Distribution spatio-temporelle des polluants métalliques et organiques au sein des sédiments de la rivière Saint-Charles

Rapport préliminaire - Octobre 2017

Léo Chassiot^{1,2}, Pierre Francus¹, Arnaud De Coninck¹, Thibault Labarre¹, Danielle Cloutier³, Patrick Lajeunesse³

1) INRS - ETE, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9, Canada.

2) UMR - SU, 1405 Boulevard du Parc Technologique, Québec, QC, G1P 4P5, Canada.

3) Département de géographie, Université Laval, Pavillon Abitibi-Price, 2405 Rue de la Terrasse, Québec, QC, G1V 0A6, Canada.





Faculté de foresterie, de géographie et de géomatique



© INRS, Centre - Eau Terre Environnement, 2017 Tous droits réservés

ISBN: 978-2-89146-938-8 (version électronique)

Dépôt légal - Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2020 Dépôt légal - Bibliothèque et Archives Canada, 2020

Table des matières

1. Introduction	4
2. Problématique	5
3. Contexte	5
4. Stratégie	6
4.1. Collecte des échantillons	6
4.2. Echantillonnage des sédiments	8
4.3. Analyse des sédiments	9
4.4. Les indicateurs de pollution	10
5. Résultats	11
5.1. Distribution spatiale des polluants	11
5.2. Distribution temporelle des polluants	16
6. Discussion	20
6.1. Hiérarchisation des polluants	20
6.2. Paramètres contrôlant la distribution des polluants	21
6.3. Sources et évolution des pollutions	
7. Conclusions	26
8. Recommandations	27
Références	29

Table des illustrations

Figure 8. Synthèse des données ITRAX et modèle âge-profondeur pour la carotte RSC17 suggérant les pollutions métalliques importantes à la base (1972 - 1990 pour Cr, Cu, Pb, Zn) et au sommet (2013-2017 pour Mn) de la carotte. Les barres horizontales de couleur grise et marron représentent respectivement les dépôts de crues de nature minérale et organique... 20

Figure 11. Ratios illustrant les possibles origines pétrogénique et pyrogénique (combustion d'essence, de charbon et de bois) des HAPs dans les sédiments de la rivière Saint-Charles. 26

Tableau 1. Classification des indices de géo-accumulation (Igeo) d'après Muller (1969) et	
des facteurs d'enrichissement (EF)	11

Tableau 2. Matrice de corrélation entre les polluants organiques avec les HAPs, regroupéspar famille selon leur nombre de cycles, les hydrocarbures pétroliers C10-C50, les métaux etla teneur en COT, en soufre et la fraction fine (silts et argiles). Les corrélations positives etsignificatives sont indiquées en gras.22

<u>1. Introduction</u>

Ce rapport présente les résultats préliminaires des travaux effectués sur les contaminants d'origine organiques et métalliques présents au sein des sédiments de la rivière Saint-Charles (Québec, QC, Canada) à l'amont du barrage Joseph-Samson. Il s'inscrit dans le cadre d'une coopération entre la Ville de Québec, le département de géographie de l'Université Laval et le centre Eau Terre Environnement de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS - ETE). Via l'Unité Mixte de Recherche Sciences Urbaines (UMR-SU), ce travail bénéficie du soutien financier de MITACS au travers de son programme « Accélération » octroyant des bourses de stage postdoctoral. Ce rapport fait le point sur les résultats obtenus après l'échantillonnage sur site et la réalisation des analyses en laboratoire (INRS et Université Laval) entre novembre 2016 et septembre 2017. Les résultats présentés ci-après sont donc susceptibles d'évoluer au regard d'analyses supplémentaires et/ou de traitement des données.

2. Problématique

La construction du barrage Joseph-Samson au début des années 1970 a entraîné la formation d'un réservoir d'environ 1 000 000 de m³ en amont sur la rivière Saint-Charles. Cet édifice fut installé pour pallier le risque d'invasion d'eaux marines en provenance du Saint-Laurent à l'intérieur des terres et ainsi limiter le risque d'inondation dans la basse-ville de Québec. En revanche, l'accumulation progressive de sédiments au sein du réservoir a entraîné un comblement qui s'avère aujourd'hui problématique pour la gestion à long terme de la rivière. Dès lors, plusieurs questions se posent quant au devenir des sédiments accumulés. La solution la plus économique au nettoyage de ces dépôts passerait par une évacuation vers l'aval à travers les vannes du barrage. Néanmoins, la vétusté de ces installations interroge sur leur efficacité. Cet aspect, conjugué à la présence de polluants potentiellement toxiques pour la vie aquatique, a amené la Ville de Québec à commander une étude portant sur (1) le transport sédimentaire ; et (2) la qualité des sédiments. Aussi, l'évaluation de la distribution spatiale et temporelle des polluants au sein des sédiments ainsi que l'identification des sources de pollution au sein du bassin versant est une étape essentielle pour une gestion durable de cet écosystème urbain.

3. Contexte

La rivière Saint-Charles naît à la sortie du lac Saint-Charles et traverse la ville de Québec jusqu'à l'estuaire du Saint-Laurent. Les unités géologiques de son bassin au relief collinéen (620 km²) comprennent les roches ignées du Bouclier canadien au nord et les schistes et les roches calcaires des basses terres du Saint-Laurent et des Appalaches au sud (Castonguay et Nadeau, 2012). De l'amont à l'aval, la rivière Saint-Charles (33 km) rejoint plusieurs affluents (Figure 1), soit la rivière Des Hurons (30 km) qui se déverse dans le lac Saint-Charles (3,5 km²), la rivière Jaune (19,5 km), la rivière Nelson (30 km), la rivière Lorette (18 km), la rivière Du Berger (18,2 km) avec sa petite rivière appelée rivière Des Carrières et la rivière Lairet (0,3 km) (Brodeur et al., 2009). L'hydrologie de la rivière Saint-Charles (débit moyen d'environ 7,9 m³.s⁻¹) est caractérisée par des débits élevés au printemps suivant la fonte des neiges et des étiages durant l'été, l'automne et l'hiver durant lesquels la rivière gèle. L'hydrologie et le transport des sédiments dans le bassin versant sont actuellement affectés par 119 barrages identifiés dans le bassin versant de Saint-Charles (source: <u>https://www.cehq.gouv.qc.ca/barrages</u>).

Le bassin versant de Saint-Charles regroupe aujourd'hui les villes de Québec, Wendake, L'Ancienne Lorette, Lac-Beauport et Stoneham-et-Tewkesbury, ce qui représente environ 550 000 habitants. Cependant, la densité de population est plus importante en aval où diverses industries (par exemple, manufactures de tabac, ateliers mécaniques, chantiers navals, ateliers automobiles et garages, entrepôts ...) et services ont été développés au cours des XIXe et XXe siècles. Les rives de la Saint-Charles ont longtemps été parsemées de nombreux dépotoirs à ordures jusqu'à la construction de berges de béton à la fin des années 1960 et la mise en place du barrage Joseph-Samson en 1970. Le développement urbain de Québec a ensuite évolué suite à la croissance démographique et au déclin des industries, entraînant un verdissement des rives de la rivière amorcé en 1996.

4. Stratégie

La stratégie déployée se décline en deux étapes avec : (1) la collecte des échantillons ; (2) la caractérisation des dépôts sédimentaires ; et (3) la quantification des polluants métalliques et organiques. Elle s'attache à respecter les engagements pris en concertation entre les différents organismes.

4.1. Collecte des échantillons

Comme indiqué dans la Figure 1 et la Figure 3, une série d'échantillons sédimentaires a été collectée en plusieurs points stratégiques le long de la rivière Saint-Charles et de ses affluents. Ces échantillons incluent :

(1) neuf échantillons de surfaces prélevés à l'intersection entre chaque affluent. Ceci inclut l'intersection entre la rivière Saint-Charles et la rivière Jaune (JAU), la rivière

Nelson (NEL), la rivière Lorette (LOR), la rivière du Berger (BER) et son sous-affluent la rivière des Carrières (CAR), le drain urbain (DRA) situé à l'aval du pont Marie de l'Incarnation, et la rivière Lairet (LAI) près de Cartier-Brébeuf. Ces échantillons sont représentatifs des contextes géologiques et géographiques portés par les différents sousbassins hydrologiques. À ce jeu de donnée s'ajoutent deux échantillons collectés sous le pont de Verdun (VER) et après le barrage (FLE).

(2) onze carottes courtes prélevées par carottier gravitaire au sein du chenal de la rivière Saint-Charles sur la partie aval et urbanisée de la rivière. Dans le détail, il s'agit de la carotte BER16-01 prélevée à l'intersection entre la rivière du Berger et la rivière Saint-Charles et du transect de carottes prélevées le long des deux kilomètres dans le secteur aval de la rivière (RSC16-01 en amont jusqu'à RSC16-08 en aval). Les autres échantillons incluent la carotte RSC16-09 extraite d'une levée sédimentaire et la carotte FLE17 prélevée à l'aval du barrage.

(3) une carotte longue RSC17 composée de 5 tubes et prélevée par un carottier à vibration sur une levée sédimentaire à l'amont du barrage.

(4) une carotte courte collectée dans le bassin profond du lac Saint-Charles (LSC17) par carottier gravitaire.



Figure 1. Carte indiquant la localisation des échantillons au sein du bassin versant de la rivière Saint-Charles. L'arrière-plan renseigne sur la densité de population (hab.ha⁻¹) sur le territoire ainsi que sur la localisation des anciens dépotoirs.

4.2. Echantillonnage des sédiments

L'analyse des sédiments inclut une caractérisation des propriétés physiques et chimiques du matériel collecté. Premièrement, les images numériques et radiographiques à haute-résolution des carottes sédimentaires ont été obtenues grâce au scanneur de carottes ITRAX et au scanneur tomodensitométrique (CT-scan). Le scanneur ITRAX permet également de réaliser des profils géochimiques semi-quantitatifs permettant entre autres d'identifier certaines sections enrichies en polluants métalliques.

Ces données radiographiques et géochimiques ont permis l'identification et la caractérisation des faciès sédimentaires préalable à l'échantillonnage en vue des analyses chimiques. Celui-ci a été réalisé en accord avec les besoins de la ville. Ainsi, trois échantillons

d'une dizaine de centimètre d'épaisseur ont été prélevés sur les carottes courtes (sauf RSC16-09) : un au sommet, un au milieu et un à la base des carottes. L'échantillonnage de la carotte longue a été réalisé à la fois pour être représentatif des différents faciès sédimentaires observés, mais également pour rendre compte de l'évolution de la pollution depuis la base jusqu'au sommet de la séquence sédimentaire. La chronologie de ce remplissage a été obtenue par le biais de datation au radiocarbone des macrorestes identifiés dans les différentes sections. La carotte de référence LSC17 a quant à elle été échantillonnée dans le but d'obtenir un échantillon de référence représentatif du bassin versant et qui ne soit pas affecté par les activités humaines. Pour ce faire, le choix s'est porté sur un échantillon de sédiment prélevé à la base de la carotte, à 85 cm de profondeur. Les données chronologiques disponibles suggèrent que le sédiment déposé à cette profondeur est bien antérieur à la colonisation européenne en Amérique du Nord (Tremblay et al., 2001). Au total, 69 échantillons, soit 9 échantillons de sédiment de surface, 30 échantillons issus des carottes courtes, 29 échantillons issus de la carotte longue et 1 échantillon de référence provenant de la carotte LSC17, ont été prélevés et analysés.

4.3. Analyse des sédiments

L'analyse de ces 69 échantillons comprend une caractérisation de la granulométrie par tamisage et par diffraction laser suivi d'une quantification du Carbone Organique Total (COT) par un analyseur CHNS (Leco). Après extraction et purification, les polluants organiques ont pu être analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (en anglais GC-MS) ou un détecteur de flamme ionique (en anglais GC-FID). L'utilisation de différents standards a permis de quantifier les hydrocarbures à longue chaîne apparentés aux produits pétroliers (C10-C50), 27 composés de la famille des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs) et 38 congénères de la famille des biphéhyles polychlorés (BPCs). Les teneurs en mercure (Hg) ont en parallèle été obtenues par spectroscopie d'adsorption atomique (en anglais AA-S). Après une digestion totale par acides concentrés (HF-HClO₄-HNO₃), les échantillons ont enfin été soumis à une analyse par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (en anglais ICP-AES) nécessaire à la quantification des métaux traces. Par cette analyse, les éléments métalliques suivants ont été retenus pour cette étude : l'argent (Ag), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu) le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), l'étain (Sn), le plomb (Pb), le vanadium (V), le zinc (Zn). Cette analyse a également permis la quantification de deux éléments chimiques présentant un intérêt pour cette étude : le soufre (S) qui peut complexer les métaux ; et l'aluminium (Al), élément inerte nécessaire au calcul des facteurs d'enrichissement (en anglais EF) et des indices de géo-accumulation (en anglais Igeo).

4.4. Les indicateurs de pollution

L'interprétation des résultats repose sur trois méthodes permettant de documenter la pollution. Deux d'entre elles (EF et Igeo) se basent sur une comparaison avec un échantillon non-contaminé et vise à renseigner sur le degré d'enrichissement des échantillons vis-à-vis des métaux (e.g., Grosbois et al., 2012). La troisième méthode, applicable aux polluants métalliques comme aux contaminants d'origine organique, se base sur des comparaisons avec des valeurs seuils définissant différents degrés de toxicité.

Le calcul des EF se base sur la formule suivante :

(1) EF (X) =
$$\frac{(X/Al)sample}{(X/Al)ref}$$

Où $(X/Al)_{sample}$ représente l'élément métallique considéré pour un échantillon normé par rapport à la teneur en aluminium du même échantillon ; et $(X/Al)_{ref}$ représente le même élément métallique pour l'échantillon de référence (carotte LSC17) également normé par rapport à sa teneur en aluminium.

Le calcul des Igeo se base sur la formule suivante, théorisé par Müller (1969) :

(1) Igeo (X) =
$$log2 \times \frac{Xsample}{1.5 \times Xref}$$

Où X_{sample} représente l'élément métallique considéré pour l'échantillon et X_{ref} représente le même élément métallique pour l'échantillon de référence (LSC17).

Le Tableau 1 fournit des éléments d'interprétation quant aux classes de pollution vis-àvis des deux indices.

Classe	Ige	eo (indice de géo-accumulation)	EF (facteurs d'enrichissement)						
1	< 0	Non-pollué	< 1	Pas d'enrichissement					
2	0 - 1	Non-pollué à modérément pollué	1 - 3	Enrichissement mineur					
3	1 - 2	Modérément pollué	3 - 5	Enrichissement modéré					
4	2 - 3	Modérément à fortement pollué	5 - 10	Enrichissement moyen					
5	3 - 4	Fortement pollué	10 - 25	Enrichissement important					
6	4 - 5	Fortement à extrêmement pollué	25 - 50	Enrichissement très important					
7	> 5	Extrêmement pollué	> 50	Enrichissement extrême					

Tableau 1. Classification des indices de géo-accumulation (Igeo) d'après Muller (1969) et des facteurs d'enrichissement (EF).

En complément des calculs d'EF et d'Igeo, les résultats bruts obtenus par GC-MS et ICP-AES ont été comparés aux guides de la qualité sédimentaire en milieu d'eau douce, disponibles pour 7 métaux et 13 HAPs à l'échelle du Canada (CCME, 2001) et du Québec (EC et MDDEPQ, 2007). Basés sur des consensus réalisés à partir de tests en laboratoire, ces guides définissent deux (Canada) et cinq (Québec) seuils permettant de prédire la toxicité vis-à-vis des organismes benthiques. Leur utilisation comme témoin de la qualité de l'écosystème de la rivière Saint-Charles demeure néanmoins fragile, car ces outils ont avant tout été conçus pour les échantillons de sub-surface, entre 0 et 10 cm de profondeur, là où les interactions avec le monde aquatique s'opèrent. De plus, les valeurs seuils établies pour les métaux ont été définies pour des digestions à l'eau régale, un cocktail d'acides faibles sensé reproduire les conditions redox des milieux aquatiques amenant au relargage de métaux dans la colonne d'eau (fraction dite bio-disponible). L'utilisation d'acides forts comme c'est le cas dans cette étude tend à augmenter les concentrations en métaux en dissolvant également la fraction minérale, à priori non disponible pour la chaîne trophique. Ceci peut amener à une surestimation la toxicité du milieu.

5. Résultats

5.1. Distribution spatiale des polluants

L'analyse granulométrique et du contenu en COT des échantillons montrent de fortes disparités. Hormis l'échantillon de référence, les échantillons prélevés dans la partie amont, entre JAU et CAR ont une texture sableuse, voire graveleuse, ainsi qu'une faible teneur en COT, inférieure à 1% (Figure 2).

Figure 2. Carte indiquant les résultats des analyses granulométriques (diagramme camembert) de la teneur en COT (carré vert) pour les différents échantillons de surface localisés dans la partie amont du bassin versant. L'encart en noir correspond au secteur aval de la rivière présenté dans la Figure 3.

Les observations faites pour les échantillons de surface à l'amont ne se reproduisent pas à l'aval où l'on observe des échantillons avec une fraction fine (silts) plus importante (DRA et LAI, Figure 3A). L'analyse multi-paramètre des carottes courtes illustre quant à elle la distribution spatiale des faciès sédimentaires (Figure 3B). Les deux carottes prélevées à l'amont (BER16-01 et RSC16-01) présentent des faciès grossiers avec des grains de taille importante visibles sous forme de taches blanches sur les images radiographiques. De l'amont à l'aval, une disparition progressive des grains grossiers est observée, reflétant la dynamique hydrologique de la rivière avec une diminution du débit vers l'aval. À l'exception des carottes RSC16-05 et 08, les carottes RSC16 présente certaines similarités avec des faciès sableux peu riches en COT sur les premiers 30 à 40 centimètres et recouvrant des faciès silteux plus riches en COT à la base des carottes. Les carottes RSC16-06 et 07 présentent également des figures sédimentaires typiques de courant et soulignées sur les images radiographiques par des ondulations visibles. Enfin, notons la nature sableuse de la carotte RSC16-05 à l'opposé de la carotte RSC16-08 présentant une alternance entre dépôts faits de matière organique fraîche et dépôts sablo-silteux.

Figure 3. (A) Carte indiquant la localisation des carottes RSC16, RSC17 et FLE au sein de la rivière Saint-Charles avec une photographie aérienne de la ville en arrière-plan. La localisation des anciens sites contaminés (dépotoirs et sites industriels) est également représentée par différents carrés. (B) Transect amont-aval des carottes courtes, illustré par

leurs images numériques et radiographiques. Les séries d'échantillons ponctuels sont indiquées par des carrés de couleur verte, jaune et rouge. Le contenu organique (COT) ainsi que la granulométrie sont également représentés selon un schéma similaire à la Figure 2.

La distribution spatiale des polluants métalliques est illustrée dans la Figure 4 à travers les exemples du cadmium (Cd), du cuivre (Cu), du plomb (Pb) et enfin du zinc (Zn). Cette figure illustre notamment la partition entre sédiments peu contaminés à l'amont du drain urbain (DRA) et ceux fortement contaminés à l'aval de ce même point. Parmi les échantillons prélevés sur les carottes courtes, il faut noter la quasi-absence de contamination sur les niveaux supérieurs. Les niveaux inférieurs en revanche, présentent des niveaux dépassant fréquemment certains seuils de toxicité, notamment l'équivalent de la recommandation provisoire pour la qualité des sédiments (RPQS, en anglais TEL pour « Threshold Effect Limit »), voire dans certains cas, la concentration produisant un effet probable (CEP, en anglais PEL pour « Probable Effect Limit »).

Figure 4. Transect illustrant les concentrations en polluants métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn en ppm ou mg.kg⁻¹) des échantillons de surface (barres noires) et des échantillons issus des carottes courtes (barres de couleur) sur un schéma amont-aval. Les flèches bleues indiquent la jonction avec les affluents de la rivière Saint-Charles.

Les tendances observées pour les métaux se reproduisent pour les polluants d'origine organiques, comme l'illustre la Figure 5 à travers les exemples des composés C10-C50, du benzo(a)anthracène, du benzo(a)pyrène et de la somme des 16 HAPs inclus dans le programme de surveillance de l'Agence pour la Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA). Là encore, on peut noter un point de bascule au niveau du drain urbain (DRA). Les échantillons prélevés dans les couches sédimentaires inférieures et situés à l'aval de ce point excèdent régulièrement les seuils de toxicité, PEL et/ou TEL tandis que les niveaux supérieurs s'avèrent non-toxiques vis-à-vis des HAPs. Enfin, il faut noter l'absence de BPCs à travers l'ensemble de ce jeu de données.

Figure 5. Transect illustrant les concentrations en polluants organiques (C10-C50, benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène et somme des 16 HAPs inclus dans le programme de surveillance de l'Agence pour la Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA), en ppm ou mg.kg⁻¹) des échantillons de surface (barres noires) et des échantillons issus des carottes courtes (barres de couleur) sur un schéma amont-aval. Les flèches bleues indiquent la jonction avec les affluents de la rivière Saint-Charles.

5.2. Distribution temporelle des polluants

L'étude de la longue carotte RSC17 permet d'étudier la distribution « verticale » des polluants au sein du remplissage sédimentaire. La datation de ces sédiments permet par la suite de documenter leur tendance historique depuis la construction du barrage au début des années 1970. Cette archive sédimentaire peut de ce fait être considérée comme un témoin de l'évolution de l'écosystème urbain qu'est le bassin versant de la rivière Saint-Charles.

Au total, cinq sections ont été utilisées pour reconstituer l'archive sédimentaire (Figure 6), avec la carotte RSC16-09 comme interface entre l'eau et le sédiment et les quatre sections plus profondes (RSC17-II à RSC17-V). La synthèse des analyses permet de définir trois faciès majeurs représentés dans la Figure 6 : les silts sableux organiques, les sables silteux et les sables massifs. À ces trois faciès s'ajoutent des dépôts d'un demi à cinq centimètres d'épaisseur de nature organique et/ou minérale dont certains peuvent être associés à des dépôts de crues. Ces niveaux sont particulièrement bien préservés dans la section RSC17-III (Figure 6). Enfin, il faut noter la présence régulière de nombreux débris plastiques et ou organiques (bois traité, mégot de cigarette...) le long de ces carottes.

Figure 6. Images numériques et radiographiques des cinq sections de tubes utilisées pour reconstruire la grande carotte composite RSC17. Les analyses ponctuelles (COT et granulométrie) sont représentées de la même manière que sur les figures précédentes. Ces analyses ont permis de définir les faciès sédimentaires synthétisés à travers le log apposé à droite de chaque section.

La reconstitution de la carotte RSC17 présentée en Figure 7 se base sur le schéma de forage. Des recouvrements imparfaits et des effets de compaction expliquent les sections manquantes entre chaque section. Au total, 7,25 mètres de sédiment ont été extraits depuis la levée sédimentaire située à l'amont du barrage. La base du remplissage sédimentaire est marquée par une transition nette entre des faciès laminés et des faciès sableux grossiers. Les profils géochimiques obtenus par l'ITRAX permettent d'identifier rapidement les zones enrichies en éléments métalliques, à savoir les parties inférieures des sections III et IV et la partie supérieure de la section V pour le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le plomb

(Pb) et la section RSC16-09 pour le manganèse (Mn). Ces données ont guidé l'échantillonnage pour l'analyse des polluants.

Ces observations ont été confirmées par l'analyse des métaux et des contaminants d'origine organique. La distribution de ces derniers au sein de la carotte RSC17 suit les tendances observées à travers les données semi-quantitatives de l'ITRAX. On peut notamment noter les valeurs extrêmement fortes pour bon nombre de HAPs et pour les hydrocarbures C10-C50 avec des valeurs atteignant par endroits 10 g kg⁻¹. En revanche, là aussi, aucuns BPC n'ont été identifiés hormis une faible concentration (< 0,4 ppm) à la base du tube III.

Figure 7. Synthèse des données ITRAX relative aux métaux et des données relatives aux polluants organiques (Somme des 16 HAPs, C10-C50 et somme des 38 congénères BPCs). Les barres horizontales de couleur grise et marron représentent respectivement les dépôts de crues de nature minérale et organique.

La datation au radiocarbone d'un débris végétal échantillonné à 165 cm de profondeur fournit un cadre chronologique provisoire (Annexe 1). L'utilisation de l'outil en ligne Calibomb (<u>http://calib.org/CALIBomb/</u>) permet le calibrage de cette analyse radiocarbone à une date comprise entre 2004 et 2007 en utilisant la courbe de calibrage « post-bomb » NHZ1 (Hua et al., 2013). En considérant 2017 comme année de référence au sommet du remplissage, il est possible de dériver un taux de sédimentation d'environ 15 cm/an pour la section supérieure de la carotte (Figure 8). Ceci souligne à quel point le remplissage s'effectue de manière rapide, car cette valeur équivaut à affirmer qu'un centimètre se forme en 24 jours environ. En l'état, ce cadre chronologique demeure néanmoins très imprécis. Cependant, l'extrapolation vers le bas de la carotte donne un âge de 1972 pour la transition entre les sables grossiers et les faciès laminés. Cette transition peut donc être associée à la construction et la mise en eau du barrage, entre 1970 et 1974, année d'installation des vannes. La combinaison du cadre chronologique et des analyses géochimiques souligne par ailleurs que la pollution confinée dans les niveaux inférieurs du remplissage sédimentaire s'est accumulée entre 1972 et 1990.

19

Figure 8. Synthèse des données ITRAX et modèle âge-profondeur pour la carotte RSC17 suggérant les pollutions métalliques importantes à la base (1972 - 1990 pour Cr, Cu, Pb, Zn) et au sommet (2013-2017 pour Mn) de la carotte. Les barres horizontales de couleur grise et marron représentent respectivement les dépôts de crues de nature minérale et organique.

6. Discussion

6.1. Hiérarchisation des polluants

Le calcul des EF et des Igeo permet de hiérarchiser les polluants métalliques depuis les sédiments non-contaminés jusqu'aux sédiments extrêmement contaminés. Le calcul des EF pour les 68 échantillons permet d'établir la hiérarchie suivante avec, du métal le plus enrichi au moins enrichi :

$$Ag > Cu > Pb > Cr > Hg > Sn > Zn > Ni > Mn > As > V > Co > Mo$$

La hiérarchie établie à partir du calcul des Igeo sur les 29 échantillons de la carotte longue donne quant à lui la suite suivante, avec des contaminations les plus sévères aux moins sévères :

$$Ag > Cu > Pb > Sn > Cr > Hg > Zn > Ni > Mn > As > Co > Mo > V$$

Le cadmium (Cd) n'apparaît pas dans ces suites suite à une erreur en laboratoire empêchant son intégration sur l'ensemble des 68 échantillons. Toutefois, sur la base des résultats valides (30 échantillons issus des carottes courtes), la moyenne des EF et des Igeo apparaît comme intermédiaire et le situerait donc parmi les métaux les moins enrichis au sein des sédiments. La réalisation de ces calculs montre une hiérarchie similaire que l'on considère les EF ou les Igeo. Ces calculs apportent également des éclairages nouveaux par rapport aux résultats bruts. Ils permettent de distinguer les fortes concentrations liées aux activités anthropiques au sein du bassin versant (Ag, Cu, Pb, Sn, Cr et Hg) de celles qui résultent à la fois d'activités anthropiques, mais qui s'expliquent aussi par un fond géochimique naturellement élevé (Zn, Mn). Les faibles enrichissements observés pour certains éléments ne doivent pas pour autant signifier une absence de danger pour l'habitat aquatique à partir du moment où les seuils de toxicité sont dépassés. Toutefois, les résultats présentés auparavant témoignent d'une pollution confinée dans les niveaux inférieurs et non dans les échantillons de sub-surfaces (Figure 4, Figure 5 et Figure 7). Parmi les HAPs, les plus fortes concentrations sont en moyenne enregistrées pour les composés à 3, 4 ou 5 cycles aromatiques (pyrène > fluoranthrène > benzo(a)anthracène > benzo(a)pyrène > chrysène > benzo(b)fluoranthrène > benzo(k)fluoranthrène). Les valeurs excèdent régulièrement les seuils de toxicité (Figure 5), mais uniquement pour les couches sédimentaires riches en matière organique confinées dans les niveaux inférieurs dans le secteur aval de la rivière (Figure 3 et Figure 8).

6.2. Paramètres contrôlant la distribution des polluants

La confrontation entre les différents types de pollution et les propriétés physiques du sédiment a donné lieu à une matrice de corrélation (Tableau 2). La lecture de ce tableau permet d'affirmer que trois paramètres semblent contrôler la distribution spatiale et temporelle des polluants : le COT, le soufre et la fraction fine. La première relation est particulièrement vraie pour les polluants organiques : C10-C50 et HAPs. Des corrélations positives et significatives apparaissent également entre plusieurs métaux, ce qui suggère une source commune.

Cette confrontation soulève également la question de la dilution de la pollution par les fractions grossières et faiblement organiques comme les sables. En effet, les fluctuations du débit de la rivière, qu'elles soient d'ordre naturel ou induites par les opérations de gestion du barrage, conditionnent la capacité de transport des particules le long du cours d'eau. Elles jouent un rôle majeur dans le piégeage des particules fines, de la matière organique ainsi que des polluants associés. En d'autres termes, l'absence de pollution observée au sommet des carottes est-elle liée à (1) une diminution des rejets dans le milieu naturel ? ; (2) l'absence de sédiments fins suite à une dilution par des fractions grossières ; (3) des conditions oxydo-réductrices différentes ?

	US EPA PAHs	2-PAHs	3-PAHs	4-PAHs	5-PAHs	C10-C50	Ag	As	Cd	Со	Cr	Cu	Mn	Мо	Ni	Pb	Sn	v	Zn	Hg	Silts + Clays	% ТОС	% S
US EPA PAHs	1,00	0,91	0,96	0,97	0,99	0,54	0,13	0,47	0,60	0,14	0,27	0,41	-0,04	0,35	0,16	0,45	0,42	0,15	0,47	0,48	-0,02	0,78	0,40
2-PAHs		1,00	0,87	0,86	0,94	0,46	0,03	0,25	0,23	0,10	0,29	0,29	-0,03	0,13	0,07	0,35	0,32	0,06	0,18	0,28	-0,03	0,61	0,22
3-PAHs			1,00	0,88	0,95	0,37	0,13	0,47	0,26	0,13	0,14	0,35	-0,03	0,38	0,16	0,42	0,29	0,15	0,51	0,43	-0,04	0,69	0,38
4-PAHs				1,00	0,96	0,67	0,12	0,47	0,31	0,14	0,35	0,45	-0,03	0,34	0,15	0,45	0,50	0,15	0,45	0,54	-0,02	0,82	0,41
5-PAHs					1,00	0,55	0,11	0,43	0,33	0,14	0,31	0,42	-0,03	0,32	0,15	0,44	0,42	0,14	0,42	0,46	-0,03	0,78	0,38
C10-C50						1,00	0,46	0,56	0,34	0,43	0,69	0,68	0,27	0,48	0,45	0,59	0,74	0,44	0,46	0,81	0,47	0,77	0,62
Ag							1,00	0,69	0,66	0,69	0,29	0,42	0,43	0,75	0,78	0,76	0,51	0,79	0,63	0,60	0,69	0,45	0,73
As								1,00	0,58	0,56	0,38	0,63	0,30	0,86	0,63	0,76	0,63	0,63	0,84	0,77	0,42	0,65	0,81
Cd									1,00	0,62	0,82	0,87	0,45	0,73	0,65	0,82	0,95	0,68	0,98	0,80	0,59	0,64	0,74
Со										1,00	0,25	0,30	0,85	0,74	0,91	0,54	0,44	0,96	0,42	0,44	0,85	0,46	0,70
Cr											1,00	0,91	0,09	0,24	0,27	0,52	0,70	0,21	0,37	0,77	0,14	0,47	0,39
Cu												1,00	0,09	0,48	0,37	0,65	0,73	0,31	0,69	0,94	0,14	0,60	0,58
Mn			_			.							1,00	0,49	0,77	0,25	0,18	0,81	0,15	0,19	0,76	0,27	0,41
Мо] Distribution of pollutants												1,00	0,80	0,70	0,59	0,81	0,79	0,67	0,65	0,61	0,88
Ni				re	lated	to									1,00	0,61	0,43	0,97	0,54	0,53	0,90	0,53	0,78
Pb																1,00	0,72	0,62	0,75	0,77	0,43	0,64	0,78
Sn]															1,00	0,44	0,60	0,75	0,28	0,67	0,75
v		I/ TOC 2/ S																1,00	0,53	0,50	0,90	0,50	0,76
Zn																			1,00	0,82	0,27	0,65	0,79
Hg																				1,00	0,31	0,73	0,72
Silts + Clays		3/ Fine fraction																		1,00	0,40	0,61	
TOC																					1,00	0,70	
S																							1,00

Tableau 2. Matrice de corrélation entre les polluants organiques avec les HAPs, regroupés par famille selon leur nombre de cycles, les hydrocarbures pétroliers C10-C50, les métaux et la teneur en COT, en soufre et la fraction fine (silts et argiles). Les corrélations positives et significatives sont indiquées en gras.

6.3. Sources et évolution des pollutions

La confrontation entre paramètres physico-chimiques des sédiments et teneur en polluants illustre que leur piégeage au sein des archives sédimentaires est conditionné par l'apport de particules fines, de matière organique (COT) et de soufre (S). Dans bassin versant urbanisé comme celui de la rivière Saint-Charles, plusieurs sources diffuses et/ou ponctuelles de pollution peuvent coexister. Par exemple, les métaux sont fréquemment utilisés dans différentes industries (bâtiment, mécanique...), dans les matériaux de construction, les peintures... L'origine des HAPs peut être partagée en trois: naturelle, pétrogénique (dérivée de produits pétroliers) ou pyrogénique (dérivée d'une combustion). Ainsi, dans le bassin versant de la Saint-Charles, les sources peuvent être nombreuses : asphalte, routes goudronnées, déversements accidentels d'huiles et d'essences, résidus issus de la combustion de bois, de charbon et d'essence... Les polluants métalliques et organiques peuvent être transportés sous forme particulaire et/ou dissoute par les eaux de surface et les eaux souterraines, mais peuvent également être transportés par voie aérienne depuis les sources d'émission.

L'étude des archives municipales éclaire sur le passé industriel aux abords de la rivière Saint-Charles, autrefois parsemée de sites industriels et de dépotoirs à ciel ouvert (Figure 1 et Figure 3). Le développement et l'aménagement urbain ont amené à une reconversion de bon nombre de ces sites en parcs et en espaces verts (parc Victoria, par de la Pointe-aux-Lièvres, parc linéaire de la Saint-Charles...). Toutefois, l'étude des sols sur ces sites montre toutefois des contaminations aux métaux tels que le plomb, le cuivre et le zinc mais également aux HAP et aux hydrocarbures pétroliers C10-C50 (Lefrançois et Leblanc, 2006). Il est donc possible de penser que ces sites constituaient et constituent peut-être toujours d'importantes sources de pollution pour la rivière Saint-Charles. En parallèle, la partition entre sédiments non pollués à l'amont du drain urbain et contamination à l'aval (Figure 4 et Figure 5) interroge sur le rôle des affluents urbains sur (1) l'apport de matière en suspension favorisant le piégeage des polluants ; et (2) l'apport direct de polluants en provenance de la zone commerciale Fleur-de-Lys.

Les sources ponctuelles ne sont pour autant pas les seules responsables de la pollution observée dans les sédiments à l'aval de la rivière Saint-Charles. En effet, les carottes RSC16-02 à FLE17 sont entourées par un habitat urbain très dense et parfois ancien (Figure 1 et Figure 3). Cet écosystème urbain est associé de nombreuses activités génératrices de poussières pouvant potentiellement transporter de nombreux polluants métalliques (travaux de construction, peintures...) et organiques (trafic routier, réfection des routes goudronnées, activité portuaire...). A ce titre, le stockage de sédiments fins dans le secteur aval de la rivière traduit très probablement deux phénomènes parallèles : (1) le transport naturel de sédiments fins par la rivière qui décantent à la faveur d'un débit faible suite à la mise en place du barrage ; (2) le ruissellement urbain pourvoyeur de poussières chargées en polluants depuis les zones très urbanisées entourant ce secteur.

Le cadre chronologique établi pour la carotte RSC17 permet de documenter l'évolution des pollutions depuis la construction du barrage sur la base du calcul des EF et des Igeo. La Figure 9 illustre cette évolution pour le zinc (Zn), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), l'argent (Ag) et le manganèse (Mn) en moyennant les résultats obtenus sur des périodes de 5 ans. De la même manière, la Figure 10 illustre l'évolution pour les composés C10-C50 et pour la somme des 16 HAPs.

Figure 9. Évolution des facteurs d'enrichissement (EF) et des indices de géo-accumulation (Igeo) depuis la construction du barrage dans les sédiments de la carotte RSC17. Zn : zinc - Pb : plomb - Cu : cuivre - Hg : mercure - Ag : argent - Mn : manganèse.

À l'exception du manganèse et de l'argent, les résultats pour les métaux confirment les observations faites à partir des profils ITRAX, à savoir que les plus forts enrichissements (EF) et les plus fortes contaminations (Igeo) sont enregistrés durant les décennies 1970 et 1980. La baisse du plomb enregistré à partir de 1990 peut être la conséquence de loi fédérale sur la régulation de l'essence marquant la fin des essences plombées (LCPE, 1999). À l'inverse, le faible pic d'enrichissement enregistré pour le manganèse durant les années 2000 pourrait être en lien avec les rejets atmosphériques de Mn en provenance de l'usine de pâte à papier située à proximité du site de carottage (Figure 3). Les enrichissements étant particulièrement faibles (1 < EF < 2, Tableau 1), cette source de pollution s'avère minime. À la différence des autres métaux, les tendances observées pour l'argent montrent des pics d'enrichissement dans les années 1990 - 1995 et au début des années 2000, à des niveaux bien supérieurs aux décennies 1970 et 1980. Ces disparités soulignent des usages dans le temps et des sources différentes, l'argent étant notamment utilisé dans l'industrie photographique.

La distribution au fil du temps des polluants d'origine organique montre des similarités avec l'évolution des métaux, à savoir des concentrations très importantes pour la période allant de 1970 à 1990 (Figure 10). La contribution des sources de pollution aux HAPs a été évaluée à l'aide de ratios entre composés de différents poids moléculaires (Tobiszewski et Namieśnik, 2012). Pour les sédiments issus de la carotte RSC17, le calcul du ratio entre les composés de poids moléculaire léger et les composés de poids moléculaire lourd (en anglais LMW/HMW) donne des résultats inférieurs à 1, signe d'une contribution d'origine pyrogénique (Zhang et al., 2008). D'après Katsoyiannis et al. (2007), cette origine serait dominée par une source : le trafic routier, selon le ratio entre le benzo(a)pyrène (BaP) et le benzo(g,h,i)pérylène (BghiP) (Figure 10).

Figure 10. Évolution de la pollution aux composés organiques au cours du temps (gauche). Évolution des sources des HAPs selon différents ratios moléculaires.

Cependant, l'utilisation d'autres diagrammes fournit des informations contradictoires ou tout du moins nuance ces affirmations. Ceci est illustré à travers la figure 11 où les résultats sont projetés pour différents ratios mis en avant par Yunker et al. (2002). Cette figure montre une répartition des échantillons provenant des carottes courtes et des sédiments de surface assez homogène qui tend plutôt vers une origine pyrogénique. En revanche, les sources demeurent encore très mal contraintes, oscillant entre pétrole, bois et charbon selon les ratios considérés. Les échantillons provenant de la carotte RSC17 sont également représentés par décennie. Si là encore, les ratios fournissent peu d'indices pour conclure à une origine ou une source étant donné les larges gammes couvertes par les échantillons, il faut noter l'évolution des ratios depuis les années 1970 jusqu'aux années 2000, suggérant une évolution des sources de pollution au fil du temps, en contradiction avec les affirmations portées par les premiers ratios discutés auparavant.

Figure 11. Ratios illustrant les possibles origines pétrogénique et pyrogénique (combustion d'essence, de charbon et de bois) des HAPs dans les sédiments de la rivière Saint-Charles.

7. Conclusions

Ce rapport préliminaire fait le point sur les analyses effectuées sur 69 échantillons de sédiments répartis à travers 12 carottes et 9 échantillons de surfaces prélevés dans les sédiments de la rivière Saint-Charles. Les résultats de ces analyses font ressortir les points suivants :

(1) une pollution avérée aux métaux, aux hydrocarbures et aux HAPs à des niveaux souvent toxiques, mais confinée dans les couches sédimentaires situées 30 cm sous l'interface

eau-sédiment dans le chenal (transect de carottes RSC16) et sous 4 mètres de sédiments sur la levée sédimentaire (carotte RSC17). Les données chronologiques de la carotte RSC17 indiquent que ces sédiments pollués se seraient accumulés entre les années 1970 et 1990.

(2) une quasi-absence de pollution aux BPCs en réponse à l'interdiction d'en fabriquer,
d'en importer et d'en vendre au Canada dès 1977 et d'en rejeter dans l'environnement à partir
1985 (LCPE, 1999) et/ou à leur faible utilisation dans le bassin versant.

(3) une distribution de la pollution contrôlée par les teneurs en COT, en soufre et en fraction fines (silts) des sédiments, qui tend à s'accentuer avec des niveaux contaminés à l'aval du pont Marie de l'Incarnation. L'analyse du drain urbain et de la rivière Lairet (DRA et LAI) suggère d'ailleurs que ces pollutions pourraient être mises en relation avec les sédiments fins et organiques apportés par ces affluents.

(4) des sources ponctuelles (anciens sites industriels et sols contaminés) et diffuses (aires urbaines, trafic routier, bâtiments...) pourvoyeuses de polluants transportés par voie aérienne et/ou par ruissellement.

8. Recommandations

Au regard des conclusions énoncées au paragraphe précédent, il serait souhaitable d'investiguer les aspects suivants :

(1) la cartographie et l'étude des sédiments proches de la berge. En effet, si la distribution spatiale des polluants a bien été documentée dans l'axe longitudinal du chenal, il serait utile de rendre compte de la qualité du sédiment sur les bancs proches des rives à travers un échantillonnage de surface. Cela permettra aussi d'avoir une meilleure estimation des volumes de sédiments pollués.

(2) la cartographie et l'échantillonnage des apports ponctuels tels les bouches d'égout et les rejets de station qui, à l'instar du drain urbain et du Lairet, pourraient jouer un rôle majeur dans la distribution des particules fines et des polluants associés sur le secteur aval de la rivière.

(3) l'étude de la spéciation des différents polluants métalliques, permettant de différencier les phases échangeables, disponibles pour le milieu aquatique (et donc leur toxicité), des phases résiduelles inertes.

(4) l'affinage des sources des polluants. Celles-ci peuvent être réalisé pour les HAPs via l'extraction et l'analyse radiocarbone des composés (méthode dite « CS-RA » pour « Compound-Specific Radiocarbon-Analysis »). A l'inverse des ratios uniquement qualitatifs délivrant des informations souvent contradictoires, ce type d'analyse permettrait d'apporter des éléments à la fois qualitatifs et quantitatifs sur les sources des HAPs les plus toxiques.

(5) l'analyse du transport sédimentaire afin d'évaluer quelles zones de la rivière sont affectées par l'érosion et/ou l'accumulation de matériel sédimentaires. Le couplage entre cette analyse spatiale et l'échantillonnage et l'analyse des sédiments prélevés en plusieurs points périphériques du lit de la rivière permettrait d'évaluer l'aléa de transport des polluants en aval vers le fleuve Saint-Laurent.

<u>Références</u>

- Brodeur, C., Lewis, F., Huet-Alegre, E., Ksouri, Y., Leclerc, M.C., Viens, D., 2009. Portrait du bassin de la rivière Saint-Charles, 2e édition. Conseil de bassin de la rivière Saint-Charles. 216 p + 9 annexes 217-340 pp.
- Castonguay, S., Nadeau, L., 2012. Géologie simplifiée de la région de Québec, Québec; Commission géologique du Canada, Dossier public 7086.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME), 2001. Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments : protection de la vie aquatique introduction, mis à jour, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Winnipeg, le Conseil.
- Environnement Canada, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (EC - MDDEPQ), 2007. Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks : Prevention, Dredging and Remediation. 39 pages.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). Science of The Total Environment 435–436, 290–305.
- Hua, Q., Barbetti, M., Rakowski, A.Z., 2013. Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010. Radiocarbon 55, 2059–2072.
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.-Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? Chemosphere 69, 1337-1339.
- LCPE, 1999. Loi Canadienne sur la protection de l'Environnement. Règlement sur les BPC.
- Lefrançois, P.J., Leblanc, C., 2006. Inventaire des lieux d'enfouissement territoire de la Ville de Québec. Technisol Environnement. Archives de la Ville de Québec. VQ054813-191.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. Geojournal, 2, 108-118.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environmental Pollution 162, 110-119.

- Tremblay, R., Légaré, S., Pienitz, R., Vincent, W.F., Hall, R.I., 2001. Etude paléolimnologique de l'histoire trophique du lac Saint-Charles, réservoir d'eau potable de la communauté urbaine de Québec. Revue des Sciences de l'Eau 14, 489 510.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry 33, 489-515.
- Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X., 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. Environmental Pollution 153, 594-601.

Annexes

Annexe 1. Résultat de l'analyse radiocarbone de l'échantillon prélevé à 165 cm de profondeur. La fraction radiocarbone (F14C) est représentée en fonction du temps (cal BP = 1950 - Année du calendrier grégorien). La courbe jaune (intervalle de confiance de 95%) permet de calibrer cet âge dans les années 2000 (-50 cal BP) ou dans les années 1950 (0 cal BP). La probabilité la plus élevée (85%) demeure néanmoins la fenêtre temporelle 2004 - 2007 (-54 à -57 cal BP).