

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE

PRESENTÉ A:

UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (ENVIRONNEMENT)

PAR:

BERNARD DAIGLE, B. SC.

DISTRIBUTION DU CUIVRE
DANS L'EAU ET LES SEDIMENTS
DE LA BAIE DE BECANCOUR

AOUT 1984

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 voudrais tout d'abord remercier M. LeRoy Pazder-nik pour le support professionnel et matériel qu'il m'a fourni tout au long de mes études.

Je voudrais remercier Suzanne Daigle pour sa participation à la mise en page de ce travail; Arthur Daigle et Marie-Paule Lebel pour leurs judicieux conseils tout au long de mon travail.

Je voudrais remercier plus particulièrement mon épouse, Diane St-Ours, pour son travail lors de la mise en page de cet ouvrage et surtout, pour la patience dont elle a su faire preuve.

Bernard Daigle

Table des matières

	Page
Remerciements.....	II
Table des matières.....	III
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction.....	10
I- Problématique.....	13
1- Généralités sur le cuivre.....	13
1.1- Cuivre: rôle et toxicité.....	13
a) Chez l'homme.....	13
b) Dans l'environnement.....	15
1.2- Répartition du cuivre dans l'environnement.....	16
1.3- Contamination du milieu par le cuivre.....	17
1.4- Contamination par le cuivre au Québec.....	19
2- Physico-chimie du cuivre.....	20
2.1- L'eau.....	20
a) Système inorganique.....	20
b) Système organique.....	21
2.2- Les sédiments.....	23
3- Problèmes analytiques reliés à la spéciation du cuivre dans l'eau.....	24

	Page
3.1- Méthodes de calcul.....	25
3.2- Méthodes de séparation.....	27
3.3- Mesures physico-chimiques directes.....	28
3.4- Mesures physico-chimiques suivant un traitement chimique.....	29
3.5- Détermination des états d'oxydation des métaux	30
II- Méthodologie.....	31
1- Site d'échantillonage et analyses des échantillons.	31
1.1- Site d'échantillonage.....	31
1.2- Echantillonage et analyses.....	33
a) Echantillonage.....	33
b) Analyses.....	36
2- Spéciation du cuivre dans l'eau.....	41
2.1- Système inorganique.....	41
a) Les composés limitant la solubilité du cuivre.....	42
b) Formation des produits solubles dans l'eau..	43
2.2- Système organique.....	51
3- Distribution du cuivre dans les sédiments.....	53
3.1- Les digestions sélectives.....	53
3.2- La digestion totale.....	54
3.3- Digestion séquentielle.....	55
III- Résultats et discussion.....	58
1- Analyse de l'eau.....	58

	Page
2- Produits limitant la solubilité du cuivre.....	61
3- Distribution du cuivre inorganique soluble.....	77
4- Distribution du cuivre dans les sédiments.....	84
4.1- Influence de la méthode de digestion.....	87
4.2- Distribution du cuivre entre les fractions oxiques et anoxiques des sédiments.....	90
4.3- Distribution du cuivre dans les diverses fractions.....	95
4.4- Cuivre d'origine anthropogénique.....	97
4.5- Disponibilité du cuivre en milieu oxique acide.....	104
4.6- Distribution géographique du cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour.....	104
4.7- Cuivre dans les sédiments et régularisation de la quantité de cuivre dans l'eau.....	105
5- Contamination du milieu par le cuivre.....	106
Conclusion.....	108
 Annexes:	
I- Programme CUINS.....	111
II- Programme COMICS.....	118
Bibliographie.....	124

Liste des figures

	Page
I- Stations d'échantillonage.....	32
II- Digestion séquentielle.....	56
III- Concentration de cuivre dans les sédiments de la baie de baie de Bécancour.....	86
IV- Concentration de cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour: station B-2.....	89
V- Concentration de cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour: station B-1.....	91
VI- Concentration de cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour: station B-2.....	92
VII- Concentration de cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour: station B-3.....	93
VIII- Concentration de cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour: station B-2-S.....	94
IX- Cuivre dans les sédiments: station B-1-0.....	98
X- Cuivre dans les sédiments: station B-1-A.....	99
XI- Cuivre dans les sédiments: station B-2-0.....	100
XII- Cuivre dans les sédiments: station B-2-A.....	101

	Page
XIII- Cuivre dans les sédiments: station B-3-O.....	102
XIV- Cuivre dans les sédiments: station B-3-A.....	103

Liste des tableaux

	Page
I- Distribution globale du cuivre.....	17
II- Concentration de cuivre dans l'eau et les sédiments.....	18
III- Conditions d'entreposage des échantillons.....	34
IV- Liste des appareils utilisés.....	37
V- Constantes de solubilité des composés du cuivre.....	44
VI- Formation des produits solubles du cuivre.....	46
VII- Constantes de formation des produits solubles du cuivre.....	47
VIII- Résultats des analyses physico-chimiques de l'eau de la baie de Bécancour.....	59
IX- Concentrations utilisées dans le modèle mathématique..	60
X- Concentration maximum de cuivre dans le milieu: $\text{CuCO}_3(\text{s})$	63
XI- Concentration maximum de cuivre dans le milieu: $\text{CuO}(\text{s})$	64
XII- Concentration maximum de cuivre dans le milieu: $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$	65
XIII- Concentration maximum de cuivre dans le milieu: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	66

	Page
XIV- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2(\text{s})$	67
XV- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{Cl})_{0.5}(\text{s})$	68
XVI- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$	69
XVII- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$	70
XVIII- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{s})$	71
XIX- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$	72
XX- Concentration maximum de cuivre dans le milieu:	
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$	73
XXI- Concentration du cuivre et des réactifs pour	
chacun des essais.....	79
XXII- Constantes utilisées pour chacun des essais.....	80
XXIII- Concentrations calculées des produits solubles	
dans le milieu.....	81
XXIV- Concentration de cuivre dans les sédiments.....	85

INTRODUCTION

Une étude des métaux dans l'environnement s'attarde généralement à l'étude de l'aluminium, du cadmium, du chrome, du cuivre, du mercure, du nickel, du plomb et du zinc. Bien que la plupart de ces métaux soient essentiels à certaines activités biologiques, il est clairement établi qu'ils sont toxiques pour des organismes qui seraient exposés à de trop fortes concentrations de ces métaux (Drucker et Wilding, 1975; Goulet et Laliberté, 1982; Goulet et al., 1982). En général on reconnaît que la toxicité de ces métaux dans les systèmes aquatiques décroît dans l'ordre suivant: mercure, cuivre, cadmium, zinc, plomb, chrome et nickel (Florence et Batley, 1977; Bryan, 1971)¹. Parce qu'il est l'un des métaux les plus toxiques et qu'il est largement utilisé dans notre société, le cuivre peut devenir une menace pour notre environnement. Il est donc important de connaître sa distribution dans notre environnement. La chimie du cuivre dans l'environnement est très complexe à cause des nombreux sels solubles et insolubles qu'il forme, à cause des nombreux complexes qu'il peut former et de son

1- Cette énumération est établie pour des concentrations exprimées en parties par million. Cet ordre de toxicité n'est pas rigide, il peut varier d'une espèce à l'autre (Bryan, 1971).

affinité pour les sédiments, la matière en suspension et la matière organique.

Les composés du cuivre n'ont pas tous la même toxicité pour les organismes vivants. On considère généralement que la forme dissoute est la plus毒ique pour les poissons. Mais, il est clair qu'une étude des concentrations totales de cuivre dans un milieu ne peut permettre de connaître la toxicité de ce milieu pour les organismes vivants (Mouvet et Bourg, 1983; Florence et Batley, 1977; Ernst et al. , 1975; Stiff, 1971). De plus, même le cuivre contenu dans les sédiments peut affecter la faune et la flore aquatique. Une trop forte concentration de cuivre dans les sédiments provoque une diminution de la croissance des plantes aquatiques et une intoxication des organismes benthiques (Bryan, 1971). Les scientifiques de l'environnement sont donc de plus en plus préoccupés d'obtenir des méthodes leur permettant de connaître les concentrations de chacune des espèces du cuivre dans les systèmes aquatiques. Cette connaissance est essentielle à l'élaboration de conclusions quant aux relations entre les espèces métalliques en solution et la toxicité d'un milieu.

Dans ce travail nous soumettrons tout d'abord la problématique de l'étude des espèces physico-chimiques du cuivre dans le milieu aquatique. Puis, nous présenterons la méthodologie que nous comptons utiliser pour étudier la distribution du cuivre dans la Baie de Bécancour. La distribution du cuivre dans la baie sera étudiée sous les trois

aspects suivants: recherche du produit limitant la solubilité du cuivre, étude de la distribution du cuivre soluble et étude de la répartition du cuivre dans les sédiments de la baie.

I- PROBLEMATIQUE

1- Généralités sur le cuivre

1.1- Cuivre: rôle et toxicité

a) Chez l'homme

Le cuivre est un métal essentiel à l'organisme humain mais, l'ingestion d'une trop forte dose de cuivre peut être mortelle. Le contenu total en cuivre du corps d'un adulte est d'environ 100 à 150 mg (Nriagu, 1979b). Cette quantité de cuivre dans les tissus humains est remarquablement constante tout au long de la vie (Drucker et Wilding, 1977). Il est rare de rencontrer des cas de déficience en cuivre puisqu'une diète normale contient entre 2 et 5 mg de cuivre total par jour (Nriagu, 1979b) et que le corps humain n'a besoin que de quelques dixièmes de milligramme par jour (Houtman et Van den Hamer, 1975). Presque tout le cuivre dans le corps humain se retrouve sous forme de protéines contenant du cuivre. On connaît environ 14 de ces protéines chez l'humain et elles sont réparties dans tout l'organisme. Une déficience organique en cuivre se manifestera par une activité insuffisante d'une ou de plusieurs de ces protéines contenant du cuivre (Drucker et Wilding, 1977; Nriagu, 1979b).

Une déficience en cuivre a des effets tératogènes graves.

Ainsi, chez les nouveaux-nés ayant souffert d'un manque de cuivre durant la grossesse, on retrouve des problèmes de croissance et des anomalies des tissus (articulations, peau, muscles). Il semble aussi exister une relation entre les faibles concentrations de cuivre dans le sérum maternel et l'incidence de l'encéphalite (Drucker et Wilding, 1977; Nriagu, 1979b).

Chez tous les vertébrés, un manque de cuivre provoque un ralentissement de la croissance, des pertes de poids, de l'oedème généralisé, de l'anémie, des pathologies squelettiques, des déficiences cardio-vasculaires, et des pathologies du système nerveux central. Un manque chronique de cuivre peut provoquer des mutations génériques (Drucker et Wilding, 1977; Cumings, 1959).

Par contre, une absorption trop forte de cuivre provoque une intoxication pouvant mener à la mort (Owen, 1981). Les symptômes d'une intoxication au cuivre sont: des nausées et des vomissements, suivis du coma et, éventuellement, de la mort. Les cas d'empoisonnement au cuivre sont plutôt rares et sont souvent le résultat de tentatives de suicide ou d'absorption accidentelle de sels de cuivre. On trouve cependant des cas d'intoxication faible (nausées et vomissements) chez des gens ayant ingéré des aliments ou des liquides

acides ayant séjournés quelques temps en contact avec du cuivre métallique. Les cas d'intoxication chronique par le cuivre sont très rares car le corps humain se défend très bien face à l'ingestion de faibles doses de cuivre sur de longues périodes de temps. (Houtman et Van den Hamer, 1975; Owen, 1981). L'excès de cuivre dans l'organisme d'une femme enceinte ne semble pas avoir d'effet tératogène (Drucker et Wilding, 1977; Nriagu, 1979b).

b) Dans l'environnement

La toxicité du cuivre est beaucoup plus aiguë chez les organismes aquatiques que chez l'homme. Sa toxicité varie non seulement avec les espèces, mais aussi avec la température, la dureté et le pH de l'eau. On constate des effets synergétiques en présence de zinc, de cadmium et de mercure (Drucker et Wilding, 1977; Goulet et Laliberté, 1982).

Chez les poissons, il s'accumule dans le foie et les branchies, et il inhibe la respiration (Drucker et Wilding, 1977; Goulet et Laliberté, 1982). Chez les végétaux, le cuivre est essentiel pour la synthèse de la chlorophile. Mais, en quantité suffisante (concentrations supérieures à 5 µmole/litre; Tanaka, 1982) il diminue la croissance des racines et des parties extérieures des plantes (Tanaka et al., 1982a).

Afin de connaître la toxicité réelle des métaux sur l'environnement il faut obtenir des informations concernant la spéciation physico-chimique de ces métaux. Ainsi, la plupart des chercheurs ont conclu que le cuivre ionique est beaucoup plus toxique pour les organismes aquatiques que les complexes de cuivre avec la matière humique et, généralement, plus les complexes sont stables, plus la toxicité du cuivre s'en trouve réduite. Pour les poissons, on assume généralement que c'est la forme dissoute du cuivre qui est la plus toxique. Mais, il n'y a aucun doute que les particules ingérées (sédiments avalés avec la nourriture) vont contribuer de façon significative à la quantité totale de métaux que l'on retrouve chez l'animal (Mouvet et Bourg, 1983). Il devient donc essentiel de pouvoir connaître la distribution exacte du cuivre dans l'eau et les sédiments afin de mieux comprendre la toxicité d'un milieu particulier pour les diverses formes de vie qui l'habitent.

1.2- Répartition du cuivre dans l'environnement

On retrouve le cuivre dans tous les constituants de l'environnement. Nriagu (1979a) décrit la distribution globale du cuivre comme suit:

TABLEAU I

Distribution globale du cuivre

Atmosphère : 2.6×10^9 g	Pédosphère : 6.7×10^{15} g
Hydrosphère : 5.0×10^{15} g	Sédiments : 7.5×10^{19} g
Biota vivant : 2.9×10^{13} g	Biota mort : 1.0×10^{17} g
Carburants	Lithosphère : 14.0×10^{20} g
fossiles : 3.4×10^{15} g	

Différents auteurs ont déterminé les concentrations de cuivre que l'on peut retrouver dans l'eau et les sédiments.

Le tableau II donne un aperçu des résultats qu'ils ont obtenus.

1.3- Contamination du milieu par le cuivre

Le cuivre métallique est beaucoup utilisé dans l'industrie métallurgique, électrique, pour la quincaillerie (tuyaux, fils, etc.) et dans les alliages tels le laiton (zinc et cuivre), le bronze (cuivre et étain) ainsi que le maillechort (cuivre, zinc et nickel). Certains composés du cuivre servent comme pesticides; le sulfate de cuivre est utilisé pour détruire les algues et la vie microbienne dans les réservoirs d'eau et comme fongicide dans les préservatifs du bois. L'industrie textile, les tanneries, l'industrie photographique, le traitement des surfaces ainsi que la fabrication de pièces de céramique utilisent beaucoup de sels de

TABLEAU II

Concentration de cuivre dans
l'eau et les sédiments

Auteurs	Eau douce		Eau salée	
	Eau µg/l	Sédiments mg/kg	Eau µg/l	Sédiments mg/kg
Nriagu, 1979a	0.3 - 5.0	-----	0.06 - 0.5	0.015
Alexander et Corcoran, 1967	-----	-----	3 - 14	-----
Tessier et al., 1979	-----	25 - 50	-----	-----
Tada et al. 1983	-----	1 - 50	-----	-----
Förstner et Wittmann, 1983	-----	16 - 268	0.13 - 3.3	-----
Goulet et Laliberté, 1982	4 - 19	4 - 1400	-----	-----

de cuivre. Malgré tout la principale source de pollution de l'environnement par le cuivre est l'exploitation minière. Dans un premier temps, cette industrie libère des particules de minerai entraînant la contamination de l'air, puis de l'eau. La seconde source de contamination vient de l'eau utilisée pour le traitement du minerai et le refroidissement de l'équipement. Cette eau, chargée de métaux lourds, est par la suite rejetée à la rivière.

L'industrie minière n'est pas la seule à blâmer, la consommation des combustibles fossiles, l'utilisation de produits de consommation contenant du cuivre, l'enfouissement, l'incinération et le rejet des déchets municipaux et industriels sont toutes des routes par lesquelles le cuivre d'origine anthropogénique contamine l'environnement.

1.4- Contamination par le cuivre au Québec

Goulet et Laliberté (1982) prétendent que les bassins des rivières Richelieu, Saint-François du Nord et Outaouais sont contaminés de façon évidente par le cuivre. De plus, ils prétendent que les rivières Yamaska et Saint-Maurice sont "probablement" contaminées par le cuivre. Comme on peut le noter, la contamination du milieu par le cuivre s'étend sur presque tout le territoire industrialisé du Québec. La région de l'Abitibi-Témiscamingue est particulièrement affectée avec des concentra-

tions de cuivre dans l'eau atteignant des valeurs supérieures à 50 $\mu\text{g/l}$. L'activité minière dans cette région est responsable de cet état de fait. Leurs études montrent que 10% des échantillons d'eau de lacs et 9% des échantillons d'eau de rivières contenaient plus de 10 $\mu\text{g/l}$ de cuivre. Notons que dans la rivière Bécancour, on retrouve une concentration de cuivre supérieure à 5 $\mu\text{g/l}$ dans l'eau (Goulet et Laliberté, 1982; Goulet et al., 1982)¹.

2- Physico-chimie du cuivre

2.1- L'eau

a) Système inorganique

Dans l'eau naturelle on ne retrouve le cuivre que sous sa forme divalente. Sa forme métallique est insoluble dans l'eau et sa forme monovalente n'existe pratiquement pas puisqu'elle réagit pour former du cuivre métallique et des ions Cu^{2+} . En milieu aqueux les chlorures, les nitrates et les sulfates de cuivre sont très solubles tandis que les carbonates et les hydroxydes le sont très peu. L'intérêt considérable que l'on

1- 10 $\mu\text{g/l}$ de cuivre constitue la limite maximale admissible pour la vie aquatique (Goulet et Laliberté, 1982)

porte à la spéciation du cuivre vient de son importance biologique et des différences qui existent dans les informations concernant la stabilité de certaines espèces du cuivre (II). Ces différences peuvent grandement influencer les modèles de distribution du cuivre qui sont élaborés. Elles sont particulièrement importantes pour les produits d'hydrolyse du cuivre.

b) Système organique

Les systèmes aquatiques supportant la vie vont inévitablement contenir des matières organiques capables de complexer les ions métalliques. Lorsqu'un organisme vivant meurt, un procédé de dégradation produit une variété de structures organiques. Plusieurs des composés résultants ne sont pas complètement caractérisés et nommés. Le cuivre peut former, avec ces molécules, des complexes très stables (Saar et Weber, 1982).

L'oxygène, l'azote et le souffre sont les donneurs d'électrons pour lesquels le cuivre a le plus d'affinités dans les systèmes organiques naturels. Certains auteurs (Ryan and Weber, 1982a and b) ont déterminé des constantes de stabilité pour les complexes que forme le cuivre avec la matière organique de certains milieux naturels. Mais, dans l'environnement, la détermination de la concentration et de la nature de ces espèces est extrêmement difficile.

Ceci oblige les auteurs à poser des hypothèses sur la sté-réochimie de ces réactions (Sylvia, 1976). Les constantes de stabilité relative alors obtenues, pour un échantillon d'eau donné, ne peuvent être utilisées pour l'étude de la complexation d'un métal par la matière organique d'un autre échantillon d'eau (Ryan et Weber, 1982a et b).

L'importance des recherches concernant l'interaction des ions métalliques avec la matière humique vient du fait que diverses études (Tanaka et al., 1982a et b; Nriagu, 1979b; Saar et Weber, 1982) tendent à démontrer que la toxicité des métaux lourds décroît, et c'est le cas du cuivre, lorsqu'ils forment des complexes avec la matière humique. De plus, la matière humique peut modifier la mobilité géochimique du cuivre (Saar et Weber, 1982; Nissenbaum et Swaine, 1976; Jackson et al., 1978). La matière humique dissoute peut complexer une partie du cuivre qui était auparavant adsorbée sur le sédiment, et lui permettre d'entrer dans la phase soluble. A l'inverse, la matière humique adsorbée sur des particules peut complexer le cuivre libre et ainsi diminuer son activité (Saar et Weber, 1982; Nissenbaum et Swaine, 1976; Jackson et al., 1978).

2.2- Les sédiments

L'étude des métaux dans les sédiments s'est longtemps effectuée en mesurant la quantité totale de métaux présents dans le sédiment. L'utilisation des concentrations totales des métaux comme critère d'évaluation des effets possibles sur l'environnement implique que toutes les formes d'un métal ont un impact égal sur la vie aquatique. Cette supposition est irréaliste, seule la connaissance du mode d'occurrence, de la disponibilité biologique et la physico-chimie du cuivre peuvent permettre la connaissance complète de la toxicité du cuivre. La matière solide constituant le fond des cours d'eau peut être séparée en fractions qui peuvent être extraites de façon sélective. Il existe trois méthodes d'extraction des différentes fractions constituant le sédiment: la digestion sélective, la digestion totale et la digestion séquentielle.

La distribution du cuivre dans les sédiments est un aspect très important de l'étude de la distribution du cuivre dans les milieux aquatiques. La sédimentation étant le phénomène régulateur de la quantité de cuivre en solution, il est important de connaître les effets que pourrait avoir une modification de la physico-chimie de l'eau sur les quantités de cuivre remises en circulation à partir des sédiments (Laliberté, 1983). Les différentes méthodes de digestion nous donnent des informations

concernant l'impact que pourraient avoir des modifications, naturelles ou artificielles, de la physico-chimie de l'eau sur les quantités de cuivre remises en circulation.

3- Problèmes analytiques reliés à la spéciation du cuivre dans l'eau

La spéciation des métaux lourds dans les systèmes naturels est un problème analytique d'envergure. La plupart des méthodes analytiques donnent des concentrations totales du métal dans le milieu (AA, EA). D'autre part, les techniques de séparation (colonnes échangeuses d'ions) ont le désavantage de déplacer les équilibres complexes entre les diverses espèces chimiques en solution. Plusieurs méthodes visant à découvrir les formes sous lesquelles se présentent les métaux lourds ont été élaborées (Florence et Batley, 1977). Ces méthodes peuvent être regroupées en cinq grandes classes:

- Méthodes de calcul
- Méthodes de séparation
- Mesures physico-chimiques directes
- Mesures physico-chimiques après un traitement chimique
- Détermination des états d'oxydation des métaux

Examinons brièvement les avantages et inconvénients de chacune de ces méthodes.

3.1- Méthodes de calcul

Ces méthodes consistent à calculer les concentrations, à l'équilibre, des différentes espèces métalliques. Les calculs sont faits à partir des constantes de stabilité des espèces métalliques produites et des concentrations des différents ions présents dans le milieu. Il est clair que ces calculs deviennent rapidement très complexes puisque le cuivre a la possibilité de former, dans les milieux naturels, un grand nombre de complexes et de composés avec de multiples complexants.

Ces méthodes ont deux principales lacunes: tout d'abord, les auteurs ne s'entendent pas sur la valeur de certaines données thermodynamiques. Prenons le cas des constantes de stabilité du complexe dihydroxo de cuivre (II):



- Spivakowskii (1968): $\log K_f = 13.18$
- Nriagu (1979a): $\log K_f = 14.3$

La seconde lacune de cette méthode vient du fait que nous ignorons certaines valeurs thermodynamiques essentielles, telles les constantes de formation des complexes du cuivre avec la matière organique.

Plusieurs études (Zirino et Yamamoto, 1972; Nriagu, 1979a; Wilson, 1978; Mann et Deutscher, 1977) portent sur les calculs

de concentration de chacune des espèces du cuivre dans les eaux naturelles. Tous ces auteurs ne sont pas d'accord entre eux lorsqu'il s'agit de pointer l'espèce qui domine la distribution du cuivre dans les milieux naturels. En se basant sur l'étude de Zirino (1972) et sur des valeurs moyennes de pH que l'on retrouve dans l'eau de la baie de Bécancour (entre 7.5 et 8.3) on peut conclure que l'espèce prédominante est $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ et ce produit constituerait plus de 50% de la quantité totale de cuivre dans ce milieu. CuCO_3^0 représenterait environ 20% de la quantité totale de cuivre et Cu^{2+} en représenterait 10%. Ces résultats ne tenaient pas compte de la possibilité de former des complexes avec la matière organique. Wilson (1978) prétend que le composé minéral dominant la distribution du cuivre est la téronite (CuO). Il décrit la distribution des espèces en solution en fonction du pH et de l'alcalinité. Ses résultats indiquent clairement la formation de CuCO_3^0 et de CuHCO_3^- . Mann (1977), quant-à-lui, prétend que dans des eaux naturelles contenant des carbonates, des sulfates et des chlorures, la solubilité du cuivre sera déterminée par l'activité des ions chlorures, sulfates et carbonates et le pH. Dans des eaux alcalines, c'est l'activité des ions carbonates et le pH qui déterminent la solubilité du cuivre.

3.2- Méthodes de séparation

La dialyse, l'ultrafiltration et la centrifugation ont été utilisés pour séparer les métaux sous forme ionique des métaux associés à des colloïdes. Il y a de sérieuses difficultés à utiliser ces méthodes. L'absorption des métaux sur les filtres et les membranes peut affecter les résultats. La contamination est aussi un problème important avec ces techniques (Florence et Batley, 1977; Smith, 1976; Benes et Steinnes, 1975).

L'extraction du cuivre contenu dans l'eau naturelle avec des solvants tels que le chloroforme ne donne pas de résultats satisfaisants (Slowey et al. 1967). En effet, ces extractions ne sont pas très sélectives et on ne peut identifier précisément les composés constituant le cuivre extrait (Florence et Batley, 1977; Slowey et Jeffrey, 1967).

Les techniques d'échanges ioniques, quant-à-elles, ont été largement utilisées. Mais, avec ces techniques, on ne peut définir la distribution du cuivre que selon les fractions suivantes:

- espèces ioniques échangeables
- espèces cationiques échangeables
- espèces neutres

(Mazzarelli et Rocchetti, 1974; Florence et Batley, 1976; Florence et Batley, 1975).

3.3- Mesures physico-chimiques directes

Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour mesurer directement les concentrations de métaux et pour en connaître la spéciation. L'électrode à ions sélectifs de cuivre a été beaucoup utilisée pour mesurer le taux de cuivre libre en solution à des concentrations aussi basses que 0.6 mg/l (9.5×10^{-9} M) (Javinski et al., 1974; Blaedel et Dineiddie, 1974). Mais l'utilisation de cette électrode pour mesurer des concentrations inférieures à 10^{-7} M peut s'avérer difficile et conduire à des résultats douteux (Blaedel et Dinwiddie, 1974). De plus, dans les eaux naturelles, une lecture de potentiel stable peut prendre de 30 à 60 minutes (Florence et Batley, 1977). Par ailleurs, certains auteurs ont noté des problèmes reliés à la mesure du cuivre libre, à l'aide d'une électrode spécifique, dans les milieu naturels (Barica, 1978; Daigle et Pazdernik, 1982; Pazdernik et Daigle, 1982).

Les changements de potentiel de demi-vague en polarographie ont été étudiés dans l'eau naturelle (Odier et Plichon, 1971). Ce déplacement est lié à la nature et la stabilité des complexes formés. D'autres chercheurs ont utilisé la voltamétrie cyclique à goutte pendante (anodic stripping voltammetry) pour effectuer des calculs concernant la forme chimique du cuivre (Ernst et al.,

1975). Même si ces techniques permettent de déterminer des constantes de stabilité de complexes métalliques dans des solutions synthétiques, il est peu probable que ces techniques puissent être étendues aux métaux-traces dans les systèmes naturels étant donné que leurs concentrations sont très faibles et que les systèmes naturels contiennent une grande quantité d'agents complexants différents (Ernst et al., 1975; Florence et Batley, 1977).

3.4- Mesures physico-chimique suivant un traitement chimique

Ces techniques sont particulièrement efficaces lors de l'étude des sédiments. L'extraction sélective de chacune des fractions du sédiment permet de connaître la quantité de métaux contenus dans cette fraction (Tessier et al., 1979; Welté et al., 1983)

Plusieurs auteurs (Corcoran et Alexander, 1964; Alexander et Corcoran, 1967; Foster et Moris, 1971) ont utilisé des réactions spécifiques pour déterminer la distribution du cuivre dans l'eau de mer. Ils ont utilisé des techniques telles l'extraction avec le dithizone, l'oxydation à l'acide perchlorique, l'extraction avec le diethyldithiocarbamate et l'oxydation aux rayons ultra-violet. Mais, comme le constate Kamp-Neilsen (1972) ces méthodes surestiment la proportion de cuivre ionique et sous-estiment la quantité de cuivre lié à la matière organique.

3.5- Détermination des états d'oxydation des métaux

La détermination du rapport de deux états d'oxydation d'un métal présent peut s'avérer très intéressante et ce, surtout pour un métal comme le chrome. Dans les milieux naturels, le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III) d'où l'intérêt de connaître la distribution de chacun d'eux (Spear et Pierce, 1979). Cette méthode de spéciation ne s'applique pas dans le présent cas étant donné que les concentrations de cuivre (I) et de cuivre (III) sont négligeables dans les systèmes naturels (Nriagu, 1979a).

II- METHODOLOGIE

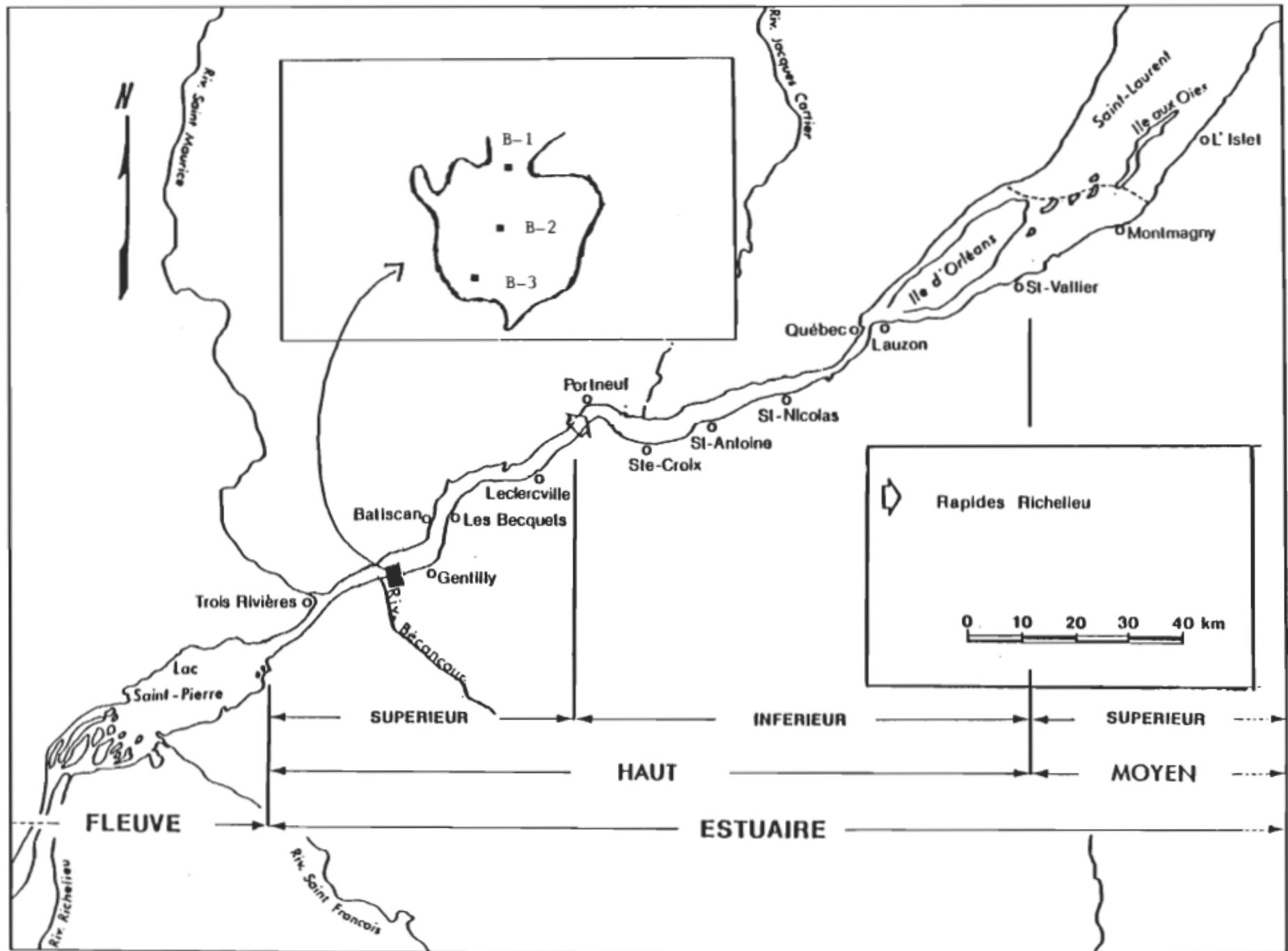
1- Site d'échantillonage et analyse des échantillons

1.1- Site d'échantillonage

La région d'échantillonage sur laquelle a porté notre travail est la baie de la rivière Bécancour. La figure I présente la position de la baie de la rivière Bécancour le long du fleuve St-Laurent ainsi que la position des stations d'échantillonage. La baie se situe à environ 700 mètres en aval de l'embouchure de la rivière Bécancour. A marée haute sa longueur est d'environ 500 mètres et sa largeur à l'embouchure est de 200 mètres. Les stations d'échantillonage y sont situées comme suit: une station à l'embouchure, une station au centre et une station au fond de la baie.

Nous avons choisi d'étudier cet emplacement pour différentes raisons. Quelques études faites dans nos laboratoires (Cloutier, 1982; Dumas et al., 1980; Pazdernik et al., 1983) ont porté sur la physico-chimie de cette baie et sur la distribution des métaux lourds dans ses sédiments. Nous avons donc accès à un certain nombre de données qui nous permettent d'avoir une meilleure vue d'ensemble de la physico-chimie de l'eau

FIGURE I



de cette baie. De plus, l'étude de Pazdernik montre que la baie subit une importante pollution par le cuivre. Cette étude montre que les sédiments de la surface du lit de la rivière contiennent, en moyenne, trois fois plus de cuivre que les sédiments se trouvant à plus de 30 cm sous la surface du lit de la baie. Il sera donc intéressant de voir comment ce cuivre de source anthropogénique se répartit dans les sédiments.

1.2- Echantillonage et analyse

a) Echantillonage

Nos échantillons d'eau et de sédiments ont été effectués le 19 janvier et le 24 mai 1984. Le tableau III donne une série de renseignements concernant la méthode de conservation des échantillons pour chacune des analyses effectuées (Environnement Canada, 1979). Ces conditions ont été rigoureusement respectées pour chacune des analyses.

L'échantillonage du 19 janvier s'est fait comme suit: après avoir percé la glace, l'eau fut puisée à une profondeur qui varie entre 15 et 30 cm sous la surface de l'eau. On recueille l'eau dans des contenants de 1 litre faits de matière appropriée (voir tableau III) et on la traite, selon le cas, tel que décrit au tableau III. Par la suite les échantillons de sédiments ont été recueillis à l'aide d'une benne de type Ponar. Chacun de ces échantillons a un volume d'environ 500 ml

TABLEAU III
Conditions d'entreposage des échantillons

Contenants	Analyses, éléments analysés
Conditions de conservation	
Temps de conservation	
Récipient de polyéthylène 4 °C 7 jours	Chlorures; sulfates
Récipient de polyéthylène 2 ml de HNO ₃ concentré par 100 ml 6 mois	Cuivre
Récipient de polyéthylène Aucune 24 heures	Acidité; alcalinité
Récipient de verre 4 °C 24 heures	Ortho-phosphate; phosphate inorganique phosphate total
Récipient de polyéthylène 4 °C 24 heures	Azote ammoniacal; nitrate; nitrite

Tiré de: Environnement Canada, 1979.

et a été prélevé dans les premiers 10 cm de sédiments. Ils furent conservés dans des sacs de plastique jusqu'à l'arrivée au laboratoire où ils furent séchés à l'air libre, broyés et tamisés à 80 μm . Le tamisage du sédiment s'avérait nécessaire puisque ces échantillons contenaient une certaine quantité de petits copeaux de bois qui échappaient au broyage. C'est la fraction inférieure à 80 μm qui fut utilisée pour ces études. Il s'est écoulé 12 jours entre la récolte de ces échantillons de sédiments et le début de leurs digestions.

L'échantillonage du 24 mai fut différent. La baie étant peu profonde (moins de un mètre à plusieurs endroits), nous avons utilisé un canot pour nous rendre aux stations d'échantillonage. L'utilisation d'une petite embarcation permet d'éviter de remettre en circulation les sédiments de surface. L'eau fut recueillie à une profondeur variant de 15 à 30 cm, puis traitée selon le cas. Les sédiments, dans ce cas-ci, furent recueillis avec des tubes de PVC de deux pouces de diamètre. Le tube est enfoncé dans le sédiment et lorsqu'on le retire, il contient une carotte de sédiment que l'on peut découper selon nos besoins. Les carottes furent conservées dans les tubes à une température de 4 degrés Celcius durant 20 jours avant le début des digestions. Ces sédiments furent conservés sans contact avec l'air.

Lorsque vint le temps des analyses, les carottes furent sorties de leur tube sous atmosphère d'azote. Chacune des carottes fut séparée en deux parties: une partie correspondant à la couche oxique du sédiment et l'autre correspondant à la couche anoxique. Le critère de séparation des deux couches fut le changement de couleur correspondant à chacune des deux couches. La couche oxique est d'une couleur brune caractéristique alors que la couche anoxique est de couleur grise (Reineck et Singh, 1980). La démarcation entre la couche oxique et la couche anoxique était très nette et ce pour tous les échantillons. Tous les traitements de ces sédiments ont été faits sous atmosphère inerte. Pour une des stations, la station B-2, une fraction des sédiments fut séchée et traitée à l'air libre afin de voir si la méthode de traitement influence les résultats que l'on obtient pour la distribution du cuivre dans les sédiments. Cette procédure nous permettra de voir si le séchage à l'air libre des sédiments modifie la distribution du cuivre dans les sédiments.

b) Analyses

Toutes les analyses des différents paramètres mesurés furent effectuées selon des méthodes standards décrites dans la littérature (Environnement Canada, 1979; Standard methods

for the examination of water and waste water, 1980).

Voici la liste des appareils qui ont servis pour les différentes analyses.

TABLEAU IV

Liste des appareils utilisés

pH-mètre/potentiomètre: Fisher Accumet modèle 620

Electrode de verre: Electrode combinée de marque Orion

Absorption atomique: Varian Techtron AA6

Four au graphite: Varian CRA-90

UV-visible: Perkin Elmer Coleman 139

Ordinateur: CDC Cyber 173

Voici une brève description des méthodes utilisées pour mesurer les différents paramètres.

pH

Les mesures de pH ont été faites par potentiométrie en utilisant une électrode de verre combinée. Les mesures de pH ont une précision de plus ou moins 0.01 unité de pH (Standard methods for the examination of water and waste water, 1980).

Alcalinité

L'alcalinité est déterminée par titrage à l'acide sulfurique 0.01 N. La courbe de pH est enregistrée à l'aide d'une électrode de verre. L'alcalinité est exprimée en moles de CaCO_3 par litre. L'erreur sur ces mesures est inférieure à 1% (Environnement Canada, 1979).

Azote ammoniacal

Pour doser l'azote ammoniacal, la méthode à l'o-toluidine a été utilisée. L'ammoniaque est chloriné par de l'hypochlorite en présence d'un tampon phosphate. L'excès d'hypochlorite est détruit et l'ammoniaque chloriné est mis en présence d'o-toluidine. L'azote ammoniacal est déterminé par colorimétrie. L'erreur sur ces mesures est inférieure à 4% (Environnement Canada, 1979).

Chlorure

La détermination des chlorures a été faite par titrage des échantillons avec AgNO_3 . Dans cette méthode le dichromate de potassium est utilisé comme indicateur (Standard methods for the examination of water and waste water, 1980). Il est à noter que les concentrations de chlorure de nos échantillons étaient inférieures à la limite de détection de cette méthode (limite de détection: 1 mg/l).

Cuivre

La détermination du cuivre contenu dans les échantillons d'eau a été faite par absorption atomique au four au graphite. Etant donné les basses concentrations mesurées la précision de nos résultats se situe entre 30 et 50%.

Le cuivre contenu dans les digestions de sédiments a été déterminé par absorption atomique avec flamme. L'erreur associée avec chacune des mesures de concentration de cuivre dans les sédiments est présentée avec les résultats.

Nitrite

On fait réagir les nitrites avec le sulfanilamide pour former un composé diazo. La réaction de couplage est réalisée par l'addition de N-(1-naphtyl)éthylénédiamine dihydrochloré pour former le colorant azo. On mesure la concentration des nitrites par colorimétrie. Malgré la sensibilité de cette méthode (0,001 mg/l) aucun de nos échantillons ne montrait la moindre trace de nitrites (Environnement Canada, 1979).

o-phosphate

Les ortho-phosphates des échantillons réagissent avec le molybdate d'ammonium pour former l'acide hétéropoly-molybdophosphorique ($H_3(PMo_{10}O_4)_4$). Celui-ci sera réduit à l'aide de chlorure stanneux en présence d'acide sulfurique et formera du bleu de molybdène. Cette méthode permet de

mesurer la concentration des o-phosphate par colorimétrie.

L'erreur associée à ces mesures est d'environ 10%.

Phosphore inorganique

Les phosphates des échantillons sont hydrolysés en ortho-phosphates en chauffant les échantillons en présence d'acide sulfurique. Les o-phosphates originalement présents dans les échantillons ainsi que les o-phosphates obtenus lors de l'hydrolyse acide vont réagir avec le molybdate d'ammonium pour former l'acide heteropolymolybdophosphorique. Celui-ci sera réduit par le chlorure stanneux en présence d'acide sulfurique et formera le bleu de molybdène. La couleur obtenue nous permet de mesurer la concentration des phosphates par colorimétrie. La précision des résultats obtenus est d'environ 15% (Environnement Canada, 1979).

Phosphate total

Lors de l'analyse des phosphates totaux la matière organique de l'échantillon est détruite par digestion à l'acide sulfurique et le persulfate de potassium. Le phosphore lié à la matière organique est alors relaché. De plus, la digestion acide hydrolyse les polyphosphates en ortho-phosphates. Les ortho-phosphates vont être mesurés tel que décrit précédemment. L'erreur sur ces mesures est d'environ 15% (Environnement Canada, 1979).

Sulfates

La concentration des sulfates dans les échantillons a été déterminée par gravimétrie. Les sulfates sont précipités sous forme de sulfate de barium. Le sulfate de barium obtenu est pesé afin de connaître la quantité de sulfate contenue dans l'échantillon. La précision sur ces mesures est d'environ 2% (Standard methods for the examination of water and waste water, 1980).

2- Spéciation du cuivre dans l'eau

2.1- Système inorganique

Afin de connaître la distribution des espèces inorganiques en solution, nous allons nous attarder au calcul théorique de ces concentrations à partir des données thermodynamiques retrouvées dans la littérature. Les calculs tiendront compte des principaux équilibres en jeu et des concentrations mesurées de diverses espèces. Cela permettra la détermination des concentrations de chacune des espèces du cuivre dans le système étudié.

L'étude du système inorganique est divisée en deux sections: l'étude des composés limitant la solubilité du cuivre et l'étude des concentrations de chacun des composés inorganiques que peut former le cuivre dans les systèmes naturels.

a) Les composés limitant la solubilité du cuivre

La concentration en solution des divers complexes du cuivre sera limitée par la formation d'espèces insolubles. Les espèces décrites dans la littérature comme limitant la solubilité du cuivre en solution sont présentées au tableau V (Nriagu, 1979a; Mann et Deutscher, 1977). Comme on peut le remarquer, différents auteurs présentent différentes valeurs pour chacune des constantes thermodynamiques. Nous n'allons pas, dans ce travail, tenter de déterminer quelles sont les valeurs réelles de ces constantes. Nous tenterons plutôt de discuter de l'effet qu'aura, sur les concentrations de cuivre calculées, l'utilisation de l'une ou de l'autre de ces constantes.

De chacune de ces réactions, on tire une équation correspondant à la constante de solubilité. Exemple:



$$K_{\text{sol}} = [\text{Cu}^{2+}] * [\text{OH}^-]^2$$

Dans ce cas, la constante de solubilité ainsi que le pH nous permettent de calculer la concentration maximum de cuivre total que l'on peut trouver en solution.

Afin de calculer les concentrations maximum de cuivre en solution dans la baie, nous avons créé un programme informa-

tique. Ce programme, décrit à l'annexe I, permet de connaître la concentration maximum de cuivre en considérant n'importe laquelle des réactions décrites dans le tableau V. Ce programme demande que l'on fournisse les données suivantes:

- nombre d'anions différents dans le composé
- le nom de chacun des anions
- le coefficient stoechiométrique attribué à chacun des anions
- les concentrations de chacun des anions
- le coefficient stoechiométrique attribué au cuivre dans la réaction
- le logarithme de la valeur de la constante de solubilité du produit

A partir de ces données le programme calcule la concentration maximum de cuivre que l'on peut retrouver en solution, dans les conditions spécifiées, en considérant un seul produit à la fois. Les résultats permettent de savoir quelles espèces limitent la solubilité du cuivre dans le milieu que nous étudions.

b) Formation des produits solubles dans l'eau

Le cuivre qui ne sera pas précipité sous forme de composés insolubles peut s'associer avec les complexants présents pour former des produits solubles. Ici aussi nous aurons recours aux calculs d'équilibre pour déterminer quels complexes seront

TABLEAU V

Constantes de solubilité

Des composés du cuivre

Réaction		Log (K _{ps})	
	Nriagu, 1979a		Mann et Deutscher 1977
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-19.36		-18.59
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-20.4		-19.9
$\text{CuCO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.6		-9.63
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{CO}_3^{2-}$	-6.5		-45.96
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	-6.5		-33.78
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-}$	-----		-47.2
$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{.25} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 1.5\text{OH}^- + .25 \text{SO}_4^{2-}$	-----		-17.2
$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{.5} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 1.5\text{OH}^- + .5\text{Cl}^-$	-----		-17.35
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-37.7		-----
$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-36.2		-----

produits de façon prédominante. Le tableau VI donne la liste des réactions considérées. Cette liste est formée à partir des réactions présentées par différents auteurs qui ont traité de ce sujet (Nriagu, 1979a; Sylvia, 1976; Vuceta et Morgan, 1973; Zirino et Yamamoto, 1972; Mann et Deutscher, 1977). Contrairement à ces auteurs qui ne traitent que quelques composés du cuivre à la fois, nous allons traiter simultanément toutes les réactions qu'ils décrivent. Le tableau VII donne la série de constantes de formation que nous allons considérer dans le modèle mathématique. Le programme utilisé pour traiter ces informations a été réalisé par Perrin et Sayce (1967). Ce programme, écrit en Fortran et conçu pour un ordinateur IBM a été adapté au Fortran V du Cyber 173 de l'UQTR. Il est conçu pour pouvoir calculer les concentrations, en solution, de 200 complexes différents formés à partir des combinaisons possibles entre un maximum de 10 métaux pouvant réagir avec 10 complexants différents. Ces calculs sont réalisés à partir du pH de la solution, de la concentration totale de chacun des métaux et de chacun des complexants, et des constantes d'équilibre de chacune des réactions considérées.

TABLEAU V I

Formation des produits solubles du cuivre

Réactions

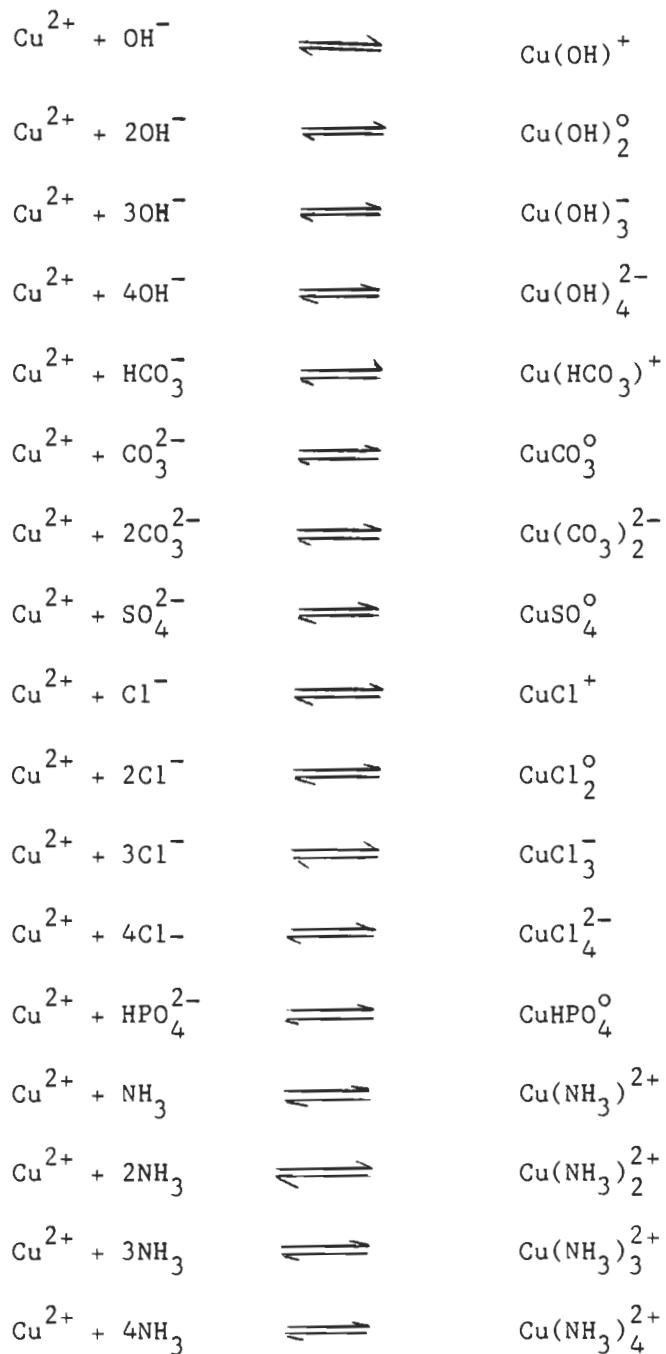


TABLEAU VII

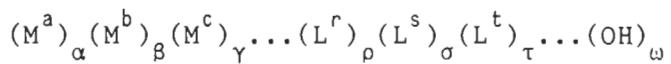
Constantes de formation des composés solubles du cuivre

Produit	Constante de Formation $\text{Log}(K_f)$	Référence Bibliographique
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	6.47	Mann et Deutscher, 1977
	6.3	Zirino et Yamamoto, 1972
	6.3	Wilson, 1978
	6.0	Nriagu, 1979a
	7.34	Chemical society of London 1971
	6.0	Chemical society of London 1971
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	14.32	Mann et Deutscher, 1977
	14.3	Zirino et Yamamoto, 1972
	14.3	Wilson, 1978
	14.3	Nriagu, 1979a
	13.2	Chemical society of London 1971
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	15.0	Zirino et Yamamoto, 1972
	14.2	Nriagu, 1979a
	14.42	Chemical society of London 1971
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	16.0	Zirino et Yamamoto, 1972
	14.56	Chemical society of London 1971

Produit	Constante de Formation Log(K_f)	Référence Bibliographique
$\text{Cu}(\text{HCO}_3)^+$	2.77	Zirino et Yamamoto, 1972
	2.7	Wilson, 1978
$\text{Cu}(\text{CO}_3)^0$	6.77	Mann et Deutscher, 1977
	6.77	Zirino et Yamamoto, 1972
	6.77	Wilson, 1978
	6.1	Nriagu, 1979a
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10.01	Mann et Deutscher, 1977
	10.0	Zirino et Yamamoto, 1972
	10.0	Wilson, 1978
	9.9	Nriagu, 1979a
CuSO_4^0	2.36	Mann et Deutscher, 1977
	2.3	Zirino et Yamamoto, 1972
	2.3	Wilson, 1978
	2.3	Nriagu, 1979a
CuCl^+	0.0	Mann et Deutscher, 1977
	0.0	Zirino et Yamamoto, 1972
	0.0	Wilson, 1978
	0.5	Nriagu, 1979a
CuCl_2^0	- 0.7	Mann et Deutscher, 1977
	- 0.7	Zirino et Yamamoto, 1972
	- 0.7	Wilson, 1978
	0.3	Nriagu, 1979a

Produit	Constante de Formation $\text{Log}(K_f)$	Référence Bibliographique
CuCl_3^-	- 1.45	Mann et Deutscher, 1977
	- 2.2	Zirino et Yamamoto, 1972
CuCl_4^{2-}	- 4.4	Zirino et Yamamoto, 1972
CuHPO_4^0	3.19	Wilson, 1978
	16.6	Nriagu, 1979a
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	5.8	Nriagu, 1979a
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	10.7	Nriagu, 1979a
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	14.7	Nriagu, 1979a
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	17.6	Nriagu, 1979a

On peut décrire le programme utilisé comme suit: Si $M^a, M^b, M^c \dots$ représentent chacun des métaux, et $L^r, L^s, L^t \dots$ représentent chacun des complexants, les complexes formés peuvent être représentés par une formule chimique de la forme suivante:



où $\alpha, \beta, \gamma \dots \rho, \sigma, \tau \dots$ peuvent prendre une valeur entière positive ou avoir la valeur zéro. ω peut être un entier positif, zéro ou un entier négatif (pour les espèces protonées).

La concentration de chacun des complexes peut être donnée par:

$$C_j = K_j [M^a]^\alpha [M^b]^\beta [M^c]^\gamma \dots [L^r]^\rho [L^s]^\sigma [L^t]^\tau \dots [OH]^\omega$$

où K_j est la constante de formation globale du complexe "j".

La concentration totale du métal "i" est alors:

$$[M^i]_T = [M^i]_{libre} + \sum_{j=1}^n p_{ij} C_{ij} \quad (1)$$

Une série d'équations semblables à l'équation 1 peuvent être écrites pour la concentration totale des complexants.

Le programme lit les valeurs de $\alpha, \beta, \gamma \dots \omega$ ainsi que la constante de formation de chacune des espèces. Puis, il calcule les concentrations des métaux et des complexants à l'aide d'une méthode itérative.

Cette méthode débute avec l'approximation que la formation de complexes est négligeable (ainsi $[M^i] = [M^i]_T$, et $[L^x]$ peut être calculée à partir de $[L^x]_T$ en utilisant les valeurs de pK_a). L'ordinateur calcule une valeur de $[M^i]_T^{\text{calc}}$ à partir de l'équation 1. Simultanément il calcule $[L^x]_T^{\text{calc}}$. Par la suite, les premières estimations de $[M^i]$ et $[L^x]$ sont remplacées par:

$$[M^i]([M^i]_T / [M^i]_T^{\text{calc}})^{\frac{1}{2}}$$

et par:

$$[L^x]([L^x]_T / [L^x]_T^{\text{calc}})^{\frac{1}{2}}$$

On répète alors les calculs en utilisant les nouvelles estimations de $[M^i]$ et de $[L^x]$. Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que les valeurs de $[M^i]_T^{\text{calc}}$ et $[L^x]_T^{\text{calc}}$ ne diffèrent que de 0.001% de $[M^i]_T$ et $[L^x]_T$. Ces valeurs sont alors utilisées pour calculer les concentrations des diverses espèces à l'équilibre. Le listing de ce programme est donné à l'annexe II.

2.2- Système organique

Le but poursuivit, en ce qui concerne l'étude des interactions entre le cuivre et la matière organique, était d'introduire la matière organique, comme les autres complexants, dans le modèle décrit précédemment. Mais, pour ce faire, il faut

connaître deux paramètres essentiels: la concentration de la matière organique dans le milieu naturel ainsi que la constante de stabilité des complexes que forme le cuivre avec la matière organique. Deux chercheurs, Ryan et Weber (1982a et b), ont décrit une méthode permettant d'obtenir ces deux paramètres. Cette méthode s'appuie sur la capacité de la matière organique naturelle d'émettre de la fluorescence lorsqu'elle est excitée par une certaine longueur d'onde lumineuse. De plus, on a noté que l'intensité de cette fluorescence diminue lorsque la matière organique complexe un ion paramagnétique. Cette propriété peut nous permettre de connaître la capacité de complexation du cuivre qu'a l'eau naturelle étudiée, ainsi que la constante de stabilité des complexes entre la matière organique et le cuivre.

Malheureusement, malgré l'importance de la matière organique pour la distribution du cuivre dans l'eau naturelle, une telle étude déborde les cadres du présent travail à cause de l'investissement, en temps, qu'elle demande. De plus, les constantes publiées par Ryan et Weber (1982a et b) ne peuvent être utilisées dans notre modèle puisque d'un milieu à l'autre la composition de la matière organique contenue dans le milieu change. Ces valeurs ne peuvent donc être utilisées pour des milieux différents (Ryan et Weber, 1982a et b). Les interactions entre le cuivre et

la matière organique ne sont donc pas considérées dans ce modèle.

3- Distribution du cuivre dans les sédiments

L'étude de la répartition du cuivre dans les sédiments se fera en mesurant la quantité de cuivre associée aux différents constituants du sédiment. Comme nous l'avons déjà mentionné, trois méthodes peuvent nous permettre de connaître les concentrations de cuivre dans les différentes fractions du sédiment. Nous décrivons, ici, les méthodes analytiques utilisées pour ces digestions.

3.1- Les digestions sélectives

Il y a deux différentes digestions sélectives. La digestion à l'acide chlorhydrique et la digestion au peroxyde d'hydrogène.

Il a été montré par Tada et son équipe (1983) que l'utilisation de HCl 0.5 mole par litre permet d'extraire le cuivre d'origine anthropogénique. La digestion à l'acide chlorhydrique serait la meilleure méthode pour déterminer la biodisponibilité du cuivre contenu dans les sédiments (Tada et al., 1983; Luoma et Bryan, 1981). Cette digestion se fait avec l'équivalent de deux grammes de sédiment sec que l'on agite dans 20 ml de HCl 0.5 mole/litre durant 16 heures.

La digestion au peroxyde d'hydrogène permet de connaître la quantité de cuivre qui peut être remise en circulation dans

des conditions acides et oxydantes (Comité de normalisation des méthodes d'analyse, 1981). Cette digestion permet d'estimer la quantité de cuivre adsorbé, liée aux carbonates et à la matière organique. On digère l'équivalent de deux grammes de sédiment sec dans 15 ml de H_2O_2 dont le pH a été ajusté à 2 avec HNO_3 ; on chauffe le tout durant deux heures à 85 °C puis on centrifuge et on conserve le surnageant dans des bouteilles de polyéthylène (Tessier et al., 1979).

3.2- La digestion totale

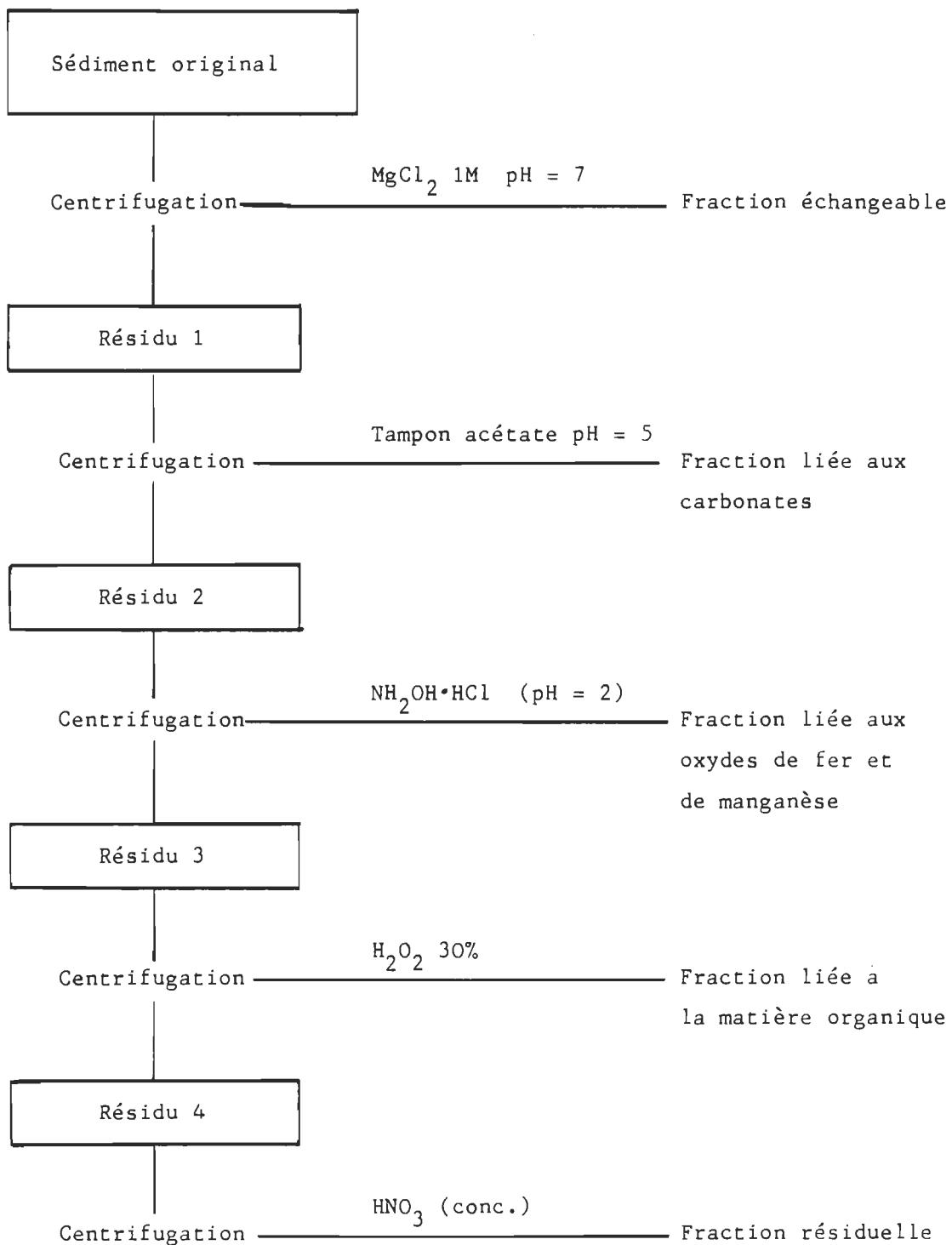
Pour la digestion totale, on fait généralement appel à l'acide nitrique, perchlorique et fluorhydrique afin de solubiliser totalement l'échantillon de sédiment (Comité de normalisation des méthodes d'analyse, 1981). Mais, dans cette étude, ce qui nous concerne ce n'est pas la quantité totale de cuivre dans les sédiments mais plutôt les quantités de cuivre qui peuvent être remises en circulation dans l'eau lors de changements radicaux du milieu (Laliberté, 1983). Nous appellerons donc "digestion totale" une digestion que l'on fera avec de l'acide nitrique concentré et du peroxyde d'hydrogène 50% (Luoma et Bryan, 1981). L'équivalent de deux grammes de sédiment sec seront digérés avec 15 ml de peroxyde d'hydrogène 50% et 25 ml d'acide nitrique concentré durant trois heures à 90 °C. L'échantillon est centrifugé, on recueille le surnageant que l'on conserve dans des bouteilles de polyéthylène.

3.3- Digestion séquentielle

La digestion séquentielle consiste à faire subir à un même échantillon de sédiment, plusieurs traitements chimiques différents. Nous utiliserons la technique de digestion séquentielle décrite par Tessier (1979). La figure II décrit le traitement que nous faisons subir à notre échantillon de sédiment (équivalent à deux grammes de sédiment sec). Pour chaque traitement, on obtient une quantité de cuivre liée à une fraction spécifique du sédiment.

Le sédiment est tout d'abord mis en présence de 16 ml de chlorure de magnésium 1M ou d'acétate d'ammoniaque 2M afin de recueillir la fraction échangeable des métaux contenus dans le sédiment. L'échantillon est centrifugé, le surnageant est conservé dans des bouteilles de polyéthylène. Le sédiment restant est traité avec 16 ml d'un tampon acétate pH 5.0 durant 5 heures afin de recueillir la fraction du cuivre liée aux carbonates. L'échantillon est centrifugé et le surnageant est conservé dans des bouteilles de polyéthylène. Le sédiment restant est traité durant 6 heures avec 30 ml d'hydroxylamine hydrochloré afin d'obtenir la fraction du cuivre liée aux oxydes de fer et de manganèse. On centrifuge, le surnageant est recueilli, acidifié et les échantillons sont conservés dans des bouteilles de polyéthylène.

DIGESTION SEQUENTIELLE



Le sédiment restant est traité avec 15 ml de peroxyde d'hydrogène 30%, on chauffe le tout à 80 °Celsius durant deux heures.

Cette étape nous permet d'obtenir la fraction du cuivre liée à la matière organique. On centrifuge, on recueille le surnageant, on l'acidifie et on conserve les échantillons dans des bouteilles de polyéthylène. La dernière étape consiste en un traitement avec 25 ml d'acide nitrique concentré. On chauffe à 95 °Celsius durant une heure. On centrifuge et on conserve le surnageant dans des bouteilles de polyéthylène. Tous les échantillons obtenus, sauf ceux de la digestion acide, sont acidifiés avec 4% V/V d'acide nitrique concentré afin de faciliter leur conservation.

III- RÉSULTATS ET DISCUSSION

1- Analyse de l'eau

Le tableau VIII présente les résultats que nous avons obtenus pour les analyses physico-chimiques faites sur l'eau de la baie de Bécancour. Ces résultats, en plus des valeurs tirées de la littérature traitant de la physico-chimie de l'eau de cette baie, constituent l'ensemble des données qui seront utilisées dans notre modèle. Toutes ces valeurs sont regroupées au tableau IX. Ces résultats seront utilisés par les deux programmes d'ordinateur.

Comme on peut le voir au tableau IX les valeurs que nous avons obtenues pour les paramètres mesurés correspondent bien avec les valeurs déjà rapportées (Dumas et al., 1980). Les concentrations de cuivre dans la baie n'avaient jamais été mesurées (à la connaissance de l'auteur). Ces concentrations se situent entre 2.9 et 5.2 $\mu\text{g}/\text{litre}$ (4.5×10^{-8} et 8.2×10^{-8} mole/litre). Ces concentrations correspondent aux concentrations de cuivre que l'on retrouve généralement dans l'eau douce (Nriagu, 1979a; Goulet et Laliberté, 1982). Nos résultats correspondent particulièrement bien au 5 $\mu\text{g}/\text{litre}$ trouvé par Goulet et Laliberté (1982) dans la rivière Bécancour.

Les résultats obtenus pour les analyses d'alcalinité, de pH,

TABLEAU VIII

Résultats des analyses physico-chimiques

de l'eau de la baie de Bécancour

Analyses	Janvier		Mai		
	B-1	B-2	B-1	B-2	B-3
Cuivre (g/L)	2.9	4.7	5.2	4.2	3.4
Total (mole/L)	4.5×10^{-8}	7.3×10^{-8}	8.2×10^{-8}	6.7×10^{-8}	5.4×10^{-8}
Alcalinité (mole/L de CaCO_3)	3.10×10^{-3}	2.80×10^{-3}	7.06×10^{-4}	6.55×10^{-4}	6.77×10^{-4}
pH	7.20	7.55	8.23	8.29	8.29
o-phosphates (mole/litre)	1.5×10^{-6}	2.6×10^{-6}	1.2×10^{-6}	9.3×10^{-7}	1.0×10^{-6}
Phosphore inorg. (mole/litre)	1.6×10^{-6}	1.6×10^{-6}	2.1×10^{-6}	1.8×10^{-6}	2.7×10^{-6}
Phosphore total (mole/litre)	-----	-----	5.5×10^{-6}	7.8×10^{-7}	2.3×10^{-6}
Nitrates (mole/litre)	4.6×10^{-7}	2.5×10^{-7}	nd ¹	nd	nd
Nitrites (mole/litre)	nd	nd	nd	nd	nd
Azote ammoniacal (mole/litre)	4.9×10^{-6}	8.7×10^{-6}	4.1×10^{-7}	4.0×10^{-7}	4.5×10^{-7}
Sulfates (mole/litre)	2.24×10^{-4}	2.62×10^{-4}	2.66×10^{-4}	2.99×10^{-4}	1.99×10^{-4}

1- "nd" signifie qu'avec la méthode utilisée le produit recherché était non détectable

TABLEAU IX

Concentrations utilisées
dans les modèles mathématiques

Analyse	Janvier		Mai			1978 ¹			1979 ¹		
	B-1	B-2	B-1	B-2	B-3	min.	max.	moy.	min.	max.	moy.
Cuivre total (Mole/litre)	4.5*10 ⁻⁸	7.3*10 ⁻⁸	8.2*10 ⁻⁸	6.7*10 ⁻⁸	5.4*10 ⁻⁸	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Alcalinité (Mole/litre de CaCO_3)	3.10*10 ⁻³	2.80*10 ⁻³	7.06*10 ⁻⁴	6.55*10 ⁻⁴	6.77*10 ⁻⁴	5.69*10 ⁻⁴	1.11*10 ⁻³	7.89*10 ⁻⁴	6.29*10 ⁻⁴	1.06*10 ⁻³	2.65*10 ⁻⁴
pH	7.20	7.55	8.23	8.29	8.29	6.75	9.33	8.04	7.86	8.04	7.95
O-phosphates (Mole/litre)	1.5*10 ⁻⁶	2.6*10 ⁻⁶	1.2*10 ⁻⁶	9.3*10 ⁻⁷	1.0*10 ⁻⁶	3.2*10 ⁻⁷	2.9*10 ⁻⁶	1.9*10 ⁻⁶	2.9*10 ⁻⁶	3.9*10 ⁻⁶	3.4*10 ⁻⁶
Azote ammoniacal (Mole/litre)	4.9*10 ⁻⁶	8.7*10 ⁻⁶	4.1*10 ⁻⁷	4.0*10 ⁻⁷	4.5*10 ⁻⁷	1.4*10 ⁻⁶	3.2*10 ⁻⁵	1.2*10 ⁻⁵	1.8*10 ⁻⁶	2.9*10 ⁻⁶	2.3*10 ⁻⁶
Chlorures (Mole/litre)	-----	-----	-----	-----	-----	3.10*10 ⁻⁴	7.62*10 ⁻⁴	5.62*10 ⁻⁴	3.67*10 ⁻⁴	5.08*10 ⁻⁴	4.37*10 ⁻⁴
Sulfates (Mole/litre)	2.24*10 ⁻⁴	2.62*10 ⁻⁴	2.66*10 ⁻⁴	2.99*10 ⁻⁴	1.99*10 ⁻⁴	1.35*10 ⁻⁴	2.55*10 ⁻⁴	1.95*10 ⁻⁴	2.24*10 ⁻⁴	3.07*10 ⁻⁴	2.65*10 ⁻⁴
HCO_3^- (2)	3.10*10 ⁻³	2.81*10 ⁻³	6.98*10 ⁻⁴	6.43*10 ⁻⁴	6.65*10 ⁻⁴	5.69*10 ⁻⁴	9.21*10 ⁻⁴	7.81*10 ⁻⁴	6.25*10 ⁻⁴	1.05*10 ⁻³	2.63*10 ⁻⁴
CO_3^{2-} (2)	2.32*10 ⁻⁶	4.73*10 ⁻⁶	5.71*10 ⁻⁶	6.00*10 ⁻⁶	6.20*10 ⁻⁶	1.53*10 ⁻⁷	9.43*10 ⁻⁵	4.10*10 ⁻⁶	2.17*10 ⁻⁶	5.51*10 ⁻⁶	1.12*10 ⁻⁶

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

1- Ces données sont tirées de Dumas et al., 1980

2- Ces valeurs sont calculées à partir des données sur l'alcalinité

ortho-phosphates, azote ammoniacal et sulfates sont très semblables aux résultats présentés par Dumas (1980). Seul les résultats des analyses de chlorure sont vraiment différents. Alors que Dumas obtenait des valeurs d'environ 5×10^{-4} mole/litre nos analyses montrent que la quantité de chlorure dans nos échantillons n'était pas détectable par la méthode utilisée.

2- Produits limitant la solubilité du cuivre

La liste des produits qui sont considérés comme étant ceux qui limitent la solubilité du cuivre dans le milieu naturel a été présentée au chapitre II, section 2.1-a. C'est le programme CUINS qui a permis de calculer les concentrations maximum de cuivre que l'on pourrait retrouver en solution si l'un ou l'autre des produits insolubles présentés limitait la concentration de cuivre en solution.

Le présent exercice a deux buts. Le premiers est de tenter de découvrir si l'un des produits présentés est effectivement responsable du contrôle de la concentration maximum de cuivre que l'on peut retrouver dans la baie. En comparant les concentrations de cuivre calculées avec les concentrations de cuivre mesurées il devient possible de conclure que certaines espèces sont ou ne sont pas responsables de la précipitation du cuivre. Le second objectif est de connaître dans

quelles conditions ces produits pourraient limiter la concentration de cuivre dans l'eau de la baie. C'est donc dans cette optique que nous avons choisi les concentrations des réactifs. De plus, pour la majorité des produits nous avons utilisé plus d'une constante de solubilité afin de voir si par l'utilisation d'une des constantes plutôt qu'une autre nous parvenions à mieux expliquer la solubilité du cuivre dans la baie de Bécancour. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux X à XX

TABLEAU X

Concentration maximum de cuivre

dans le milieu

Produit: $\text{CuCO}_3(\text{s})$

Concentration de CO_3^{2-} (mole/litre)	Constante de solubilité $\log(k_{\text{ps}})$	
	- 9.6	- 9.3
$1.5 * 10^{-7}$	$1.6 * 10^{-3}$	$3.3 * 10^{-3}$
$2.3 * 10^{-6}$	$1.1 * 10^{-4}$	$2.2 * 10^{-4}$
$4.7 * 10^{-6}$	$5.3 * 10^{-5}$	$1.1 * 10^{-4}$
$5.7 * 10^{-6}$	$4.4 * 10^{-5}$	$8.8 * 10^{-5}$
$6.0 * 10^{-6}$	$4.2 * 10^{-5}$	$8.4 * 10^{-5}$
$6.2 * 10^{-6}$	$4.1 * 10^{-5}$	$8.1 * 10^{-5}$
$9.4 * 10^{-5}$	$2.7 * 10^{-6}$	$5.3 * 10^{-6}$
$2.8 * 10^{-3}$	$9.0 * 10^{-8}$	$1.8 * 10^{-7}$
$3.1 * 10^{-3}$	$8.1 * 10^{-8}$	$1.6 * 10^{-7}$

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XI

Concentration maximum de cuivre

dans le milieu

Produit $\text{CuO}_{(s)}$

pH	Log(K_{ps})	
	-19.9	-20.4
9.33	$2.8 * 10^{-11}$	$8.7 * 10^{-12}$
8.29	$3.3 * 10^{-9}$	$1.1 * 10^{-9}$
8.23	$4.4 * 10^{-9}$	$1.4 * 10^{-9}$
8.04	$1.1 * 10^{-8}$	$3.3 * 10^{-9}$
7.95	$1.6 * 10^{-8}$	$5.0 * 10^{-9}$
7.86	$2.4 * 10^{-8}$	$7.6 * 10^{-9}$
7.55	$1.0 * 10^{-7}$	$3.1 * 10^{-8}$
7.20	$5.0 * 10^{-7}$	$1.6 * 10^{-7}$
6.75	$4.0 * 10^{-6}$	$1.3 * 10^{-6}$

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XII

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

pH	Log(K_{ps})	
	- 18.59	- 19.36
9.33	$5.6 * 10^{-10}$	$9.6 * 10^{-11}$
8.29	$6.8 * 10^{-8}$	$1.1 * 10^{-8}$
8.23	$8.9 * 10^{-8}$	$1.5 * 10^{-8}$
8.04	$2.1 * 10^{-7}$	$3.6 * 10^{-8}$
7.95	$3.2 * 10^{-7}$	$5.5 * 10^{-8}$
7.86	$4.9 * 10^{-7}$	$8.3 * 10^{-8}$
7.55	$2.0 * 10^{-6}$	$3.5 * 10^{-7}$
7.20	$1.0 * 10^{-5}$	$1.7 * 10^{-6}$
6.75	$8.1 * 10^{-5}$	$1.4 * 10^{-5}$

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XIII

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(s)$

$\text{Log}(K_{ps}) : -37.0$

Concentration PO_4^{2-} (mole/litre)	Concentration maximum de cuivre (mole/litre)
$3.9 * 10^{-6}$	$1.1 * 10^{-9}$
$3.4 * 10^{-6}$	$1.2 * 10^{-9}$
$2.9 * 10^{-6}$	$1.3 * 10^{-9}$
$2.6 * 10^{-6}$	$1.4 * 10^{-9}$
$1.9 * 10^{-6}$	$1.7 * 10^{-9}$
$1.5 * 10^{-6}$	$2.0 * 10^{-9}$
$1.2 * 10^{-6}$	$2.4 * 10^{-9}$
$9.3 * 10^{-7}$	$2.8 * 10^{-9}$
$3.2 * 10^{-7}$	$5.8 * 10^{-9}$

TABLEAU XIV

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2(s)$ $\text{Log}(K_{ps})$: -47.2

pH	Concentration de SO_4^{2-} (mole/litre)	
	1.35×10^{-4}	3.1×10^{-4}
6.75	1.67×10^{-5}	-----
9.33	-----	4.61×10^{-9}

Concentration SO_4^{2-} (mole/litre)	pH			
	6.0	7.0	8.0	9.0
1.0×10^{-4}	1.8×10^{-4}	8.6×10^{-6}	4.0×10^{-7}	1.9×10^{-8}
2.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}	6.8×10^{-6}	3.2×10^{-7}	1.5×10^{-8}
3.0×10^{-4}	1.3×10^{-4}	5.9×10^{-6}	2.8×10^{-7}	1.3×10^{-8}
4.0×10^{-4}	1.2×10^{-4}	5.4×10^{-6}	2.5×10^{-7}	1.2×10^{-8}

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XV

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{Cl})_{0.5(s)}$

$\text{Log}(K_{ps}) : -17.35$

Concentration de Cl^- (mole/litre)	pH		
	6.75	7.55	9.33
$3.1 * 10^{-4}$	$4.9 * 10^{-5}$	-----	-----
$7.6 * 10^{-4}$	-----	-----	$1.6 * 10^{-9}$
$5.8 * 10^{-4}$	-----	$9.4 * 10^{-7}$	-----

Concentration de Cl^- (mole/litre)	pH			
	6.0	7.0	8.0	9.0
$3.0 * 10^{-4}$	$2.6 * 10^{-4}$	$8.2 * 10^{-6}$	$2.6 * 10^{-7}$	$8.2 * 10^{-9}$
$6.0 * 10^{-4}$	$1.8 * 10^{-4}$	$5.6 * 10^{-6}$	$1.8 * 10^{-7}$	$5.8 * 10^{-9}$
$8.0 * 10^{-4}$	$1.6 * 10^{-4}$	$5.0 * 10^{-6}$	$1.6 * 10^{-7}$	$5.0 * 10^{-9}$

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XVI

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(s)$ $\text{Log}(K_{ps}) : -6.5$

pH	Concentration de CO_3^{2-} (mole/litre)	
	1.53×10^{-7}	6.2×10^{-6}
6.75	1.6×10^{-7}	-----
9.33	-----	2.6×10^{-4}

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XVII

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(s)$

$\text{Log}(K_{ps}) : -45.96$

pH	Concentration de CO_3^{2-} (mole/litre)				
	1.53×10^{-7}	2.32×10^{-6}	4.73×10^{-6}	5.71×10^{-6}	6.2×10^{-6}
6.75	1.1×10^{-6}	1.9×10^{-7}	1.2×10^{-7}	1.0×10^{-7}	9.7×10^{-8}
7.2	5.7×10^{-7}	9.4×10^{-8}	5.8×10^{-8}	5.0×10^{-8}	4.8×10^{-8}
7.55	3.3×10^{-7}	5.5×10^{-8}	3.4×10^{-8}	3.0×10^{-8}	2.8×10^{-8}
8.2	1.2×10^{-7}	2.0×10^{-8}	1.2×10^{-8}	1.1×10^{-8}	1.0×10^{-8}
9.33	2.2×10^{-8}	3.6×10^{-9}	2.2×10^{-9}	1.9×10^{-9}	1.8×10^{-9}

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XVIII

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25(\text{s})}$ $\text{Log}(K_{\text{ps}}) = -17.2$

pH	Concentration de SO_4^{2-} (mole/litre)	
	1.35×10^{-4}	3.07×10^{-4}
6.75	4.4×10^{-6}	-----
9.33	-----	4.8×10^{-10}

Concentration de SO_4^{2-} (mole/litre)	pH			
	6.0	7.0	8.0	9.0
1.0×10^{-4}	6.3×10^{-5}	2.0×10^{-6}	6.3×10^{-8}	2.0×10^{-9}
3.0×10^{-4}	4.8×10^{-5}	1.5×10^{-6}	4.8×10^{-8}	1.5×10^{-9}
5.0×10^{-4}	4.2×10^{-6}	1.3×10^{-6}	4.2×10^{-8}	1.3×10^{-9}

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XIX

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s)$ $\text{Log}(K_{ps}) : -6.5$

pH	Concentration de CO_3^{2-} (mole/litre)	
	1.53×10^{-7}	6.2×10^{-6}
6.75	2.5×10^7	-----
9.33	-----	1.0×10^4

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XX

Concentration maximum de cuivre
dans le milieu

Produit: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s)$

$\text{Log}(K_{ps}) : -33.78$

pH	Concentration de CO_3^{2-} (mole/litre)				
	1.53×10^{-7}	2.32×10^{-6}	4.73×10^{-6}	5.71×10^{-6}	6.2×10^{-6}
6.75	5.9×10^{-7}	1.5×10^{-7}	1.1×10^{-7}	9.6×10^{-8}	9.2×10^{-8}
7.2	2.1×10^{-7}	5.3×10^{-3}	3.8×10^{-8}	3.4×10^{-8}	3.3×10^{-8}
7.55	9.3×10^{-8}	2.4×10^{-8}	1.7×10^{-8}	1.5×10^{-8}	1.5×10^{-8}
8.2	2.0×10^{-8}	5.2×10^{-9}	3.6×10^{-9}	3.3×10^{-9}	3.1×10^{-10}
9.33	1.5×10^{-9}	4.0×10^{-10}	2.8×10^{-10}	2.5×10^{-10}	2.4×10^{-10}

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

Tout d'abord, parlons des produits qui, selon nos résultats, ne peuvent absolument pas limiter la solubilité du cuivre dans la baie de Bécancour. Le tableau VIII présentait les concentrations de cuivre total en solution. Eliminons donc les produits qui ne permettent pas de retrouver autant de cuivre en solution que ce que nous avons mesuré. Le produit suivant peut donc être éliminé immédiatement:

Produit	Constante de solubilité $\text{Log}(K_{ps})$	Tableau
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(s)$	-37.0	XIII

Certains autres produits peuvent être éliminés parce qu'ils permettent d'avoir tellement de cuivre en solution qu'ils ne contrôlent sûrement pas la solubilité du cuivre. Ces produits sont:

Produit	Constante de solubilité $\text{Log}(K_{ps})$	Tableau
$\text{CuCO}_3(s)$	-9.6 et -9.3	X
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2(s)$	-47.2	XIV
$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{Cl})_{0.5}(s)$	-17.35	XV
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(s)$	-6.5	XVI
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s)$	-6.5	XIX

Quant-à $\text{Cu(OH)}_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25(s)}$ (tableau XVIII), en considérant chacune des situations (pH, concentration des sulfates, concentration de cuivre mesurée) on se rend compte que la formation de ce composé insoluble ne permet pas d'expliquer les variations de concentration de cuivre en fonction des changements physico-chimiques de l'eau de la baie. Ce produit est donc éliminé.

Les composés restants sont:

Produit	Tableau
$\text{CuO}_{(s)}$	XI
$\text{Cu(OH)}_{2(s)}$	XII
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{2(s)}$	XVII
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_{3(s)}$	XX

Rappelons nous maintenant quelques résultats obtenus lors des analyses:

pH	Concentration de cuivre (mole /litre)
7.20	4.5×10^{-8}
8.29	5.1×10^{-8}

Prenant en considération ces résultats on voit que $\text{CuO}_{(s)}$ ne peut pas limiter la solubilité du cuivre dans la baie puisqu'à un pH de 8.29 $\text{CuO}_{(s)}$ ne permettrait pas d'avoir une concentration de

cuivre supérieure à 4×10^{-9} mole/litre. $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$, quant-à-lui, à un pH de 7.2 permettrait d'avoir des concentrations de cuivre cent fois supérieures à celles que l'on retrouve. Par contre, à des pH supérieurs à 8.0 il semble que $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$ puisse être l'espèce qui limite la solubilité du cuivre.

Bien que les résultats obtenus avec $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{2(s)}$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_{3(s)}$ soient ceux qui ressemblent le plus aux concentrations de cuivre mesurées dans l'eau de la baie, il semble peu probable qu'ils soient les produits limitant la solubilité du cuivre dans ce milieu. En effet, pour ces deux produits une augmentation du pH et de la concentration en ions carbonates devraient s'accompagner d'une diminution sensible de la quantité de cuivre en solution alors que nous observons une très faible augmentation de la quantité de cuivre. Ces résultats concordent bien avec les résultats de Sylvia (1976) qui prétend qu'à un pH inférieur à 7.0 la concentration de cuivre sera limitée par la formation d'azurite $(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$ et à des pH supérieurs à 7.0, la précipitation d'hydroxyde de cuivre limite la solubilité du cuivre. Mann et Deutscher (1977) prétendent que, dans les conditions qu'ils ont étudiés, Cu(OH)_2 , CuCO_3 et $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ne peuvent être les produits qui limitent la solubilité du cuivre. Par contre si on considère les conditions physico-chimiques que l'on retrouve dans la baie de Bécancour, leurs

conclusions auraient sans doute été différentes puisqu'eux utilisaient de hautes concentrations de sulfate et de chlorure. Nos résultats sont aussi en accord avec ce que présente Nriagu (1979a). Il prétend en effet que bien que le malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) soit plus stable, des contraintes cinétiques feraient en sorte que l'azurite soit l'espèce inorganique limitant la solubilité du cuivre.

Ces résultats permettent de supposer que, si le système inorganique limite la solubilité du cuivre dans la baie, la majeure partie du cuivre présent dans les sédiments devrait être associée à la fraction carbonate des sédiments. Les résultats de cette section seront donc confirmés ou infirmés par l'analyse des sédiments.

3- Distribution du cuivre inorganique soluble

Dans la littérature traitant de la distribution du cuivre dans les milieux naturels on tient compte, au total, d'environ une vingtaine de produits solubles. Cependant, aucune étude ne traite de tous ces composés simultanément. Les équations correspondant à leur formation ont été présentées au tableau VI. Au tableau VII on retrouve les constantes de stabilité généralement considérées. Les tableaux XXI et XXII présentent, quant-à-eux, les données exactes utilisées dans chacun des 25 essais visant à connaître les produits solubles qui dominent la distribution du cuivre. Le tableau XXI présente les con-

centrations de chacun des réactifs alors que le tableau XXII présente le logarythme des constantes de solubilité utilisé dans chacun des essais. Ces données sont traitées par le programme COMICS et les résultats qui ont été obtenus sont présentés au tableau XXIII. Afin de simplifier le tableau XXIII, les produits dont la concentration en solution serait toujours inférieure à 10^{-20} mole/litre ont été éliminés. Voici la liste des produits dont la concentration ne dépassait jamais 10^{-20} mole/litre: $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{HCO}_3)^+$, CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{CO}_2)_2^{2-}$, CuSO_4 , CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , $\text{Cu}(\text{HPO}_4)$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+$. Les seuls produits ayant des concentrations supérieures à 10^{-20} mole/litre sont: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_3$. De ces produits, le dihydroxotriamine de cuivre ne représente jamais plus de $4 \times 10^{-7}\%$ du cuivre total, il peut donc être éliminer de la discussion. Des trois produits restant, le tétrahydroxyde de cuivre est celui qui domine la distribution du cuivre. Dans tous les cas, il constitue une fraction importante du cuivre soluble et dans certains cas, il constitue pratiquement 100% du cuivre présent. L'utilisation de l'une ou de l'autre des constantes de stabilité de ce produit influence peu les résultats finaux. Si certains résultats peuvent sembler bas (résultats des essais 16, 17, 18, et 21) c'est qu'ils proviennent de situations créées artificiellement: les pH considérés sont

TABLEAU XXI

Concentration du cuivre et des réactifs pour chacun des essais

Réactif	ESSAIS												
	A	B	10	C	D	E	16	17	18	19	20	F	G
HCO_3^-	6.98×10^{-4}	3.10×10^{-3}	3.10×10^{-3}	6.98×10^{-4}	6.65×10^{-4}	3.10×10^{-3}							
CO_3^{2-}	5.71×10^{-6}	6.20×10^{-6}	6.20×10^{-6}	5.71×10^{-6}	6.20×10^{-6}	2.32×10^{-6}							
SO_4^{2-}	2.66×10^{-4}	3.07×10^{-4}	3.07×10^{-4}	2.99×10^{-4}	1.99×10^{-4}	2.24×10^{-4}							
Cl^-	5.08×10^{-4}	7.62×10^{-4}	7.62×10^{-4}	5.08×10^{-4}									
HPO_4^{2-}	1.2×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.6×10^{-6}	9.3×10^{-7}	1.0×10^{-6}	1.5×10^{-6}							
NH_3	4.1×10^{-7}	8.7×10^{-6}	8.7×10^{-6}	4.0×10^{-7}	4.5×10^{-7}	4.9×10^{-6}							
Cuivre	8.2×10^{-8}	8.2×10^{-8}	8.2×10^{-8}	6.7×10^{-8}	5.4×10^{-4}	4.5×10^{-8}							
pH	8.23	8.23	9.33	8.29	8.29	7.20	6.33	6.50	6.80	7.00	7.10	6.00	7.20

Semblables à A: 1, 2, 3, 4

Semblables à C: 11, 12

Semblables à F: 21, 22

à B: 5, 6, 7, 8, 9

à D: 13, 14

à G: 24, 25

à E: 15, 16

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

TABLEAU XXII

80

Constantes utilisées pour chacun des essais

(Log K_f)

PRODUIT	ESSAIS	
	1	2
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	6.3	6.3
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	14.3	14.3
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	14.2	1.24
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	16.0	0.14
$\text{Cu}(\text{HCO}_3)^+$	2.7	2.7
CuCO_3^0	6.77	6.77
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10.0	10.0
CuSO_4^0	2.3	2.3
CuCl^+	- 0.0	- 0.0
CuCl_2^0	- 0.7	- 0.7
CuCl_3^-	- 2.2	- 2.2
CuCl_4^{2-}	- 4.4	- 4.4
$\text{Cu}(\text{HPO}_4)^0$	16.6	16.6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	5.8	5.8
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	10.7	10.7
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	14.7	14.7
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	17.6	17.6
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	10.75	10.75
$\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3^+$	22.5	22.5
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_3^0$	21.1	21.1

Semblables à 1: 5, 6, 11, 13, 22, 23, 24.

Semblables à 2: 9, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 25.

TABLEAU XXIII

Concentrations calculées des produits solubles dans le milieu

Essais	Produits			
	Cu(OH)_2^0	Cu(OH)_3^-	Cu(OH)_4^{2-}	$\text{Cu(OH)}_2(\text{NH}_3)_3^0$
1	----- ¹	7.7×10^{-18}	8.2×10^{-8}	----- ¹
2	4.1×10^{-10}	6.1×10^{-15}	8.2×10^{-8}	----- ¹
3	4.1×10^{-10}	6.1×10^{-15}	8.2×10^{-8}	----- ¹
4	8.2×10^{-8}	1.2×10^{-12}	----- ²	----- ¹
5	----- ¹	7.7×10^{-18}	8.2×10^{-8}	----- ¹
6	----- ¹	2.3×10^{-16}	8.2×10^{-8}	----- ¹
7	1.8×10^{-14}	8.2×10^{-8}	----- ²	----- ¹
8	8.2×10^{-8}	4.0×10^{-14}	----- ²	3.4×10^{-16}
9	6.8×10^{-8}	3.3×10^{-14}	1.5×10^{-8}	2.8×10^{-16}
10	2.6×10^{-12}	4.8×10^{-16}	8.2×10^{-8}	----- ¹
11	----- ¹	5.4×10^{-18}	6.7×10^{-8}	----- ¹
12	2.5×10^{-10}	4.3×10^{-15}	6.6×10^{-8}	----- ¹
13	----- ¹	4.4×10^{-18}	5.4×10^{-8}	----- ¹

Note: ces concentrations sont exprimées en mole/litre

1- Concentration inférieure à 10^{-20} mole/litre

2- Ce produit n'a pas été considéré pour cet essai

TABLEAU XXIII

(suite)

Essais	Produits			
	Cu(OH)_2^0	Cu(OH)_3^-	Cu(OH)_4^{2-}	$\text{Cu(OH)}_2(\text{NH}_3)_3^0$
14	2.0×10^{-10}	3.5×10^{-15}	2.9×10^{-8}	----- 1
15	1.6×10^{-8}	2.3×10^{-14}	2.9×10^{-8}	1.2×10^{-17}
16	4.4×10^{-8}	8.1×10^{-15}	1.4×10^{-9}	3.1×10^{-17}
17	4.2×10^{-8}	1.2×10^{-14}	2.9×10^{-9}	3.0×10^{-17}
18	3.5×10^{-8}	1.9×10^{-14}	9.7×10^{-9}	2.5×10^{-17}
19	2.7×10^{-8}	2.3×10^{-14}	1.8×10^{-8}	1.9×10^{-17}
20	2.1×10^{-8}	2.4×10^{-14}	2.4×10^{-8}	1.5×10^{-17}
21	4.5×10^{-8}	3.9×10^{-15}	3.1×10^{-10}	3.2×10^{-17}
22	----- 1	7.1×10^{-16}	4.5×10^{-8}	----- 1
23	----- 1	4.5×10^{-17}	4.5×10^{-8}	----- 1
24	----- 1	3.3×10^{-17}	7.3×10^{-8}	----- 1
25	7.5×10^{-9}	2.3×10^{-14}	6.6×10^{-8}	----- 1

Note: Ces concentrations sont exprimées en mole/litre

1- Concentration inférieure à 10^{-20} mole/litre

inférieurs à 7.0 ce qui se rencontre rarement dans la baie de Bécan-cour. Il est cependant intéressant de voir qu'à pH bas (7.2) on retrouve 42% du cuivre sous forme de dihydroxyde de cuivre et 56% sous forme de tétrahydroxyde de cuivre. Le dihydroxyde de cuivre est donc appelé à constituer une fraction de plus en plus importante, du cuivre total, lorsque le pH du milieu s'abaisse. Le trihydroxyde de cuivre ne joue qu'un rôle mineur: il ne constitue jamais plus de 4×10^{-5} % du cuivre total en solution sauf à l'essai 7 où l'on ne considère pas la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

L'ion libre Cu^{2+} n'existe pratiquement pas dans l'eau naturelle, c'est ce que nous révèle ce modèle. Sa concentration dans l'eau de la baie ne pourrait jamais dépasser 10^{-34} mole/litre.

Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Spear et Pierce (1979), Zirino et Yamamoto (1972), Ernst et al. (1975), Sylvia (1976), Stiff (1971) et Wilson (1978). Ceux-ci prétendent que CuCO_3 est l'espèce inorganique soluble prédominante mais, ils utilisent tous des concentrations de carbonate beaucoup supérieures à celles que l'on rencontre dans la baie de Bécan-cour. De plus, aucun d'entre eux ne considère la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Certains d'entre eux (Spear et Pierce, 1979, Zirino et Yamamoto, 1972, Ernst et al., 1975) affirment que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ joue un rôle important dans la distribution du cuivre soluble, ce qui est en accord avec les résultats du présent modèle.

Cette étude fait abstraction des interactions qui peuvent exister entre la matière organique et le cuivre. Cela ne veut nullement dire que nous considérons que les interactions entre le cuivre et la matière organique constituent un aspect mineur de la chimie du cuivre dans la baie de Bécancour. Comme il a déjà été mentionné, l'étude de ces interactions déborde les cadres de ce travail. Ceci étant dit, malgré le fait que nous avons considéré que tout le cuivre mesuré dans le milieu se trouvait sous forme de cuivre inorganique nous concevons bien que cet état de fait peut être loin de la réalité. Les résultats de cette section ne doivent donc pas être considérés comme strictement réels. Ils sont plutôt une indication de la façon dont le cuivre inorganique se distribue dans le milieu étudié.

4- Distribution du cuivre dans les sédiments

La distribution du cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour a été étudiée à l'aide des méthodes décrites dans la section II-3. Les résultats obtenus sont présentés au tableau XXIV et à la figure III. Chacune des valeurs a été obtenue en faisant la moyenne de trois essais. Dans le tableau XXIV, cette moyenne est accompagnée de la déviation standard des trois valeurs obtenues pour chacune des analyses. La figure III présente sous forme d'histogramme, les

TABLEAU XXIV

Concentration de cuivre dans les sédiments

DIGESTION	STATIONS									
	B-1-0	B-1-A	B-2-0	B-2-A	B-2-S-0	B-2-S-A	B-3-0	B-3-A	B-1	B-2
Séquentielle 1	2.6 ±0.9	2.3 ±0.4	3.6 ±1.0	3.7 ±0.8	2.0 ±0.3	2.6 ±0.4	6.0 ±0.7	2.9 ±0.6	0 --- ¹	0 --- ¹
Séquentielle 2	0.9 ±0.8	0.6 ±0.6	0 --- ¹	0 --- ¹	1.6 ±0.2	1.6 ±0.1	0 --- ¹	0 --- ¹	1.5 ±0.3	1.7 ±0.2
Séquentielle 3	0.2 ±0.3	0.2 ±0.3	3.0 ±4.0	1.6 ±0.2	2.7 ±0.3	3.4 ±0.2	0 --- ¹	0 --- ¹	1.7 ±0.6	1.5 ±0.3
Séquentielle 4	7.7 ±0.4	6.4 ±0.5	19.4 --- ²	22.0 ±3.0	16.7 ±0.6	19.7 ±0.5	24.4 ±1.5	16.1 ±0.7	0 --- ¹	8.2 ±0.4
Séquentielle 5	4.7 ±0.5	2.6 ±0.1	21.7 --- ²	18.0 ±2.0	16.2 ±0.9	15.2 ±0.6	11.0 ±6.0	7.9 ±1.5	3.7 ±0.6	8.2 ±0.4
Total des séquentielles	16.1 ±3.0	12.0 ±2.0	48.0 ±5.0	45.4 ±6.0	39.2 ±2.0	42.5 ±1.8	41.6 ±8.0	30.0 ±3.0	6.8 ±1.5	19.6 ±2.0
H ₂ O ₂	8.0 ±1.2	7.0 ±0.2	15.9 ±0.0 ³	14.1 ±2.3	5.8 ±0.1	18.9 ±5.5	15.1 ±1.1	10.6 ±0.8	0.5 ±0.4	10.3 ±0.4
HCl	1.1 ±1.5	0 --- ¹	12.5 ±4.2	14.2 ±0.0 ³	21.4 ±0.8	23.2 ±1.8	1.2 ±0.8	1.4 ±0.0 ³	3.6 ±0.8	8.3 ±0.2
Totale	5.4 ±2.0	2.6 ±0.3	31.3 ±1.1	29.5 ±5.5	33.3 ±0.3	36.3 ±1.4	18.2 ±2.7	19.1 ±6.3	5.7 ±0.2	16.5 ±0.5

Note: Ces concentrations sont exprimées en µg/g

85

1- Trois valeurs identiques égales à 0.

2- Valeur obtenue à partir d'une seule mesure

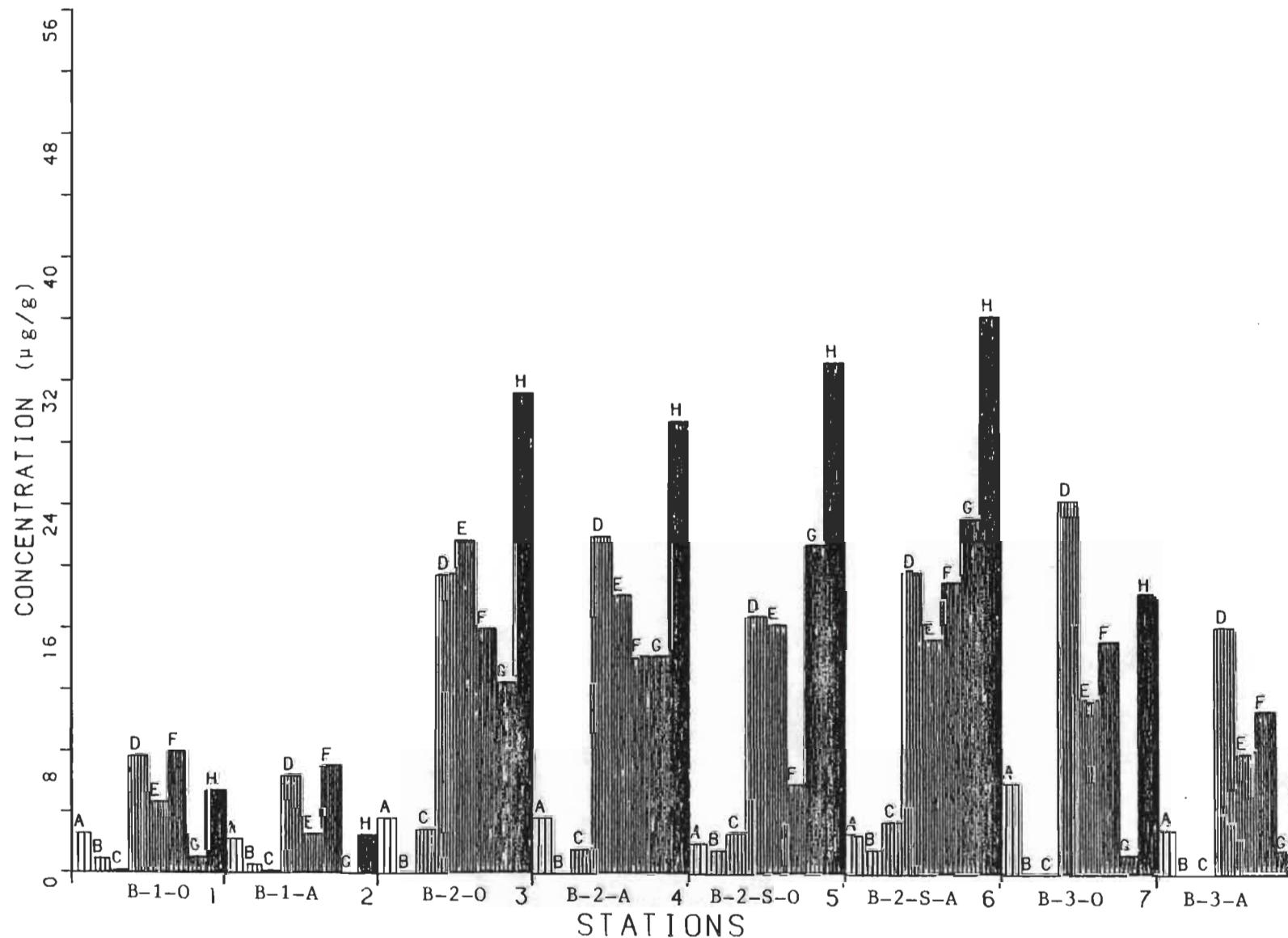
3- Valeur obtenue à partir de trois valeurs identiques

FIGURE III

CONCENTRATION DE CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE BECANCOUR

A FRACTION ECHANGEABLE
 C FRACTION LIEE AUX OXYDES DE FE ET DE MN
 E FRACTION RESIDUELLE
 G DIGESTION HCL

B FRACTION LIEE AUX CARBONATES
 D FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE
 F DIGESTION PEROXYDE
 H DIGESTION TOTALE



résultats du tableau XXIV.

Les stations nommées simplement B-1 et B-2 sont des stations dont les sédiments ont été recueillis au mois de janvier 1984. Ces sédiments furent séchés et traités à l'air libre. La notation B-1-O signifie: station B-1 fraction oxique du sédiment. Les stations nommées B-2-S-O et B-2-S-A correspondent respectivement aux sédiments oxiques et anoxiques de la station B-2 qui furent séchés et traités à l'air libre.

4.1- Influence de la méthode de digestion

Nous avons voulu savoir si le fait de laisser sécher les sédiments à l'air libre, et d'effectuer les digestions dans une atmosphère contenant de l'air influençait les résultats des digestions. La figure IV nous permet de voir les différences entre les résultats obtenus avec un sédiment frais et traité sous atmosphère d'azote, et les résultats obtenus avec un sédiment frais, séché et traité à l'air libre.

Il est clair que le séchage et le traitement à l'air libre provoquent de légères modifications de la distribution du cuivre dans les sédiments pour la fraction anoxique. Examinons les résultats. Pour la fraction échangeable, on retrouve plus de cuivre dans les sédiments frais que dans les sédiments séchés. La différence est encore plus frappante pour la fraction liée aux carbonates. On ne trouve pratiquement pas de cuivre dans la

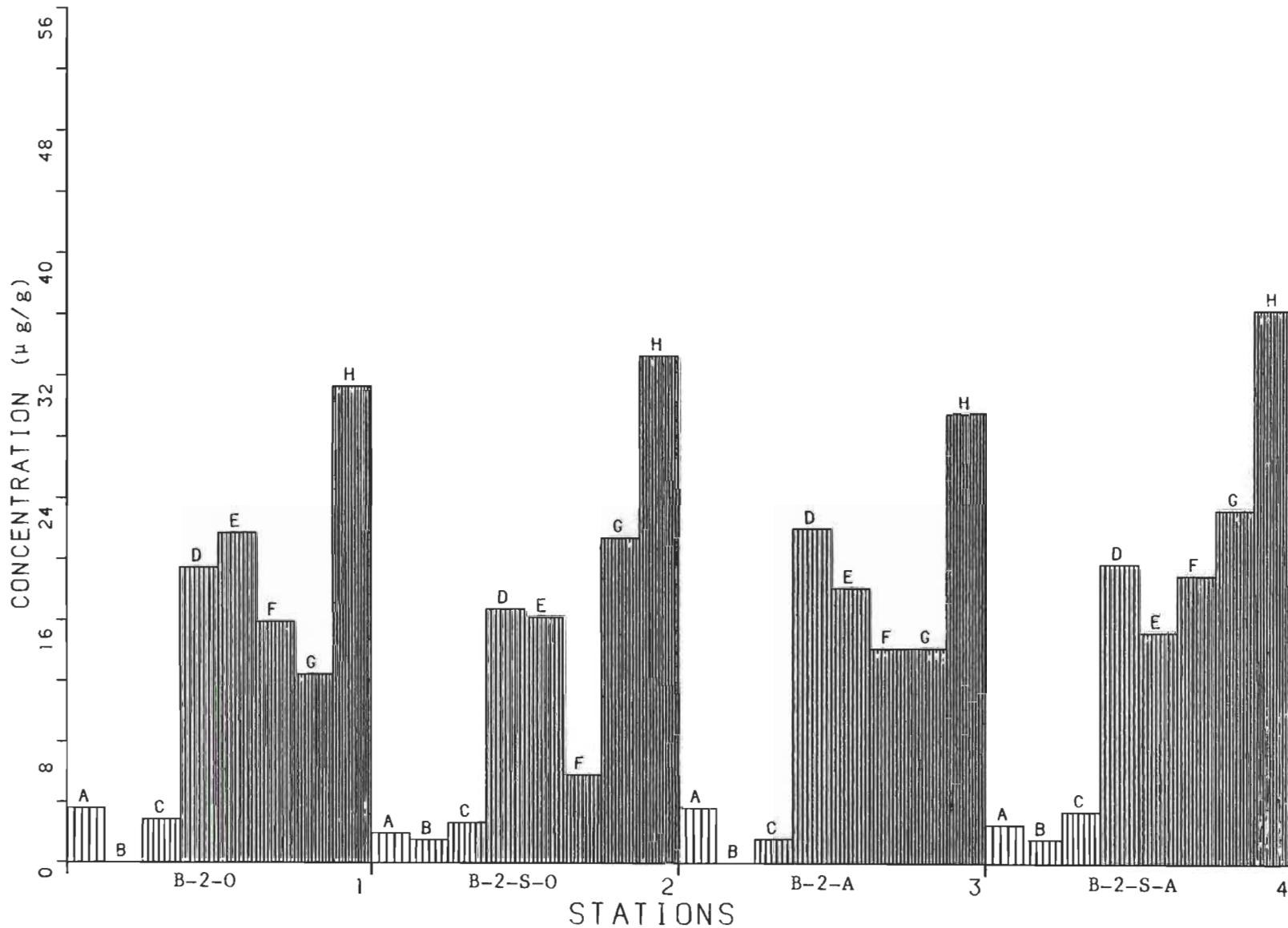
fraction liée aux carbonates des sédiments frais, alors qu'on en retrouve plus de 1.5 $\mu\text{g/g}$ dans les sédiments traités à l'air libre. On retrouve aussi plus de cuivre dans la fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse du sédiment traité à l'air libre. La fraction du cuivre liée à la matière organique est cependant plus importante pour le sédiment frais. Le même phénomène se produit pour la fraction résiduelle: on retrouve plus de cuivre dans le sédiment frais. La quantité totale de cuivre trouvée lors des digestions séquentielles indique que l'on retrouve un peu plus de cuivre dans les sédiments frais que dans les sédiments qui ont séchés à l'air libre. Mais, cette différence n'est pas significative dans le cas des sédiments anoxiques. Pour ce qui est des digestions sélectives, la digestion au peroxyde donne des résultats qui se recoupent pour la fraction anoxique alors que les résultats obtenus avec la fraction oxique sont très différents. Cette grande différence peut être artificielle puisque la valeur de 15.92 $\mu\text{g/g}$ a été obtenue à partir d'une seule digestion. Pour ce qui est de la digestion au HCl, on retrouve beaucoup plus de cuivre disponible dans les sédiments séchés à l'air libre, que dans les sédiments frais. De même pour la digestion totale, on retrouve un peu plus de cuivre dans le sédiment séché.

FIGURE IV

CONCENTRATION DE CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE BECANCOUR

A FRACTION ECHANGEABLE
 C FRACTION LIEE AUX OXYDES DE FE ET DE MN
 E FRACTION RESIDUELLE
 G DIGESTION HCL

B FRACTION LIEE AUX CARBONATES
 D FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE
 F DIGESTION PEROXYDE
 H DIGESTION TOTALE



Ces résultats indiquent que l'analyse de la distribution du cuivre dans les sédiments devrait être faite sur des sédiments frais, n'ayant pas séjournés à l'air libre avant d'être traités. Un séchage à l'air libre aurait comme effet, pour les sédiments de la baie de Bécancour, de faire surestimer la quantité de cuivre liée aux carbonates et liée aux oxydes de fer et de manganèse. Cette procédure ferait cependant sous-estimer la quantité de cuivre liée à la matière organique.

4.2- Distribution du cuivre entre les fractions oxiques et anoxiques des sédiments

Comme il a déjà été expliqué, les sédiments obtenus le 24 mai 1984 ont été séparés, pour chaque station, en fractions oxiques et anoxiques. Les différences qui existent entre les fractions oxiques et anoxiques sont illustrées aux figures V à VIII. Pour toutes les fractions des sédiments qui ont été utilisés frais, on retrouve une quantité de cuivre quelquefois égale, mais généralement supérieure dans la fraction oxique du sédiment. Pour ce qui est du sédiment qui a été séché et traité à l'air libre, le phénomène inverse se produit: on retrouve plus de cuivre dans la fraction anoxique du sédiment que dans la fraction oxique. Il faut cependant noter que ces différences de concentration entre les deux fractions du sédiment sont

FIGURE V

CONCENTRATION DE CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE BECANCOUR

A FRACTION ECHANGEABLE
 C FRACTION LIEE AUX OXYDES DE FE ET DE MN
 E FRACTION RESIDUELLE
 G DIGESTION HCL

B FRACTION LIEE AUX CARBONATES
 D FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE
 F DIGESTION PEROXYDE
 H DIGESTION TOTALE

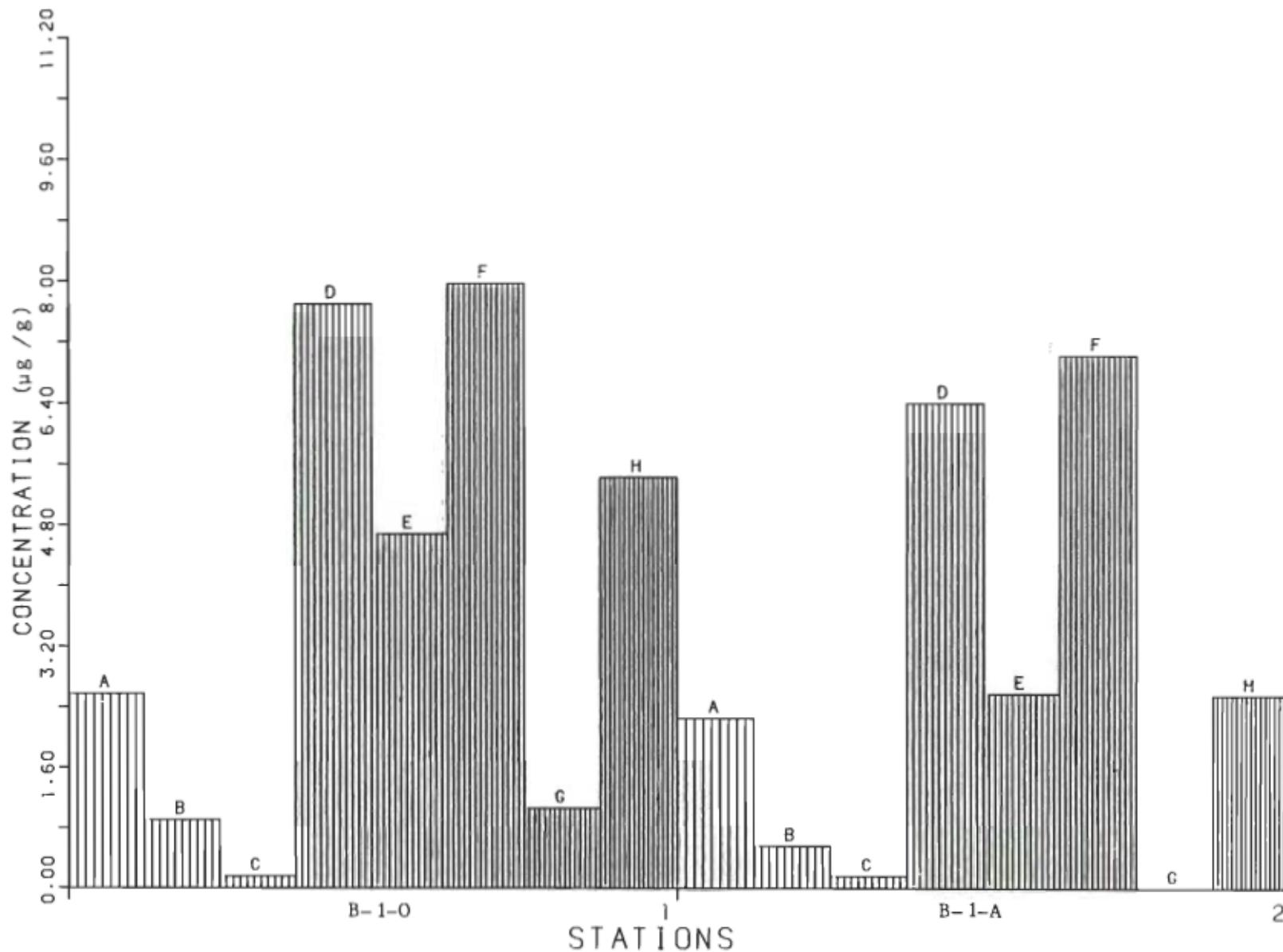


FIGURE VI

CONCENTRATION DE CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE BECANCOUR

A FRACTION ECHANGEABLE
 C FRACTION LIEE AUX OXYDES DE FE ET DE MN
 E FRACTION RESIDUELLE
 G DIGESTION HCL

B FRACTION LIEE AUX CARBONATES
 D FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE
 F DIGESTION PEROXYDE
 H DIGESTION TOTALE

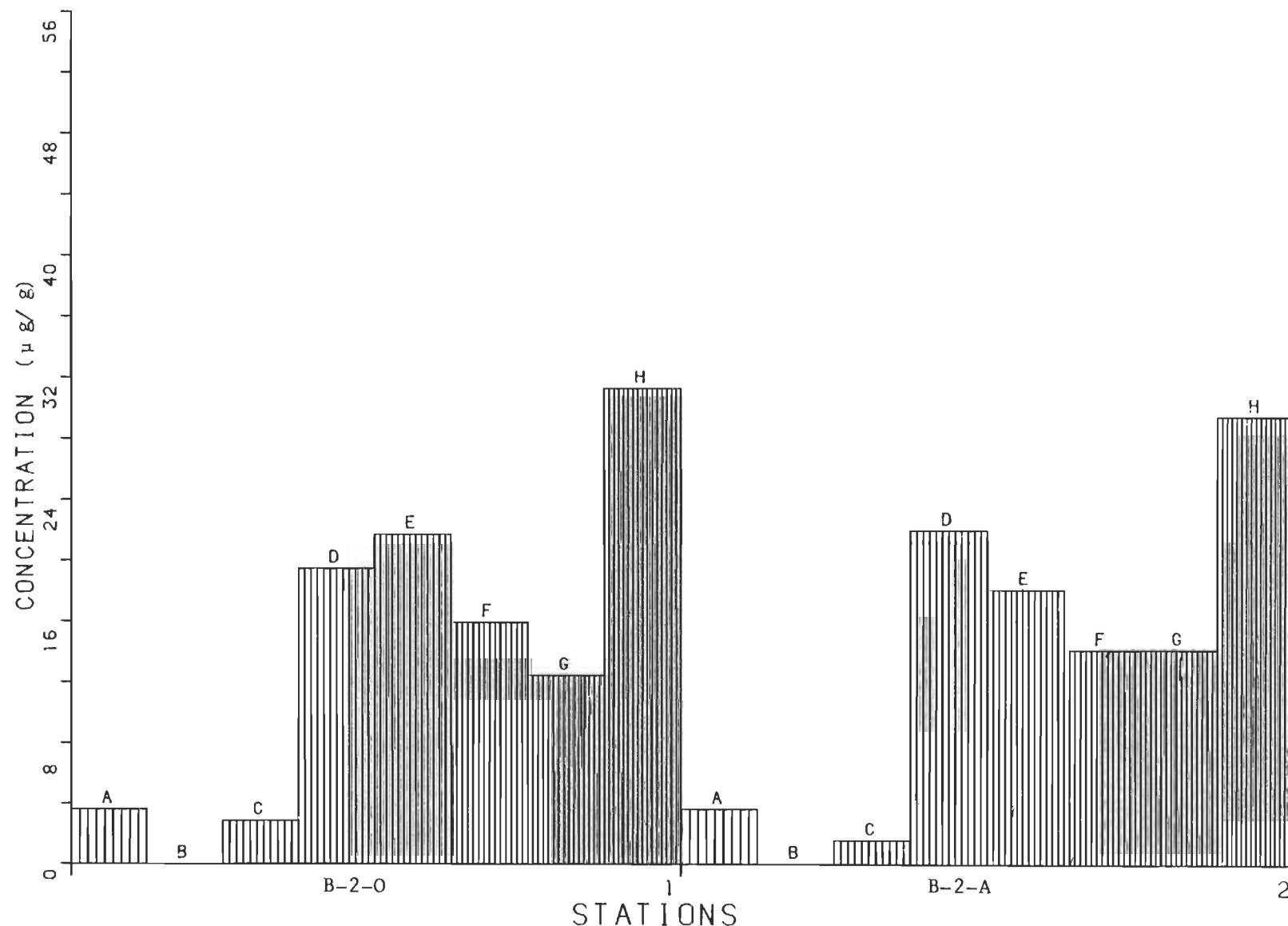


FIGURE VII

CONCENTRATION DE CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE BECANCOUR

A FRACTION ECHANGEABLE
 C FRACTION LIEE AUX OXYDES DE FE ET DE MN
 E FRACTION RESIDUELLE
 G DIGESTION HCL

B FRACTION LIEE AUX CARBONATES
 D FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE
 F DIGESTION PEROXYDE
 H DIGESTION TOTALE

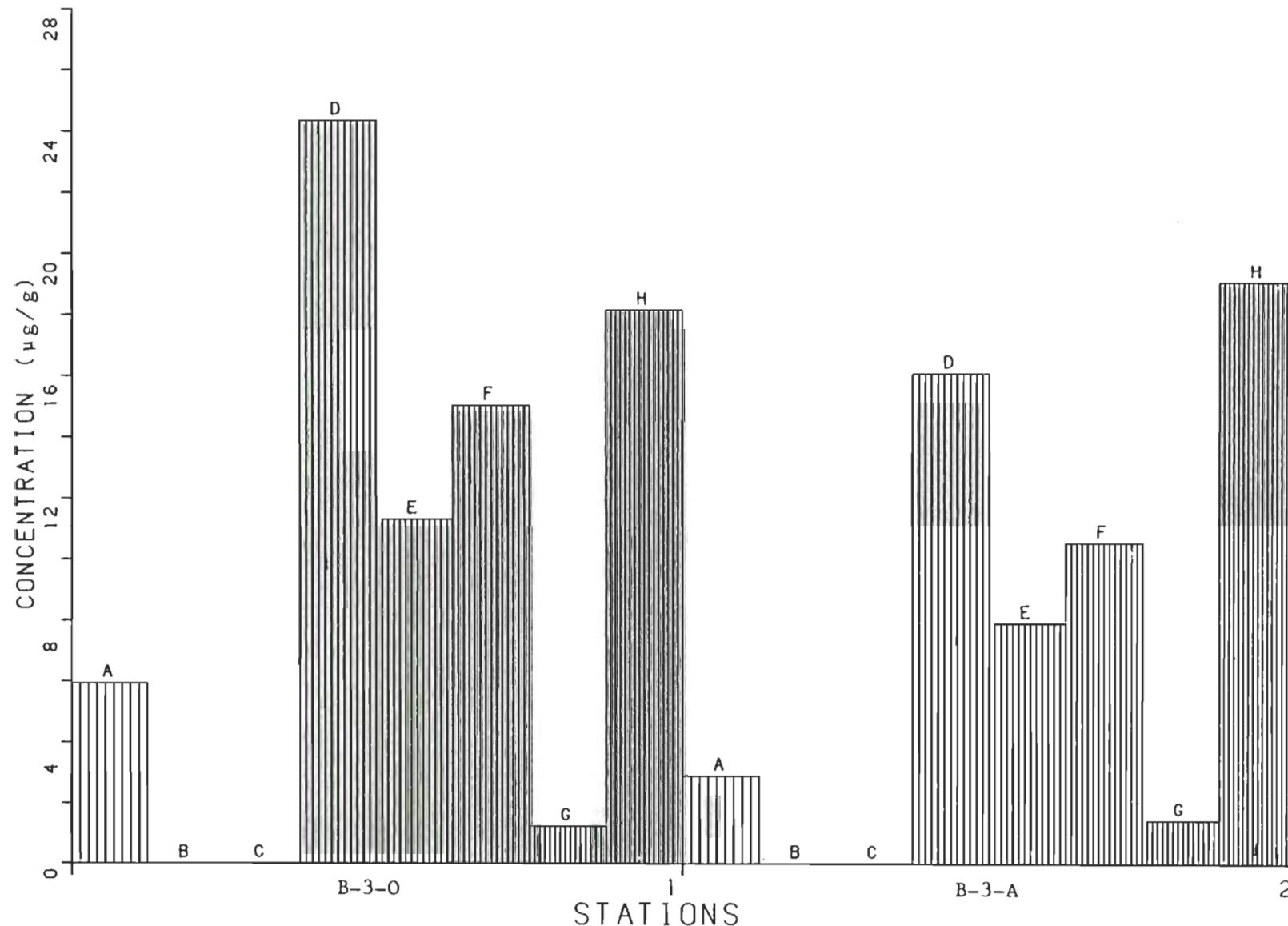


FIGURE VIII
CONCENTRATION DE CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE BECANCOUR

A FRACTION ECHANGEABLE

C FRACTION LIEE AUX OXYDES DE FE ET DE MN

E FRACTION RESIDUELLE

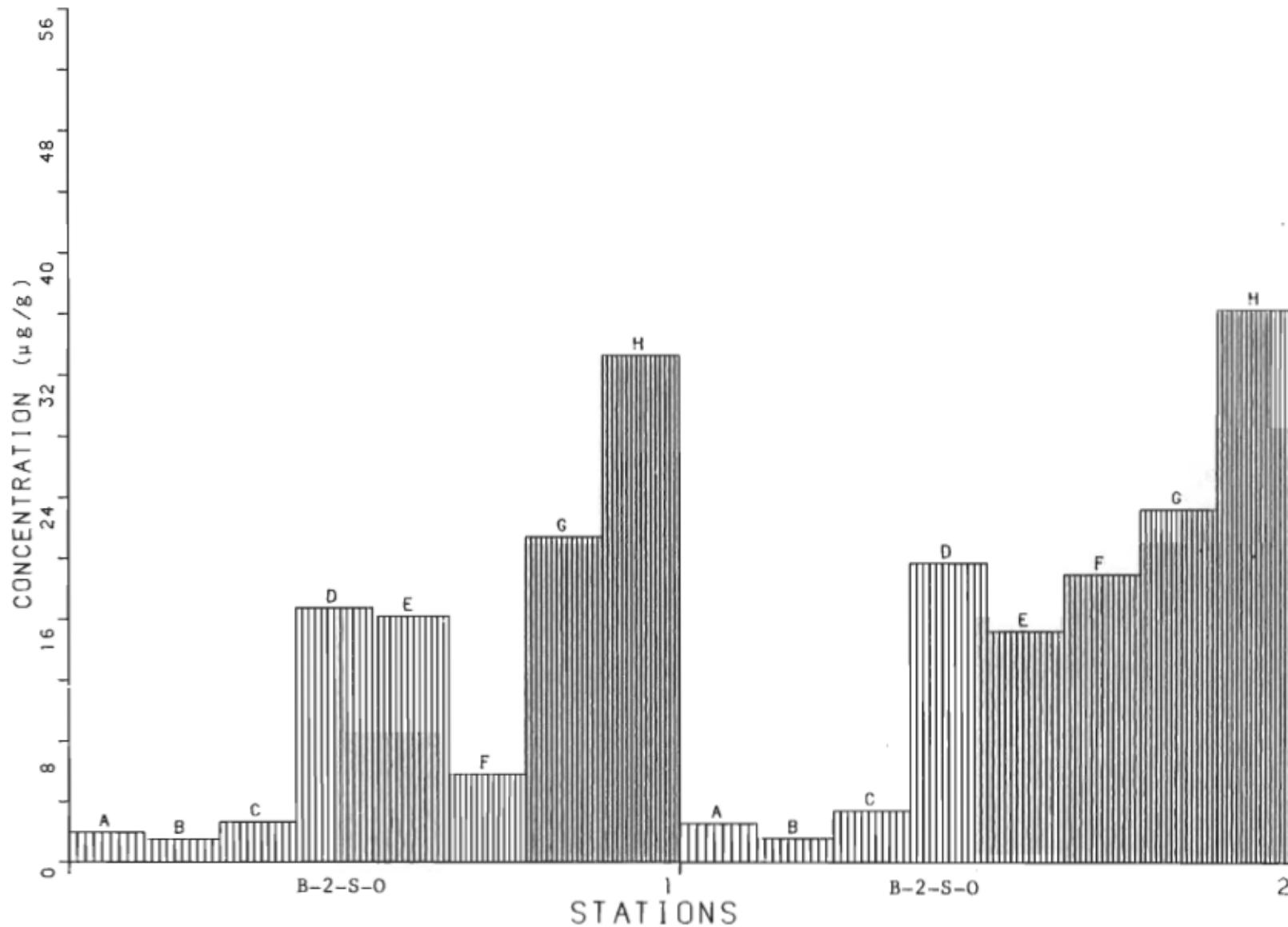
G DIGESTION HCL

B FRACTION LIEE AUX CARBONATES

D FRACTION LIEE A LA MATIERE ORGANIQUE

F DIGESTION PEROXYDE

H DIGESTION TOTALE



généralement minces. Pour les deux fractions suivantes, ces différences ne sont pas significatives: fraction liée aux carbonates et fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse. Pour les autres fractions les différences sont significatives dans le cas de quelques stations. Pour la station 1, il y a plus de cuivre dans le sédiment oxique que dans le sédiment anoxique dans les fractions suivantes: fraction liée à la matière organique, la fraction résiduelle et dans la digestion totale. Pour la station 2, les différences sont significatives pour la fraction résiduelle. Pour la station 3, les différences sont significatives pour les fractions suivantes: cuivre échangeable, cuivre lié à la matière organique et digestion au peroxyde. Pour ce qui est de la station B-2-S les différences sont significatives pour les fractions suivantes: cuivre lié aux oxydes de fer et de manganèse, cuivre lié à la matière organique, digestion au peroxyde et digestion totale.

4.3- Distribution du cuivre dans les diverses fractions

Dans cette section nous ne considérerons que les résultats obtenus avec les sédiments frais.

Les résultats obtenus montrent que le cuivre se retrouve, en majeure partie, lié à la matière organique et à la fraction résiduelle. Examinons les résultats obtenus avec chacune des fractions. Si on excepte l'échantillon B-1, la fraction du cuivre

liée à la matière organique représente entre 41% et 60% du cuivre contenu dans le sédiment (figures IX à XIV). En moyenne on retrouve 49% du cuivre dans la fraction organique. Dans presque toutes les stations c'est dans la matière organique que l'on retrouve le plus de cuivre. Tessier et al. (1979) rapporte que le cuivre lié à la fraction organique des sédiments qu'ils ont analysés constitue environ 25% du cuivre total. La différence entre ces résultats et les nôtres vient probablement des différences dans la composition des sédiments.

La fraction résiduelle contient, elle aussi, une fraction appréciable du cuivre. On y retrouve, en moyenne, 36% du cuivre total trouvé avec les digestions séquentielles. Mais, dans certaines stations, cette fraction du cuivre constitue presque 50% du total des séquentielles. Tessier et al. (1979) ont trouvé que, dans leurs échantillons, c'est la fraction résiduelle qui contient le plus de cuivre. Ces résultats montrent que même lors de changements drastiques des conditions physico-chimiques de l'eau de la baie, une grande partie du cuivre contenu dans les sédiments ne serait pas remise en circulation dans l'eau.

Puis, c'est la fraction échangeable qui constitue la fraction la plus importante. On retrouve entre 7 et 20% du cuivre total dans cette fraction. En moyenne on y retrouve 13% du total du cuivre. Cette fraction est celle qui est la plus facile à

remettre en circulation dans l'eau. Les résultats des autres chercheurs (Tessier et al., 1979) indiquent que le cuivre trouvé dans la fraction échangeable représente une fraction mineure du cuivre total. La fraction échangeable que nous avons trouvé dans les sédiments de la baie constitue une fraction appréciable du cuivre total. Cette différence vient peut-être de la différence de composition entre les différents sédiments.

Les deux autres fractions du cuivre (cuivre lié aux oxydes de fer et de manganèse ainsi que le cuivre associé aux carbonates) constituent des fractions mineures du cuivre total. Ces résultats sont en complet désaccord avec ceux de Tessier et al. (1979) qui ont trouvé entre 13 et 16% du cuivre total lié aux carbonates et environ 20% lié aux oxydes de fer et de manganèse. Ces différences sont probablement attribuables aux différences dans la composition des échantillons mais pourraient aussi être partiellement attribuables au fait que les sédiments analysés par Tessier et son équipe avaient été séchés à l'étuve à 105 °C alors que les nôtres ont été utilisés frais.

4.4- Cuivre d'origine anthropogénique

Le cuivre d'origine anthropogénique est déterminé par la digestion au HCl. Certaines stations en contiennent très peu (stations B-1 et B-3) alors que plus de 25% du cuivre de la station

FIGURE IX

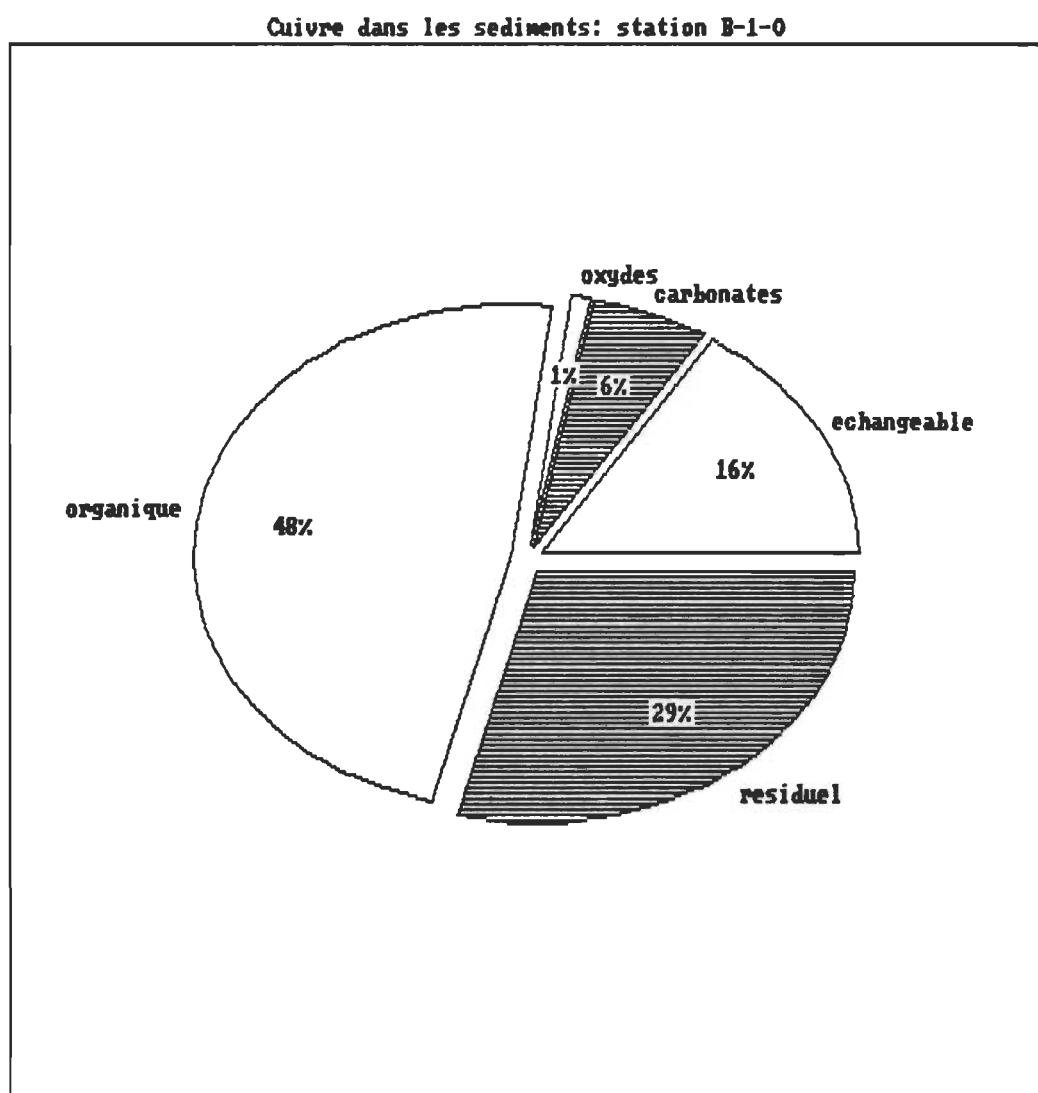


FIGURE X

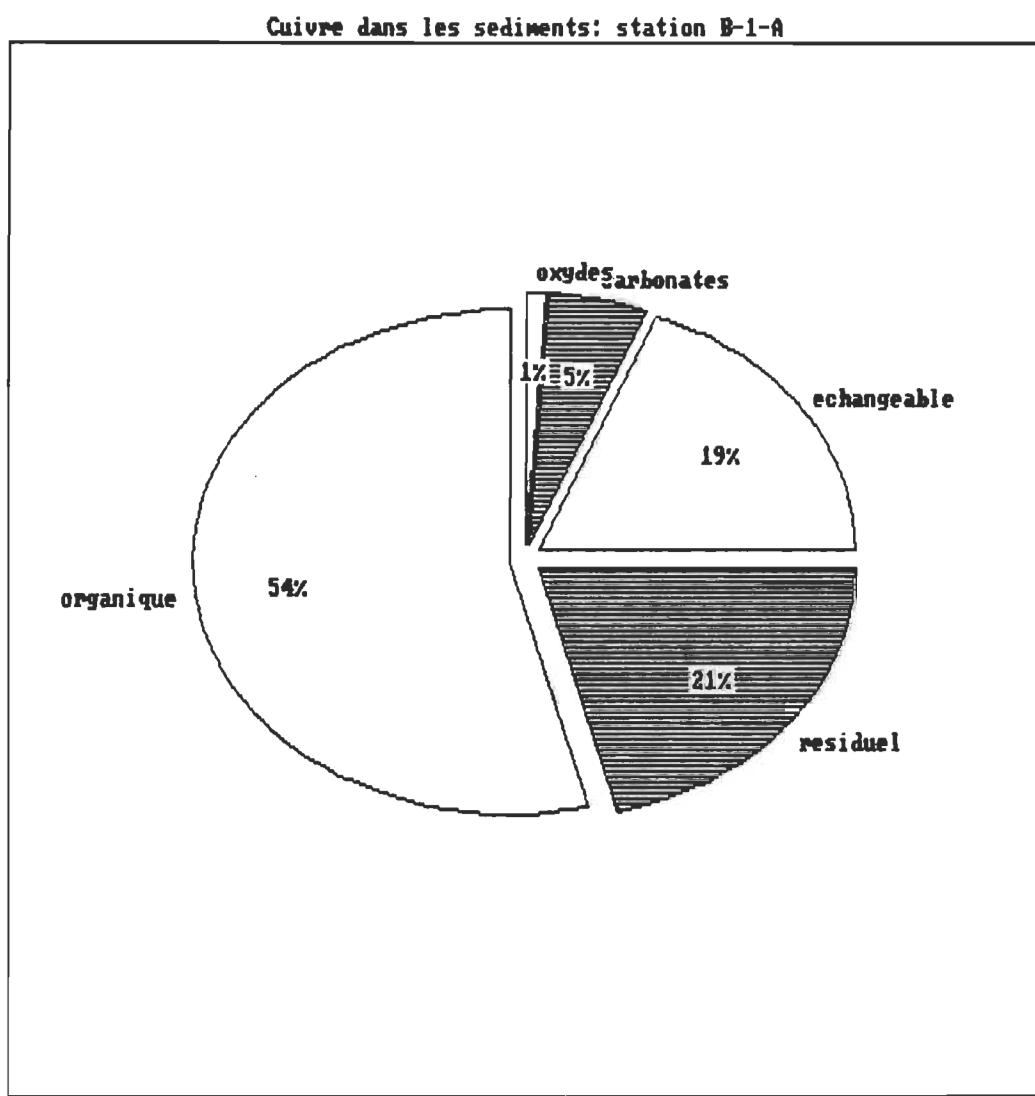


FIGURE XI

Cuivre dans les sediments: station B-2-0

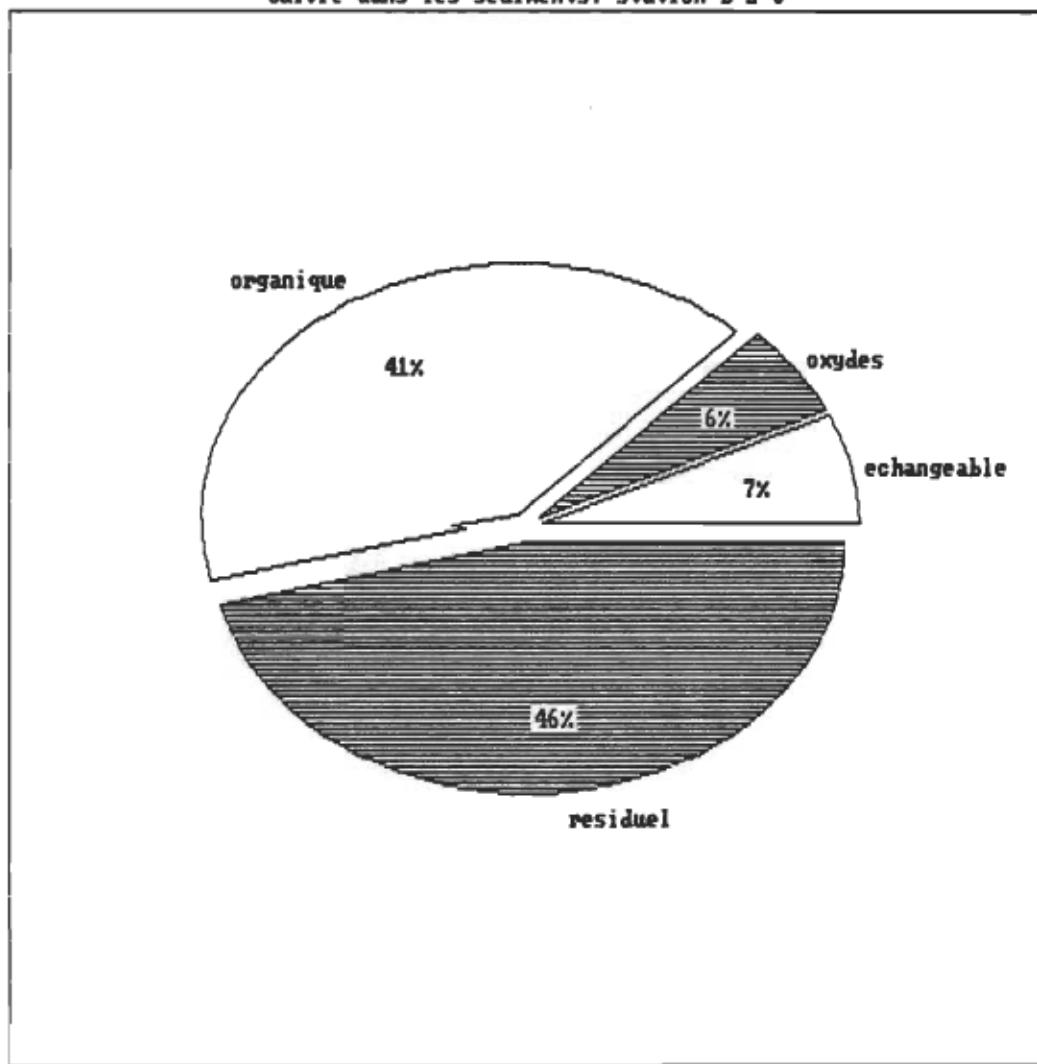


FIGURE XII

Cuivre dans les sediments: station B-2-A

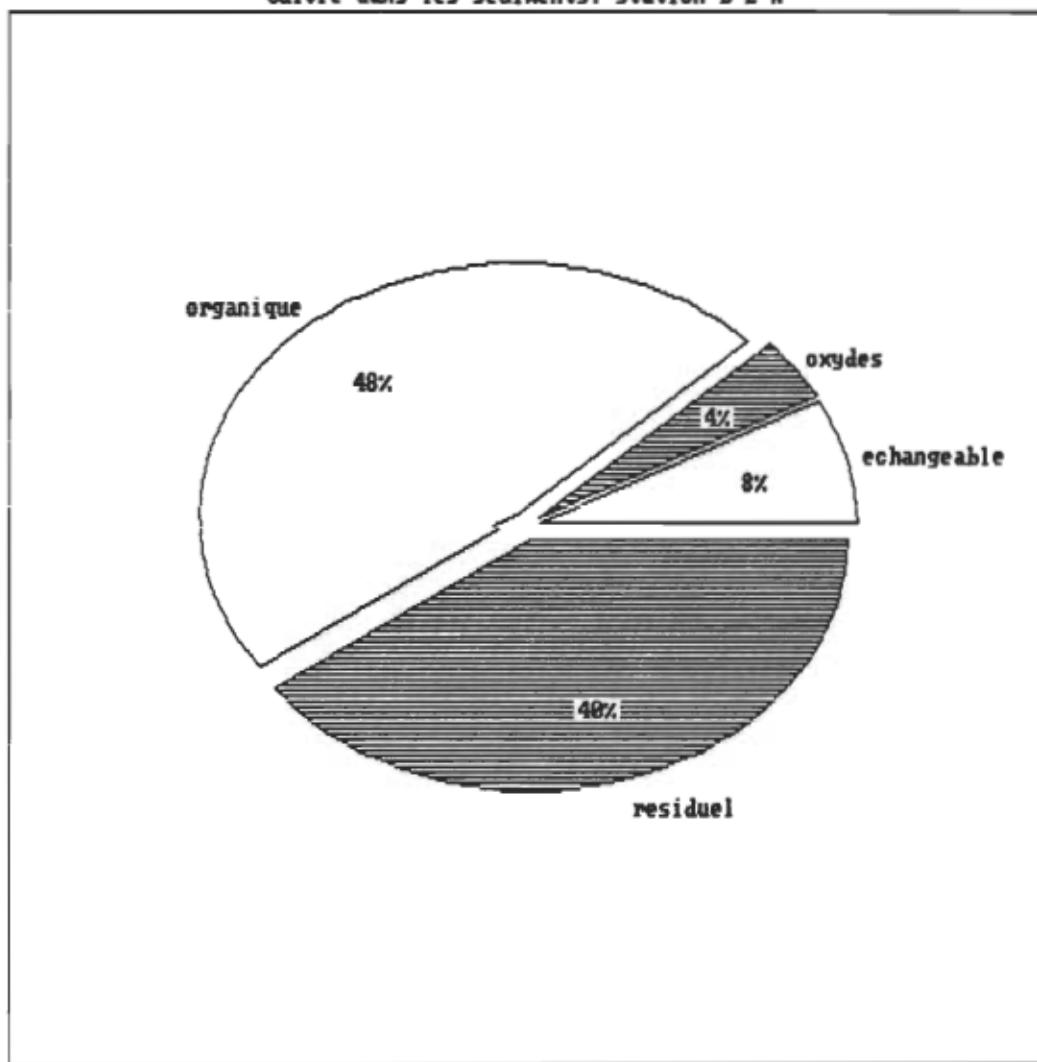


FIGURE XIII

Cuivre dans les sédiments: station B-3-0

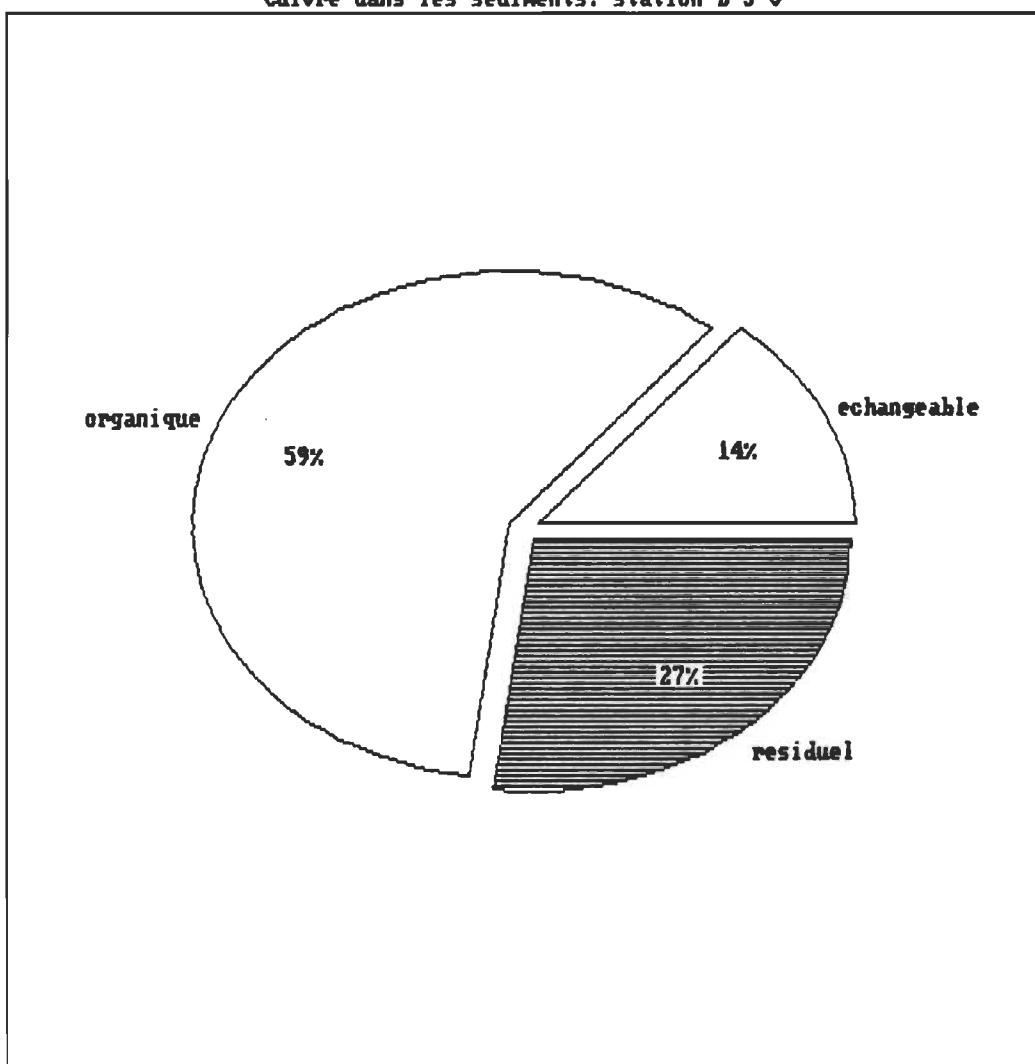
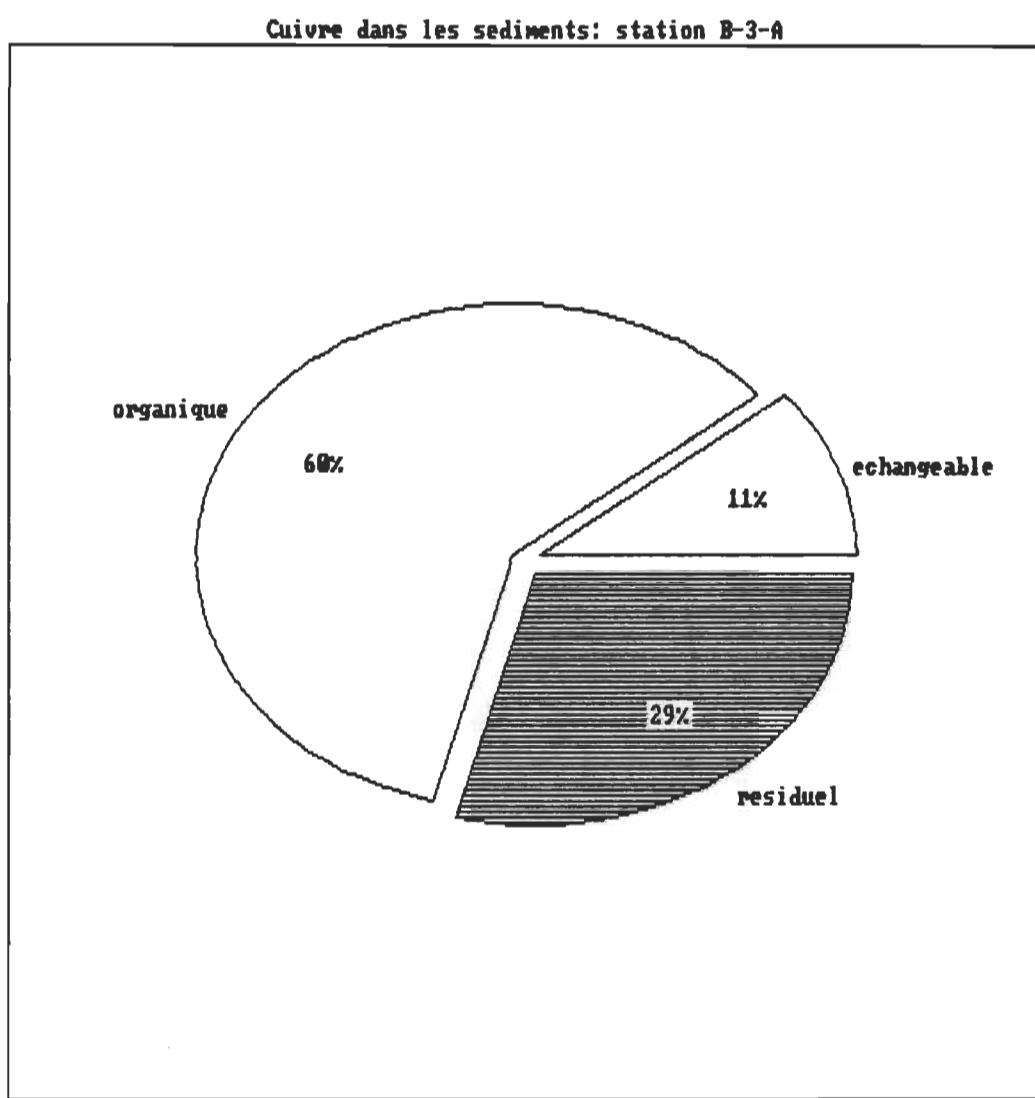


FIGURE XIV



B-2 semble être d'origine anthropogénique. Cette grande différence entre les trois stations vient probablement du fait qu'une grande partie de la matière en suspension entrant dans la baie semble sédimenter au environ de la station B-2. La sédimentation aux stations B-1 et B-3 nous a semblé très faible. D'ailleurs la digestion totale montre que l'on retrouve beaucoup plus de cuivre à la station B-2 qu'aux autres stations indiquant que cette station est probablement plus propice à la sédimentation et donc à la pollution par le cuivre.

4.5- Disponibilité du cuivre en milieu oxique acide

Le cuivre disponible dans des conditions oxiques acides fut déterminé par la digestion au peroxyde. La quantité de cuivre disponible dans de telles conditions varie entre 15 et 73% du cuivre total. En moyenne 42.5% du cuivre contenu dans le sédiment serait relargué dans ces conditions. Les différences d'une station à l'autre viennent des différences de composition de chacun des échantillons.

4.6- Distribution géographique du cuivre dans les sédiments de la baie de Bécancour

Nos résultats montrent que le cuivre se répartit très inégalement dans la baie. C'est à l'embouchure de la baie que l'on retrouve le moins de cuivre dans les sédiments. Le

sédiment y est formé de sable et contient peu de matière organique. La sédimentation semble aussi très faible. C'est au centre de la baie que l'on retrouve le plus de cuivre dans les sédiments. Les sédiments de cette station contiennent beaucoup de matière organique en décomposition et la sédimentation semble y être très importante. Les sédiments de la station B-2 contiennent jusqu'à 48 $\mu\text{g/g}$ de cuivre. La station B-3 contient une quantité moyenne de cuivre. C'est aussi à cette station que l'on retrouve le moins de cuivre dans l'eau. La sédimentation semble peu abondante dans cette région de la baie.

4.7- Cuivre dans les sédiments et régularisation de la quantité de cuivre dans l'eau

A la section III-2 il a été déterminé que si le système inorganique limite la solubilité du cuivre en solution c'est probablement $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(s)$ ou $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(s)$ qui sera précipité. Mais, si tel est le cas nous aurions dû trouver une grande partie du cuivre des sédiments lié aux carbonates. Les résultats indiquent donc qu'il est peu probable que le système inorganique contrôle la solubilité du cuivre. Etant donné que l'on retrouve beaucoup de cuivre lié à la matière organique il est probable que la formation de complexes insolubles de cuivre avec la matière organique soit responsable de la précipitation du cuivre. Si le cuivre forme beaucoup de com-

plexes organiques insolubles, on peut supposer qu'il forme aussi des complexes organiques solubles. On peut aussi supposer que, dans ce milieu, une importante partie de la chimie du cuivre est déterminée par ses réactions avec la matière organique.

5- Contamination du milieu par le cuivre

Les normes du ministère de l'Environnement du Québec en matière de concentration de cuivre dans le milieu sont:

- eau 5 µg/l
- sédiments 50 µg/g

(Goulet et Laliberté, 1982)

Ces normes serviront de critères pour juger de l'état de la contamination de la baie de Bécancour par le cuivre.

L'eau d'une des stations, la station B-1, contenait plus de cuivre que la norme (5.2 µg/l). La station B-2 contenait elle aussi une forte concentration de cuivre. Aucun des sédiments analysés ne contenait plus que la norme de cuivre. Mais, la station B-2 contenait tout de même beaucoup de cuivre. Rappelons-nous que 25% du cuivre contenu dans les sédiments de cette station est d'origine anthropogénique. On peut s'attendre à ce que, dans un certain nombre d'années cette station contienne plus de cuivre que ce que prévoit

la norme gouvernementale.

D'après les résultats obtenus, et en considérant les critères utilisés par Goulet et Laliberté (1982), la baie de Bécancour pourrait être classifiée comme étant "probablement" contaminée par le cuivre.

CONCLUSION

Tel que discuté au début de cette étude, il est important de connaître la distribution du cuivre dans les systèmes naturels afin de mieux comprendre les effets qu'il peut avoir sur le biota. La connaissance de la distribution du cuivre dans les milieux naturels peut permettre de prévoir les effets des variations physico-chimiques (naturelles ou artificielles) sur les concentrations de cuivre en solution (Laliberté, 1983). Nous nous sommes donc attardés, dans un premier temps, à tenter de découvrir le produit qui, dans le milieu que nous avons étudié, limite la solubilité du cuivre. Nos résultats montrent que le système inorganique n'est pas responsable du contrôle de la concentration du cuivre dans l'eau de la baie, ce serait plutôt la formation de complexes organiques insolubles qui y limiterait la concentration du cuivre en solution. Malgré ce fait, cette partie de l'étude montre que l'azurite et le malachite sont les seuls produits inorganiques ayant la possibilité de limiter la concentration de cuivre dans l'eau si l'on considère les conditions que l'on retrouve dans la baie.

En second lieu, l'étude de la distribution du cuivre soluble permet de conclure que le cuivre se retrouve essentiellement sous forme de complexes hydroxyde de cuivre. Le dihydroxyde de cuivre et le tétra-

hydroxyde de cuivre constituent les deux principaux composés du cuivre que l'on retrouve dans l'eau de la baie de Bécancour.

Notre étude s'est portée, en troisième lieu, sur la distribution du cuivre dans les sédiments. Il a été montré que les études concernant la distribution du cuivre dans les sédiments devraient être faites sur des sédiments frais, n'ayant pas séjournés en contact avec l'air ambiant. De plus, nous croyons qu'il est préférable d'exécuter les manipulations sous atmosphère inerte. Il a aussi été montré qu'il existe des différences entre les quantités de cuivre que l'on retrouve dans la couche oxique et dans la couche anoxique des sédiments.

Dans les sédiments de la baie de Bécancour, le cuivre se retrouve principalement associé à la matière organique. On peut classer en ordre croissant de concentration de cuivre qu'on y retrouve, les fractions du sédiment comme suit:

- Fraction liée aux carbonates
- Fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse
- Fraction échangeable
- Fraction résiduelle
- Fraction liée à la matière organique

En fait, on ne retrouve pratiquement pas de cuivre lié aux carbonates.

Cette dernière observation est en contradiction avec les résultats de Tessier et al. (1979). Cela s'explique probablement par les différences

de composition des échantillons étudiés et par les différences dans les méthodes utilisées.

Nos résultats montrent que c'est à l'entrée de la baie que l'on retrouve le plus de cuivre dans l'eau. C'est aussi à ce même endroit qu'on retrouve le moins de cuivre dans les sédiments. La station B-2 (au centre de la baie) contient beaucoup de cuivre dans ses sédiments, alors qu'elle en contient des quantités moyennes dans son eau. C'est la station B-3 (au fond de la baie) qui contient le moins de cuivre dans son eau. Elle contient des quantités moyennes de cuivre dans ses sédiments.

On peut conclure que l'eau et les sédiments de la baie de Bécancour sont contaminés par le cuivre puisqu'une station sur trois contient plus de cuivre dans son eau que la norme édictée par le gouvernement et que, pour ce qui est de ses sédiments, deux stations sur trois contiennent presque la norme de cuivre acceptable selon le ministère de l'environnement du Québec.

ANNEXE I

Programme CUINS

```
GET, CUINS
/COPY, CUINS
    PROGRAM CUINS (INPUT, OUTPUT)
C
    INTEGER NBCOMP
C
C    PROGRAMME SERVANT A CALCULER LES CONCENTRATIONS MAXIMUMS DE CUIVRE
C    DANS UN SYSTEME NATUREL, CECI POUR UN SEUL COMPOSE A LA FOIS
C
C
    PRINT 10
10  FORMAT(////////,24X,'CALCUL DES CONCENTRATIONS MAXIMUMS',//,
130X,'DE CUIVRE D'APRES LES',//,
228X,'SYSTEMES DE FORMATION DE',//,
330X,'DIFFERENTS COMPLEXES',//)
C
    PRINT 20
20  FORMAT(///,'COMBIEN DE COMPLEXANTS DIFFERENTS',//,
1'DANS CE COMPOSE ?')
    READ *, NBCOMP
    IF(NBCOMP .EQ. 1) THEN
        CALL UN
    ELSE IF(NBCOMP .EQ. 2) THEN
        CALL DEUX
    ENDIF
C
C
    STOP
    END
C
C
C
C
    SUBROUTINE UN
C
    DIMENSION CONCU(50), CONCL(50)
C
    INTEGER EXPOSA, L, NBPOIN
C
    REAL CONCMIN, CONCMAX, M, INTERV, LG, K, CONCU,
1CONCL, CONC1, EXPA
C
    CHARACTER NOMCOMP*2, REP*1
C
C
    PRINT 10
10  FORMAT(////,22X,36(1H*),//,
122X,'* COMPOSE FORME AVEC UN COMPLEXANT *',//,22X,36(1H*))
C
    PRINT 20
20  FORMAT(///,'QUEL EST LE NOM DU COMPLEXANT ?')
    READ 25, NOMCOMP
25  FORMAT(A2)
C
    PRINT 30
30  FORMAT(//,'NOMBRE DE COMPLEXANT DANS CE COMPOSE ?')
    READ *, EXPOSA
C
    PRINT 40
40  FORMAT(//,'CONCENTRATION MINIMUM DU COMPLEXANT ?')
    READ *, CONCMIN
C
    PRINT 50
50  FORMAT(//,'CONCENTRATION MAXIMUM DU COMPLEXANT ?')
```

```

C      PRINT 60
60  FORMAT(//,'INTERVAL DE CONCENTRATION ?')
READ *, INTERV

C      PRINT 70
70  FORMAT(//,'VALEUR DE LOG DE LA CONSTANTE DE SOLUBILITE ?')
READ *,LG

C      PRINT 72
72  FORMAT(////,'COEFFICIENT STOECHIOMETRIQUE DU CUIVRE ?')
READ *,EXPA

C      K= 10**LG
PRINT 80, K
80  FORMAT(////,15X,27(1H*),/,15X,27(1H*),/,
115X,' CONSTANTE DE SOLUBILITE ',/,
225X,E10.5,/,15X,27(1H*),/,15X,27(1H*))

C      L = 1
DO 100 M = CONCMIN,CONCMAX,INTERV
  CONC1=(1/(K*(M**EXPOSA)))
  CONCU(L)=CONC1***(1/EXPA)
  CONCL(L)=M
  L=L+1
100  CONTINUE
NBPOIN = L - 1

C      IMPRESSION DES RESULTATS

C      PRINT 110, NOMCOMP
110  FORMAT(////,8X,'CONCENTRATION DE ',A2,15X,
1'CONCENTRATION DE CUIVRE LIBRE',/,8X,64(1H*),/)

C      DO 300 I = 1, NBPOIN
        PRINT 200 , CONCL(I), CONCU(I)
200      FORMAT(13X,E8.3,23X,E10.5,/)
300  CONTINUE

C      1000 PRINT 400
400  FORMAT(//,'VOULEZ-VOUS CONNAITRE LA CONCENTRATION',/,
1'MAXIMUM DE CUIVRE EN SOLUTION A UNE',/,
2'CONCENTRATION DONNEE DE COMPLEXANT? (O/N)')

C      READ 450,REP
450  FORMAT(A1)

C      IF(REP.EQ.'O')THEN
        PRINT 500
500  FORMAT(//,'QUELLE CONCENTRATION DE COMPLEXANT',/,
1'VOULEZ-VOUS CONSIDERER?')
        READ *,CONCL(1)
        CONCU(1)=(1/(K*(CONCL(1)**EXPOSA)))**(1/EXPA)
        PRINT 600, NOMCOMP,CONCL(1), CONCU(1)
600  FORMAT(////,20X,'CONCENTRATION DE ',A2,';',E10.5,/,
1 29X,8(1H*),/,20X,'CONCENTRATION DE CUIVRE LIBRE:',/
2  E10.5,/,50X,10(1H*),/)

        GO TO 1000
      ENDIF

```

RETURN
END

114

C
C
C
C
SUBROUTINE DEUX
C
DIMENSION NOMCOMP(2), EXPOSA(3), CONCOH(20), CONCMIN(2), CONCMAX(2),
INTERV(2), CONCU(15,100), CONCOMP(100)
C
INTEGER L, Q, O
C
REAL EXPOSA, N, CONCMIN, CONCMAX, INTERV, LG, K, CONCOH,
CONCU, CONC1, CONCOMP, J, PH
C
CHARACTER NOMCOMP*2, REP*1
C
C
SOUSROUTINE TRAITANT LA SOLUBILITE DES COMPOSES MIXTES
C
C
PRINT 10
10 FORMAT(////////,20X,41(1H*),/,
120X,'* COMPOSES FORMES AVEC DEUX COMPLEXANTS *',/,
220X,41(1H*),///)
PRINT 20
20 FORMAT(///,29X,22(1H*),/,29X,'* PREMIER COMPLEXANT *',/,
129X,22(1H*),///)
C
PRINT 30
30 FORMAT(//,'QUEL EST LE NOM DU',/,
1'PREMIER COMPLEXANT ?')
READ 40,NOMCOMP(1)
40 FORMAT(A2)
C
PRINT 50
50 FORMAT(//,'COEFFICIENT STOCHIOMETRIQUE ',/,
1'ATTRIBUE A CE COMPLEXANT ?')
READ *,EXPOSA(1)
C
IF(NOMCOMP(1).EQ.'OH') THEN
L=1
DO 100 N=4,12
POH=N-14
CONCOH(L)=10**POH
L = L + 1
100 CONTINUE
ELSE
PRINT 60
60 FORMAT(//,'CONCENTRATION MINIMUM',/,
1'DE CE COMPLEXANT ?')
READ *,CONCMIN(1)
C
PRINT 70
70 FORMAT(//,'CONCENTRATION MAXIMUM ',/,
1'DE CE COMPLEXANT ?')
READ *,CONCMAX(1)
C
PRINT 80
80 FORMAT(//,'INTERVAL DE CONCENTRATION ?')
READ *,INTERV(1)
C
ENDIF
C

```

C      PRINT 90
90  FORMAT(////,,30X,21(1H*),/,30X,/* SECOND COMPLEXANT */,
1/,30X,21(1H*),///)                                         115
C      PRINT 110
110 FORMAT(//,'QUEL EST LE NOM DU SECOND COMPLEXANT ?')
READ 120, NOMCOMP(2)
120 FORMAT(A2)
C      PRINT 130
130 FORMAT(//,'COEFFICIENT STOECHIOMETRIQUE',/,
1'ATTRIBUE A CE COMPLEXANT ?')
READ *, EXPOSA(2)
C      PRINT 140
140 FORMAT(//,'CONCENTRATION MINIMUM',/,
1'DE CE COMPLEXANT ?')
READ *, CONCMIN(2)
C      PRINT 150
150 FORMAT(//,'CONCENTRATION MAXIMUM',/,
1'DE CE COMPLEXANT ?')
READ *, CONCMAX(2)
C      PRINT 160
160 FORMAT(//,'INTERVAL DE CONCENTRATION ?')
READ *, INTERV(2)
C      PRINT 170
170 FORMAT(////,'COEFFICIENT STOECHIOMETRIQUE ',/,
1'ATTRIBUE AU CUIVRE DANS CETTE REACTION ?')
READ *, EXPOSA(3)
C      PRINT 180
180 FORMAT(////,'QUEL EST LA VALEUR DE LOG DE LA',/,
1'CONSTANTE DE SOLUBILITE ?')
READ *, LG
C      K = 10**LG
C      PRINT 190,K
190 FORMAT(////,15X,27(1H*),/,15X,27(1H*),/,
115X,' CONSTANTE DE SOLUBILITE ',/,
223X,E10.5,/,15X,27(1H*),/,15X,27(1H*),///)
C      DO 300 I=1,9
      Q=1
      DO 200 J=CONCMIN(2),CONCMAX(2),INTERV(2)
          CONCOMP(Q) = J
          CONC1=1/(K*(CONCOH(I)**EXPOSA(1))*(J**EXPOSA(2)))
          CONCU(I,Q)= CONC1***(1/EXPOSA(3))
          Q=Q+1
200      CONTINUE
300      CONTINUE
      Q1=Q-1
C      PRINT 210
210 FORMAT(////////,45X,39(1H*),/,45X,39(1H*),/,
145X,'* CONCENTRATION DE CUIVRE EN SOLUTION *',/,
245X,39(1H*),/,45X,39(1H*),//)
C

```

```

220  FORMAT(//,132(1H*),/, '* CONC. DE ',A2,' *',
      157X,'FH',57X,1H*,/,132(1H*),/,15(1H*),6X,'4',
      25X,1H*,6X,'5',5X,1H*,6X,'6',5X,1H*,6X,'7',5X,1H*,
      36X,'8',5X,1H*,6X,'9',5X,1H*,5X,'10',5X,1H*,5X,'11',
      45X,1H*,5X,'12',5X,1H*,/,132(1H*)                                         116
C
      DO 400 I= 1,Q1
         PRINT 230,CONCOMP(I),(CONCU(0,I),0=1,9)
230      FORMAT(1H*,1X,E10.4,2X,1H*,1X,E10.4,1X,1H*,1X,E10.4,1X,
      1 1H*,1X,E10.4,1X,1H*,1X,E10.4,1X,1H*,1X,E10.4,1X,1H*,1X,
      2 E10.4,1X,1H*,1X,E10.4,1X,1H*,1X,E10.4,1X,1H*,1X,E10.4,1X,1H*)
400      CONTINUE
         PRINT 240
240      FORMAT(132(1H*))
C
C
2000 PRINT 500
500 FORMAT(///,'VOULEZ-VOUS CONNAITRE LA CONCENTRATION',/,
1'MAXIMUM DE CUIVRE EN SOLUTION POUR DES',/,
2'CONCENTRATIONS DONNEES DE COMPLEXANT? (O/N)') 
      READ 550,REP
550 FORMAT(A1)
C
      IF(REP.EQ.'O') THEN
         IF(NOMCOMP(1).EQ.'OH')THEN
            PRINT 600
600         FORMAT(//,'PH DE LA SOLUTION?')
            READ *,PH
            POH=-14+PH
            CONCOH(1)=10**POH
         ELSE
            PRINT 700,NOMCOMP(1)
700         FORMAT(//,'QUEL EST LA CONCENTRATION DE',A2,'?')
            READ *,CONCMIN(1)
         ENDIF
         PRINT 800,NOMCOMP(2)
800         FORMAT(//,'QUEL EST LA CONCENTRATION DE',A2,'?')
            READ *,CONCMIN(2)
            IF(NOMCOMP(1).EQ.'OH')THEN
               PRINT 900,PH
900             FORMAT(///,20X,'PH:',F5.2)
               C1=(CONCOH(1)**EXPOSA(1))*(CONCMIN(2)**EXPOSA(2))
               CONC1=(1/(K*C1))
               CONCU(1,1)=CONC1***(1/EXPOSA(3))
            ELSE
               PRINT 950,NOMCOMP(1),CONCMIN(1)
950             FORMAT(/,20X,'CONCENTRATION DE',A2,':',E10.5)
               C1=(CONCMIN(1)**EXPOSA(1))*(CONCMIN(2)**EXPOSA(2))
               CONC1=(1/(K*C1))
               CONCU(1,1)=CONC1***(1/EXPOSA(3))
            ENDIF
            PRINT 1000, NOMCOMP(2),CONCMIN(2)
1000        FORMAT(//,20X,'CONCENTRATION DE',A2,':',E10.5)
            PRINT 1100,CONCU(1,1)
1100        FORMAT(//,20X,'CONCENTRATION MAXIMUM DE CUIVRE LIBRE:',E10.5)
            PRINT 1200
1200        FORMAT(///)
            PRINT 240
            PRINT 1200
            GO TO 2000
         ENDIF
C
C
      RETURN

```

END
EOI ENCOUNTERED.

ANNEXE II

Programme COMICS

```

COPY,COMICS
  PROGRAM COMICS(INPUT,OUTPUT,DONNE,TAPE1=DONNE)

```

C

C

DESCRIPTION DES ENTREES

C

- 1- NJ NOMBRE DE TRAVAUX A EXECUTER. (NOMBRE D'ENSEMBLE DE DONNEES) (I2)
- 2- TITLE(20) TITRE DE CHACUN DES TRAVAUX (NJ) (20A4)
- 3- NL,NM,N NOMBRE DE LIGUAND, NOMBRE DE METAUX ET NOMBRE D'ESPECES FORMEES CONSIDERES (*)
- 4- UNE CARTE POUR CHAQUE COMPLEXE DONNANT:
 - LE NOMBRE DE MOLECULE POUR CHACUN DES LIGUAND
 - LE NOMBRE D'IONS METALIQUE (POUR CHACUN DES METAUX) FORMANT LE COMPLEXE)
 - NOMBRE D'IONS HYDROXYLES OU NOMBRE DE PROTON
 - LOGARYTHME DE LA CONSTANTE D'ASSOCIATION DE L'ESPECE
 - (21I2,8X,F8.4)(*)
- 5- LA CONCENTRATION TOTALE DE CHACUN DES LIGUANDS (*)
- 6- LA CONCENTRATION TOTALE DE CHACUN DES METAUX (*)
- 7- UNE SERIE DE CARTE DONNANT LE PH ET LA VALEUR DE INDEX (INDEX=0 POUR TOUTE LES CARTES SAUF LA DERNIERE INDEX=1)
- 8- ON RETOURNE A L'ITEM 2 JUSQU'A CE QUE LE NOMBRE D'EXPERIENCE SOIT ATTEINT

C

C

C

```

DIMENSION C(200),Y1(10),Y2(10),Y3(10),Y4(10),
1BTOT(10),CLTOT(10),TX(10),VX(10),ML(10,200),MM(10,200),
2MN(200),AL(10,200),AM(10,200),AN(200),B(200),E(200),
3DM(10),DMY(10),TITLE(20)

```

C

```

INTEGER NJ,NJD,NL,NM,N,ML,MM,MN,
REAL E

```

C

C

C

```

CHARACTER TITLE*10

COMMON C,Y1,Y2,Y3,Y4,BTOT,CLTOT,TX,VX,ML,MM,MN,
1AL,AM,AN,NL,NM,N,B,UX,IPT

```

C

C

C

```
10 FORMAT(20(/))
```

C

```
20 FORMAT(//,8X,'L1 L2 L3 L4 L5 L6 L7 L8 L9 L10',
1' M1 M2 M3 M4 M5 M6 M7 M8 M9 M10 OH LOG BETA',//)
```

C

C

```

PRINT 10
READ (1,*)NJ
NJD=0
106 READ(1,*)TITLE(NJD+1)
  PRINT *, TITLE(NJD+1)

```

C

```
PRINT 20
```

```

READ (1,*)NL,NM,N
DO 100 J=1,N
  READ (1,*)(ML(I,J),I=1,NL),(MM(I,J),I=1,NM),MN(J),E(J)
  PRINT *,E(J)
  PRINT 30,J,(ML(I,J),I=1,NL),(MM(I,J),I=1,NM),MN(J),
  1 E(J)
30   FORMAT(I3,5X,10(I2,1X),10X,10(I2,1X))
100 CONTINUE
C
  READ (1,*)(CLTOT(I),I=1,NL)
  READ (1,*)(BTOT(I),I=1,NM)
C
  PRINT 39, (I,CLTOT(I),I=1,NL)
38 FORMAT('CONCENTRATION TOTALE DE METAL ',I2,' = ',E10.3)
C
  PRINT 38,(I,BTOT(I),I=1,NM)
39 FORMAT('CONCENTRATION TOTALE DE LIGUAND ',
  1I2,' = ',E10.3)
C
C
C
  HX=ALOG(10.0)
  IPT=1
  DO 200 J=1,N
    AN(J)=MN(J)
    DO 300 I=1,10
      AL(I,J) = ML(I,J)
      AM(I,J)=MM(I,J)
300   CONTINUE
200 CONTINUE
C
  DO 400 I=1,N
    B(I)=EXP(HX*E(I))
400 CONTINUE
C
  DO 500 I=1,NM
    Y1(I)= BTOT(I)*0.00001
500 CONTINUE
C
  DO 600 I=1,NL
    Y3(I)=CLTOT(I)*0.00001
600 CONTINUE
C
  16 READ (1,*)PH,INDEX
C
  PRINT 60,PH
60 FORMAT(//,'PH = ',F6.3)
C
  UX = EXP(HX*PH)
  IF(IPT-1)18,18,27
18  DO 700 I=1,NM
    UX(I)=BTOT(I)
700 CONTINUE
C
C
  DO 850 I=1,NL
  DMY(I)=1.0
  DO 800 J=1,N
    IF(ML(I,J))800,800,900
900   DO 1000 K=1,NM
      IF(MM(K,J))800,1000,800
1000  CONTINUE
      DM(I)=(EXP(HX*E(J)))*UX**MN(J)
      DMY(I)=DMY(I)+DM(I)
800 CONTINUE
850 CONTINUE

```

```

1020 CONTINUE
    DO 1100 I=1,NL
        TX(I)=CLTOT(I)/DMY(I)
1100 CONTINUE
C
    PRINT *, 'AVANT COGS'
27 CALL COGS
C
    PRINT *, 'APRES COGS'
C
    PRINT 1021
1021 FORMAT (16X,'C1',9X,'C2',9X,'C3',9X,'C4',9X,'C5',9X,
1'C6',9X,'C7',9X,'C8',9X,'C9',9X,'C10')
C
    PRINT 1022
1022 FORMAT('METAL LIBRE')
C
    PRINT 1023,(UX(I),I=1,NM)
1023 FORMAT(BX,10(1X,1PE10.3))
    PRINT 1024
1024 FORMAT('LIGUAND LIBRE')
    PRINT 1023,(TX(I),I=1,NL)
    PRINT 1025
1025 FORMAT('COMPLEXES')
C
    KP=0
40 KP=KP+1
    KN=10*KP
    KM=KN-9
    IF(KN-N)41,42,42
41 PRINT 1026,KM,KN,(C(I),I=KM,KN)
1026 FORMAT(1X,I3,1H-,I3,10(1X,1PE10.3))
C
C
    GO TO 40
42 PRINT 1026,KM,N,(C(I),I=KM,N)
C
    IF(INDEX)31,16,31
C
    31 NJD=NJD+1
    PRINT 10
    IF(NJD-NJ)106,32,32
C
C
    32 STOP
    END
C
C
C
C
    SUBROUTINE COGS
C
    DIMENSION TERM(200),TERN(200),C(200),Y1(10),Y2(10),
1Y3(10),Y4(10),BTOT(10),CLTOT(10),TX(10),UX(10),
2AL0(10),B0(10),TY(10),VY(10),ML(10,200),MM(10,200),
3MN(200),AL(10,200),AN(200),B(200),AM(10,200)
C
    COMMON C,Y1,Y2,Y3,Y4,BTOT,CLTOT,TX,UX,ML,MM,MN,AL,
1AM,AN,NL,NM,N,B,UX,IPT
99 FORMAT('NOMBRE D'ITERATIONS = ',I4)
998 FORMAT(' LES ITERATIONS NE CONVERGENT PAS!!!!...',11X,38(1H*))
C

```

```

C      DO 1 K=1,N
      TERM(K)=B(K)*UX***MN(K)
1  CONTINUE

C      2 DO 3 K=1,N
      TERM(K)=TERM(K)
3  CONTINUE

C      DO 4 K=1,N
      DO 5 J=1,NM
      TERM(K)=TERM(K)*UX(J)**MM(J,K)
5  CONTINUE
4  CONTINUE

C      DO 6 K=1,N
      DO 15 J=1,NL
      TERM(K)=TERM(K)*TX(J)**ML(J,K)
15  CONTINUE
      C(K)=TERM(K)
6  CONTINUE

C      NIT=NIT+1

C      DO 7 I=1,NM
      BO(I)=UX(I)
      DO 8 K=1,N
      BO(I)=BO(I)+AM(I,K)*C(K)
8  CONTINUE
      RATIO=BO(I)/BTOT(I)
      VY(I)=UX(I)/SQRT(RATIO)
      Y2(I)=ABS(BO(I)-BTOT(I))
7  CONTINUE

C      DO 9 I=1,NL
      ALO(I)=TX(I)
      DO 10 K=1,N
      ALO(I)=ALO(I)+AL(I,K)*C(K)
10  CONTINUE
      RATIO=ALO(I)/CLTOT(I)
      TY(I)=TX(I)/SQRT(RATIO)
      Y4(I)=ABS(ALO(I)-CLTOT(I))
9  CONTINUE

C      IF(NIT-999)11,11,999

C      11 DO 12 I=1,NM
      IF(Y1(I)-Y2(I))14,12,12
12  CONTINUE

C      DO 13 I=1,NL
      IF(Y3(I)-Y4(I))14,13,13
13  CONTINUE

C      IPT=IPT+1

C      PRINT 99,NIT

C      RETURN

C      14 DO 16 I=1,NL
      TX(I)=TY(I)
16  CONTINUE

C      DO 17 I=1,NM

```

1, CONTINUE

C PRINT *, 'GO TO 2'
C GO TO 2
C 999 PRINT 998
C
IPT=1
RETURN
END
EOI ENCOUNTERED.

123

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Alexander, J. E. and E. F. Corcoran, "the distribution of copper in tropical seawater", Limnology and Oceanography, vol. 12, p236, 1967.
- 2) Barica, J., "Unusual response of a cupric ion electrode in prairie lake water", Journal of the fisheries research board of Canada, vol. 35, no. 1, p. 141, 1978.
- 3) Benes, P. and E. Steinnes, "Migration of trace elements in natural fresh waters and the effect of water storage", Water research, vol. 9, p. 741, 1975.
- 4) Blaedel, W. J. and D. E. Dinwiddie, "Study of the behavior of copper ion-selective electrode at submicromolar concentration levels", Analytical chemistry, vol. 46, no. 7, p. 873, 1974.
- 5) Bowen, R. and A. Gunatilaka, "Copper: its geology and economics", Applied science publishers, London, 1977.
- 6) Bryan, G. W., "The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms", Proc. Roy. Soc. London B, vol. 177, p. 389, 1971.

- 7) Cloutier, H. P. Influence de la marée dynamique sur la concentration de divers paramètres physico-chimiques dans la baie de Bécancour, Mémoire de maîtrise, 1982.
- 8) Comité de normalisation des méthodes d'analyses, BEST, Environnement Québec, Les méthodes d'analyse du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel, plomb et zinc dans l'eau, les sédiments, les milieux biologiques et l'air, 1981.
- 9) Corcoran, E. F. and J. E. Alexander, "The distribution of certain trace elements in tropical sea water and their biological significance", Bulletin of marine science of the Gulf and Caribbean, vol. 14, no 4, 1964.
- 10) Cumings, J. N., Heavy metals and the brain, Charles C. Thomas Publisher, Illinois, USA, 1959.
- 11) Daigle, B. et L. Pazdernik, "Désorption des métaux fixés sur un sédiment", Annales de l'ACFAS, vol. 49, 1982.
- 12) Drucker, H. and R. E. Wilding, Biological implications of metals in the environment, 15th Hanford life science symposium, Richland, Washington, 1977.

- 13) Dumas, J. P., J. Boivert, D. Bouchard et G. Vaillancourt, Caractère physico-chimique et bactériologique du Fleuve St-Laurent, secteur du parc industriel de Bécancour, pour la période de juin 1976 à mai 1979, Groupe de recherche sur les écosystèmes aquatiques, Département de chimie-biologie, Université du Québec à Trois-Rivières, 1980.
- 14) Environnement Canada, Analytical methods manual, 1979.
- 15) Ernst, R., H. E. Allen and K. H. Mancy, "Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical technique", Water research, vol. 9, p. 969, 1975.
- 16) Florence, T. M. and G. E. Batley, "Removal of trace metals from seawater by a chelating resin", Talenta, vol. 22, p. 201, 1975.
- 17) Florence, T. M. and G. E. Batley, "Trace metals species in seawater: I- Removal of trace metals from seawater by a chelating resin", Talenta, vol. 23, p. 179, 1976.
- 18) Florence, T. M. and G. E. Batley, "Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc", Talenta, vol. 24, p. 151, 1977.

- 19) Förstner, U. and G. T. W. Wittmann, Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, 1983.
- 20) Foster, P. and A. W. Morris, "The seasonal variation of dissolved ionic and organically associated copper in the Menai Straits", Deep-sea research, vol. 18, p. 231, 1971.
- 21) Goulet, M. et D. Laliberté, Métaux: contamination du milieu aquatique au Québec méridional, Réseau de surveillance des substances toxiques dans le milieu aquatique, MInistère de l'Environnement du Québec, 1982.
- 22) Goulet, M., P. Potvin et S. Primeau, Toxiques inorganiques dans l'eau des rivières et des lacs du Québec méridional, Direction générale des inventaires et de la recherche, Ministère de l'Environnement du Québec, 1982.
- 23) Hissel, J., La chimie des eaux: la pratique du calcul des équilibres, Editions CEBEDOC, Belgique, 1975.
- 24) Houtman, J. P. W. and C. J. A. Van den Hamer, Physiological and biochemical aspects of heavy elements in our environment, Proceeding of the symposium Utrecht, The Nether lands, Delft University press, 1975.

- 25) Jackson, K. S., I. R. Jonasson and G. B. Skippen, "The nature of metals-sediments-water interactions in freshwater bodies, with emphasis on the role of organic matter", Earth-science reviews, vol. 14, p. 97, 1978.
- 26) Javinski, R., I. Trachtenberg and D. Andrychuk, "Potentiometric measurement of copper in seawater with ion selective electrode", Analytical chemistry, vol. 46, no. 3, p. 364, 1974.
- 27) Kamp-Nielsen, L., "Some comments on the determination of copper fractions in natural water", Deep-sea research, vol. 19, p. 899, 1972.
- 28) Laliberté, D., Effets de la présence d'acide sulfurique sur la qualité de l'eau et sur les organismes de la rivière York, Service de la qualité des eaux, Ministère de l'Environnement du Québec, 1983.
- 29) Luoma, S. N. and G. W. Bryan, "A statistical assessment of the form of trace metals in oxidised estuarine sediments employing chemical extractants", The science of the total environment, vol 17, p. 165, 1981.
- 30) Mann, A. W. and R. L. Deutscher, "Solution geochemistry of copper in water containing carbonate, sulfate and chlorine ions", Chemical geology, vol. 19, p. 253, 1977.

- 31) Mouvet, C. and A. C. M. Bourg, "Speciation (including absorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse river", Water research, vol. 17, no. 6, p. 641, 1983.
- 32) Mazzarelli, R. A. A and R. Rocchetti, "The determination of copper in seawater by atomic absorption spectrometry with a graphite atomiser after elution from chitosan", Analytica chemica acta, vol. 69, p. 35, 1974.
- 33) National research council Canada, Effects of chromium in the canadian environment, Associate committee on scientific criteria for environmental quality, Ottawa, Canada, 1976.
- 34) Nissenbaum, A. and D. J. Swaine, "Organic mater-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances", Geochimica and cosmochimica acta, vol. 40, p. 809, 1976.
- 35) Nriagu, J. O., Copper in the environment. Part I: Ecological cycling, John-Willey and sons Inc., 1979a.
- 36) Nriagu, J. O., Copper in the environment. Part II: Healt effects, John-Willey and sons Inc., 1979b.
- 37) Odier, M. et V. Plichon, "Le cuivre en solution dans l'eau de mer: forme chimique et dosage", Analytica chemica acta, vol. 55, p. 209, 1971.

- 38) Owen, C. A., Copper deficiency and toxicity aquired and inherited, in plants, animals and man, Copper in biology and medecine series, Noyes Publications, New-Jersey, USA, 1981.
- 39) Pazdernik, L. et B. Daigle, Désorption du cuivre fixé sur un sédiment, 29th conference of spectroscopy society of Canada, 1982.
- 40) Pazdernik, L., C. McDuff et B. Daigle, Distribution du plomb dans les sédiments du Fleuve St-Laurent dans la région de Trois-Rivières, Annales de l'ACFAS, vol. 50, 1983.
- 41) Pazdernik, L., B. Daigle et R. Gagnon, Plomb dans l'environnement: Montréal à Trois-Rivières, 67th annual CIC conference, 1984.
- 42) Perrin, D. D. and I. G. Sayce, "computer calculation of equilibrium concentrations in mixtures of metal ions and complexing species", Talenta, vol. 14, p. 838, 1967.
- 43) Reineck, H.-E. and I. B. Singh, Depositional sedimentary environments, Second edition, Springer-Verlag, 1980.
- 44) Ryan, D. K. and J. H. Weber, "Complexing capacities of natural waters by fluorescence quenching titration", Environmental science and technology, vol. 16, p. 866, 1982a.

- 45) Ryan, D. K. and J. H. Weber, "Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fluvic acid", Analytical chemistry, vol. 54, p.866, 1982b.
- 46) Saar, R. A. and J. H. Weber, "Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fluvic acid and heavy-metal ions", Analytical Chemistry, vol. 52, p. 2095, 1980.
- 47) Saar, R. A. and J. H. Weber, "Fluvic acid: modifier of metal-ion chemistry", Environmental science and technology, vol. 16, no. 9, p. 510A, 1982.
- 48) Slowey, J. F. and L. M. Jeffrey, "Evidence for organic complexed copper in sea water", Nature, vol. 214, p. 377, 1967.
- 49) Smith, R. G., " Evaluation of fombined applications of ultrfiltration and complexation capacity techniques to naturel waters", Analytical chemistry, vol. 48, no. 1, p. 74, 1976.
- 50) Spear, P. A. and R. C. Pierce, National research council Canada, Copper in the aquatic environment: chemistry, distribution and toxicology, Associate committee on scientific criteria for environmental quality, Ottawa, Canada, 1979.

- 51) Spivakovskii, V. B. and G. V. Makovskaya, "Copper (II) hydroxide chlorides, hydroxide and hydroxo-complexes. A new version of the method of three variables", Russian journal of inorganic chemistry, vol. 13, no. 6, p. 815, 1968.
- 52) Standard methods for the examination of water and waste water, 15th edition, APHA-AWWA-WPCF, 1980.
- 53) Stiff, M. J., "The chemical states of copper in polluted freshwater and a scheme of analysis to differentiate them", Water research, vol. 5, p. 585, 1971.
- 54) Sylvia, R. N., "The environmental chemistry of copper (II) in aquatic systems", Water research, vol. 10, p. 189, 1976.
- 55) Tada, F., H. Nishida, M. Miyai and S. Suzuki, "Classification of Japanese rivers by heavy metals in bottom mud", Environmental geology, vol. 4, p. 217, 1983.
- 56) Tanaka, O., Y. Nasu, D. Yanase, A. Takimoto and M. K. Kugimoto, "pH dependence of copper effect on flowering, growth and chlorophyll content in Lemna paucicostata 6746", Plant and cell physiology, vol. 23, no. 8, p. 1479, 1982a.

- 57) Tanaka, O., Y. Nasu, A. Takimoto and M. Kigimoto, "Absorption of copper by Lemna as influenced by some factors which nullify the copper effect on flowering and growth", Plant and cellphysiology, vol. 23, no. 7, p. 1291, 1982b.
- 58) Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson, "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", Analytical chemistry, vol. 51, no. 7, p. 844, 1979.
- 59) The chemical Society of London, Stability constants supplement no 1, Special publication no 25, 1971.
- 60) Vuceta, J. and J. J. Morgan, "Hydrolysis of Cu(II)", Limnology and oceanography, vol. 17, p. 742, 1973.
- 61) Welté, B., N. Blès et A. Montiel, "Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. II- Application", Environmental technology letters, vol. 4, p. 233, 1983.
- 62) Wilson, D. E., "An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in fresh water", Limnology and oceanography, vol. 23, no. 3, 1978.
- 63) Zirino, A. and Yamamoto, "A pH dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in sea water", Limnology and oceanography, vol. 17, p. 661, 1972.