

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
JULIEN ST-LAURENT

APPLICATION DE LA DENDROCHRONOLOGIE ET DE LA
DENDROGÉOCHIMIE ET ESSAI DU PLOMB 210 POUR LA DATATION
D'ÉVÉNEMENTS DE CONTAMINATION DES BERGES DES RIVIÈRES
SAINT-FRANÇOIS ET MASSAWIPPI AUX HYDROCARBURES
(CENTRE-SUD DU QUÉBEC)

AOÛT 2006

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier un grand nombre de personnes et d'organismes qui ont permis, tant par leur implication directe que par leurs conseils, la réussite de mon mémoire. Tout d'abord la professeure de la section de géographie de l'Université du Québec à Trois-Rivières et directrice de mon mémoire, Mme Diane Saint-Laurent. Elle m'a permis, par la grande latitude qu'elle m'a laissée tout au long de ces deux années, d'acquérir des connaissances dans des domaines très variés et de renforcer mon sens de l'autonomie.

Deux étudiants ont aidé à la réalisation de ce projet. Il s'agit de M. Luc Lavoie, étudiant gradué à la maîtrise en sciences de l'environnement, et de M. François Péloquin, étudiant gradué au baccalauréat en géographie. Leur aide lors des campagnes de terrain a été primordiale pour la collecte des données qui se serait éternisé sans leur présence. Je dois aussi remercier Luc Lavoie pour le partage des données incessant tout au long de nos projets respectifs et pour le partage des tâches concernant la réalisation de plusieurs des sections géomatiques. Dans cette optique, je tiens à remercier Pierre-André Bordeleau pour le support technique du Laboratoire interdisciplinaire d'application en géomatique environnementale (LIAGE).

Les analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques ont été réalisées en collaboration avec la Commission géologique du Canada (Bureau de Québec). Mes remerciements vont ici grandement à M. Christian Bégin et à Mme Joëlle Marion pour tout le support technique et les connaissances qu'ils ont pu m'apporter au cours de nos brèves rencontres.

Je remercie aussi le laboratoire GEOTOP de l'Université du Québec à Montréal pour les analyses au ^{210}Pb et au ^{226}Ra réalisées dans leurs laboratoires. Remerciement spécial ici à M. Bassam Ghaleb pour m'avoir guidé dans ce domaine que je ne connaissais pratiquement pas avant la réalisation de ce projet.

Je m'en voudrais de ne pas remercier le laboratoire Biolab division Cap-de-la-Madeleine pour les analyses des concentrations des sédiments contaminés.

Un grand merci aussi aux professeurs de l'Université du Québec à Trois-Rivières de la section de géographie, M. Stéphane Campeau et M. Ali Assani pour avoir participé à mon comité d'orientation. Par vos commentaires, vous avez permis l'avancement de cette recherche et avez grandement contribué à l'amélioration de mes travaux.

La réalisation de ce projet n'aurait pas été possible sans l'aide financière du CRSNG (Conseil de Recherche en Science Naturelle et en Génie du Canada) et du FIR (UQTR).

Merci à tous mes proches, ceux qui restent et ceux qui n'ont fait que passer, de m'avoir épaulé tout au long de la maîtrise. Sans vous, cette expérience n'aurait pas été aussi enrichissante.

AVANT-PROPOS

Conformément aux règlements des études de cycles supérieurs, article D45, il est possible de présenter les résultats obtenus dans le cadre de la maîtrise en Sciences de l'environnement (UQTR), sous forme d'articles scientifiques, de préférence au mémoire traditionnel.

Il a donc été convenu avec ma directrice de recherche, Mme Diane Saint-Laurent, de procéder à la soumission d'un article scientifique tiré des travaux effectués lors de mon mémoire de maîtrise. Ce texte a été soumis à la revue scientifique *Water, Air and Soil Pollution*. Le présent mémoire contient donc, en plus de ce manuscrit formaté selon les normes de la revue, un résumé de la problématique, des résultats et des conclusions du projet de recherche. Il est à noter que l'article présent en français dans ce mémoire sera en traduction et sera soumis à la revue sélectionnée.

Ce mémoire s'inscrit dans le programme de recherche de Mme Diane Saint-Laurent, visant l'analyse des inondations et paléo-inondations et les changements climatiques pour les bassins centre-sud du Québec. Les résultats de ce projet seront pertinents dans l'évaluation des taux sédimentaires des rivières Saint-François et Massawippi. De plus, la datation des sédiments contaminés servira d'indicateur chronologique pour les futurs travaux du Dr Saint-Laurent.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
AVANT-PROPOS.....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES	viii
CHAPITRE I INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 Revue de littérature.....	3
1.2.1 Hydrocarbures	3
1.2.2 Dendrochronologie et dendrogéochimie	4
1.2.3 Estimation des taux sédimentaires par la datation au plomb 210.....	5
1.3 Résultats.....	6
1.3.1 Distribution spatiale des sédiments contaminés	6
1.3.2 Concentration des contaminants.....	7
1.3.3 Granulométrie et description des profils.....	7
1.3.4 Analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques.....	8
1.3.5 Analyses du ^{226}Ra et du ^{210}Pb	9
1.4 Conclusion.....	10
Références de l'introduction générale	11
CHAPITRE II.....	16
Résumé.....	17

2.1 Introduction.....	19
2.2 Aire d'étude.....	21
2.3 Matériels et méthodes	22
2.3.1 Répartition spatiale des contaminants.....	22
2.3.2 Analyse des contaminants.....	23
2.3.3 Description des profils de sol	24
2.3.4 Analyse du plomb 210 (^{210}Pb).....	24
2.3.5 Analyse du plomb soutenu (^{226}Ra).....	25
2.3.6 Taux de sédimentation.....	26
2.3.7 Analyse des métaux lourds et des ratios isotopiques du plomb.....	28
2.3.8 Analyses dendrochronologiques	28
2.3.9 Analyses dendrogéochimiques.....	30
2.4 Résultats et discussions.....	31
2.4.1 Répartition spatiale des contaminants.....	31
2.4.2 Analyse des contaminants.....	32
2.4.3 ^{226}Ra et ^{210}Pb , taux de sédimentation.....	35
2.4.4 Analyse des métaux lourds et des ratios isotopiques du plomb.....	40
2.4.5 Analyses dendrochronologiques	41
2.4.6 Analyses dendrogéochimiques.....	42
2.5 Conclusion.....	43
Remerciements	46
Références.....	47
ANNEXE A	76
ANNEXE B	78
ANNEXE C	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Critère générique pour des sols contaminés – Hydrocarbures.....	15
Tableau 2.1 Profondeur de la contamination, distance de la berge et texture du sol.....	54
Tableau 2.2 Spécimens échantillonnés pour les analyses dendrochronologiques.....	55
Tableau 2.3 Classification des hydrocarbures.	56
Tableau 2.4 Concentration des contaminants pour différents échantillons de sol.....	57
Tableau 2.5 Texture des sols et carbone organique dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi.	58
Tableau 2.6 Résultats des analyses au ^{210}Pb et au ^{226}Ra ainsi que les taux sédimentaires obtenus.	59
Tableau 2.7 Concentration des métaux lourds dans les sédiments d'un profil (station STE-1).....	60

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Contamination des berges des rivières Saint-François et Massawippi.....	61
Figure 2.2 Site d'échantillonnage dendrochronologique et dendrogéochimique.....	62
Figure 2.3 Description des profils de sols pour 5 stations.	63
Figure 2.4 Taux de sédimentation (cm/an) à la station STO-4.	65
Figure 2.5 Taux de sédimentation (cm/an) à la station STE-1.	66
Figure 2.6 Taux de sédimentation (cm/an) à la station MASO-2.....	67
Figure 2.7 Concentrations de As, Cd et Pb dans les sédiments du profil de la station STE-1.....	68
Figure 2.8 Concentrations du Zn et du Cu dans les sédiments du profil de la station STE-1.....	69
Figure 2.9 Ratios-isotopiques du plomb dans les échantillons de sédiments du profil de la station STE-1.	70
Figure 2.10 Croissance des cernes pour les rayons est et est-nord-est (<i>Fraxinus pennsylvanica</i> Marsh.) à la station de Windsor.	71
Figure 2.11 Croissance des cernes pour les rayons nord-est et sud-ouest (<i>Fraxinus pennsylvanica</i> Marsh.) à la station de Windsor.	72
Figure 2.12 Croissance des cernes pour le rayon nord-nord-ouest (<i>Fraxinus pennsylvanica</i> Marsh.) à la station de Windsor.	73
Figure 2.13 Concentration de Pb dans les cernes de croissance du <i>Fraxinus pennsylvanica</i> Marsh à la station de Windsor.	74
Figure 2.14 Concentrations de Cd, Zn, Sr, As, Ni et Cu dans les cernes de croissance du <i>Fraxinus pennsylvanica</i> Marsh à la station de Windsor.	75

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Problématique

Depuis les débuts de l'ère industrielle, les sources de pollution associées aux activités de l'homme se sont diversifiées et multipliées à un rythme soutenu. Les rivières et les plans d'eau sont rapidement devenus les sites privilégiés par les industries profitant ainsi des facilités d'exploitation des ressources hydriques (potentiel hydroélectrique, utilisation de volume important d'eau, etc.). De nombreux cas de pollution sont survenus au fil du temps et leurs conséquences sont encore visibles dans plusieurs environnements lacustres et fluviaux du monde.

Les travaux entrepris dans le cadre de cette maîtrise en sciences de l'environnement concernent la contamination des sédiments des rivières Saint-François et Massawippi (centre-sud du Québec) par des produits pétroliers. L'aire d'étude est entièrement située dans les limites du bassin versant de la rivière Saint-François. Ce bassin versant draine un territoire de 10 230 km² qui se prolonge au sud des États-Unis (Vermont). La source de la rivière Saint-François est le lac Saint-François et son exutoire est le lac Saint-Pierre. Ce territoire est recouvert à environ 75% de zones forestières ou agro-forestières, localisées surtout dans la région appalachienne, tandis que les Basses-Terres du Saint-Laurent sont largement occupées par les zones agricoles et urbaines, dont les premières couvrent environ 20% de la superficie. Les zones urbaines représentent, quant à elles, environ 1,4% de l'occupation du sol qui regroupe la majorité des 320 000 habitants de ce vaste bassin hydrographique, les municipalités de Sherbrooke et de Drummondville étant les deux plus importantes (MEF, 1996).

Les rivières Saint-François et Massawippi ont été l'objet d'un suivi sur la qualité des eaux donnant naissance à de nombreux rapports gouvernementaux (Berryman, 1996; Berryman *et al.*, 1996; Berryman *et al.*, 2003), lesquels reconnaissent le caractère fort dégradé de ces eaux. Il est important de mentionner que l'installation de systèmes de traitement des eaux dans la plupart des municipalités bordant la rivière Saint-François et ses tributaires, au cours des années 1990-2000, a permis notamment la diminution des concentrations de plusieurs contaminants détectés en aval de Drummondville (BPC, HAP, acides gras et résiniques). En 1991, la liste des industries pouvant engendrer de la pollution s'élevait à plus de 130, dont six papetières considérées comme étant très polluantes. Les autres industries oeuvrent essentiellement dans les secteurs de l'agroalimentaire, le revêtement et le textile.

Nos travaux de terrain et analyses en laboratoire nous ont conduit à délimiter spatialement la contamination des berges des rivières Saint-François et Massawippi. Plus de cent kilomètres de berges sont contaminées aux hydrocarbures C₁₀-C₅₀ entre les municipalités de Lennoxville et de Drummondville (Saint-Laurent *et al.*, 2003). À Lennoxville, les traces de la contamination remontent le long des berges de la rivière

Massawippi, un important tributaire de la Saint-François. Il est possible de suivre les traces de la contamination jusqu'à l'ancien site minier d'Eustis, fermé depuis 1939, que nous considérons ainsi comme étant la source probable des déversements qui ont conduit à la contamination des berges. Cette hypothèse a été émise après avoir constaté l'absence de contaminants dans les berges de la rivière Massawippi en amont du site minier.

La mine Eustis faisait partie d'un complexe minier regroupant aussi les mines de Capelton et d'Albert le long de la rivière Massawippi. Elle était un moteur important pour l'économie de la région entre les années 1863 et 1939 (Ross 1996). On y exploitait le cuivre, le soufre et le fer en quantité importante à l'époque. Ceci a causé de nombreux inconvénients aux résidents des environs (voir Ross 1996) au début du siècle et continue à avoir des répercussions aujourd'hui, notamment par le site dégradé et pollué de l'ancienne mine d'Eustis. La pollution de l'air était l'enjeu le plus important lors de l'exploitation de la mine à cause de la fonderie (fermeture en 1890) et de l'usine de transformation chimique du minerai (1889-1927). Encore aujourd'hui, la pollution de la rivière Massawippi demeure un problème important de cette région du Québec. Ces anciens sites miniers ont été pollués par les résidus des minerais de fer, de la silice et du cyanure, ce qui aurait entraîné un impact majeur sur la qualité des eaux, la vitalité des organismes vivants (faune benthique, poissons, etc.) et la végétation riveraine par endroit. Les résidus miniers se sont répandus jusqu'à la rivière Massawippi, et possiblement au-delà, et d'importantes quantités de scories sont encore présentes aujourd'hui. Il est fort probable que les sédiments du lit de la rivière contiennent des concentrations élevées de résidus ferreux, de cuivre, d'arsenic et de zinc (Ross 1996). Le terrain actuel de la mine Eustis est sans surveillance depuis sa fermeture en 1939 et sert de site de dépôts des résidus des pâtes et papiers. Possiblement que d'autres contaminants ont été enfouis dans le passé et se retrouvent maintenant recouverts de larges buttes revégétalisées.

Des recherches documentaires ont été effectuées afin de trouver des informations concernant les événements de pollution des cours d'eau de la région. La consultation de journaux d'époque, aux archives de la Société d'histoire de Sherbrooke, a permis d'identifier deux événements survenus en octobre 1955 et en mai 1963¹ qui pourraient être liés à la présence de contaminants dans les berges des deux cours d'eau sur une aussi grande distance. L'objectif principal de ces travaux est donc de circonscrire la zone touchée par la pollution et de faire un lien entre les deux événements répertoriés dans les archives et la contamination retrouvée aujourd'hui dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi. Les méthodes utilisées pour caractériser les sites à l'étude sont la dendrogéochimie, couplée avec la dendrochronologie, et l'estimation des taux sédimentaires par la datation au plomb 210. L'application de la datation au plomb 210 à pour but aussi de comparer deux méthodes de calcul des taux sédimentaires (modèles CRS et CF-CS) dans le but de préciser lequel modèle est le plus fiable pour ces environnements fluviaux dynamiques. Des analyses complémentaires se sont ajoutées, dont l'identification des différents contaminants présents dans les sédiments, ainsi que les analyses physico-chimiques de sols (texture, C.O.%) pour les différents sites d'échantillonnage.

1.2 Revue de littérature

1.2.1 HYDROCARBURES

Les hydrocarbures, tout comme la majorité des polluants, sont des contaminants dont on retrouve facilement les traces dans l'environnement (Christensen *et al.*, 1996; Malawska et Wilkomirski, 2000; Cozzarelli *et al.*, 2001; Dror *et al.*, 2001; Nikanorov et Stradomskaya, 2003). Les fuites d'hydrocarbures représentent environ 10 000 à 15 000 nouveaux cas de contamination par année aux États-Unis seulement (Aelion, 1996). Les hydrocarbures d'origine anthropique sont identifiables par leurs concentrations élevées alors que ceux d'origine naturelle ne se retrouvent que sous forme de traces (Malawska et Wilkomirski, 2000). Plusieurs conditions vont influencer la déposition des hydrocarbures dans les sédiments des berges et du lit d'une rivière après un événement de pollution : la vitesse du courant (débit), le tracé de la rivière (sinuosité), la configuration des rives (morphométrie) et la composition et les propriétés mêmes des hydrocarbures déversés (Mochalova *et al.*, 2002). Si tous ces critères font varier la déposition du polluant selon les endroits, il faut néanmoins noter que 90% de ceux-ci sont habituellement absorbés par les sédiments du lit des rivières et/ou le long des berges (Nikanorov et Stradomskaya, 2003). Une fois absorbés par les sédiments, les hydrocarbures légers (gazoline, diesel, etc.) peuvent migrer et ainsi se répandre à travers les couches verticales et latérales du sol (Cozzarelli *et al.*, 2001). Cette migration est facilitée en période estivale, puisque l'activité microbienne est plus intense et augmente la concentration des fractions colloïdales (matière organique fragmentée par l'action des microorganismes) dans le sol, augmentant ainsi la mobilité des hydrocarbures dans les milieux sédimentaires (sols poreux par exemple) (Kim *et al.*, 2003).

Plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'absorption des contaminants dans le sol, à commencer par la présence de matière organique. Cette dernière favorise une plus grande rétention d'eau dans les sédiments et contribue de la même façon à la rétention des hydrocarbures et des métaux lourds (Bubb et Lester, 1996; Hayden *et al.*, 1997). On sait aussi que la concentration des contaminants décroît habituellement des textures fines aux textures grossières (limon argileux, limon, sable loameux, sable fin, etc.) et en fonction de la profondeur (Bubb et Lester, 1996; Nikanorov et Stradomskaya, 2003). Les concentrations de contaminants retrouvés varient aussi dans le temps. Plusieurs phénomènes peuvent affecter les concentrations, à commencer par le lessivage des sédiments lors des nombreuses fluctuations de la nappe phréatique et des niveaux d'eau de la rivière (Lee *et al.*, 2001; Ciszewski et Malik, 2004). L'accroissement de l'interface hydrocarbure-eau permet aussi de diminuer les concentrations des polluants puisque l'oxydation biologique se retrouve ainsi intensifiée et que les microorganismes présents peuvent utiliser les hydrocarbures comme nutriments (Mochalova *et al.*, 2000). Le nombre de microorganismes pouvant utiliser les hydrocarbures en tant que nutriments comprend plus de 200 espèces différentes. Enfin, certaines conditions présentes (vagues, variations de pH, fluctuations du niveau d'eau, dragage, etc.) peuvent remettre les contaminants en circulation et entraîner ainsi de la pollution secondaire par leur remobilisation (Nikanorov et Stradomskaya, 2003). En somme, lors d'une simulation du transport des hydrocarbures (modélisation) en milieu fluvial, plusieurs paramètres doivent être considérés, tels que l'advection, la diffusion, la dispersion, l'absorption, les

différentes réactions chimiques et biologiques ainsi que les échanges d'ions du type d'hydrocarbure déversé (Aelion, 1996), ce qui implique l'utilisation de modèles très complexes.

1.2.2 DENDROCHRONOLOGIE ET DENDROGÉOCHIMIE

À notre connaissance, ce projet de recherche est le premier à tenter l'application de la dendrogéochimie à une problématique de contamination des sédiments d'une rivière aux hydrocarbures non chlorés, soit les hydrocarbures C_{10} - C_{50} . En général, les études en dendrogéochimie sont associées à des cas de contamination par des métaux lourds. La dendrochronologie et la dendrogéochimie sont des sciences qui utilisent les cernes de croissance du bois en tant qu'indicateurs d'événements naturels ou anthropiques survenus dans le passé, dont les contaminations environnementales des eaux et des sols (Vroblesky et Yanosky, 1990; Hagemeyer, 1995; Yanosky et Vroblesky, 1995; Bégin *et al.*, 1997; Yanosky *et al.*, 2001). Autant des variations climatiques abruptes peuvent avoir une influence marquée sur la croissance des arbres (Gamache et Payette, 2004), de la même façon, un événement de contamination peut être décelé sur la croissance d'un arbre (Yanosky *et al.*, 2001). Ces événements peuvent donc être détectés à travers la croissance des cernes de l'arbre (dendrochronologie) et par la composition chimique des cernes, à même les cellules du bois (dendrogéochimie). Rappelons que la majorité des études dendrogéochimiques portent sur des cas de contamination par des métaux lourds détectés dans les cernes de croissance (Vroblesky et Yanosky, 1990; Yanosky et Vroblesky, 1992; Hagemeyer, 1995; Smith et Shortle, 1996; Vroblesky *et al.*, 1999) et rares sont les études utilisant la dendrochronologie et la dendrogéochimie pour détecter la contamination de sédiments aux hydrocarbures.

À ce titre, une étude récente menée par Yanosky *et al.* (2001) a permis de détecter et de dater une contamination aux hydrocarbures chlorés dans un aquifère du centre-sud du Massachusetts. Ces chercheurs ont retracé le chlorure dans les cernes de croissance des arbres comme indicateur de la présence des hydrocarbures chlorés dans l'aquifère, ce qui a permis aussi de dater la contamination. Ils ont été en mesure d'identifier deux événements de pollution distincts reliés à la contamination de l'aquifère. En fait, cette étude pionnière de Yanosky *et al.* (2001), utilisant conjointement les méthodes dendrochronologiques et dendrogéochimiques, a ouvert en quelque sorte de nouveaux axes de recherche, permettant notamment la datation d'événements de pollution, autres que ceux par les métaux lourds, ainsi que la détection de divers types de contaminants à l'aide des cernes de croissance des arbres. Dans le cas des hydrocarbures C_{10} - C_{50} présents dans les sédiments de notre étude, les analyses ne permettent pas de retracer le chlorure dans les cernes, étant donné que les hydrocarbures identifiés sont non chlorés. Il s'agit donc d'analyser les concentrations chimiques de plusieurs métaux qui peuvent être reliés aux hydrocarbures (aluminium, nickel, cuivre, arsenic, cadmium, strontium, zinc), mais en particulier le plomb qui était présent dans les produits pétroliers jusqu'en 1990, année où le plomb fut définitivement retiré de la production pétrolière au Canada et aux États-Unis (Règlement sur l'essence, <http://lois.justice.gc.ca/fr/C-15.31/DORS-90-247/texte.html>).

1.2.3 ESTIMATION DES TAUX SÉDIMENTAIRES PAR LA DATATION AU PLOMB 210

La deuxième méthode que l'on tente d'appliquer pour dater l'événement de contamination est l'estimation des taux de sédimentation à l'aide du plomb 210. Par cette méthode, on peut en arriver à dater la couche de sédiments qui contient les polluants et ainsi évaluer si cette datation pourrait correspondre à l'année à laquelle se seraient produit le ou les déversements. L'évaluation des taux de sédimentation s'effectue par le calcul des concentrations des radionucléides du plomb; c'est-à-dire qu'elle fournit une relation entre la profondeur et le temps de désintégration du plomb 210 (Courcelles, 1995; Stokes et Walling, 2003). Il existe deux types de plomb dont on peut mesurer les concentrations: le plomb soutenu (provenant de la désintégration du radium (^{226}Ra) provenant de l'uranium-238 (^{238}U)) et le plomb non soutenu provenant directement de l'atmosphère (Sorgente *et al.*, 1999). De façon naturelle, le plomb est donc le produit de la décomposition de l'uranium 238 qui a une demi-vie de 22,26 ans (Walling et He, 1997). Le plomb que l'on cherche à mesurer pour l'estimation des taux de sédimentation est celui qui provient directement de l'atmosphère (Walling et He, 1994). Pour ce faire, on doit obtenir les teneurs de plomb provenant de la décomposition du ^{226}Ra que l'on doit soustraire de celles obtenues pour le ^{210}Pb total lors des analyses (Walling et He, 1997). Toujours selon ces mêmes auteurs, l'accumulation du plomb est constante d'année en année, ce qui permet d'estimer les taux sédimentaires sur des périodes plus ou moins longues (50 à 150 ans). La désintégration du plomb s'effectue de telle façon que les concentrations sont habituellement élevées en surface et décroissent exponentiellement avec la profondeur (Courcelles, 1995). Le plomb 210 est le résultat de plusieurs processus: atmosphérique, transformation biologique et chimique, sédimentation, érosion, transport par captation, redistribution horizontale, mobilité après déposition, remaniement chimique et biologique, etc. (Sorgente *et al.*, 1999). La distribution dans le sol du plomb atmosphérique peut être influencée par son interaction avec les différentes utilisations du sol, l'érosion et le transport des sédiments (Walling et He, 1999). En sol cultivé, les données sont plus uniformes sur toute la profondeur à cause des remaniements causés par les labours.

Il existe plusieurs techniques de datation du ^{210}Pb : la spectrométrie alpha, bêta et gamma. Les analyses utilisées dans cette étude se font séparément. Le choix s'effectue entre la spectrométrie bêta à l'aide d'un comptage de ^{210}Bi (Bismuth) et la spectrométrie alpha à l'aide de la mesure du ^{210}Po (Polonium) (Courcelles, 1995). Le ^{210}Pb total a donc été analysé à l'aide de la spectrométrie alpha, plus précise que la spectrométrie gamma et plus flexible que la spectrométrie bêta selon Courcelles (1995). Les analyses du ^{226}Ra ont été effectuées par la méthode *Thermal ionization mass spectrometry* (TIMS) selon le protocole élaboré par Ghaleb *et al.* (2004). Une fois les deux analyses terminées, les données recueillies permettent de calculer les taux de sédimentation. Plusieurs méthodes de calculs peuvent ainsi être utilisées dont les méthodes CF-CS (flux constant - sédimentation constante) et CRS (taux constant d'approvisionnement) (Sorgente *et al.*, 1999). Dans notre étude, les deux méthodes ont été appliquées afin d'évaluer lesquelles des deux fournissaient les résultats les plus probants pour des milieux fluviaux très

dynamiques comme ceux des rivières Saint-François et Massawippi. La méthodologie complète de ces calculs est présentée dans le chapitre trois de ce mémoire.

La datation des sédiments à l'aide du plomb 210 est habituellement utilisée en milieu lacustre (Sorgente *et al.*, 1999). Il faut donc tenir compte du fait que les rivières Saint-François et Massawippi étudiées dans ces travaux représentent des milieux où les remaniements de sédiments sont fréquents, ce qui peut fausser les résultats. Ceux-ci devront donc être analysés avec une certaine prudence, puisque la sédimentation et l'érosion sont des phénomènes très actifs dans ces cours d'eau et que de nombreux événements d'inondation y ont lieu. L'évaluation des taux de sédimentation à l'aide de cette méthode de datation permettra d'estimer l'âge des différentes couches de sols et ainsi dater approximativement les sédiments contaminés par les hydrocarbures C₁₀-C₅₀.

1.3 Résultats

1.3.1 DISTRIBUTION SPATIALE DES SÉDIMENTS CONTAMINÉS

Les observations faites lors des campagnes d'échantillonnage, ainsi que les différents échantillons prélevés, ont permis de constater que l'étendue de la contamination s'étend sur environ 103,5 kilomètres de berges des rivières Saint-François et Massawippi, incluant les deux rives. Les premières traces de contaminants dans les sédiments des berges apparaissent le long de la Massawippi, à la hauteur du site de l'ancienne mine Eustis, tandis que les dernières traces de contaminants sont trouvées à la plage municipale de Drummondville, sur la rivière Saint-François. On a observé aussi des sédiments contaminés sur six îles situées entre Windsor et Drummondville. Le calcul de la distance des berges comportant des sédiments contaminés aux hydrocarbures C₁₀-C₅₀ a été effectué à l'aide du logiciel MapSource 5.2 (1999-2003). Aucune trace de contamination n'a été identifiée sur la rivière Saint-François en amont de l'embouchure de la rivière Massawippi. De même, en amont de la mine Eustis, les berges sont exemptes de traces d'hydrocarbures.

L'épaisseur de la couche de sédiments contaminés varie selon les différentes stations. Le minimum observé est de 1 à 3 cm à la plage municipale de Drummondville, tandis que l'épaisseur maximale est de plus d'un mètre dans les berges de la rivière Massawippi. Ailleurs, l'épaisseur des sédiments contaminés peut varier entre 5 et 50 cm. Selon différents indices observés sur le terrain (coloration, épaisseur des sédiments, odeurs prononcées), ce sont les berges de la rivière Massawippi qui sont les plus contaminées. Il est probable que l'événement de pollution de 1955 soit celui ayant provoqué la contamination qu'on retrouve aujourd'hui dans les berges. En effet, l'article de journal mentionne que la rivière Saint-François est polluée sur une distance de 45 milles de long. Par contre, cet article ne spécifie en rien la source probable de cette pollution. Un autre article de journal daté de 1963 mentionne, quant à lui, que la pollution est circonscrite aux environs de la municipalité de Sherbrooke. Il est donc moins probable que ce dernier événement explique la contamination retrouvée dans les berges situées à plusieurs dizaines de kilomètres de Sherbrooke.

1.3.2 CONCENTRATION DES CONTAMINANTS

Tout comme l'épaisseur de la couche de sédiments contaminés, les concentrations en contaminant sont variables d'une station à l'autre. Au total, neuf échantillons de sédiments ont été analysés dans le but d'obtenir les concentrations de différents contaminants possiblement présents dans les sédiments. Trois échantillons ont été analysés pour les hydrocarbures C₁₀-C₅₀, les métaux lourds, les HAP (hydrocarbures aromatiques polycyclique) et les BPC (biphényles polychlorés cangénères), tandis que cinq échantillons ont été analysés pour l'obtention des concentrations en hydrocarbures C₁₀-C₅₀. Parmi ces contaminants, seuls les hydrocarbures C₁₀-C₅₀ posent problèmes. Les analyses n'ont révélé aucune trace de BPC dans les sédiments et les HAP et les métaux lourds ont des concentrations sous les normes édictées par le ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) (Tableau 1.1). La plus faible concentration d'hydrocarbures, 60 mg/kg de matière sèche, se retrouve dans l'échantillon provenant de la plage municipale de Drummondville. Il est intéressant de noter que 60 mg d'hydrocarbures C₁₀-C₅₀ par kilogramme de matière sèche est la limite de détection des hydrocarbures. Les sédiments de la région de Windsor sont ceux ayant les concentrations les plus élevées soit : 560, 340 et 582 mg/kg de matière sèche. Selon les barèmes du MDDEP (2003), ces concentrations font parties de la classe de qualité des sols B qui conduit à des restrictions sur les possibilités d'affectation des sols. Lorsque l'on se dirige en amont de Windsor, vers le site de la mine Eustis, on constate que la concentration des hydrocarbures est plus faible mais que l'épaisseur de la couche est plus importante. Le taux de contamination est de moins de 80 mg/kg à l'embouchure de la rivière Massawippi. Sur les berges de celle-ci, entre Lennoxville et Eustis, les taux sont de 87 mg/kg et de moins de 60 mg/kg. Un échantillon prélevé à même le site de l'ancienne mine a aussi été analysé et est contaminé à 380 mg/kg de matière sèche, ce qui tend à confirmer que la mine est fort probablement le lieu où c'est produit le ou les déversements des polluants.

1.3.3 GRANULOMÉTRIE ET DESCRIPTION DES PROFILS

Pour mieux comprendre les différences observées dans les concentrations des contaminants aux différentes stations, on s'est interrogé à savoir si les variations texturales et les concentrations en carbone organique (C.O.) des sédiments pouvaient expliquer quelque peu ces variations. Ainsi, des descriptions détaillées de cinq profils de sols ont été réalisées pour lesquels ont été prélevés des échantillons de sédiments à chaque horizon suivant les méthodes du *Système canadien de classification des sols* (SCCS, 2002). La granulométrie a été effectuée par le laboratoire Agro Enviro Lab de La Pocatière à l'aide de la méthode Boyoucos. Ces analyses nous ont démontré que les classes texturales sont passablement semblables sur les berges des deux rivières à l'étude. Les classes texturales dominantes sont les sables très fins aux limons sableux fins à très fins. Les valeurs de carbone organique proviennent des travaux de Luc Lavoie (2005) et leurs concentrations sont relativement semblables dans les sols des berges analysées, elles varient entre 0,86% et 3,16% avec une valeur moyenne de 1,72%. En

somme, les valeurs texturales et les taux de matière organique sont très semblables d'une station à l'autre, et n'apportent pas d'éclaircissement quant aux variations observées dans les concentrations des contaminants. Les données détaillées concernant cette section sont d'ailleurs présentées dans le chapitre trois du présent mémoire.

1.3.4 ANALYSES DENDROCHRONOLOGIQUES ET DENDROGÉOCHIMIQUES

Les analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques ont été effectuées sur le spécimen d'arbre (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.), le plus âgé de la station de Windsor. Cette dernière est l'une des seules stations qui présente une forte contamination au-delà des normes du MDDEP (2003). Il a été pratiquement impossible de trouver des individus assez âgés pour couvrir la période pré-contamination (avant 1955) et assez longue pour permettre de bien identifier l'arrivée des contaminants dans les cernes de croissance de l'arbre et la période post-contamination. De plus, la majorité des arbres identifiés sur les berges des rivières Saint-François et Massawippi sont des érables argentés qui ne sont nullement recommandés pour les analyses dendrogéochimiques en raison de la forte diffusion radiale qui les caractérise (Bégin *et al.*, 1997). L'individu qui a donc été conservé pour toutes les analyses est un frêne de Pennsylvanie âgé de 76 ans. Les mesures des cernes de croissance concordent d'un rayon à l'autre, sauf pour un échantillon sur lequel des correctifs ont été effectués. Pour ne pas fausser les résultats, cet échantillon a été exclu des analyses dendrogéochimiques. Selon la dendrochronologie, les années de croissance les plus faibles sont les années 1981, 1985, 1991 et 2000, ce qui ne correspond pas, par ailleurs, aux années associées aux événements de contamination (soit 1955 et 1963).

Les analyses dendrogéochimiques ont été réalisées sur le même spécimen d'arbre (station de Windsor). Les résultats de ces analyses concernent les métaux suivants: aluminium, arsenic, nickel, cuivre, cadmium, strontium, zinc et plomb. Les concentrations en plomb sont les plus significatives. En effet, une hausse importante des teneurs en plomb ($\mu\text{g/g}$ en ppm) survient en 1958, soit trois ans après l'événement de pollution de 1955. Ces teneurs retombent vers 1962 pour ensuite avoir une seconde hausse moins marquée en 1968, soit cinq ans après l'événement de 1963. La hausse marquée en 1958 apparaît comme un signal clair de la réponse de l'arbre à l'événement de contamination survenue en 1955. Le délai de trois ans peut s'expliquer par une réponse physiologique tardive de l'arbre et par la faible mobilité du plomb dans le xylème des arbres (Cutter et Guyette, 1993). Pour ce qui est de la hausse de 1968, il semble peu probable qu'elle soit reliée à l'événement de 1963 puisque le délai est plus long et que cet épisode de pollution avait été circonscrit aux environs de Sherbrooke, soit à plus de 20 kilomètres en amont de Windsor. On sait que l'accumulation de contaminants, comme le plomb, se fait à partir du système racinaire de l'arbre jusque dans la partie aérienne, ce qui expliquerait le délai observé entre l'événement de contamination et la réponse de l'arbre à l'absorption des contaminants. L'absorption des éléments contenus dans le sol par les racines de l'arbre dépend de l'équilibre des concentrations de ceux-ci, entre l'aubier et le duramen de l'arbre, de la quantité de macronutriments versus les métaux, de la solubilité des ions, du type de sol et du pH

(Padilla et Anderson, 2002). Les résultats concernant les autres métaux analysés ne montrent pas de signaux clairs concernant les événements de contamination de 1955 et 1963, et leurs fluctuations sont très variables dans le temps. L'utilisation des métaux lourds a été plus souvent associée à des pollutions de résidus miniers ou industriels (Lecce et Pavlowsky, 2001; Ciszewski et Malik, 2004).

1.3.5 ANALYSES DU ^{226}Ra ET DU ^{210}Pb

Les sédiments de deux stations échantillonnées ont été analysés pour obtenir les concentrations de ^{226}Ra et de ^{210}Pb (STO-4 et MASO-2). La valeur de ^{226}Ra utilisée pour la station STE-1 est la moyenne du plomb soutenu pour la station STO-4. Ces deux stations sont situées de part et d'autre de la rivière Saint-François, presque vis-à-vis. Il a été convenu d'utiliser cette valeur et non celle fixée dans les travaux de Zhang (2000) pour les sédiments du Saint-Laurent et du lac Saint-Pierre, qui est de l'ordre de $0,8 \pm 0,1$ dpm/g. Il faut mentionner que les teneurs en ^{226}Ra dans les sédiments varient beaucoup géographiquement et que les stations échantillonnées dans notre étude sont situées à plus de 50 kilomètres du lac Saint-Pierre. Il est donc préférable d'utiliser une station-étalon (soit la station STO-4) pour obtenir des données plus fiables.

Les taux sédimentaires obtenus selon les méthodes CF-CS et CRS sont différents à chaque station. Pour obtenir l'âge de la couche de sédiments contaminés à chaque station, on calcule la valeur moyenne des différents taux de sédimentation obtenus par le modèle CRS, soit: 0,3147 cm/an (STO-4), 0,2598 cm/an (MASO-2) et 0,8021 cm/an (STE-1). Il suffit alors de diviser l'épaisseur du profil par le taux moyen de sédimentation et de soustraire le résultat obtenu de l'année d'échantillonnage, soit 2004. On obtient alors des datations remontant respectivement à 1320, 1522, et 1747 pour la couche contaminée. Selon le modèle CF-CS, les taux seraient de l'ordre de 1,1885 cm/an (STO-4), de 0,6082 cm/an (MASO-2) et de 2,7078 cm/an (STE-1), ce qui donne des datations de 1823, de 1798 et de 1928. Les écarts obtenus entre les deux méthodes sont significatifs. Les coefficients de corrélation associés à la méthode CF-CS sont faibles mais avec un taux de sédimentation moyen de 1,5 cm/an. Cette méthode donne des résultats s'approchant des observations effectuées sur le terrain qui nous ont permis de constater des accumulations de sédiments de crue variant entre 1,5 et 3,5 cm selon les endroits. Le modèle CRS considère les pics d'activité possible dans le profil en tenant compte du fait que les taux de sédimentation ne sont pas constants dans le temps. Les taux obtenus à l'aide de ce modèle sont presque trois fois inférieurs à ceux calculés à partir du modèle CF-CS. Il apparaît plus probable que les datations provenant du modèle CF-CS se rapprochent des valeurs réelles. D'ailleurs, ils s'apparentent davantage aux observations de terrain faites au moment de décrues (printemps et automne 2003) à différents sites. Les détails concernant la méthodologie et les résultats de cette section sont également inclus dans le chapitre trois du mémoire.

1.4 Conclusion

Les travaux de recherche menés sur les sédiments contaminés des berges des rivières Saint-François et Massawippi ont permis d'identifier la nature des contaminants, tout en délimitant l'étendue précise de la contamination. Les sédiments contaminés se retrouvent sur plusieurs kilomètres dans les berges de ces deux rivières, plus précisément entre l'ancien site minier d'Eustis (Massawippi) et la plage publique de la municipalité de Drummondville (Saint-François). La délimitation de cette zone porte à croire que les contaminants ont été déversés à partir du site de la mine Eustis, laquelle a été fermée en 1939 et sert aujourd'hui de lieu de dépôts des résidus des pâtes et papiers. Quant à la nature des polluants, les analyses effectuées ont mis en évidence la présence d'hydrocarbures C_{10} - C_{50} dans tous les échantillons prélevés, bien que les concentrations sont considérées comme des sols contaminés uniquement dans les environs de Windsor, selon les normes du MDDP (2003).

Les résultats obtenus par la dendrogéochimie permettent de dater l'événement de contamination grâce aux concentrations de plomb détectées dans les cernes de croissance de l'arbre sélectionné (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.). Un délai peut être enregistré entre l'année de la contamination et l'apparition de traces des polluants dans les cernes de l'arbre, notamment par la faible mobilité (du plomb par exemple) dans le xylème des arbres. Cette méthode permet de cibler les années potentiellement associées à un ou plusieurs événements de pollution. Dans la mesure du possible, il serait davantage utile d'échantillonner un certain nombre de spécimens d'arbres afin de comparer les graphiques entre chaque spécimen et de mieux valider les résultats obtenus. Ce qui n'a pu être fait dans le cadre de cette étude en raison de l'absence d'arbres suffisamment âgés et appropriés (sans diffusion latérale des contaminants) pour réaliser les analyses dendrogéochimiques.

Les couches contaminées dans les profils de sol ont servi à évaluer les taux de sédimentation le long des berges dans le but de préciser l'année de la contamination, et ce à partir des méthodes de datation au plomb par l'analyse du ^{210}Pb et du ^{226}Ra , en comparant deux modèles d'application, soit les modèles CRS (taux constant d'approvisionnement) et CF-CS (flux constant - sédimentation constante). Les résultats obtenus sont très variables d'un modèle à l'autre. Les écarts de datation obtenus varient de 181 ans (STE-1), 276 ans (MASO-2) à 503 ans (STO-4). Les taux sédimentaires moyens selon le modèle CF-CS sont de 1,5 cm/an, tandis que ceux du modèle CRS sont de 0,46 cm/an. Le modèle CF-CS, malgré ses défauts, se rapproche davantage de nos observations de terrain qui fournissent des valeurs de 1,5 à 3,5 cm d'épaisseur de sédiments accumulés, lors de deux épisodes de décrue (printemps et automne 2003). L'application de ces deux modèles n'a pas permis toutefois de préciser l'année de la contamination, bien que la date obtenue à la station STE-1 (année 1928) est celle qui se rapproche le plus de la date présumée de la contamination, soit l'année 1955.

Références de l'introduction générale

- Aelion, C.M., 1996. Impact of aquifer sediment grain size on petroleum hydrocarbon distribution and biodegradation, *Journal of Contaminant Hydrology* 22, pp. 109-121.
- Bégin, C., Cloutier, J., Laflèche, M.R., 1997. Évaluation environnementale d'un espace libre associé à la trame verte de Montréal dans une perspective de valorisation : une approche dendrogéochimique. Institut national de la recherche scientifique, Énergie, Mines et Ressources Canada, pp. 27-37.
- Berryman, D., 1996. Le bassin versant de la rivière Saint-François: contamination de l'eau par les métaux lourds et certaines substances toxiques organiques. Québec, Ministère de l'environnement et de la faune, 28 pp.
- Berryman, D., Primeau, S., Richard, Y., St-Onge, J., 1996. Le bassin versant de la rivière Saint-François: État de l'écosystème aquatique et contamination par les substances toxiques. Québec, Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, 47 pp.
- Berryman, D., St-Onge, J., Gendron, A., Brochu, C., 2003. L'impact d'anciens parcs à résidus miniers sur la qualité de l'eau et les communautés benthiques de la rivière Massawippi et des ruisseaux Eustis et Capel. Québec, Ministère de l'Environnement, 47 pp.
- Bubb, J.M., Lester, J.N., 1996. Factors controlling the accumulation of metals within fluvial systems. *Environmental Monitoring and Assessment* 41, 87– 105.
- Christensen, E.R., Li, A., Ab Razak, I.A., Ni, F., Gin, M.F., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Milwaukee harbor estuary, Wisconsin, U.S.A. *Water, Air and Soil Pollution* 101, 417-434.
- Ciszewski, D., Malik, I., 2004. The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mala Panew River Valley, southern Poland. *Geomorphology* 58, 161-174.
- Courcelles, M., 1995. Protocole analytique de la détermination de l'activité du plomb 210 dans les sédiments, Université du Québec à Montréal.
- Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., Baedecker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P., Tuccillo, M.E., 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 369-385.

- Cutter, B.E., Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice for dendrochemistry studies. *Journal of Environment Quality* 22, 611-619.
- Dror, I., Gerstl, Z., Yaron, B., 2001. Temporal changes in kerosene content and composition in field soil as result of leaching. *Journal of Contaminant Hydrology* 48, 305-323.
- Gamache, I., Payette, S., 2004. Height growth response of tree line black spruce to recent climate warming across the forest-tundra of eastern Canada, *Journal of Ecology*, 92, pp. 835-845.
- Ghaleb, B., E. Pons-Branchu, and Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 19(7), pp. 906-910.
- Groupe de travail sur la classification des sols, 2002. Le système Canadien de classification des sols, 3^{ie} Édition, Direction générale de la recherche, Ministère de l'Agriculture et de Agro-Alimentaire du Canada, Publication 1646, Ottawa, 196 pp.
- Hagemeyer, J., 1995. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. In: Markert, B. (Ed.), *Plants as Biomonitors*, VCH, Weinheim, pp. 541-563.
- Hayden, N.J., Voice, T.C., Wallace, R.B., 1997. Residual gasoline saturation in unsaturated soil with and without organic matter, *Journal of Contaminant Hydrology* 25, pp. 271-281.
- Kim, S.-B., Corapcioglu, M.Y., Kim, D.J., 2003. Effect of dissolved organic matter and bacteria on contaminant transport in riverbank filtration, *Journal of Contaminant Hydrology* 66, pp. 1-23.
- Lavoie, L., Saint-Laurent, D. and St-Laurent, J., Accepté Octobre 2005. Analyse pédologique et sédimentologique des sols alluviaux et des paléosols des terrasses d'inondation, *Canadian Journal of Soil Science*.
- Lecce, S.A., Pavlowski, R.T., 2001. Use of mining-contaminated sediment tracers to investigate the timing and rates of historical flood plain sedimentation, *Geomorphology* 38, pp. 85-108.
- Lee, J.-Y., Cheon, J.-Y., Lee, K.-K., Lee, S.-Y., Lee, M.-H., 2001. Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology* 50, pp. 139-158.

- Malawska, M., Wilkomirski, B., 2000. An analysis of soil and plant (*Taraxacum Officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Glowna, Poland, Water, Air and Soil Pollution 127, pp. 339-349.
- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Faune (MDDEP), 2003. Guide de caractérisation des terrains, Publications du Québec, Montréal, 124 pp.
- Ministère de l'Environnement et de la Faune (MEF), 1996. État de l'écosystème aquatique du bassin versant de la rivière Saint-François: 1991-1995, Direction des systèmes aquatiques, Québec, 11 pp.
- Mochalova, O.S., Antonova, N.M., Gurvich, L.M., 2002. The role of dispersants in the processes of oil transformation and oxidation in aquatic environment Water Resources 2, pp. 202-205.
- Nikanorov, A.M., Stradomskaya, A.G., 2003. Oil products in bottom sediments of freshwater bodies, Water Resources 1, pp. 98-102.
- Padilla, K.L., Anderson, K.A., 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change, Chemosphere 49, pp. 575-585.
- Ross, W.G., 1996. Three Eastern Townships mining villages since 1863 : Albert Mines, Capelton, Eustis, Collection du Patrimoine, Sherbrooke, Les Productions GGC, 171 pp.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Lavoie, L., 2003. Caractérisation des berges et évaluation des taux de contamination par les hydrocarbures et autres contaminants. Section du bassin de la rivière Saint-François – Québec, Rapport préliminaire (Rapport interne non publié), UQTR, décembre 2003. URL : http://www.uqtr.ca/geographie/publications_sci.shtml
- Smith, K.T., Shortle, W.C., 1996. Tree biology and dendrochemistry, In : Dean, J.S., Meko, D.M. et Swetnam, T.W. (Eds), Tree Rings, Environment and Humanity, Radiocarbon, University of Arizona, Tucson, pp. 629-635.
- Sorgente, D., Frignani, M., Langone, L. and Ravaioli, M., 1999. Chronology of marine sediments - Interpretation of activity-depth profiles of ^{210}Pb and other radioactive tracers part I, Bologna, Consiglio Nazionale Delle Ricerche Istituto Per la Geologia Marina Bologna, Technical Report no. 54.
- Stokes, S. and Walling, D.E., 2003. Radiogenic and isotopic methods for the direct dating of fluvial sediments, Tools in Fluvial Geomorphology, pp. 233-267.
- Vroblesky, D.A., Yanosky, T.M., 1990. Use of tree-ring chemistry to document historical ground-water contamination events, Ground Water 28, pp. 677-684.

- Vroblesky, D.A., Nietch, C.T., Morris, J.T., 1999. Chlorinated Ethenes from groundwater in tree trunks, *Environmental Science and Technology* 33, pp. 510-515.
- Walling, D.E. and He, Q., 1994. Rates of overbank sedimentation on the flood plains of several British rivers during the past 100 years, in *Variability in Stream Erosion and Sediment Transport (Proceedings of the Canberra Symposium, December 1994)*, IAHS Press, Wallingford, UK 224, pp. 203-210.
- Walling, D.E. and He, Q., 1997. Investigating spatial patterns of overbank sedimentation on river floodplains, *Water, Air, and Soil Poll.* 99, pp. 9-20.
- Walling, D.E. and He, Q., 1999. Use of fallout lead-210 measurements to estimate soil erosion on cultivate land, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63(5), pp. 1404-1412.
- Yanosky, T.M., Vroblesky, D.A., 1992. Relation of nickel concentrations in tree rings to groundwater contamination, *Water Resources Research* 28, pp. 2077-2083.
- Yanosky, T.M., Vroblesky, D.A., 1995. Element analysis of tree rings in ground-water contamination studies, In : Lewis, T.E., *Tree rings as indicators of Ecosystem Health*, CRC Press, Boca Raton, pp. 177-205.
- Yanosky, T.M., Hansen, B.P., Schening, M., 2001. Use of tree rings to investigate the onset of contamination of a shallow aquifer by chlorinated hydrocarbons, U.S. Geological Survey, *Journal of Contaminant Hydrology* 50, pp. 159-173.
- Zhang, D., 2000. Flux de radio-isotopes à courte période dans les bassins marins marginaux de l'est canadien, Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 193 pp.
-
- ⁱ La rivière Saint-François, polluée sur une distance de 45 milles, *La Tribune*, Sherbrooke, 25 octobre 1955.
- La rivière Saint-François est couverte de grandes mares d'huile - Origine inconnue, *La Tribune*, Sherbrooke, 17 mai 1963.

Tableau 1.1 Critère générique pour des sols contaminés - Hydrocarbures.

Concentration des hydrocarbures en mg/kg de matière sèche (ppm)

Hydrocarbures	Classe A	Classe B	Classe C
C ₁₀ -C ₅₀	<100	100 - 700	700 - 3500

(Source : MEF, 1996; Beaulieu, 1998)

CHAPITRE II

RÉPARTITION SPATIALE DES SÉDIMENTS CONTAMINÉS DES BERGES DES RIVIÈRES SAINT-FRANÇOIS ET MASSAWIPPI ET APPLICATION DES MÉTHODES ISOTOPIQUES ^{210}Pb ET ^{226}Ra DANS L'ÉVALUATION DES TAUX SÉDIMENTAIRE ET ESSAI DE DATATION DES ÉVÉNEMENTS DE CONTAMINATION PAR LES MÉTHODES DENDROCHRONOLOGIQUES ET DENDROGÉOCHIMIQUES.

Titre court : Méthodes dendrochronologiques et dendrogéochimiques pour la datation de
sédiments contaminés aux hydrocarbures (Québec, Canada).

J. St-Laurent¹, D. Saint-Laurent² et Bassam Ghaleb³

Université du Québec à Trois-Rivières

¹ Sciences de l'environnement, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7,
julien.st-laurent@uqtr.ca

² Géographie, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7

Téléphone : (819) 376-5011 (poste 3674), télécopieur : (819) 376-5179

² Adresse de correspondance: Courriel : diane.saint-laurent@uqtr.ca

³ Université du Québec à Montréal, GEOTOP-UQAM-McGill, C.P. 8888, succ. Centre-
Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3P8

Article en traduction, sera soumis au périodique Water, Air and Soil Pollution

Résumé

Des sédiments contaminés aux hydrocarbures (C_{10} - C_{50}) ont été récemment découverts dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi (Saint-Laurent *et al.*, 2003). Cette étude vise d'une part à évaluer la répartition spatiale de la contamination le long des berges de ces rivières, à tenter d'évaluer les taux sédimentaires en comparant les modèles CRS (constant rate of supply) et CF-CS (constant flux - constant sedimentation) associés à la méthode au plomb 210 et à dater la période de contamination à partir des méthodes dendrochronologiques et dendrogéochimiques. L'échantillonnage pour les analyses du ^{210}Pb a été effectué à deux stations à Windsor et à une station sur la rivière Massawippi. Les sédiments prélevés à ces stations ont également été analysés pour obtenir leur activités en ^{226}Ra afin d'estimer l'activité de ^{210}Pb soutenu en supposant que ces deux radio-isotopes sont en équilibre radioactif. Les résultats obtenus sont variables d'une station à l'autre et selon les méthodes utilisées. Le modèle CRS fournit des taux sédimentaires annuels variables, ce qui correspond davantage à la dynamique fluviale des rivières étudiées, alors que le second modèle (CF-CS) fournit des taux fixes de sédimentation. L'échantillonnage pour la dendrochronologie et la dendrogéochimie a été effectué sur la rive est de la rivière Saint-François, à Windsor, où les concentrations d'hydrocarbures dans les sédiments sont parmi les plus élevées. Cinq carottes ont été prélevées sur un frêne de Pennsylvanie (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.). La dendrogéochimie a permis d'identifier la présence de différents métaux lourds dans les cernes. La concentration en plomb total dans les cernes de l'arbre augmente drastiquement vers 1958, ce qui est due à l'absorption du plomb provenant des sédiments contaminés aux hydrocarbures déversés possiblement en 1955.

Capsule : Cette étude est une première tentative pour vérifier les possibilités d'application de la dendrogéochimie pour la datation d'une contamination aux hydrocarbures non-chlorés (C_{10} - C_{50}) dans les sédiments.

Mots-clés : Sédiments contaminés, hydrocarbures, berges, dendrochronologie, dendrogéochimie, taux de sédimentation, ^{210}Pb , ^{226}Ra

2.1 Introduction

Dès le début de la période industrielle, les rivières et plans d'eau sont devenus rapidement des sites privilégiés pour les industries, profitant ainsi des facilités d'exploitation des ressources hydriques (potentiel hydroélectrique, utilisation d'un volume important d'eau, etc.). Ces activités industrielles ont entraîné dans bien des cas de graves problèmes de pollution et de contamination qui se retrouvent aujourd'hui dans plusieurs environnements lacustres et fluviaux. L'utilisation croissante des produits pétroliers sous différentes formes est venue s'ajouter aux autres sources de polluants dans l'environnement, dont on peut retrouver facilement les traces (Christensen *et al.*, 1996; Malawska et Wilkomirski, 2000; Cozzarelli *et al.*, 2001; Dror *et al.*, 2001; Nikanorov et Stradomskaya, 2003). Par exemple, la contamination anthropique par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est facilement identifiable par sa concentration élevée dans les sédiments qui dépasse largement les quantités infimes trouvées sous forme naturelle (Malawska et Wilkomirski, 2000). Récemment, différents chercheurs se sont intéressés à détecter les contaminants contenus dans les sédiments et les aquifères par l'utilisation des méthodes dendrochronologiques et dendrogéochimiques (Hagemeyer, 1995; Yanosky et Vroblesky, 1995; Bégin *et al.*, 1997; Yanosky *et al.*, 2001). Ces travaux ont démontré que l'utilisation des cernes de croissance des arbres peut servir d'indicateur à des événements de contaminations environnementales affectant les aquifères et les sols. Ces événements peuvent être détectés à travers les cernes de croissance de l'arbre (dendrochronologie) ou dans la composition chimique des cernes, à même les cellules du bois (dendrogéochimie). La majorité des études en dendrogéochimie porte sur des cas de contamination par des métaux lourds détectés dans les cernes de croissance (Vroblesky et Yanosky, 1990; Yanosky et Vroblesky, 1992; Hagemeyer, 1995; Smith et Shortle, 1996; Vroblesky *et al.*, 1999) et rares sont les études utilisant la dendrochronologie et la dendrogéochimie pour détecter la contamination de sédiments aux hydrocarbures. Une des études utilisant conjointement ces deux méthodes a été réalisée par Yanosky *et al.* (2001) pour détecter l'année précise de la contamination aux hydrocarbures chlorés dans un aquifère situé dans le centre-sud du Massachusetts. Les chercheurs voulaient vérifier si l'utilisation de

ces méthodes pouvait permettre de dater précisément un événement de contamination aux hydrocarbures chlorés en détectant le chlorure dans les cernes de croissance des arbres. Les résultats obtenus ont permis d'identifier deux événements de pollution distincts reliés à la contamination de l'aquifère. Cette étude pionnière de Yanosky *et al.* (2001) a permis en quelque sorte d'ouvrir de nouveaux axes de recherche, facilitant notamment la datation d'événements de pollution et la détection de divers types de contaminants pouvant être décelés dans les cernes de croissance des arbres, autres que les métaux lourds.

En regard à ces travaux, notre intérêt de recherche a porté sur un cas de contamination observé le long des berges des rivières Saint-François et Massawippi (Saint-Laurent *et al.*, 2003; Saint-Laurent et St-Laurent, 2004). Ce cas de contamination n'a jamais été recensé dans les rapports gouvernementaux, ni dans la littérature scientifique. Cette récente découverte a conduit à l'identification de sédiments contaminés aux hydrocarbures (C_{10} - C_{50}) qui couvrent plus d'une centaine de kilomètres de rive, entre les municipalités d'Eustis et de Drummondville (sud du Québec). La source probable de la contamination proviendrait d'un ancien site minier (mine d'Eustis), fermé depuis 1939, qui sert aujourd'hui de site d'enfouissement et d'entreposage des résidus de pâtes et papiers. Les objectifs de cette étude sont de déterminer, dans un premier temps, l'étendue spatiale de cette contamination aux hydrocarbures, et dans un deuxième temps, tenter d'évaluer les taux de sédimentation le long des berges. L'évaluation des taux sédimentaires a été faite à partir des repères visuels sur le terrain et avec l'utilisation des méthodes de datation au plomb par l'analyse du ^{210}Pb et du ^{226}Ra , tout en comparant deux modèles d'application, soit les modèles CRS (constant rate of supply) et CF-CS (constant flux - constant sedimentation). Dans un troisième temps, on tente de dater l'événement de contamination par l'application des méthodes dendrochronologiques et dendrogéochimiques. Outre l'étude de Yanosky *et al.* (2001), cette étude constitue une première de ce genre, en utilisant conjointement ces deux méthodes afin de préciser la datation de l'événement associé à la contamination des sédiments aux hydrocarbures.

2.2 Aire d'étude

La région à l'étude est située dans le bassin versant de la rivière Saint-François, lequel couvre une superficie de 10 230 km² (MEF, 1996), dont 14% se retrouve aux États-Unis. La rivière Saint-François est le cours d'eau principal de ce vaste bassin et prend sa source dans le lac-réservoir Saint-François situé dans la partie appalachienne pour se déverser vers le nord dans le fleuve Saint-Laurent à la hauteur du lac Saint-Pierre. L'importance des activités industrielles et agricoles dans le bassin de la rivière Saint-François a conduit à un suivi de la qualité des eaux par le ministère de l'Environnement, donnant lieu à de nombreux rapports gouvernementaux (Berryman, 1996; Berryman *et al.*, 1996; Berryman *et al.*, 2003). En 1991, on comptait plus de 130 industries susceptibles d'émettre des rejets polluants dans les différentes rivières du bassin, dont les industries des pâtes et papiers qui sont considérées comme très polluantes (Berryman *et al.*, 1996). Les rapports ministériels mentionnent que les eaux des rivières Saint-François et Massawippi ont subi une forte dégradation par les rejets industriels et agricoles, bien que la situation s'est améliorée depuis les années 1990. L'installation de systèmes de traitement des eaux dans la plupart des municipalités bordant la rivière Saint-François et ses principaux tributaires, au cours des années 1990-2000, aurait contribué à diminuer les concentrations de plusieurs contaminants détectés en aval de Drummondville (BPC, HAP, acides gras et résiniques). Contrairement au suivi de la qualité des eaux, il n'existe aucune étude sur la contamination des sédiments des rivières Saint-François et Massawippi, même si ces rivières traversent d'anciens sites industriels et miniers. Mentionnons que la rivière Massawippi, important affluent de la Saint-François, circule près d'un ancien site minier (mine Eustis) dont les activités se sont déroulées de 1863 à 1939 (Ross, 1996). Durant son exploitation, les minerais prélevés à ce site étaient le cuivre, le soufre et le fer, et entre 1889 et 1927, environ 34 000 tonnes de minerai auraient été extraites par année (Ross, 1996). On peut présumer qu'une partie des rejets miniers se retrouve aujourd'hui dans le lit de la rivière Massawippi.

2.3 Matériels et méthodes

2.3.1 RÉPARTITION SPATIALE DES CONTAMINANTS

Parallèlement aux campagnes de terrain, une consultation de documents d'archives et de journaux régionaux a été réalisée afin de trouver des informations additionnelles concernant la contamination des berges de la Saint-François et de la Massawippi. Les seules informations obtenues proviennent de journaux locaux indexés par la Société d'histoire de Sherbrooke¹, lesquels font références à deux cas de pollution sur la rivière Saint-François. Les deux événements seraient survenus en octobre 1955 et en mai 1963, mais aucun de ces articles ne précise ni la source, ni la nature de la contamination des berges. L'article de 1955 mentionne que la rivière Saint-François a été polluée sur plus de 45 milles de long, tandis que l'article de 1963 mentionne un cas de pollution circonscrit aux limites de la municipalité de Sherbrooke. Afin d'identifier la source probable de la contamination et d'évaluer la répartition spatiale des contaminants le long des berges, plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été menées au cours des années 2003 et 2004. La zone d'étude a été divisée en sections de cinq kilomètres à l'aide des cartes topographiques (MRN, 2001, 2002) et des cartes des zones à risques d'inondation (Environnement Canada, 1981) aux échelles 1 : 10 000 et 1 : 20 000. Au total, 24 stations d'échantillonnage et quatre stations d'observation ont été sélectionnées sur un parcours de 103,5 km de berges, incluant six îles sur la rivière Saint-François (Fig 2.1). Dans la section en amont de Windsor et en aval de Sherbrooke, seulement deux stations ont été retenues en raison de la prédominance du substrat rocheux le long des rives. Pour chaque station, une tranchée en bordure de la rive a été creusée afin d'atteindre les couches contaminées qui, dans certains cas, se trouvaient à plus d'un mètre de profondeur. Les données recueillies sur le terrain sont : la profondeur à laquelle les sédiments contaminés sont retrouvés, la distance séparant la tranchée de la rive, ainsi que la texture des sols (Tab. 2.1). Un relevé GPS (Global Positioning System) a été effectué à chaque station pour permettre ensuite leur localisation sur support cartographique à l'aide du logiciel ArcGIS (versions 8.2 et 9.0). Ensuite, les stations ont été positionnées sur des orthophotos à l'échelle du 1 : 40 000.

Ces travaux de terrain ont permis de circonscrire les secteurs riverains affectés par la contamination qui s'étend de la municipalité d'Eustis (rivière Massawippi) jusqu'à la municipalité de Drummondville (rivière Saint-François). À la lumière des données actuelles, nous présumons que des polluants, dont surtout des hydrocarbures, auraient été déversés à la hauteur de la rivière Massawippi (ancienne mine Eustis possiblement) et que ces polluants auraient suivi le courant sur des dizaines de kilomètres pour atteindre les environs de la municipalité de Drummondville, soit un parcours de plus d'une centaine de kilomètres (Fig.2.1).

2.3.2 ANALYSE DES CONTAMINANTS

Afin d'évaluer la nature et la concentration des contaminants, neuf échantillons de sédiments ont été prélevés aux stations qui présentaient des signes de plus forte contamination, et ce à partir d'indices visuels et olfactifs (épaisseur des sédiments contaminés, forte coloration, odeur prononcée). Des prélèvements de sédiments contaminés sur une plage publique (Drummondville) ont aussi été réalisés. Deux méthodes d'échantillonnage ont été effectuées : la première consiste à prélever des sédiments que l'on mélange dans un réceptacle pour s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon. Ceux-ci sont ensuite stockés dans des contenants stérilisés (au nombre de trois contenants par station) et réfrigérés sur place. Ces prélèvements ont servi pour les analyses des hydrocarbures C_{10} - C_{50} , des métaux lourds, des biphényles polychlorés cangénères (BPC) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). D'autres échantillons (5 au total) ont été réfrigérés dans des sacs hermétiques et envoyés dans un laboratoire spécialisé pour évaluer la concentration des hydrocarbures. Leurs analyses s'effectuent par chromatographie en phase gazeuse. La limite de détection des hydrocarbures C_{10} - C_{50} est de 60 mg/kg de matière sèche. Le protocole analytique a été réalisé par un laboratoire spécialisé (Biolab Inc.) accrédité par le ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs (MDDEP, 2005).

2.3.3 DESCRIPTION DES PROFILS DE SOL

La description morphologique des profils de sols a été réalisée à cinq stations situées le long de la rivière Saint-François (STE-1, STE-5 et STE-6) et de la rivière Massawippi (MASO-2 et MAS-13), en aval de Capelton (Fig. 2.1). Pour chacune de ces stations, les différents horizons du sol ont été identifiés sur le terrain selon les critères du Système canadien de classification des sols (SCCS, 2002). Pour chaque horizon du sol, l'épaisseur, la texture et la coloration (guide Munsell) ont été notées. Un échantillon de sol a été prélevé pour chacun des horizons des profils des stations d'échantillonnage afin d'évaluer la texture des sédiments suivant les classes granulométriques du SCCS (2002). Aussi, un échantillon prélevé sur le replat d'une terrasse (secteur de Windsor), et qui provient d'une fine accumulation déposée lors d'une crue récente (octobre 2005), a aussi été soumis pour une analyse granulométrique. Cette description morphologique a permis de bien positionner les limites des couches contaminées dans chacun des profils analysés.

2.3.4 ANALYSE DU PLOMB 210 (^{210}Pb)

La datation au plomb 210 est une méthode qui permet d'évaluer les taux de sédimentation par l'activité des radionucléides contenus dans les sédiments (Courcelles, 1995; Zhang, 2000; Stokes et Walling, 2003). Cette méthode est plus souvent utilisée pour des environnements lacustres (Sorgente *et al.*, 1999), bien qu'on l'utilise également en milieu fluvial (Walling et He, 1994; Walling et He, 1997; Stokes et Walling, 2003). La méthode ^{210}Pb permet d'établir une relation étroite entre la profondeur et le temps (Courcelles, 1995), sachant que l'activité de l'excès de ^{210}Pb diminue théoriquement de façon exponentielle, ce qui permet par ailleurs d'estimer le taux de sédimentation et de fournir une datation relative des sédiments. Il existe deux types de plomb 210 : le plomb 210 provenant directement de l'atmosphère (^{210}Pb en excès ou non soutenu) et celui produit *in situ* par la désintégration du radium (^{226}Ra), provenant de l'uranium-238 des sédiments analysés (plomb soutenu) (Sorgente *et al.*, 1999). D'après Walling et He

(1997), si on présume que le flux du plomb provenant de l'atmosphère est constant d'année en année, il devient possible d'estimer les taux sédimentaires sur des périodes plus ou moins longues (50 à 150 ans). On utilise alors la décroissance des activités de la surface vers les profondeurs des couches sédimentaires. Il existe plusieurs techniques d'analyse du ^{210}Pb : la spectrométrie alpha, bêta et gamma. Dans le cadre de cette étude, la méthode utilisée pour la datation des sédiments au ^{210}Pb est la spectrométrie alpha (Courcelles, 1995) qui offre une plus grande flexibilité, comparativement à la spectrométrie bêta, et une plus grande précision par rapport à la spectrométrie gamma. Cette méthode par spectrométrie alpha est d'ailleurs privilégiée par le laboratoire GEOTOP (UQAM), où ont été effectuées les analyses. Les résultats de ces analyses ont été par la suite stockés dans un ordinateur et soumis à un traitement mathématique à l'aide des programmes informatiques appropriés.

2.3.5 ANALYSE DU PLOMB SOUTENU (^{226}Ra)

L'analyse du ^{226}Ra est apparue nécessaire pour nos travaux afin d'estimer l'activité du ^{210}Pb soutenu en supposant un équilibre radioactif entre le ^{226}Ra et le ^{210}Pb soutenu. Selon Zhang (2000), l'inventaire de ^{210}Pb non-soutenu (par ^{226}Ra) peut être jusqu'à dix fois supérieur au plomb atmosphérique. L'activité de ^{210}Pb en excès est calculée en soustrayant l'activité de ^{226}Ra de l'activité totale mesurée de ^{210}Pb . La détermination de l'activité de ^{226}Ra est réalisée par spectrométrie de masse à ionisation thermique selon la méthode de Ghaleb *et al.* (2004). La préparation des analyses du ^{226}Ra s'effectue sur quatre jours. La première journée sert à la préparation des échantillons : peser le traceur, l'échantillon de sédiment, dissolution des sédiments et évaporation. Les trois autres journées comprennent chacune une colonne de traitement chimique des échantillons. Chaque colonne doit d'abord être conditionnée, puis l'échantillon est introduit et traité chimiquement. Les deux premières colonnes utilisent une résine cationique (AG50WX8), tandis qu'une résine Strontium Spec (SrSpec) est utilisée dans la troisième colonne. Le tout est ensuite placé dans le spectromètre de masse pour mesurer la concentration en ^{226}Ra .

2.3.6 TAUX DE SÉDIMENTATION

Les taux de sédimentation se calculent à partir des données obtenues des analyses du ^{210}Pb et du ^{226}Ra . Différents modèles peuvent être utilisés afin d'interpréter l'évolution de l'excès de ^{210}Pb en fonction de la profondeur. Dans le cadre de cette étude, deux modèles ont été utilisés, soit le modèle CF-CS (constant flux - constant sedimentation) et le modèle CRS (constant rate of supply) et ce, afin d'évaluer les taux sédimentaires et de comparer les différents résultats pour mieux établir un lien entre les événements de contamination et les taux obtenus par les modèles. Les deux modèles sont basés sur un flux constant de ^{210}Pb . Les équations de base sont présentées de façon sommaire ci-dessous :

(i) CF-CS model (constant flux-constant sedimentation)

Selon ce modèle, si le flux de ^{210}Pb atmosphérique qui pénètre les sédiments est constant et si le taux de sédimentation l'est aussi, l'équation gouvernant l'évolution de l'activité de ^{210}Pb à partir de la surface et en fonction de la profondeur s'écrit comme suit:

$$A_x = A_0 \exp^{-\lambda t} \quad (1)$$

où A_x est l'activité de ^{210}Pb à la profondeur x , A_0 est l'activité de ^{210}Pb en surface, λ est la constante de désintégration radioactive de ^{210}Pb ($\lambda=0.03108 \text{ an}^{-1}$) et t est le temps écoulé en année depuis la mise en place des sédiments de la couche x .

On peut transformer l'équation (1) sous la forme suivante :

$$t = \frac{1}{\lambda} \text{Ln} \left(\frac{A_x}{A_0} \right) \quad (2)$$

Par ailleurs, le taux de sédimentation (TS) étant égal à l'épaisseur de sédiments accumulés, divisé par le temps écoulé depuis les sédiments en surface, on peut alors écrire :

$$\text{taux sédimentation} = \frac{\text{prof.}x}{t} \quad (3)$$

En remplaçant t de l'équation (3) par son expression dans (2) il devient :

$$TS = \frac{(X * \lambda)}{(LnA - LnA_0)} \quad (4)$$

Or, dans une construction graphique où $Y = Ln$ de l'activité et $X =$ la profondeur, la pente de la relation linéaire (M) s'écrit :

$$M = \frac{(LnA - LnA_0)}{X} \quad (5)$$

En combinant les équations (4) et (5) on doit écrire :

$$TS = -\lambda / M \quad (6)$$

Par conséquent, dans le modèle CF-CS, le taux de sédimentation moyen ne dépend que de la pente de la relation linéaire $Y = Ln$ de l'activité de l'excès et $X =$ la profondeur.

(ii) Le modèle CRS (constant rate of supply)

Comme dans le modèle CF-CS, le modèle CRS suppose un flux constant de ^{210}Pb vers les sédiments, mais n'exige pas un taux de sédimentation constant. Donc, la dilution de l'activité du ^{210}Pb (sa concentration) est prise en compte par l'inventaire total de l'activité de ^{210}Pb en raison du fort ou faible taux de sédimentation. Selon Sorgente *et al.* (1999), il s'agit de la seule méthode qui tient compte de pics d'activités dans les profils de sol. De façon sommaire, on utilise la formule suivante pour obtenir l'âge du sédiment échantillonné :

$$t = \frac{Ln(Inv.x / Inv.t)}{\lambda} \quad (7)$$

où t est l'âge du sédiment, Ln est le logarithme népérien, $Inv.x$ est l'inventaire de l'excès de plomb à la profondeur x , $Inv.t$ est l'inventaire total de l'excès de plomb et λ est la constante de désintégration radioactive du ^{210}Pb ($\lambda=0.03108 \text{ an}^{-1}$).

On soustrait ensuite le résultat de l'année d'échantillonnage (2004 dans notre cas) pour obtenir l'année de déposition du sédiment. Le taux de sédimentation est finalement obtenu en appliquant la simple formule suivante :

$$\text{taux sédimentation} = \frac{\text{prof.}x}{t} \quad (8)$$

où $\text{prof.}x$ est la profondeur du sédiment dans le profil et t est l'âge du sédiment à la même profondeur.

2.3.7 ANALYSE DES MÉTAUX LOURDS ET DES RATIOS ISOTOPIQUES DU PLOMB

Les concentrations des métaux lourds ont été analysées de même que les ratios isotopiques du plomb (Pb) pour les échantillons de sols provenant d'un profil de la station STE-1 (Windsor). Ces analyses ont été réalisées selon les protocoles élaborés par le ministère de l'Environnement (MDDEP, 2003). Les échantillons sont digérés à l'aide de HNO_3 et de HCL et ensuite chauffés. Ils sont ensuite dissous avec du HNO_3 et du HCL. Le résidu liquide obtenu est ensuite analysé par ICP-MS X-7 (Thermo) pour le cadmium, l'arsenic et le plomb, tandis que le cuivre et le zinc sont analysés par ICP-AES. Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire de dendrogéochimie de la Commission géologique du Canada (CGC-Q).

2.3.8 ANALYSES DENDROCHRONOLOGIQUES

Pour les analyses dendrochronologiques, des spécimens d'arbres ont été sélectionnés à la station STE-1 de Windsor (Fig. 2.2) qui constitue l'un des sites les plus contaminés aux hydrocarbures avec la station STO-4, située de l'autre côté de la rivière. Ce site a été

retenu pour ces arbres plus matures et aussi pour la présence du frêne (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.) qui est une espèce recommandée pour les analyses dendrogéochimiques (Bégin *et al.*, 1997). L'extraction de plusieurs carottes par spécimen d'arbre a été effectuée à hauteur de poitrine (HDP) à l'aide d'une sonde Pressler. Lors du prélèvement des échantillons, différents paramètres ont été notés, soit: l'espèce de l'arbre, la circonférence, le diamètre et la hauteur du spécimen (Tab. 2.2). Chaque carotte est ensuite numérotée, séchée et envoyée en laboratoire (Laboratoire de géochimie des ultratrace CGC-Q). Les échantillons ont été sablés et poncés afin de faciliter le dénombrement des cernes de croissance sous une loupe binoculaire (40x), et ainsi déterminer précisément l'âge des arbres. L'échantillonnage s'est effectué sur des arbres à bois dur qui sont habituellement caractérisés par une faible diffusion latérale des contaminants d'un cerne à l'autre, fournissant ainsi une précision plus fiable de l'année présumée de la contamination. Les données obtenues par dendrochronologie n'ont permis de sélectionner qu'un seul individu (*F. pennsylvanica* Marsh.), lequel était suffisamment âgé (77 ans) pour fournir une série chronologique pré et post-contamination, soit avant et après l'année présumée de la contamination (1955).

Les séquences de cernes annuels de croissance sont pointées manuellement en partant du fait que la dernière année est connue (2004 lorsque l'écorce est présente). La largeur entre les cernes est mesurée à l'aide d'un micromètre UniSlide de la compagnie Velmex couplé à un compteur digital AcuRite III (précision 0.001mm) qui permet de transférer de façon efficace les données à un système informatique qui traite statistiquement les données recueillies. Celles-ci sont ensuite transposées dans un fichier Excel à l'aide de l'application YUX faisant partie de l'ensemble DPL (Dendrochronology Program Library) (Holmes, 1996). En intégrant les données au logiciel Excel, il est possible de les représenter sous forme de graphiques permettant ainsi de comparer plus facilement la croissance sur chaque rayon. Aussi, la mise en graphique permet de détecter les années de forte croissance, les anomalies dans les cernes (cernes absents et faux cernes) et de vérifier l'exactitude des mesures effectuées à l'aide du micromètre.

2.3.9 ANALYSES DENDROGÉOCHIMIQUES

Pour les analyses dendrogéochimiques, un deuxième carottage a été réalisé sur le même spécimen d'arbre (*F. pennsylvanica* Marsh.) le plus âgé de la station STE-1. Cinq échantillons ont été prélevés sur l'arbre à HDP à différents endroits du tronc. Les carottes prélevées sont numérotées, séchées et analysées en laboratoire, en prenant soin de bien identifier le cœur et l'extérieur de l'arbre sur chaque carotte prélevée. À chaque prélèvement, la sonde est rincée à l'éthanol pour éviter la contamination d'un échantillon par le précédent. Une fois la dendrochronologie effectuée, les cernes de croissance sont détachés individuellement pour chaque carotte à l'aide d'une lame à bois sous une loupe binoculaire. Les cernes sont regroupés par année dans des contenants de plastique identifiés par le numéro de laboratoire et sont pesés à l'aide d'une balance électronique de haute précision.

Les analyses géochimiques réalisées sur chaque échantillon sont celles concernant les métaux par ICP-MS. À notre connaissance, il n'existe aucune étude dendrogéochimique qui a tenté d'analyser la contamination aux hydrocarbures non chlorés. Cette technique est généralement utilisée pour détecter la présence de métaux lourds dans les cernes des arbres (Hagemeyer, 1995; Bégin *et al.*, 1997; Malawska et Wilkomirski, 2000). Avant de procéder à ces analyses, tous les échantillons sont placés en solution HNO₃ et HF. Pour procéder aux analyses, il faut respecter un poids minimal d'environ 70-80 mg. Dans le cas du spécimen échantillonné, on obtient le poids minimum à partir de 1945, excluant ainsi les cernes de 1928 à 1944 qui n'apparaissent pas sur l'ensemble des carottes. Les cernes de croissance sont analysés individuellement de 1945 à 1970, soit la période pré-contamination et des années additionnelles sont analysées pour la période post-contamination. La période à partir de 1971 a été analysée par doublon de cernes (années 1971-72, 1973-74, etc.). Le choix de procéder par doublon à partir de 1971, au lieu de cernes individuels, a été privilégié dû au fait que la période associée aux événements de contamination couvre l'intervalle entre les années 1950 et 1970.

2.4 Résultats et discussions

2.4.1 RÉPARTITION SPATIALE DES CONTAMINANTS

Les observations de terrain ainsi que les échantillons prélevés le long des berges des rivières Saint-François et Massawippi indiquent que la contamination s'étend de la petite municipalité d'Eustis à la ville de Drummondville (Fig. 2.1). Le long des berges de la rivière Massawippi, on retrouve des contaminants à partir de l'ancienne mine d'Eustis, alors qu'en amont du site aucune contamination n'a été observée dans les sédiments. Du site d'Eustis à Drummondville, les berges sont contaminées par des hydrocarbures (C_{10} - C_{50}) sur une distance d'environ 103,5 km, incluant les deux rives. On a observé aussi des sédiments contaminés sur les six îles situées entre Windsor et Drummondville (Fig. 2.1). Considérant l'épaisseur des sédiments contaminés, ce sont les stations du secteur Massawippi (MASO-1, MASO-2, MASE-2 et MAS-13) qui sont les plus problématiques. Les couches contaminées peuvent s'étendre sur plus d'un mètre d'épaisseur dans les sédiments des berges et la coloration ainsi que les odeurs sont plus prononcées. Ces observations nous portent à croire que l'origine du déversement proviendrait du site d'Eustis, bien qu'aucune évidence dans les documents d'archives et les journaux locaux ne le confirme.

Selon les informations recensées dans les journaux consultés, les événements de pollution de la rivière Saint-François seraient survenus à deux reprises, soit le 25 octobre 1955 et le 17 mai 1963, bien qu'aucune précision sur le déroulement et les causes de ces événements ne soit mentionnée. Il semble plus probable que la contamination des berges soit associée à l'événement d'octobre 1955, puisqu'on y mentionne une pollution qui s'étend sur plus de 45 milles (± 72 kilomètres) de long sur la rivière Saint-François, ce qui expliquerait que l'on retrouve des contaminants jusqu'à la hauteur de Drummondville (Fig. 2.1). Pour ce qui est de l'article daté de mai 1963, on y mentionne que la pollution est circonscrite aux limites de la municipalité de Sherbrooke. En aucun cas nous avons observé deux ou même plusieurs couches contaminées aux hydrocarbures dans les sédiments des berges, ce qui présume que la contamination est possiblement associée à un seul événement, dont le plus probable est celui d'octobre

1955 en raison de l'étendue de la pollution mentionnée dans les journaux. Ceci n'est par contre qu'une hypothèse. On ne peut totalement ignorer le fait qu'il puisse y avoir eu des événements de contamination non répertoriés dans les journaux lorsque les niveaux d'eau étaient identiques à ceux de l'événement d'octobre 1955.

Le volume des polluants déversés dans les rivières demeure totalement inconnu, toutefois certaines conditions favorisant leur transport peuvent être avancées. On sait que les principales conditions qui influencent le transport en rivière sont la vitesse du courant, le tracé de la rivière (sinuosité), la configuration des rives et bien entendu, la composition et les propriétés mêmes des polluants transportés (Mochalova et al., 2002). Dans le cas des rivières Saint-François et Massawippi, la nature des polluants est constituée surtout d'hydrocarbures et de traces d'autres contaminants (métaux lourds, HAP), en concentration très réduite. Bien que la nature spécifique des hydrocarbures n'ait pas été précisée par le laboratoire, on peut supposer que ce sont des produits assez fluides et mobiles (Tab. 2.3) pour être transportés par le courant sur de longues distances, en l'occurrence plus de 100 kilomètres de distance. Aussi, ces polluants doivent être suffisamment solubles pour permettre leur infiltration dans les sédiments des berges. Il faut rappeler que les contaminants comme les hydrocarbures légers (gazoline, diesel, etc.) peuvent facilement migrer dans les sédiments et ainsi se répandre à travers les couches verticales et latérales du sol. Par exemple, l'étude menée par Cozzarelli *et al.* (2001) dans la région de Bemidji dans le centre nord du Minnesota mentionne que les hydrocarbures peuvent migrer à travers les sédiments sur une étendue de plus de trois mètres par année. Il faut penser toutefois qu'un volume minimal de contaminants est nécessaire pour permettre une telle diffusion dans les sédiments.

2.4.2 ANALYSE DES CONTAMINANTS

Les teneurs en hydrocarbures C₁₀-C₅₀ sont variables d'une station à l'autre (Tab. 2.4). Les échantillons prélevés dans le secteur de Windsor (STE-1 et STO-4) et sur l'île Morin (ISL-4) présentent les taux de contamination les plus élevés. Ces concentrations

entraînent certaines restrictions d'usage puisque les normes du ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs (MDDEP, 2003) indiquent que tout sol contaminé ayant une concentration entre 100 et 700 mg/kg est catégorisé dans la classe B, laquelle ne permet pas la construction de bâtiments résidentiels ou l'utilisation de ces terrains à des fins d'activités récréatives ou de loisirs. De plus, des études de caractérisation doivent être réalisées avant d'effectuer la construction de bâtiments commerciaux sur un sol de cette catégorie B. En amont de Windsor, la contamination des sédiments des berges est moins concentrée mais toujours présente. L'échantillon prélevé sur le site même de la mine Eustis présente un taux de contamination aux hydrocarbures C₁₀-C₅₀ relativement élevé, soit 380 mg/kg de matière sèche. Enfin, les plus faibles concentrations se retrouvent dans l'échantillon provenant de la plage municipale de Drummondville (STO-1) qui est contaminé à 60 mg/kg de matière sèche. Cette concentration représente la limite de détection des hydrocarbures et ne comporte aucun danger potentiel, selon les critères de sols contaminés du MDDEP (2003). Mentionnons qu'un sol ayant moins de 100 mg/kg de matière sèche fait partie de la classe A, laquelle ne présente aucune contrainte d'usage (*ibid.*, 1996). En ce qui a trait aux analyses des métaux lourds, des HAP et des BPC, trois échantillons ont été analysés (Tab. 2.4). Il s'agit des mêmes échantillons que ceux utilisés pour les hydrocarbures C₁₀-C₅₀ aux stations STO-1, STE-1 et MAS-13. Les résultats obtenus présentent des concentrations très faibles de métaux lourds, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et aucune contamination au BPC n'a été décelée (Tab. 2.4).

À la lumière des données actuelles, il semble difficile d'expliquer les différences observées dans les concentrations des hydrocarbures des différentes stations. On pourrait s'attendre à trouver les plus fortes concentrations dans le secteur de la mine d'Eustis (MAS-13 et MAS-13-2), lieu probable des déversements, alors que c'est dans le secteur de Windsor (STE-1, STO-4 et ISL-4) qu'on trouve les plus fortes concentrations. Les plus faibles concentrations des contaminants dans les sédiments de la rivière Massawippi pourraient possiblement s'expliquer par une dissolution plus importante des polluants par les fluctuations de la nappe phréatique, entraînant ainsi une dispersion plus rapide des contaminants par lessivage. Il faut mentionner que cette rivière est beaucoup plus étroite

(≈20 mètres) en largeur que la rivière Saint-François (≈150 mètres), ce qui entraîne de nombreux débordements lors de fortes pluies et des variations fréquentes du niveau de la rivière (Jones, 1998; Saint-Laurent *et al.*, 2001). Il est donc probable que ces variations du niveau de la rivière entraînent des fluctuations fréquentes de la nappe phréatique, et du fait même, un lessivage rapide des contaminants. Une observation semblable a été faite dans l'étude de Ciszewski et Malik (2004) dans le secteur de la rivière Mala Panew (Pologne), laquelle indique une diminution importante des concentrations des métaux lourds dans les sédiments en moins de quarante ans, en raison des fluctuations fréquentes de la nappe phréatique.

On peut s'interroger également à savoir si les différences détectées dans les concentrations des contaminants peuvent s'expliquer par les variations texturales et les teneurs en carbone organique (C.O.) des sédiments des berges. Certains travaux tendent à démontrer que la présence de matière organique dans le sol favorise une plus grande capacité de rétention d'eau et contribue ainsi à la rétention des hydrocarbures et des métaux lourds dans les sédiments (Bubb et Lester, 1996; Hayden *et al.*, 1997). On sait aussi que la concentration des contaminants diminue habituellement des textures fines à grossières (limon argileux, limon, sable loameux, sable fin, etc.) et en fonction de la profondeur (Bubb et Lester, 1996; Nikanorov et Stradomskaya, 2003). En d'autres termes, on peut s'attendre à trouver des concentrations plus fortes de contaminants dans les sédiments à texture fine et riches en matière organique. Pour notre part, les données obtenues des classes texturales des sols examinés sont relativement semblables d'un site à l'autre, ainsi que les concentrations du C.O., sauf exception (Tab. 2.5 et Fig. 2.3). Les textures dominantes varient entre des sables très fins aux limons sableux fins à très fins, et les teneurs de C.O. obtenues varient entre 0,86% et 3,16% avec une valeur moyenne de 1,72%. Des données additionnelles concernant les textures des sols et les concentrations de C.O. des sédiments des berges des sites avoisinants montrent des résultats relativement comparables, soit une faible variation texturale et des concentrations assez faibles de matière organique dans les sols (Lavoie *et al.*, 2005). En somme, les textures des sols et leurs concentrations en C.O. varient assez peu d'un site à l'autre. À titre d'exemple, le profil de la station STO-4 (Windsor) et celui de la station

MAS-13 (Massawippi) montrent que les textures ainsi que les taux de C.O. sont comparables entre eux, toutefois, les concentrations de contaminants entre les deux sites sont relativement différentes (Tab. 2.4 et 2.5). Tout ceci nous amène à penser que ce ne sont pas ces deux paramètres (texture et C.O.) qui expliquent les différences observées dans les concentrations des hydrocarbures entre les sites analysés. À ce titre, l'étude récente de Martin (2004) réalisée dans le secteur de la rivière Lahn (Allemagne) arrive à des conclusions semblables, à savoir une relation très faible entre la texture et la teneur en matière organique et les concentrations des métaux lourds détectées dans les sédiments des terrasses.

2.4.3 ^{226}Ra ET ^{210}Pb , TAUX DE SÉDIMENTATION

Les résultats obtenus lors des analyses servant à déterminer les activités de ^{226}Ra et de ^{210}Pb , soit les activités de ^{210}Pb soutenu et le ^{210}Pb total, sont présentés dans le tableau 3.5. Deux des trois stations d'échantillonnage (STO-4 et MASO-2) pour la datation au ^{210}Pb ont aussi été analysées pour le ^{226}Ra . Puisque les échantillons provenant de la station STE-1 n'ont pas été analysés pour le ^{226}Ra , nous avons utilisé plutôt la valeur obtenue de la moyenne du plomb soutenu de la station STO-4. D'ailleurs ces deux stations (STO-4 et STE-1) sont situées de part et d'autre de la rivière Saint-François, presque vis-à-vis (Fig. 2.1). Il a été convenu d'utiliser cette valeur et non la valeur régionale proposée par Zhang (2000), puisque les teneurs en ^{226}Ra dans les sédiments varient beaucoup géographiquement et que le site étudié par cet auteur (lac Saint-Pierre) se trouve à plus de 50,56 kilomètres de la station STE-1. Dans le tableau 2.6, l'excès de ^{210}Pb est obtenu par la soustraction du ^{226}Ra de la valeur de ^{210}Pb . Les taux sédimentaires obtenus à l'aide de l'excès de ^{210}Pb , ainsi que l'âge de chaque couche de sédiments calculé à partir des taux sédimentaires sont aussi présentés dans le tableau 2.6.

En comparant les années de déposition des différentes couches de sédiments analysées, soit par le modèle CRS ou celles obtenues à l'aide des taux sédimentaires

moyens du modèle CF-CS, on constate des écarts importants entre les deux séries de données (Tab. 2.6). Rappelons que pour le modèle CRS, on obtient l'âge de la couche de sédiments contaminés en calculant la valeur moyenne des différents taux de sédimentation obtenus par ce modèle, soit 0,3147 cm/an (STO-4), 0,2598 cm/an (MASO-2) et 0,8021 cm/an (STE-1). Il suffit alors de diviser l'épaisseur du profil par le taux moyen de sédimentation et de soustraire le résultat obtenu de l'année d'échantillonnage, soit ici 2004. Pour la couche contaminée à la base des profils STO-4, MASO-2 et STE-1, on a ainsi obtenu une datation remontant aux années 1320, 1522 et 1747 respectivement (Tab. 2.6). Ces valeurs excessives laissent croire que l'horloge ^{210}Pb a été perturbée et on devrait tenter de déterminer les facteurs qui auraient pu affecter l'activité de ^{210}Pb . Pour le modèle CF-CS, les taux sédimentaires moyens calculés à l'aide des pentes de la droite de régression (1,1885, 0,6082 et 2,7078), ont fourni une datation de 1823, 1798 et de 1928 pour les sédiments contaminés à la base des mêmes profils (STO-4, MASO-2 et STE-1). On constate donc des différences très marquées entre les dates obtenues pour chacun des modèles utilisés.

En examinant les graphiques obtenus par le modèle CF-CS, on remarque une marge d'erreur importante pour les valeurs obtenues des coefficients de corrélation, en particulier pour les profils STO-4 et STE-1 (Fig. 2.4 et 2.5). Le profil MASO-2 (Fig. 2.6) indique par contre un coefficient de corrélation supérieur aux autres valeurs obtenues. Généralement, les graphiques réalisés avec les données de la décroissance du plomb 210, selon le modèle CF-CS, sont représentés sous la forme d'une droite logarithmique standard, avec des points (x, y) peu dispersés dans le graphique. Dans notre cas, les données obtenues montrent plutôt une importante dispersion des points le long de la droite. Ce type de déviation des schémas théoriques peut s'expliquer par l'interférence de plusieurs processus qui peuvent se produire pendant ou après la mise en place des dépôts. Les processus interférents sont : les variations atmosphériques, les transformations ou les remaniements biologiques et chimiques, le transport par captation ou la redistribution horizontale des sédiments ou encore la remobilisation des sédiments après déposition (Sorgente *et al.*, 1999). Tous ces processus sont présents en milieu fluvial et font en sorte que les graphiques représentant les concentrations en plomb dans

les sédiments peuvent dévier passablement des droites standards ou théoriques. Par ailleurs, on peut supposer que, lors des crues, les structures sédimentaires existantes peuvent être altérées. L'épisode de crue entraîne une sédimentation plus ou moins importante (dont le dépôt de sédiments enrichis de ^{210}Pb) et lors du retrait des eaux, seules les particules les plus fines peuvent être remobilisées à nouveau, puisque l'énergie nécessaire à leur mobilisation est moins grande lors de la décrue. Or, les particules les plus fines sont généralement plus riches en ^{210}Pb en raison de leur surface spécifique d'échange. Si cette supposition s'avère vraie, ceci induit un fractionnement sédimentaire qui a pour effet d'appauvrir les sédiments en ^{210}Pb suite à la décrue. Un tel appauvrissement se traduirait par une sous-estimation des taux de sédimentation qui pourrait se refléter dans les résultats obtenus. Il est à signaler que le faible nombre des profils analysés et la résolution temporelle obtenue ne permettent pas de vérifier la validité de cette hypothèse. Ainsi, on remarque dans les graphiques que les déviations sont très importantes et peuvent s'expliquer vraisemblablement par la dynamique fluviale qui caractérise les rivières de ce bassin, lesquelles sont soumises à des crues successives. En effet, la rivière Saint-François et la plupart de ces tributaires sont fréquemment affectés par des fortes crues printanières et des inondations (Jones, 1998; Saint-Laurent *et al.*, 2001; Saint-Laurent et Saucet, 2003).

Il est donc nécessaire d'interpréter les résultats obtenus par le modèle CF-CS avec une certaine précaution, en particulier pour les sites dont les coefficients de corrélation sont plutôt faibles (STO-4 et STE-1). Néanmoins, la date obtenue à la base du profil STE-1 par le modèle CF-CS, soit l'année 1928, est la seule qui se rapproche le plus de l'événement de contamination recensé dans les journaux locaux, soit l'année 1955. Les autres dates obtenues présentent des écarts qui nous apparaissent trop importants pour être associées à cet événement. À l'endroit du profil STE-1, les accumulations sédimentaires qui proviennent des crues successives ont une épaisseur de 206 centimètres et un taux de sédimentation de l'ordre de 2,71 cm/an (CF-CS) (Tab. 2.6). Ce taux de sédimentation nous apparaît probable puisque les dépôts accumulés sur le replat des terrasses (secteur de Windsor), lors des épisodes de crues du printemps 2003 et de l'automne 2003 et 2005, variaient entre 1,5 et 3,5 cm d'épaisseur. Pour les profils STO-4

et MASO-2, les taux moyens obtenus sont de l'ordre de 1,18 et 0,60 cm/an respectivement (Tab. 2.6), soit des taux inférieurs à ceux mesurés sur le terrain (STO-4), mais qui demeurent dans des écarts acceptables, si l'on tient compte des contextes de déposition des différents sites. Les taux d'accumulation peuvent être, en effet, très variables d'une crue à l'autre, en raison de la charge sédimentaire de la rivière et de la vitesse du courant qui demeurent des paramètres variables dans le temps. Aussi, il faut tenir compte des processus de sédimentation et d'érosion qui peuvent se produire de façon concomitante durant un épisode de crue, ce qui modifie le bilan sédimentaire total. Néanmoins, les valeurs moyennes obtenues par le modèle CF-CS sont celles qui se rapprochent le plus de nos observations de terrain et fournissent un ordre de grandeur acceptable concernant l'accumulation sédimentaire.

Le modèle CRS est basé sur la désintégration du plomb 210 pour évaluer les taux sédimentaires, ce qui donne des taux de sédimentation variables dans le profil selon la position (profondeur) du sédiment échantillonné, alors que dans le modèle CF-CS, les taux sont fixes (Tab. 2.6). Avec le modèle CRS, les taux sédimentaires moyens obtenus et utilisés pour dater les sédiments contaminés à la base des profils analysés (STO-4, MASO-2 et STE-1) sont de l'ordre de 0,31, 0,25 et 0,8 cm/an, ce qui donne des écarts significatifs en comparant les deux modèles utilisés (Tab. 2.6). En effet, les taux obtenus du modèle CF-CS sont pratiquement trois fois plus élevés que ceux calculés à partir des analyses du ^{210}Pb et du ^{226}Ra (modèle CRS). La comparaison des datations obtenues selon ces deux modèles montre des écarts de l'ordre de 300 ans en moyenne. Encore une fois, si l'on tient compte des observations faites sur le terrain lors des épisodes de crues, soit une accumulation entre 1,5 et 3,5 cm en moyenne de dépôts sur les plaines d'inondation, les données obtenues par le modèle CRS sont nettement inférieures à ce qu'on pourrait s'attendre. Par ailleurs, les années de déposition à la base des profils qui correspondent aux limites des couches contaminées identifiées dans les berges, montrent des écarts considérables. Si on présume que le déversement des contaminants s'est produit en octobre 1955, on obtient des écarts de plus de 400 ans en moyenne avec les valeurs obtenues du modèle CRS. Il est vrai que la position des couches contaminées dans les profils ne correspond pas nécessairement à l'année 1955, puisque les

contaminants déversés dans la rivière peuvent s'infiltrer dans des sédiments beaucoup moins récents. Néanmoins, il nous apparaît peu probable que les couches contaminées se retrouvent dans des dépôts qui dateraient des années 1320, 1522 et 1747, comme le suggèrent les dates obtenues par le modèle CRS (Tab. 2.6).

Les taux obtenus par les modèles CRS et CF-CS fournissent un ordre de grandeur du phénomène de formation des terrasses dans le bassin versant de la rivière Saint-François à l'échelle locale. En considérant l'ensemble des taux sédimentaires obtenus selon les deux modèles, on obtient des valeurs qui varient entre 0,46 et 1,5 cm/an. Les taux les plus importants proviennent du profil STE-1 (rive droite de la Saint-François) avec des valeurs situées entre 0,8 et 2,70 cm/an, considérant les deux modèles. Sur la rive gauche (profil STO-4), les taux sédimentaires obtenus sont inférieurs à ceux de la rive droite, entre 0,31 et 1,19 cm/an. Possiblement que la configuration de la rive droite (présence d'un bras étroit de la rivière en raison d'une île) pourrait expliquer la sédimentation plus importante de ce côté de la rivière. Enfin, les taux calculés pour le profil MASO-2 sont les moins importants des trois stations, entre 0,26 et 0,61 cm/an. On pourrait s'attendre toutefois à ce que les valeurs soient supérieures ou équivalentes à celles des autres stations, puisque ce tronçon de rivière est affecté par de fréquentes inondations (Jones, 1998; Saint-Laurent *et al.*, 2001). Des travaux additionnels dans ce secteur pourraient sans doute nous permettre de mieux comprendre la dynamique sédimentaire (érosion/sédimentation) le long des berges de cette rivière. Finalement, les taux obtenus pour l'ensemble des profils analysés (STO-4, MASO-2 et STE-1) indiquent une certaine régularité au niveau des accumulations sédimentaires, considérant le modèle CRS (Tab. 2.6). Les valeurs obtenues montrent que les taux sédimentaires (inter et intra-échantillons) sont très comparables entre eux, ce qui suggère que les apports des sédiments transportés lors des crues sont relativement semblables à l'échelle décennale. Une observation semblable a d'ailleurs été rapportée par Walling et He (1994) pour cinq rivières britanniques. Dans cette étude, les taux de sédimentation n'auraient pas significativement augmenté au cours des 30 dernières années.

2.4.4 ANALYSE DES MÉTAUX LOURDS ET DES RATIOS ISOTOPIQUES DU PLOMB

Les résultats obtenus pour les analyses des sédiments du profil de la station STE-1 (Windsor) sont présentés au Tab. 2.7 ainsi qu'aux Figures 2.7, 2.8 et 2.9. Les concentrations des différents métaux analysés sont sous les normes édictées par le ministère de l'Environnement (MDDEP 2003), lesquelles sont de 10 ppm pour l'arsenic (As), de 1,5 ppm pour le cadmium (Cd), de 50 ppm pour le cuivre (Cu) et le plomb (Pb) respectivement. L'échantillon DSL-180 contenant du plomb indique une concentration qui dépasse le seuil du critère A avec une valeur de 50,82 ppm. Il est à noter que cet échantillon a été prélevé à même la couche de sédiments contaminés. Aussi pour les concentrations du zinc (Zc), plusieurs échantillons ont des valeurs supérieures au seuil de qualité A (>100 ppm) du MDDEP (2003), sauf les échantillons DSL-20 et DSL-120. Ces résultats peuvent servir d'indicateurs sur les événements de contamination qui se sont déroulés dans le bassin versant de la rivière Saint-François. En examinant les figures 2.7 et 2.8, on note la présence de deux pics indiquant une plus forte concentration de métaux lourds situés à des profondeurs de 100 et 180 cm dans le profil STE-1. Ces deux pics des métaux lourds révèlent deux événements distincts de contamination qui pourraient être rattachés aux deux événements de 1955 et de 1963 recensés dans les journaux locaux. Rappelons que le prélèvement de sol à la profondeur de 180 cm se situe dans la couche contaminée qu'on présume associée à l'événement de contamination de 1955 qui a affecté les berges des rivières Massawippi et Saint-François. Le deuxième pic (situé à une profondeur de 100 cm) pourrait quant à lui être associé à l'événement de 1963, bien que cette assertion demeure incertaine puisque cet événement était circonscrit aux limites de la municipalité de Sherbrooke, située à plus de 25 kilomètres de Windsor. Les graphiques des ratios isotopiques du plomb s'apparentent de près à ceux obtenus pour les concentrations des différents métaux lourds, avec deux pics qui révèlent aussi deux événements de contamination enregistrés dans le profil de la station STE-1.

2.4.5 ANALYSES DENDROCHRONOLOGIQUES

Les mesures obtenues des cernes de croissance du spécimen à l'étude (*F. pennsylvanica* March) sont relativement semblables d'un rayon à l'autre pour quatre des cinq échantillons prélevés sur l'arbre. Seul le rayon nord-nord-ouest (WIN-NNO) comporte des anomalies de croissance ou des cernes absents. Pour effectuer une meilleure comparaison des patrons de croissance de tous les rayons des échantillons, une superposition des différents diagrammes a été réalisée (Fig. 2.10, 2.11 et 2.12). Ainsi, des corrections peuvent être apportées au rayon WIN-NNO pour réaliser un ajustement de la courbe de croissance à celles des autres rayons. Cette manipulation a pour effet de laisser une période de données manquantes entre 1959 et 1961 (Fig. 2.12). La carotte de ce rayon a été endommagée en plusieurs endroits lors de son prélèvement, ce qui a pu entraîner la perte des trois cernes; mais il se peut aussi que l'absence de ces trois cernes s'explique par des facteurs externes qui ont pu affecter la croissance de l'arbre.

L'analyse des courbes de croissance des cinq rayons échantillonnés sur le spécimen ne permet pas d'identifier par une baisse marquée de croissance de l'arbre, par exemple, les années reliées aux deux événements de contamination (années 1955 et 1963) recensés dans les journaux indexés. Les années de croissance les plus faibles identifiées dans les graphiques sont les années 1981, 1985, 1991 et 2000, ce qui ne correspond pas aux années associées aux événements de contamination. Par ailleurs, une comparaison du patron de croissance avec les données climatiques régionales (précipitations et températures) a été tentée sans toutefois obtenir de résultats convaincants. Pour ce type d'analyse, il faudrait un plus grand nombre ($n = 20$ ou plus) de spécimens de la même espèce pour détecter un patron de croissance similaire entre les individus et relier ce patron aux conditions climatiques locales ou régionales. Ceci n'a pas été possible à réaliser en raison de l'absence d'arbres suffisamment âgés pour couvrir la période pré-contamination. Il faut dire que sur les plaines alluviales des secteurs visités, ce sont surtout les érables argentés (*Acer saccharinum*) qui dominent et cette espèce n'est pas recommandée pour la méthode dendrogéochimique en raison de sa forte diffusion

radiale entre les cernes de croissance, rendant ainsi difficile la détermination précise de l'année de la contamination (Bégin *et al.*, 1997).

2.4.6 ANALYSES DENDROGÉOCHIMIQUES

Rappelons que les analyses dendrogéochimiques ont été réalisées sur le même spécimen (*F. Pennsylvanica* M.), lequel est suffisamment âgé pour couvrir la période pré-contamination (année 1955). Rappelons aussi que ce spécimen est situé à la station de Windsor (STE-1), où les concentrations en hydrocarbures sont parmi les plus élevées (Fig. 2.2). Les concentrations de plusieurs métaux ont été obtenues par des analyses: aluminium (Al), nickel (Ni), cuivre (Cu), zinc (Zn), arsenic (As), strontium (Sr), cadmium (Cd) et plomb (Pb). Ces métaux pourraient avoir été présents en plus ou moins grande quantité dans les hydrocarbures déversés dans les rivières Saint-François et Massawippi. Une attention plus particulière a été portée aux concentrations de plomb dans les cernes de croissance de l'arbre, puisque le plomb était encore utilisé dans la fabrication des produits pétroliers jusque dans les années 1990. Les résultats obtenus à partir des concentrations de plomb dans les cernes sont très significatifs (Fig. 2.13). On note en effet une hausse importante des teneurs en plomb ($\mu\text{g/g}$ en ppm) contenues dans l'arbre en 1958, soit trois ans après l'événement de pollution de 1955 recensé dans les journaux. Les teneurs en plomb restent élevées jusqu'en 1962, pour ensuite retomber au niveau pré-contamination d'avant 1955 (Fig. 2.13). On ne peut expliquer, toutefois, ce retour aux concentrations pré-contamination à partir de 1965. On constate aussi une deuxième hausse des concentrations du plomb en 1968, moins marquée que la première et qui s'étend sur une seule année (Fig. 2.13). Ce pic de 1968 arrive cinq ans après l'événement de pollution de 1963, ce qui apparaît comme un trop long décalage pour être associé à ce dernier événement. Par ailleurs, cet événement de 1963 avait été circonscrit à la hauteur de Sherbrooke, soit à plus de 20 km en amont du site de Windsor.

La hausse très nette des concentrations de plomb dans les cernes de l'arbre entre 1958 et 1962, soit quelques années après le déversement de 1955, nous apparaît comme un signal clair de la réponse de l'arbre à une importante contamination. Le délai observé entre la date présumée du déversement (1955) et le signal enregistré par l'arbre (1958 à 1962) pourrait s'expliquer par une réponse physiologique tardive de l'arbre et par la faible mobilité du plomb dans le xylème des arbres (Cutter et Guyette, 1993). On sait que l'accumulation de contaminants, comme le plomb, se fait à partir du système racinaire de l'arbre jusque dans la partie aérienne, ce qui demande un certain délai. Ceci expliquerait pourquoi on observe un décalage de trois ans entre l'événement de pollution de 1955 et le signal enregistré par les cernes de l'arbre en 1958 (Fig. 2.13). Rappelons que l'absorption des éléments contenus dans le sol par les racines de l'arbre dépend de l'équilibre des concentrations de ceux-ci, entre l'aubier et le duramen de l'arbre, de la quantité de macronutriments versus les métaux, de la solubilité des ions, du type de sol et du pH (Padilla et Anderson, 2002).

Enfin, les analyses effectuées sur la présence d'autres métaux (Al, Ni, Cu, Zn, As, Sr et Cd) dans les cernes de croissance ne montrent pas de signaux clairs concernant les événements de contamination (Fig. 2.14). Les concentrations en aluminium ne sont pas présentées parmi les graphiques puisqu'elles ont été réalisées simplement à titre indicatif. Les fluctuations des concentrations de ces différents métaux sont très variables et aucun ne se démarque des autres pour être associée à l'un ou l'autre des événements de pollution de 1955 ou 1963. L'utilisation de ces métaux a été plus souvent associée à des pollutions de résidus industriels ou miniers (Lecce et Pavlowsky, 2001; Ciszewski et Malik, 2004) qu'à des produits pétroliers comme les hydrocarbures.

2.5 Conclusion

Cette étude a permis de circonscrire spatialement un cas de contamination récemment identifié le long des berges des rivières Saint-François et Massawippi (Saint-Laurent et al., 2003; Saint-Laurent et St-Laurent, 2004), et identifier d'autre part, la nature et la

concentration des contaminants contenus dans les sédiments des berges. La source probable de la contamination proviendrait de déversements à partir d'un ancien site minier (mine Eustis) qui sert aujourd'hui de site d'enfouissement et d'entreposage des résidus de pâtes et papiers. La contamination des berges couvre plus de 100 kilomètres de berges, entre les municipalités d'Eustis et de Drummondville, et les contaminants sont composés essentiellement d'hydrocarbures (C_{10} - C_{50}) ainsi que de métaux lourds et de HAP en concentrations très réduites. Les résultats comparatifs de la datation au plomb 210 par les deux modèles utilisés (CRS et CF-CS) pour l'évaluation des taux sédimentaires indiquent des écarts relativement importants. On obtient des écarts de datation pouvant aller jusqu'à 503 années dans le cas de la station STO-4, de 276 ans pour MASO-2 et de 181 ans pour STE-1. Les résultats provenant du modèle CF-CS donnent des taux de sédimentation se rapprochant des observations de terrain, soit un taux moyen de 1,5 cm/an. Toutefois les coefficients de corrélation indiquent des valeurs très faibles, ce qui nécessite d'interpréter les résultats obtenus avec précaution. Les résultats du modèle CRS indiquent des taux de sédimentation de l'ordre de 0,46 cm/an en moyenne, indiquant un taux plus faible que celui obtenu par l'autre modèle (CF-CS). Toutefois, ce modèle a l'avantage de considérer des taux de sédimentation variables annuellement (pics d'activités), ce qui peut correspondre davantage à la dynamique fluviale de ce secteur qui se caractérise par des crues et des inondations périodiques (Saint-Laurent *et al.*, 2001). L'application de ces deux modèles n'a pas permis toutefois de préciser l'année de la contamination, bien que la date obtenue à la station STE-1 (année 1928), est celle qui se rapproche le plus de la date présumée de la contamination, soit l'année 1955.

À la lumière des résultats obtenus par les deux modèles CRS et CF-CS, il serait recommandé de réaliser un échantillonnage plus fin (prélèvement à chaque 0,5 ou 1 cm de profondeur dans le profil) que celui utilisé (chaque 5 cm de profondeur). Par ailleurs, les échantillons sélectionnés pourraient être soumis préalablement à une analyse granulométrique afin de retenir les sédiments présentant la même classe texturale. Finalement, une autre méthode de datation des sédiments pourrait être envisagée, soit celle basée sur l'utilisation du ^{137}Cs , ce qui pourrait permettre de valider ou infirmer les

datations obtenues par les deux modèles pour la période récente (Stokes et Walling, 2003). La datation au césium 137 ne permet pas de remonter aussi loin dans le temps (50-75 ans environ) que la méthode au plomb 210 (environ 100 ans) mais permettrait de fournir des données additionnelles des taux sédimentaires des dernières décennies.

Les présents travaux permettent d'affirmer qu'il est possible d'utiliser les méthodes dendrochronologiques et dendrogéochimiques pour la datation d'un événement de contamination aux hydrocarbures non chlorés par l'analyse des concentrations en plomb dans les cernes de croissance des arbres. Les analyses réalisées sur le spécimen d'arbre (*F. Pennsylvanica* M.) le plus âgé permettent de détecter deux événements de contamination dont le plus probable s'est produit au cours de l'année 1955. Dépendant du contaminant sur lequel l'analyse porte, on constate qu'il peut y avoir un certain décalage entre l'année précise de la contamination et le signal enregistré dans les cernes de croissance de l'arbre. Ceci s'explique par la mobilité des contaminants à pénétrer le xylème de l'arbre et la facilité d'absorption des différents types de contaminant par l'arbre. Les analyses réalisées dans les sédiments des profils de sols (concentrations et ratios isotopiques) ont permis également de confirmer deux événements de contamination qu'on pourrait associer aux années de 1955 et 1963, selon les dates recensées dans les journaux locaux. Les prochaines étapes de cette étude sont de poursuivre les travaux dans le but d'obtenir la signature isotopique du carbone des différents composés d'hydrocarbures présents dans les échantillons des sols alluviaux et tenter de détecter des nouveaux spécimens d'arbres suffisamment âgés pour couvrir la période pré et post-contamination, même si les espèces choisies pourraient être différentes des espèces recommandées pour la dendrogéochimie. Il faut dire que dans le contexte de ces travaux, la principale difficulté est de sélectionner des espèces suffisamment âgées pour couvrir la période industrielle qui s'étend essentiellement à la fin du XIX^e siècle (industrie minière surtout) et la première moitié du XX^e siècle, caractérisée par différents types d'industries et dont le contrôle des émissions polluantes était très limité durant cette période.

Remerciements

Les auteurs remercient l'appui financier du CRSNG et du FIR (UQTR) permettant la réalisation de ce projet de recherche. Nous souhaitons remercier le soutien du laboratoire GEOTOP-UQAM et de M Bassam Ghaleb pour la réalisation des analyses isotopiques. Nous remercions également le Dr Christian Bégin (Commission Géologique du Canada) pour son aide lors de l'échantillonnage et Mme Joëlle Marion pour les analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques. Merci à l'Université du Québec à Trois-Rivières et à Drummond Marine pour l'équipement nécessaire aux travaux de terrain. Nous remercions sincèrement la précieuse aide de MM. Luc Lavoie et François Péloquin lors des travaux de terrain en 2003-2004.

Références

- Bégin, C., Cloutier, J., Laflèche, M.R., 1997. Évaluation environnementale d'un espace libre associé à la trame verte de Montréal dans une perspective de valorisation : une approche dendrogéochimique. Institut national de la recherche scientifique, Énergie, Mines et Ressources Canada, pp. 27-37.
- Berryman, D., 1996. Le bassin versant de la rivière Saint-François: contamination de l'eau par les métaux lourds et certaines substances toxiques organiques. Québec, Ministère de l'environnement et de la faune, 28 pp.
- Berryman, D., Primeau, S., Richard, Y., St-Onge, J., 1996. Le bassin versant de la rivière Saint-François: État de l'écosystème aquatique et contamination par les substances toxiques. Québec, Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, 47 pp.
- Berryman, D., St-Onge, J., Gendron, A., Brochu, C., 2003. L'impact d'anciens parcs à résidus miniers sur la qualité de l'eau et les communautés benthiques de la rivière Massawippi et des ruisseaux Eustis et Capel. Québec, Ministère de l'Environnement, 47 pp.
- Bubb, J.M., Lester, J.N. 1996. Factors controlling the accumulation of metals within fluvial systems. *Environmental Monitoring and Assessment* 41, 87– 105.
- Christensen, E.R., Li, A., Ab Razak, I.A., Ni, F., Gin, M.F., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Milwaukee harbor estuary, Wisconsin, U.S.A. *Water, Air and Soil Pollution* 101, 417-434.
- Ciszewski, D., Malik, I., 2004. The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mala Panew River Valley, southern Poland. *Geomorphology* 58, 161-174.

- Cutter, B.E., Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice for dendrochemistry studies. *Journal of Environment Quality* 22, 611-619.
- Courcelles, M., 1995. Protocole analytique de la détermination de l'activité du plomb 210 dans les sédiments. Université du Québec à Montréal.
- Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., Baedeker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P., Tuccillo, M.E., 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 369-385.
- Dror, I., Gerstl, Z., Yaron, B., 2001. Temporal changes in kerosene content and composition in field soil as result of leaching. *Journal of Contaminant Hydrology* 48, 305-323.
- Environnement Canada et Ministère de l'Environnement (MENV), 1981. Carte des risques d'inondations: Bassin de la rivière Saint-François (1: 10 000). Québec, Canada.
- Environnement Canada, 2002. Hydat CD-R.
- Ghaleb, B., E. Pons-Branchu, et Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19(7), 906-910.
- Groupe de travail sur la classification des sols, 2002. Le système Canadien de classification des sols, 3^{ie} Édition, Direction générale de la recherche, Ministère de l'Agriculture et de Agro-Alimentaire du Canada, Publication 1646, Ottawa, 196 pp.

- Hagemeyer, J., 1995. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. Dans: Markert, B. (Ed.), *Plants as Biomonitors*, VCH, Weinheim, pp. 541-563.
- Hayden, N.J., Voice, T.C., Wallace, R.B., 1997. Residual gasoline saturation in unsaturated soil with and without organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology* 25, 271-281.
- Holmes, R.L., 1996. Dendrochronology program library, version 1996-1. Laboratory of tree-ring research, University of Arizona, Tucson, Arizona.
- Jones, N.K., 1999. A recent history of flooding in the Massawippi drainage basin. *Journal of Eastern Townships Studies* 13, 41-57.
- Lavoie, L., Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Accepté Octobre 2005. Analyse pédologique et sédimentologique des sols alluviaux et paléosols des terrasses d'inondation. *Canadian Journal of Soil Science*.
- Lecce, S.A., Pavlowski, R.T. 2001. Use of mining-contaminated sediment tracers to investigate the timing and rates of historical flood plain sedimentation. *Geomorphology* 38, 85-108.
- Malawska, M., Wilkomirski, B., 2000. An analysis of soil and plant (*Taraxacum Officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Glowna, Poland. *Water, Air and Soil Pollution* 127, 339-349.
- Martin, C.W., 2004. Heavy metal storage in near channel sediments of the Lahn River, Germany. *Geomorphology* 61, 275-285.

- Ministère de l'Environnement et de la Faune (MEF), 1996. État de l'écosystème aquatique du bassin versant de la rivière Saint-François: 1991-1995. Direction des systèmes aquatiques, Québec, 11 pp.
- Ministère des Ressources Naturelles (MRN) et Faune et Parcs, 2000. Orthophotos, format numérique, Gouvernement du Québec.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), 2003. Guide de caractérisation des terrains contaminés. Gouvernement du Québec, 123 p.
- Mochalova, O.S., Antonova, N.M., Gurvich, L.M., 2002. The role of dispersants in the processes of oil transformation and oxidation in aquatic environment. *Water Resources* 2, 202-205.
- Nikanorov, A.M., Stradomskaya, A.G., 2003. Oil products in bottom sediments of freshwater bodies. *Water Resources* 1, 98-102.
- Padilla, K.L., Anderson, K.A., 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere* 49, 575-585.
- Ross, W.G., 1996. Three Eastern Townships mining villages since 1863 : Albert Mines, Capelton, Eustis. *Collection du Patrimoine*, Sherbrooke, Les Productions GGC, 171 pp.
- Saint-Laurent, D., Couture, C., McNeil, É., 2001. Spatio-temporal analysis of floods of the Saint-François drainage basin, Québec, Canada. *Environments* 29, no. 2, 73-90.
- Saint-Laurent, D. et Saucet, J.-P., 2003. Chronological reconstitution of Floods of the Saint-François Drainage Basin, Québec, Canada. *Third Canadian Conference on Geotechnique and Natural Hazards*, Edmonton, Alberta, Proceedings, pp. 89-94.

- Saint-Laurent, D. and St-Laurent, J., 2004. Evaluation of spatial distribution of contaminated sediments in Saint-François terraces, Québec, Canada. In: The 15th Annual Conference of the International Environmetrics Society and the 6th International Symposium on Spatial Accuracy Assessment in Natural Resources and Environmental Sciences. (Poster/Abstract), June 28 – July 1, 2004, Portland, Maine, USA.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Lavoie, L., 2003. Caractérisation des berges et évaluation des taux de contamination par les hydrocarbures et autres contaminants. Section du bassin de la rivière Saint-François – Québec. Rapport préliminaire (Rapport interne non publié), UQTR, décembre 2003. URL : http://www.uqtr.ca/geographie/publications_sci.shtml
- Smith, K.T., Shortle, W.C., 1996. Tree biology and dendrochemistry, Dans : Dean, J.S., Meko, D.M. et Swetnam, T.W. (Eds), Tree Rings, Environment and Humanity, Radiocarbon, University of Arizona, Tucson, pp. 629-635.
- Sorgente, D., Frignani, M., Langone, L. et Ravaioli, M., 1999. Chronology of marine sediments - Interpretation of activity-depth profiles of ²¹⁰Pb and other radioactive tracers part I. Bologna, Consiglio Nazionale Delle Ricerche Istituto Per la Geologia Marina Bologna, Technical Report no. 54.
- Stokes, S. and Walling, D.E., 2003. Radiogenic and isotopic methods for the direct dating of fluvial sediments. Tools in Fluvial Geomorphology, pp. 233-267.
- Vroblesky, D.A., Yanosky, T.M., 1990. Use of tree-ring chemistry to document historical ground-water contamination events. Ground Water 28, 677-684.
- Vroblesky, D.A., Nietch, C.T., Morris, J.T., 1999. Chlorinated Ethenes from groundwater in tree trunks. Environmental Science and Technology 33, 510-515.

- Vroblecky, D.A., Yanosky, T.M., Siegel, F.R., 1992. Increased Concentrations of Potassium in Heartwood of Trees in Response to Groundwater Contamination. *Environmental Geology Water Science* 19, no.2, 71-74.
- Walling, D.E. et He, Q., 1994. Rates of overbank sedimentation on the flood plains of several British rivers during the past 100 years. in *Variability in Stream Erosion and Sediment Transport (Proceedings of the Canberra Symposium, December 1994)*, IAHS Press, Wallingford, UK, 224, pp. 203-210.
- Walling, D.E. and He, Q., 1997. Investigating spatial patterns of overbank sedimentation on river floodplains. *Water, Air, and Soil Poll.*, 99, pp. 9-20.
- Walling, D.E. and He, Q., 1999. Use of fallout lead-210 measurements to estimate soil erosion on cultivate land. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63(5): 1404-1412.
- Yanosky, T.M., Vroblecky, D.A., 1992. Relation of nickel concentrations in tree rings to groundwater contamination. *Water Resources Research* 28, 2077-2083.
- Yanosky, T.M., Vroblecky, D.A., 1995. Element analysis of tree rings in ground-water contamination studies, Dans : Lewis, T.E., *Tree rings as indicators of Ecosystem Health*, CRC Press, Boca Raton, pp. 177-205.
- Yanosky, T.M., Hansen, B.P., Schening, M., 2001. Use of tree rings to investigate the onset of contamination of a shallow aquifer by chlorinated hydrocarbons. U.S. Geological Survey, *Journal of Contaminant Hydrology* 50, 159-173.
- Zhang, D., 2000. Flux de radio-isotopes à courte période dans les bassins marins marginaux de l'est canadien. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 193 pp.

ⁱ La rivière Saint-François, polluée sur une distance de 45 milles, La Tribune, Sherbrooke, 25 octobre 1955.

La rivière Saint-François est couverte de grandes mares d'huile - Origine inconnue, La Tribune, Sherbrooke, 17 mai 1963.

Tableau 2.1 Profondeur de la contamination, distance de la berge et texture du sol.

Station	UTM NAD 83, Zone 18		Profondeur de la contamination à l'étiage (cm)	Distance à la rive (m)	Texture du sol
STO-1	698979	5081437	5 à 10	Variable	Sable
STO-2	708374	5078924	15	0,50	Loam sableux
STO-3	710089	5077302	10	1,00	Loam sableux
STO-4	729942	5053795	60	2,40	Loam sableux
STO-5	733144	5050622	34	1,11	Loam limoneux
STO-6	724917	5056753	5	1,30	Sable
STO-7	747359	5028559	18	0,50	Loam sableux
STO-8	741090	5036290	3	0,30	Loam sableux
STE-1	732928	5051683	32	1,10	Limon
STE-2	731401	5053226	45 - 46	7,49	Limon
STE-3	725781	5056342	49	1,76	Loam sableux
STE-4	702714	5081619	10	0,10	Sable
STE-5	717260	5064880	27	1,10	Loam limoneux
STE-6	736855	5042717	2	0,30	Loam
STE-7	721673	5061381	10	0,30 – 0,40	Loam sableux
ISL-1	704870	5079780	2 - 3	0,005	Sable et gravier
ISL-2	710820	5079910	25	11,36	Sable et gravier
ISL-3	710275	5077244	2	1,55	Limon
ISL-4	725696	5056098	Surface	3,67	Loam sableux
ISL-5	717050	5065270	1-2	7,40	Gravier
ISL-6	713090	5073830	37	1,30	Sable et gravier
MAS-13	744087	5024383	90	3,10	Loam sableux
MASE-2	742036	5021464	Surface	1,50	Limon
MAS0-1	743120	5022550	13	1,96	Limon sableux
MAS0-2	744216	5024237	7	4,80	Sable
OBS-1	710925	5079700	Surface et 35	1,50	-
OBS-2	713050	5073700	10	0,60	-
OBS-3	725700	5056000	25	0,80	Limon sableux

Tableau 2.2 Spécimens échantillonnés pour les analyses dendrochronologiques.

Espèces	Nom Latin	Diamètre (cm)	Circonférence (cm)	Hauteur (m)
Érable argenté	<i>Acer saccharinum</i>	64,3	202	20
Érable argenté	<i>Acer saccharinum</i>	27,4	86	15
Érable argenté	<i>Acer saccharinum</i>	41,1	129	15
Érable argenté	<i>Acer saccharinum</i>	62,7	197	20
Érable à Giguère	<i>Acer Negundo</i>	28,9	91	15
Érable argenté	<i>Acer saccharinum</i>	44,9	141	20
Érable argenté	<i>Acer saccharinum</i>	48,4	152	20
Frêne de Pennsylvannie	<i>Fraxinus pennsylvanica</i>	43,3	136	20
Saule	<i>Salix sp.</i>	45,8	144	25
Peuplier deltoïde	<i>Populus deltoides</i>	-	-	25-30

Tableau 2.3 Classification des hydrocarbures.

Fraction de distillation du pétrole	Composés organiques	Utilisation
Essences	C ₅ -C ₁₀	Aviation, voitures
Naphta	C ₆ -C ₁₀	Solvant, fluides de nettoyage
Kérosènes	C ₅ -C ₁₆	Carburant aviation, diesel
Gas, huile	C ₉ -C ₁₆	Carburants marins
Paraffines	C ₂₀ ...	Fuels lourds
Goudrons	C ₂₀ ...	Asphalte, bitume

Source: Composition des produits pétroliers (<http://www.mersante.com/toximar.htm>)

Tableau 2.4 Concentration des contaminants pour différents échantillons de sol.

Station	ID de laboratoire	C10-C50 (mg/kg matière sèche)	HAP (mg/kg matière sèche)	Métaux lourds	BPC
STO-1	491540	<60	Aucun	Traces	Aucun
ISL-2	658905	<80	-	-	-
ISL-4	658901	560	-	-	-
STE-1	491539	340	8,7	Traces	Aucun
STO-4	341524	582	-	-	-
STO-7	658904	<80	-	-	-
MAS-13	491538	<60	0,27	Traces	Aucun
MAS-13 (2)	658902	87	-	-	-
EUS	658903	380	-	-	-

Note: Le symbole (-) signifie que l'échantillon n'a pas été analysé pour ce contaminant.

Tableau 2.5 Texture des sols et carbone organique dans les berges des rivières Saint-François et Massawippi.

Station	Horizon	Profondeur (cm)	Texture	Carbone organique (%)
STO-3	C1	40	Loam sableux	2,05
STO-3	C4	100	Sable loameux	0,64
ISL-4	Bfj1	75	Sable loameux	1,81
ISL-4	C4	150	Loam limoneux	2,64
STO-6	Bfj1	25	Sable	3,16
STO-6	Bfj3	75	Sable	2,10
STO-8	C1	25	Loam sableux	1,73
STO-8	C2	75	Loam sableux	1,60
STE-6	Bfj	25	Loam sableux	1,48
STE-6	C3	75	Loam sableux	1,16
STO-4	C1	25	Loam sableux	1,92
STO-4	C2	75	Loam sableux	1,39
MAS-13	C2	25	Loam	1,59
MAS-13	IIBfj3	85	Sable loameux	1,17
STO-7	C1	25	Loam sableux	2,16
STO-7	C2	75	Loam sableux	0,86

Tableau 2.6 Résultats des analyses au ^{210}Pb et au ^{226}Ra ainsi que les taux sédimentaires obtenus.

Échantillon	Profondeur (cm)	^{210}Pb	^{226}Ra	Excès ^{210}Pb	Taux de sédimentation cm/an (CRS)	Année de déposition	Taux de sédimentation moyen (cm/an) des graphiques (CF-CS)	Année de déposition
STO-4	0	2,3097	1,1808	1,1289	-	1996	1,1885	2004
STO-4	5	2,1326	1,213	0,9196	0,2994	1988	1,1885	1999
STO-4	10	2,283	1,0772	1,2058	0,3015	1971	1,1885	1995
STO-4	15	1,4648	0,9327	0,5321	0,3378	1960	1,1885	1991
STO-4	20	1,4811	0,9334	0,5477	0,3199	1942	1,1885	1987
STO-4	25	1,7863	1,0615	0,7248	-	-	1,1885	1982
STO-4	215	-	-	-	0,3147*	1320	1,1885	1823
MASO-2	0	2,0806	-	-	-	1991	0,6082	2004
MASO-2	5	1,5538	0,9303	0,6235	0,2134	1981	0,6082	1995
MASO-2	10	1,4862	1,0549	0,4313	0,3018	1971	0,6082	1987
MASO-2	15	1,4826	0,9954	0,4872	0,3032	1955	0,6082	1979
MASO-2	20	1,5512	1,0198	0,5314	0,2209	1914	0,6082	1971
MASO-2	25	1,039	0,8334	0,2056	-	-	0,6082	1962
MASO-2	125	-	-	-	0,2598*	1522	0,6082	1798
STE-1	0	1,9489	1,0664	0,8825	-	2000	2,7078	2004
STE-1	5	1,9269	1,0664	0,8605	0,5892	1996	2,7078	2002
STE-1	10	1,7821	1,0664	0,7157	0,7848	1992	2,7078	2000
STE-1	15	1,8078	1,0664	0,7414	0,8408	1987	2,7078	1998
STE-1	20	1,4	1,0664	0,3336	0,9791	1984	2,7078	1996
STE-1	25	1,4027	1,0664	0,3363	1,0747	1981	2,7078	1994
STE-1	30	1,8618	1,0664	0,7954	0,9623	1973	2,7078	1992
STE-1	35	1,992	1,0664	0,9256	0,7992	1961	2,7078	1991
STE-1	40	1,6018	1,0664	0,5354	0,7371	1950	2,7078	1989
STE-1	45	1,2987	1,0664	0,2323	0,7483	1944	2,7078	1987
STE-1	50	1,8796	1,0664	0,8132	0,5050	1905	2,7078	1985
STE-1	55	1,4128	1,0664	0,3464	-	-	2,7078	1983
STE-1	206	-	-	-	0,8021*	1747	2,7078	1928

*moyenne des taux de sédimentation précédent

Tableau 2.7 Concentration des métaux lourds dans les sédiments d'un profil (station STE-1).

Échantillons	As ppm	Cd ppm	Pb ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ratio $^{204}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	Ratio $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	Ratio $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$
DSL-20	7,2	0,3872	18,75	23	85	0,0549	2,0898	0,8555
DSL-40	6,766	0,4402	18,32	29	104	0,0553	2,1000	0,8598
DSL-60	6,782	0,5043	20,31	34	106	0,0553	2,0968	0,8607
DSL-80	6,453	0,4763	21,47	31	109	0,0554	2,0950	0,8609
DSL-100	5,885	0,5709	26,38	36	119	0,0560	2,1104	0,8714
DSL-120	3,006	0,3033	19,89	22	89	0,0556	2,1066	0,8654
DSL-140	4,684	0,4764	27,96	28	105	0,0555	2,0999	0,8622
DSL-160	4,243	0,5277	34,7	28	111	0,0562	2,1116	0,8724
DSL-180	7,157	0,8055	50,82	44	144	0,0559	2,1094	0,8693

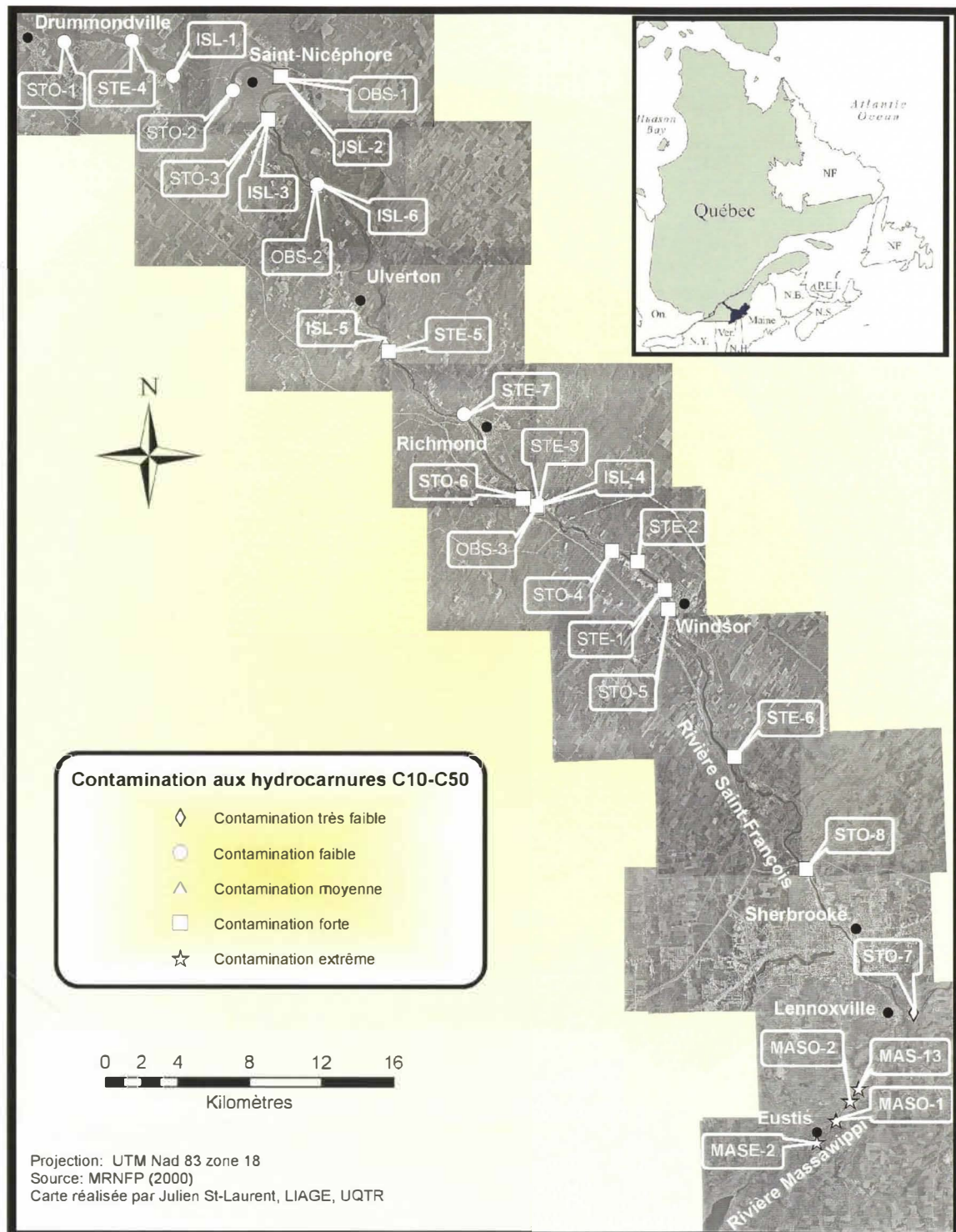


Figure 2.1 Contamination des berges des rivières Saint-François et Massawippi.



Figure 2.2 Site d'échantillonnage dendrochronologique et dendrogéochimique.

Figure 2.3 Description des profils de sols pour 5 stations.

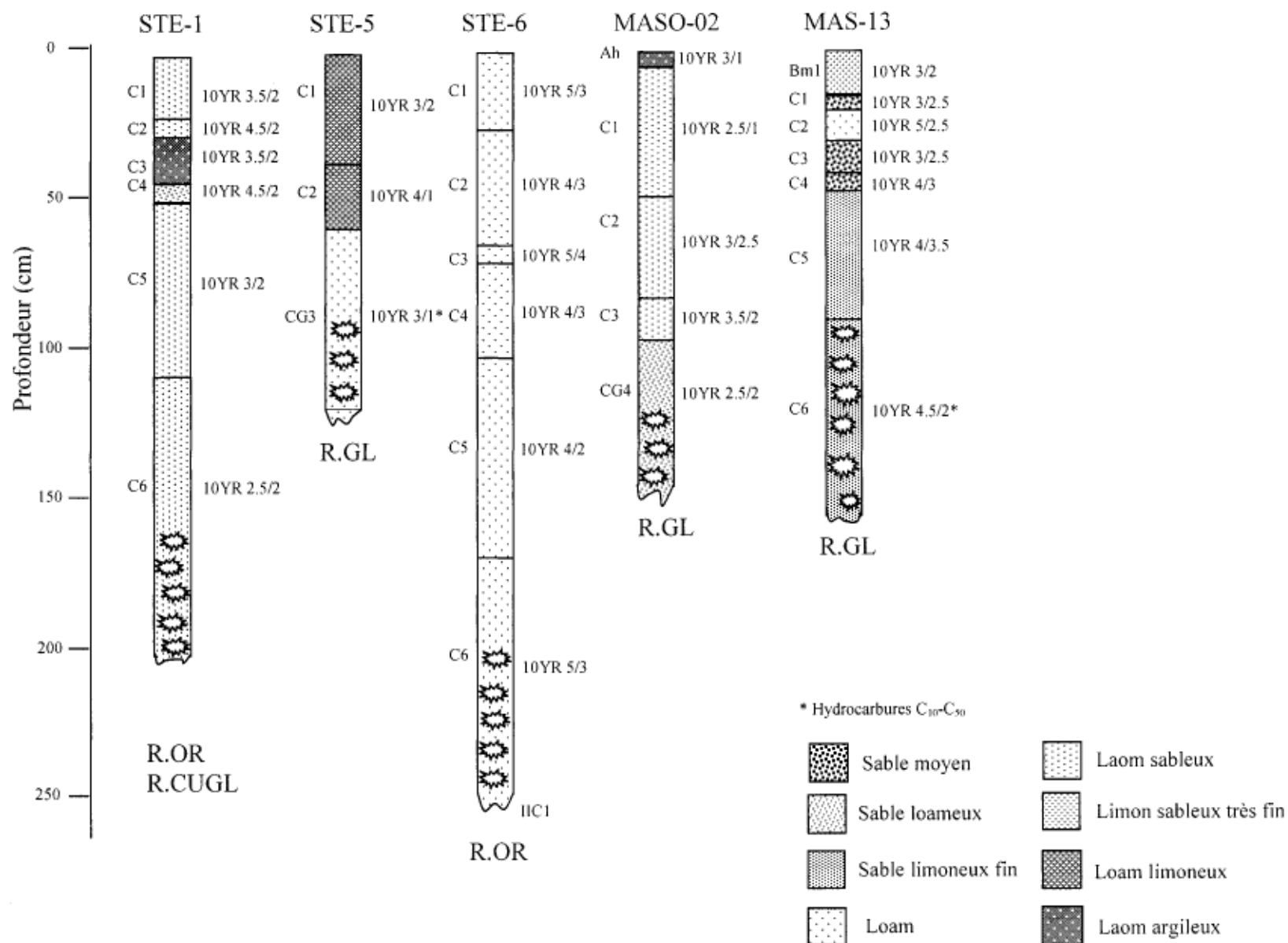


Figure 2.4 Taux de sédimentation (cm/an) à la station STO-4.

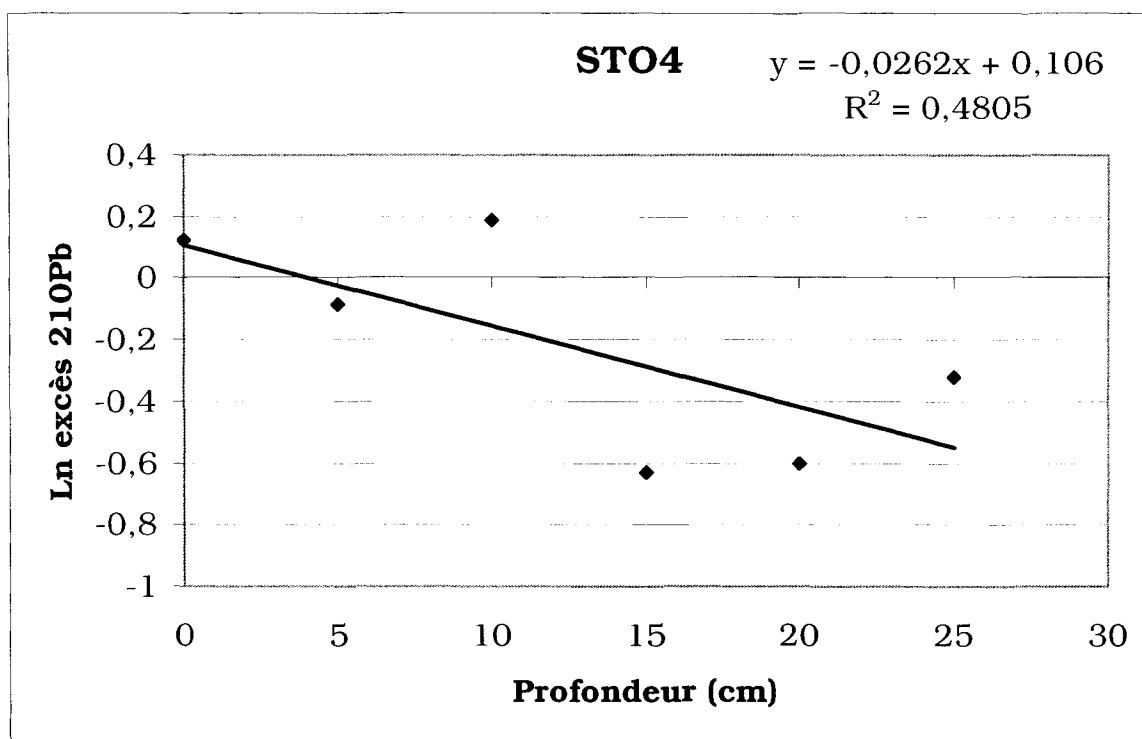


Figure 2.5 Taux de sédimentation (cm/an) à la station STE-1.

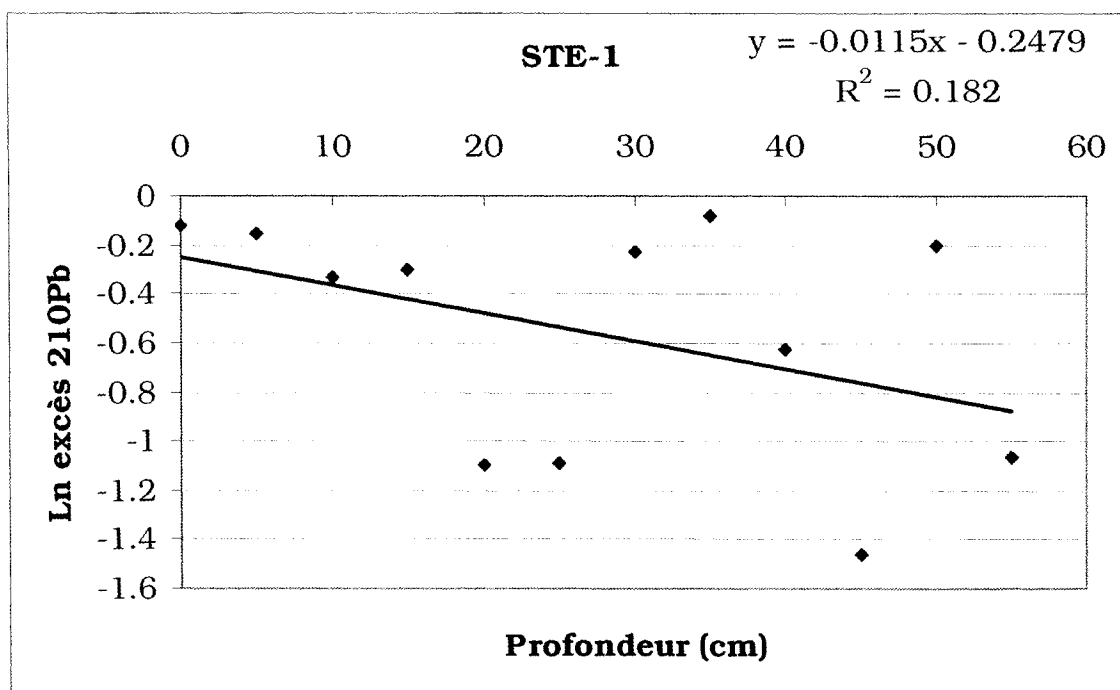
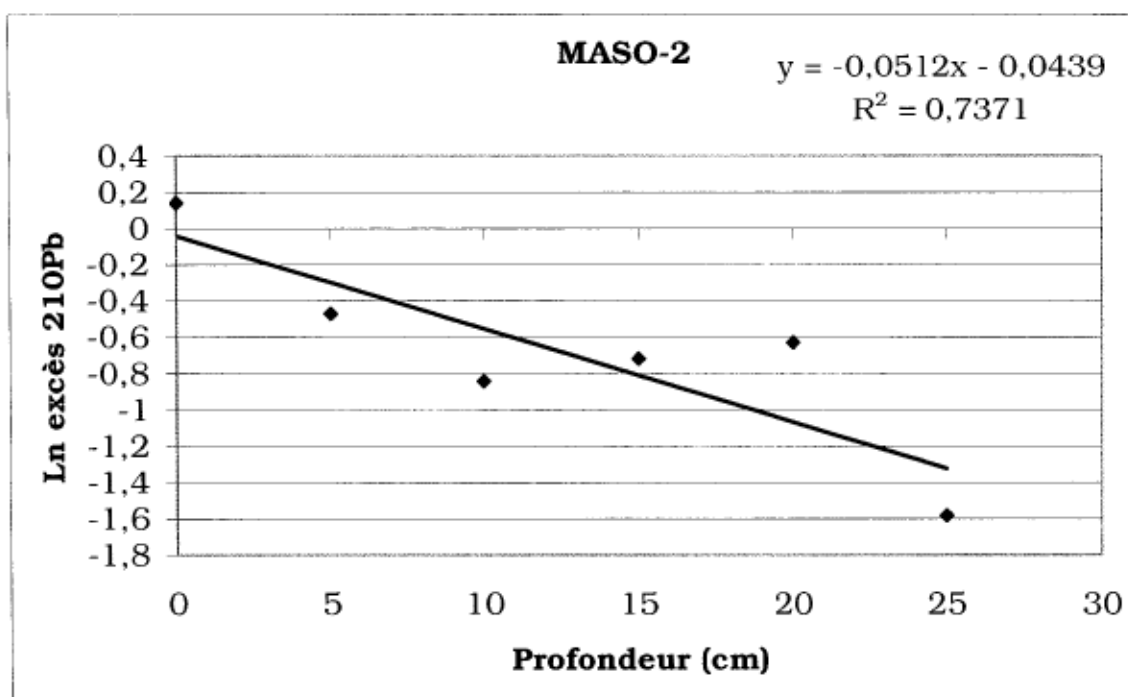


Figure 2.6 Taux de sédimentation (cm/an) à la station MASO-2.



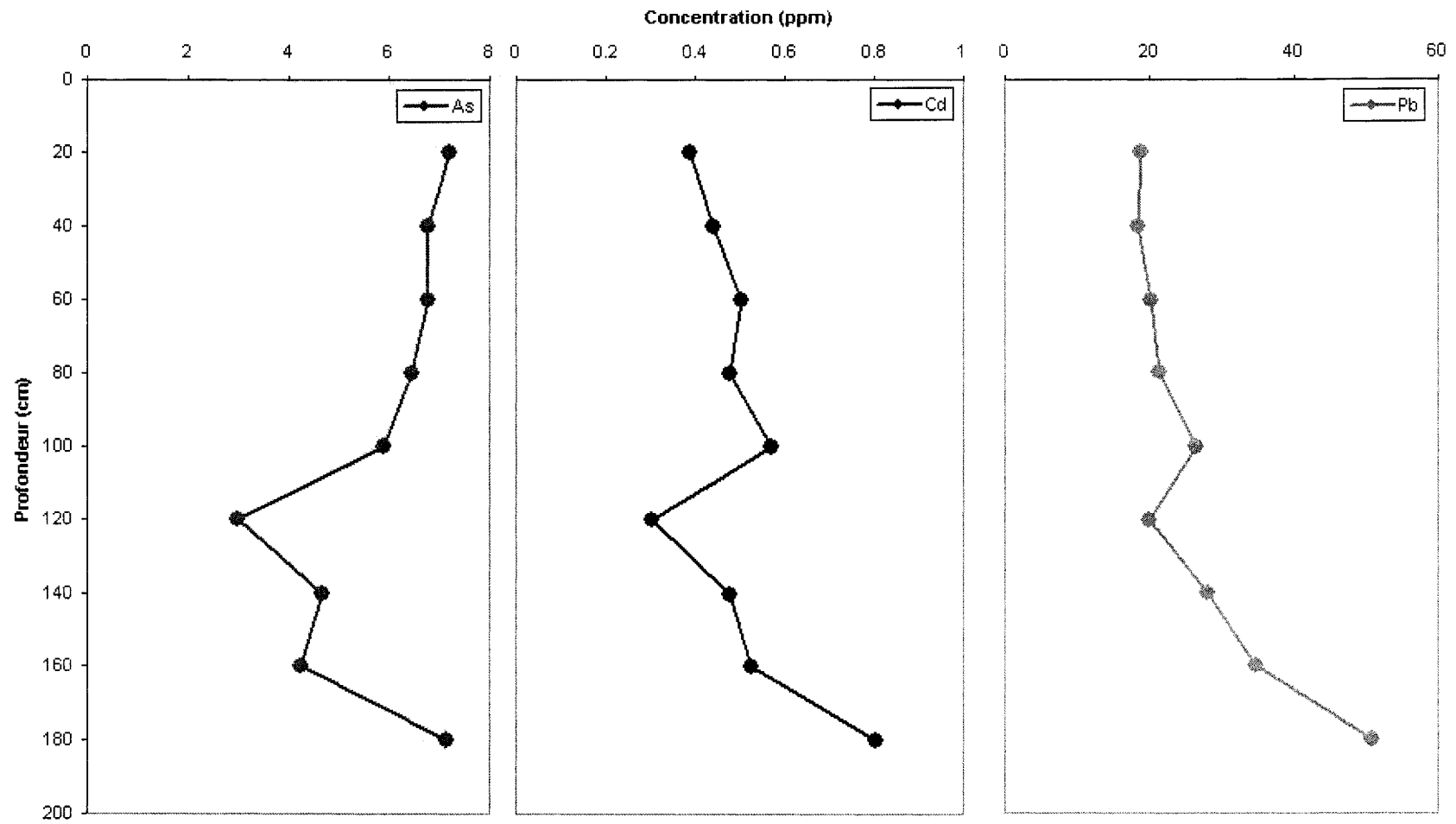


Figure 2.7 Concentrations de As, Cd et Pb dans les sédiments du profil de la station STE-1.

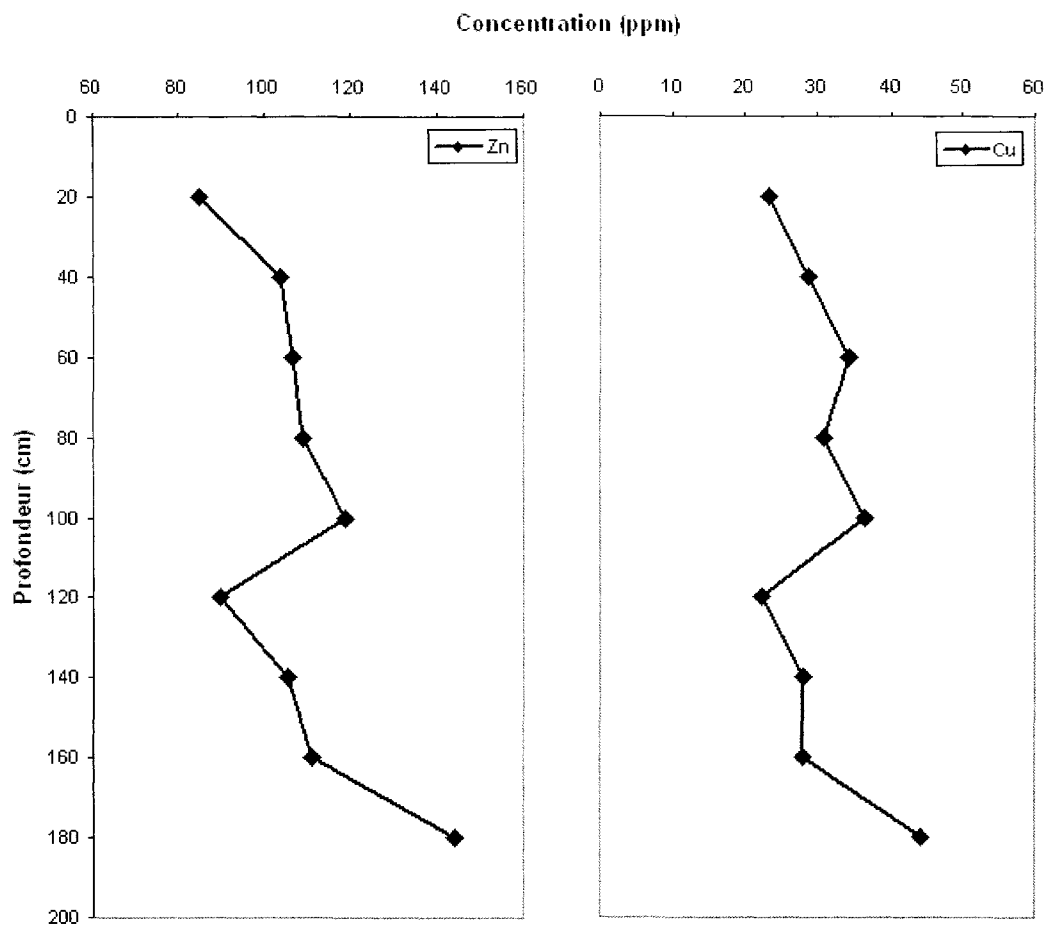


Figure 2.8 Concentrations du Zn et du Cu dans les sédiments du profil de la station STE-1.

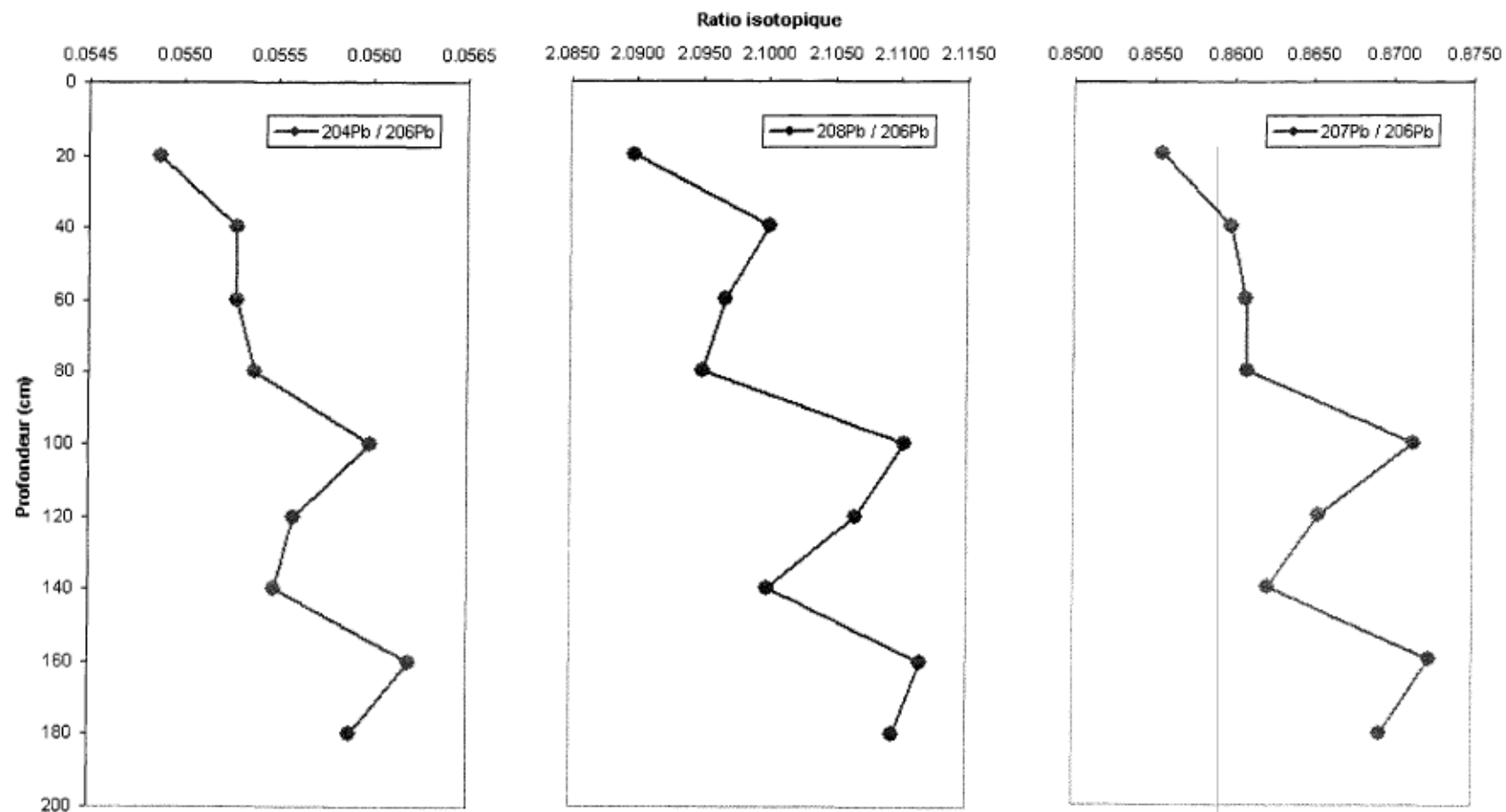


Figure 2.9 Ratios-isotopiques du plomb dans les échantillons de sédiments du profil de la station STE-1.

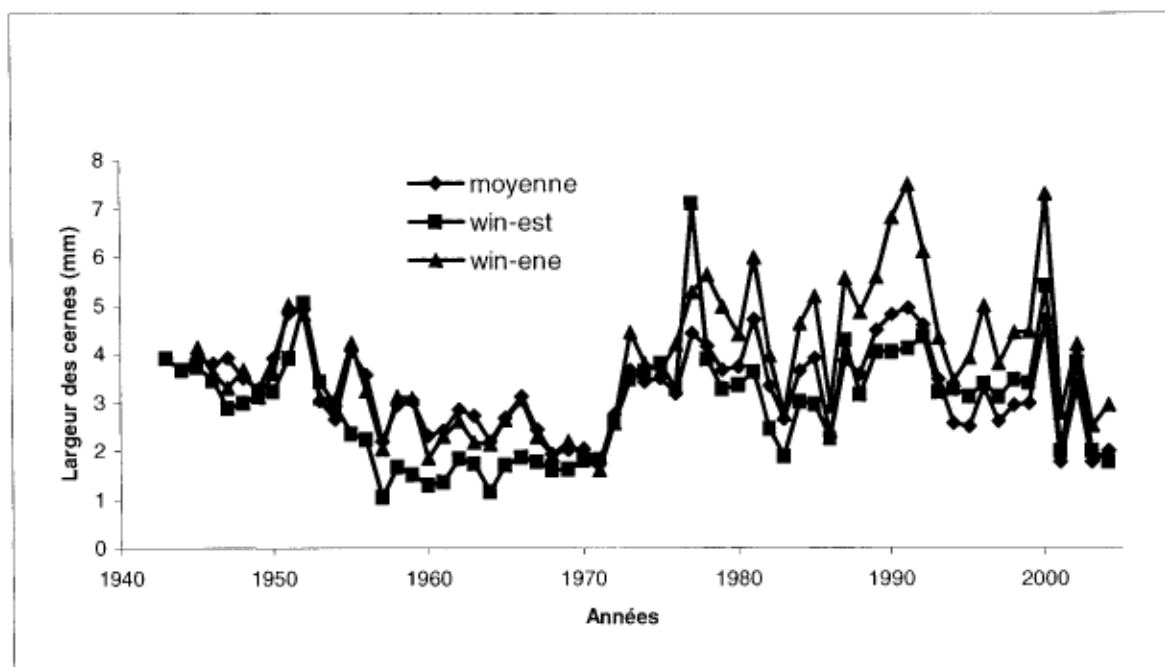


Figure 2.10 Croissance des cerues pour les rayons est et est-nord-est (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.) à la station de Windsor.

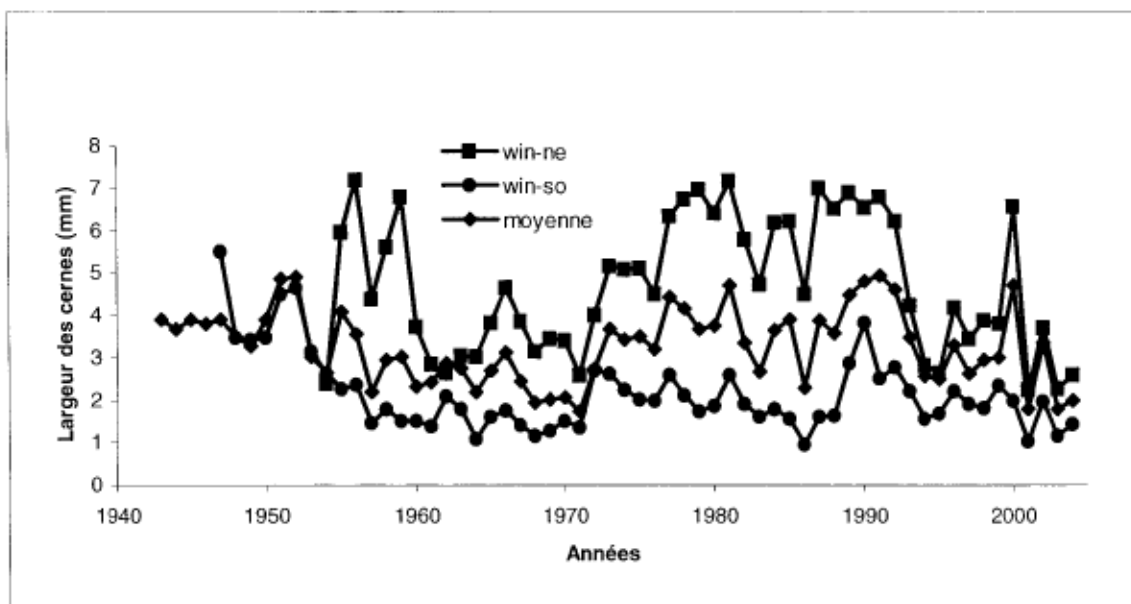


Figure 2.11 Croissance des cerues pour les rayons nord-est et sud-ouest (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.) à la station de Windsor.

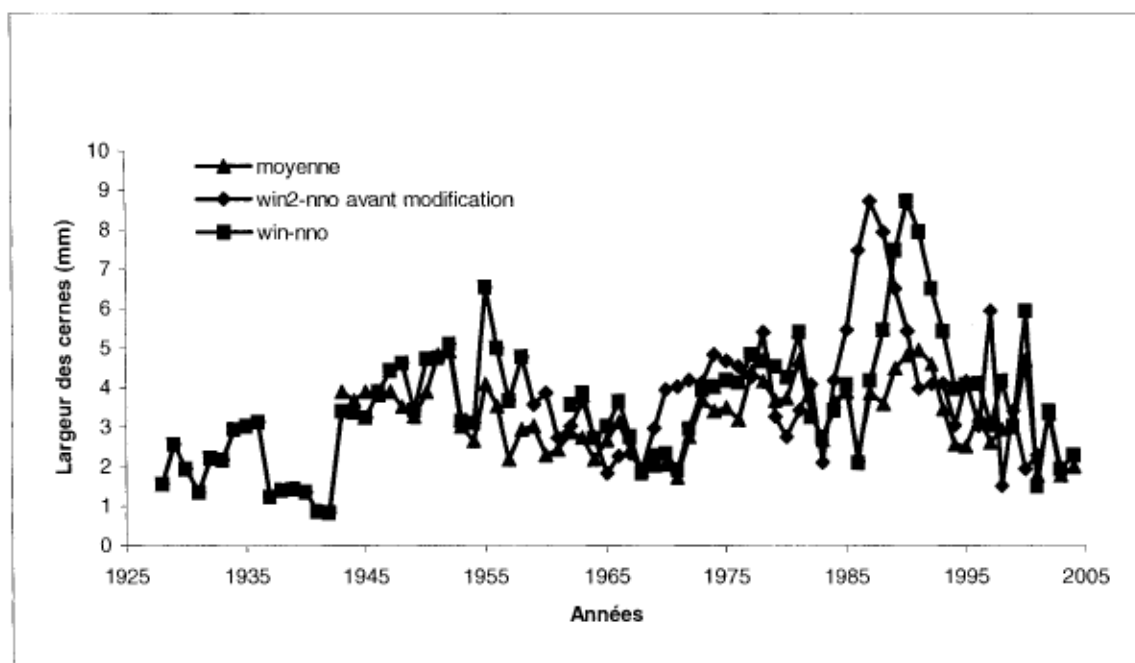


Figure 2.12 Croissance des cerues pour le rayon nord-nord-ouest (*Fraxinus pennsylvanica* Marsh.) à la station de Windsor.

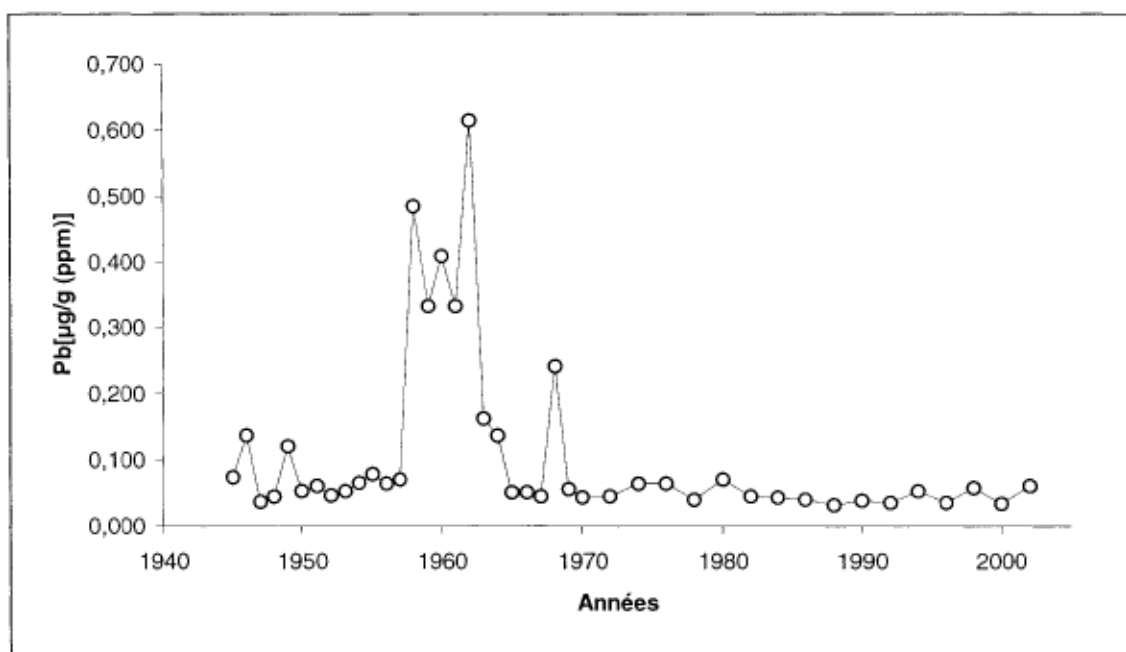


Figure 2.13 Concentration de Pb dans les cernes de croissance du *Fraxinus pennsylvanica* Marsh à la station de Windsor.

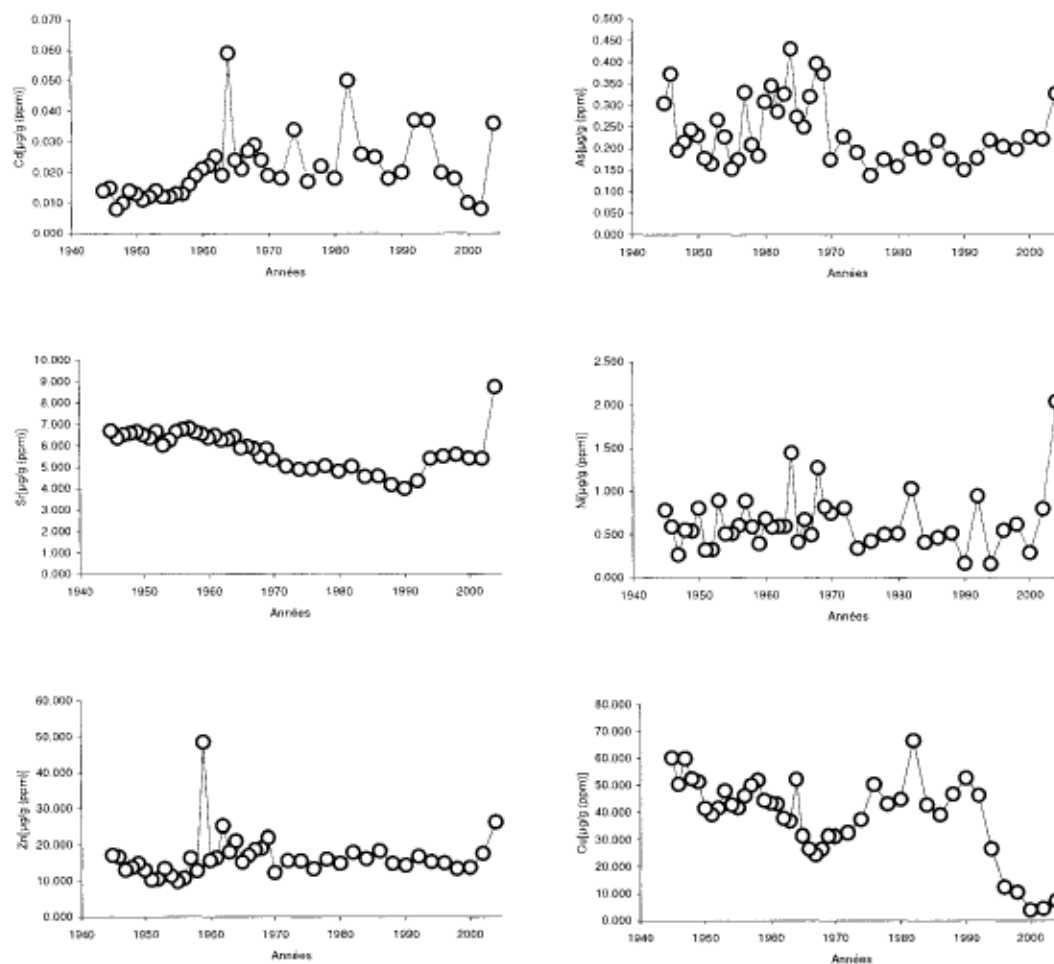


Figure 2.14 Concentrations de Cd, Zn, Sr, As, Ni et Cu dans les cernes de croissance du *Fraxinus pennsylvanica* Marsh à la station de Windsor.

ANNEXE A

Méthodologie détaillée Analyses ^{210}Pb et ^{226}Ra

Méthodologie pour les analyses du ^{210}Pb

- Peser traceur (polonium, ^{209}Po) et évaporer.
- Sécher les échantillons de sédiments.
- Peser 1 gramme de sédiments dans les récipients de ^{209}Po .
- Ajouter 1cm de HNO_3 et 1cm de HClO_4 .
- Faire réagir sous pression (récipient fermé) pendant quelques heures sur une plaque chauffante.
- Ajouter volume égal de HNO_3 et de HCl et laisser réagir sous pression pendant deux heures.
- Évaporer.
- Attaque sur les sédiments : HF (3/4 du contenant) et 2-3 ml de HClO_4 , laisser réagir et évaporer.
- Ajouter quelques ml de HCl 0,5N, verser dans éprouvette jetable, remplir éprouvette de HCl 0,5N jusqu'à 50ml.
- Centrifuger 10 minutes.
- Verser dans béccher et doubler la quantité de HCl 0,5N.
- Ajouter agitateur magnétique et acide ascorbique pour neutraliser le fer.
- Déposer couvercles comportant disque d'argent sur les bécchers.
- Déposer les bécchers sur appareil agitateur et chauffant pour 2-3 heures.

- Sécher les disques d'argent et mettre au comptage dans spectromètre alpha pendant 5 jours.

Méthodologie analyses ^{226}Ra (4-5 jours)

- Peser traceur (Spike ^{228}Ra) et évaporer.
- Dissoudre échantillons de sédiments dans les salivex contenant le traceur avec de l'acide nitrique et évaporer.
- Dissoudre de nouveau les échantillons avec 1 à 2 ml de HCl 6M et évaporer 8 heures.

Ensuite, les manipulations s'effectuent en trois colonnes de traitements chimiques qui nécessitent chacune une journée de travail. Les deux premières colonnes utilisent une résine cationique (AG50WX8), tandis qu'une résine Strontium Spec (SRSpec) est utilisée dans la troisième colonne. La première section du tableau est le conditionnement de la colonne, la deuxième est l'introduction de l'échantillon et la troisième représente le traitement chimique de l'échantillon :

Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
4ml HCl 3N	2ml HNO ₃ 5M	3ml HNO ₃ 3N
4ml HNO ₃ 5N	1ml H ₂ O (distillée)	9ml H ₂ O (distillée)
4ml H ₂ O (distillée)	3ml HCl 3M	3ml de HNO ₃ 3N
8ml HCl 3N		
Échantillon dissout +	Échantillon dissout +	Échantillon dissout +
1ml HCl 3N	0.5ml HCl 3M	0.5ml HNO ₃ 3N
1ml HCl 3N	0.5ml HCl 3M	0.5ml HNO ₃ 3N
	3ml HCl 3M	1ml HNO ₃ 3N
	2ml HCl 3M	
	2ml HCl 3M	
4ml HCl 3N	3ml HCl 6N	1ml HNO ₃ 3N
4ml HCl 3N	3ml HCl 6N	1ml HNO ₃ 3N
	2ml HCl 6N	0.5ml HNO ₃ 3N

- Récupérer les échantillons et évaporer en conservant une goutte de chaque.
- Mélanger la goutte restante avec une goutte d'activateur Ta-HF-H₃PO₄.
- Déposer sur filament Re (Rhénium).
- Introduire filaments dans TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry).

ANNEXE B

Activités scientifiques liées aux travaux de recherche

Saint-Laurent, D., St-Laurent, J. et Lavoie, L., 2003. Caractérisation des berges et évaluation des taux de contamination par les hydrocarbures et autres contaminants. Section du bassin de la rivière Saint-François – Québec. Rapport préliminaire (Rapport interne non publié), UQTR, décembre 2003. URL : http://www.uqtr.ca/geographie/publications_sci.shtml

Saint-Laurent, D. and St-Laurent, J., 2004, Evaluation of spatial distribution of contaminated sediments in Saint-François terraces, Québec, Canada. In: The 15th Annual Conference of the International Environmetrics Society and the 6th International Symposium on Spatial Accuracy Assessment in Natural Resources and Environmental Sciences. (Poster/Abstract), June 28 – July 1, 2004, Portland, Maine, USA.

Saint-Laurent, D., Lavoie, L. et St-Laurent, J., 2004. Historique des inondations et variations climatiques: Un exemple du centre-sud du Québec (Canada), In 57th Annual Conference of the Canadian Water Resources Association, Water and Climate Change, (Abstracts & Posters), June 16-18, Montréal, Québec, Canada.

St-Laurent, J., 2005. Évaluation des taux sédimentaires et datation des couches de sédiments contaminés en hydrocarbures C10-C50 des rivières Saint-François et Massawippi, Québec, Canada. 73^{ie} Congrès de l'Acfas (Résumé et conférence), 9 au 13 mai 2005, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Québec, Canada.

ANNEXE C

Directives aux auteurs de la revue *Water, Air and Soil Pollution*

Online Manuscript Submission

Springer now offers authors, editors and reviewers of *Water, Air, and Soil Pollution* the option of using our fully web-enabled online manuscript submission and review system. To keep the review time as short as possible (no postal delays!), we encourage authors to submit manuscripts online to the journal's editorial office. Our online manuscript submission and review system offers authors the option to track the progress of the review process of manuscripts in real time.

The online manuscript submission and review system for *Water, Air, and Soil Pollution* offers easy and straightforward log-in and submission procedures. This system supports a wide range of submission file formats: for manuscripts - Word, WordPerfect, RTF, TXT and LaTeX; for figures - TIFF, GIF, JPEG, EPS, PPT, and Postscript.

NOTE

By using the online manuscript submission and review system, it is NOT necessary to submit the manuscript also in printout + disk. In case you encounter any difficulties while submitting your manuscript on line, please get in touch with the responsible Editorial Assistant by clicking on "CONTACT US" from the tool bar.

Electronic figures

Electronic versions of your figures must be supplied. For vector graphics, EPS is the preferred format. For bitmapped graphics, TIFF is the preferred format. The following resolutions are optimal: line figures - 600 - 1200 dpi; photographs - 300 dpi; screen dumps - leave as is. Colour figures can be submitted in the RGB colour system. Font-related problems can be avoided by using standard fonts such as Times Roman, Courier and Helvetica.

Colour figures

Colour figures may be printed at the author's expense. Please indicate at submission which figures should be printed in colour, the number of colour pages you prefer and to which address we can send the invoice. In addition, please specify if figures are to appear together on a colour page.

Language

We appreciate any efforts that you make to ensure that the language is corrected before submission. This will greatly improve the legibility of your paper if English is not your first language.

Manuscripts should be submitted to:
<http://wate.edmgr.com>

Manuscript Presentation

Due to the number of submissions, authors must ensure that submissions contain, where possible and necessary, replicated experiments, statistical analysis, proper English and up to date references. Articles should report new science and technology knowledge, discoveries or information that are of international value from hypothesis driven research. Articles must contain complete descriptions of materials and methods with proper controls and calibrations, where necessary. Simple data collection and reporting may not be acceptable. Authors should carefully study the existing literature to ensure that what they are reporting has not been published elsewhere. Submissions that do not meet the above requirements will not be considered for review.

The journal's language is English. British English or American English spelling and terminology may be used, but either one should be followed consistently throughout the article.

Leave adequate margins on all sides to allow reviewers' remarks. Please double-space all material, including notes and references. Quotations of more than 40 words should be set off clearly, either by indenting the left-hand margin or by using a smaller typeface. Use double quotation marks for direct quotations and single quotation marks for quotations within quotations and for words or phrases used in a special sense.

Number the pages consecutively with the first page containing:
 -running head (shortened title)
 -article type (if relevant)
 -title
 -author(s)
 -affiliation(s)
 -full address for correspondence, including telephone and fax number and e-mail address

Abstract

Please provide a short abstract of 100 to 250 words. The abstract should not contain any undefined abbreviations or unspecified references.

Key words

Please provide 5 to 10 key words or short phrases in alphabetical order.

Section headings

First-, second-, third-, and fourth-order headings should be clearly distinguishable and should be numbered (1., 1.1, 1.1.1, 2., 2.1, etc.).

Figures

All photographs, graphs and diagrams should be referred to as a 'Figure' and they should be numbered consecutively (1, 2, etc.). Multi-part figures ought to be labelled with lower case letters (a, b, etc.). Please insert keys and scale bars directly in the figures. Relatively small text and great variation in text sizes within figures should be avoided as figures are often reduced in size. Figures may be sized to fit approximately within the column(s) of the journal. Provide a detailed legend (without abbreviations) to each figure, refer to the figure in the text and note its approximate location in the margin. Please place the legends in the manuscript after the references.

Tables

Each table should be numbered consecutively (1, 2, etc.). In tables, footnotes are preferable to long explanatory material in either the heading or body of the table. Such explanatory footnotes, identified by superscript letters, should be placed immediately below the table. Please provide a caption (without abbreviations) to each table, refer to the table in the text and note its approximate location in the margin. Finally, please place the tables after the figure legends in the manuscript.

Appendices

Supplementary material should be collected in an Appendix and placed before the Notes and Reference sections.

Notes

Please avoid notes, but if any, use footnotes rather than endnotes. Notes should be indicated by consecutive superscript numbers in the text. A source reference note should be indicated by means of an asterisk after the title. This note should be placed at the bottom of the first page.

Cross-referencing

In the text, a reference identified by means of an author's name should be followed by the date of the reference in parentheses and page number(s) where appropriate. When there are more than two authors, only the first author's name should be mentioned, followed by "et al.". In the event that an author cited has had two or more works published during the same year, the reference, both in the text and in the reference list, should be identified by a lower case letter like 'a' and 'b' after the date to distinguish the works.

Examples:

Winograd (1986, p. 204)

(Winograd, 1986a, b)

(Winograd, 1986; Flores et al., 1988)

(Bullen and Bennett, 1990)

Acknowledgements

Acknowledgements of people, grants, funds, etc. should be placed in a separate section before the References.

References

1. Journal article:

Barlow, D. H. & Lehman, C. L. (1996). Advances in the psychosocial treatment of anxiety disorders. *Archives of General Psychiatry*, 53, 727-735

2. Book chapter:

Cutrona, C. E. & Russell, D. (1990). Type of social support and specific stress: Towards a theory of optimum matching. (In I.G. Sarason, B. R. Sarason, & G. Pierce (Eds.), *Social support: An interactional view* (pp. 341-366). New York: Wiley.)

3. Book, authored:

Capland, G. (1964). *Principles of preventive psychiatry*. (New York: Basic Books)

4. Book, edited:

Felner, R. D., Jason, L. A., Moritsugu, J. N. & Farber, S. S. (Eds.) (1983). *Preventive psychology: Theory, research and practice*. (New York: Pergamon Press)

5. Paper presented at a conference:

Phelan, J. C., Link, B. G., Stueve, A. & Pescosolido, B. A. (1996, November). Have public conceptions of mental health changed in the past half century? Does it matter? (Paper presented at the 124th Annual Meeting of the American Public Health Association, New York)

6. Patent:

Name and date of patent are optional

Norman, L. O. (1998) Lightning rods. US Patent 4,379,752, 9 Sept 1998

7. Dissertation:

Trent, J.W. (1975) Experimental acute renal failure. Dissertation, University of California

8. Published and In press articles with or without DOI:

8.1 In press

Wilson, M., et al. (2006). References. In: Wilson, Mm (ed) Style manual. Springer. (Berlin Heidelberg New York: Springer) (in press)

8.2. Article by DOI (with page numbers)

Slifka, M. K.& Whitton, J. L. (2000). Clinical implications of dysregulated cytokine production. *Journal of Molecular Medicine* 78,74–80. DOI 10.1007/s001090000086

8.3. Article by DOI (before issue publication with page numbers)

Slifka, M. K. & Whitton, J. L. (2000). Clinical implications of dysregulated cytokine production. *Journal of Molecular Medicine* (in press). DOI 10.1007/s001090000086

8.4. Article in electronic journal by DOI (no paginated version)

Slifka, M. K.& Whitton, J. L. (2000). Clinical implications of dysregulated cytokine production. *Journal of Molecular Medicine*. DOI 10.1007/s801090000086

9. Internet publication/Online document

9.1. Internet articles based on a print source

VandenBos, G., Knapp, S., & Doe, J. (2001). Role of reference elements in the selection of resources by psychology undergraduates [Electronic version]. *Journal of Bibliographic Research*, 5, 117-123.

VandenBos, G., Knapp, S., & Doe, J. (2001). Role of reference elements in the selection of resources by psychology undergraduates. *Journal of Bibliographic Research*, 5, 117-123. Retrieved October 13, 2001, from <http://jbr.org/articles.html>

9.2. Article in an Internet-only journal

Fredrickson, B. L. (2000, March 7). Cultivating positive emotions to optimize health and well-being. *Prevention & Treatment*, 3, Article 0001a. Retrieved November 20, 2000, from <http://journals.apa.org/prevention/volume3/pre0030001a.html>

9.3. Article in an Internet-only newsletter

Glueckauf, R. L., Whitton, J., Baxter, J., Kain, J., Vogelgesang, S., Hudson, M., et al. (1998, July). Videocounseling for families of rural teens with epilepsy -- Project update. *Telehealth News*, 2(2). Retrieved from <http://www.telehealth.net/subscribe/newslettr4a.html>

9.4. Stand-alone document, no author identified, no date

GVU's 8th WWW user survey. (n.d.). Retrieved August 8, 2000, from <http://www.cc.gatech.edu/gvu/usersurveys/survey1997-10/>.

9.5. Document available on university program or department Web site

Chou, L., McClintock, R., Moretti, F., Nix, D. H. (1993). Technology and education: New wine in new bottles: Choosing pasts and imagining educational futures. Retrieved

August 24, 2000, from Columbia University, Institute for Learning Technologies Web site: <http://www.ilt.columbia.edu/publications/papers/newwine1.html> Other Electronic Sources

9.6. Electronic copy of a journal article, three to five authors, retrieved from database Borman, W. C., Hanson, M. A., Oppler, S. H., Pulakos, E. D., & White, L. A. (1993). Role of early supervisory experience in supervisor performance. *Journal of Applied Psychology*, 78, 443-449. Retrieved October 23, 2000, from PsycARTICLES database

Proofs

Proofs will be sent to the corresponding author by e-mail (if no e-mail address is available or appears to be out of order, proofs will be sent by regular mail).

Your response, with or without corrections, should be sent within 72 hours. Please do not make any corrections to the PDF file. Minor corrections (10) should be sent as an e-mail attachment to: proofscorrection@springer.com. Always quote the four-letter journal code and article number and the DO No. from your proof in the subject field of your e-mail. Extensive corrections must be clearly marked on a printout of the PDF file and should be sent by firstclass mail (airmail overseas).

Offprints

Fifty offprints of each article will be provided free of charge. Additional offprints (both hard copies and PDF files) can be ordered by means of an offprint order form supplied with the proofs.

Page Charges and Colour Figures

No page charges are levied on authors or their institutions. Colour figures are published at the author's expense only.

Copyright

Authors will be asked, upon acceptance of an article, to transfer copyright of the article to the Publisher. This will ensure the widest possible dissemination of information under copyright laws.

Permissions

It is the responsibility of the author to obtain written permission for a quotation from unpublished material, or for all quotations in excess of 250 words in one extract or 500 words in total from any work still in copyright, and for the reprinting of figures, tables or poems from unpublished or copyrighted material.

Springer Open Choice

In addition to the normal publication process (whereby an article is submitted to the journal and access to that article is granted to customers who have purchased a subscription), Springer now provides an alternative publishing option: Springer Open Choice. A Springer Open Choice article receives all the benefits of a regular subscription-based article, but in addition is made available publicly through Springers online platform SpringerLink. To publish via Springer Open Choice, upon acceptance please visit www.springer.com/openchoice to complete the relevant order form and provide the required payment information. Payment must be received in full before publication or articles will publish as regular subscription-model articles. We regret that Springer Open Choice cannot be ordered for published articles.

Additional Information

Additional information can be obtained from:

Springer
Water, Air, and Soil Pollution
P.O. Box 17
3300 AA Dordrecht
The Netherlands
Tel.: +31 (0)78 6576203
Fax: +31 (0)78 6576254