06	1.42		1.67	11/09		17.5	17.5		02/10	4.38		5.82	13/12	8.50

¹ Les valeurs de la capacité de complexation sont exprimées en μ -moles de cuivre par litre.

² La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4-6.

TABLEAU 4-7B: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (1975).
CAPACITE DE COMPLEXATION (CCC)¹

Prélèvements STATION ² RIVIERE YAMASKA	1			2			3			4			5			6		
	date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC	
	prélevé	1 essai	moyen- ne															
	analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai	
Adamsville 03031E	06/02	-	< 0.1	08/04	1.04	1.1	18/06	0.50	0.3	20/08	0.31	0.3	22/10	1.89	1.5	26/11	0.55	0.7
		0.06			1.29			0.25			0.31			1.28			0.83	
	11/02	0.05		29/04	1.04		17/07	0.25		23/09	0.24		-	1.28		-	0.77	
Saint-Alphonse (aval) 03031D	06/02	5.19	6.2	10/04	2.55	2.4	18/06	2.80	2.7	20/08	11.0	9.6	22/10	2.14	2.1	26/11	2.01	1.9
		5.73			2.36			2.68			9.13			2.26			1.84	
	11/02	7.74		29/04	2.17		17/07	2.68		23/09	8.58		-	1.89		-	1.73	
Brigham (aval) 03031G	06/02	0.82	0.7	08/04	-	0.7	18/06	0.98	1.0				22/10	0.31	0.4	26/11	0.72	0.7
		0.52			0.54			0.98			0.30			0.48			0.61	
	11/02	0.72		29/04	0.79		17/07	0.98		-	0.48		-	0.72		-	0.72	
Saint-Damase 03031B	06/02	-	0.6	09/04	-	1.2							22/10	2.01	1.7	26/11	0.61	0.7
		0.58			1.29						1.64			0.72				
	11/02	0.63		29/04	1.04						1.40		-	0.83		-	0.83	
Saint-Pie 03030C	06/02	0.24	0.4	07/04	3.93	4.8	18/06	-	1.5				22/10	4.00	3.5	26/11	3.08	3.1
		0.72			5.32			1.46			3.12			3.08				
	11/02	0.33		29/04	5.07		17/07	1.59		-	3.49		-	3.08		-	3.08	
Saint-Marcel 03039Z	04/02	0.58	0.6	09/04	3.18	3.2	16/06	-	0.4	18/08	-	0.8	20/10	1.04	1.0	24/11	1.39	1.5
		0.63			2.93			0.50			1.04			1.50				
	11/02	0.72		29/04	3.43		17/07	0.38		23/09	0.87		-	1.04		-	1.56	

¹ Les valeurs de la capacité de complexation sont exprimées en μ -moles par litre.

² La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4-6.

TABLEAU 4-8A: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (1974).
CAPACITE DE COMPLEXATION (CCC)¹

Prélèvements STATION ² RIVIERE SAINT-FRANCOIS	1			2			3			4			5			6		
	date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC	
	prélevé	1 essai	moyen- ne	prélevé	1 essai	moyen- ne	prélevé	1 essai	moyen- ne	prélevé	1 essai	moyen- ne	prélevé	1 essai	moyen- ne	prélevé	1 essai	moyen- ne
	analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai		analysé	2 essai	
Saint-Gérard 03021Z	05/06	2.17	2.5	18/06	-	3.6	13/08	10.2	9.7	10/09	4.88	4.9						
		2.99								8.66				4.72				
Lennoxville 03021V	05/06	2.77	2.1	18/06	3.02	2.9	13/08	14.4	13.8	10/09	11.3	13.0						
		2.39								12.7				13.8				
Magog 03021R																		
	10/06	2.52		20/06	4.03 3.05		03/09	10.2		04/10	5.04							
Massawippi 03021U				18/06	1.70	1.6	13/08	0.94	0.9	10/09	-	3.9						
					1.48					1.01				3.15				
Bromptonville 03021Q				20/06	1.62		03/09	0.85		04/10	4.72							
				19/06	-	2.5	13/08	10.9	10.0	10/09	8.97	9.7						
				2.52				9.7					10.2					
Richmond 03021P				20/06	2.52		03/09	9.6		04/10	9.91							
				19/06	3.37	2.8	13/08	14.5	14.5	10/09	12.6	14.4						
				3.12				14.4					16.8					
Pierreville 03021L				20/06	2.05		03/09	14.6		04/10	13.7							
	15/05	0.85	1.0	19/06	4.75	4.1	12/08	23.8	22.9	09/09	12.7	11.6						
	0.82				3.75					22.8				12.6				
	10/06	1.38		20/06	3.90		03/09	22.2		04/10	9.4							

¹ Les valeurs de la capacité de complexation sont exprimées en μ -moles de cuivre par litre.

² La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4-7.

TABLEAU 4-8B: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE DES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (1975).
CAPACITE DE COMPLEXATION (CCC)¹

Prélèvements STATION ² RIVIERE SAINT-FRANCOIS	1			2			3			4			5			6						
	date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC		date	CCC					
	prélevé	1 essai	moyenne																			
		2 essai			2 essai			2 essai			2 essai			2 essai			2 essai		2 essai	2 essai		
analysé	3 essai	moyenne	analysé	3 essai	moyenne	analysé	3 essai	moyenne	analysé	3 essai	moyenne	analysé	3 essai	moyenne	analysé	3 essai	moyenne					
Saint-Gérard 03021Z	05/02		15.7	18.7		22/04	2.82		2.9	17/06		5.46	7.8						21/10	-	2.0	25/11
		17.5			01/05	3.45		17/07		1.8						1.48				3.30		
	08/02	22.8				2.44				6.07						-	2.46			-		3.37
Lennoxville 03021V	05/02	8.28	7.1	23/04	1.94	2.8	17/06	1.46	1.9	19/08	3.93	4.2	21/10	5.67	5.7	25/11	-	2.8				
		8.66					2.69			17/07	1.72			23/09		4.33			-			2.74
	08/02	4.25			01/05		3.82				2.44					4.41				5.41		-
Magog 03021R							17/06			19/08	0.31	0.3	21/10	0.37	0.4	25/11	0.38					
										0.24				0.49				0.27				
							17/07			23/09	0.31			-		0.49		-	0.49			
Massawippi 03021U	05/02	1.18	1.2				17/06	0.50	0.6				21/10	0.74	0.5	25/11	0.09					
		1.10						0.74						-		0.25		-	<0.05			
	08/02	1.42					17/07	0.50								0.61			0.33			
Bromptonville 03021Q	04/02	1.65	2.1	17/04	-	0.7	16/06	1.46	1.2				21/10	3.07	2.8	25/11	0.94					
		1.89			01/05		0.36			17/07	1.23						2.46		-	0.89		
	08/02	2.83					1.05				0.98						2.95			0.94		
Richmond 03021P	04/02	4.00	2.7	22/04	1.94	2.6	16/06	0.98	0.9	19/08	1.16	1.0	21/10	3.30	3.2	25/11	1.33					
		1.97					3.19			17/07	0.98							3.19			1.05	
	08/02	2.12			01/05		2.57				0.74			23/09		0.82			3.07			1.73
Pierreville 03021L	04/02	3.15	3.0	21/04	-	1.1	16/06	0.50	0.6	18/08	0.68	0.8	20/10	-	1.2	24/11	2.23					
		2.05					1.05			17/07	0.74							1.10		-	1.56	
	08/02	3.93			01/05		1.05				0.61			23/09		0.94		-	1.35		-	2.29

¹ Les valeurs de la capacité de complexation sont exprimées en μ -moles de cuivre par litre.

² La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4-7.

TABLEAU 4-9: COMPARAISON DE DIFFERENTES METHODES ANALYTIQUES UTILISEES POUR DETERMINER LA CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE.

STATION D'ECHANTILLONNAGE ¹	CAPACITE DE COMPLEXATION (µM)					
	octobre 1975		novembre 1975			
	méthode physico-chimique ² (0.45µm)	méthode colorimétrique ³	méthode physico-chimique ² (0.45µm) (0.018µm)		méthode colorimétrique ³	méthode électrochimique ⁴
Pierreville	1.23	0.11	2.06	0.29	0.15	0.72
Richmond	3.21	0.07	1.37	-	0.15	-
Bromptonville	2.83	0.11	0.91	-	0.07	-
Magog	0.44	<0.07	0.38	-	0.07	-
Massawippi	0.54	0.07	0.14	0.16	0.18	-
Lennoxville	5.67	0.11	2.83	-	0.07	-
Saint-Gérard	1.95	0.07	3.34	0.94	<0.07	-
Saint-Marcel	1.04	0.22	1.48	0.31	0.15	0.74
Saint-Pie	3.53	0.07	3.08	0.81	0.11	-
Saint-Damase	1.86	0.11	0.72	-	0.22	-
Brigham (aval)	0.41	0.07	0.68	-	0.30	-
Saint-Alphonse (aval)	2.11	0.15	1.87	-	0.60	-
Adamsville	1.48	0.07	0.72	0.47	<0.07	-

¹ La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4.6 (rivière Yamaska) ou sur la Figure 4.7 (rivière Saint-François); Les dates d'échantillonnage figurent dans le Tableau 4.5.

² Le protocole expérimental suivi pour la méthode physico-chimique est décrit dans l'Annexe 3. La filtration finale est faite soit sur membrane filtrante (0.45 µm) soit sur membrane ultrafiltrante (0.018 µm).

³ Le protocole expérimental suivi pour la méthode colorimétrique est décrit dans l'Annexe 4.

⁴ Le protocole expérimental suivi pour la méthode électrochimique est décrit dans l'Annexe 5.

TABLEAU 4-10: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - CO-PRECIPITATION DE LA MATIERE ORGANIQUE.

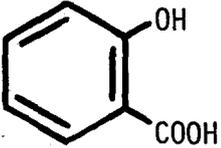
BASSIN VERSANT	STATION D'ECHANTILLONNAGE ¹	CAPACITE DE COMPLEXATION (μM)	CONCENTRATION EN CARBONE ORGANIQUE (mg C/l)		CHANGEMENT DE CONCENTRATION EN CARBONE ORGANIQUE	
			initiale ²	finale ³	mg C/l	%
Rivière Saint- François	Pierreville	2.1	8.0	5.0	-3	-38
	Massawippi	0.1	5.0	6.0	+1	+20
	Saint-Gérard	3.3	9.5	6.0	-3.5	-37
Rivière Yamaska	Saint-Marcel	1.5	9.0	6.0	-3	-33
	Saint-Pie	3.1	12.0	6.0	-6	-50
	Adamsville	0.7	6.0	3.0	-3	-50

¹ Les échantillons furent prélevés du 25 au 26 novembre 1975.

² Concentration mesurée avant l'addition de sulfate de cuivre.

³ Concentration mesurée après filtration du précipité d'hydroxyde de cuivre sur membrane Millipore (0.45 μm).

TABLEAU 4-11: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN A L'AIDE DE CALCULS THERMODYNAMIQUES - RESUME DES PROPRIETES DES LIGANDS MODELES ETUDIES.

LIGAND	FORMULE STRUCTURELLE	CONCENTRATIONS ETUDIEES	CONSTANTES DE STABILITE POUR LE CUIVRE ¹	
			K_a^1	β_2
glycine	H_2N-CH_2-COOH	$10^{-6}M$	8.1	14.9
acide aspartique	$HOOC-CH_2CH(NH_2)COOH$	$10^{-6}M$	8.4	18.5
acide glutamique	$HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	$10^{-6}M$	7.9	14.2
lysine	$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)COOH$	$10^{-6}M, 10^{-2}M$	7.6	13.9
acide oxalique	$HOOC-COOH$	$10^{-6}M$	6.2	10.3
acide salicylique		$10^{-6}M, 10^{-2}M$	10.6	18.5

¹ Pour la définition précise des constantes de stabilité, voir l'Annexe 6.

TABLEAU 4-12: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - DOSAGE DE POLYMERES ORGANIQUES COMPLEXANTS.

NATURE DE POLYMERÉ	CONCENTRATION				Capacité de complexation ¹ (μ M)	Rapport $\left\{ \frac{\text{C-org}}{\text{CCC}} \right\}$
	C-organique (mg/l) (μ -equiv/l)		N-organique (mg/l) (μ -equiv/l)			
acide fulvique	4.0	333	-	-	13.3	25
gélatine	0.4	33	~0.025	2	0.2	165
caséine	0.7	58	~0.044	3	0.1	580

¹ Chaque valeur de CCC représente la moyenne de 3 déterminations.

TABLEAU 4-13: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - EFFET DE L'ULTRA-FILTRATION SUR LE DOSAGE D'ACIDE HUMIQUE¹.

ESSAI	CAPACITE DE COMPLEXATION (μM)		TURBIDITE RELATIVE ²	
	filtrat (0.45 μm)	ultrafiltrat (0.018 μm)	filtrat (0.45 μm)	ultrafiltrat (0.018 μm)
1	19.0	0.56	80	<1
2	12.1	0.54	42	<1
3	14.8	0.66	69	<1
— moyenne	— 15.3	— 0.58	— 64	— <1

¹ Concentration de l'acide humique = 5.7 mg C/l.

² Les valeurs de turbidité ont été établies selon une échelle relative:
 0 = lecture obtenue pour l'eau déminéralisée après filtration (0.45 μm);
 80 = lecture ajustée arbitrairement pour le premier échantillon.

TABLEAU 4-14: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - EFFET D'ULTRA-FILTRATION SUR LA DETERMINATION DE LA CAPACITE DE COMPLEXATION (CCC) DES EAUX NATURELLES.

BASSIN VERSANT	STATION D'ECHANTILLONNAGE ¹	CAPACITE DE COMPLEXATION (μM)		Δ CCC changement par ultrafiltration (%)
		filtrat (0.45 μm)	ultrafiltrat (0.018 μm)	
Saint- François	Pierreville	2.07	0.29	- 86
	Massawippi	0.14	0.16	+ 14
	Saint-Gérard	3.34	0.94	- 72
Yamaska	Saint-Marcel	1.47	0.31	- 79
	Saint-Pie	3.08	0.81	- 74
	Adamsville	0.72	0.47	- 35

¹ Les échantillons furent prélevés du 25 au 26 novembre 1975. La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4.6 (rivière Yamaska) ou sur la Figure 4.7 (rivière Saint-François).

TABEAU 4-15: VALEURS MOYENNES ET EXTREMES DE LA CAPACITE DE COMPLEXATION POUR LES EAUX DES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

STATION D'ECHANTILLONNAGE	NOMBRE DE MESURES	CCC ² (µM)			COEFFICIENT DE VARIATION
		MOYENNE	MAXIMUM	MINIMUM	
RIVIERE YAMASKA					
Adamsville	10	1.5	3.9	<0.1	91%
Saint-Alphonse (aval)	10	5.1	10.8	1.6	68%
Brigham (aval)	9	2.0	6.0	0.4	97%
Saint-Damase	9	2.1	5.3	<0.1	86%
Saint-Pie	10	5.5	21.1	<0.1	121%
Saint-Marcel	11	3.7	17.5	0.4	142%
RIVIERE SAINT-FRANCOIS					
Saint-Gérard	9	6.2	18.7	2.0	87%
Lennoxville	10	5.6	13.8	1.9	78%
Massawippi	7	1.3	3.9	0.1	100%
Magog	3	0.4	0.4	0.3	--
Bromptonville	8	3.7	10.0	0.7	103%
Richmond	9	4.8	14.5	0.9	114%
Pierreville	10	4.8	22.9	0.8	148%

¹ La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4.6 (rivière Yamaska) ou la Figure 4.7 (rivière Saint-François).

² CCC = capacité de complexation cationique.

TABLEAU 4-16: VARIATION TEMPORELLE DE LA CAPACITE DE COMPLEXATION - RESUME DES COEFFICIENTS DE CORRELATION OBSERVES ENTRE DIFFERENTES STATIONS^{1,2}

BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA						
STATIONS D'ECHANTILLONNAGE	ST-MARCEL	ST-PIE	ST-DAMASE	BRIGHAM (aval)	ST-ALPHONSE (aval)	ADAMSVILLE
1. St-Marcel	X					
2. St-Pie	<u>0.98</u> (10)	X				
3. St-Damase	<u>0.79</u> (9)	<u>0.81</u> (9)	X			
4. Brigham (aval)	<u>0.94</u> (9)	<u>0.88</u> (9)	<u>0.85</u> (8)	X		
5. St-Alphonse (aval)	<u>0.86</u> (9)	<u>0.82</u> (9)	<u>0.75</u> (8)	<u>0.86</u> (9)	X	
6. Adamsville	0.60 (9)	0.57 (9)	<u>0.90</u> (8)	<u>0.73</u> (9)	0.54 (9)	X

BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS						
STATIONS D'ECHANTILLONNAGE	PIERREVILLE	RICHMOND	BROMPTONVILLE	MASSAWIPPI	LENNOXVILLE	ST-GERARD
1. Pierreville	X					
2. Richmond	<u>0.92</u> (9)	X				
3. Bromptonville	<u>0.91</u> (8)	<u>0.99</u> (9)	X			
5. Massawippi	<u>0.33</u> (7)	0.64 (7)	0.63 (7)	X		
6. Lennoxville	<u>0.88</u> (10)	<u>0.95</u> (9)	<u>0.96</u> (9)	0.57 (7)	X	
7. St-Gérard	0.24 (9)	0.07 (9)	0.10 (9)	-0.02 (7)	0.35 (9)	X

¹ Le nombre d'observations appariées est indiqué entre parenthèses.

² A moins d'indication contraire, les coefficients de corrélation sont positifs: ceux soulignés par un trait complet (0.xyz) sont significativement différents de 0 à un niveau de confiance de 1% (test de Student, N-2 degrés de liberté); ceux soulignés en pointillé (0.xyz) sont significativement différents de 0 à un niveau de confiance de 5%, mais non à 1%.

TABLEAU 4-17: EVOLUTION LONGITUDINALE DE LA CCC REDUITE - BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

DATE D'ECHANTILLONNAGE AN MOIS ³		CAPACITE DE COMPLEXATION REDUITE ²					
		STATION D'ECHANTILLONNAGE ¹ ADAMSVILLE ST-ALPHONSE BRIGHAM ST-DAMASE ST-PIE ST-MARCEL (aval) (aval)					
1974	juin	0.66	0.96	0.84	0.96	1.74	0.84
	août	0.23	1.05	0.58	0.41	2.04	1.69
	septembre	0.91	1.26	0.84	0.82	0.98	1.19
	décembre	0.50	1.16	0.49	0.74	1.87	1.23
1975	février	<0.07	4.33	0.49	0.42	0.28	0.42
	avril	0.49	1.07	0.31	0.54	2.15	1.43
	juin	0.31	2.76	1.02	-- ⁴	1.53	0.41
	août	0.08	2.69	-- ⁴	-- ⁴	-- ⁴	0.22
	octobre	0.88	1.24	0.24	1.0	2.06	0.59
	novembre	0.49	1.33	0.49	0.49	2.16	1.05
moyenne		0.46	1.79	0.59	0.67	1.65	0.91
coefficient de variation (%)		64	62	44	36	39	54

¹ La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4.6.

² Pour chaque date de prélèvement la capacité de complexation réduite est donnée par le rapport { CCC - observée à une station / CCC - moyenne à chaque prélèvement pour toutes les stations }.

³ Les jours d'échantillonnage sont indiqués dans le Tableau 4-5.

⁴ Valeur manquante.

TABLEAU 4-18: EVOLUTION LONGITUDINALE DE LA CCC REDUITE - BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

DATE D'ECHANTILLONNAGE		CAPACITE DE COMPLEXATION REDUITE ²						
		STATION D'ECHANTILLONNAGE ¹						
		ST-GERARD	LENOXVILLE	MASSAWIPPI	MAGOG	BROMPTON- VILLE	RICHMOND	PIERRE- VILLE
AN	MOIS ³							
1974	juin	1.23	0.99	0.55	-- ⁴	0.86	0.96	1.41
	août	0.81	1.15	0.08	-- ⁴	0.84	1.21	1.91
	septembre	0.51	1.36	0.41	-- ⁴	1.01	1.50	1.21
1975	février	3.22	1.22	0.21	-- ⁴	0.36	0.47	0.52
	avril	1.44	1.39	-- ⁴	-- ⁴	0.35	1.29	0.54
	juin	3.60	0.88	0.28	-- ⁴	0.55	0.42	0.28
	août	-- ⁴	2.67	-- ⁴	0.19	-- ⁴	0.63	0.51
	octobre	0.89	2.53	0.22	0.17	1.24	1.42	0.53
	novembre	2.12	1.80	0.06	0.26	0.58	0.90	1.28
moyenne		1.73	1.55	0.26	0.21	0.72	0.98	0.91
coefficient de variation (%)		67	42	68	--	44	41	61

¹ La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4.6.

² Pour chaque date de prélèvement la capacité de complexation réduite est donnée par le rapport { CCC - observée à une station / CCC - moyenne à chaque prélèvement pour toutes les stations }.

³ Les jours d'échantillonnage sont indiqués dans le Tableau 4-5.

⁴ Valeur manquante.

TABLEAU 4-19: VALEURS MOYENNES ET EXTREMES DU RAPPORT {[C-organique]/CCC} POUR LES EAUX DES BASSINS DES RIVIERES YAMASKA ET SAINT-FRANCOIS.

STATIONS D'ECHANTILLONNAGE ¹	Nombre de mesures	Rapport $\frac{[C\text{-organique}]^2}{CCC}$			
		moyenne	maximum	minimum	coefficient de variation (%)
Bassin de la rivière Yamaska					
Adamsville	7	985	2320	310	84
Saint-Alphonse (aval)	7	415	520	245	24
Brigham (aval)	6	950	2200	125	79
Saint-Damase	5	460	810	220	53
Saint-Pie	6	335	890	60	87
Saint-Marcel	6	580	1240	50	90
Bassin de la rivière Saint-François					
Saint-Gérard	6	210	380	60	61
Lennoxville	7	295	585	40	57
Massawippi	5	1225	2975	65	92
Magog	3	1635	2415	1205	--
Bromptonville	6	610	975	60	58
Richmond	7	600	1295	50	78
Pierreville	6	745	1860	65	83

¹ La localisation de chaque station d'échantillonnage est indiquée sur la Figure 4.6 (rivière Yamaska) ou sur la Figure 4.7 (rivière Saint-François).

² Pour établir le rapport {[C-organique]/CCC}, le dénominateur ainsi que le numérateur sont exprimés en µ-moles par litre.

TABLEAU 5.1: PRINCIPALES OBSERVATIONS ET CONCLUSIONS CONCERNANT LES STATIONS SPECIALES, BASSIN DE LA RIVIERE YAMASKA.

Station	Observations	Explications et conclusions
Adamsville	[Cu], [Zn], [Fe], [Mn] faibles CCC-Manahan: valeurs faibles	} station peu influencée; bassin boisé Peut être considérée comme station témoin dans le bassin
Saint-Alphonse	Q_m (Cu) ne varie pas comme Q [Co], [Cu], [Ni], [Pb], [Zn] élevées CCC-Manahan: valeurs élevées et variations minimums [Fe], [Mn], [C-org.] élevées	} source ponctuelle de cuivre (Granby) } eaux résiduaires de Granby; utilisation de véhicules moteurs pour Pb. } agents complexants synthétiques (NTA, EDTA, etc...) des eaux résiduaires de Granby } complexations ou stabilisation des colloïdes par la matière organique C'est une station nettement influencée; elle est sensible aux sources ponctuelles, étant donné les faibles débits hydriques.
Brigham (aval)	Q_m (Cu) et Q_m (Zn) ne varient pas comme Q [Cu], [Mn] plus élevées que la moyenne [Zn], [Fe], CCC-Manahan faibles	} source ponctuelle de cuivre et zinc (Cowansville ou Bromont?) C'est une station peu influencée.
Saint-Damase	Pertes de Cu (NF) et Mn (NF) en amont, surtout en étiage; [Cu] faible Pertes de Cu (F) et Mn (F) en amont [Zn] plus élevée que la moyenne CCC-Manahan: valeur faible	} sédimentation } précipitation, co-précipitation Mn-Cu ou adsorption Le changement de régime hydraulique, en amont de cette station favorise une sédimentation.
Saint-Pie	[Cu], [Zn], [Mn] faibles [Fe] plus élevée que la moyenne CCC-Manahan: valeur moyenne la plus élevée du bassin; variations maximums	
Saint-Marcel	[Cu] et [Zn] élevées; apports importants en amont [Fe] et [Mn] faibles CCC-Manahan: valeur moyenne intermédiaire; coefficient de variation maximum	} eaux résiduaires de Saint-Hyacinthe

TABLEAU 5.2: PRINCIPALES OBSERVATIONS ET CONCLUSIONS CONCERNANT LES STATIONS SPECIALES. BASSIN DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS.

Station	Observation	Explications et conclusions
Saint-Gérard	[Cu], [Zn], CCC-Manahan: valeurs élevées [Fe], [Mn] faibles	} rejets miniers (mine Cupra) } effet du lac Aylmer (sédimentation) <i>Station fortement influencée par des rejets miniers.</i>
Lennoxville	Perte de cuivre en amont [Cu] moyenne CCC-Manahan: valeur moyenne élevée [Fe], [Mn] intermédiaires [Zn] faible	} adsorption (sur les fibres de bois?) et sédimentation } influence des rejets de l'industrie des pâtes et papier et des eaux sortant du lac Aylmer. <i>Station influencée par l'industrie des pâtes et papier.</i>
Massawippi	CCC-Manahan: valeur moyenne faible; matière organique perdue par co-précipitation est faible [Zn], [Fe] plus élevées que la moyenne [Cu] faible [Mn] intermédiaire	} rapport (matière organique allochtone/matière organique autochtone) est faible; influence du lac Massawippi <i>Station peu influencée.</i>
Magog	[Fe], [Mn] faibles CCC-Manahan: valeurs très faibles	} effet de lac (sédimentation) } effet de lac (rapport (matière organique allochtone/matière organique autochtone) faible) <i>Station où on voit très bien l'effet des lacs.</i>
Bromptonville	[Cu],[Zn] faibles [Fe],[Mn] intermédiaires CCC-Manahan: valeurs intermédiaires	
Richmond	[Cu] faible [Zn],[Fe],[Mn] plus élevées que la moyenne CCC-Manahan: valeur élevée	} industrie de pâtes et papier en amont.
Pierreville	Apports très importants de Fe (NF) entre les stations de Drummondville et Pierreville au printemps Rapports [F/NF] faibles pour Cu, Zn, Fe et Mn [Cu] élevée, surtout NF Zn faible	} érosion des berges ou remise en suspension de sédiments de fond <i>Station près de l'embouchure; pas représentative de tout ce qui se passe sur le bassin amont parce que trop influencée entre Drummondville et Pierreville.</i>

TABLEAU 5.3: CRITERES POUVANT SERVIR A L'ELABORATION D'UN PROGRAMME D'ACQUISITION DE DONNEES RELATIVES AUX METAUX TRACES.

Objectifs	Echantillons et choix des paramètres	Critères de localisation des stations	Echantillonnage *	
			Période	Fréquence
1) Evaluation de l'impact des eaux résiduaires sur les eaux réceptrices; discernement des causes importantes de détérioration du milieu	échantillons de sédiments superficiels: - analyse complète des concentrations totales des métaux; - pour les concentrations élevées, faire la spéciation.	zones de sédimentation (en procédant de l'aval vers l'amont pour localiser les sources)	à la fin de la période d'étiage	
	échantillons d'eau: - Fe, Mn, sédiments en suspension, métaux traces (choix basé sur l'analyse des sédiments superficiels et sur les activités humaines dans le bassin en amont); - formes des métaux: F, NF (acidifié), digestion; - disponibilité de valeurs de débit.	en amont des zones de sédimentation où les métaux ont été identifiés échantillonnage de l'aval vers l'amont, pour localiser les sources		plus élevée en période de faibles débits
2) Caractérisation de l'état de qualité d'une rivière; affectation de l'eau: a) pour les consommations domestiques b) pour fins industrielles c) pour le maintien d'une vie aquatique saine d) pour la récréation (sports de contact)	échantillon d'eau: - Fe, Mn, sédiments en suspension, C-org, métaux traces (choix basé sur les normes pour l'eau potable, sur une analyse complète des sédiments de fond, sur la géologie et les activités humaines dans le bassin en amont - formes des métaux: F, NF (acidifié)	usine de traitement d'eau ou en des endroits où on se propose d'établir de telles usines	pendant différents événements hydrologiques	élevée (ex. journalière) et préparation d'échantillons composés (hebdomadaires ou mensuels) selon la conservation des métaux
	échantillons d'eau: - Fe, Mn, sédiments en suspension, C-org, métaux traces (choix basé sur les normes pour l'alimentation des industries, sur une analyse des sédiments de fond, sur la géologie et les activités humaines dans le bassin en amont; - formes des métaux: N, NF (acidifié)	dans les régions où on prévoit l'implantation d'industries	pendant différents événements hydrologiques	
	échantillons d'eau: - Fe, Mn, métaux traces (choix basé sur une analyse des sédiments de fond ou d'organismes intégrateurs, sur la géologie et les activités humaines dans le bassin en amont); - formes des métaux: F, NF (acidifié) - évaluation de la toxicité par la mesure du potentiel de fertilité (avec et sans EDTA)	zones où il existe une vie aquatique à préserver	pendant différents événements hydrologiques	
	échantillons biologiques: - détermination de l'état physiologique d'organismes aquatiques représentatifs; - dosage de métaux dans des organes de ces organismes	zones où il existe une vie aquatique à préserver		
3) connaissance du comportement des métaux traces en rivière a) variations temporelles b) variations spatiales	échantillons d'eau: - Fe, Mn, sédiments en suspension, C-org, métaux traces (choix basé sur une analyse des sédiments de fond, sur la géologie et les activités humaines dans le bassin); - formes de métaux: F, NF (acidifié), digestion - disponibilité de valeurs de débit	nombre limité de stations; par exemple: l'une à l'amont du bassin	pendant différents événements hydrologiques	élevée, surtout en période de débit variable
	échantillons d'eau: - Fe, Mn, sédiments en suspension, C-org, métaux traces (choix basé sur une analyse des sédiments de fond, sur la géologie et les activités humaines dans le bassin); - formes de métaux: F, NF (acidifié), digestion - disponibilité de valeurs de débit	stations en aval des apports importants (tributaires, villes, industries, etc)	pendant différents événements hydrologiques	pas nécessairement élevée ou élevé et préparation d'échantillons composés en tenant compte de la conservation des métaux

FIGURES

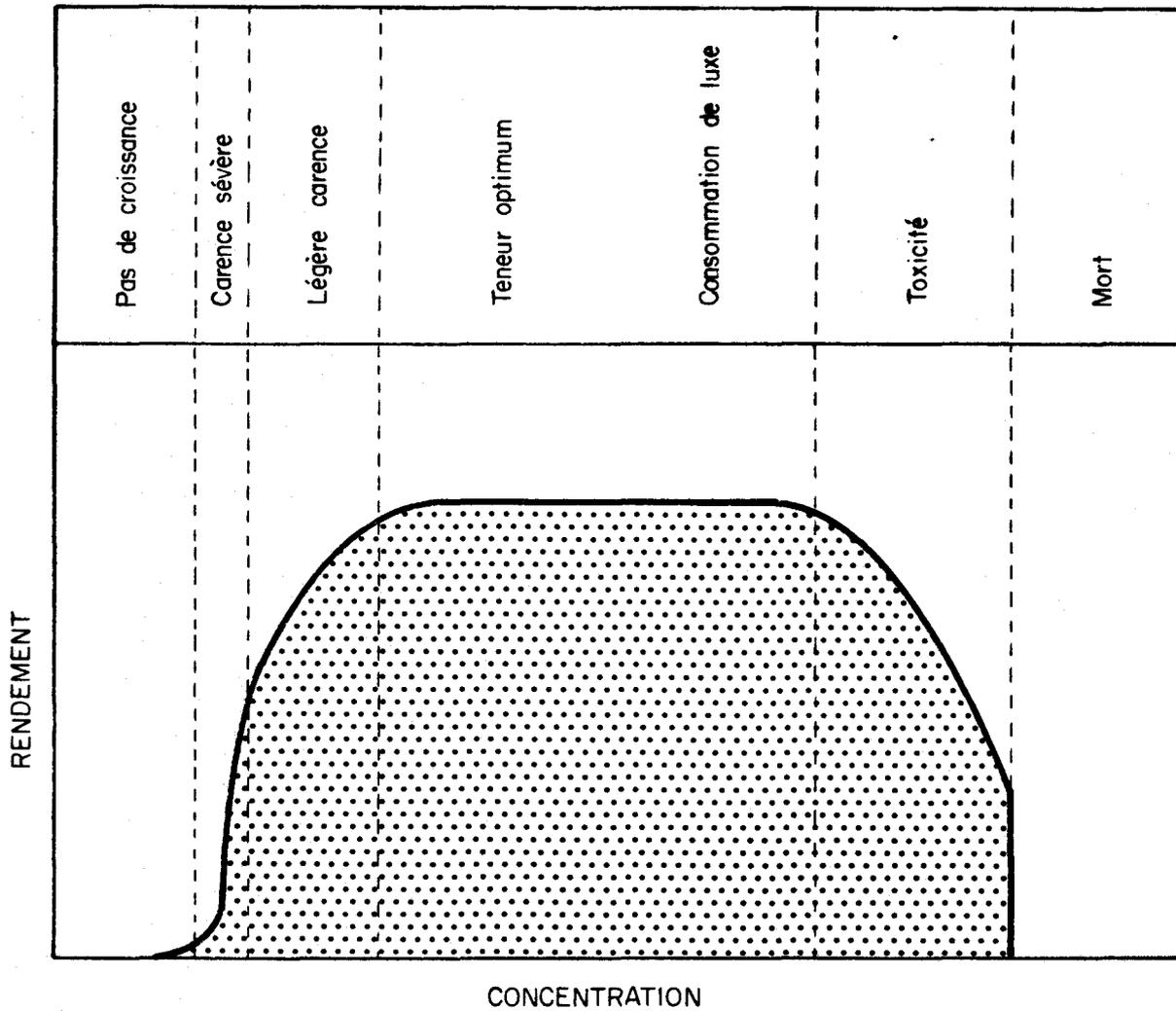


Fig. 1.1 . Schéma idéalisé de la croissance d'un organisme en fonction de la concentration d'un élément essentiel (Bowen, 1966).

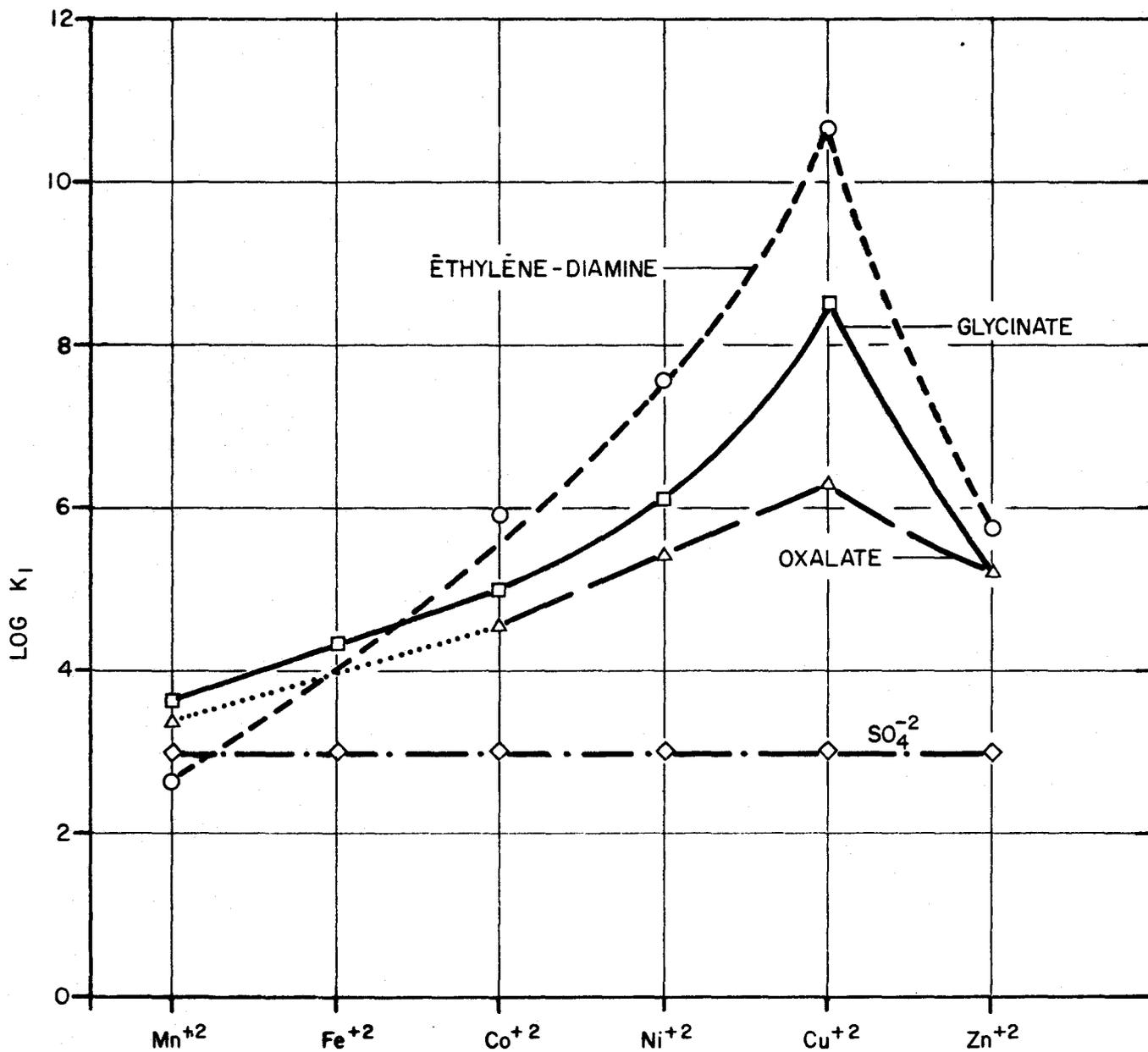


Fig. 2.1. Constantes de stabilité (K₁) pour les métaux appartenant à la première période d'éléments de transition (ordre d'Irving-Williams).

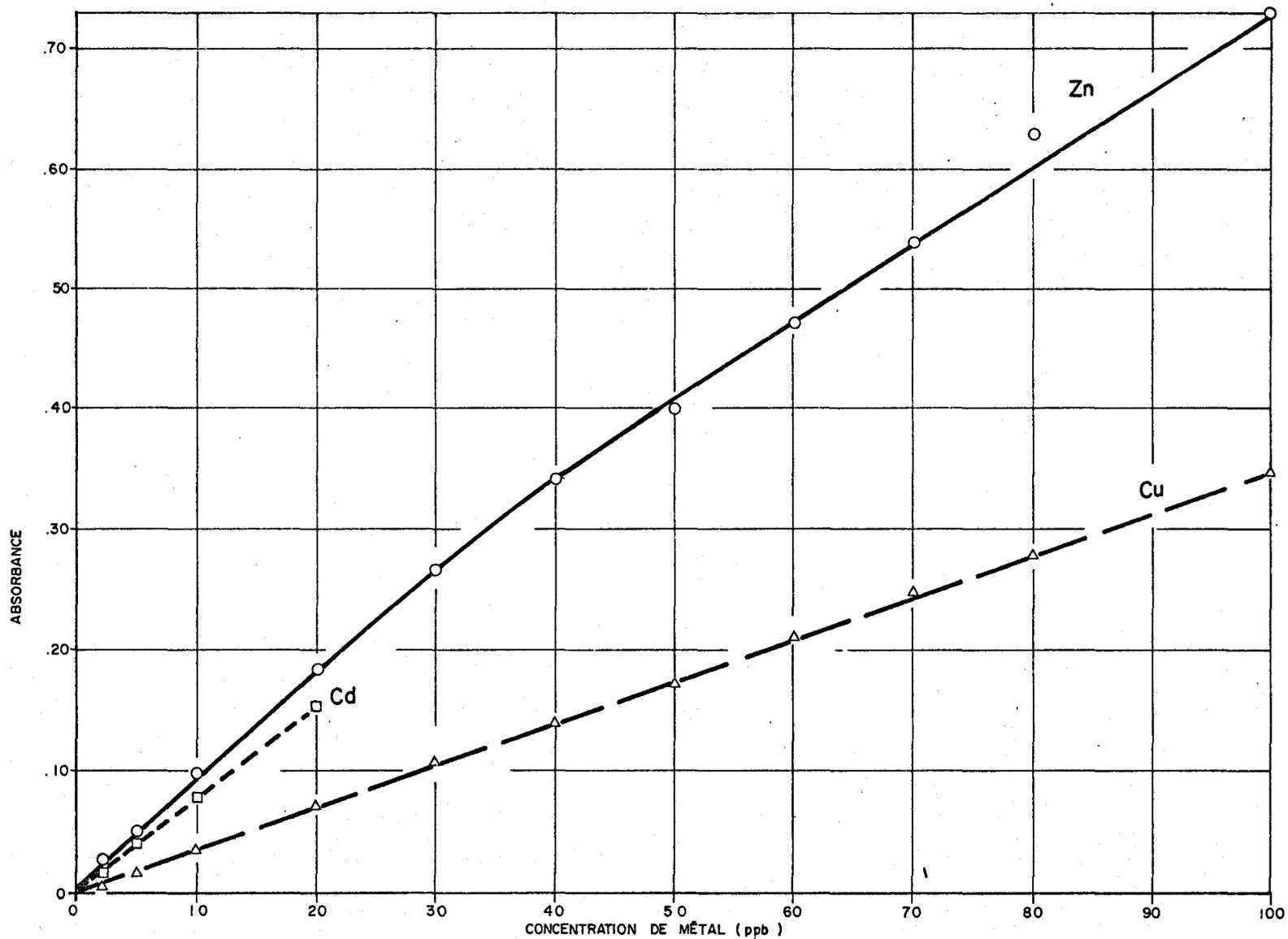


Fig. 3.1. Courbes d'étalonnage dans de l'eau déminéralisée pour le cadmium, le cuivre et le zinc.

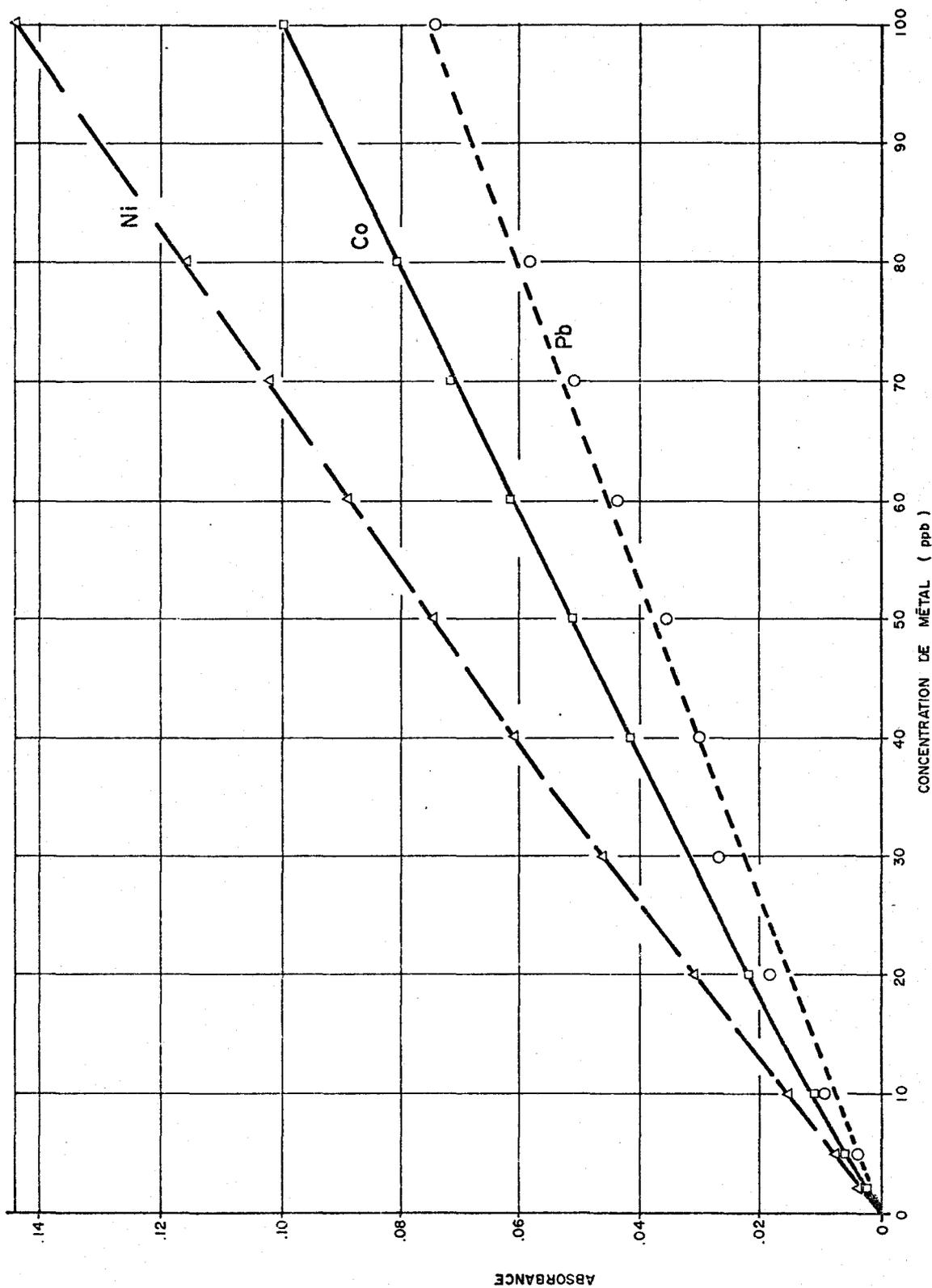


Fig. 3.2 . Courbe d'étalonnage dans de l'eau déminéralisée pour le cobalt, le nickel et le plomb.

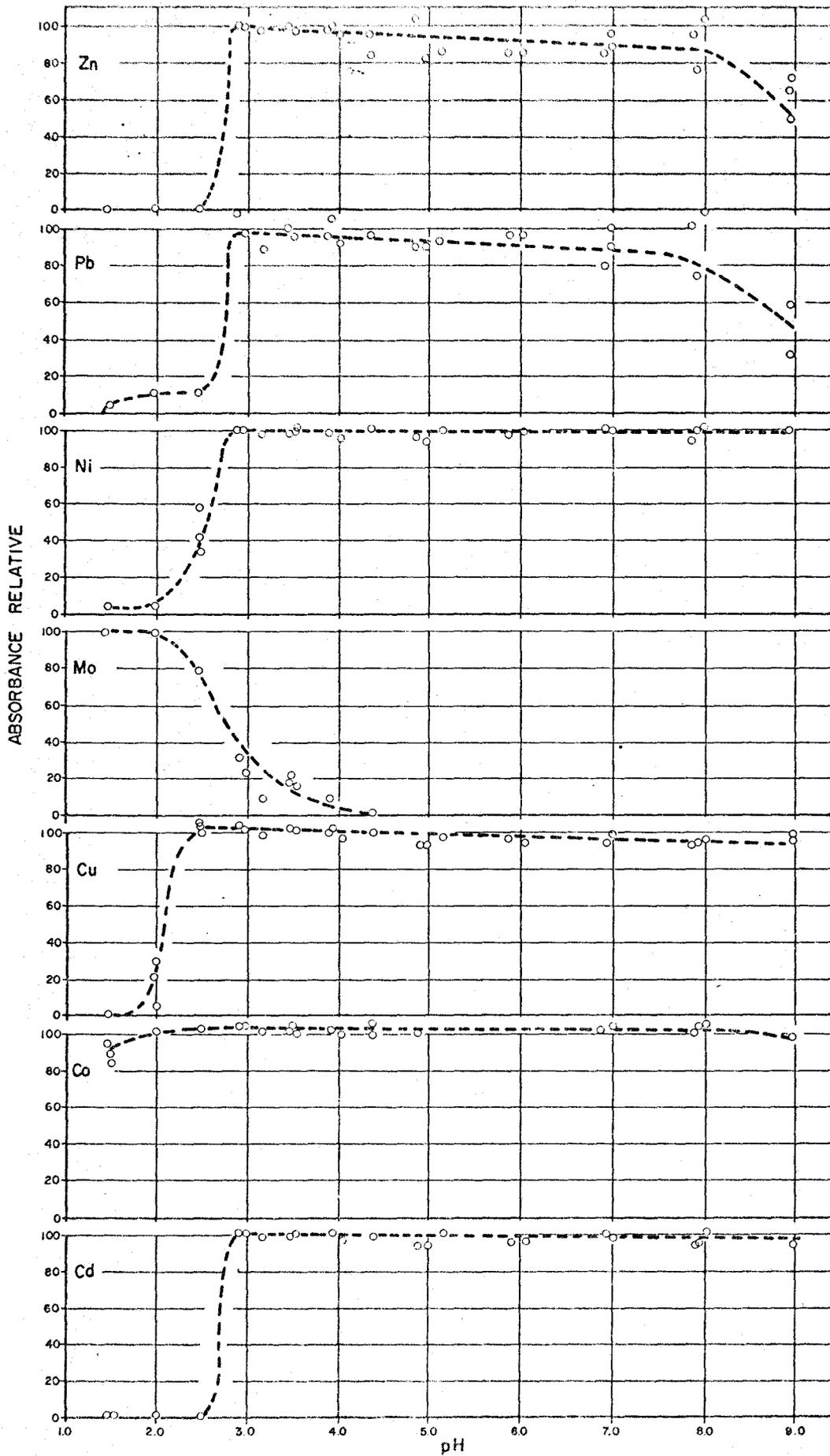
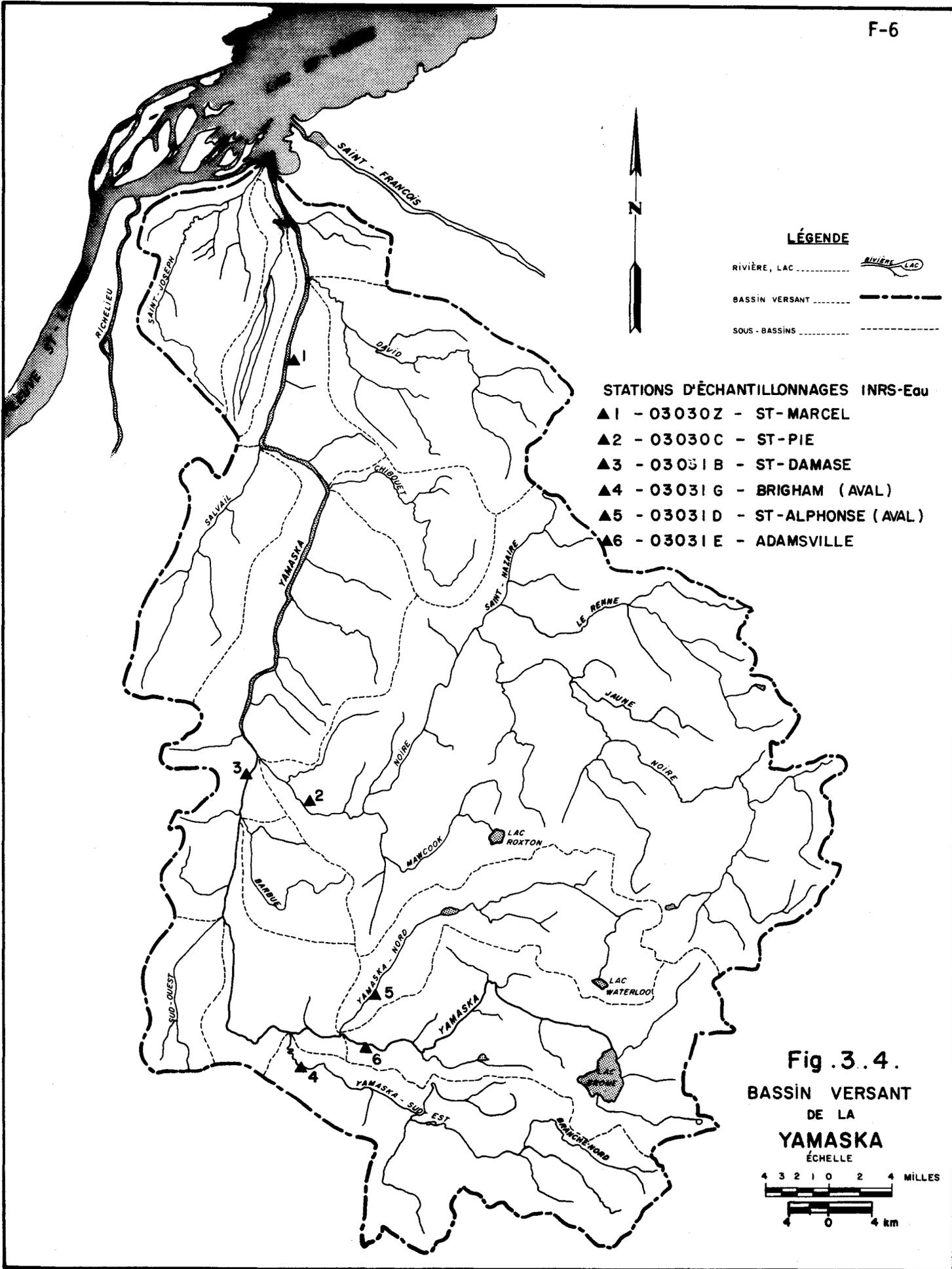


Fig. 3. 3. Efficacité relative de l'extraction (APDC-MIBK) en fonction du pH .



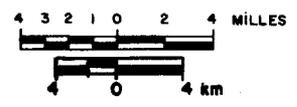
LÉGENDE

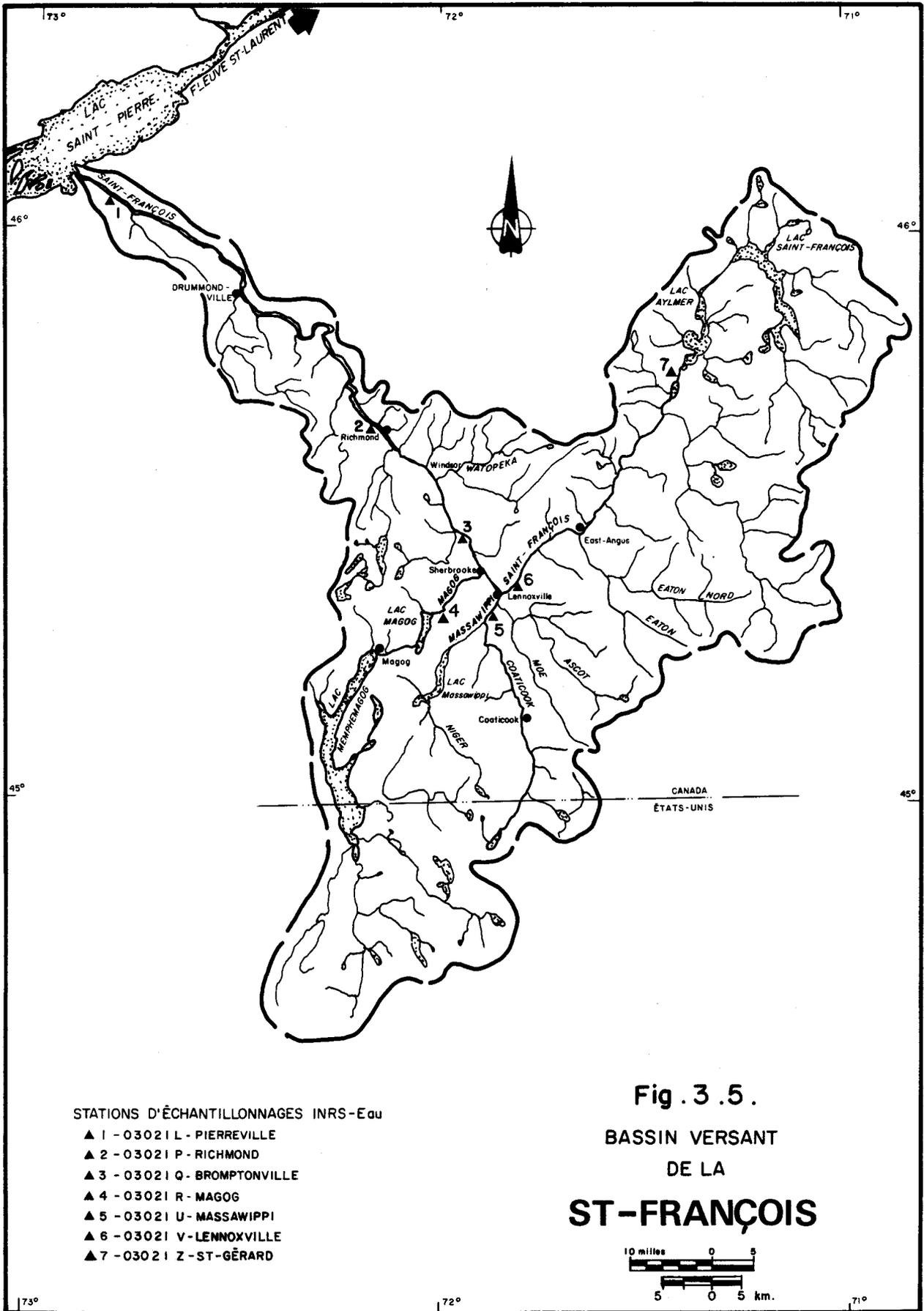
- RIVIÈRE, LAC
- BASSIN VERSANT
- SOUS-BASSINS

STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGES INRS-Eau

- ▲1 - 03030Z - ST-MARCEL
- ▲2 - 03030C - ST-PIE
- ▲3 - 03031B - ST-DAMASE
- ▲4 - 03031G - BRIGHAM (AVAL)
- ▲5 - 03031D - ST-ALPHONSE (AVAL)
- ▲6 - 03031E - ADAMSVILLE

Fig. 3.4.
BASSIN VERSANT
DE LA
YAMASKA
 ÉCHELLE

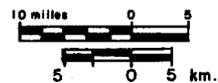




STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGES INRS-Eau

- ▲ 1 - 03021 L - PIERREVILLE
- ▲ 2 - 03021 P - RICHMOND
- ▲ 3 - 03021 Q - BROMPTONVILLE
- ▲ 4 - 03021 R - MAGOG
- ▲ 5 - 03021 U - MASSAWIPPI
- ▲ 6 - 03021 V - LENNOXVILLE
- ▲ 7 - 03021 Z - ST-GÉRARD

Fig . 3 . 5 .
 BASSIN VERSANT
 DE LA
ST-FRANÇOIS



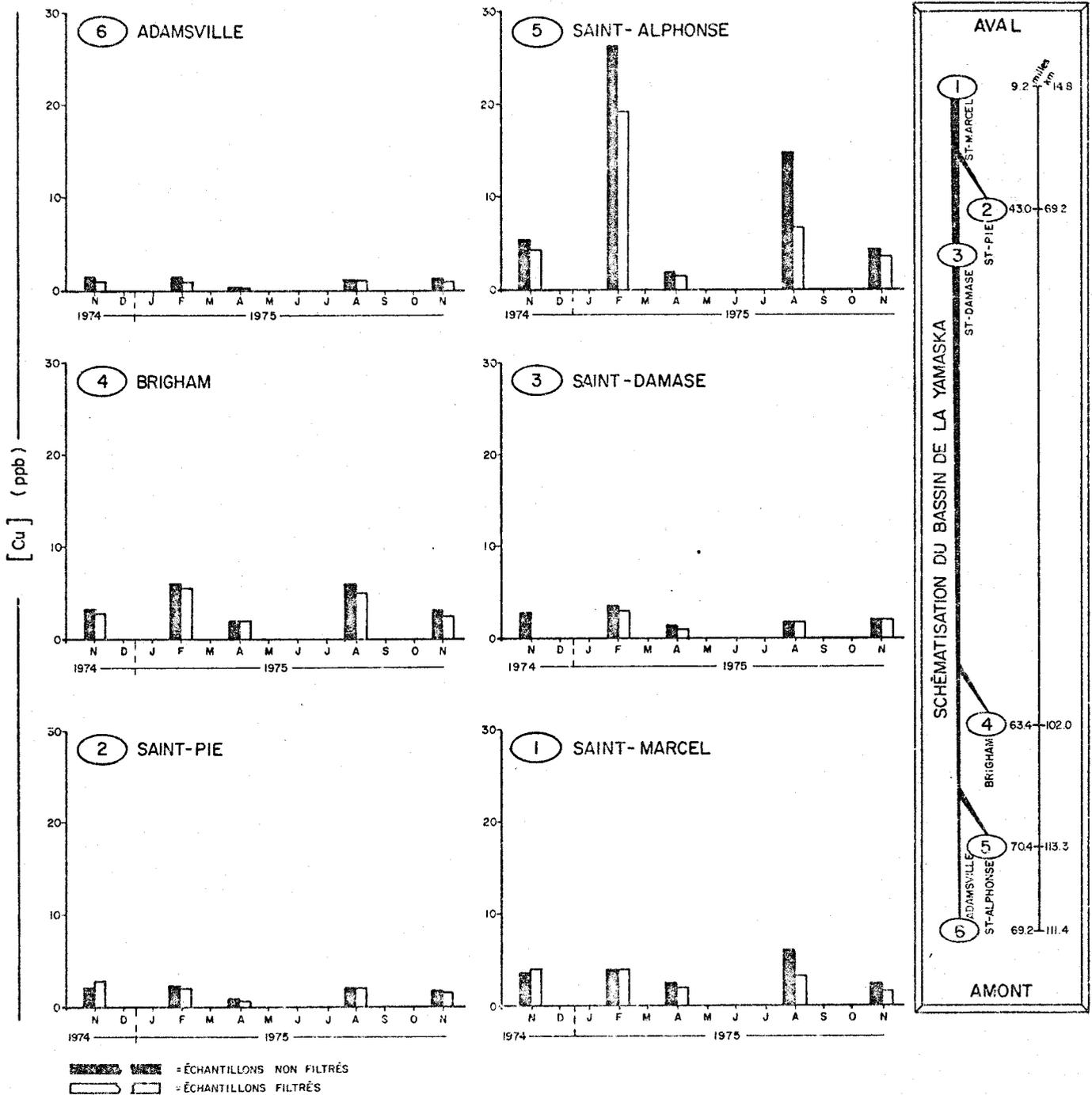


Fig. 3.6. Variation temporelle des concentrations de cuivre pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la Rivière Yamaska.

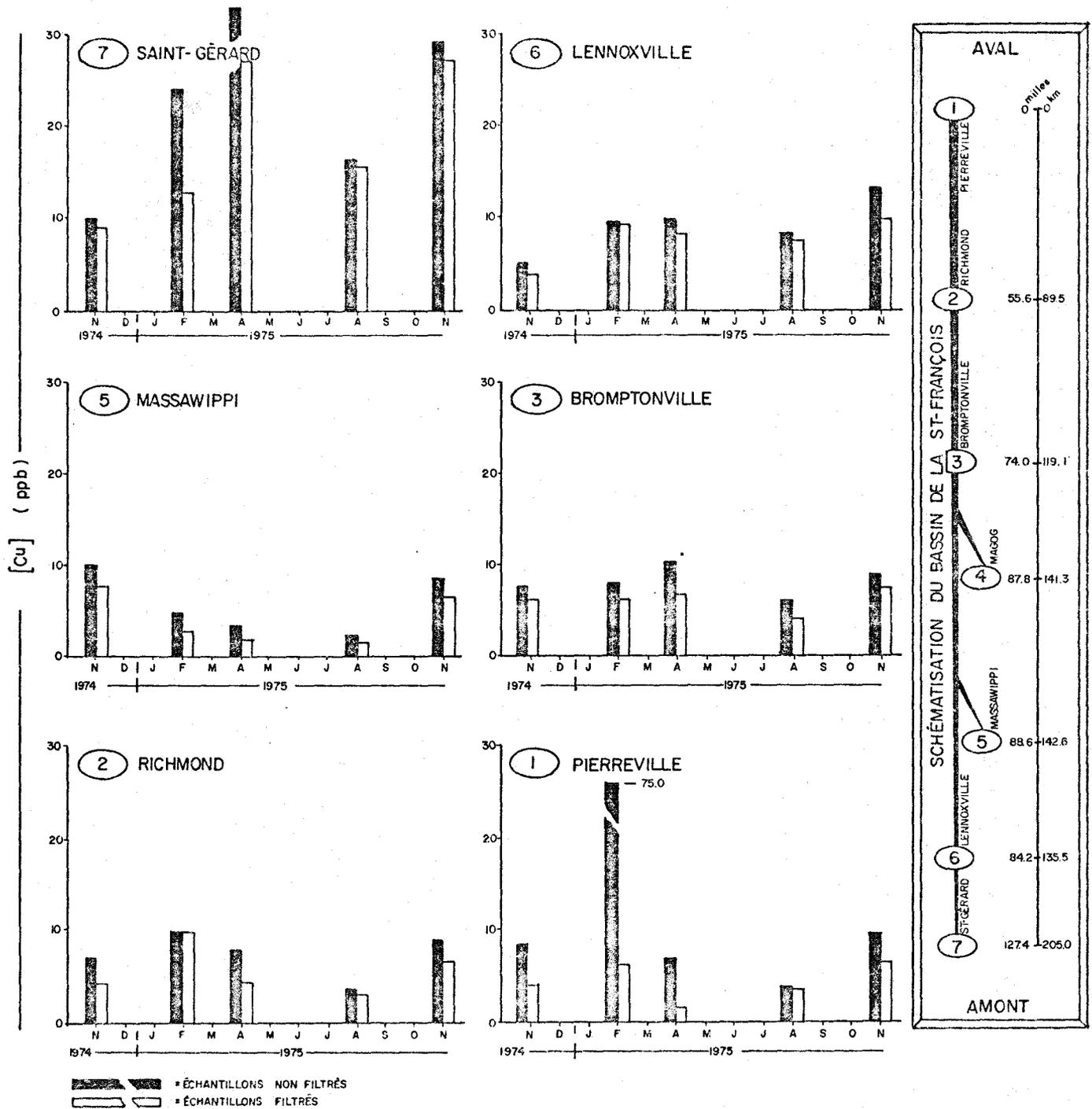


Fig. 3.7. Variation temporelle des concentrations de cuivre pour les échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la Rivière Saint-François.

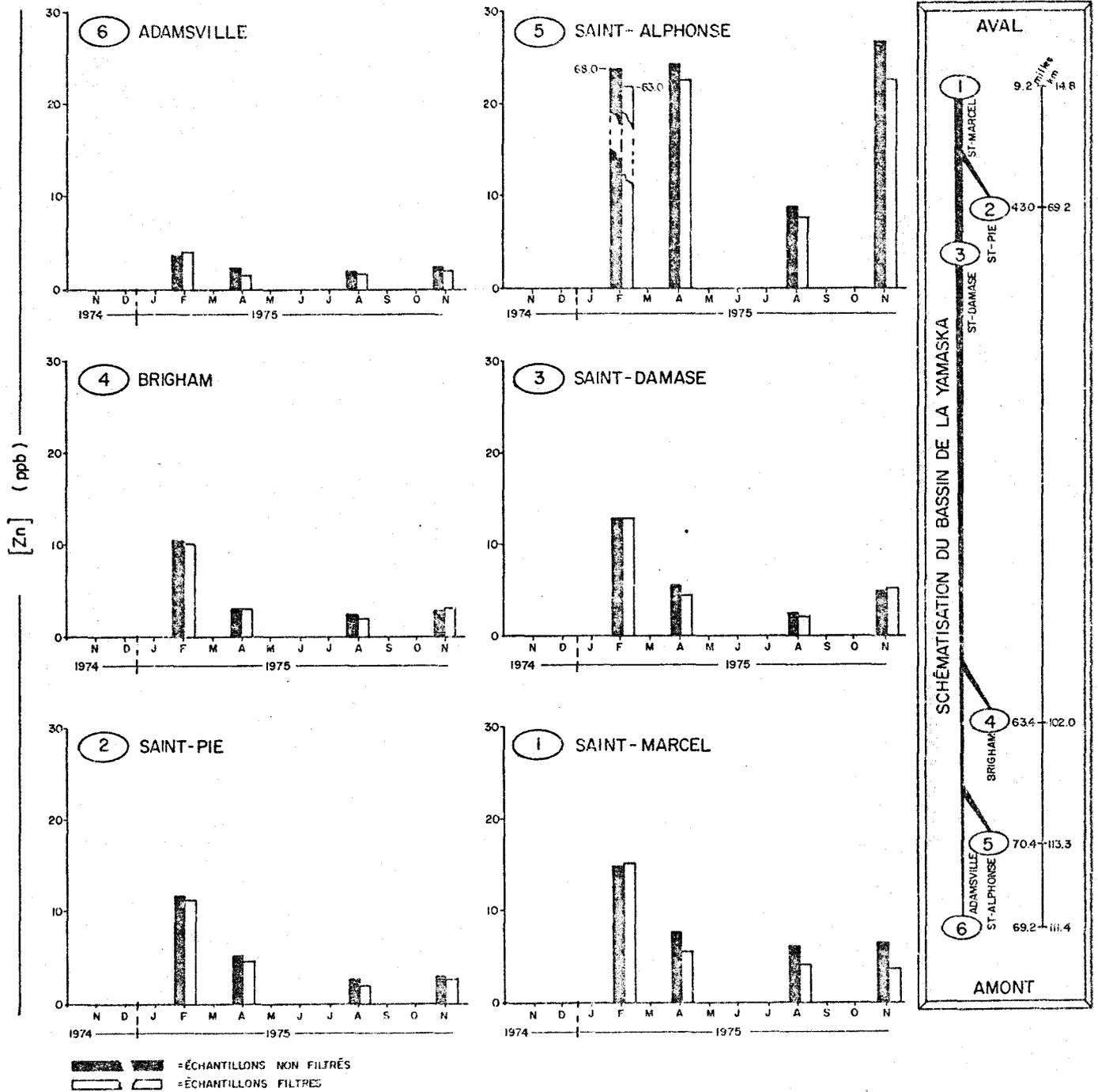


Fig. 3.8. Variation temporelle des concentrations de zinc pour les échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la Rivière Yamaska.

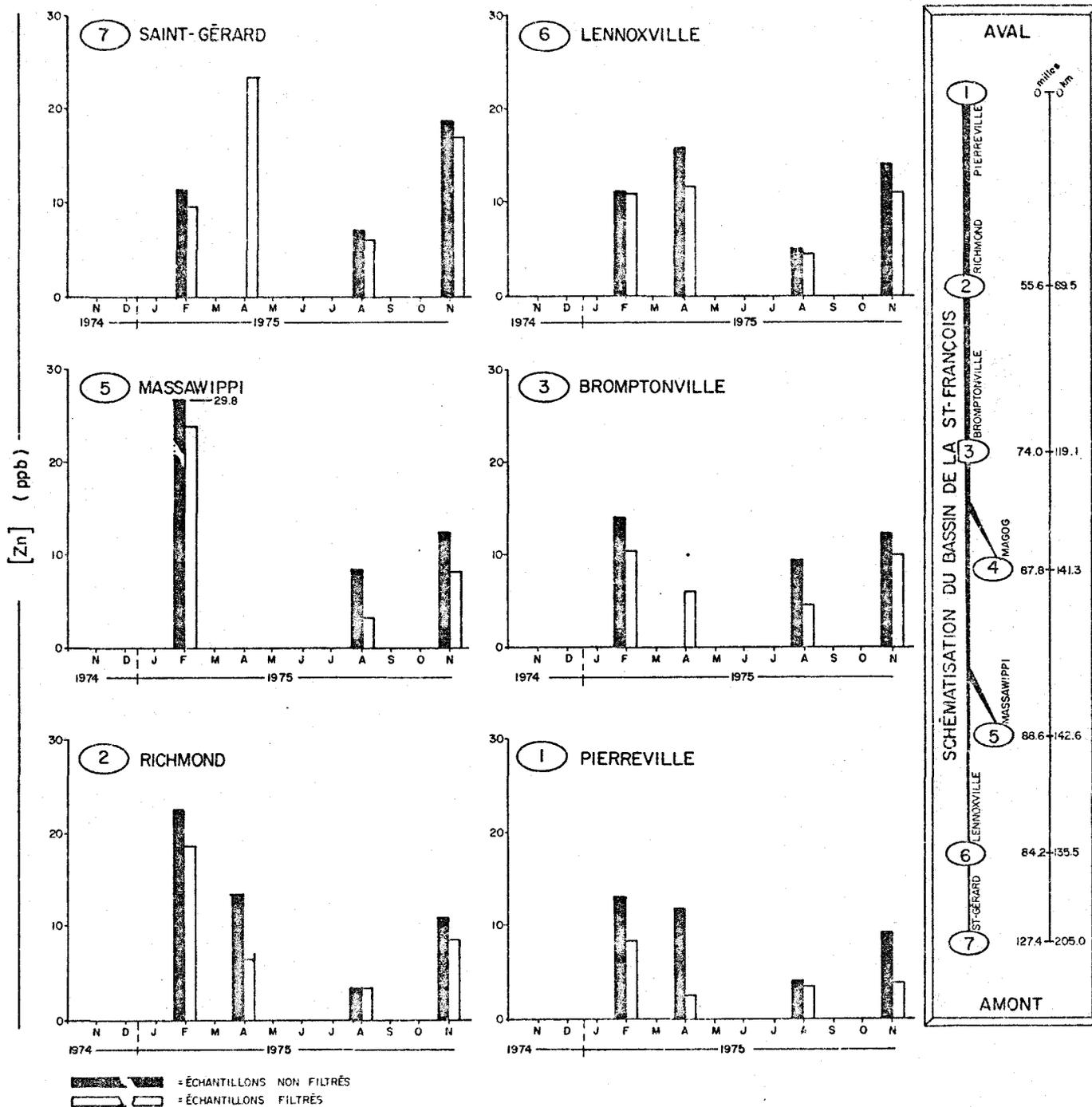


Fig. 3.9. Variation temporelle des concentrations de zinc pour les échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la Rivière Saint-François.

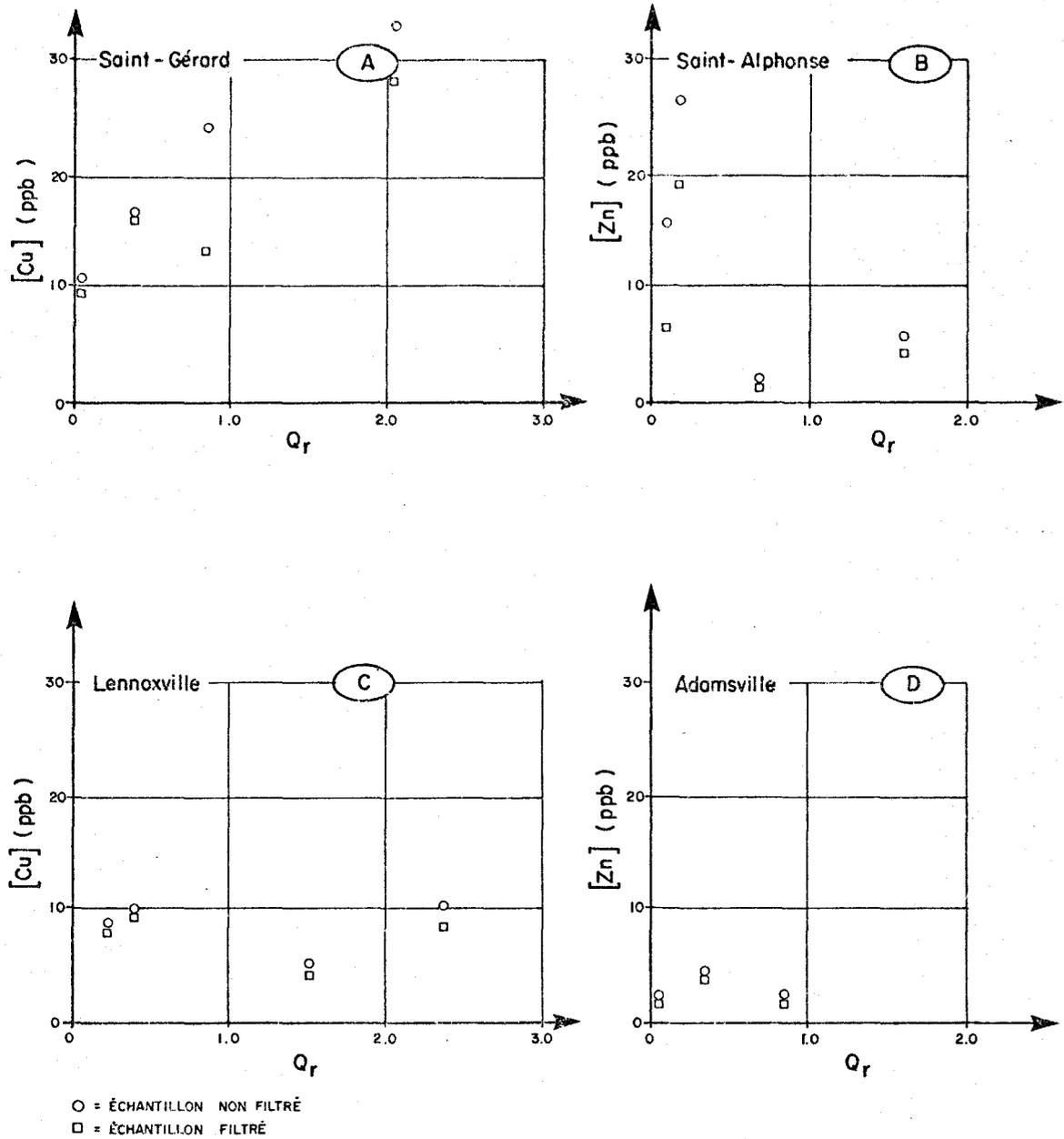


Fig. 3.10. Exemples de l'évolution de la concentration de cuivre ou de zinc en fonction du débit réduit. Bassins des rivières Yamaska et Saint-François.

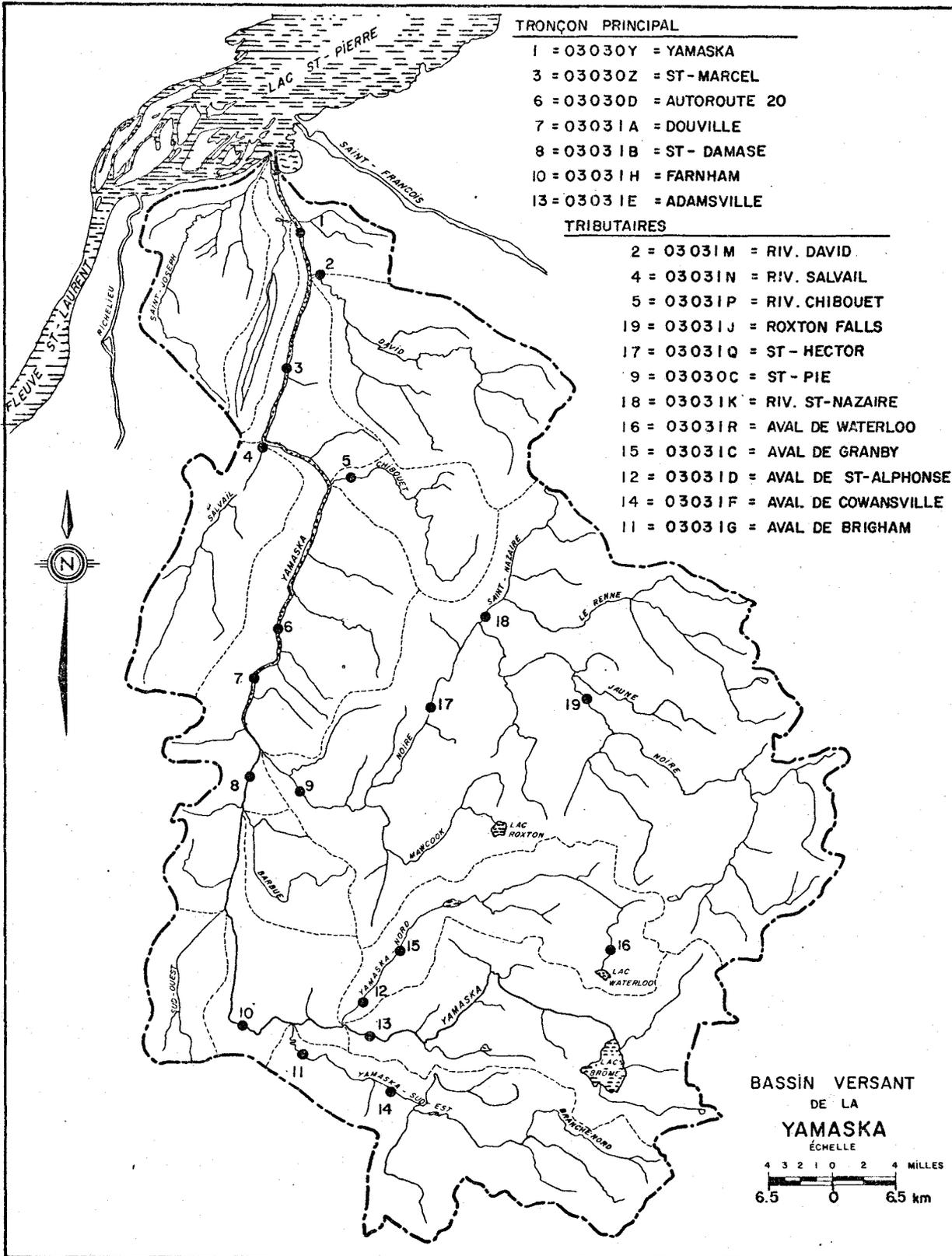


Fig. 3.11. Stations d'échantillonnage dans le bassin versant de la rivière Yamaska.

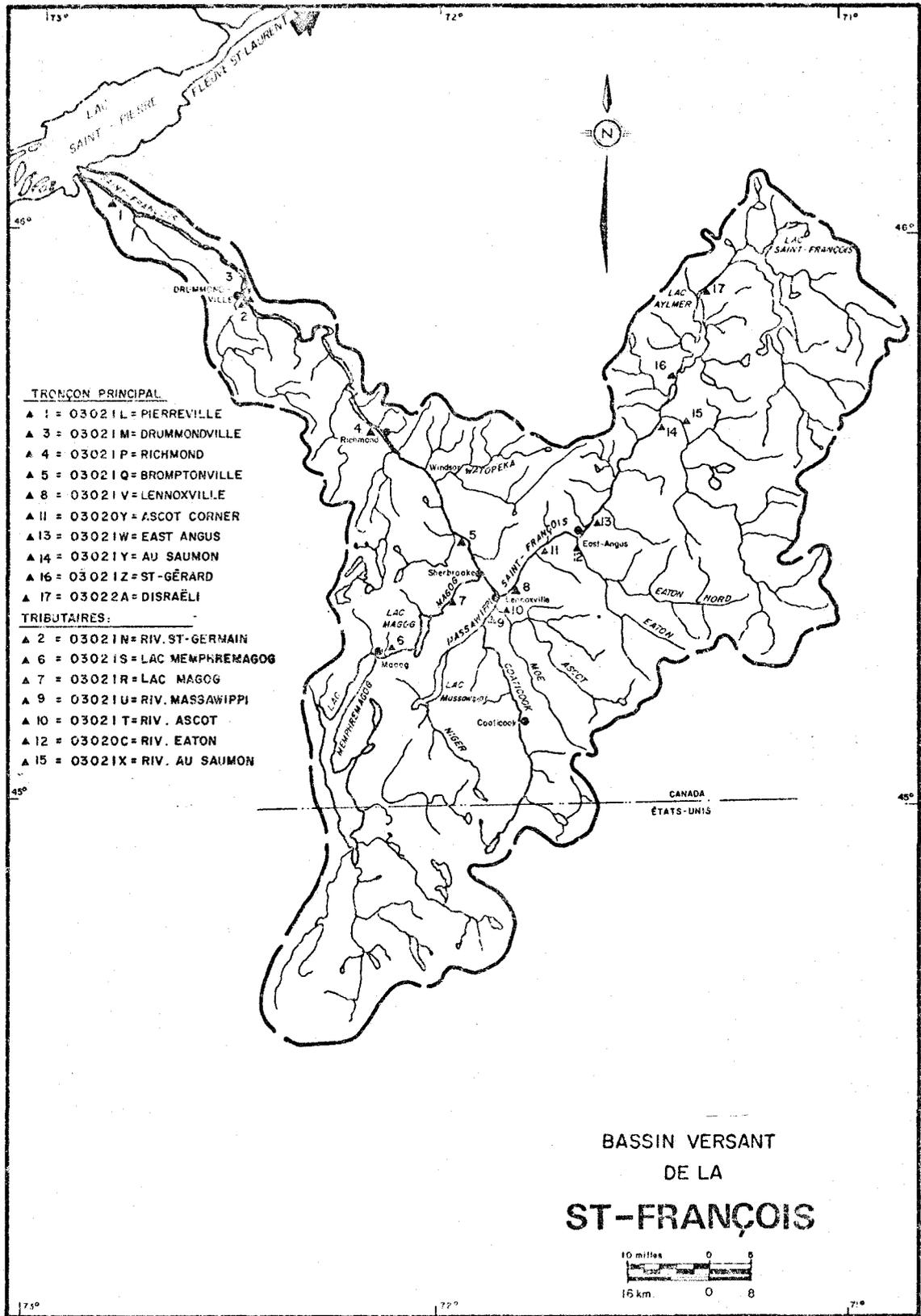


Fig. 3.12. Stations d'échantillonnage dans le bassin versant de la rivière Saint-François.

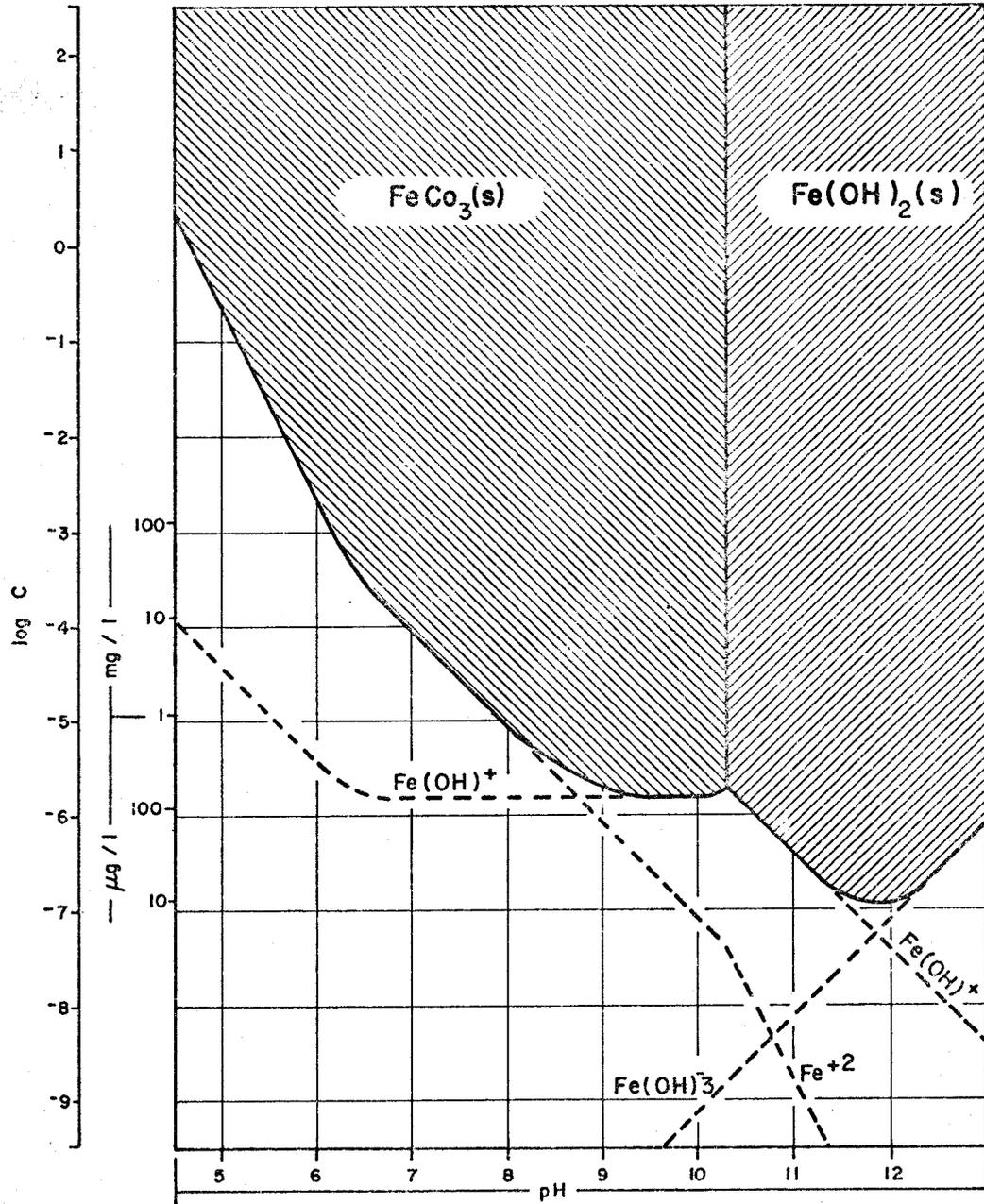


Fig. 3. 13 . Solubilité du fer bivalent en fonction du pH dans une eau carbonatée (concentration de carbone inorganique = $10^{-3} M$) .

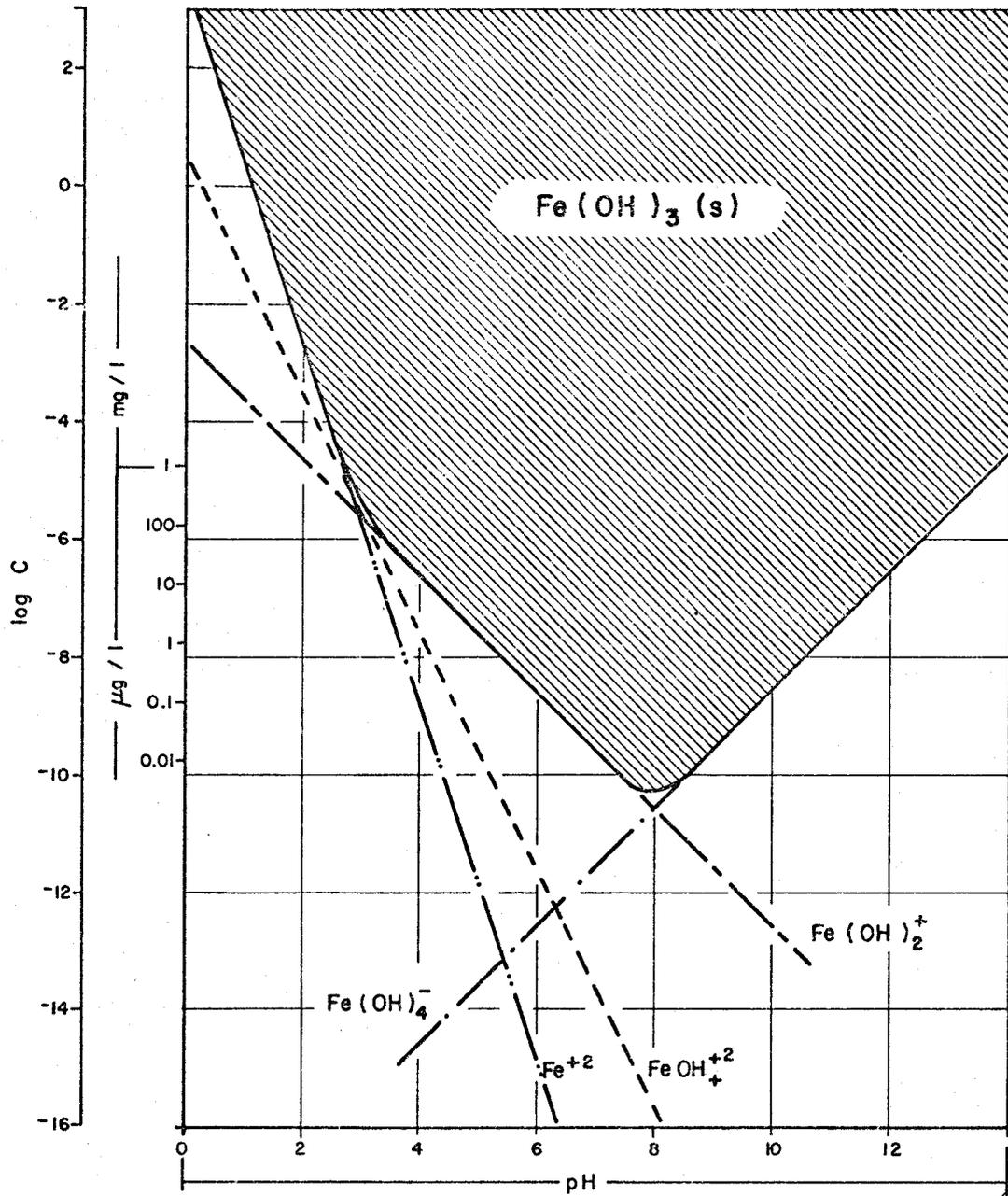


Fig. 3.14 . Solubilité du fer trivalent en fonction du pH dans une eau carbonatée (concentration de carbone inorganique = 10^{-3}M) .

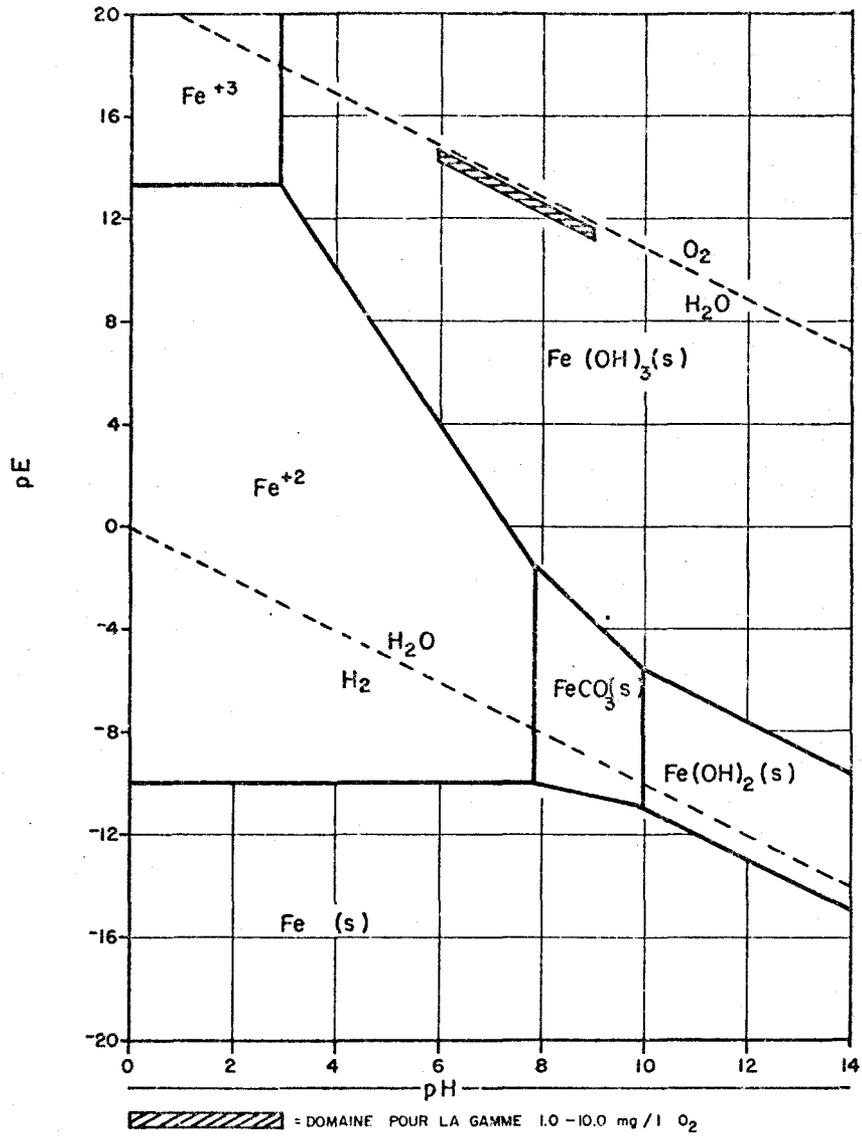
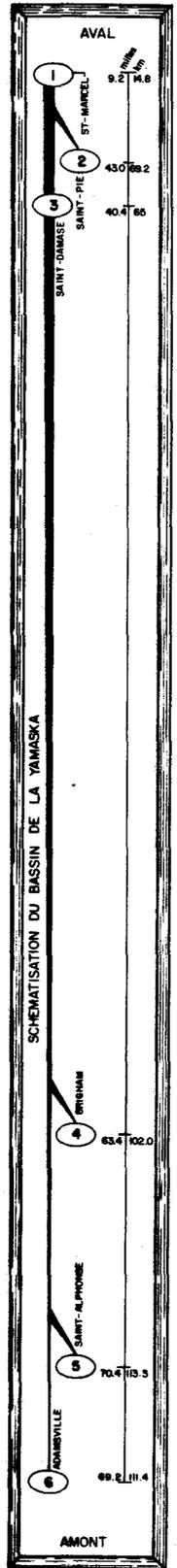
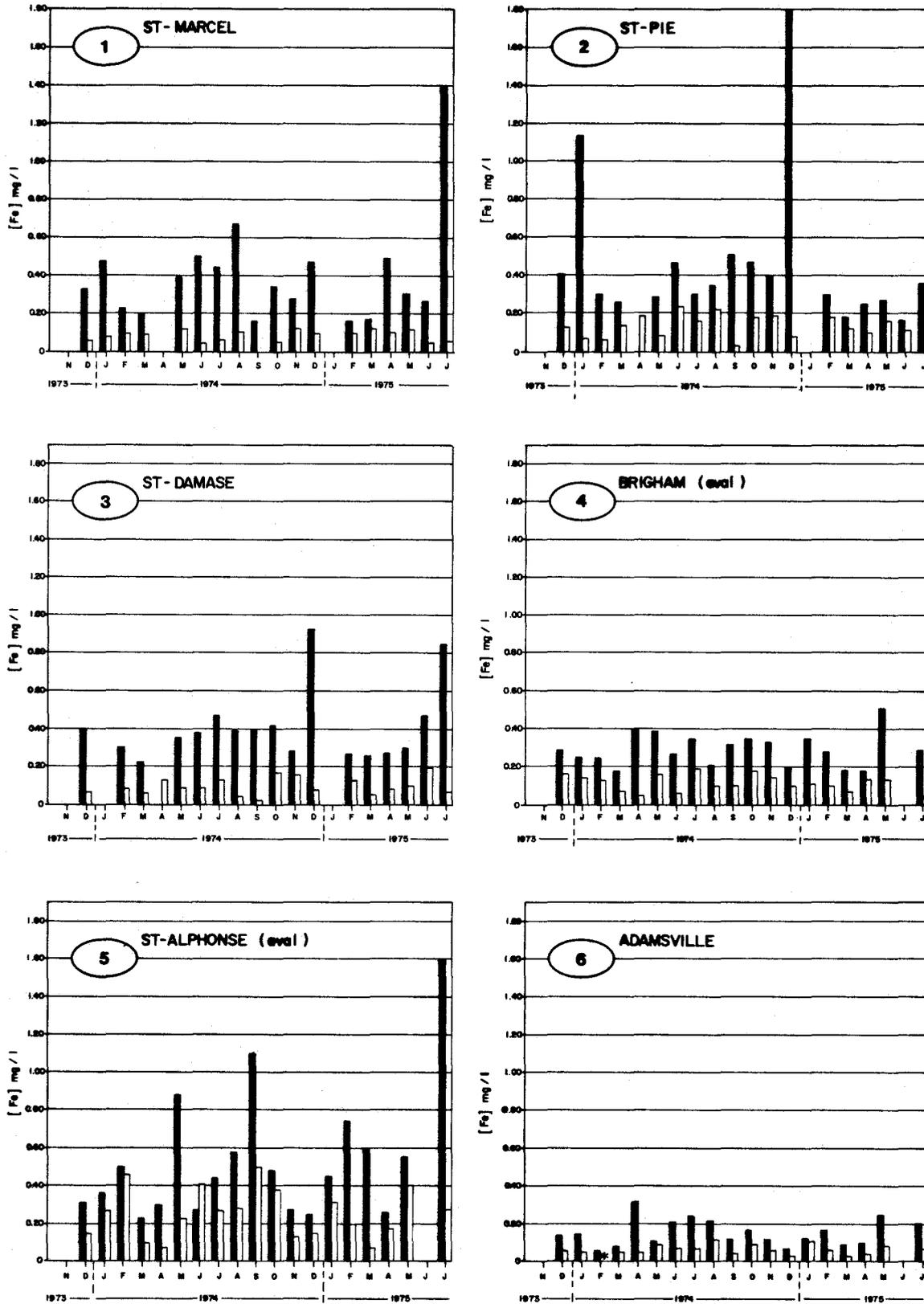


Fig.3.15. Diagramme pE - pH pour le système Fe-H₂O-CO₂. La concentration totale de fer est de 10⁻⁵M et celle de carbone inorganique de 10⁻³M.



■ ECHANTILLONS NON FILTRÉS
 □ ECHANTILLONS FILTRÉS
 * CONCENTRATION INFÉRIEURE À LA LIMITE DE DÉTECTION.

Fig. 3.16. Variation temporelle des concentrations de fer pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Yamaska.

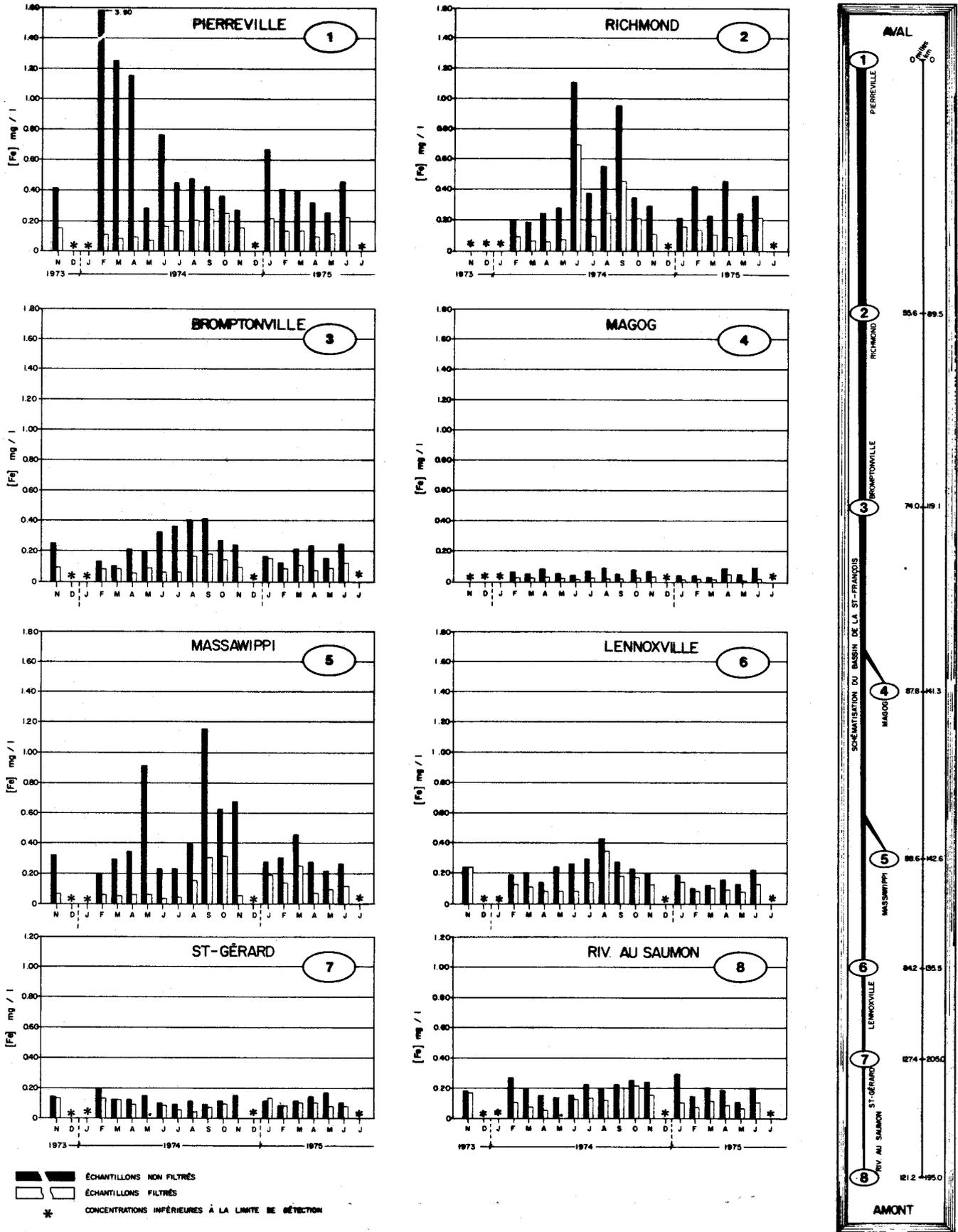


Fig. 3.17. Variation temporelle des concentrations de fer pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Saint-François.

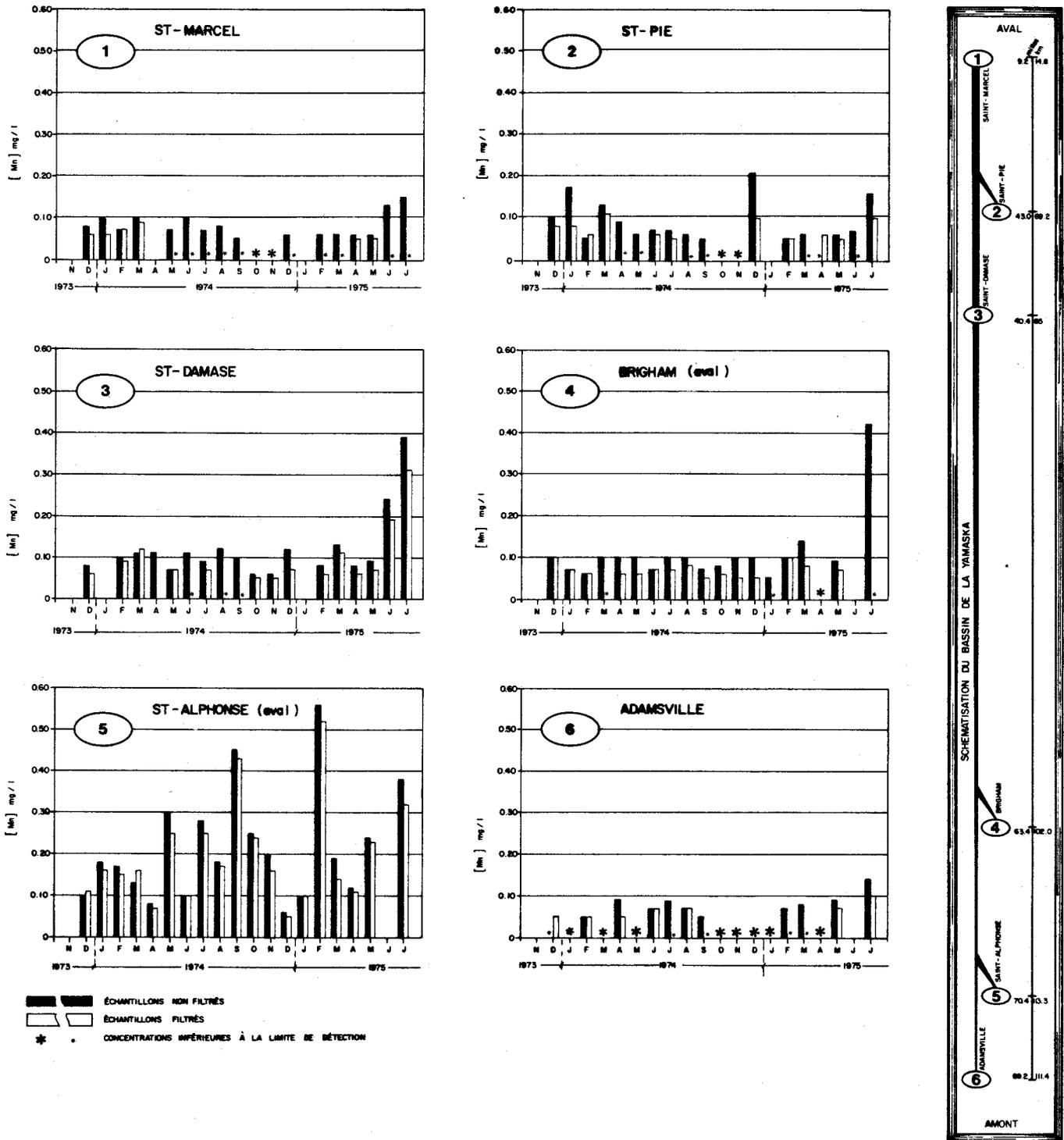


Fig. 3.18. Variation temporelle des concentrations de manganèse pour des échantillons filtrés ou non filtrés dans le bassin versant de la rivière Yamaska.

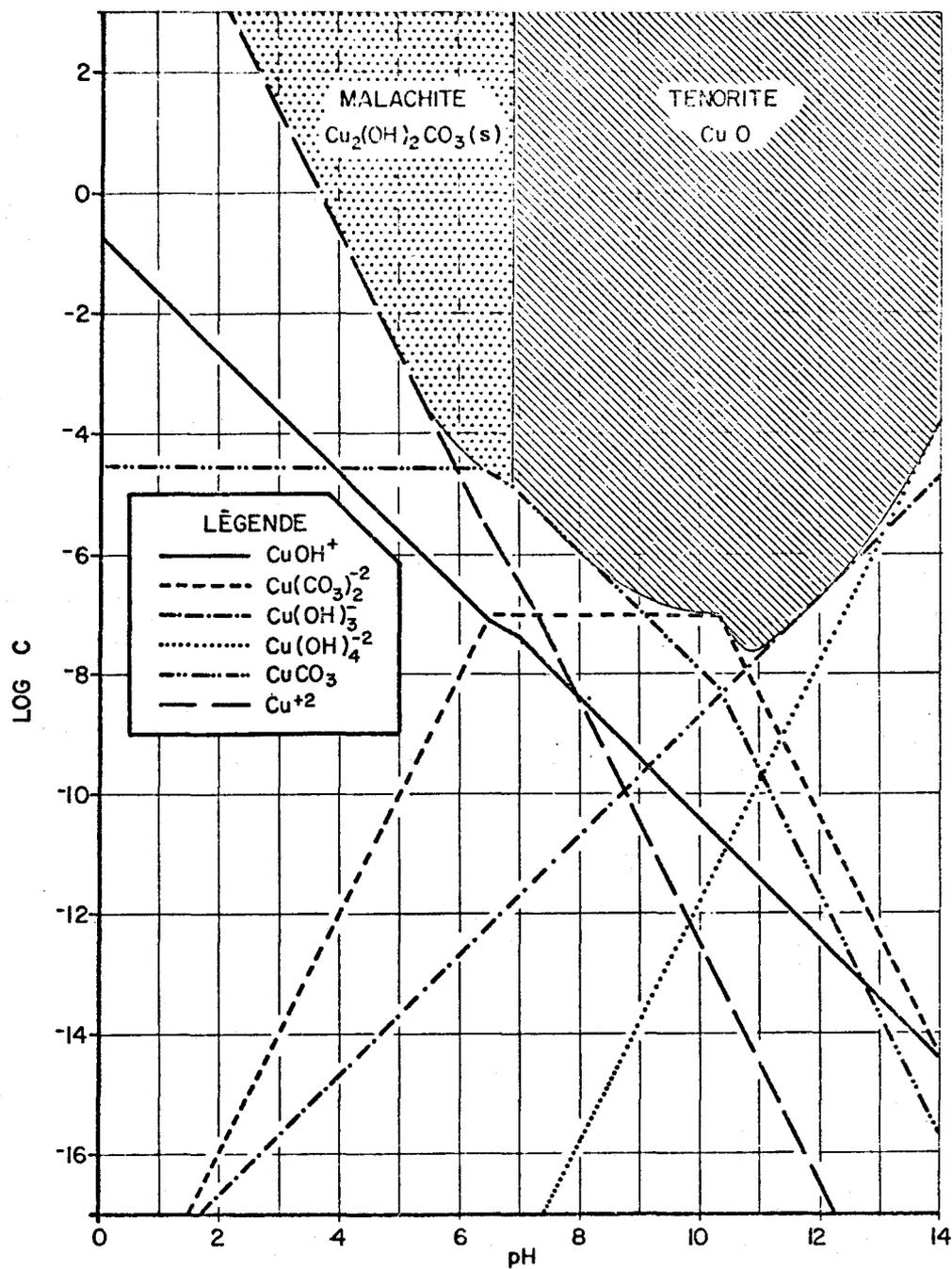


FIG 4.1 . SOLUBILITÉ DU Cu(II) EN FONCTION DU pH POUR UNE SOLUTION QUI NE CONTIENT QUE DU CUIVRE ET DES ESPÈCES CARBONATÉES (CONCENTRATION EN CARBONE INORGANIQUE = 10^{-2} M).

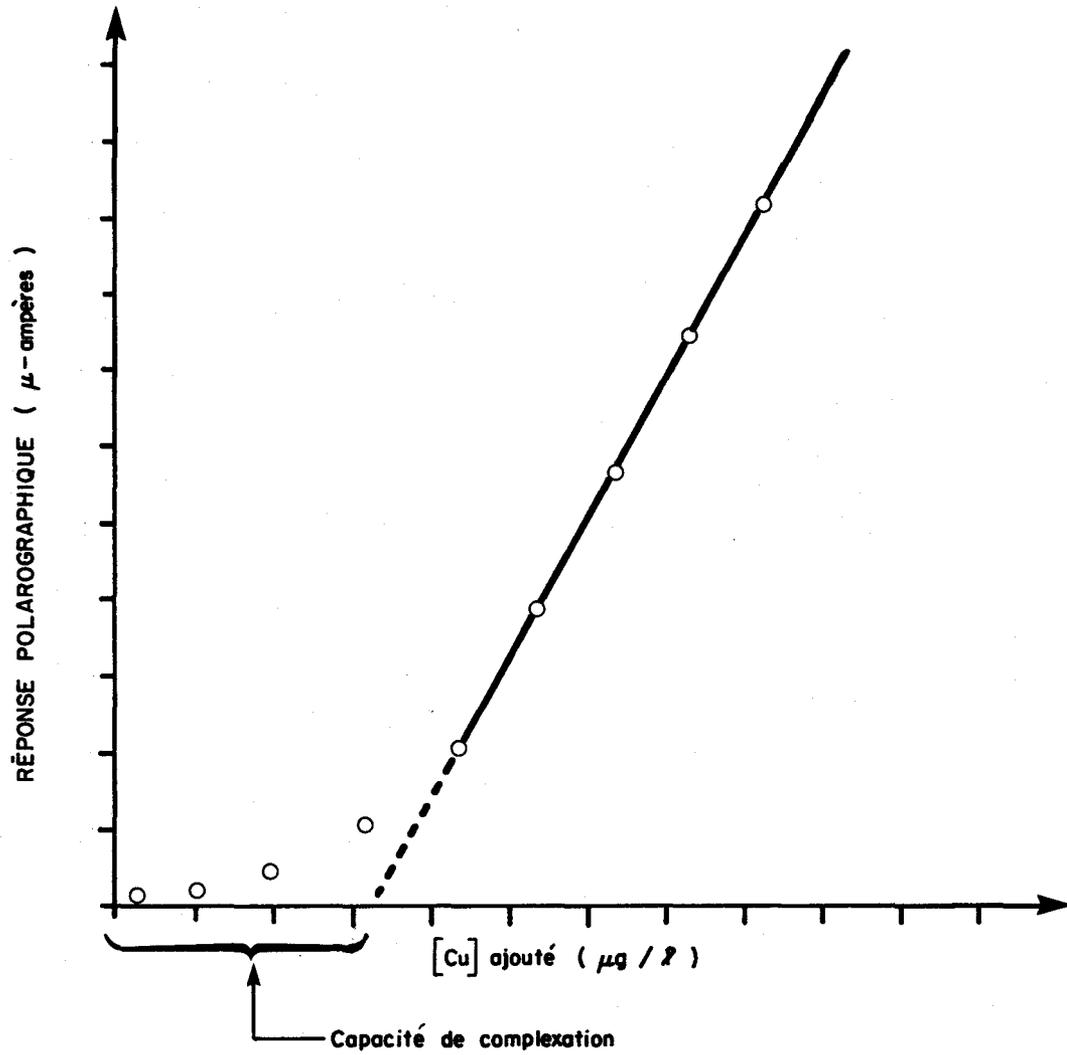


Fig. 4.2 . Représentation schématique de la détermination de la capacité de complexation (d'après Chau et al., 1974) .

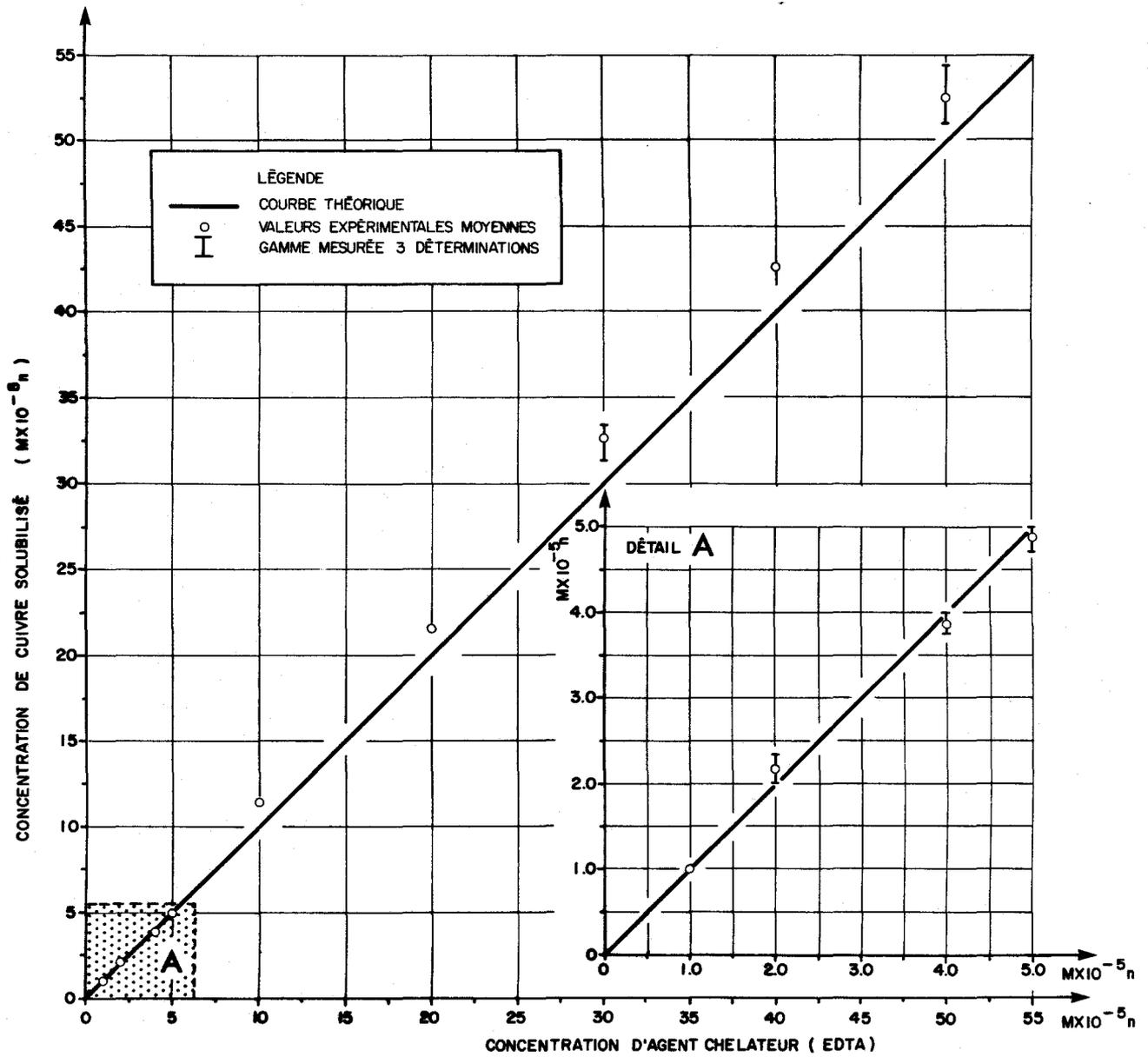


Fig. 4.3. Récupération du cuivre par EDTA.

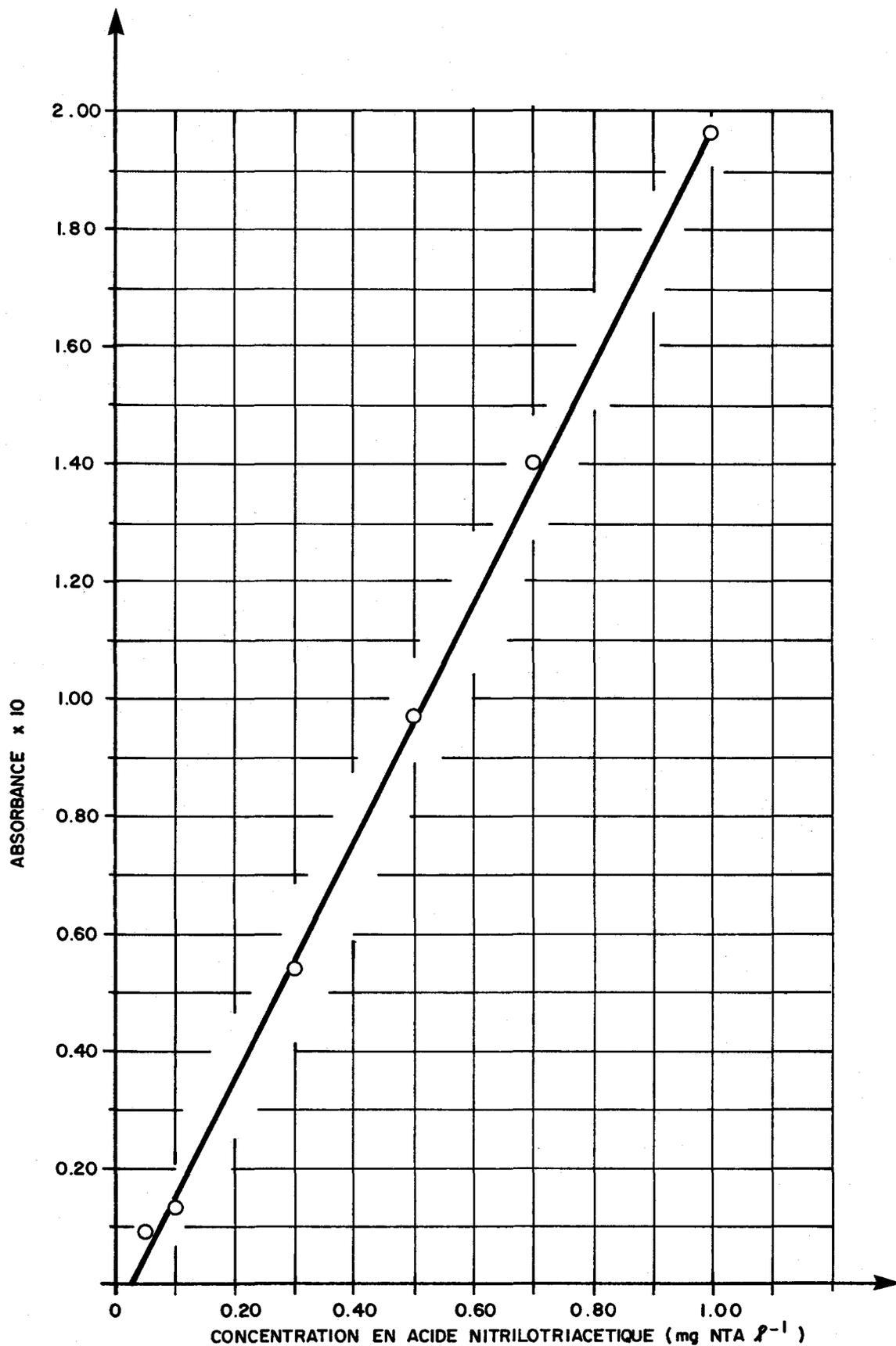


Fig. 4.4 . Courbe de calibration pour la méthode colorimétrique (zinc - zincon) de détermination de la capacité de complexation cationique .

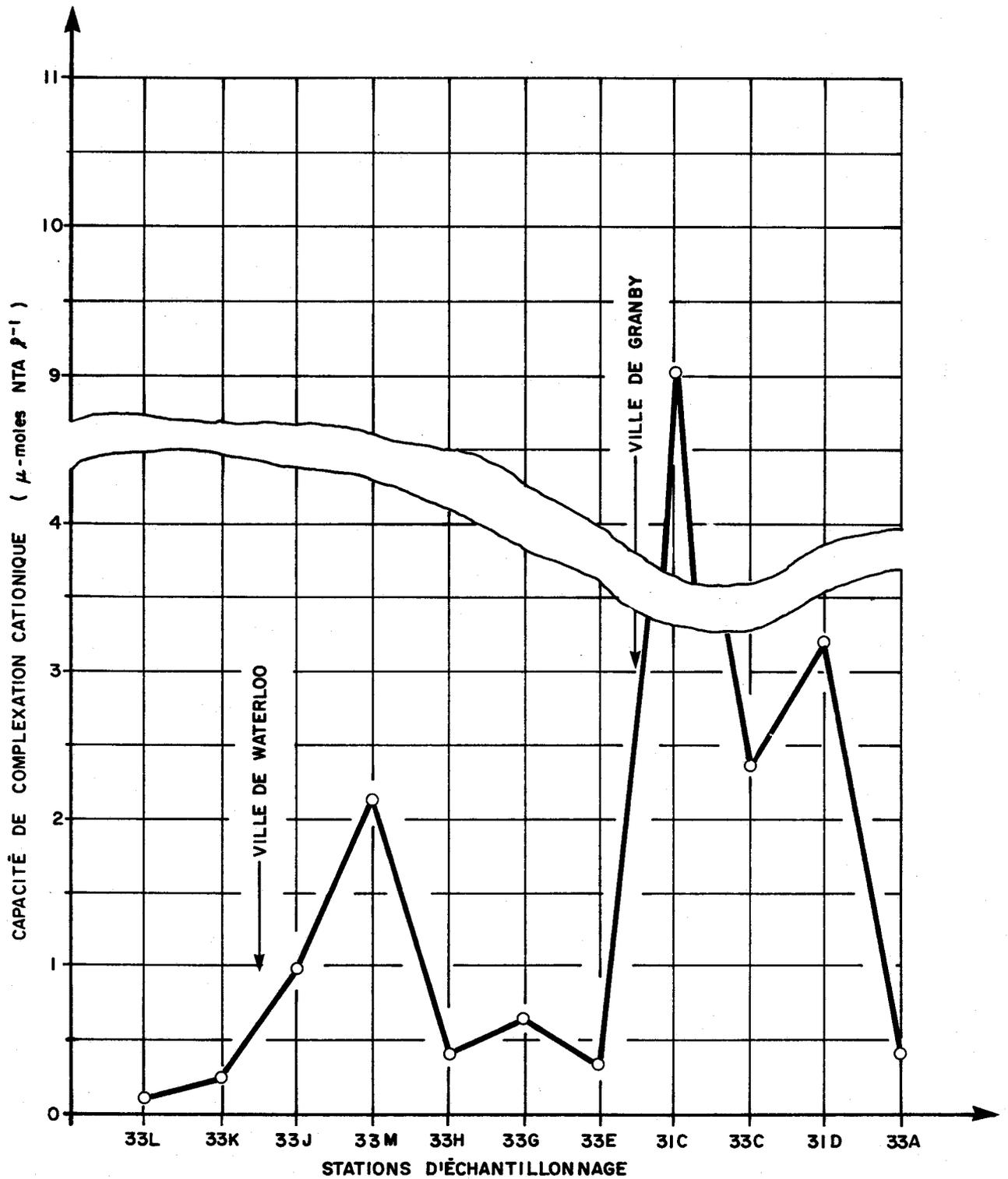
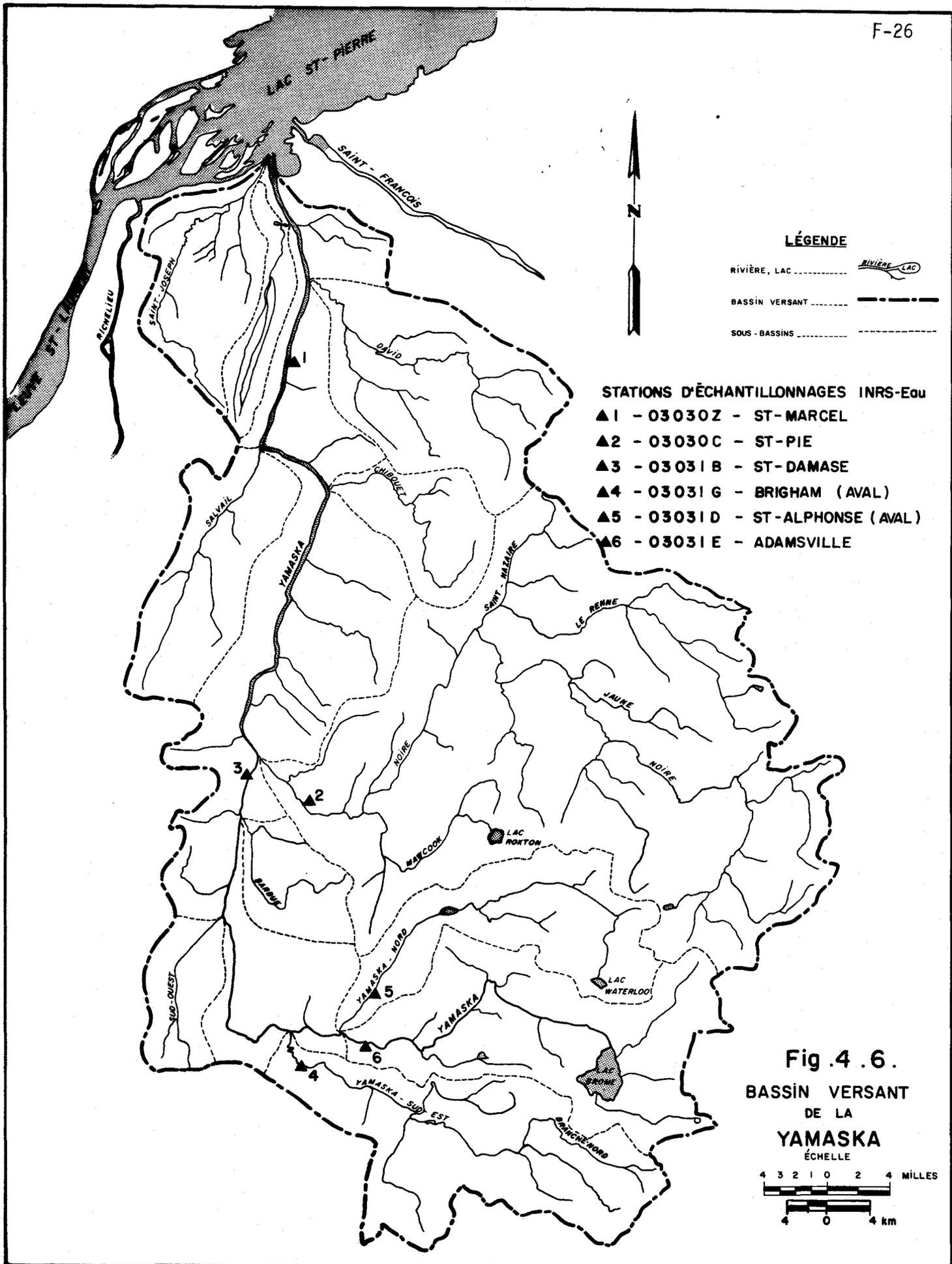
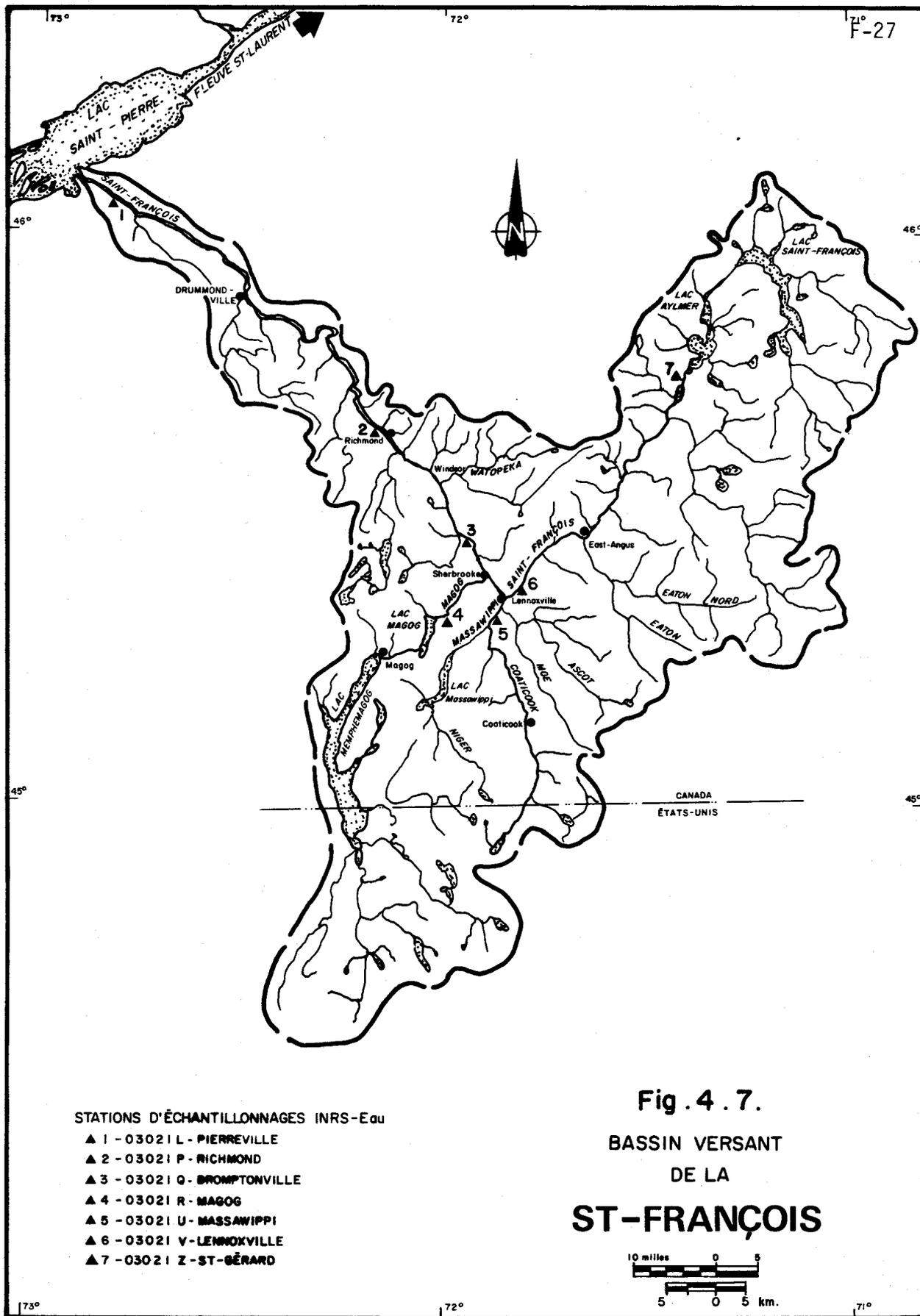


Fig . 4.5 . Évolution de la capacité de complexation de l'amont vers l'aval de la rivière Yamaska Nord .





- STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGES INRS-Eau**
- ▲ 1 - 03021 L - PIERREVILLE
 - ▲ 2 - 03021 P - RICHMOND
 - ▲ 3 - 03021 Q - BROMPTONVILLE
 - ▲ 4 - 03021 R - MAGOG
 - ▲ 5 - 03021 U - MASSAWIPPI
 - ▲ 6 - 03021 V - LENNOXVILLE
 - ▲ 7 - 03021 Z - ST-GÉRARD

Fig . 4 . 7.
BASSIN VERSANT
DE LA
ST-FRANÇOIS



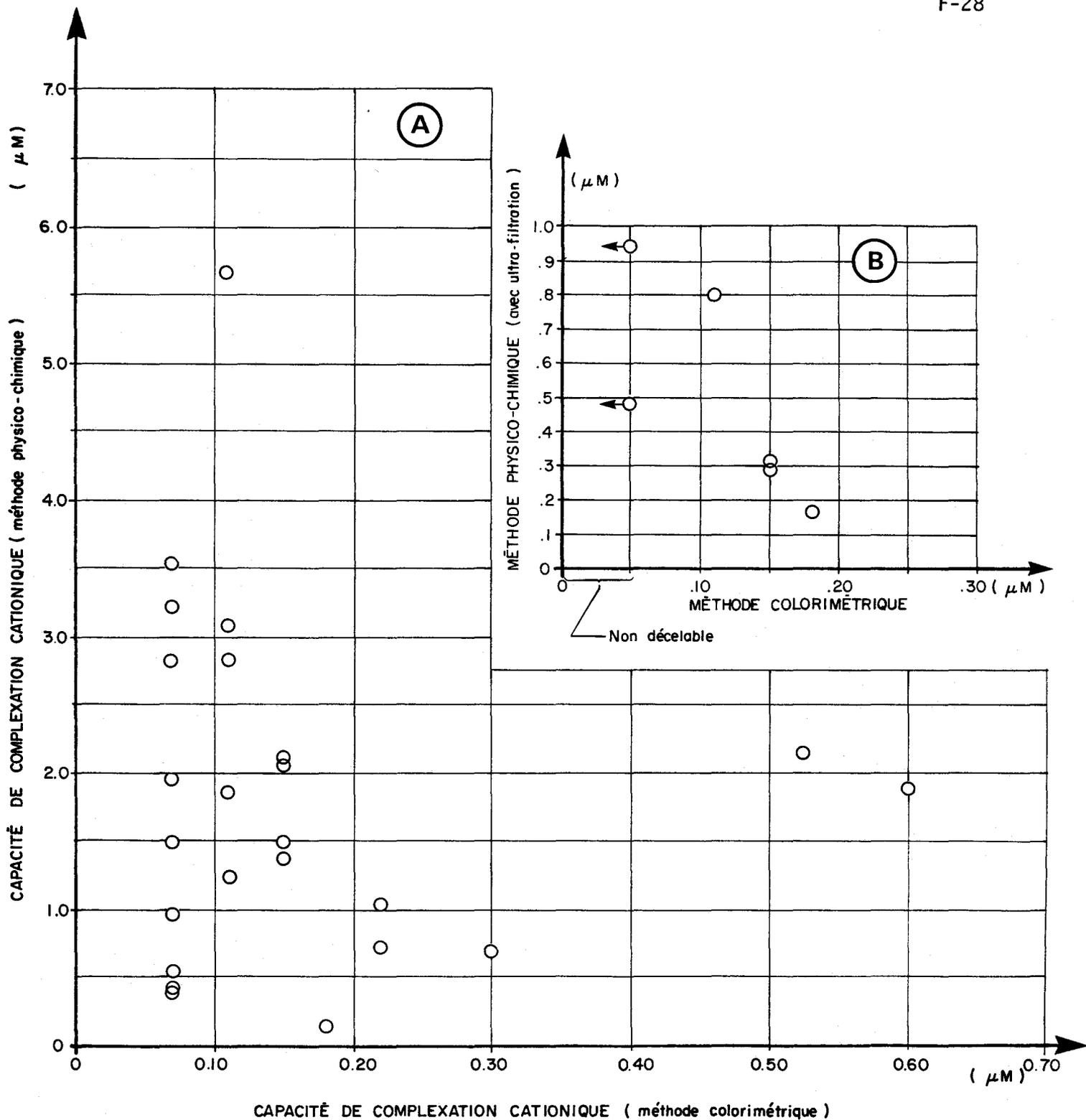


Fig. 4.8 . Comparaison des méthodes analytiques utilisées pour déterminer la capacité de complexation cationique .

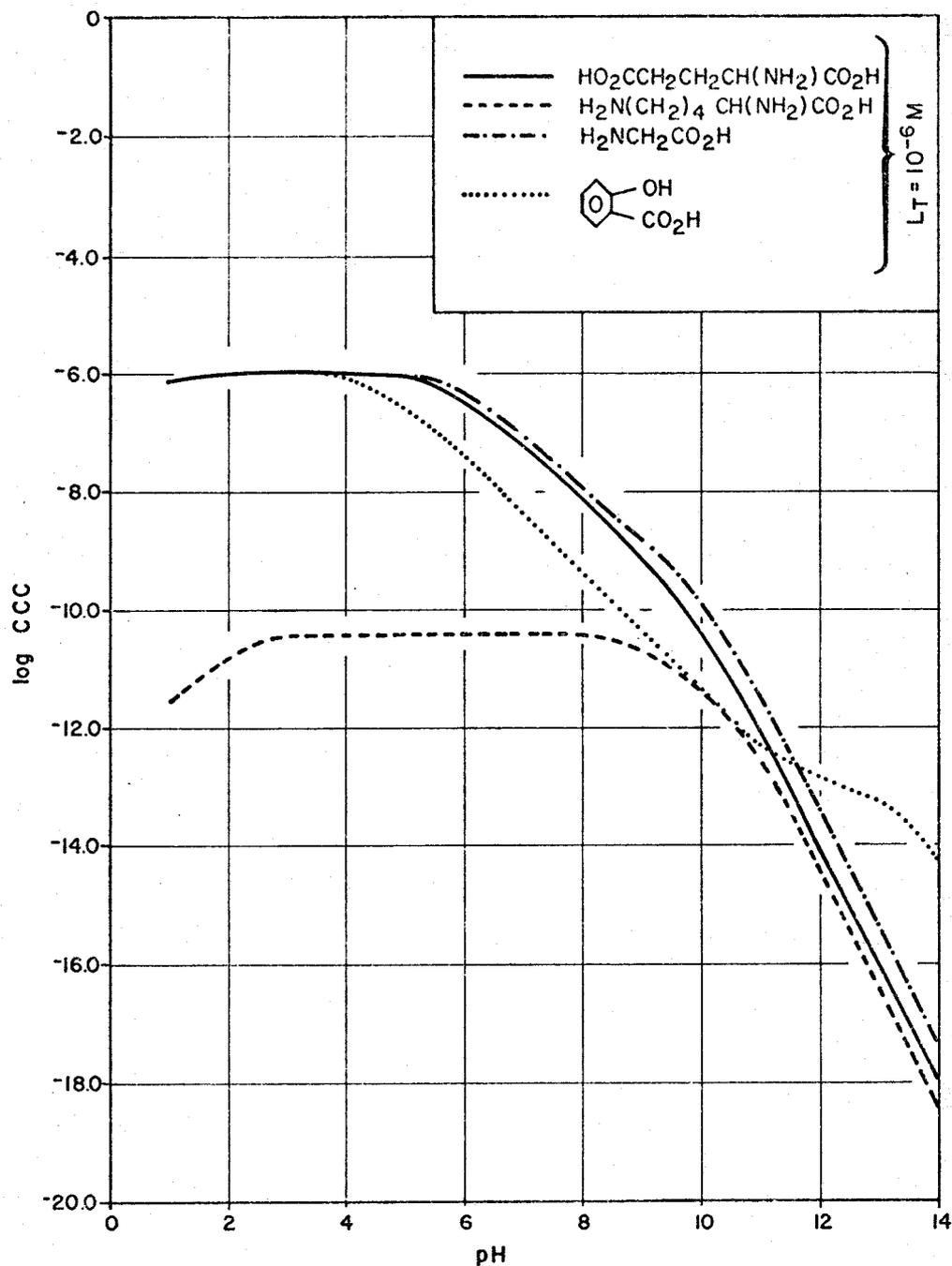


Fig. 4.9. Évolution de la capacité de complexation (CCC) avec le pH - comportement de quelques ligands modèles (acide glutamique, lysine, glycine, acide salicylique).

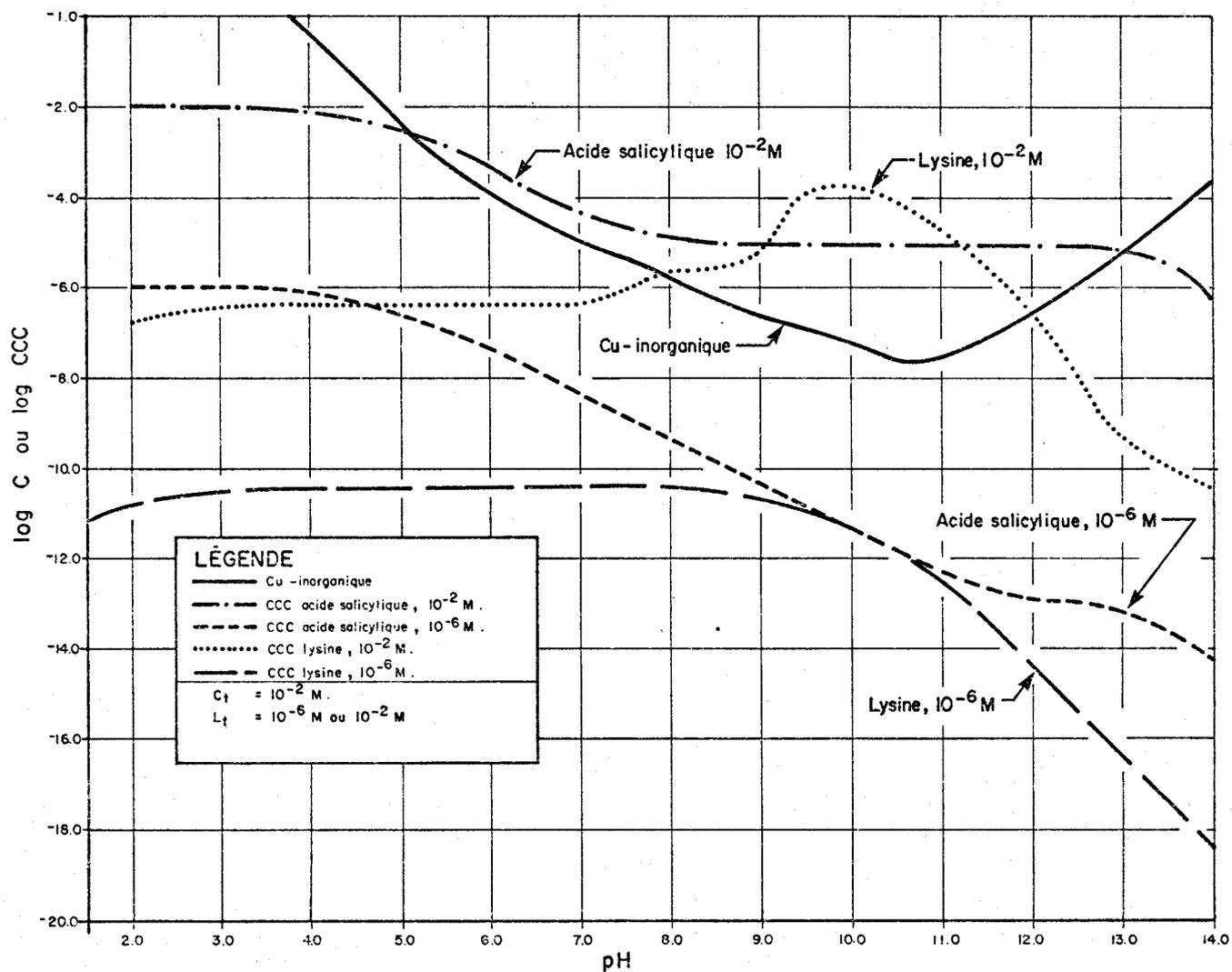


Fig. 4.10. Évolution de la capacité de complexation (CCC) avec le pH - effets de changement de concentration de ligand (10⁻⁶ M → 10⁻² M).

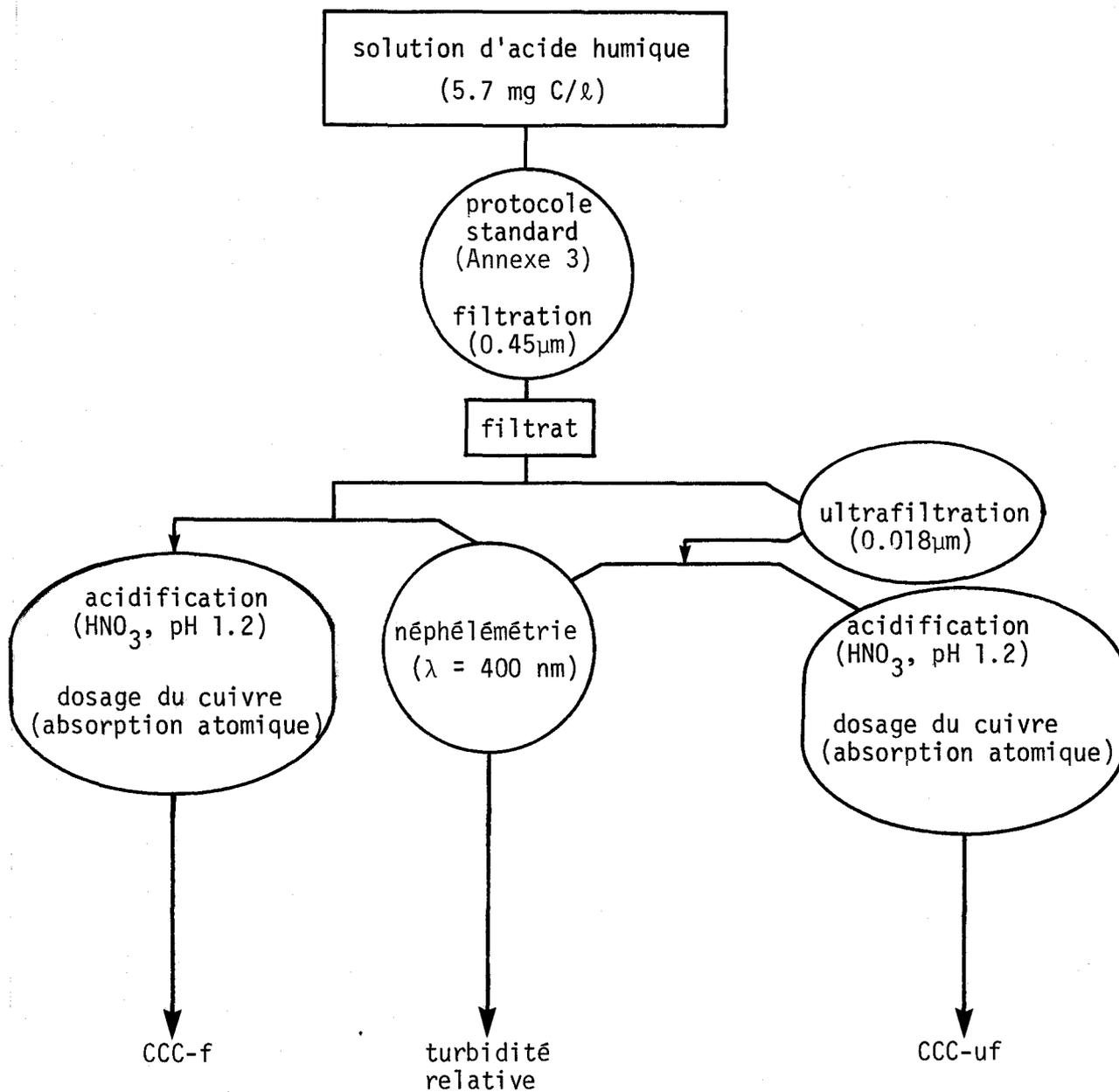


Fig. 4.11. Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - Dosage d'acide humique, résumé du protocole expérimental.

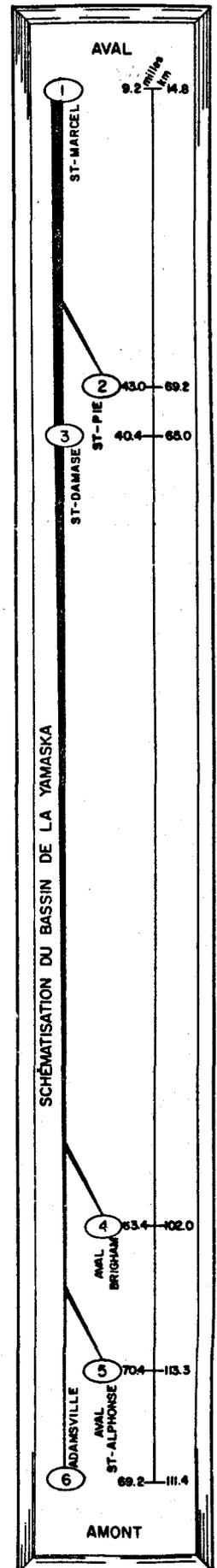
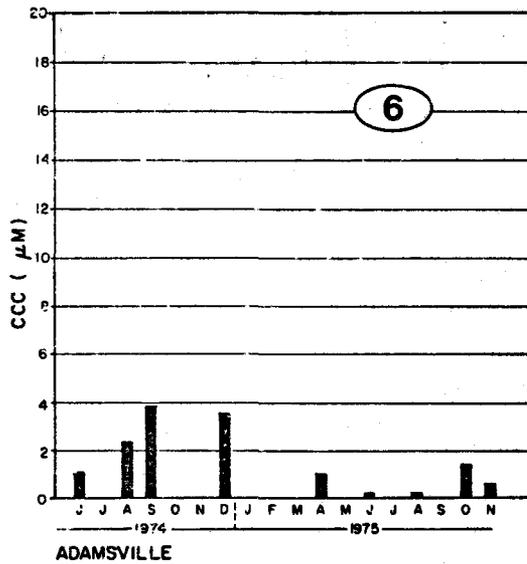
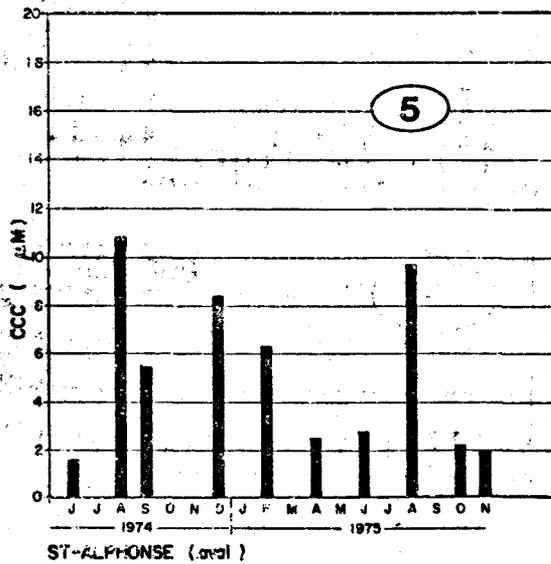
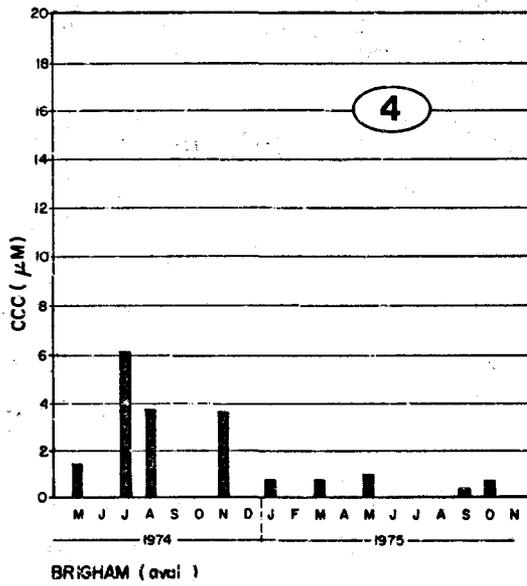
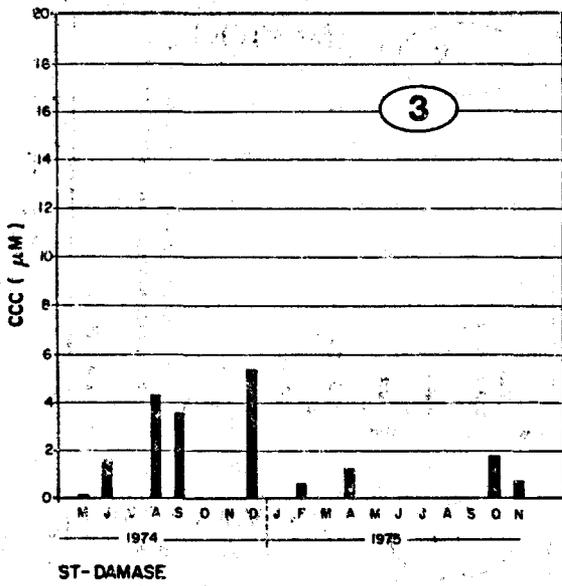
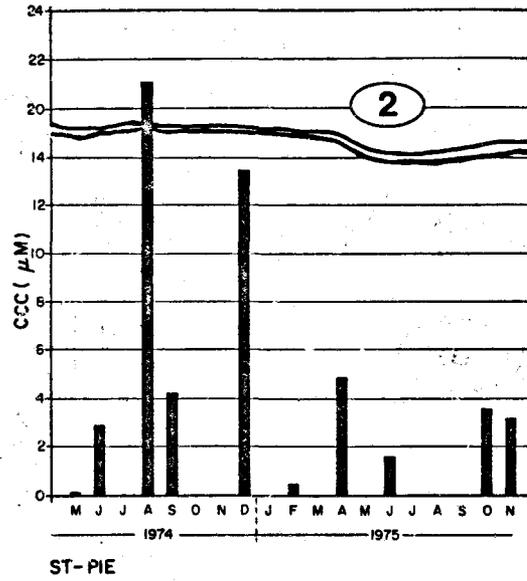
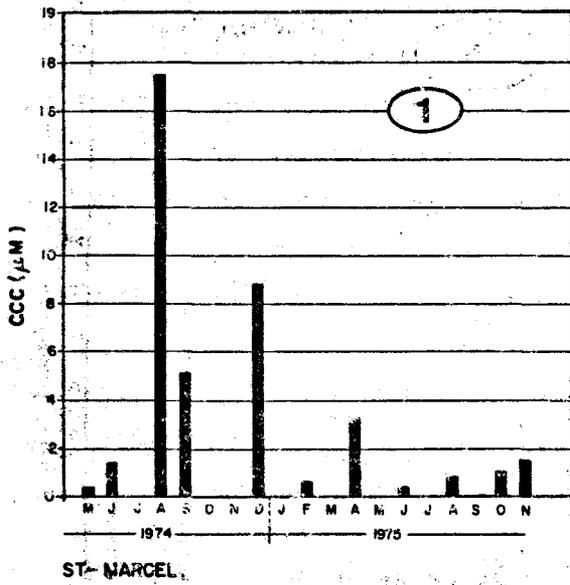


Fig.4.12. Évolution temporelle de la capacité de complexation cationique (CCC) - stations spéciales du bassin versant de la rivière Yamaska.

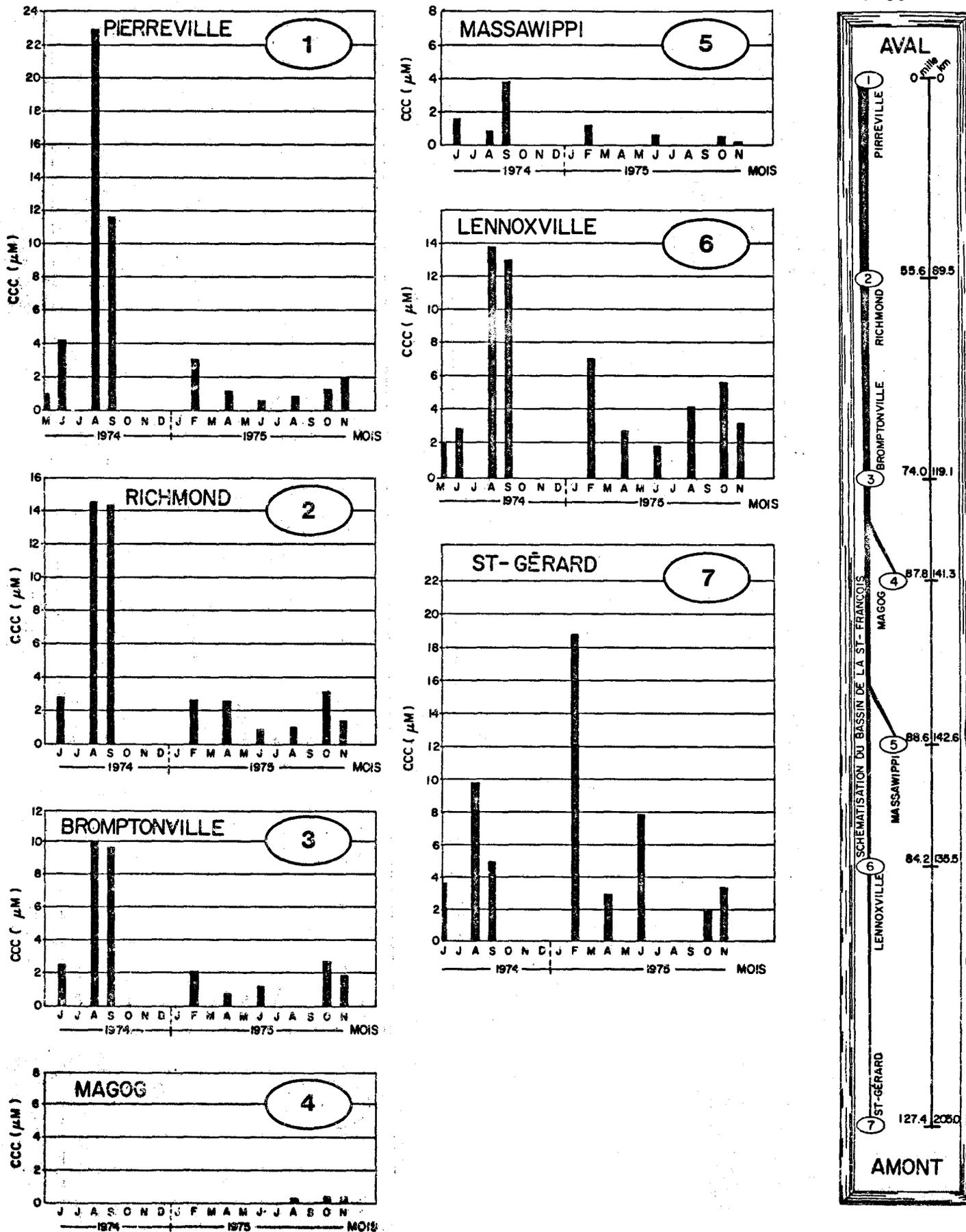


Fig. 4.13. Évolution temporelle de la capacité de complexation cationique (CCC) – stations spéciales du bassin versant de la rivière Saint-François.

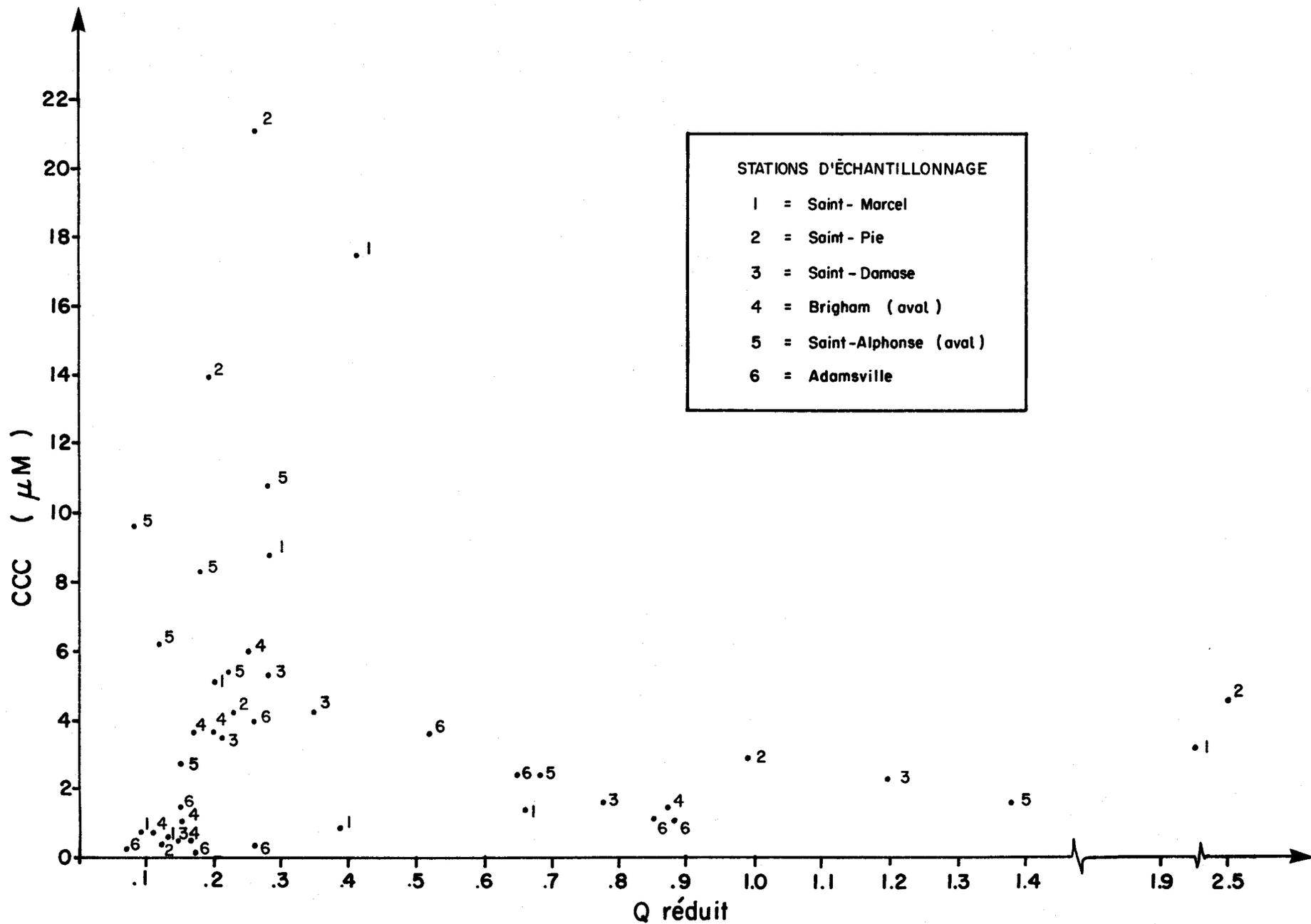


Fig. 4.14. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le débit réduit sur le bassin versant de la Rivière Yamaska.

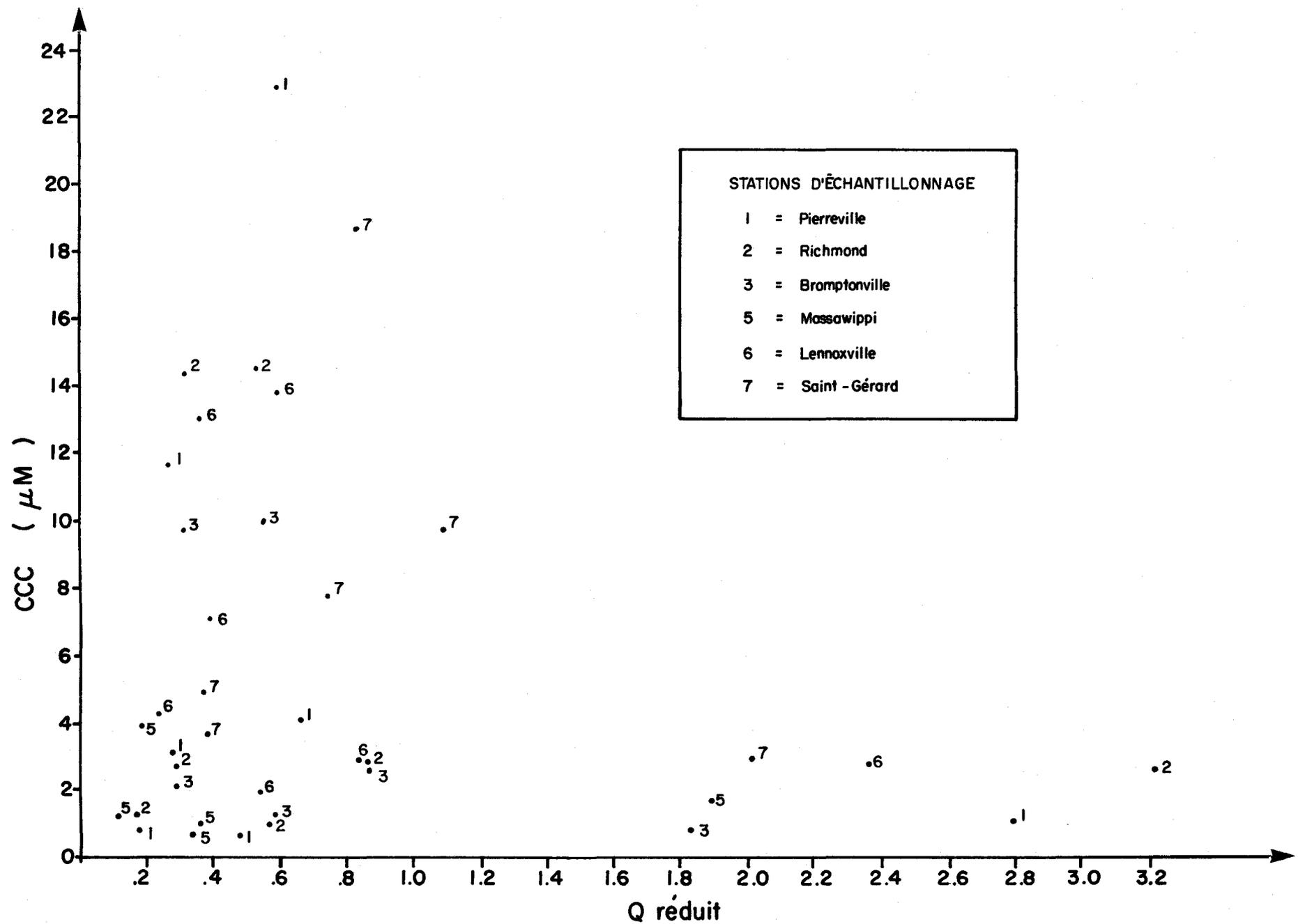


Fig. 4.15. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le débit réduit sur le bassin versant de la Rivière Saint-François.

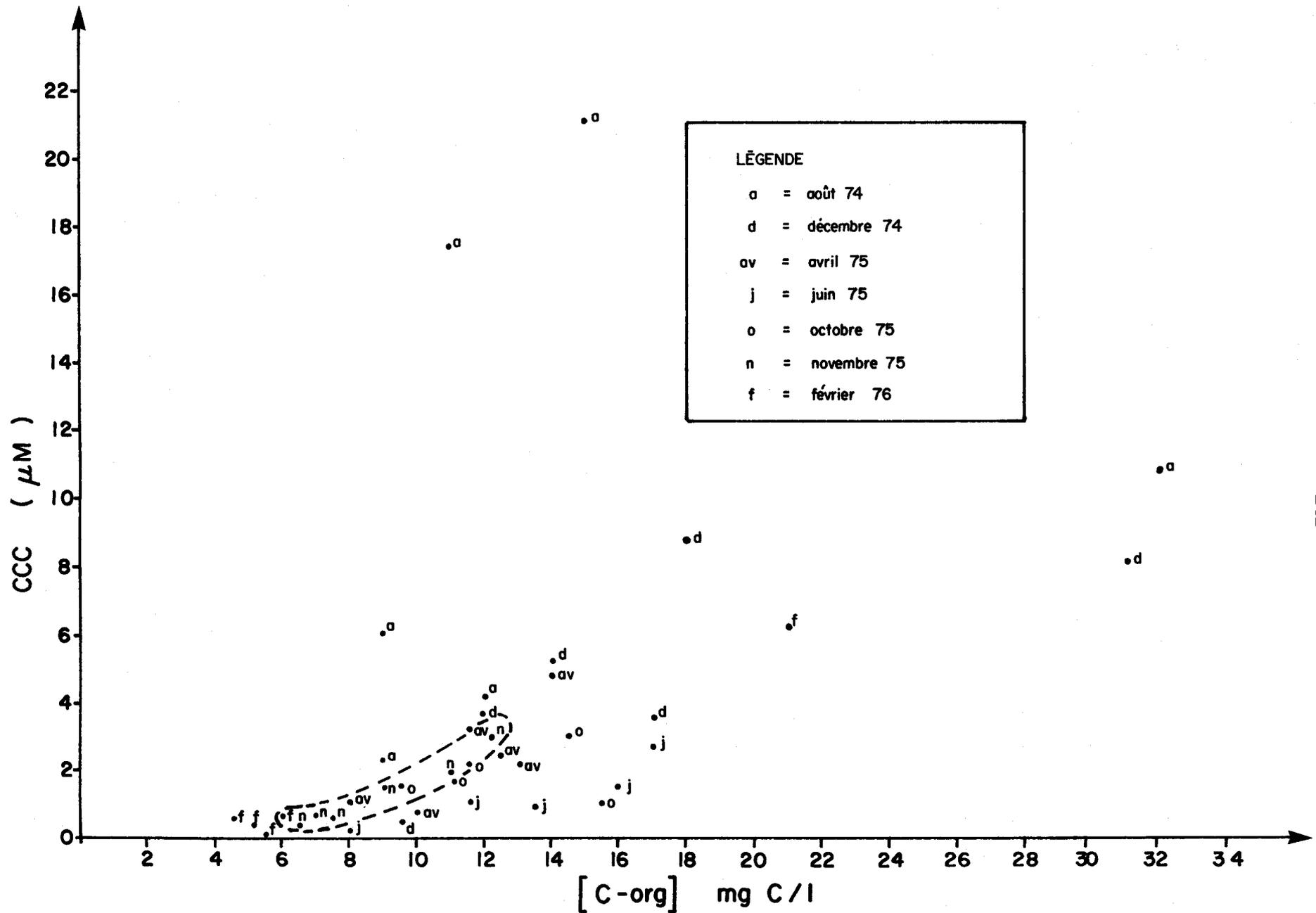


Fig. 4.16. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la Rivière Yamaska (identification par mois d'échantillonnage).

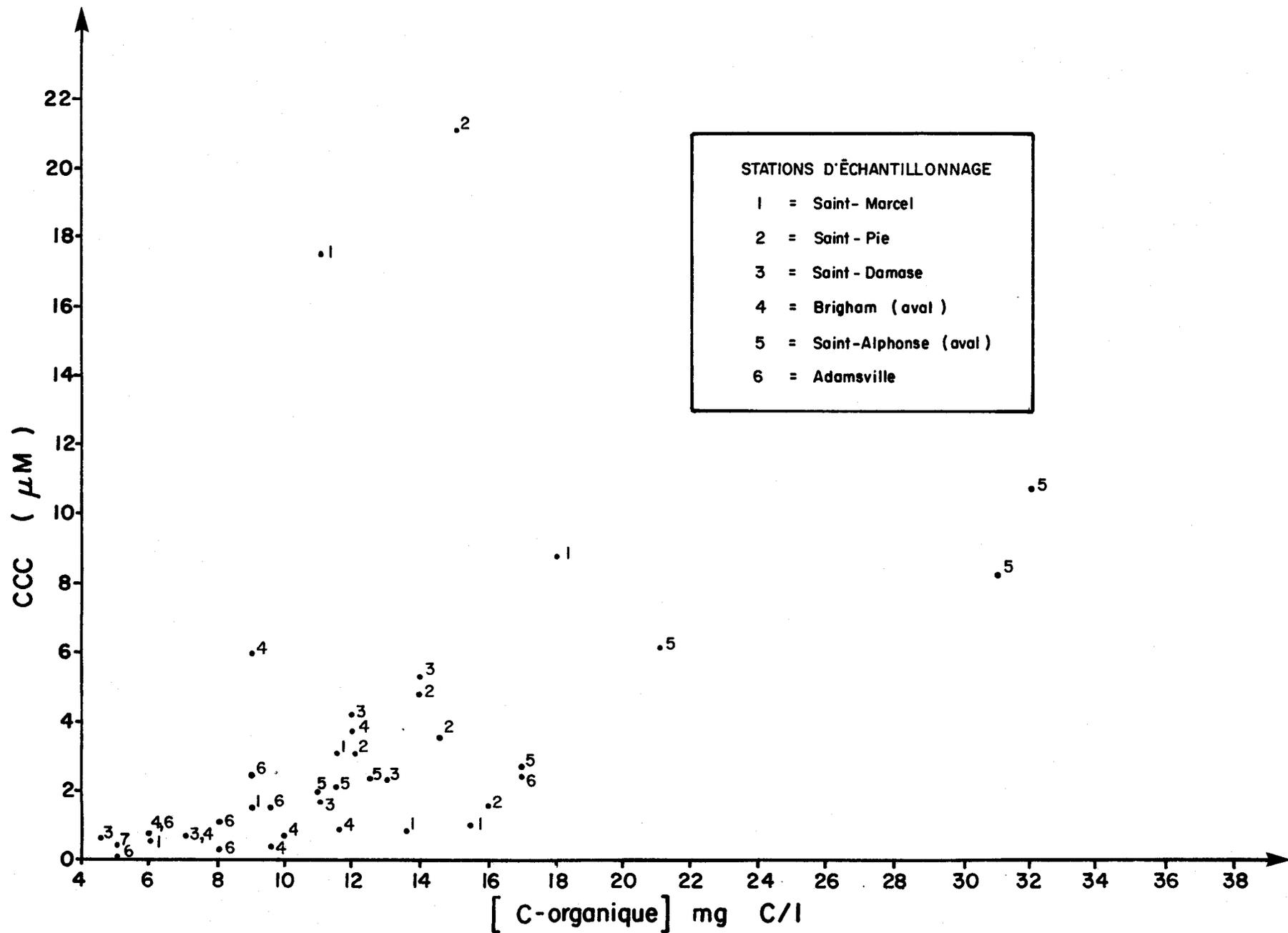


Fig. 4.17. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la Rivière Yamaska (identification par stations d'échantillonnage).

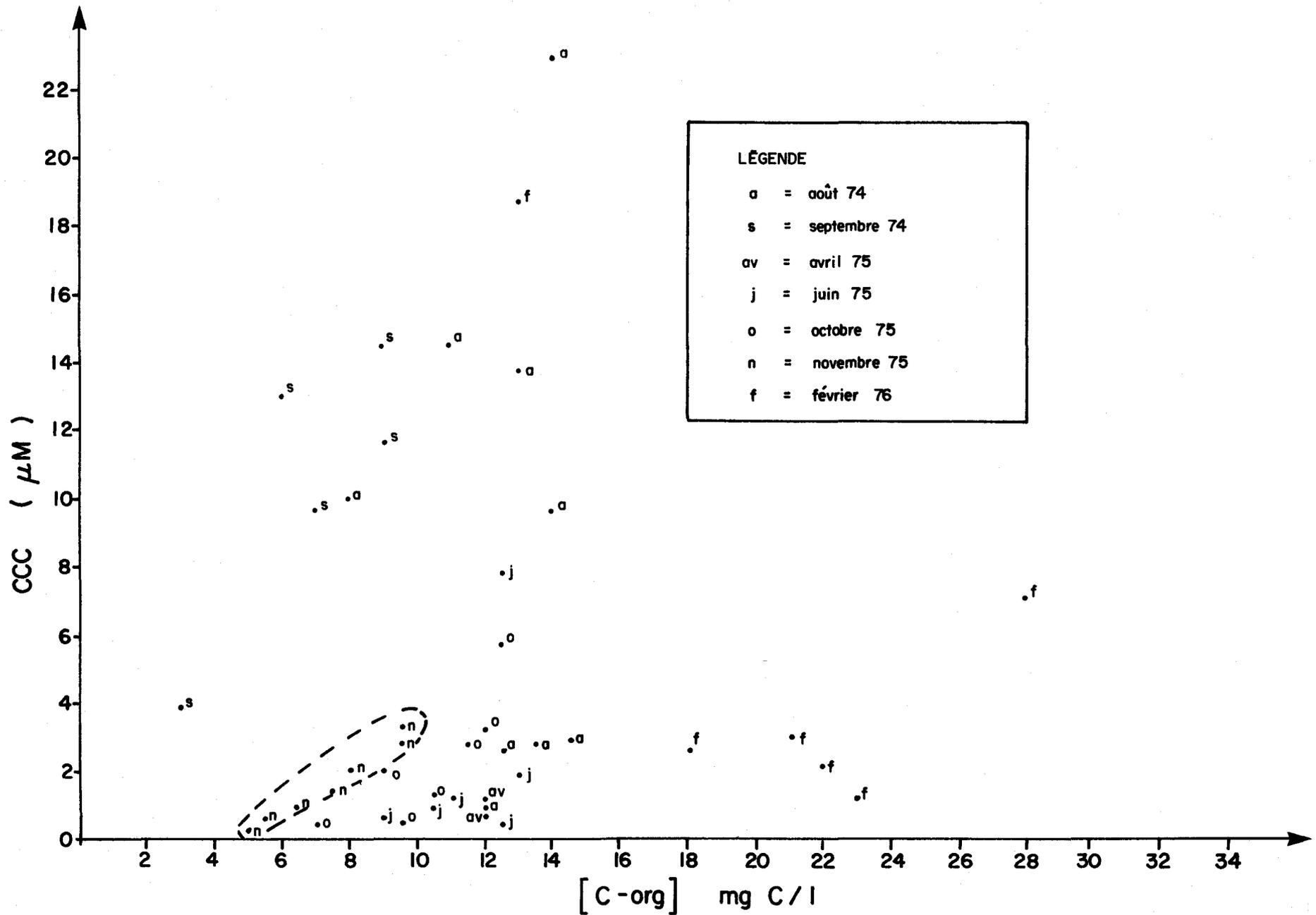


Fig. 4. 18. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la Rivière Saint-François (identification par mois d'échantillonnage).

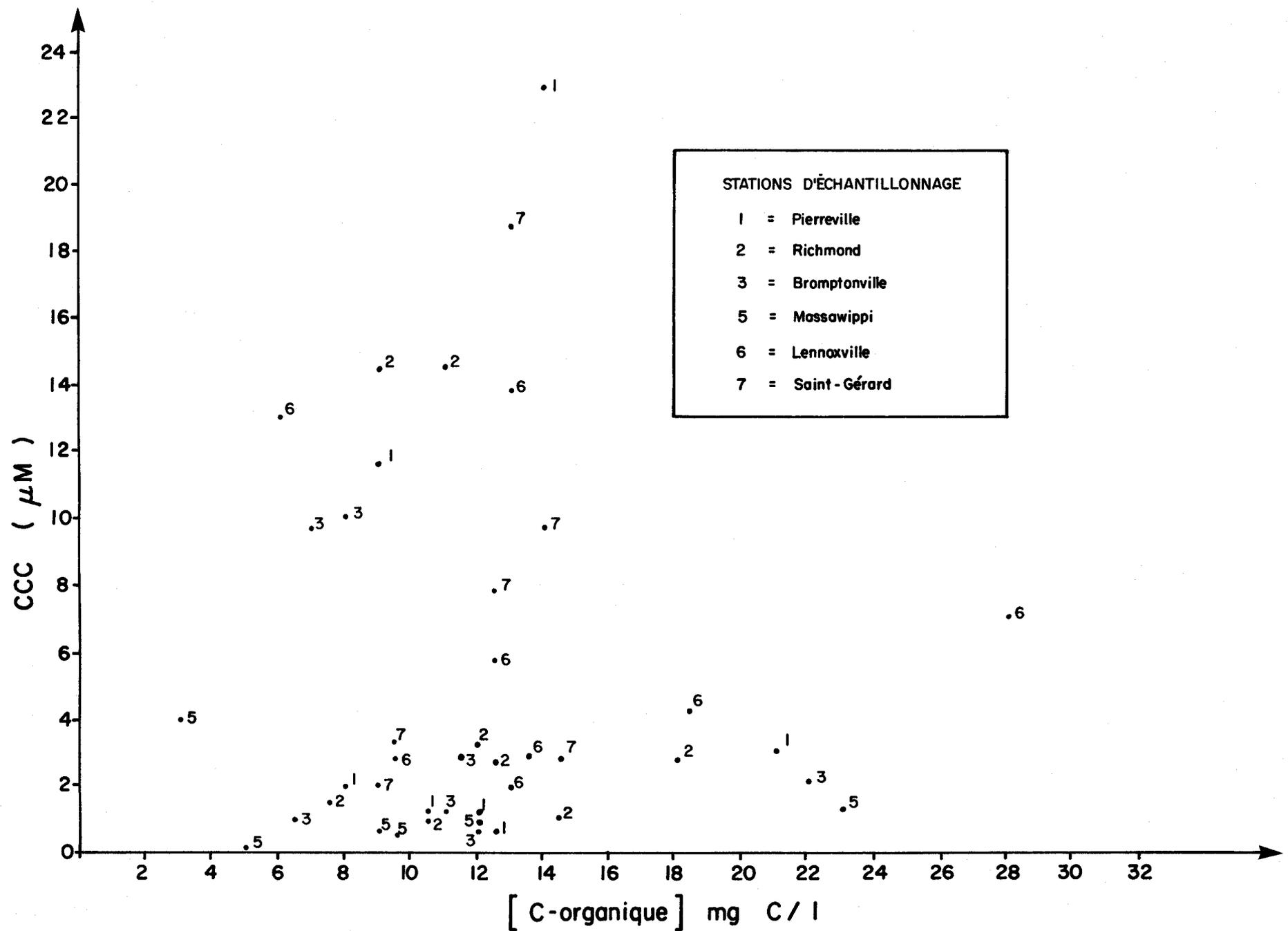


Fig. 4. 19. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le carbone organique sur le bassin versant de la Rivière Saint-François (identification par stations d'échantillonnage).

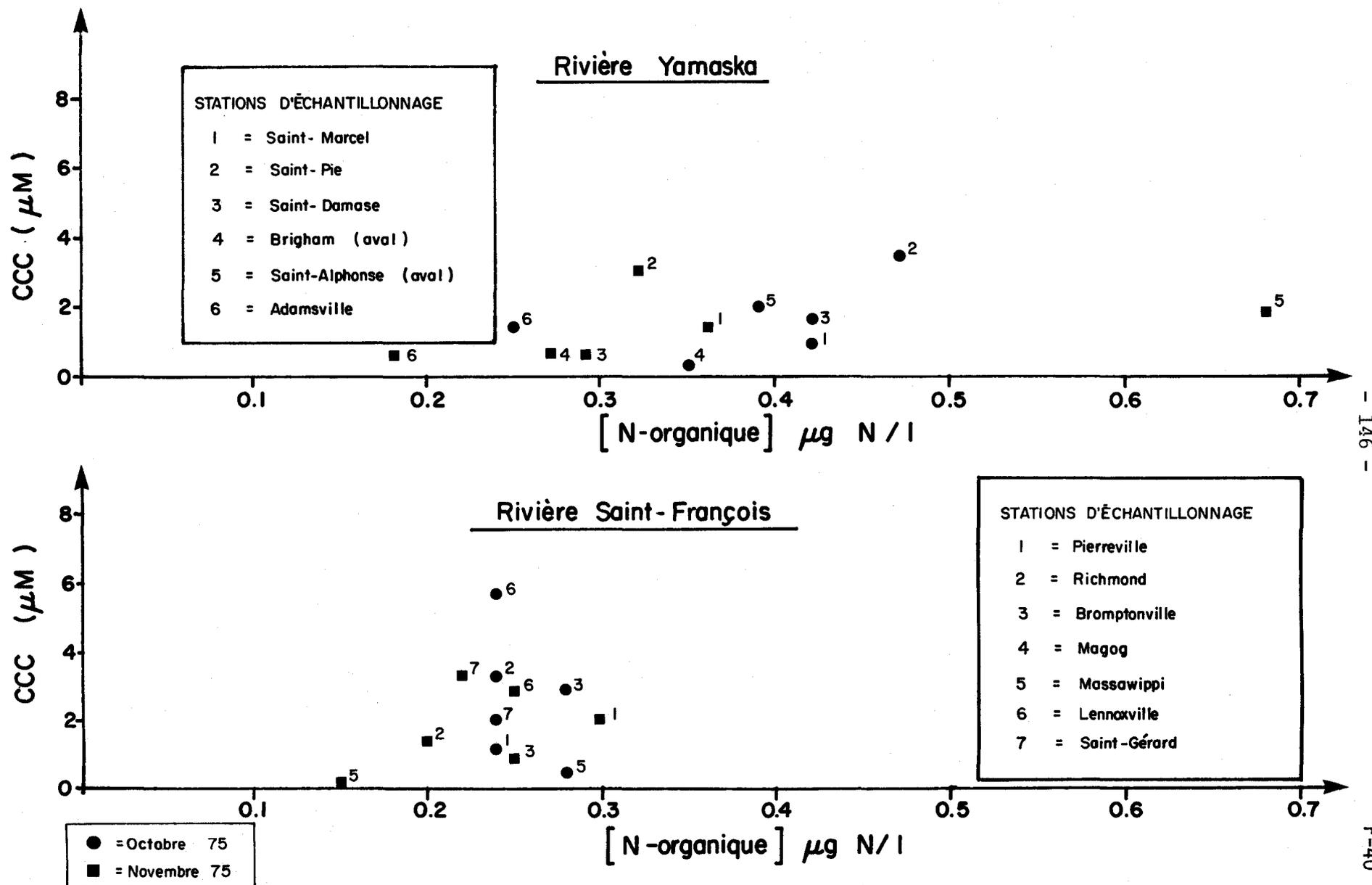


Fig. 4.20. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et l'azote organique sur les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François

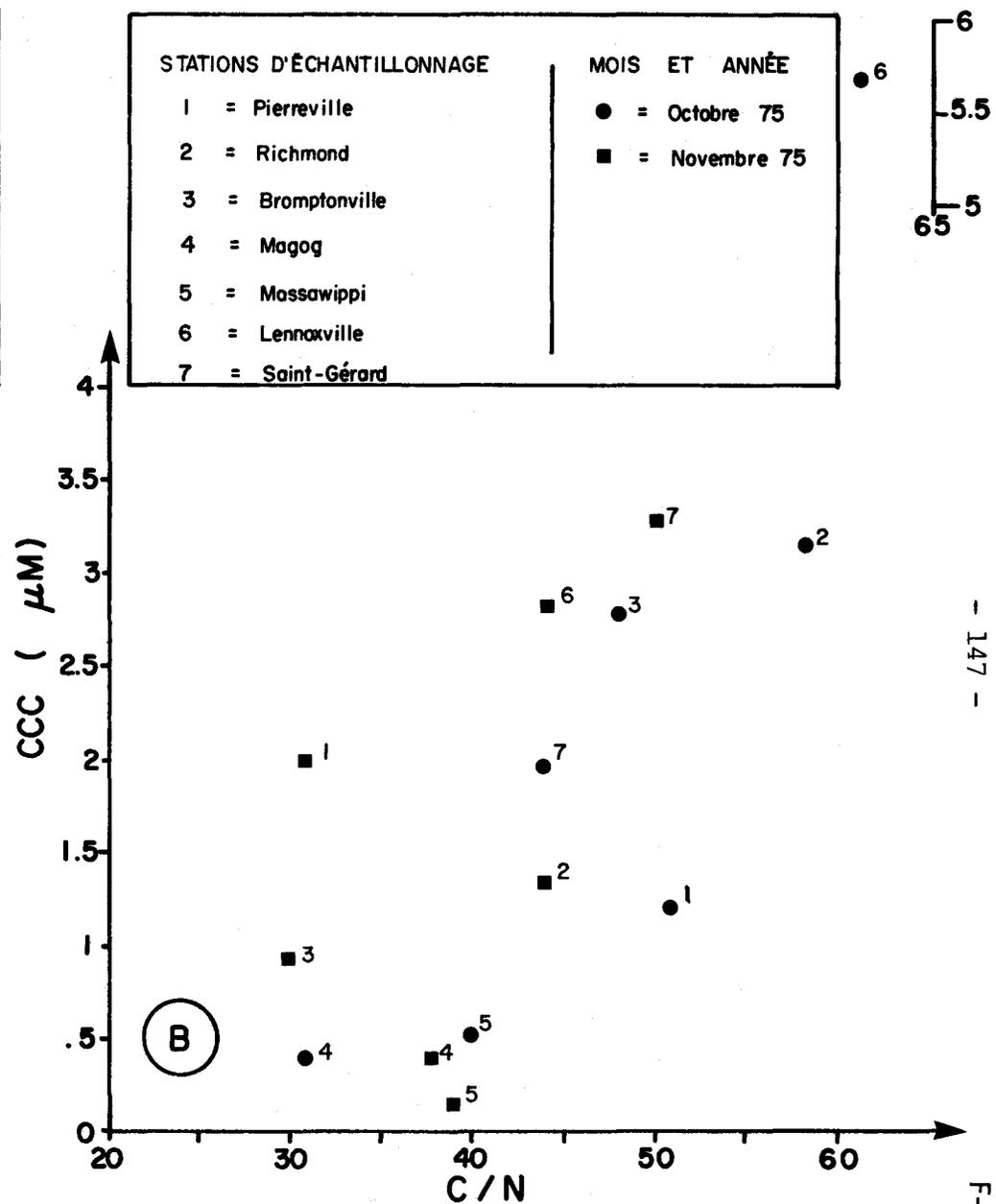
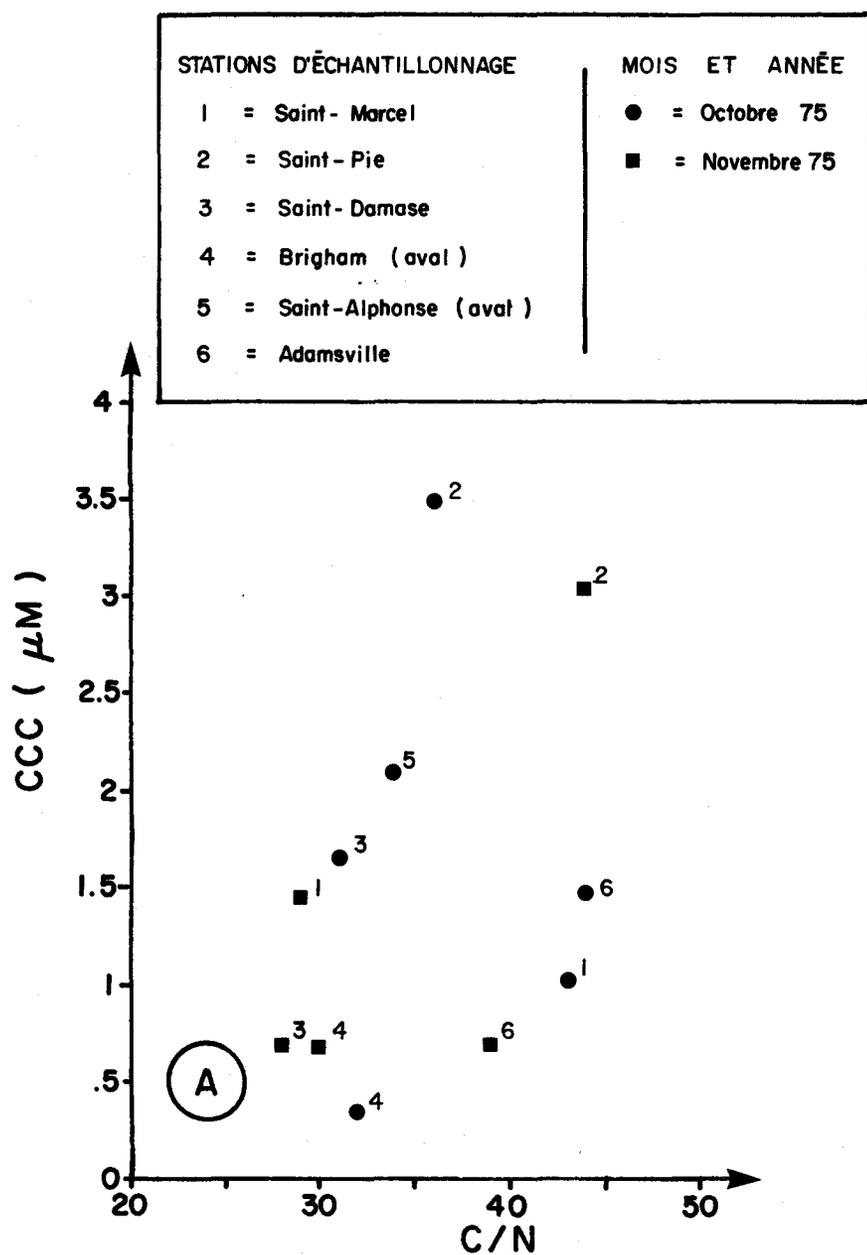


Fig.4.21. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le rapport $\left\{ \frac{[C\text{-organique}]}{[N\text{-organique}]} \right\}$ sur les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François .

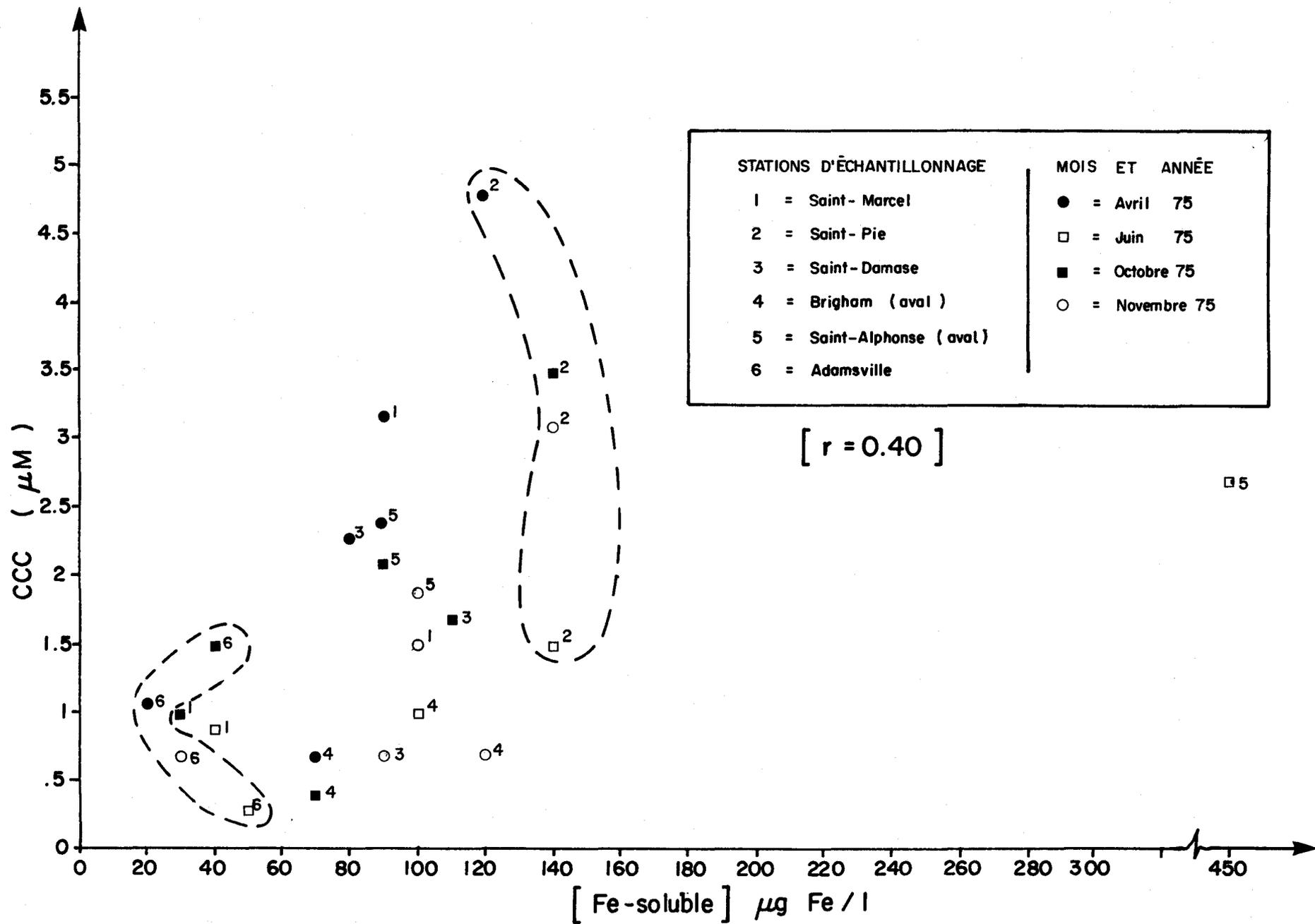


Fig. 4.22. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le fer soluble sur le bassin versant de la Rivière Yamaska.

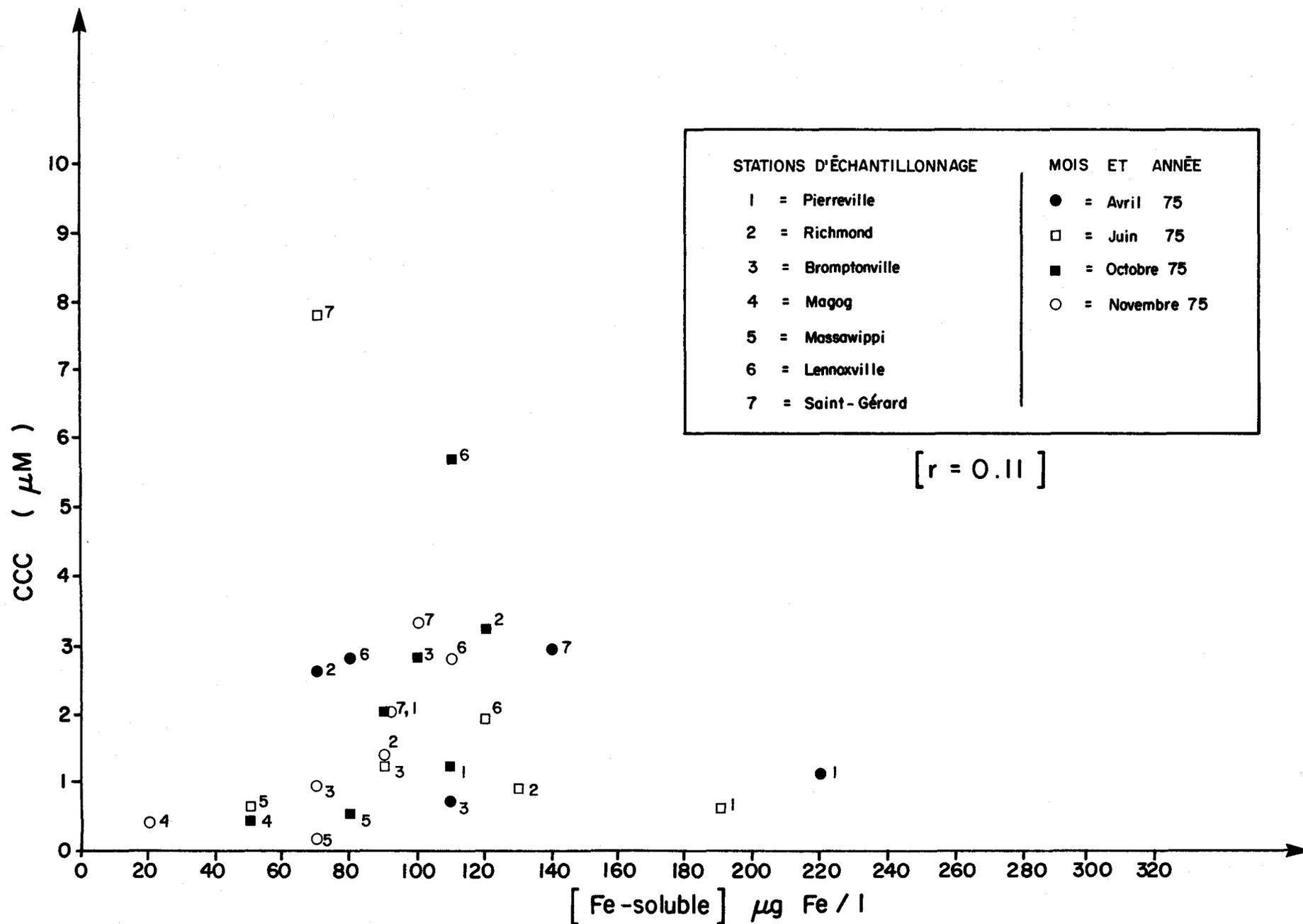
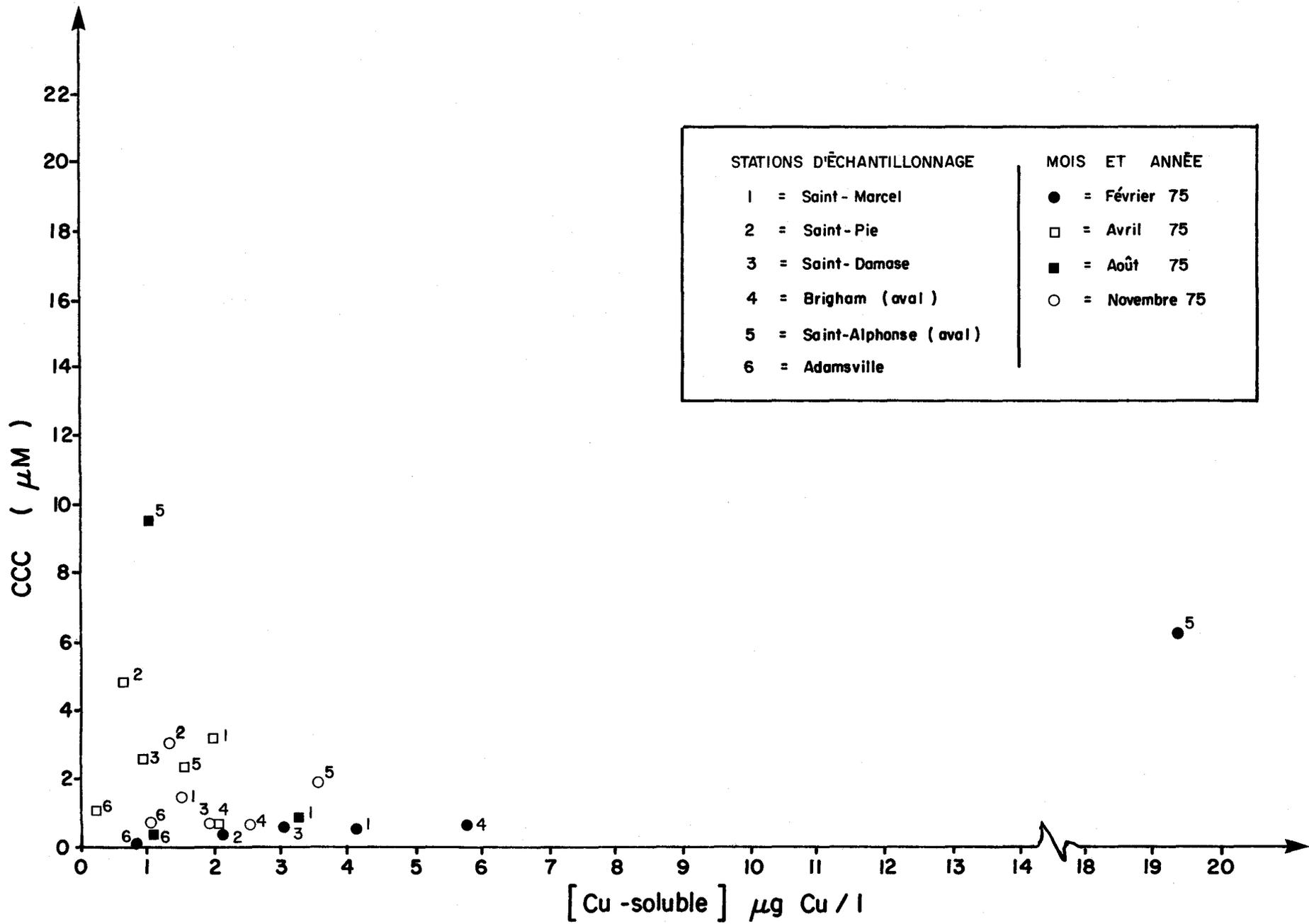


Fig. 4.23. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et le fer soluble sur le bassin versant de la Rivière Saint-François .



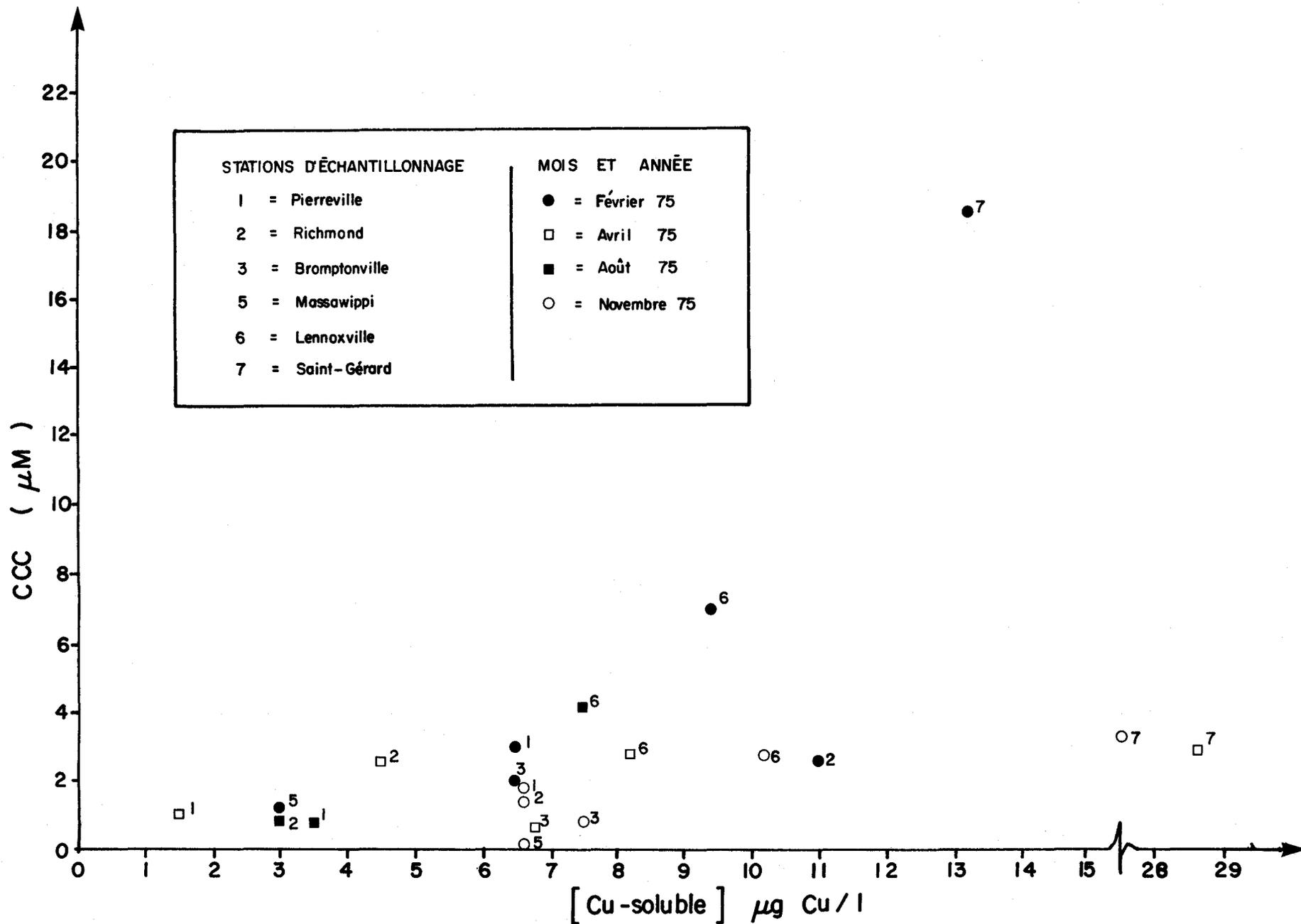


Fig. 4.25. Relation entre la capacité de complexation (CCC) et la concentration en cuivre soluble sur le bassin versant de la Rivière Saint-François.

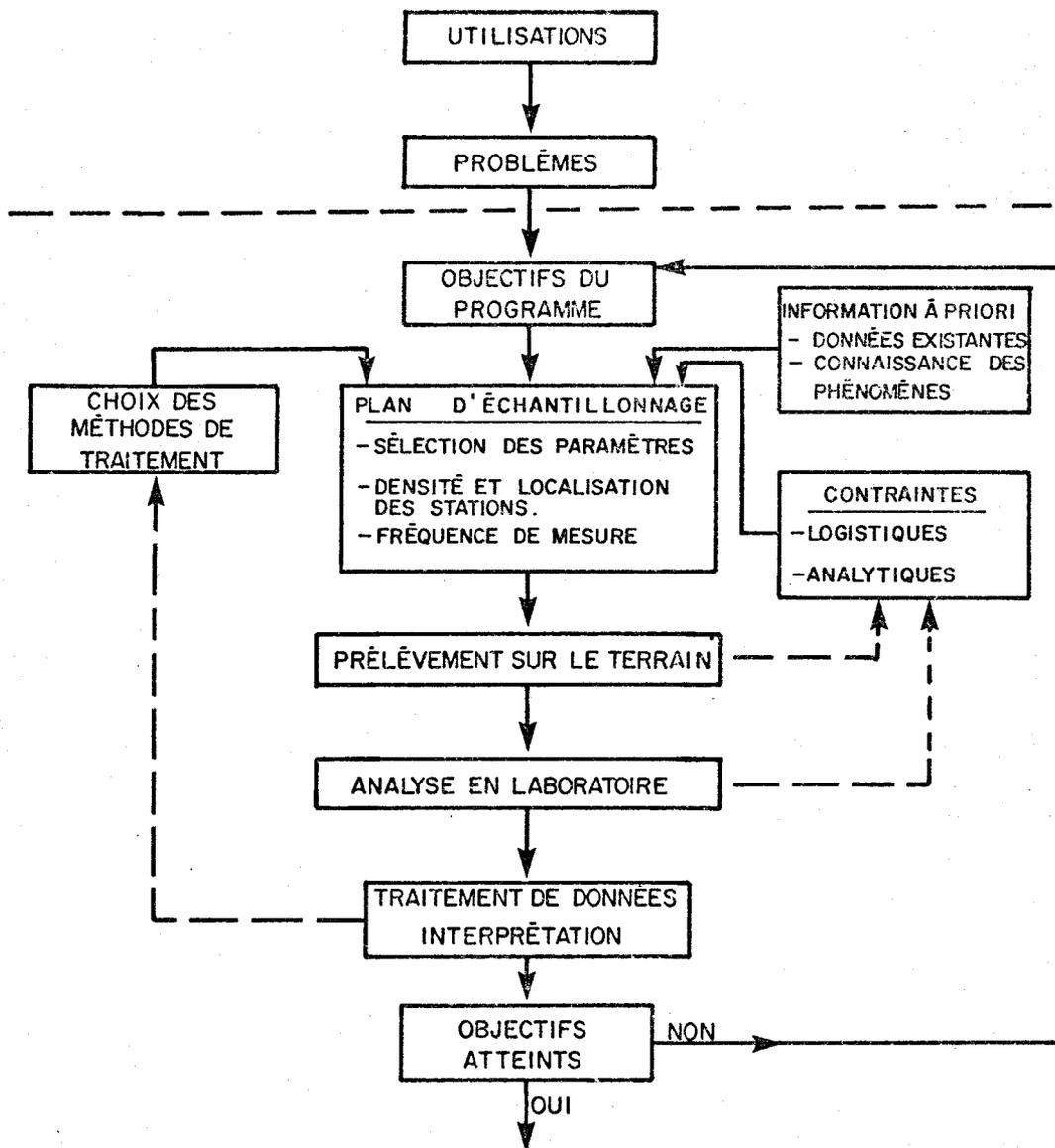


Fig.5.1. Rationalisation d'un programme d'acquisition de données.

ANNEXE 1

Détermination quantitative des éléments traces par
chélation-extraction: protocole expérimental détaillé

LAVAGE DE LA VERRERIE

- Laisser tremper dans l'acide nitrique (grade ACS) 14% toute la verrerie utilisée (fioles jaugées, pipettes, béchers, burettes, etc...) pour un temps minimum de 48 heures.
- Rincer 4 ou 5 fois avec de l'eau déminéralisée et laisser tremper dans de l'eau déminéralisée pour 24 heures.
- Rincer une dernière fois avec de l'eau déminéralisée.

REACTIFS

- *Méthyl-isobutyl-cétone (MIBK)*. Le MIBK (Anachemia ACS ou Fisher ACS) doit être distillé, par exemple, avec une colonne "Vigreux" (≈ 3 pieds de longueur). A l'aide d'une enveloppe chauffante, on chauffe modérément pour que la vitesse de distillation soit de l'ordre de 1 litre/heure. La première et la dernière fraction distillée (2 fractions de 150 ml par litre de MIBK) sont rejetées. La fraction intermédiaire (température d'ébullition entre 116 et 117°C) est recueillie et conservée à 4°C.
- *Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)*. Dissoudre 1 g d'APDC (Fisher Scientific, grade réactif) dans 100 ml d'eau ultra-pure. Cette solution doit être purifiée avant usage. Introduire cette solution dans une ampoule à décantation de 500 ml et ajouter 20 ml de MIBK distillé (LE ROBINET DE L'AMPOULE A DECANTATION NE DOIT PAS CONTENIR DE GRAISSE). Agiter fortement pendant 5 minutes. Laisser reposer pendant 3 heures et séparer les deux phases. Rejeter la phase organique et conserver la solution aqueuse d'APDC à 4°C dans une bouteille de polyéthylène préalablement lavée suivant la méthode décrite ci-haut. Pour obtenir de meilleurs résultats, il est préférable de purifier une seconde fois la solution d'APDC.
 - HNO_3 (Aristar) concentré
 - NH_4OH (grade de laboratoire)
 - solution de cadmium, cobalt, cuivre, nickel, plomb et zinc

SOLUTION MERE

Pipetter 10 ml de chacune des solutions (Fisher Scientific) de 1000 ppm de cadmium, cobalt, cuivre, nickel, plomb et zinc et compléter à 1 litre avec de l'eau ultra-pure (1.0 ml = 0.01 mg de chacun des métaux).

SOLUTION ETALON

Pipetter 10 ml de la solution précédente et compléter à 1 litre (1.0 ml = 0.0001 mg de chacun des métaux). Cette solution ne se conserve pas.

PROCEDURE POUR LA CHELATION-EXTRACTION*

- Mesurer 400 ml (cylindre gradué de 500 ml préalablement calibré à 400 ml avec une pipette de 100 ml) de la solution à analyser et l'introduire dans une fiole jaugée de 500 ml. Le bouchon de cette fiole doit être en verre plutôt qu'en plastique.
- Ajuster le pH à 4.00 ± 0.05 avec le NH_4OH (grade de laboratoire) ou HNO_3 (ARISTAR). Dans les deux cas le volume total ajouté doit être inférieure à 4 ml. Pour obtenir une telle précision sur la mesure du pH (± 0.05) on doit utiliser une "bonne" électrode de verre et un pH mètre avec expansion d'échelle.
- Ajouter, au moyen d'une pipette, d'une burette ou d'un "pipetteur automatique", 10 ml de la solution d'APDC purifiée. Agiter fortement (10 sec) et laisser équilibrer 1 heure.
- Ajouter, au moyen d'une burette ou d'une pipette automatique, 40 ml de la solution de MIBK distillée.

N.B. Des étalons sont préparés dans des fioles jaugées de 100 ml dans lesquelles on a introduit 0.5 ml d'acide nitrique (HNO_3 , Aristar) ultra-pur concentré. Voir Tableau A-1-1.

* La procédure s'applique: aux échantillons d'eau naturelle filtrés ou non; aux échantillons d'eau naturelle filtrés ou non auxquels on a fait des ajouts de métaux traces; aux étalons; aux échantillons témoins.

TABLEAU A.1.1: PREPARATION DES ETALONS DE CADMIUM, COBALT, CUIVRE, NICKEL, PLOMB ET ZINC

<u>[Métal]</u> <u>(ppb)</u>	<u>ml de solution étalon / 100 ml.</u>
0	0.0
2	2.0
5	5.0
10	10.0
25	25.0
50	50.0
60	60.0
70	70.0
80	80.0
100	100.0

- Agiter vigoureusement pendant 12 minutes (chronométrées). On peut utiliser un agitateur mécanique (Burrell Corp, modèle no BB, "wrist-action").
- Laisser séparer les deux phases, puis, à l'aide d'une pipette de 100 ml, introduire de l'eau ultra-pure sous la phase organique afin de la faire remonter dans le col de la fiole jaugée.
- Déterminer le cadmium, le cobalt, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les conditions d'opération du spectrophotomètre Varian Techtron, Modèle AA-5 sont données dans le Tableau A-1-2 et celles du Perkin Elmer, Modèle 360, dans le Tableau A-1-3.

METHODES DES AJOUTS DOSES

- Séparer l'échantillon (préalablement ajusté à pH = 4.00) à analyser en trois fractions de 400 ml et les introduire dans des fioles jaugées de 500 ml.
- Ajouter, à deux des fractions, des quantités* connues de métaux traces. Idéalement, ces deux ajouts devraient correspondre respectivement à 50% et 100% des concentrations de métaux traces suspectées dans l'échantillon. De plus ces volumes d'ajouts doivent être préalablement ajustés à pH = 4.00.
- Effectuer la chélation-extraction ainsi que la détermination de l'absorbance (par absorption atomique) sur chacune des fractions.
- Porter en graphique l'absorbance (axe vertical) en fonction de la concentration des ajouts (axe horizontal).

N.B. La procédure est décrite pour l'analyse de six métaux, ce qui exige un certain volume de phase organique. Si on veut doser moins de métaux, on peut alors diminuer les volumes d'échantillon et de réactifs et adapter le volume de la verrerie en conséquence.

* Pour éviter d'influencer la récupération lors de l'extraction, il faut prendre soin d'ajouter de petits volume (< 10 ml).

TABLEAU A.1.2: CONDITIONS D'OPERATION DU SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE VARIAN TECHTRON, MODELE AA-5.

	Cuivre	Plomb	Zinc	Cadmium
MODE	ABS	ABS	ABS	ABS
Longueur d'onde (Å)	3247.5	2170.0	2138.6	2288.0
Largeur de la fente (µm)	100	300	100	200
Courant de la lampe (mA)	3	6	6	3
Flamme	Air-acétylène	Air-acétylène	Air-acétylène	Air-acétylène
Débit de l'air (lecture sur l'unité de contrôle du débit)	9.25	9.25	9.25	9.25
Débit de l'acétylène	1.75	1.75	1.75	1.75
Amortissement (damping)	C	B	B ou C	B
Expansion sur l'enregistreur* (mv)	1	1	2	1
Expansion sur spectrophotomètre	1.8	1.0	1.16	1.0

* Représente le voltage nécessaire pour causer une déflexion totale (0 - 100 divisions) sur l'enregistreur.

TABLEAU A.1.3: CONDITIONS D'OPERATION DU SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE PERKIN-ELMER, MODELE 360

MODE	Cobalt ABS	Nickel ABS
Longueur d'onde ($\overset{\circ}{\text{A}}$)	2402	2320
Largeur de la fente (nm)	0.2	0.2
Courant de la lampe (mA)	30	25
Flamme	Air-acétylène	Air-acétylène
Débit de l'air (lecture sur l'unité de contrôle du débit)	45	35
Débit de l'acétylène	15	10
Amortissement (damping)	TC-2	TC-2
Expansion sur l'enregistreur* (mv)	1	1
Ouverture du nébulisateur (nombre de rotations complètes)	0	1

* Représente le voltage nécessaire pour causer une déflexion totale (0 - 100 divisions) sur l'enregistreur.

- Extrapoler la droite obtenue jusqu'à une absorbance nulle. L'interception sur l'absisse donne la concentration de l'échantillon brut (voir Figure A-1-1 pour une représentation typique).

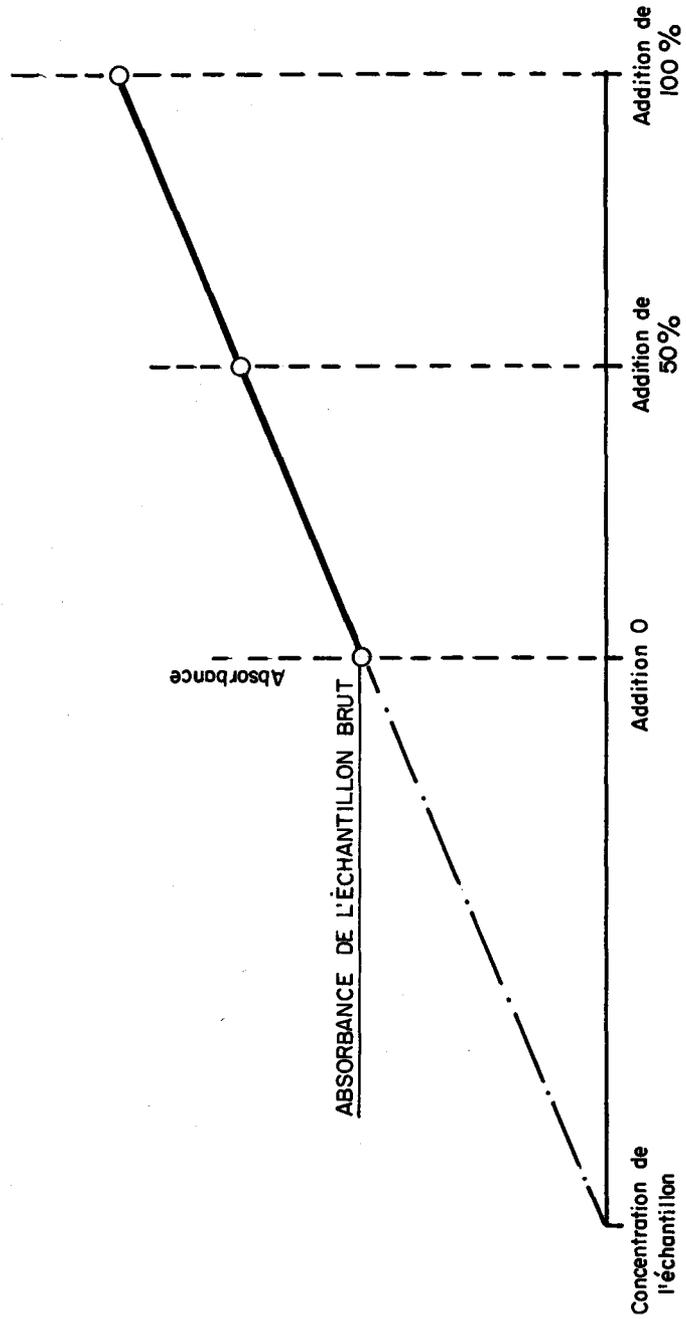


Fig. A.1.1: Graphique typique pour la méthode des ajouts dosés.

ANNEXE 2

Méthode de digestion avec le persulfate: protocole
expérimental détaillé

LAVAGE DE LA VERRERIE

- Laisser tremper dans l'acide nitrique (grade ACS) 14% toute la verrerie utilisée pour un temps minimum de 48 heures.
- Rincer 4 ou 5 fois avec de l'eau déminéralisée et laisser tremper dans de l'eau déminéralisée pour 24 heures.
- Rincer une dernière fois avec de l'eau déminéralisée.

REACTIFS

- Persulfate d'ammonium (Baker, grade réactif).
- Acide sulfurique (Aristar ou Ventron ultra-pur).
- Solution de digestion. Dissoudre 1.5 g de persulfate d'ammonium dans environ 50 ml d'eau ultra-pur. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique concentré et compléter à 100 ml avec de l'eau ultra-pur.
- Acide acétique (la qualité à peu d'importance).
- Solution de benzidine. Dissoudre 1 g de benzidine (la qualité a peu d'importance) dans 10 ml d'acide acétique et compléter à 50 ml avec de l'eau.
- Acétate de sodium (la qualité a peu d'importance).

PROCEDURE POUR LA DIGESTION

- Mesurer 400 ml (cylindre gradué de 500 ml préalablement calibré à 400 ml avec une pipette de 100 ml) de la solution à analyser et l'introduire dans un flacon de type Kjeldahl.
- Ajouter 8 ml de la solution de digestion.

- Chauffer à ébullition pendant 2 heures.
- Appliquer la procédure pour la chélation-extraction.

DOSAGE DE L'EXCES DE PERSULFATE

- Prélever 2 ml de la solution digérée et l'introduire dans une éprouvette de 10 ml.
- Ajouter 4 ml de la solution de benzidine et 1.2 g d'acétate de sodium.
- Agiter quelques secondes. L'apparition d'une couleur bleue indique la présence de persulfate.
- Si on veut doser semi-quantitativement le persulfate, préparer des étalons de persulfate (en milieu sulfurique) et suivre la même procédure que pour les solutions digérées. Comparer ensuite visuellement la couleur de la solution digérée avec celle des étalons. La limite de sensibilité est de l'ordre de 10 ppm de persulfate.

N.B. La vérification de l'efficacité de la méthode pour digérer la matière organique n'a pu être effectuée; on devrait vérifier ce point avant d'utiliser la méthode. Il est cependant sur que le temps de chauffage est suffisant pour éliminer l'excès d'oxydant, lequel pourrait interférer lors de l'étape de chélation-extraction.

ANNEXE 3

Détermination de la capacité de complexation cationique -
méthode physico-chimique: protocole expérimental détaillé

TRAITEMENT DES MEMBRANES FILTRANTES ET DE LA VERRERIE

- Chauffer à 550°C, pendant plus de 8 heures, les membranes filtrantes de fibre de verre (Whatman GF/C) qui servent à la pré-filtration de l'échantillon d'eau.
- Laisser tremper les membranes (Millipore HAWPO4700, 0.45 µm) qui servent à la filtration de l'échantillon d'eau pendant deux heures dans une solution d'acide nitrique (3% HNO₃). La solution acide est renouvelée après une heure. Ensuite, laisser tremper les membranes dans l'eau ultra-pure pendant deux heures; cette eau de rinçage est renouvelée au bout d'une heure. Pendant les quatre heures de trempage, les solutions doivent être agitées sans que les filtres soient abimés par la barre magnétique (voir la Figure A.3.1).

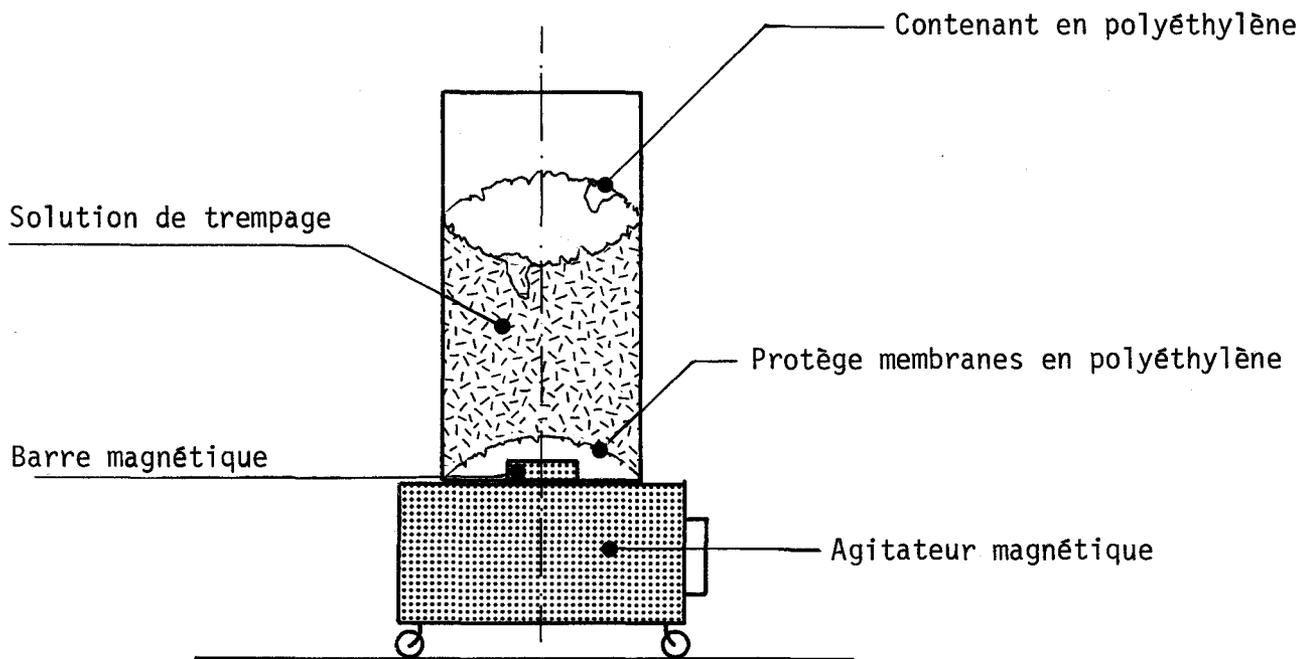


Figure A-3.1: Montage expérimental pour le lavage des membranes filtrantes.

- Les membranes (Millipore HAWPO4700, 0.45 μm) destinées à la filtration du précipité d'hydroxyde de cuivre subissent un traitement additionnel; elles sont trempées dans une solution alcaline (pH = 10) pendant quelques heures, puis on les utilise directement pour la filtration.
- Toute la verrerie utilisée doit être en Pyrex, sauf indication contraire; elle est lavée à l'acide nitrique (3% HNO_3) et rincée à l'eau déminéralisée (7 fois) et à l'eau ultra-pure (3 fois).

REACTIFS

- *Carbonate de sodium* (Na_2CO_3 ; Baker Analysed Reagent, grade ACS) anhydre et granuleux. Dissoudre 1.32 g. de Na_2CO_3 et compléter à 250 ml avec de l'eau ultra-pure. On obtient ainsi une solution $5 \times 10^{-2}\text{M}$.
- *Sulfate de cuivre* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Anachemia Chemicals Ltd, AC-2675, grade ACS) cristallin. Dissoudre 3.12 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et compléter avec de l'eau ultra-pure à 250 ml. On obtient ainsi une solution $5 \times 10^{-2}\text{M}$.
- *Solution tampon étalon* (Fisher Scientific Ltée, So-B-114) de pH = 9.00 ± 0.02 à 25°C .
- *Acide nitrique ultra-pur* (Aristar) concentré.

PROCEDURE

- Filtrer l'échantillon à travers une membrane filtrante (Millipore HAWPO4700, 0.45 μm , lavée préalablement comme décrit ci-haut) et recueillir au moins 160 ml de filtrat.
- Diviser le filtrat en 3 portions de 50 ml, lesquelles sont traitées individuellement comme suit.
- Ajouter 5 ml d'une solution de sulfate de cuivre ($5 \times 10^{-2}\text{M}$)¹.

¹ Une fois le sulfate de cuivre ajouté, les échantillons peuvent, si nécessaire, être conservés pendant plusieurs jours avant de passer aux étapes analytiques subséquentes. Le fort excès de cuivre empêche la biodégradation de la matière organique, complexante ou autre, et joue le rôle de préservatif.

- Ajuster le pH entre 9.8 et 10.2 avec la solution de carbonate de sodium ($5 \times 10^{-2}M$); il doit y avoir formation d'un précipité bleu; sinon, recommencer en ajoutant 10 ml de la solution de sulfate de cuivre ($5 \times 10^{-2}M$).
- Chauffer les échantillons près du point d'ébullition ($\approx 95^{\circ}C$) dans un bain-marie; le précipité doit changer de couleur, passer du bleu clair au brun. Pendant le chauffage, faire circuler, au dessus des échantillons, de l'azote gazeux, humidifié préalablement.
- Toujours sous atmosphère d'azote, laisser refroidir les échantillons à la température de la pièce, transférer le mélange réactionnel dans des fioles jaugées (100 ml) et compléter à 100 ml avec de l'eau ultra-pure dont le pH a été ajusté à 10 avec Na_2CO_3 .
- Filtrer les échantillons à travers des membranes filtrantes (Millipore HAQP04700, $0.45 \mu m$, lavées préalablement à l'acide ainsi qu'à l'alcali, comme décrit ci-haut). Le filtrat est recueilli dans une éprouvette en verre puis transféré dans une bouteille en polyéthylène nettoyée.
- Acidifier le filtrat avec l'acide nitrique (acide ultra-pur, concentré) à raison de 0.5 ml par échantillon (pH de 1.5 à 2.0).
- Doser le cuivre dans les échantillons acidifiés par absorption atomique à la flamme (air-acétylène). La capacité de complexation cationique de l'échantillon original est exprimée en μg Cu/litre, tout en prenant compte du facteur de dilution (2X).

REFERENCE

- Kunkel et Manahan (1973).

ANNEXE 4

Détermination de la capacité de complexation cationique -
méthode colorimétrique: protocole expérimental détaillé

SOMMAIRE DE LA METHODE

Le zinc forme un complexe bleu, avec le 2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazyl-benzène (zincon) dans une solution tamponnée à pH 9.2. Quand le NTA est ajouté, le zinc est libéré du complexe zinc-zincon au profit du NTA, ce qui diminue la densité optique proportionnellement à la quantité de NTA présent.

L'appareil permet d'effectuer un maximum de 20 analyses/heure. L'analyse doit se faire aussi tôt que possible après l'échantillonnage.

APPAREILS:

- Auto-analyseur Technicon modèle AA-2
 - a) un échantillonneur, type II;
 - b) une cartouche NTA;
 - c) une pompe péristaltique;
 - d) un colorimètre comprenant un filtre de 600 ou 625 nm;
 - e) une cellule de 50 mm;
 - f) un enregistreur avec potentiomètre d'expansion.

REACTIFS

- *Hydroxyde de sodium* (6N): dissoudre 120 g de NaOH (Grade ACS) dans de l'eau déminéralisée et diluer à 500 ml.
- *Solution tampon* (pH 9.2): dissoudre 31 g d'acide borique (Grade ACS) et 37 g de chlorure de potassium (Grade ACS) dans 800 ml d'eau déminéralisée. Ajuster le pH de cette solution à 9.2 avec du NaOH (6N). Diluer à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.
- *Acide chlorhydrique* (2N): diluer 83 ml de HCl (Grade ACS) concentré à 500 ml avec ce l'eau déminéralisée.
- *Sulfate de zinc* dissoudre 0.44 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Grade ACS) dans 100 ml HCl (2N). Diluer à 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

- *Hydroxyde de sodium* 1N: dissoudre 4 g de NaOH dans de l'eau déminéralisée et diluer à 100 ml.
- *Réactif zinc-zincon* gamme 0.04 - 1.0 mg/l de NTA: dissoudre 0.065 g de poudre de zincon (2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazyl benzène) G dans 2 ml de NaOH (1N). Ajouter 300 ml de la solution tampon. Agiter avec un agitateur magnétique et ajouter 7.5 ml de la solution de sulfate de zinc. Diluer à 1 litre avec de l'eau déminéralisée. Cette solution n'est stable que pour 12 heures.
- *Réactif zinc-zincon* Gamme 0.5 - 10 mg/l de NTA: dissoudre 0.13 g de poudre de zincon dans 2 ml de NaOH (1N). (Agiter à l'aide d'un agitateur magnétique et ajouter 300 ml de la solution tampon et 15 ml de la solution de sulfate de zinc. Diluer à 1 litre avec de l'eau déminéralisée. Cette solution n'est stable que pour 1 semaine.
- *Résine échangeuse d'ion, forme H⁺* 20-50 mesh ou 30-80 mesh, Dowex SOW-X8 ou l'équivalent.
NOTE: La colonne est préparée en plaçant la résine dans un tube de 12 pouces de long par 1/8 de pouce de diamètre intérieur et 3/16 de pouce de diamètre extérieur. On doit placer une petite quantité de laine de verre aux deux extrémités de la colonne pour retenir la résine.

SOLUTION MERE

- *Solution de NTA*: Dissoudre 1.0700 g de n $(\text{CH}_2\text{COONa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ G dans 500 ml d'eau déminéralisée et diluer à 100 ml.

1.0 ml: 1.0 mg NTA

SOLUTION ETALON A

Diluer 10.0 ml de la solution-mère à 100.0 ml avec de l'eau déminéralisée (préparée à chaque jour).

1.0 ml: 0.1 mg NTA

SOLUTION ETALON B

Diluer 10.0 ml de solution de travail A à 100.0 ml avec de l'eau déminéralisée (préparée à chaque jour).

1.0 ml: 0.01 mg NTA

SOLUTION ETALON C

Diluer 10.0 ml de solution de travail B à 100.0 ml avec de l'eau déminéralisée (préparée à chaque jour).

1.0 ml: 0.001 mg NTA

- Préparer une série d'étalons (environ 5) de concentration similaire aux échantillons à analyser.

PROCEDURE

- Préparer le montage expérimental tel qu'indiqué dans la Figure A-4.1.
- Faire fonctionner le colorimètre et l'enregistreur pendant 30 minutes. Actionner la pompe avec tous les réactifs et l'eau déminéralisée comme échantillon pour établir la ligne de base.
- Fixer le temps d'aspiration de l'échantillon à 2 minutes et le temps d'aspiration de l'eau de lavage (eau déminéralisée) à 1 minute.
- Placer dans l'échantillonneur les étalons de NTA dans l'ordre croissant en concentration.
- Commencer les analyses en aspirant l'eau déminéralisée, puis les échantillons.

CALCUL

- Tracer la courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration des stations de NTA).

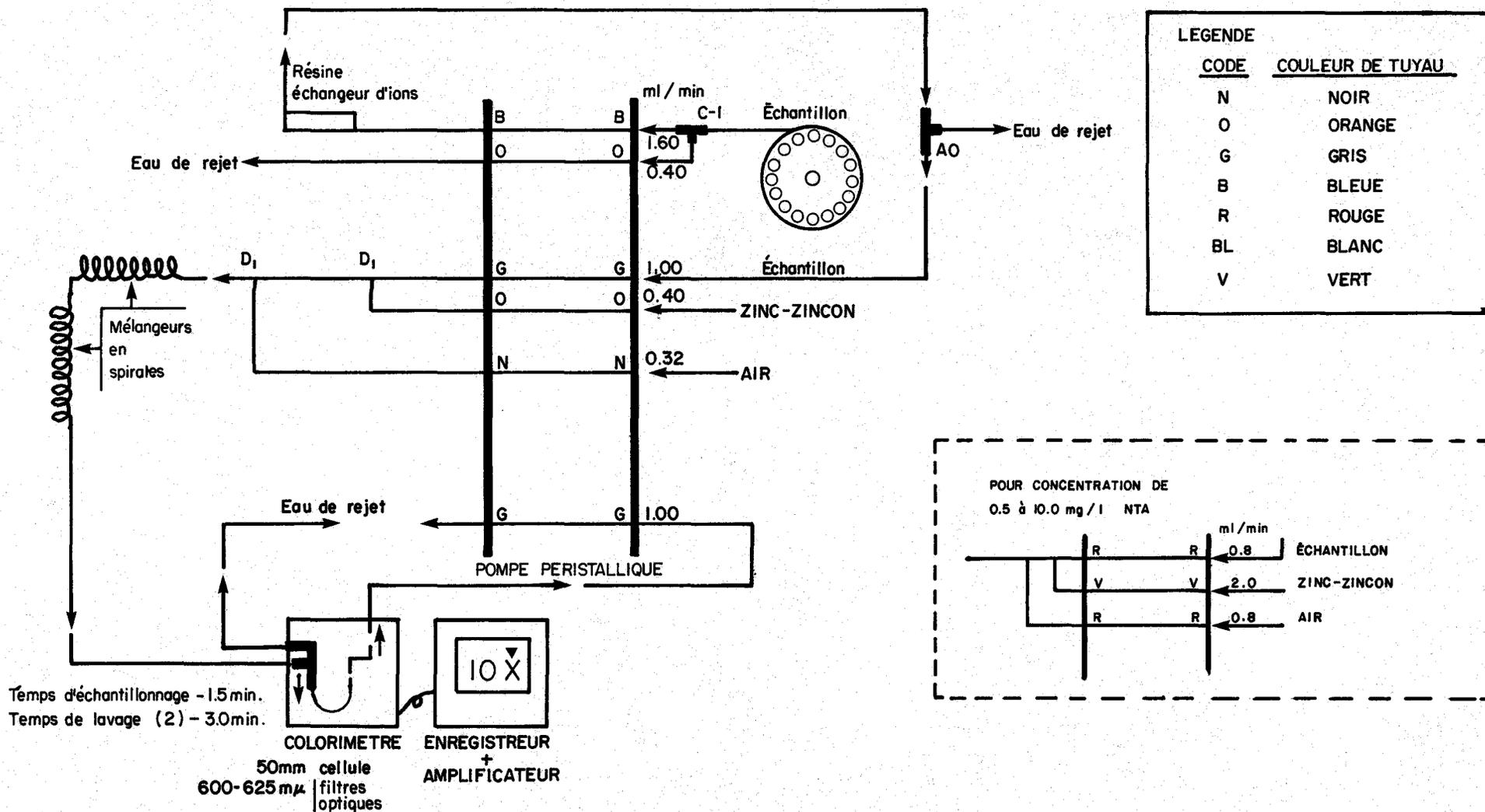


Fig. A.4.1 . Schéma du montage expérimental pour la détermination de la CCC (méthode Zn-Zincon) par Technicon AA-2 .

- Evaluer, à partir de la courbe, les concentrations d'agents complexants dans les échantillons à analyser.

REFERENCES

1. Thompson et Duthie. (1968).
2. EPA. (1974).

ANNEXE 5

Détermination de la capacité de complexation cationique -
méthode électro-chimique: protocole expérimental détaillé

TRAITEMENT DE LA VERRERIE ET DES FILTRES

- Toute la verrerie utilisée doit être en Pyrex; elle est lavée à l'acide nitrique (3% HNO_3) et rincée à l'eau déminéralisée (7 fois) et à l'eau ultra-pure (3 fois).
- Les membranes filtrantes (Whatman GF/C), qui servent à la filtration de l'échantillon d'eau, sont chauffées à 550°C pendant plus de 8 heures.

APPAREILLAGE

- Polarographe (Princeton Applied Research PAR modèle 174)
- Electrode à goutte de mercure suspendue (Princeton Applied Research, PAR no 9323)
- Electrode de platine (Princeton Applied Research, PAR no 9312)
- Electrode au calomel (Princeton Applied Research, PAR no 9331)
- Cellule pour les électrodes (Princeton Applied Research, PAR nos 9300, 9301 - 50 ml)
- Bain à température constante (25°C) avec pompe (Haake modèle no FE)
- Cylindre d'azote comprimé (AIR Liquide Canada Ltée; grade 0) avec régulateur de pression

REACTIFS

- *Sulfate de cuivre* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; grade analytique). Dissoudre 1.00 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et compléter à 1 litre avec de l'eau ultra-pure pour donner une solution $1.57 \times 10^{-2}\text{M}$ (1000 mg/l). Lorsque nécessaire, préparer des solutions étalons en diluant cette solution-mère avec de l'eau ultra-pure.
- *Acétate de sodium, 4M* (CH_3COONa ; Ventron Corporation, Alfa, Products, no 87610) anhydre, ultra-pure. Dissoudre 328 g de CH_3COONa et compléter 1 litre avec de l'eau ultra-pure pour donner une solution de 4M.
- *Catalyseur à base de Cu* (BASF Catalyst RS-11). On l'utilise pour désoxygéner l'azote qui est employé pour désaérer l'échantillon.

PROCEDURE

- Filtrer l'échantillon à travers un filtre en fibre de verre (Whatman GF/C) et recueillir au moins 650 ml de filtrat.
- Introduire 50 ml du filtrat dans chacune des 6 fioles jaugées (100 ml).
- Ajouter, dans chaque fiole, 1.0 ml de la solution d'acétate de sodium (4M).
- Faire des ajouts de cuivre dans chaque fiole: no 1, 0 μg Cu; no 2, 250 μg Cu; no 3, 300 μg Cu; no 4, 350 μg Cu; no 5, 400 μg Cu; no 6, 450 μg Cu.
- Compléter chaque fiole à 100 ml avec l'eau du filtrat original.
- Laisser équilibrer les échantillons à 25°C pendant au moins 2 heures.
- Doser le cuivre labile en solution dans chaque fiole par polarographie inverse à impulsions différentielles DPASV: voir Tableau A.5.1 pour les conditions d'opération en prenant soin de procéder dans la séquence fiole (1) — (6) et de rincer la cellule avec la solution fraîche avec de la remplir.

CALCUL

- Tracer la courbe de l'intensité du (μ -ampères) en fonction de la concentration de cuivre ajouté (μ mole/l) (voir la Figure A.5.1).
- Extrapoler la portion linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses; le point d'intersection donne un estimé de la concentration de ligands qui forment des complexes non labiles avec le cuivre.

REFERENCE

- Chau *et al.* (1974).

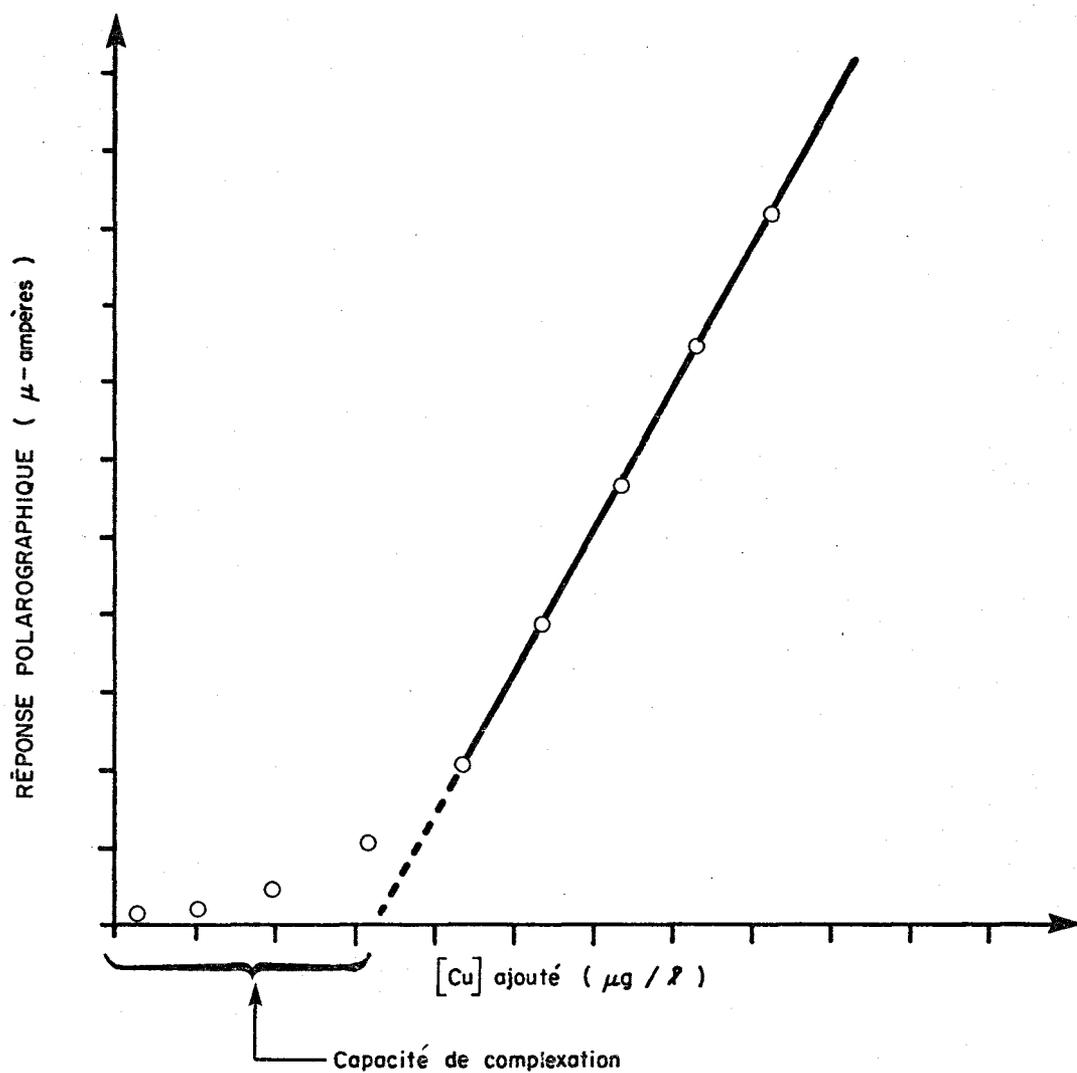


Fig. A.5.1. Représentation schématique de la détermination de la capacité de complexation (d'après Chau et al., 1974).

ANNEXE 6

Détermination de la capacité de complexation cationique -
méthode physico-chimique: calculs thermodynamiques

La méthode de Kunkel et Manahan (1973) est basée sur la solubilisation du cuivre (II), par des agents complexants, lorsqu'on a équilibre entre une phase solide de Cu (II) et une solution aqueuse sus-jacente. L'addition d'une base à la solution contenant un excès d'ions cuivriques provoque la formation d'un précipité qu'on identifie comme étant l'hydroxyde de cuivre, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$. Après filtration, le cuivre total, C_T , qui reste en solution peut s'exprimer:

$$C_T = C_{uI} + CCC \quad (1)$$

où: C_{uI} est la somme des concentrations des ions cuivriques et des complexes formés par les carbonates et les dérivés de l'eau

CCC est la capacité de complexation cationique.

On peut donc exprimer C_{uI} de la façon suivante:

$$C_{uI} = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}] + [\text{CuCO}_3] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}] \quad (2)$$

ou, si on substitue les expressions des constantes d'équilibre données dans le Tableau A.1:

$$C_{uI} = [\text{Cu}^{+2}] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + \frac{K_b[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{H}^+]^2} + K_c C_T^2 \alpha_2^2 + \frac{K_e}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_f}{[\text{H}^+]^4} \right\} \quad (3)$$

où: C_T = concentration totale de carbone inorganique

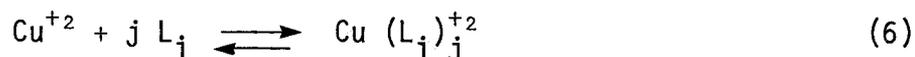
$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (4)$$

La CCC est donc la somme des concentrations des complexes organiques et des complexes inorganiques formés par des ligands autres que les carbonates et les dérivés de l'eau; elle peut s'exprimer:

$$CCC = [Cu^{+2}] \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \beta_j [L_i]^j \quad (5)$$

où: L_i = i -ième ligand dans une série de m

β_j = constante de stabilité pour la réaction



Pour déterminer la CCC selon la méthode de Manahan, il suffit donc de déterminer Cu_T (ex.: par absorption atomique) et d'y soustraire C_I qui est soit calculé (pourvu qu'on connaisse C_T et le pH), soit mesuré sur un échantillon témoin (voir l'Annexe). La méthode de Manahan fut développée et vérifiée en utilisant des agents complexants synthétiques comme ligands modèles (ex.: NTA, EDTA). Ces ligands sont cependant peu représentatifs de la matière organique complexante trouvée dans les eaux naturelles. Pour prédire la sensibilité de la méthode à certains ligands organiques susceptibles de se trouver dans les eaux de rivière, des calculs thermodynamiques de la CCC ont donc été effectués. Les ligands choisis comprennent des acides aminés typiques et des acides carboxyliques; les équations de complexation du cuivre par ces ligands et les constantes d'équilibre correspondantes sont données dans le Tableau A.6.1.

Dans ce qui suit, on donne un exemple de calcul de la CCC pour la glycine, en supposant que c'est le seul ligand. Mentionnons qu'on trouvera le programme de calcul APL, servant à résoudre les équations, dans le Tableau A.6.2.

Exemple de calcul pour la glycine

La glycine est un acide diprotonique qu'on peut écrire sous la forme H_2L^+ . Les seuls complexes que forme ce ligand (Sillen et Martell, 1964; 1971) avec le cuivre sont CuL^+ , CuL_2 et CuL_3^- . La CCC peut donc s'écrire:

$$CCC = [Cu L^+] + [CuL_2] + [CuL_3^-] \quad (7)$$

ou, si on substitue les expressions des constantes d'équilibre données dans le Tableau A.6.1.

TABLEAU A.6.1: CONSTANTES D'EQUILIBRE POUR DES REACTIONS IMPLIQUANT LE Cu (II) ET DIFFERENTS LIGANDS ORGANIQUES ET INORGANIQUES.

Equation et constante d'équilibre	log K	Référence
$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$; K_1	-6.3	Stumm et Morgan (1970)
$HCO_3^- = CO_3^{-2} + H^+$; K_2	-10.3	"
$CuO(s) + 2H^+ = Cu^{+2} + H_2O$; K_S	7.55	"
$Cu^{+2} + H_2O = CuOH^+ + H^+$; K_a	-8	"
$2 Cu^{+2} + 2H_2O = Cu_2(OH)_2^{+2} + 2H^+$; K_b	-10.95	"
$Cu^{+2} + CO_3^{-2} = CuCO_3(aq)$; K_c	6.77	"
$Cu^{+2} + 2CO_3^{-2} = Cu(CO_3)_2^{-2}(aq)$; K_d	10.01	"
$Cu^{+2} + 3H_2O = Cu(OH)_3^- + 3H^+$; K_e	-26.3	"
$Cu^{+2} + 4H_2O = Cu(OH)_4^{-2} + 4H^+$; K_f	-39.4	"
acide glutamique, $HO_2CCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$ (H_3L^+)		
$H_3L^+ = H_2L + H^+$; K'_1	-2.18	Sillen et Martell (1971): 65 R
$H_2L = HL^- + H^+$; K'_2	-4.18	" : 65 R
$HL^- = L^{-2} + H^+$; K'_3	-9.64	" : 65 R
$Cu^{+2} + L^{-2} = CuL$; K'_a	7.87	" : 65 N
$Cu^{+2} + 2L^{-2} = CuL_2^{-2}$; β_2	14.16	" : 65 N
tyrosine, $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$, (H_3L^{+2})		
$H_3L^{+2} = H_2L^+ + H^+$; K'_1	-2.18	Sillen et Martell (1964): 52 A
$H_2L^+ = HL + H^+$; K'_2	-9.06	" (1971): 65 N
$HL = L^- + H^+$; K'_3	-10.54	" " : 65 N
$Cu^{+2} + L^- = CuL^+$; K'_a	7.56	" " : 68 H
$Cu^{+2} + 2L^- = CuL_2$; β_2	13.90	" " : 65 N
Glycine, $H_2NCH_2CO_2H$, (H_2L^+)		
$H_2L^+ = HL + H^+$; K'_1	-2.39	Sillen et Martell (1971): 67 A
$HL = L^- + H^+$; K'_2	-9.77	" " : 67 A
$Cu^{+2} + L^- = CuL^+$; K'_a	8.12	" " : 68 L
$Cu^{+2} + 2L^- = CuL_2^-$; β_2	14.87	" " : 68 L
$Cu^{+2} + 3L^- = CuL_3^{-2}$; β_3	15.3	" " : 68 L

TABLEAU A.6.1 (SUITE): CONSTANTES D'EQUILIBRE POUR DES REACTIONS IMPLIQUANT LE CU (II) ET DIFFERENTS LIGANDS ORGANIQUES ET INORGANIQUES.

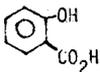
Equation et constante d'équilibre	log K	Référence
acide aspartique, HO ₂ CCH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H, (H ₃ L ⁺)		
H ₃ L ⁺ = H ₂ L + H ⁺ ; K ₁ '	-1.94	Sillen et Martell (1971): 65 R
H ₂ L = HL ⁻ + H ⁺ ; K ₁ '	-3.71	" " : 65 R
HL ⁻ = L ⁻² + H ⁺ ; K ₃ '	-9.63	" " : 65 R
Cu ⁺² + L ⁻² = CuL ; K _a '	8.4	" (1964): 57 M
Cu ⁺² + 2L ⁻² = CuL ₂ ⁻² ; β ₂	15.20	" " : 50 L
acide salicylique,  (H ₂ L)		
H ₂ L = HL ⁻ + H ⁺ ; K ₁ '	-2.97	Sillen et Martell (1964): 60 E
HL ⁻ = L ⁻² + H ⁺ ; K ₂ '	-13.59	" " : 60 E
Cu ⁺² + L ⁻² = CuL ; K _a '	10.60	" " : 58 P
Cu ⁺² + 2L ⁻² = CuL ₂ ⁻² ; β ₂	18.45	" " : 58 P
acide oxalique, HOOC - COOH (H ₂ L)		
H ₂ L = HL ⁻ + H ⁺ ; K ₁ '	-1.13	Sillen et Martell (1971): 65 N
HL ⁻ = L ⁻² + H ⁺ ; K ₂ '	-3.85	" " : 65 N
Cu ⁺² + L ⁻² = CuL ; K _a '	6.23	" " : 60 M
Cu ⁺² + 2L ⁻² = CuL ₂ ⁻² ; β ₂	10.27	" " : 60 M
Cu ⁺² + HL ⁻ = CuHL ⁺ ; K _b '	3.18	" " : 60 M

TABLEAU A.6.2: PROGRAMMES DE CALCUL APL ANDRE, DIPRO ET TRIPO.

▽ ANDRE

```
[1] →(CT≠0)/5
[2] M←FE3←(10*3.96)*H*3
[3] FE←FE3*1+((10*-3.05)÷H)+(((10*-6.31)+2*(10*-2.91)*FE3)÷H*2)+(10*-22.66)÷H*4
[4] →9
[5] M←CU2←(10*7.65)*H*2
[6] A2←(10*-16.68)÷((H*2)+(H*10*-6.38)+10*-16.68)
[7] CU←((10*10.01)*(CT*2)*A2*2)+((10*-26.3)÷H*3)+(10*-39.4)÷H*4
[8] CU←CU2*(1+((10*-8)÷H)+((10*-10.95)*CU2÷H*2)+((10*6.77)*CT*A2)+CU)
[9] OH←(10*-14)÷H
```

▽

▽ DIPRO

```
[1] ANDRE
[2] ALP2←(H*2)+(K1*H)+K1*K2
[3] ALP0←(H*2)÷ALP2
[4] ALP1←K1*H÷ALP2
[5] ALP2←K1*K2÷ALP2
[6] BET3*M*(ALP1÷ALP2)*3)+A1←BET3P*M
```

```
[11] RESOLV
[12] C←C1+C2+C3+C4
[13] MO←(C*L)+(B*L*2)+C*L*3
[14] 'MAT. ORG. PH L ESPECES COMPLEXEES'
[15] MO,H,L,A1,A2,B1,B2,C1,C2,C3,C4,C5,C6
```

▽

▽ TRIPO

```
[1] ANDRE
[2] ALP3←(H*3)+(K1*H*2)+(K1*K2*H)+K1*K2*K3
[3] ALP0←(H*3)÷ALP3
[4] ALP1←(K1*H*2)÷ALP3
[5] ALP2←K1*K2*H÷ALP3
[6] ALP3←K1*K2*K3÷ALP3
[7] A←BET3*M
[8] B←(B3←BET2*M*(ALP1÷ALP3)*2)+(B2←BET2P*M*(ALP2÷ALP3)*2)+B1←BET2S*M
[9] C←(C4←KB*M*ALP2÷ALP3)+(C3←KC*M)+(C2←BET2T*M*OH)+C1←BET3T*M*OH*2
[10] C←(C8←ALP0÷ALP3)+(C7←ALP1÷ALP3)+(C6←ALP2÷ALP3)+1+(C5←KA*M*ALP1÷ALP3)+C
[11] D←LT
[12] RESOLV
[13] C←C1+C2+C3+C4+C5
[14] MO←(C*L)+(B*L*2)+A*L*3
[15] 'MAT. ORG. PH L ESPECES COMPLEXEES'
[16] MO,H,L,A,B1,B2,B3,C1,C2,C3,C4,C5,C6,C7,C8
```

▽

$$CCC = [Cu^{+2}] \left\{ K'_a [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \beta_3 [L^-]^3 \right\} \quad (8)$$

Le seul inconnu dans l'équation (8) est $[L^-]$. Pour l'évaluer, on pose l'équation de conservation du ligand:

$$[H_2L^+] + [HL] + [L^-] + [CuL^+] + [CuL_2] + [CuL_3^-] = L_T \quad (9)$$

où L_T est la concentration totale du ligand.

L'équation (9) peut également s'écrire:

$$L_T = \left\{ \frac{\alpha'_0}{\alpha'_2} + \frac{\alpha'_1}{\alpha'_2} + 1 + [Cu^{+2}] K'_a \right\} [L^-] + [Cu^{+2}] \beta_2 [L^-]^2 + [Cu^{+2}] \beta_3 [L^-]^3 = L_T \quad (10)$$

où:

$$\alpha'_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (11)$$

$$\alpha'_1 = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (12)$$

$$\alpha'_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (13)$$

L'équation (10), du troisième degré, peut être résolue par approximations successives ou par la méthode de Cardan. On a choisi de résoudre par approximations successives à l'aide du programme de calcul APL donné dans le Tableau A.2.2. Connaissant la valeur de $[L^-]$, on calcule la CCC à l'aide de l'équation 8.

Dans le Tableau A.6.3, on trouve les concentrations de H_2L^+ , HL et L^- , des complexes avec la glycine de la CCC, de Cu_T , Cu_T et Cu^{+2} en fonction du pH. Ces résultats ont été obtenus pour:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_T = 10^{-2} \text{ M} \\ L_T = 10^{-6} \text{ M.} \end{array} \right.$$

TABLEAU A.6.3: DISTRIBUTION DES ESPECES EN FONCTION DU pH POUR UN SYSTEME GLUCINE - Cu - H₂O - CO₂ (C_T = 10⁻²M ; L_T = 10⁻⁵M).

pH	log [H ₂ L ⁺]	log [HL]	log [L ⁻]	log [Cu ²⁺]	log Cu _T	log [CuL ⁺]	log [CuL ₂]	log [CuL ₃ ⁻]	log CCC	log Cu _T
2.0	-9.61	-10.00	-17.77	+3.65	+3.65	-6.00	-17.02	-34.36	-6.00	+3.65
2.5	-9.61	-9.50	-16.77	+2.65	+2.65	-6.00	-16.02	-32.36	-6.00	+2.65
3.0	-9.61	-9.00	-15.77	+1.65	+1.65	-6.00	-15.02	-30.36	-6.00	+1.65
3.5	-9.61	-8.50	-14.77	+0.65	+0.65	-6.00	-14.02	-28.36	-6.00	+0.65
4.0	-9.61	-8.00	-13.77	-0.35	-0.35	-6.00	-13.02	-26.36	-6.00	-0.35
4.5	-9.61	-7.50	-12.77	-1.35	-1.35	-6.01	-12.02	-24.39	-6.01	-1.35
5.0	-9.65	-7.04	-11.81	-2.35	-2.35	-6.04	-11.20	-22.48	-6.04	-2.35
5.5	-9.73	-6.62	-10.89	-3.35	-3.30	-6.12	-10.26	-20.72	-6.12	-3.30
6.0	-9.91	-6.30	-10.07	-4.35	-4.08	-6.30	-9.62	-19.26	-6.30	-4.08
6.5	-10.23	-6.12	-9.39	-5.35	-4.55	-6.62	-9.26	-18.22	-6.62	-4.55
7.0	-10.65	-6.04	-8.81	-6.35	-4.95	-7.04	-9.10	-17.48	-7.04	-4.95
7.5	-11.13	-6.02	-8.29	-7.35	-5.30	-7.52	-9.06	-16.92	-7.50	-5.30
8.0	-11.62	-6.01	-7.78	-8.35	-5.85	-8.01	-9.04	-16.39	-7.91	-5.85
8.5	-12.13	-6.02	-7.29	-9.35	-6.28	-8.52	-9.06	-15.92	-8.42	-6.28
9.0	-12.68	-6.07	-6.84	-10.35	-6.64	-9.07	-9.16	-15.57	-8.81	-6.64
9.5	-13.30	-6.19	-6.46	-11.35	-6.91	-9.69	-9.40	-15.43	-9.22	-6.91
10.0	-14.04	-6.43	-6.20	-12.35	-7.11	-10.43	-9.88	-15.65	-9.78	-7.11
10.5	-14.91	-6.80	-6.07	-13.35	-7.59	-11.30	-10.62	-16.26	-10.55	-7.59
11.0	-15.87	-7.26	-6.03	-14.35	-7.59	-12.26	-11.54	-17.14	-11.46	-7.59
11.5	-16.85	-7.73	-6.01	-15.35	-7.14	-13.24	-12.50	-18.08	-12.42	-7.14
12.0	-17.84	-8.23	-6.00	-16.35	-6.62	-14.23	-13.48	-19.05	-13.41	-6.62
12.5	-18.84	-8.73	-6.00	-17.35	-6.05	-15.23	-14.48	-20.05	-14.41	-6.05
13.0	-19.84	-9.23	-6.00	-18.35	-5.40	-16.23	-15.48	-21.05	-15.41	-5.40
13.5	-20.84	-9.73	-6.00	-19.35	-4.60	-17.23	-16.48	-22.05	-16.41	-4.60
14.0	-21.84	-10.23	-6.00	-20.35	-3.70	-18.23	-17.48	-23.05	-17.41	-3.70

L'évolution avec le pH de la CCC, des concentrations des complexes individuels avec la glycine et de la concentration de Cu_I apparaît également sur la Figure A.6.1.

ANNEXE 7

Description des expériences effectuées dans le but de déterminer la nature de la matière colloïdale présente dans le filtrat (0.45 μm) résultant du protocole de Kunkel et Manahan

D'après les résultats des expériences d'ultrafiltration décrites dans la section 4.3.2 de ce rapport, une proportion variable, et parfois importante, de cuivre se trouve sous forme colloïdale dans le filtrat final du protocole de Kunkel et Manahan décrit dans l'Annexe 4-1. La présence dans le filtrat de cuivre (II) sous forme colloïdale pourrait s'expliquer par la présence de matière colloïdale dans la prise d'essai original, matière qui capterait une portion du cuivre ajouté, survivrait aux diverses étapes du protocole expérimental et passerait à travers la première membrane filtrante ($0.45 \mu\text{m}$). Une deuxième hypothèse, semblable à celle déjà avancée pour expliquer les résultats de l'expérience avec la matière humique, veut qu'un hydroxo-colloïde de cuivre soit formé après ajustement du pH à 10, et que ce colloïde soit stabilisé par la matière organique surfactive présente sous forme soluble dans l'échantillon original. En d'autres termes, s'agit-il de l'action de matière colloïdale préformée (c'est-à-dire présente dans l'échantillon lors du prélèvement), laquelle fixe le cuivre tout en maintenant ses dimensions colloïdales, ou est-il plutôt question d'une peptisation de l'hydroxyde de cuivre par la matière humique présente? Afin d'éclaircir ce point, des échantillons d'eau de la rivière Yamaska furent prélevés près de l'embouchure à la station de Saint-Marcel et analysés selon le protocole expérimental décrit en résumé sur la Figure A.7.1.

Après filtration préliminaire sur un filtre en fibre de verre, chaque échantillon d'eau fut subdivisé en trois sous-échantillons pour la détermination de la CCC, chacun des sous-échantillons étant divisé en trois portions, de façon à appliquer la procédure standard en triple (Annexe 3). Pour le premier sous-échantillon, l'ultrafiltration n'a été effectuée qu'après l'étape de précipitation de l'hydroxyde de cuivre à pH 10; pour les deux autres sous-échantillons, elle a été effectuée à deux reprises, avant l'addition du sulfate de cuivre (à pH 7 ou à pH 10 selon le cas), et après la filtration sur membrane ($0.45 \mu\text{m}$) du précipité d'hydroxyde de cuivre.

A l'analyse de résultats présentés dans le Tableau A.7.1, il ressort que les effets de l'ultrafiltration sont beaucoup moins prononcés que dans les expériences précédentes avec l'eau de rivière, décrites dans la section 4.3 de ce rapport. La réduction de la CCC, occasionnée par l'ultrafiltration du filtrat final, varie de 10% (décembre) à 20% (janvier), ce qui est de beaucoup inférieur à la réduction

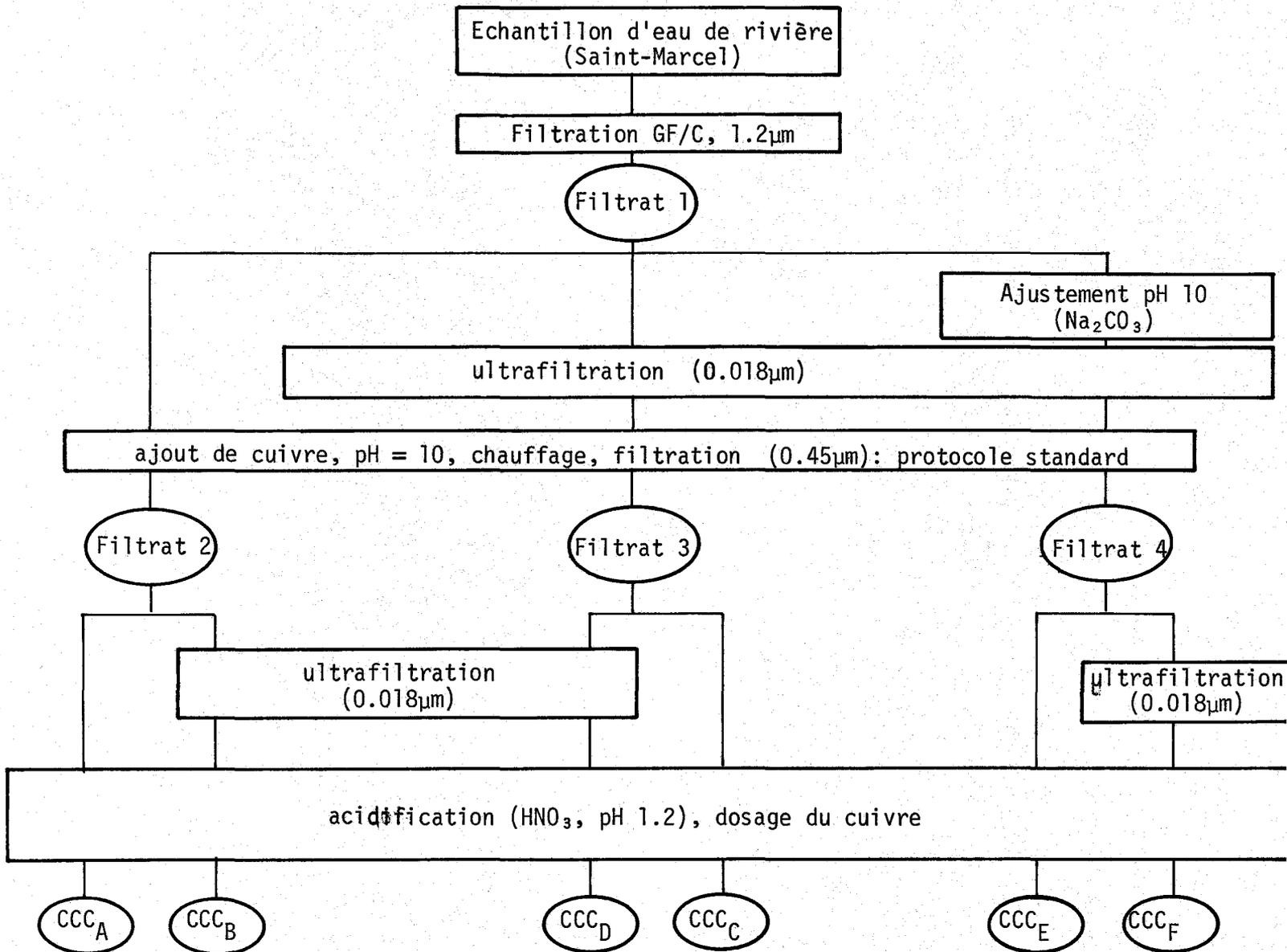


Fig. A.7.1: Vérification de la méthode de Kunkel et Manahan - effets d'ultrafiltration, résumé du protocole expérimental.

TABLEAU A.7.1: VERIFICATION DE LA METHODE DE KUNKEL ET MANAHAN - EFFET DE L'ULTRAFILTRATION SUR LA FORMATION DE COLLOIDES DE CUIVRE

Numéro de l'échantillon ¹	Essai	Capacité de complexation ² (µM)					
		A	B	C	D	E	F
1	1	2.11	1.69	1.41	1.13	1.29	1.02
	2	2.00	1.74	1.33	1.13	1.23	1.02
	3	2.06	1.85	1.28	1.24	1.23	0.91
	moyenne	2.0	1.8	1.3	1.2	1.3	1.0
2	1	1.32	1.30	1.96	1.46	1.26	1.35
	2	1.55	1.30	1.85	1.53	1.28	1.14
	3	1.95	1.35	1.79	1.53	1.24	1.08
	moyenne	1.6	1.3	1.9	1.5	1.3	1.2

¹ Les échantillons furent prélevés à la station de Saint-Marcel le 8 décembre 1975 (no 1) et le 21 janvier 1976 (no 2).

² Pour l'explication des symboles A → F, voir le schéma analytique résumé sur la Figure A.7.1.

d'environ 80% notée à la même station au mois de novembre (comparer le Tableau A.7.1, colonnes A et B, et le Tableau A.7.2.

A partir du protocole adopté (Figure A.7.1), les déductions suivantes sont possibles en ce qui concerne la "solubilisation" du cuivre à pH 10.

<u>mécanisme</u>	<u>relations (voir la Figure A.7.1)</u>
1. peptisation d'un hydroxocolloïde de cuivre par la matière organique	$A = C = E > B = D = F$
2. captage du cuivre sur la matière colloïdale déjà présente dans l'échantillon original	$A > B = C = D = E = F$
3. absorption du cuivre sur la matière colloïdale formée après l'ajustement du pH de l'échantillon à 10	$A = C > B = D = E = F$

La combinaison de deux ou trois de ces mécanismes viendrait mêler les relations indiquées. Il est à noter que dans tous les cas $B = D = F$; la comparaison de ces valeurs permet donc d'évaluer la réussite de l'expérience et l'adéquation de notre analyse des mécanismes en jeu.

En comparant les valeurs de la CCC, présentées dans le Tableau A.7.1, on peut les classer en ordre décroissant.

$$A > B > C = D = E > F \quad (\text{échantillon no 1})$$

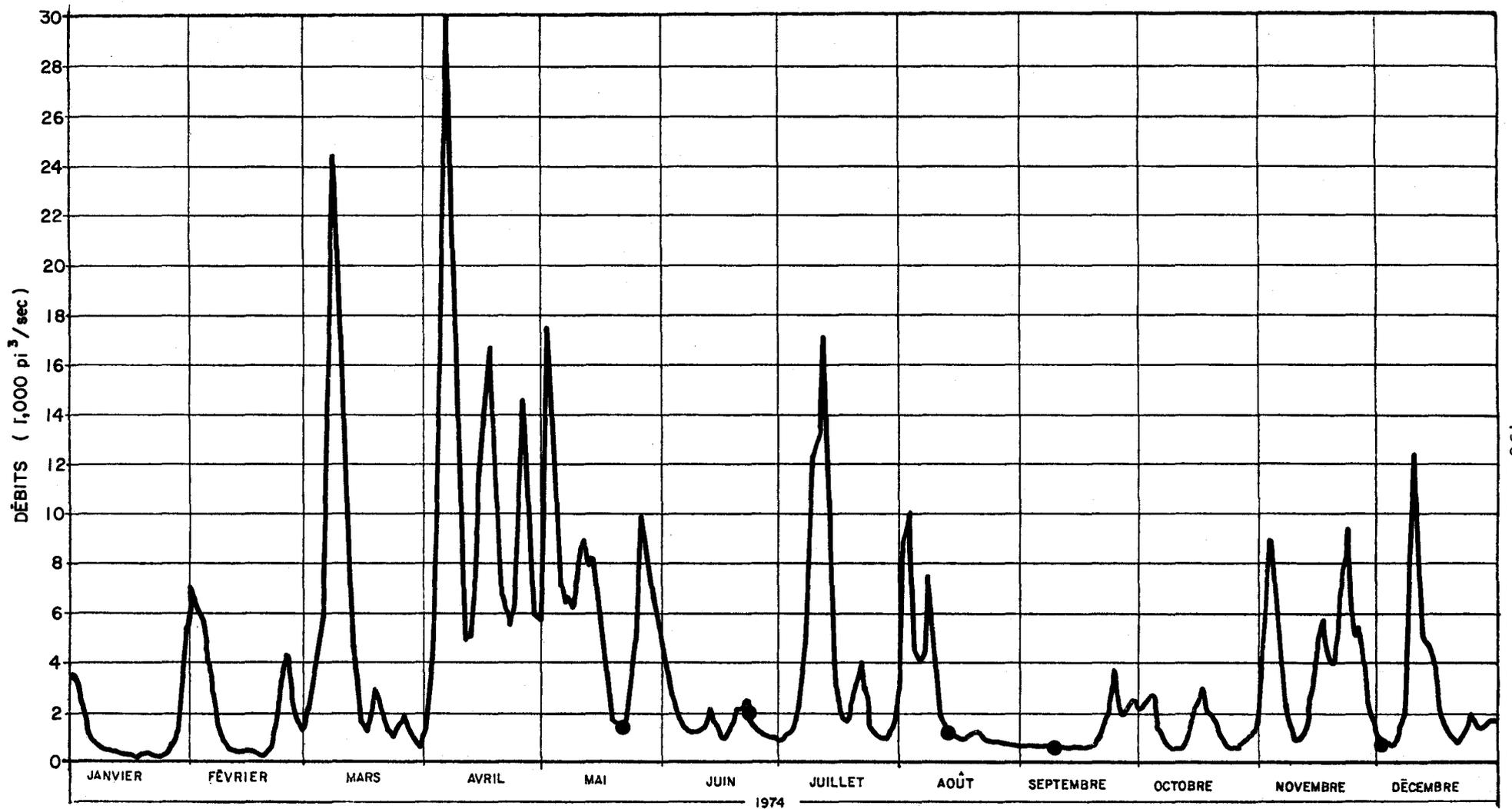
$$C \geq A \approx D > B = E = F \quad (\text{échantillon no 2})$$

Notons que l'ordre est différent dans les deux cas, et que la condition $B = D = F$ n'est rigoureusement respectée dans aucun. Les résultats semblent se rapprocher de ceux prédits par le mécanisme no 2 mentionné plus haut, exceptions faites de la valeur B dans la première expérience et de la valeur C dans la seconde. Cependant, les faibles différences observées, plus l'imprécision intrinsèque de la méthode analytique, rendent difficile l'interprétation des résultats. En effet les

différences observées ne sont que rarement statistiquement significatives, ce qui nous empêche de dégager des conclusions définitives. Cependant, quels que soient les mécanismes impliqués, les résultats de cette série d'expériences ont confirmé qu'une proportion variable et parfois importante de cuivre se trouve sous forme colloïdale dans le filtrat final du protocole de Kunkel et Manahan. *La capacité de complexation est ionique, telle que déterminée par la méthode de Kunkel et Manahan, mesure donc à la fois une quantité de cuivre soluble, stabilité par complexation, et une quantité de cuivre colloïdal, stabilisé soit par peptisation, soit par association avec une matrice colloïdale jouant le rôle de transporteur.*

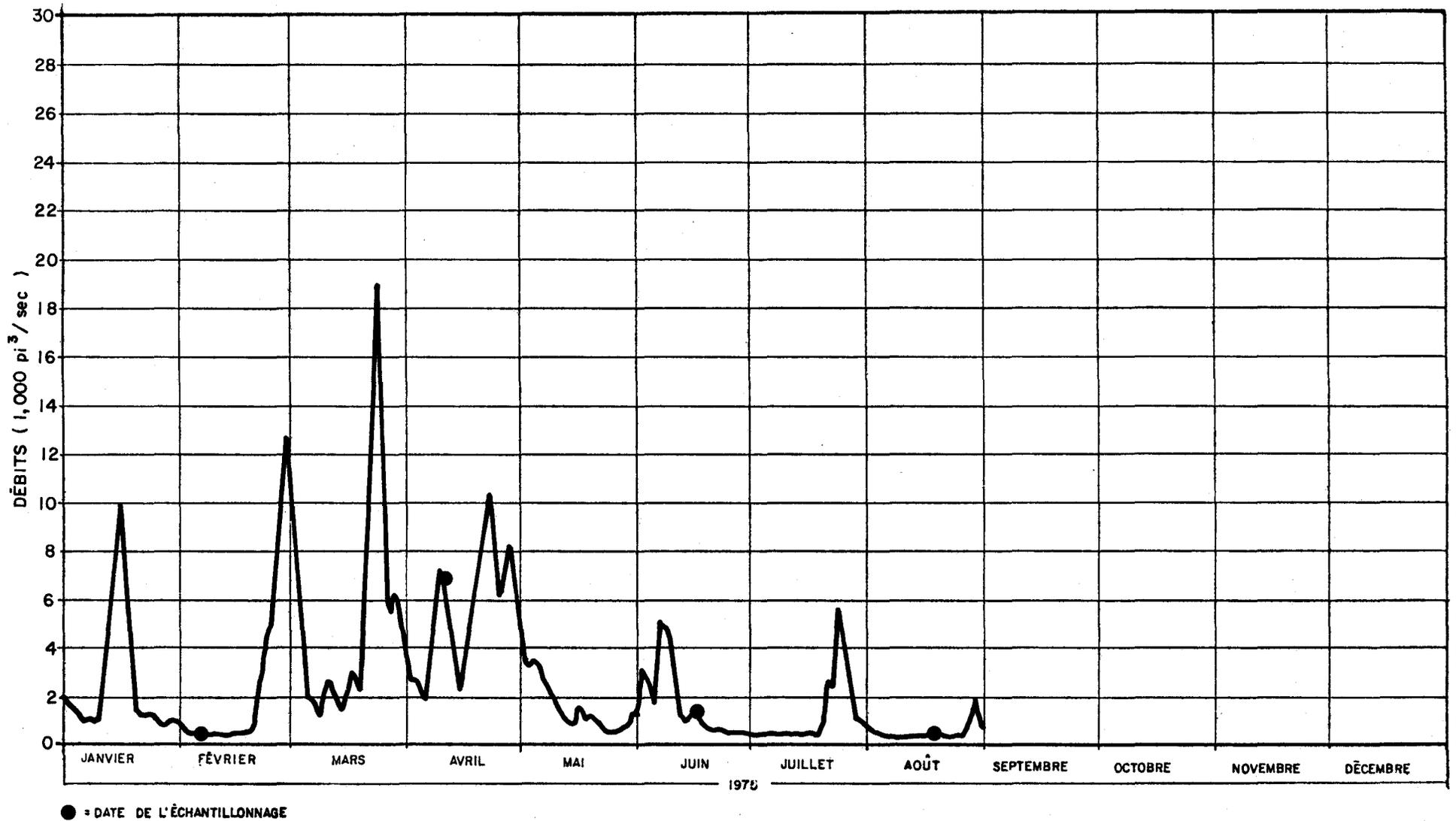
ANNEXE 8

Débits journaliers simulés pour les stations d'échantillonnage spéciales dans les bassins versants des rivières Yamaska et Saint-François; hydrogrammes annuels pour les années 1974 et 1975 (INRS-MRN, 1976)



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.1. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Saint-Marcel (1974).



- 196 -

Fig. A.8.2. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Saint-Marcel (1975).

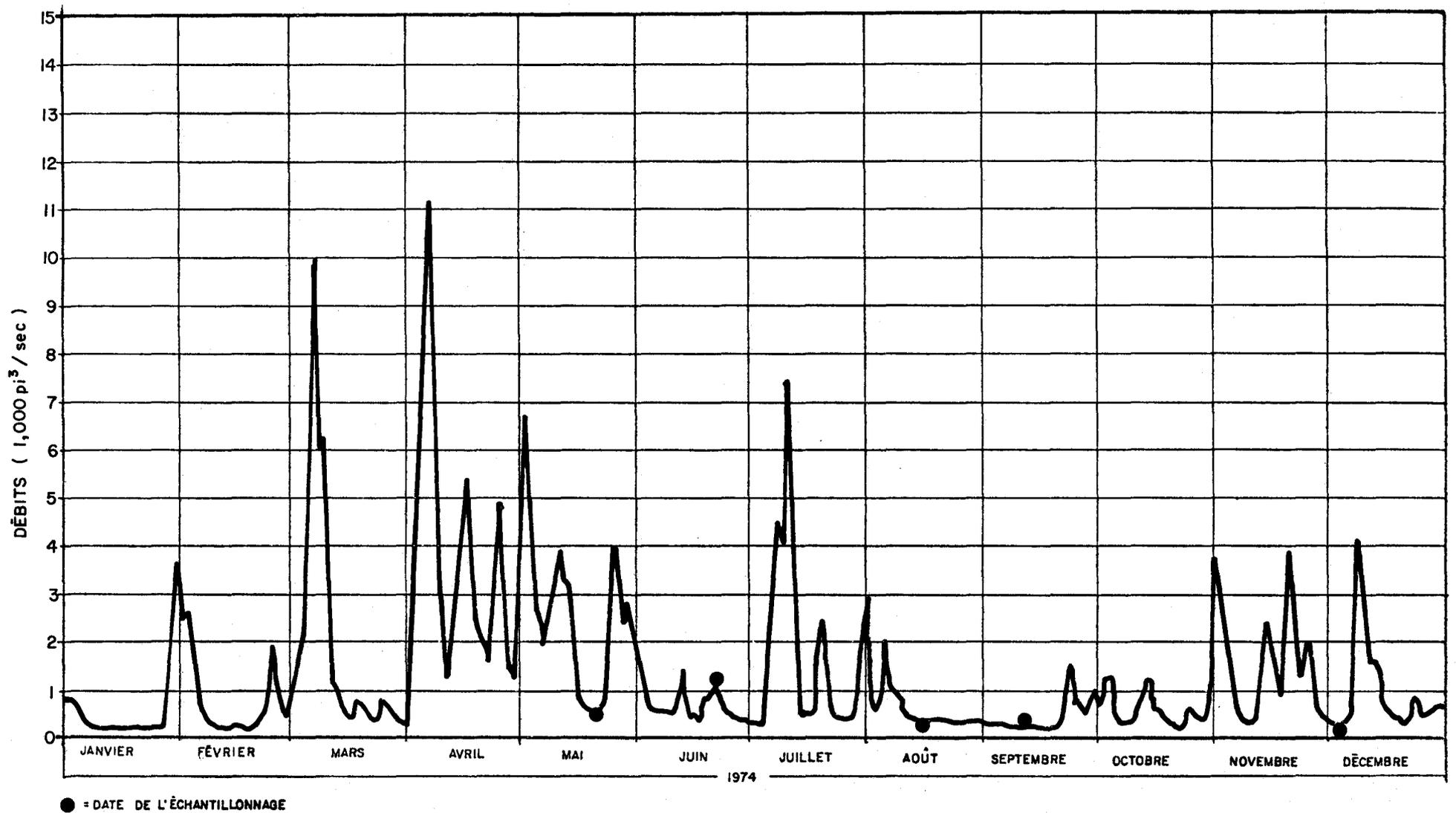
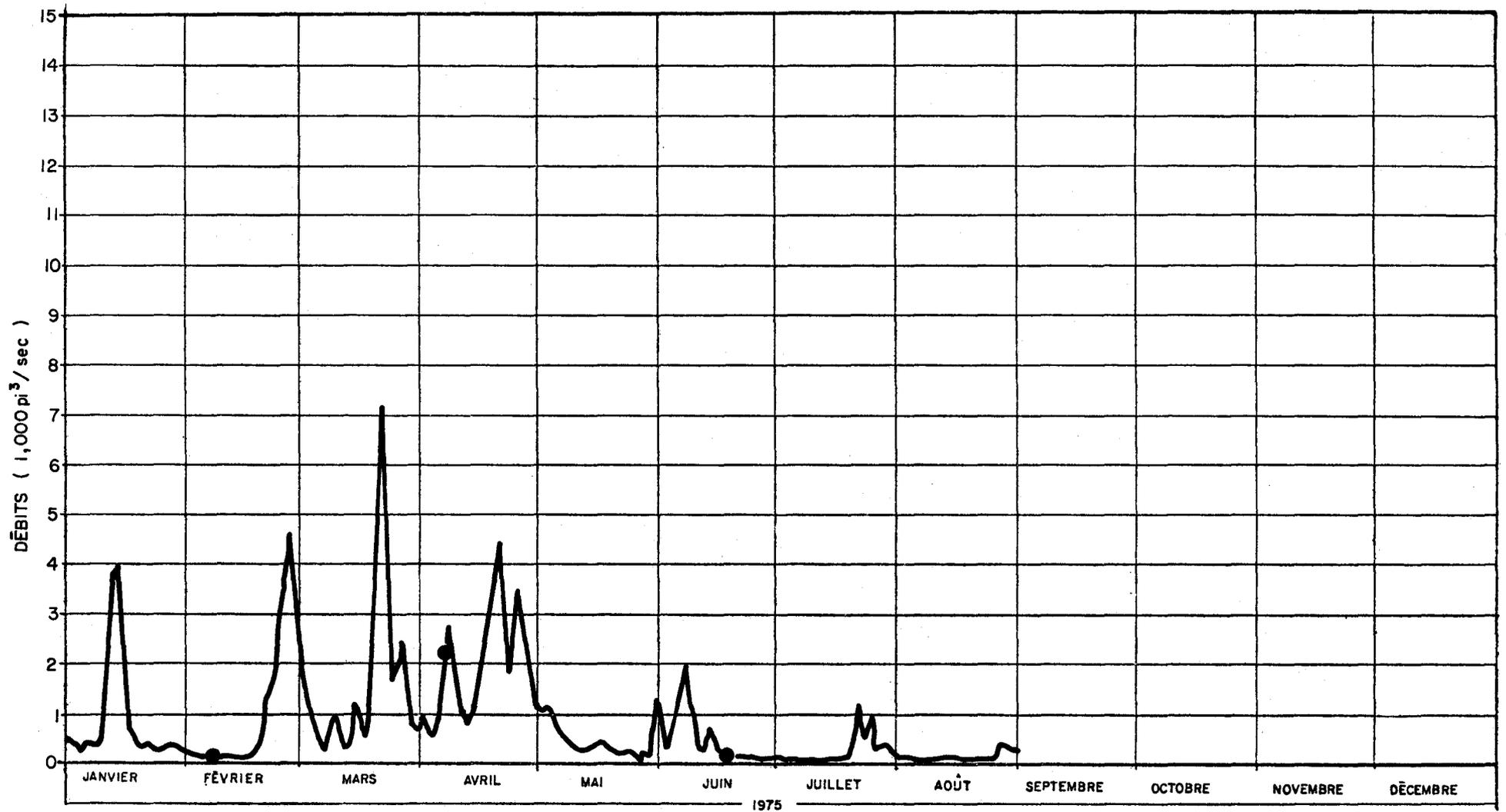


Fig. A.8.3. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Saint-Pie (1974).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.4. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Saint-Pie (1975).

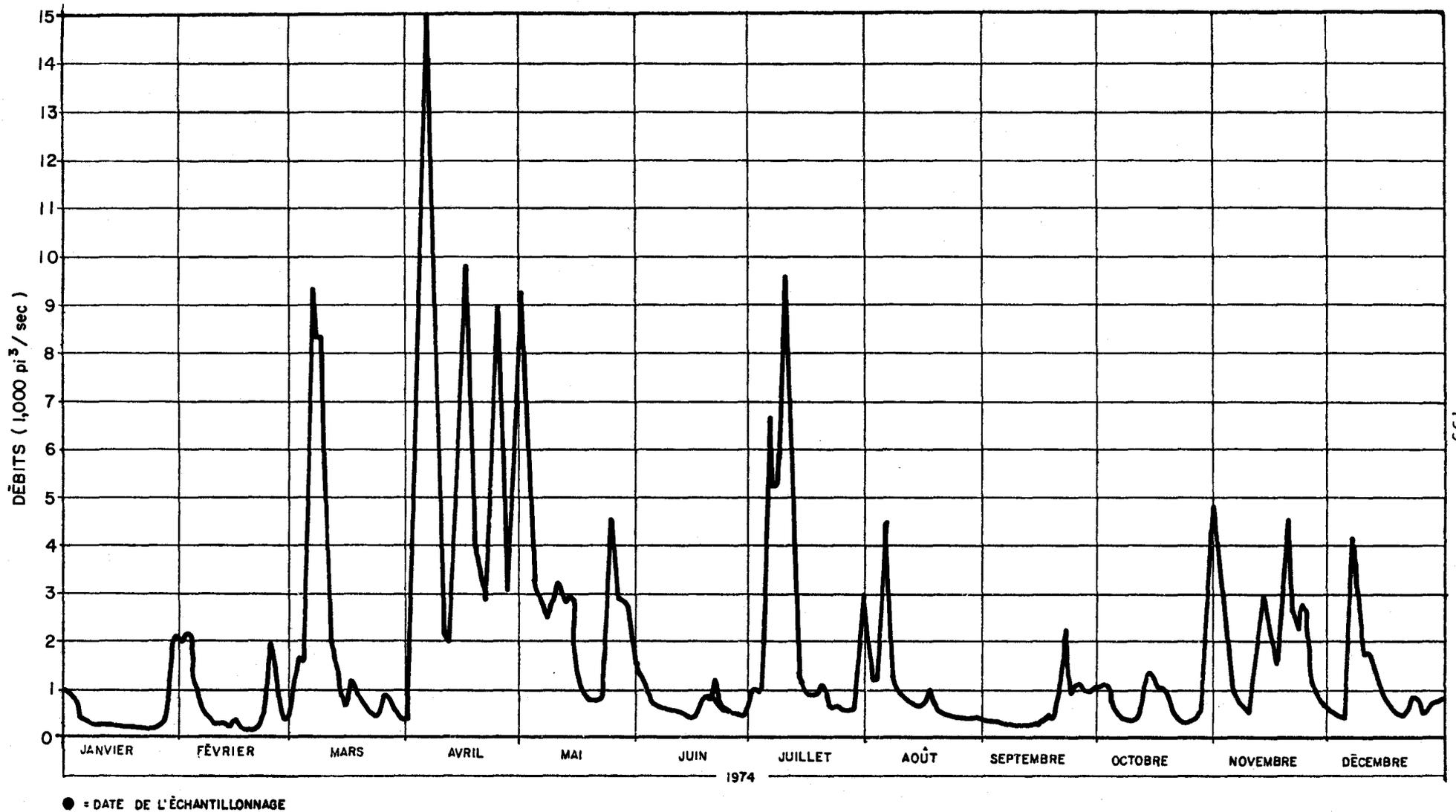
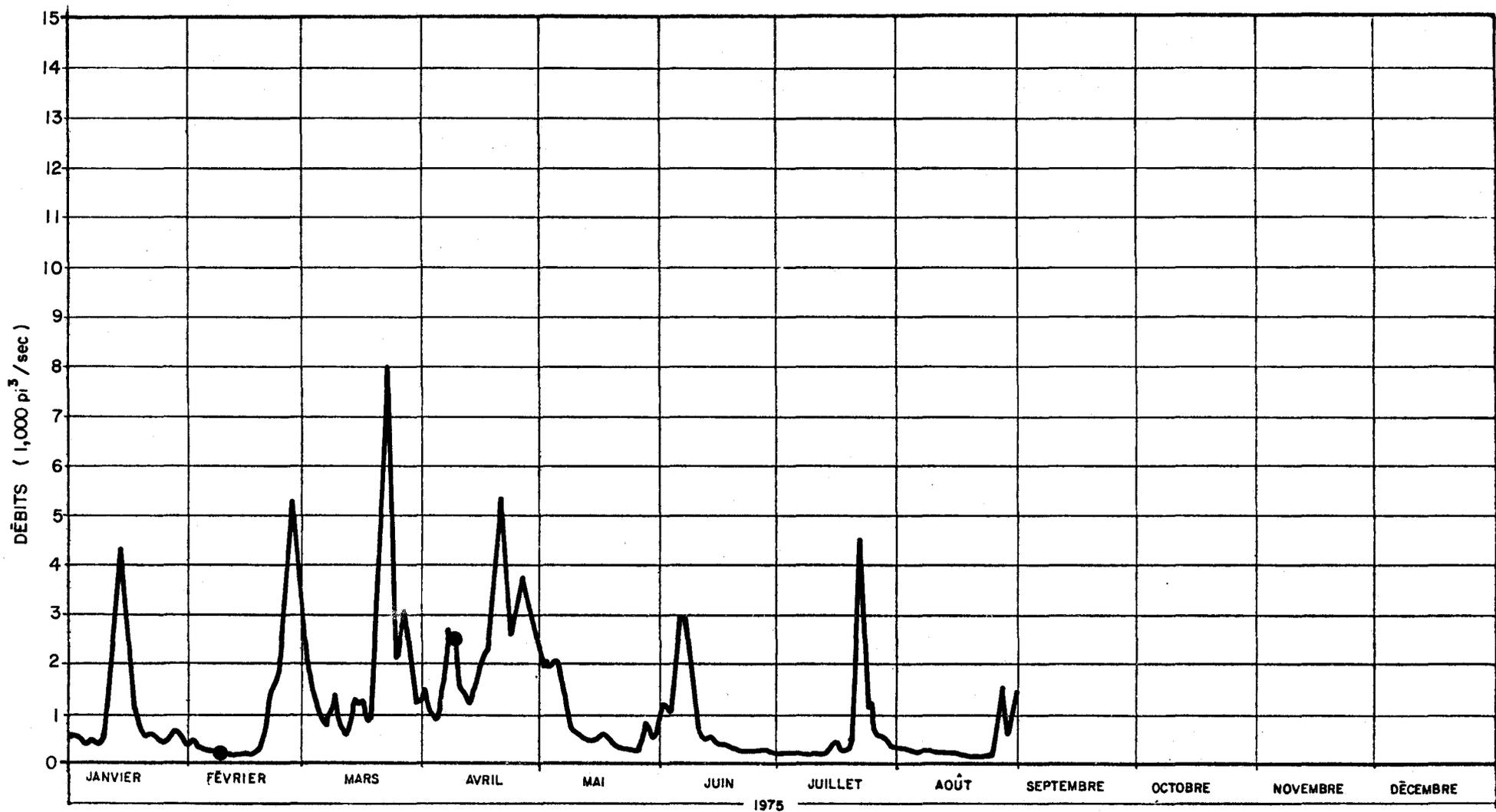


Fig. A.8.5. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Saint-Damase (1974).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.6. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Saint-Damase (1975).

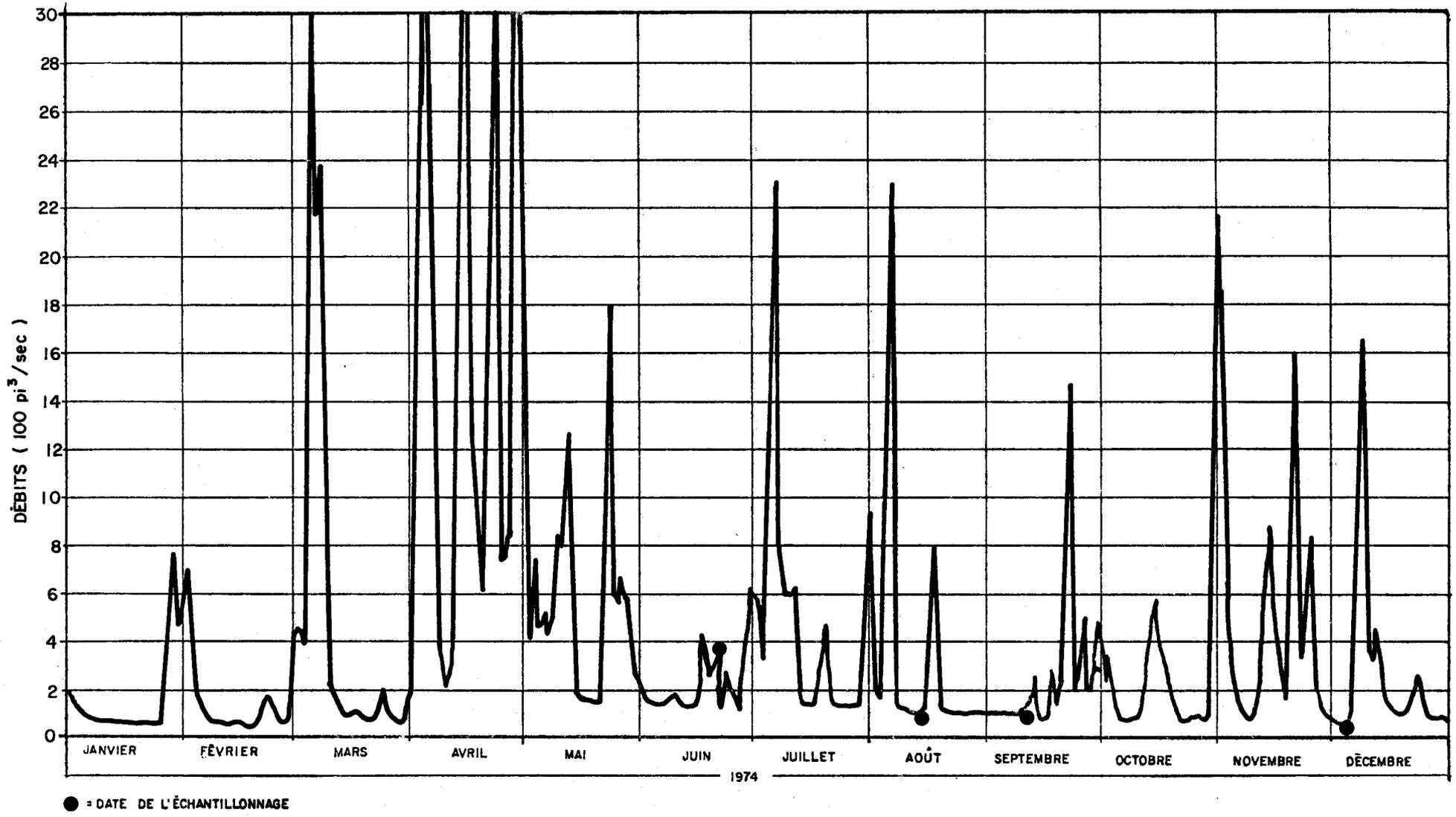
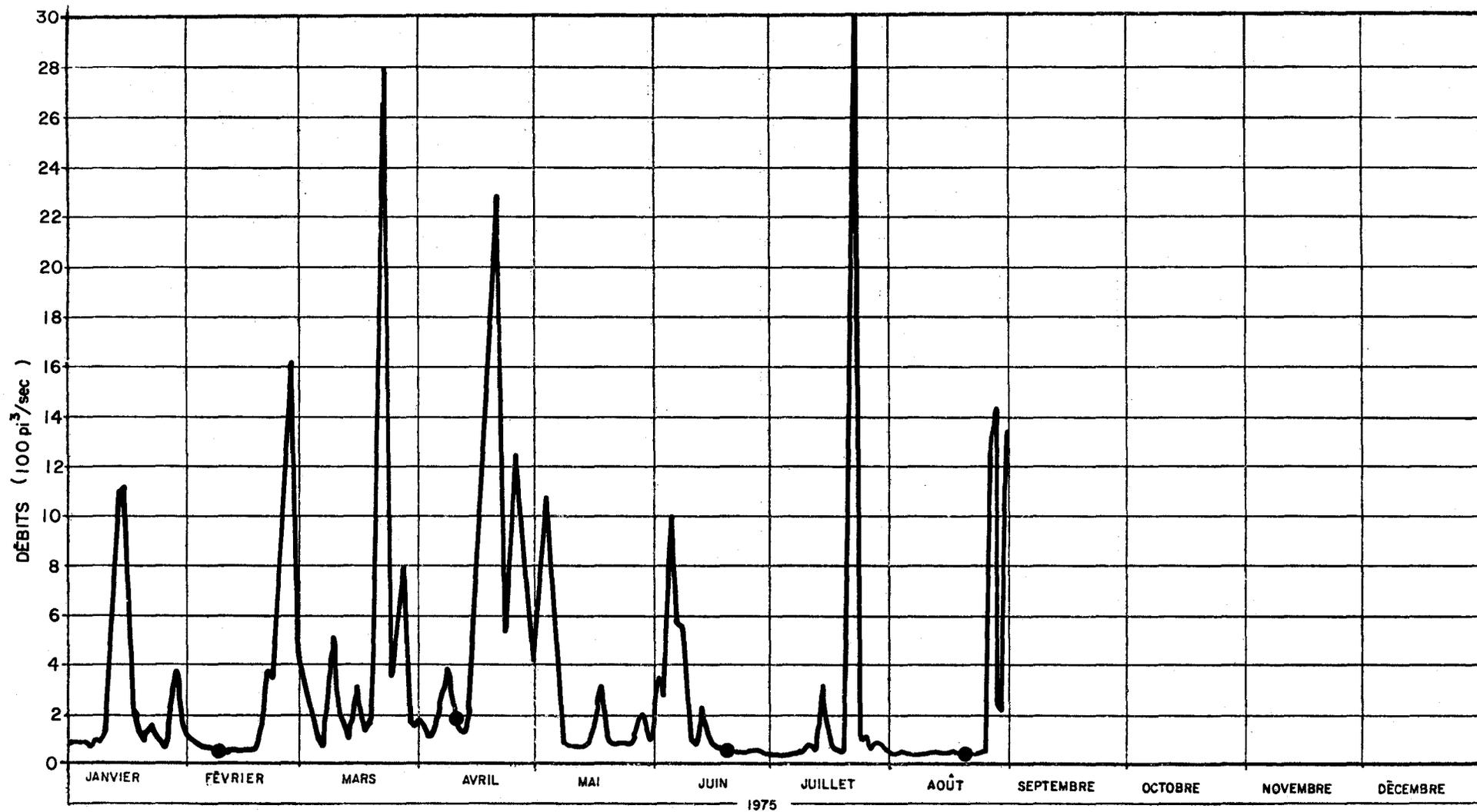


Fig. A.8.7. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Brigham (aval) (1974).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.8. Débits journaliers de la rivière Yamaska à la station de Brigham (aval) (1975).

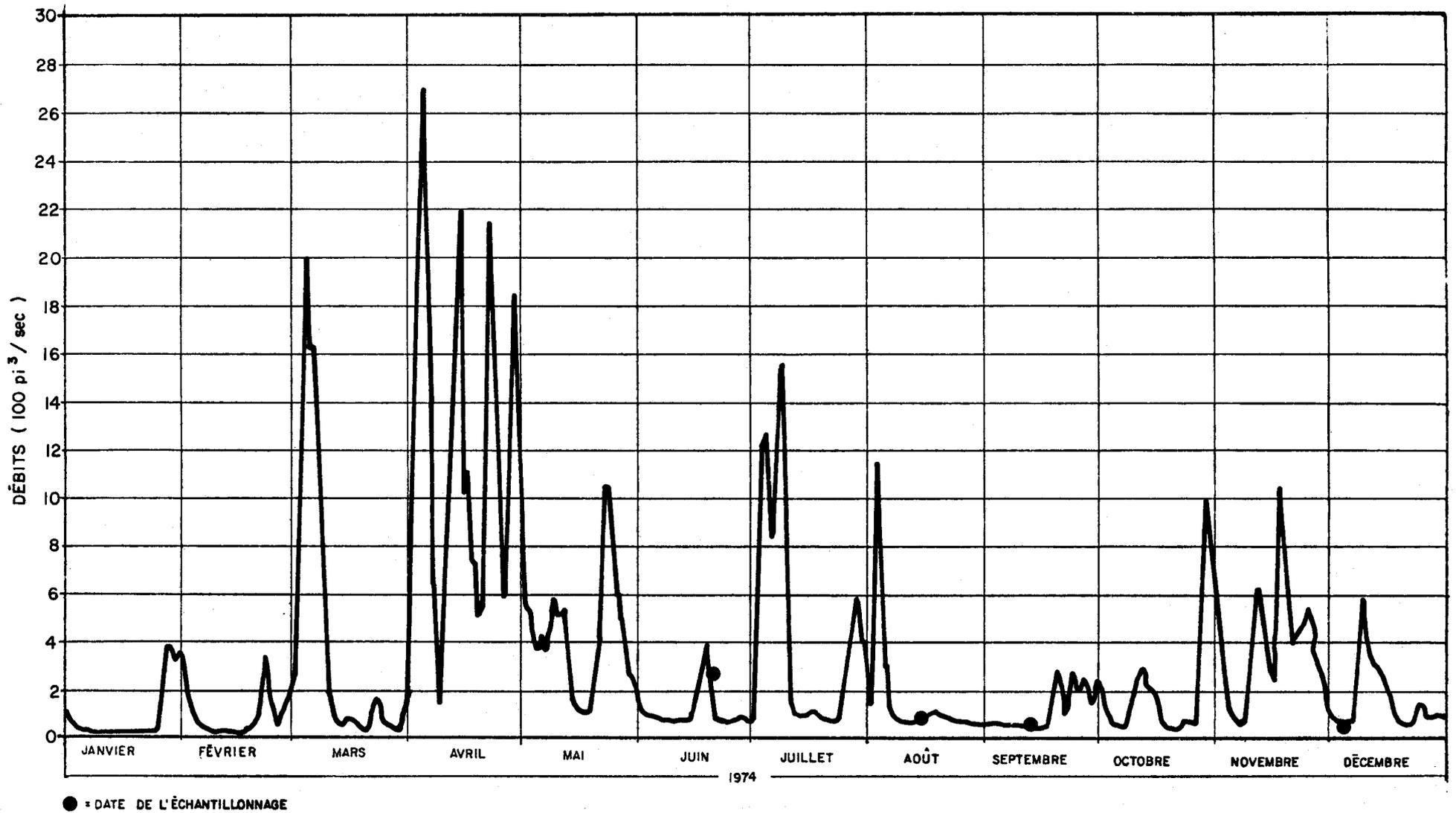
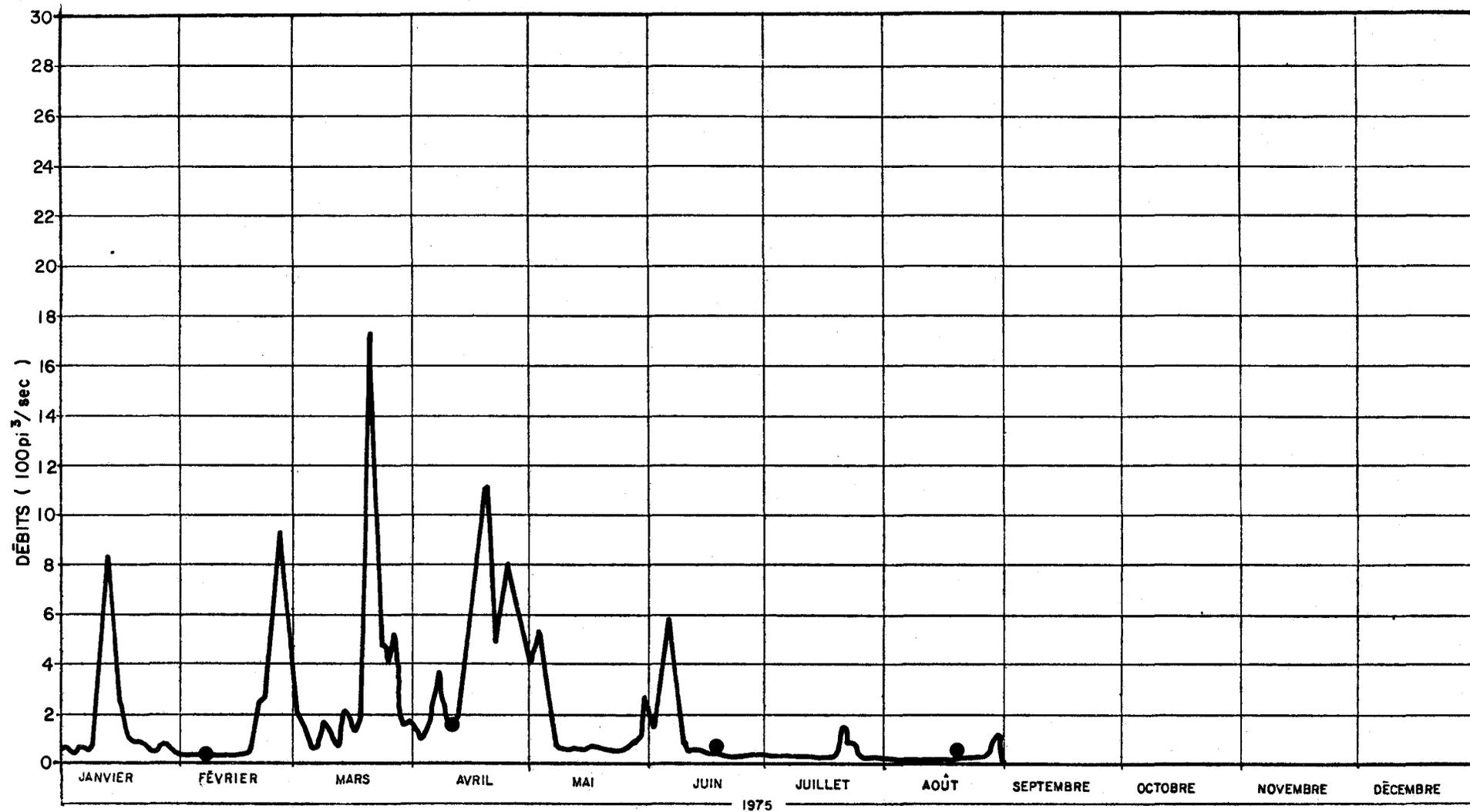
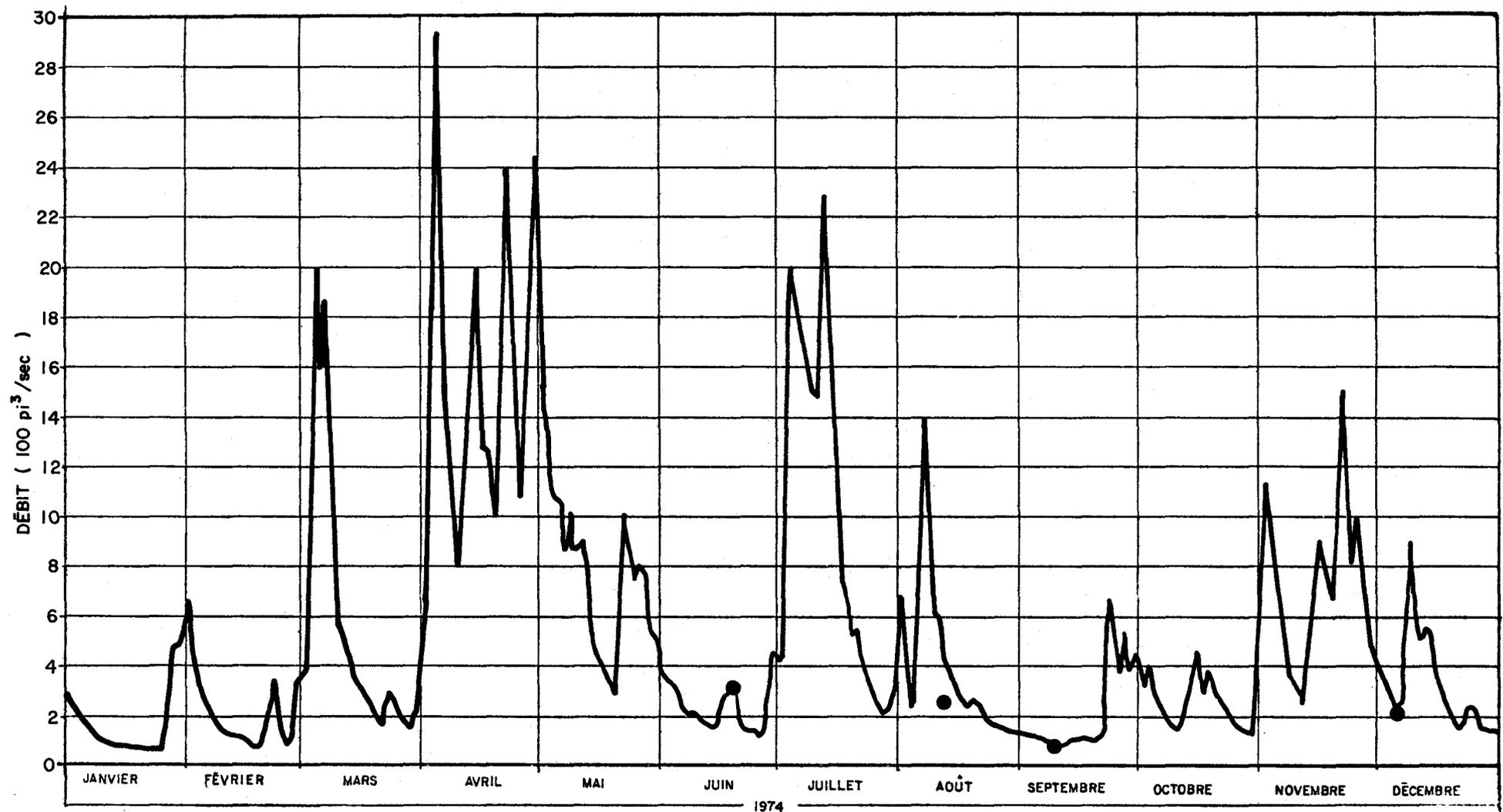


Fig. A.8.9. Débits journaliers de la rivière Yamaska à Saint-Alphonse (aval) (1974).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.10. Débits journaliers de la rivière Yamaska à Saint-Alphonse (aval) (1975).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.11. Débits journaliers de la rivière Yamaska à Adamsville (1974).

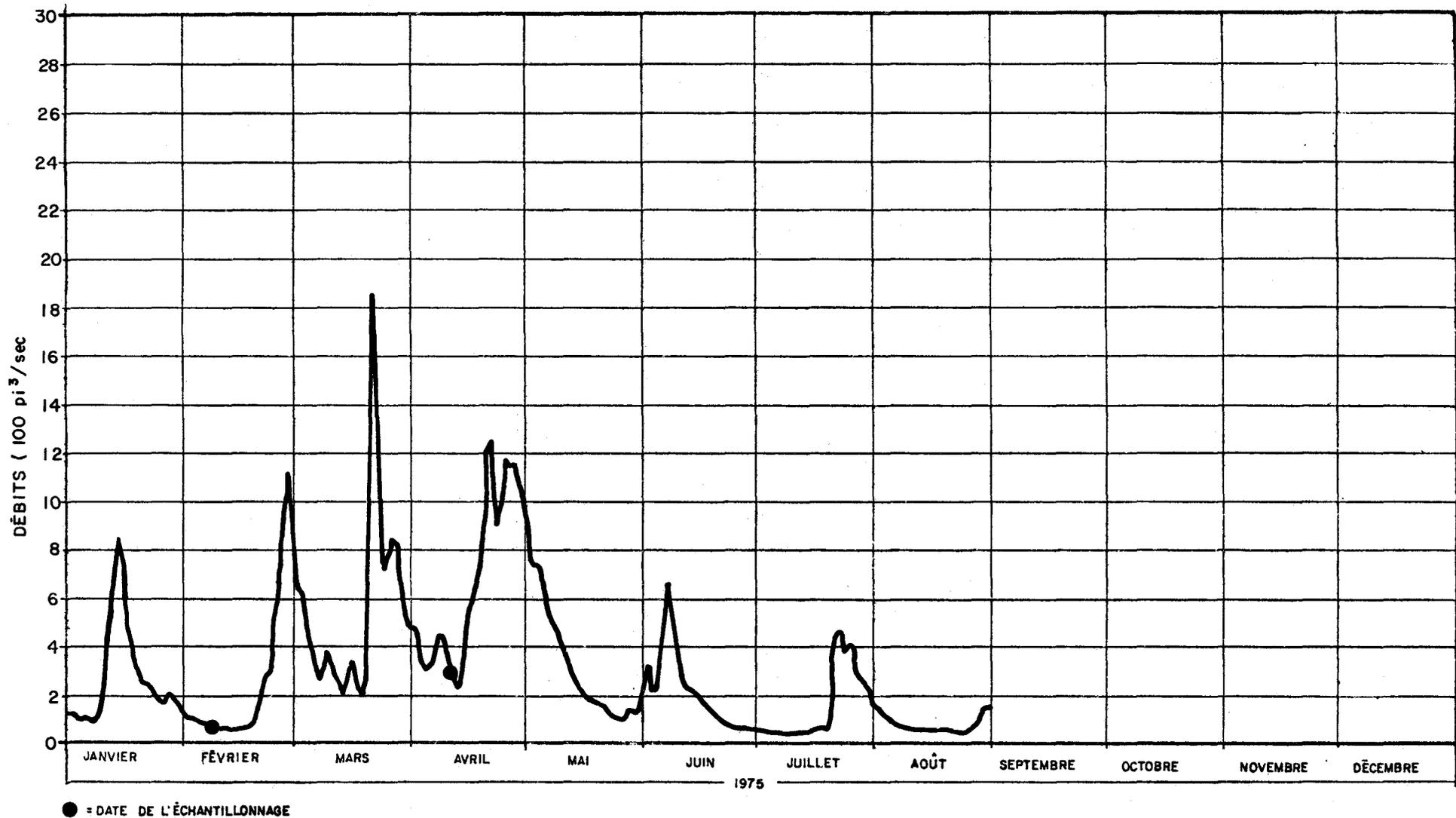
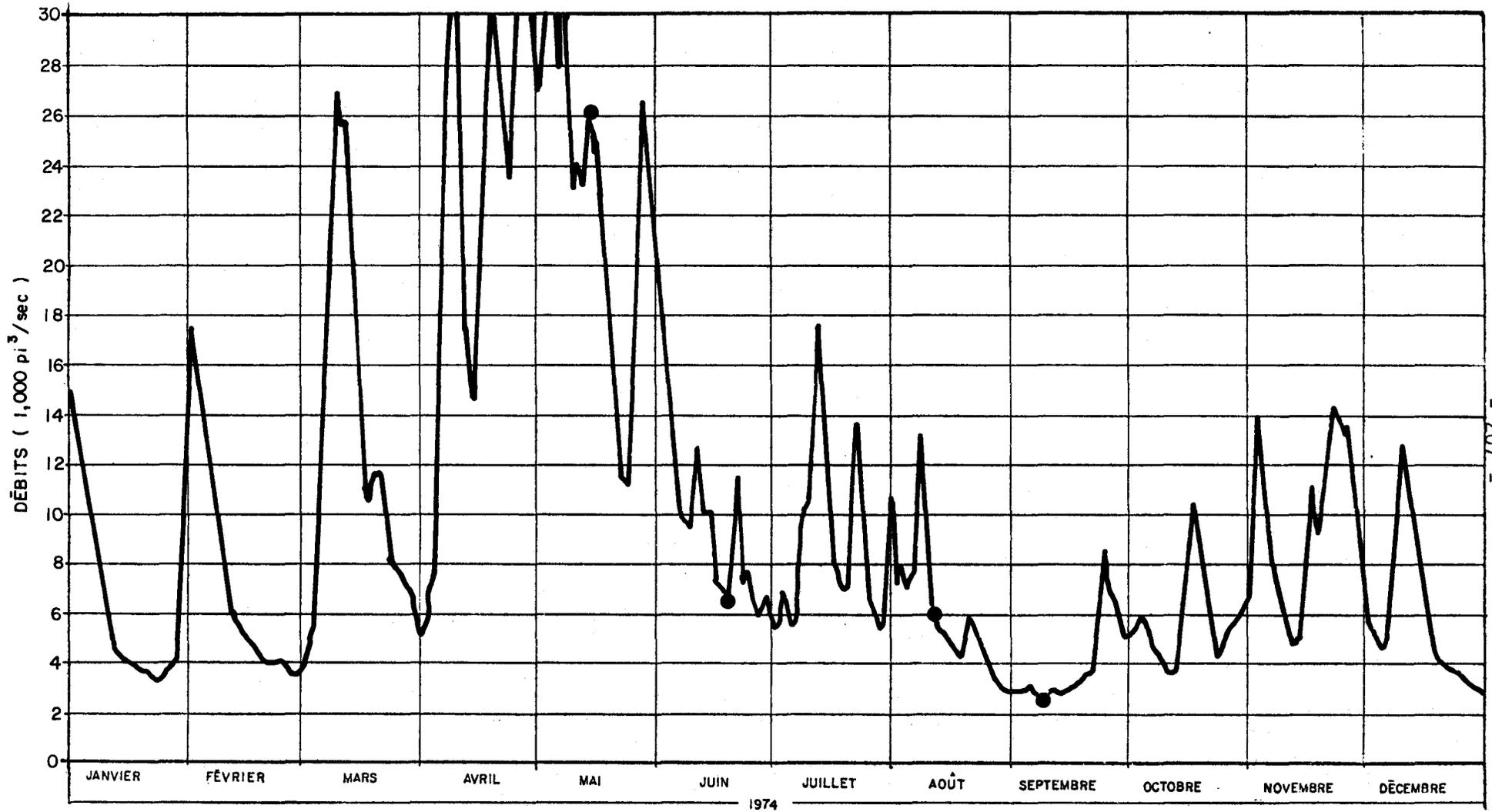


Fig. A.8.12. Débits journaliers de la rivière Yamaska à Adamsville (1975).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.13. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Pierreville (1974).

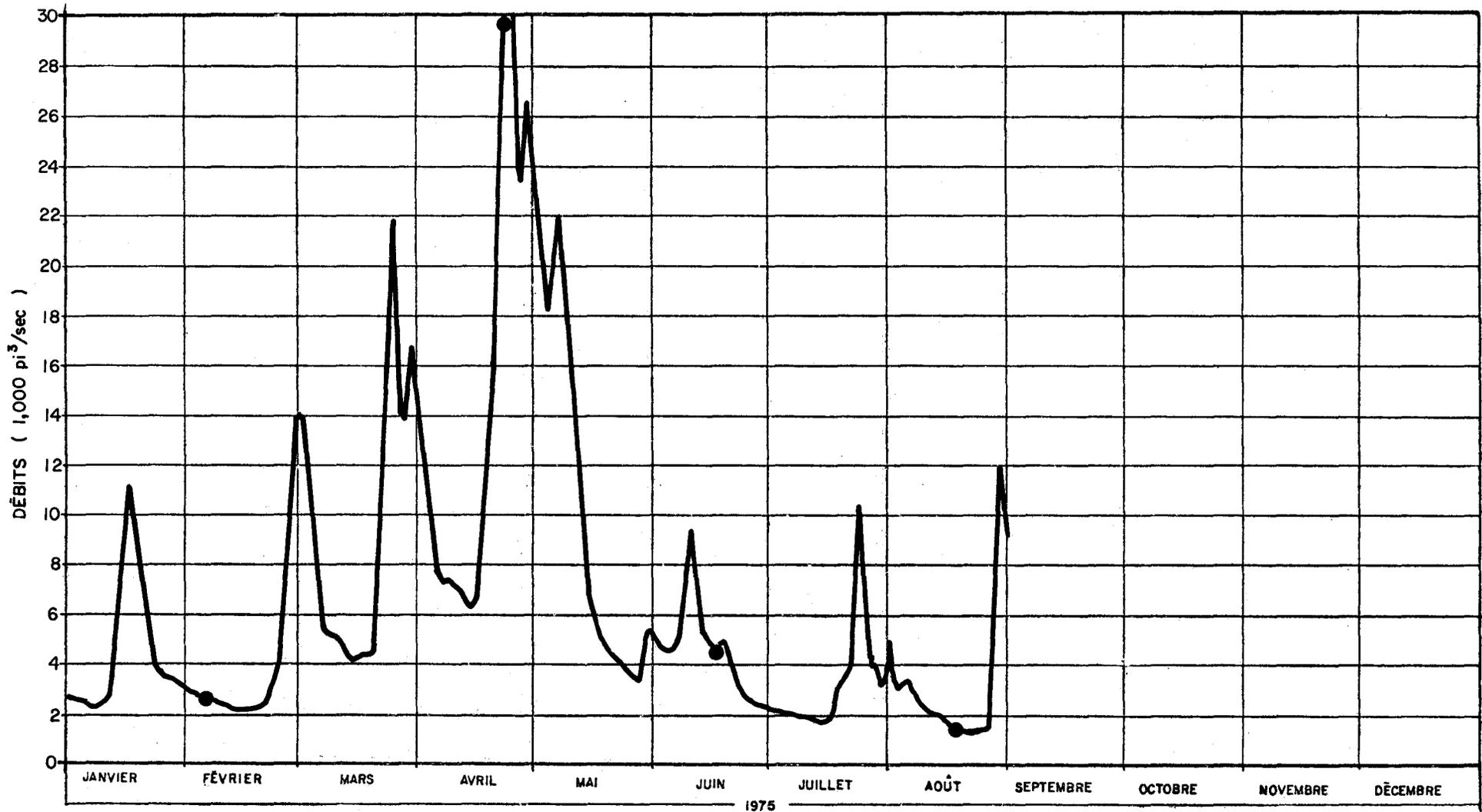
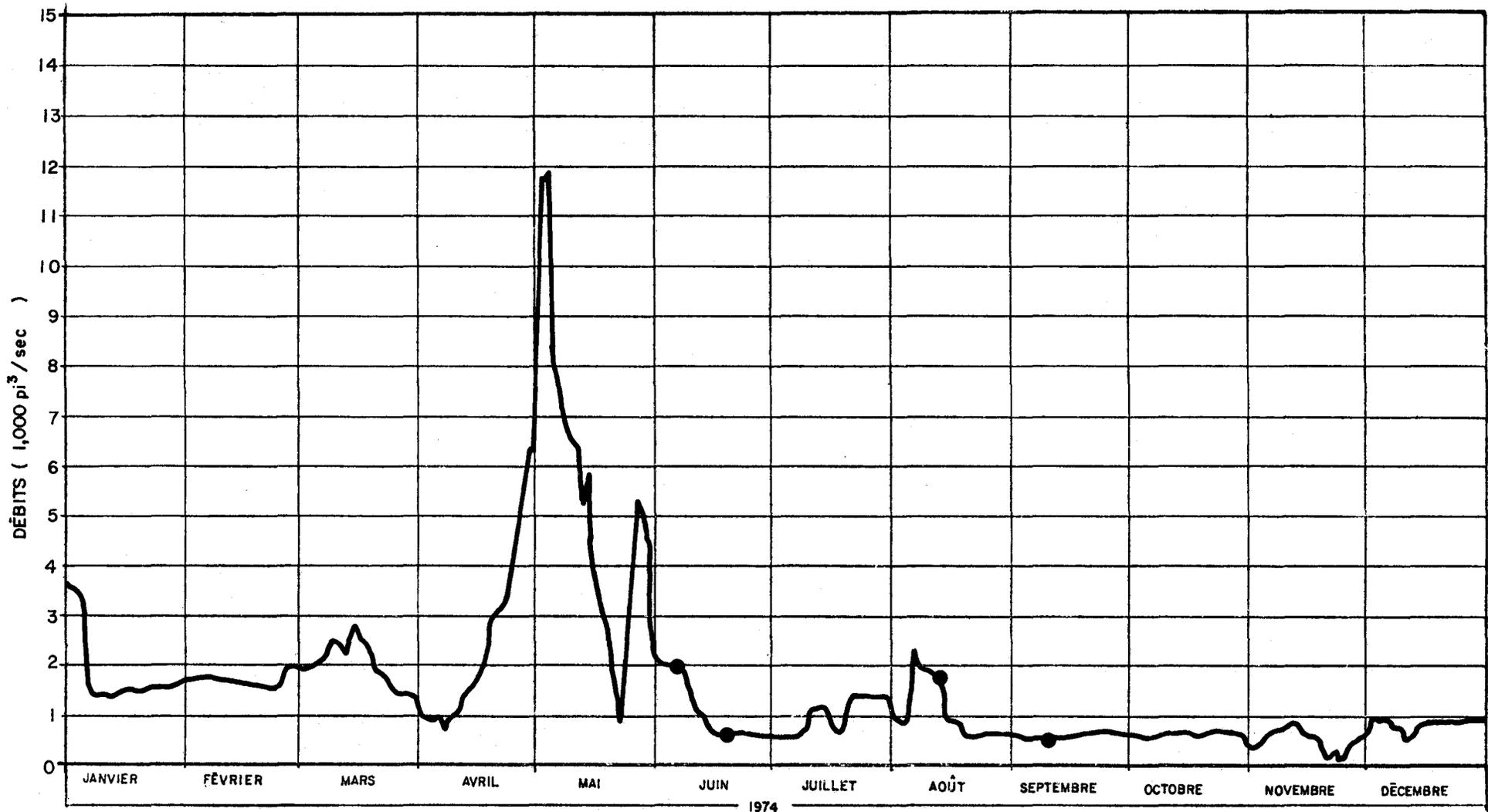
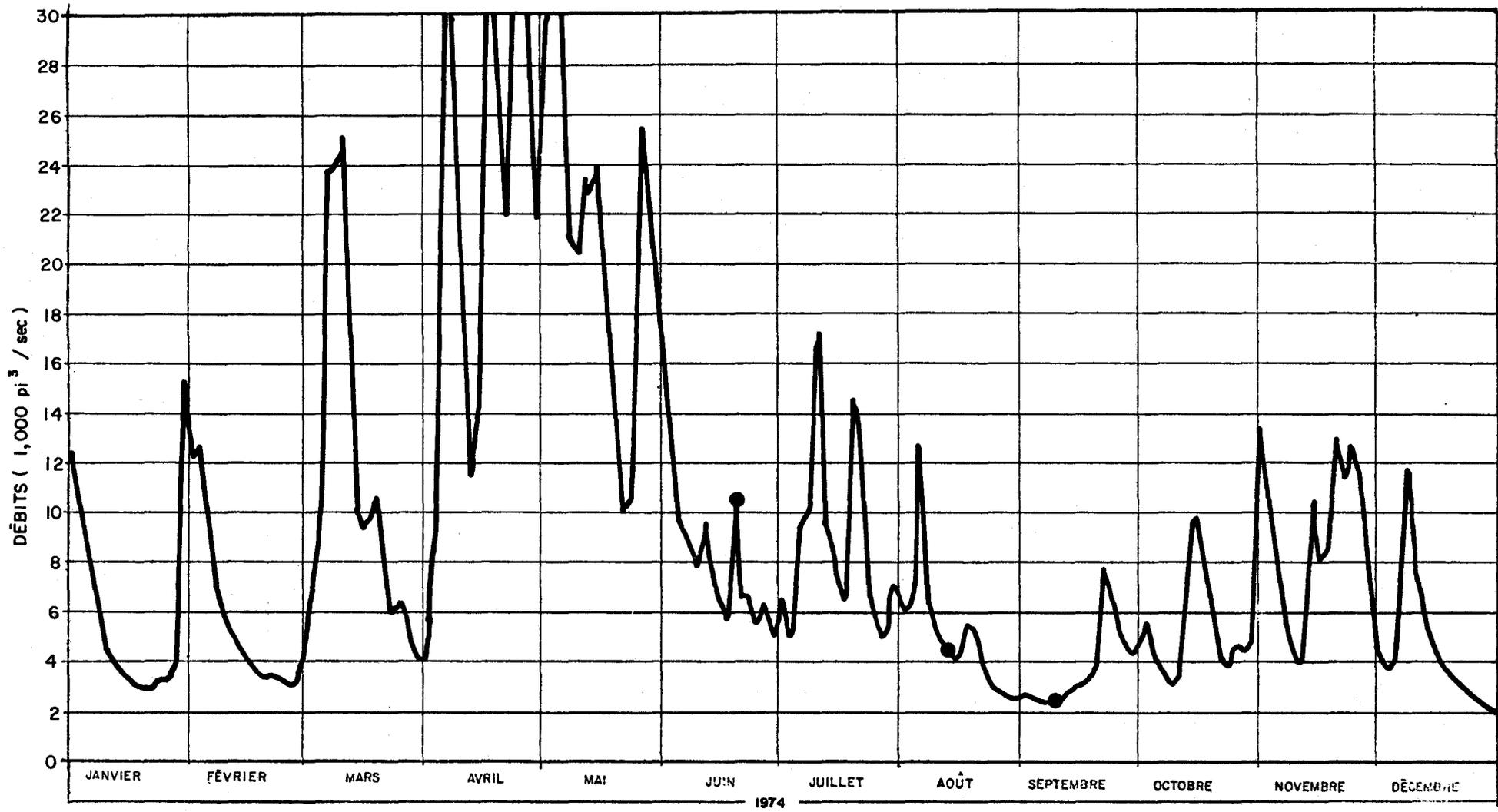


Fig. A.8.14. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Pierreville (1975).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.15. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Saint-Gérard (1974).



● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.17. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Richmond (1974).

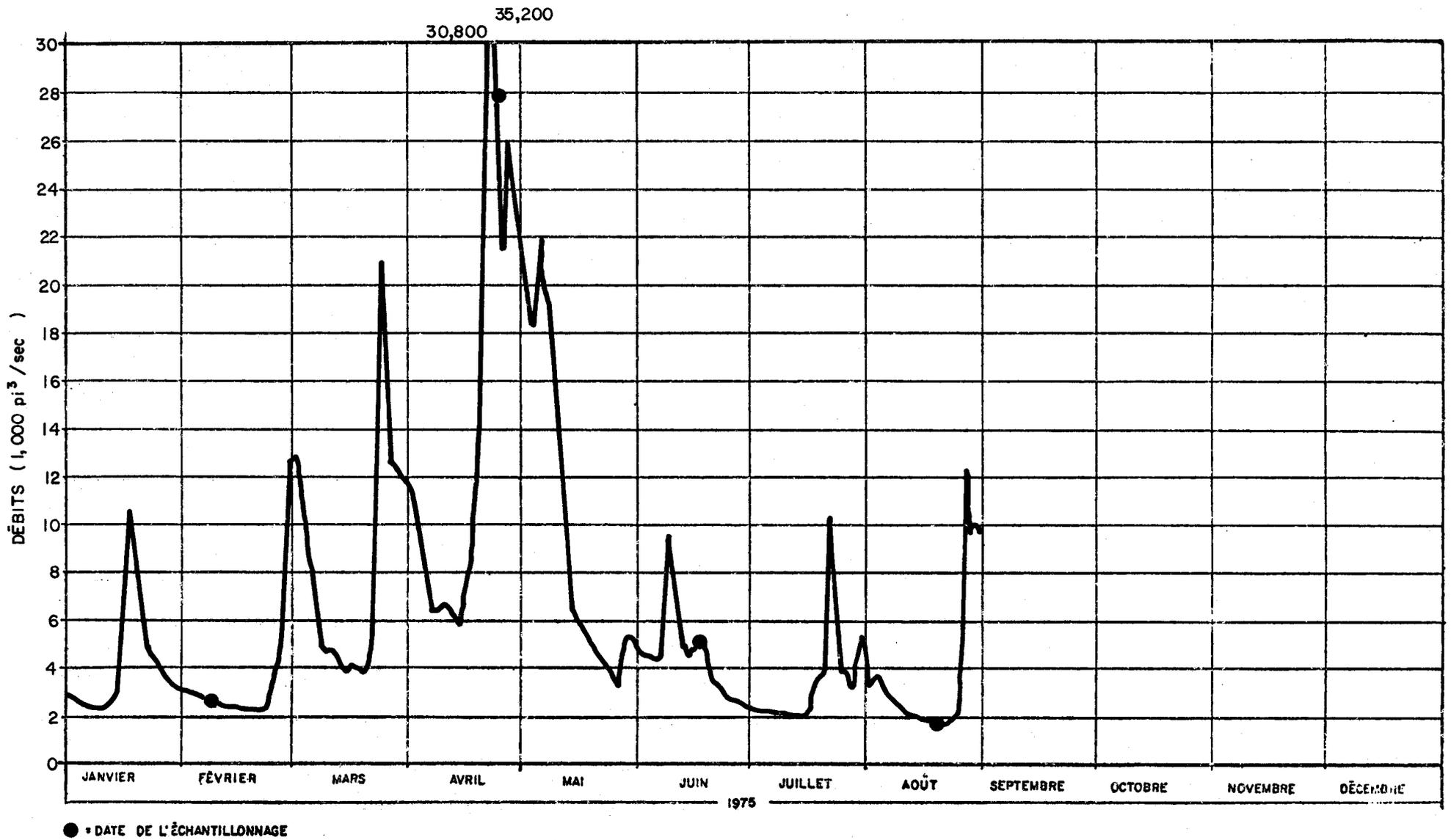
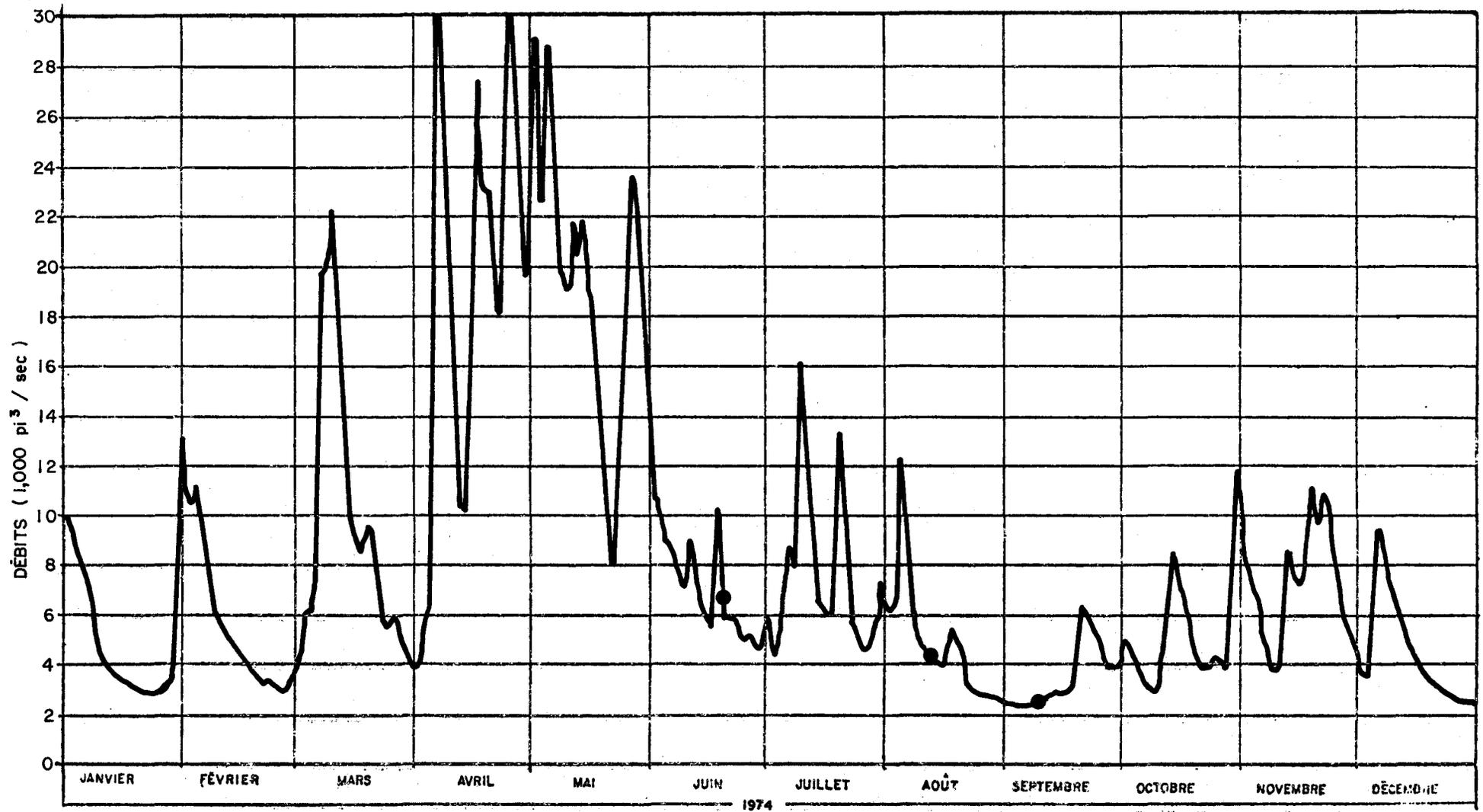
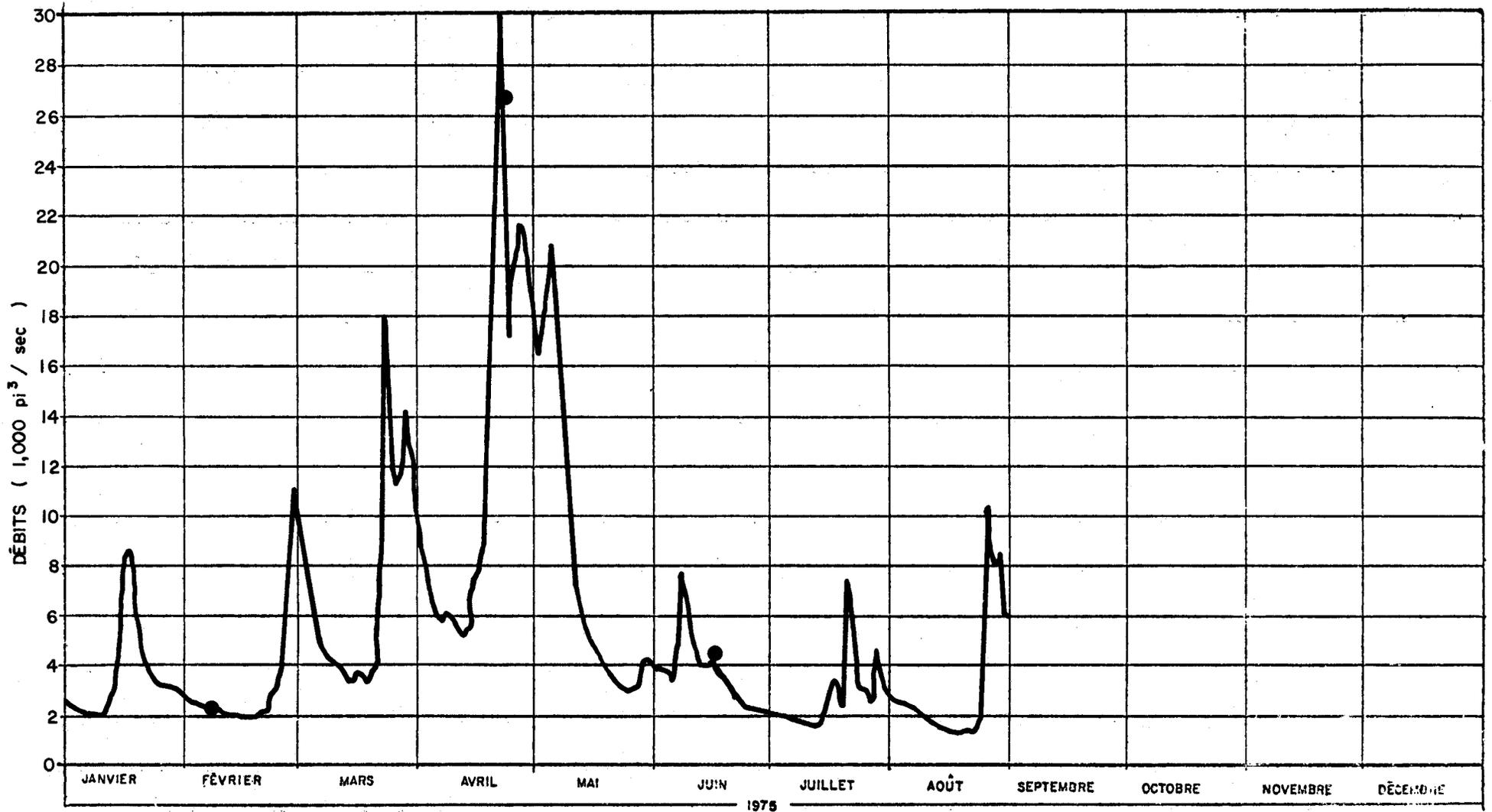


Fig. A.8.18. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Richmond (1975).



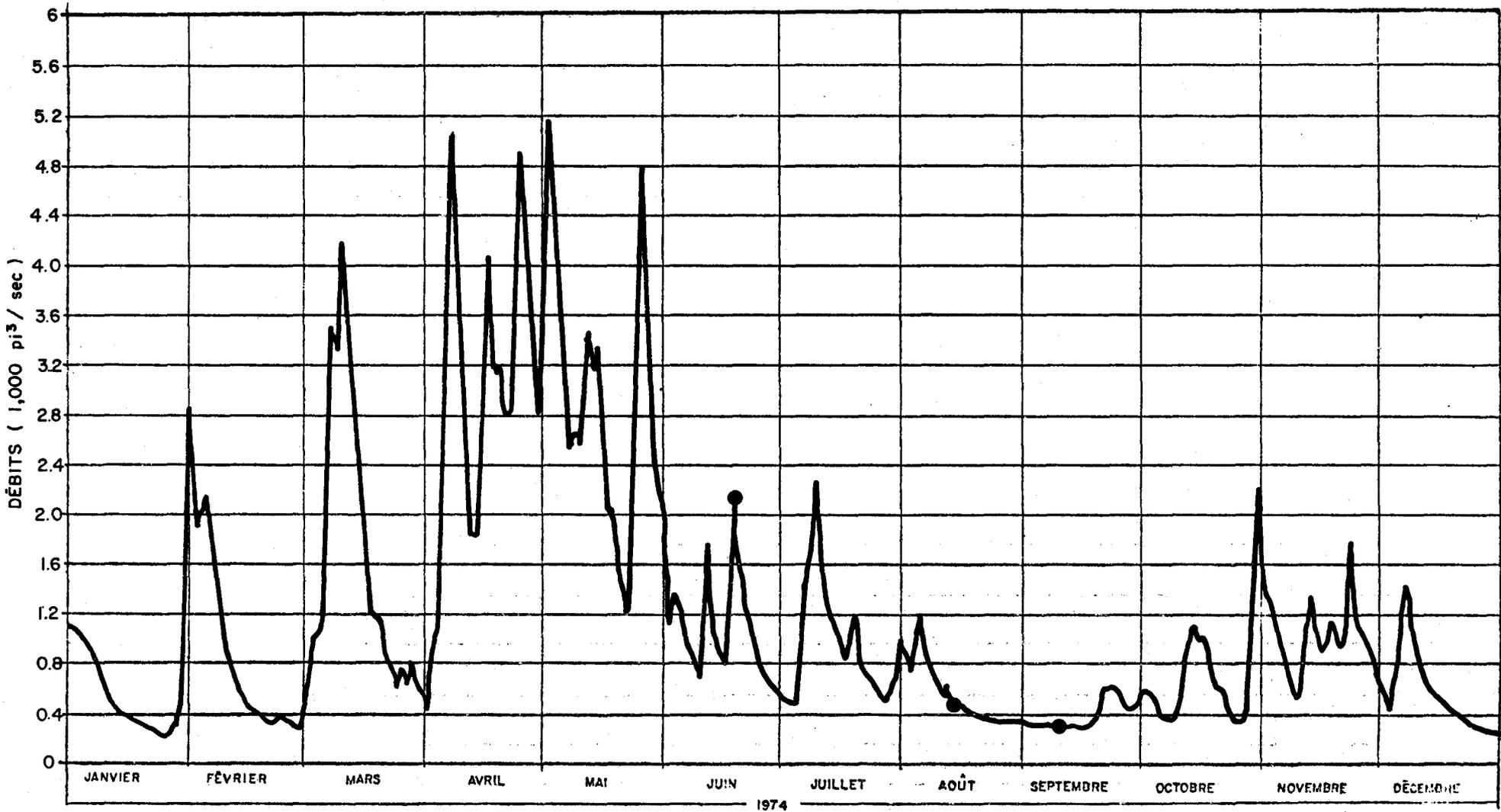
● = DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.19. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Bromptonville (1974).



● • DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.20. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Bromptonville (1975).



● • DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.21. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Massawippi (1974).

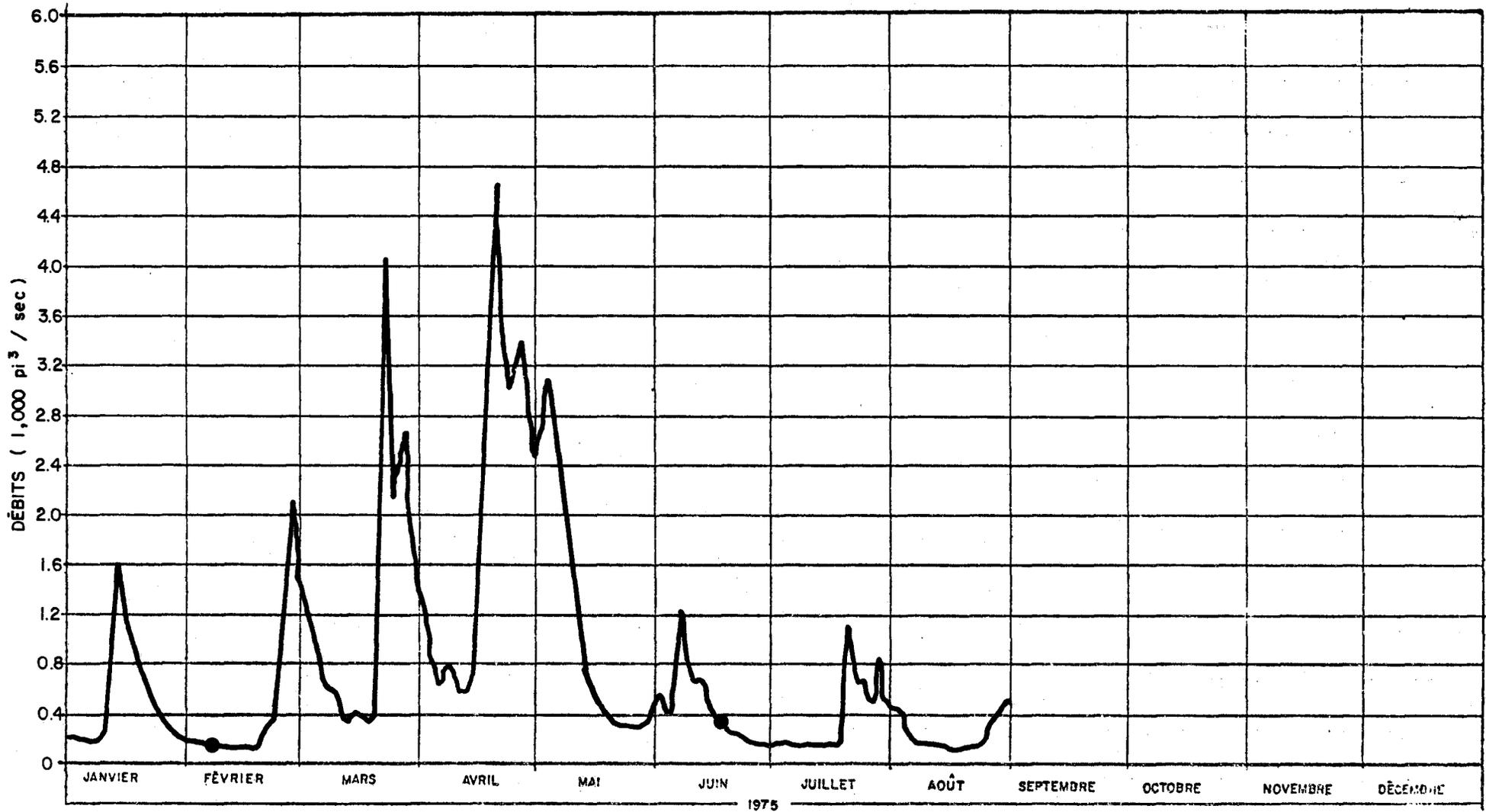
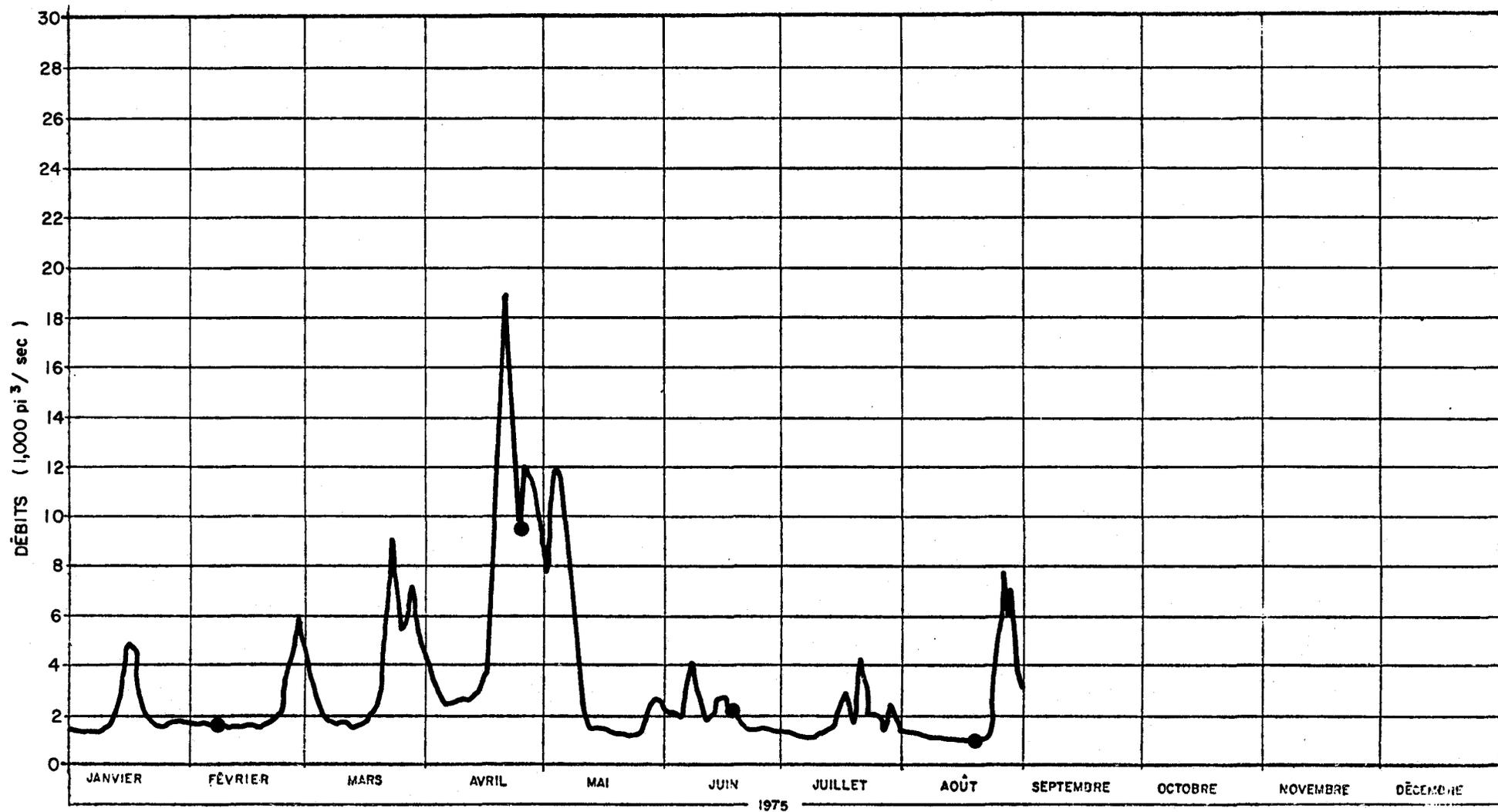


Fig. A.8.22. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Massawippi (1975).



● - DATE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

Fig. A.8.24. Débits journaliers de la rivière Saint-François à Lennoxville (1975).

ANNEXE 9

Valeurs mensuelles mesurées: capacité de complexation cationique,
C-org., N-org., débits et métaux traces

TABLEAU A.9.1: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (juin 1974).

STATIONS Rivière St-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$)	EM ($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	CCC EM
	($\mu\text{g Cu l}^{-1}$)	($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	(mg l^{-1})	(mg l^{-1})											
St-Gérard 03021 Z	226	3.6	-	0.09	-	-	608	64	<50	-	-	-	-	<2.1 >1.2	>1.7 <3.1
Lennoxville 03021 V	186	2.9	-	0.08	-	-	3479	92	53	-	-	-	-	2.6	1.1
Massawippi 03021 U	102	1.6	-	0.05	-	-	2101	33	<50	-	-	-	-	<1.5 >0.6	>1.1 <2.7
Bromptonville 03021 Q	160	2.5	-	0.19	-	-	6772	60	<50	-	-	-	-	>1.1 <2.0	>1.3 <2.3
Richmond 03021 P	180	2.8	-	0.08	-	-	7695	519	64	-	-	-	-	10.5	0.3
Pierreville 03021 L	262	4.1	-	0.07	-	-	6405	152	<50	-	-	-	-	<3.6 >2.7	>1.1 <1.5
Date de prélèvement	18-19/06			(inter- polée)			18-19/06	(interpolée)							

TABLEAU A.9.2: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (août 1974).

STATIONS Rivière St-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org ¹ (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
St-Gérard 03021 Z	616	9.7	14	0.22	74	120	1738	49	<50	-	-	-	-	<1.8 >0.9	>5.4 <11.0
Lennoxville 03021 Z	878	13.8	13	0.36	42	80	2461	401	<50	-	-	-	-	<8.1 >1.2	>1.7 <1.9
Massawipp† 03021 U	60	0.9	12	0.22	64	1110	408	241	56	-	-	-	-	5.3	0.2
Bromptonville 03021 Q	638	10.0	8	0.33	28	65	4294	165	<50	-	-	-	-	<3.9 >3.0	2.6 3.4
Richmond 03021 P	922	14.5	11	0.37	35	65	4676	291	77	-	-	-	-	6.6	2.2
Pierreville 03021 L	1456	22.9	14	0.25	65	50	5806	214	58	-	-	-	-	4.9	9.6
Date de prélèvement	12-13/08			(inter- polée)			12-13/08	(interpolée)							

¹ Echantillons prélevés avec HgCl₂ et analysés après un délai de 3 mois.

TABLEAU A.9.3: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (septembre 1974).

STATIONS Rivière St-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org ¹ (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (pi ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	ΣM (µ-mole l ⁻¹)	CCC ΣM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
St-Gérard 03021 Z	310	4.9	-	0.22	-	-	578	56	<50	7.0	≤15	≤.5	11.5	<2.3 >1.2	>2.1 <4.2
Lennoxville 03021 V	826	13.0	6	0.22	32	40	1500	169	<50	6.3	≤18	≤.5	8.0	<4.4 >3.2	>3.0 <4.1
Massawippi 03021 U	250	3.9	3	0.16	22	65	216	389	65	8.3	≤21	≤.5	11.0	<8.7 >8.3	~0.5
Bromptonville 03021 Q	616	9.7	7	0.26	31	60	2465	167	<50	4.3	≤15	≤.3	9.0	<4.2 >3.1	>2.3 <3.1
Richmond 03021 P	914	14.4	9	0.32	33	50	2724	390	138	2.0	≤11	≤.5	1.8	<9.7 >9.5	~1.5
Pierreville 03021 L	736	11.6	9	0.27	39	65	2554	274	50	3.0	≤5	≤.3	2.7	<5.9	~1.9
Date de prélèvement	9-10/09			(inter- polée)			9-10/09	(interpolée)		9-10/09					

¹ Echantillons prélevés avec HgCl₂ et analysés après un délai de 3 mois.

TABLEAU A.9.4: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (février 1975).

STATIONS Rivière Saint-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
St-Gérard	1187	18.7	13	0.20	76	60	1328	89	<50	13.2	10.0	<.1	<1	<2.9 >2.0	>5.5 <9.6
Lennoxville	449	7.1	28	0.20	163	330	1604	102	<50	9.4	10.8	<.1	<1	<3.1 >2.2	>2.3 <3.3
Massawippi	78	1.2	23	0.06	447	1600	118	141	<50	3.0	24.5	<.1	<1	<3.9 >2.9	>0.3 <0.4
Bromptonville	135	2.1	22	0.16	160	875	2295	115	<50	6.5	10.5	.13	<1	<3.2 >2.3	>0.7 <0.9
Richmond	171	2.7	18	0.31	68	555	2598	140	65	11.0	19.3	<.1	<1	4.2	0.6
Pierreville	193	3.0	21	0.24	102	585	2695	173	<50	6.5	8.2	<.1	<1	<4.2 >3.3	>0.7 <0.9
Date de prélèvement	4-5/02		4-5/02	(inter- polée)			4-5/02	(interpolée)		4-5/02					

TABLEAU A.9.5: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (avril 1975).

STATIONS Rivière Saint-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit (l ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)											
St-Gérard	184	2.9	14.5	≤0.27	≥63	330	3215	140	<50	28.6	-	<0.1	3.5	<3.9 >3.0	>0.7 <1.0
Lennoxville	179	2.8	13.5	≤0.20	≥79	270	9754	80	<50	8.2	15.7	<0.1	1.0	<2.7 >1.8	>1.0 <1.6
Massawippi	-	-	11.5	≤0.16	≥84	-	3097	40	<50	1.9	-	<0.2	<1.0	<1.7 >0.8	-
Bromptonville	45	0.7	12.0	≤0.28	≥50	975	14383	110	<50	6.8	-	<0.2	<1.0	<3.0 >2.1	>0.2 <0.3
Richmond	163	2.6	12.5	0.25	58	320	28526	70	<50	4.5	14.1	<0.2	<1.0	<2.5 >1.5	>1.0 <1.7
Pierreville	67	1.1	12.0	≤0.18	≥78	915	27196	220	<50	1.5	11.8	<0.2	<1.0	<5.1 >4.1	>0.2 <0.3
Date de prélèvement	17-23/04						17-23/04			17-23/04					

TABLEAU A.9.6: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (juin 1975).

STATIONS Rivière Saint-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$)	ΣM ($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	CCC ΣM
	($\mu\text{g Cu l}^{-1}$)	($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	(mg l^{-1})	(mg l^{-1})											
St-Gérard	494	7.8	12.5	≤ 0.25	≥ 58	130	1178	70	-	-	-	-	-	> 1.3	< 6.0
Lennoxville	119	1.9	13.0	≤ 0.24	≥ 63	585	2245	120	-	-	-	-	-	> 2.1	< 0.9
Massawippi	37	0.6	9.0	≤ 0.18	≥ 58	1180	376	50	-	-	-	-	-	> 0.9	< 0.7
Bromptonville	77	1.2	11.0	≤ 0.33	≥ 39	820	4639	90	-	-	-	-	-	> 1.6	< 0.8
Richmond	57	0.9	10.5	≤ 0.26	≥ 47	1295	5029	130	-	-	-	-	-	> 2.3	< 0.4
Pierreville	39	0.6	12.5	≤ 0.31	≥ 47	1860	4683	190	-	-	-	-	-	> 3.4	< 0.2
Date de prélèvement	16-17/06						16-17/06	16-17/06							

TABLEAU A.9.7: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (août 1975).

STATIONS Rivière Saint-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	ΣM (µ-mole l ⁻¹)	CCC ΣM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Saint-Gérard	-	-	-	-	-	-	611	-	-	16.1	6.5	<0.10	<1.0	-	-
Lennoxville	268	4.2	-	-	-	365	932	-	-	7.5	4.5	<0.10	<1.0	-	-
Massawippi	-	-	-	-	-	-	98	-	-	1.8	3.8	<0.10	<1.0	-	-
Magog	18	0.3	-	-	-	2415	236	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromptonville	-	-	-	-	-	-	1376	-	-	4.2	4.7	<0.10	<1.0	-	-
Richmond	62	1.0	-	-	-	1200	1517	-	-	3.0	4.1	<0.10	<1.0	-	-
Pierreville	51	0.8	-	-	-	-	1713	-	-	3.5	2.5	<0.10	<1.0	-	-
Date de prélèvement	18-19/20						18-19/08			18-19/08					

TABLEAU A.9.8: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (octobre 1975).

STATIONS Rivière Saint-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Saint-Gérard	125	2.0	9.0	0.24	44	380	-	90	<50	-	-	-	-	<2.5 >1.6	>0.8 <1.2
Lennoxville	359	5.7	12.5	0.24	61	185	-	110	<50	-	-	-	-	<2.9 >2.0	>1.9 <2.8
Massawippi	34	0.5	9.5	0.28	40	1465	-	80	<50	-	-	-	-	<2.3 >1.4	>0.2 <0.4
Magog	29	0.4	7.0	0.26	31	1280	-	50	<50	-	-	-	-	<1.8 >0.9	>0.3 <0.5
Bromptonville	180	2.8	11.5	0.28	48	340	-	100	<50	-	-	-	-	<2.7 >1.8	>1.0 <1.6
Richmond	202	3.2	12.0	0.24	58	315	-	120	<50	-	-	-	-	<3.1 >2.1	>1.0 <1.5
Pierreville	78	1.2	10.5	0.24	51	720	-	110	<50	-	-	-	-	<2.9 >2.0	>0.4 <0.6
Date de prélèvement	20-21/10							20-21/10							

TABLEAU A.9.9: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE SAINT-FRANCOIS (novembre 1975).

STATIONS Rivière Saint-François	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Saint-Gérard	211	3.3	9.5	0.22	50	240	-	100	<50	27.5	17.5	0.27	<1.0	<3.4 >2.5	>1.0 <1.3
Lennoxville	180	2.8	9.5	0.25	44	280	-	110	<50	10.2	11.0	<0.10	<1.0	<3.2 >2.3	>0.9 <1.2
Massawippi	9	0.1	5.0	0.15	39	2975	-	70	<50	6.6	8.9	0.21	<1.0	<2.4 >1.5	>0.05 <0.1
Magog	24	0.4	5.5	0.17	38	1205	-	20	<50	1.7	1.2	<0.10	<1.0	<1.3 >0.4	>0.3 <1.0
Bromptonville	59	0.9	6.5	0.25	30	580	-	70	<50	7.5	10.0	<0.10	<1.0	<2.4 >1.5	>0.4 <0.6
Richmond	87	1.4	7.5	0.20	44	460	-	90	<50	6.6	8.9	<0.10	<1.0	<2.8 >1.9	>0.5 <0.7
Pierreville	129	2.0	8.0	0.30	31	330	-	90	<50	6.6	3.8	<0.10	<1.0	<2.7 >1.8	>0.8 <1.1
Date de prélèvement	24-25/11							24-25/11		24-25/11					

TABLEAU A.9.10: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (juin 1974).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit ($m^3 s^{-1}$)	Fe ($\mu g l^{-1}$)	Mn ($\mu g l^{-1}$)	Cu ($\mu g l^{-1}$)	Zn ($\mu g l^{-1}$)	Cd ($\mu g l^{-1}$)	Pb ($\mu g l^{-1}$)	EM ($\mu\text{-mole}$ l^{-1})	CCC EM
	($\mu g \cdot Cu$ l^{-1})	($\mu\text{-mole}$ l^{-1})	($mg l^{-1}$)	($mg l^{-1}$)											
Adamsville 03031E	72	1.1	-	0.05	-	-	398	70	69	-	-	-	-	2.5	0.4
St-Alphonse (aval) 03031 D	104	1.6	-	0.03	-	-	387	405	105	-	-	-	-	9.2	0.2
Brigham (aval) 03031 G	88	1.4	-	0.01	-	-	391	69	70	-	-	-	-	2.5	0.6
St-Damase 03031 B	100	1.6	-	0.05	-	-	1239	90	53	-	-	-	-	2.6	0.6
St-Pie 03030 C	184	2.9	-	0.12	-	-	1195	218	59	-	-	-	-	5.0	0.6
St-Marcel 03030 Z	88	1.4	-	0.13	-	-	2326	57	<50	-	-	-	-	<1.9 >1.0	>0.7 <1.4
Date de prélèvement	20-21/06			(inter- polée)			20-21/06	(interpolée)							

TABLEAU A.9.11: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (août 1974).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Adamsville 03031 E	150	2.4	9	0.31	34	310	297	117	69	-	-	-	-	3.4	0.7
St-Alphonse (aval) 03031 D	684	10.8	32	1.24	31	245	77	280	170	-	-	-	-	8.1	1.3
Brigham 03031 G	380	6.0	9	0.46	23	125	112	100	79	-	-	-	-	3.2	1.9
St-Damase 03031 B	266	4.2	12	0.30	47	240	561	53	53	-	-	-	-	1.9	2.2
St-Pie 03030 C	1346	21.1	15	0.42	42	60	320	211	<50	-	-	-	-	<4.7 >3.8	>4.5 <5.6
St-Marcel 03030 Z	1110	17.5	11	0.32	40	50	1446	87	<50	-	-	-	-	<2.5 >1.6	>7.1 <10.9
Date de prélèvement	11-15/08			(inter- polée)			11-15/08	(interpolée)							

TABLEAU A.9.12: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (septembre 1974).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Adamsville 03031 E	266	3.9	-	0.15	-	45	117	42	<50	2.6	≤9	≤.5	4.5	<1.9 >1.0	>2.1 <4.1
St-Alphonse (aval) 03031 D	340	5.4	-	0.40	-	155	61	500	430	4.0	≤31	≤.5	3.3	<17.3 >16.8	0.3
Brigham (aval) 03031 G	226	3.6	-	0.44	-	115	89	103	50	3.6	≤3	≤.5	nd	2.9	1.3
St-Damase 03031 B	224	3.5	-	0.29	-	120	330	24	<50	2.5	≤7	≤1.5	nd	<1.5 >0.6	>2.3 <5.9
St-Pie 03030 C	270	4.2	-	0.29	-	80	283	57	<50	2.4	4	.5	6.5	<2.1 >1.2	>2.0 <3.7
St-Marcel 03030 Z	324	5.1	-	0.31	-	80	700	39	<50	7.6	≤8	≤.5	9	<1.9 >1.0	≥2.7 <5.1
Date de prélèvement	9-12/09			(inter- polée)			9-12/09	(interpolée)		9-12/09					

TABLEAU A.9.13: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (décembre 1974).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Adamsville 03031E	230	3.6	17	0.15	132	395	234	36	< 50	-	-	-	-	<1.6 >0.6	>2.3 <5.6
St-Alphonse (aval) 03031 D	530	8.3	31	1.36	27	310	51	156	52	-	-	-	-	3.7	2.2
Brigham (aval) 03031 G	222	3.6	12	0.26	54	280	74	100	50	-	-	-	-	2.7	1.3
St-Damase 03031 B	336	5.3	14	0.19	86	220	443	91	67	-	-	-	-	2.9	1.9
St-Pie 03030 C	854	13.4	25	0.13	224	155	232	96	93	-	-	-	-	3.4	3.9
St-Marcel 03030 Z	560	8.8	18	0.20	105	170	991	99	<50	-	-	-	-	<2.7 >1.8	>3.3 <5.0
Date de prélèvement	3-5/12			(inter- polée)			3-5/12	(interpolée)							

TABLEAU A.9.14: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (février 1975).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit ($m^3 s^{-1}$)	Fe ($\mu g l^{-1}$)	Mn ($\mu g l^{-1}$)	Cu ($\mu g l^{-1}$)	Zn ($\mu g l^{-1}$)	Cd ($\mu g l^{-1}$)	Pb ($\mu g l^{-1}$)	EM ($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	CCC EM
	($\mu g Cu l^{-1}$)	($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	($mg l^{-1}$)	($mg l^{-1}$)											
Adamsville	4	.06	5.5	0.14	46	8065	75	94	<50	0.8	4.2	< .1	<1	< 2.7 > 1.8	>0.02 <0.03
St-Alphonse (aval)	395	6.2	21.0	2.02	12	355	33	279	220	19.4	-	0.6	1.1	> 9.3	<0.7
Brigham (aval)	44	0.7	6.0	0.15	47	845	50	107	66	5.7	10.2	.1	1	3.4	0.2
St-Damase	38	0.6	4.5	0.40	13	615	205	129	65	3.0	12.8	< .1	< 1	3.7	0.2
St-Pie	27	0.4	5.0	0.50	12	990	151	174	50	2.1	11.2	< .1	< 1	4.2	0.1
St-Marcel	41	0.6	6.0	0.32	22	770	476	90	<50	4.1	15.0	< .1	> 1	<2.8 >1.9	>0.2 <0.3
Date du prélèvement	4-6/02		(interpolée)				4-6/02	(interpolée)		4-6/02					

TABLEAU A.9.15: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (avril 1975).

STATIONS	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	EM	CCC EM
Rivière Yamaska	($\mu\text{g Cu}$ ℓ^{-1})	($\mu\text{-mole}$ ℓ^{-1})	($\text{mg } \ell^{-1}$)	($\text{mg } \ell^{-1}$)		($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	($\mu\text{g } \ell^{-1}$)	($\mu\text{-mole}$ ℓ^{-1})							
Adamsville	71	1.1	8.0	≤ 17	≥ 55	605	388	20	<50	0.2	1.6	< .1	-	<1.3 >0.4	>0.8 <2.8
St-Alphonse (aval)	150	2.4	12.5	≤ 76	≥ 19	435	190	90	<50	1.5	22.6	<.1	<1	<2.9 >2.0	>0.8 <1.2
Brigham (aval)	42	0.7	10.0	≤ 32	≥ 36	1245	272	70	<50	1.9	3.1	<.1	1.0	<2.2 >1.4	>0.3 <0.5
St-Damase	143	2.3	13.0	≤ 32	≥ 48	480	1904	80	<50	0.9	4.5	<.1	2.0	<2.4 >1.5	>1.0 <1.5
St-Pie	303	4.8	14.0	≤ 24	≥ 68	245	2970	120	<50	0.6	4.5	<.1	<1	<3.1 >2.2	>1.5 <2.2
St-Marcel	202	3.2	11.5	≤ 25	≥ 54	300	6913	90	<50	1.9	5.4	<.1	1.5	<2.6 >1.7	>1.2 <1.9
Date de prélèvement	7-10/04						7-10/04	7-10/04		7-10/04					

TABLEAU A.9.16: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (juin 1975).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES															
	CCC		C-org	N-org	C/N	$\frac{C\text{-org}}{CCC}$	Débit ($m^3 s^{-1}$)	Fe ($\mu g l^{-1}$)	Mn ($\mu g l^{-1}$)	Cu ($\mu g l^{-1}$)	Zn ($\mu g l^{-1}$)	Cd ($\mu g l^{-1}$)	Pb ($\mu g l^{-1}$)	EM ($\mu\text{-mole } l^{-1}$)	$\frac{CCC}{EM}$	
	($\mu g Cu l^{-1}$)	($\mu\text{-mole } l^{-1}$)	($mg l^{-1}$)	($mg l^{-1}$)												
Adamsville	21	.3	8.0	$\leq .22$	>42	2020	119	50	-	-	-	-	-	> 0.9	< 0.3	
St-Alphonse (aval)	172	2.7	17.0	≤ 2.64	>7	520	43	450	-	-	-	-	-	> 8.1	< 0.3	
Brigham (aval)	62	1.0	11.5	$\leq .51$	>27	980	67	100	-	-	-	-	-	> 1.8	< 0.6	
St-Damase	-	-	13.0	$\leq .72$	>21	-	299	50	-	-	-	-	-	>0.9	-	
St-Pie	97	1.5	16.0	$\leq .49$	>39	890	187	140	-	-	-	-	-	>2.5	<0.6	
St-Marcel	60	.9	13.5	$\leq .50$	>32	1200	1371	40	-	-	-	-	-	>0.7	<1.3	
Date de prélèvement	16-18/06						16-18/06									

TABLEAU A.9.17: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (août 1975).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Adamsville	18	0.3		-	-	2320	33	-	-	1.0	1.6	<0.10	<1.0	-	-
St-Alphonse	608	9.6		-	-	455	22	-	-	6.7	7.6	0.15	2.0	-	-
Brigham (aval)			-			-	49	-	-	5.0	2.0	<.10	<1.0	-	-
St-Damase			-			-	143	-	-	1.7	2.2	<.10	1.2	-	-
St-Pie			-			-	98	-	-	1.8	1.6	<.10	2.0	-	-
St-Marcel	50	0.8					311	-	-	3.2	4.0	<.10	2.0	-	-
Date de prélèvement	18-20/08						18-20/08			18-20/08					

TABLEAU A.9.18: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (octobre 1975).

STATIONS Rivière Yamaska	PARAMETRES														
	CCC		C-org (mg l ⁻¹)	N-org (mg l ⁻¹)	C/N	C-org CCC	Débit (m ³ s ⁻¹)	Fe (µg l ⁻¹)	Mn (µg l ⁻¹)	Cu (µg l ⁻¹)	Zn (µg l ⁻¹)	Cd (µg l ⁻¹)	Pb (µg l ⁻¹)	EM (µ-mole l ⁻¹)	CCC EM
	(µg Cu l ⁻¹)	(µ-mole l ⁻¹)													
Adamsville	94	1.5	9.5	0.25	44	535	-	40	<50	-	-	-	-	<1.6 >0.7	>0.9 <2.1
St-Alphonse (aval)	134	2.1	11.5	0.39	34	455	-	90	<50	-	-	-	-	<2.5 >1.5	>0.8 <1.3
Brigham (aval)	23	0.4	9.5	0.35	32	2200	-	70	<50	-	-	-	-	<2.2 >1.3	>0.2 <0.3
St-Damase	107	1.7	11.0	0.42	31	545	-	110	<50	-	-	-	-	<2.9 >2.0	>0.5 <0.8
St-Pie	224	3.5	14.5	0.47	36	340	-	140	<50	-	-	-	-	<3.4 >2.5	>1.0 <1.4
St-Marcel	66	1.0	15.5	0.42	43	1240	-	30	<50	-	-	-	-	<1.5 >0.5	>0.7 <2.1
Date de prélèvement	29-22/10		20-22/10					20-22/10							

TABLEAU A.9.19: CAPACITE DE COMPLEXATION CATIONIQUE EN RELATION AVEC D'AUTRES PARAMETRES POUR LES EAUX DE LA RIVIERE YAMASKA (novembre 1975).

STATIONS	PARAMETRES														
	CCC		C-org	N-org	C/N	C-org CCC	Débit ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$)	EM ($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	CCC EM
	($\mu\text{g Cu l}^{-1}$)	($\mu\text{-mole l}^{-1}$)	(mg l^{-1})	(mg l^{-1})											
Rivière Yamaska															
Adamsville	46	0.7	6.0	0.18	39	695	-	30	<50	1.0	1.9	<0.10	<1.0	<1.5 >0.6	>0.5 <1.2
St-Alphonse (aval)	118	1.9	11.0	0.68	19	495	-	100	<50	3.5	22.6	0.21	1.0	2.8 1.9	0.7 1.0
Brigham (aval)	43	0.7	7.0	0.27	30	860	-	120	<50	2.5	3.0	<0.10	<1.0	<3.2 >2.2	>0.2 <0.3
St-Damase	46	0.7	7.0	0.29	28	810	-	90	<50	1.9	5.1	<0.10	<1.0	<2.6 >1.7	>0.3 <0.4
St-Pie	197	3.1	12.0	0.32	44	325	-	140	<50	1.3	2.6	<0.10	<1.0	<3.5 >2.6	>0.9 <1.2
St-Marcel	94	1.5	9.0	0.36	29	505	-	100	<50	1.5	3.7	<0.10	<1.0	<2.8 >1.9	>0.5 <0.8
Date de prélèvement	24-26/11							24-26/11		24-26/11					