

**Directives techniques complémentaires pour la détermination  
du potentiel rédox et des sulfures dans les sédiments marins**

**Préparé par**

Roy Parker et Michael Mallory

Direction de la protection de l'environnement  
Environnement Canada  
Région de l'Atlantique  
Fredericton (Nouveau-Brunswick)

**Avril 2003**

## **Directives techniques complémentaires pour la détermination du potentiel rédox et des sulfures dans les sédiments marins**

### **Contexte**

Pour le cycle 2 du Programme d'ESEE des pâtes et papiers, les fabriques qui rejettent leurs effluents dans les eaux marines ont été tenues de mesurer le potentiel d'oxydoréduction (rédox) et les concentrations de sulfures dans les échantillons de sédiments recueillis pour l'étude des communautés d'invertébrés. Les valeurs du rédox et des sulfures donnent une indication de la qualité des sédiments sur le plan de l'enrichissement organique. Il pourrait aussi y avoir une corrélation entre les valeurs du rédox et des sulfures et les impacts sur la communauté d'invertébrés benthiques (Hargrave *et al.*, 1995; Wildish *et al.*, 1999). La baisse du rédox ou la hausse des concentrations de sulfures constituent une indication d'enrichissement organique des sédiments, ce qui pourrait amener des modifications dans la communauté d'invertébrés benthiques.

Des instructions sur la façon de réaliser ces mesures ont été fournies dans la Section 7 du Guide technique pour l'étude du suivi des effets sur l'environnement aquatique des fabriques de pâtes et papiers (Environnement Canada, 1998). Un examen des rapports d'interprétation du cycle 2 pour les usines côtières de la région de l'Atlantique a révélé quelques incohérences dans les méthodes utilisées pour ces mesures, tout particulièrement dans le cas des sulfures.

Pour être en mesure de comparer les résultats d'une fabrique à l'autre et d'évaluer les résultats en fonction des définitions de qualité des sédiments, il est important que les mesures soient faites selon des méthodes uniformes qui donneront des résultats précis et fiables. C'est à cette fin que sont formulées ces directives complémentaires.

### **Mesure du potentiel d'oxydoréduction des sédiments**

La méthode citée dans le guide technique de 1998 est celle de Hargrave *et al.*, 1995. Cette méthode fait appel à la mesure directe du rédox sur le terrain à l'aide d'un ionomètre spécifique et d'une électrode appropriée. La sonde est insérée directement dans l'échantillon de sédiment. Des directives complémentaires publiées par la suite (Wildish *et al.*, 1999; Bugden *et al.*, 2001) donnent davantage de détails sur la procédure à suivre.

### **Étalonnage**

Pour étalonner les électrodes de platine sèches qui sont entreposées, il faut les réactiver en les plaçant, 24 heures avant utilisation, dans une solution de remplissage de KCl 4 M. [À noter que la dilution indiquée dans Wildish *et al.*, 1999, soit KCl 0,2 M, est incorrecte (Bugden *et al.*, 2001)]. Les solutions étalons de Zobell sont préparées selon les

instructions de Wildish *et al.* (1999). Les électrodes doivent alors être étalonnées en fonction des solutions de Zobell selon les indications du rapport de Wildish. Les étalons doivent toujours être gardés à la température de la pièce. Les techniques d'étalonnage sont spécifiques au type d'électrode utilisé; voir des détails dans le manuel d'instructions de l'électrode. Entre les lectures, rincer les électrodes et les garder dans l'eau distillée. Pendant les périodes d'analyse, l'étalonnage doit être effectué au moins une fois par jour.

### **Réalisation des mesures**

Le potentiel rédox doit être mesuré pendant que l'échantillon se trouve encore dans le tube de carottage ou dans la benne de prélèvement. L'eau doit être soigneusement égouttée par le bout de l'échantillon correspondant à l'interface sédiment-eau avant l'insertion des sondes étalonnées dans le sédiment; cette opération doit être effectuée aussitôt que possible après le prélèvement. La sonde étalonnée doit être maintenue dans la couche supérieure de 2 cm du sédiment pendant environ 2-3 minutes, ou jusqu'à ce que le point d'équilibre soit atteint. Dans les sédiments où les lectures du potentiel rédox sont très variables, il faut parfois enfoncer et retirer plusieurs fois la sonde de la couche de 2 cm du sédiment jusqu'à ce que la lecture se stabilise. S'il est impossible d'analyser les échantillons obtenus par carottage dans les 3 heures, il est recommandé d'entreposer la carotte au complet à l'obscurité et sur la glace jusqu'à la mesure du potentiel rédox; cette mesure doit toujours être réalisée dans les 24 heures qui suivent le prélèvement (Wildish *et al.*, 1999).

### **Correction des lectures**

La correction – ou l'absence de correction – par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est une source de confusion dans les résultats concernant le potentiel rédox fournis par les fabricants. Pour comparer ces données aux définitions de la qualité des sédiments selon les indications de Wildish *et al.* (1999), il faut préciser si les mesures ont été ou non rapportées à l'électrode normale à hydrogène. La formule et le tableau présentant les valeurs correspondantes de C pour le calcul sont fournis ci-dessous ainsi que dans le rapport de Wildish *et al.* :

Formule 1 – pour rapporter les lectures en mV à l'électrode normale à hydrogène (ENH)

$$E_{\text{ENH}} = E_0 + C$$

$E_0$  = mV de l'échantillon

C = mV à ajouter en fonction de l'électrode à hydrogène de référence selon le tableau 1

**Tableau 1** – Valeur à ajouter (C, en mV) selon l'électrode à hydrogène de référence en fonction de la température et de la concentration de la solution de remplissage

<u>Température (Celsius)</u>	<u>Orion #900001 1,5 M</u>	<u>Orion #900011 Solution saturée</u>
	<u>KCl</u>	<u>KCl 4 M</u>
5	254	219
10	251	214
15	249	209
20	244	204
25	241	199
30	238	194
35	235	189

## Rapports

Toutes les valeurs du potentiel rédox doivent être données en millivolts (mV) et rapportées à l'électrode normale à hydrogène.

## Mesure des sulfures dans les sédiments

La méthode de mesure des sulfures citée dans le guide technique de 1998 était celle de Tetra Tech (1996). Des directives complémentaires se trouvent dans Wildish *et al.* (1999), Hargrave *et al.* (1995) et Bugden *et al.* (2001).

## Étalonnage

Une solution de Na<sub>2</sub>S 0,01 M peut être préparée selon les instructions fournies dans Wildish *et al.* (1999). Étant donné que cette solution n'est bonne que pour 48 heures, il faut la préparer juste avant de procéder aux mesures. Une solution tampon antioxydante SAOB doit être achetée ou préparée selon les instructions fournies. Pour étalonner l'électrode selon une procédure en trois points, préparer trois dilutions de la solution étalon de Na<sub>2</sub>S (10, 100 et 1000 µM S<sup>2-</sup>) (Hargrave *et al.*, 1995). Une procédure d'étalonnage en deux points (10 et 1000 µM S<sup>2-</sup>) est décrite dans Wildish *et al.* (1999). Les électrodes sont ensuite étalonnées par rapport à ces solutions suivant les instructions et en fonction du type de sonde employé. Il faut disposer au minimum de deux points pour établir une courbe d'étalonnage. L'étalonnage doit être effectué avant chaque analyse d'échantillon, et consigné.

## Réalisation des mesures

Pour procéder aux mesures, mélanger de l'acide L-ascorbique avec la solution SAOB juste avant l'analyse, car la solution ne restera stable que pendant 3 heures. Extraire un échantillon de 5 cc de sédiment à une profondeur de 2 cm pendant que le sédiment se trouve encore dans le tube de carottage ou dans la benne de prélèvement. On ajoute alors

5 mL de la solution préparée à l'échantillon de 5 cc de sédiment et on mélange vigoureusement. Placer les électrodes dans l'échantillon de façon que toutes les surfaces soient en contact avec le sédiment. La lecture devrait être stable après environ une minute. Une fois que la solution SAOB est mélangée au sédiment, procéder immédiatement à la mesure car le mélange n'est pas stable et le sulfure peut disparaître ou baisser avec le temps. Les échantillons de sédiments peuvent être entreposés pendant 24 heures à condition d'être à l'abri de l'air, gardés à l'obscurité et refroidis sur la glace ou au réfrigérateur, mais non congelés.

### **Correction des lectures et rapports**

Dans les rapports du cycle 2, certains résultats ont été rapportés en  $\mu\text{g/g}$  à partir d'échantillons de sédiments secs. D'autres étaient présentés en  $\mu\text{g/g}$ , en  $\text{mg/kg}$  et en  $\mu\text{g/L}$  sans description de la méthodologie suivie pendant l'analyse. Il est impossible de comparer des résultats présentés en  $\mu\text{g/g}$  ou en  $\text{mg/kg}$  à d'autres rapportés en  $\mu\text{g/L}$  ou en  $\text{mg/L}$  si on ne dispose pas d'une description complète de la préparation des échantillons. Il est recommandé d'avoir recours aux méthodes d'échantillonnage déjà décrites conformément aux documents cités. Il est aussi recommandé de rapporter tous les résultats concernant les sulfures dans les sédiments en  $\mu\text{g/L}$  ou en  $\mu\text{M/L}$  pour permettre la comparaison avec les définitions de la qualité des sédiments selon Wildish *et al.* (1999). La concentration finale déclarée doit se trouver dans la plage des valeurs qui ont servi à étalonner l'électrode à sulfure. Ainsi, si l'on prévoit que les sédiments vont contenir entre 500 et 5000  $\mu\text{M}$  de sulfures totaux, il faut préparer une série d'étalons couvrant la plage de concentrations prévue (100, 1000, 10 000  $\mu\text{M}$ ). Les concentrations mesurées de sulfures totaux doivent donc tomber dans la plage des concentrations qui ont servi à étalonner l'électrode.

### **Autre méthode pour déterminer à la fois le potentiel rédox et les sulfures**

Il existe une autre option pour déterminer le potentiel rédox et les sulfures. Prélever dans la benne ou le tube de carottage une aliquote de 5 ml de sédiment à l'aide de seringues coupées. Une fois remplies de sédiment, les seringues sont bouchées hermétiquement pour restreindre l'exposition à l'oxygène. Elles sont réfrigérées (mais non congelées) jusqu'à l'analyse, qui doit avoir lieu dans un délai maximal de 24 heures. On place l'échantillon de sédiment extrudé dans une fiole à scintillation, puis on insère l'électrode rédox. On remue doucement pour assurer le contact entre la surface de la sonde et l'échantillon de sédiment, puis on laisse reposer jusqu'à ce qu'on puisse obtenir une lecture stable du potentiel (généralement 2-4 minutes). On retire alors l'électrode rédox, puis on ajoute la solution SAOB (5 ml pour 5 ml de sédiment). Le dosage des sulfures se fait donc sur le même échantillon. Cette procédure doit être réalisée aussi vite que possible pour réduire l'exposition à l'air. Les étalons sont mesurés de la même façon. Toute perte de sulfure survenue pendant le temps nécessaire au dosage (généralement < 5 minutes) des échantillons dans les fioles est considérée comme se produisant aussi dans les solutions qui servent à l'étalonnage.

## **Interprétation des résultats**

Les définitions de la qualité en fonction de la mesure du potentiel rédox et des sulfures, selon Poole *et al.* (1978), Pearson et Rosenberg (1978) et Wildish *et al.* (1999), sont présentées au tableau 2.

**Tableau 2** - Définitions de la qualité des sédiments en fonction de la mesure du potentiel rédox et des sulfures

<u>Type de mesure</u>	<u>Groupe</u>				<u>Référence</u>
Microbiologie	Normal	Oxique	Hypoxique	Anoxique	Poole <i>et al.</i> (1978)
Macrofaune	Normal	Transitoire	Pollué	Gravement pollué	Pearson et Rosenberg (1978)
Géochimie	Oxique a	Oxique b	Hypoxique	Anoxique	
Rédox, mV(ENH)	>+100	0-100	-100-0	<-100	Wildish <i>et al.</i> (1999)
S, µM	<300	1300-300	6000-1300	>6000	

(Wildish *et al.*, 1999)

## **Références**

Bugden, J.B.C., B.T. Hargrave, P.M. Strain and A.R.J. Stewart (Eds.). 2001. Spatial patterns of some physical and chemical variables in Passamaquoddy Bay and Letang Inlet, Southwestern Bay of Fundy, September, 1999. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2356: iv + 96 p.

Hargrave, B.T., L.I. Doucette, M.J. White, G.A. Phillips, T.G. Milligan. 1995. Biogéochimical observations to assess benthic impacts of organic enrichment from marine aquaculture in the Western Isles region of the Bay of Fundy, 1994. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2062: v +159 p.

Wildish, D.J., H.M. Akagi, N. Hamilton and B.T. Hargrave. 1999. A recommended method for monitoring sediments to detect organic enrichment from mariculture in the Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2286: iii +31 p.