Université du Québec INRS-Géoressources

CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE DE LA MATIÈRE EN SUSPENSION DES PRINCIPAUX TRIBUTAIRES DU SAINT-LAURENT ENTRE CORNWALL (ONTARIO) ET QUÉBEC: apport des éléments traces à l'étude de la provenance sédimentaire et à l'identification de traceurs

Centre géoscientifique de Québers MAI 15 1997

Québec Geoscience Center

12469083

Par Anne Tremblay

Dépot final Mémoire du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

6 Janvier 1997

© droits réservés de Anne Tremblay 1997

RÉSUMÉ

Les sédiments déposés dans le Saint-Laurent proviennent à près de 87 % des tributaires québécois qui transportent des particules en suspension jusqu'au fleuve. Ces particules fines transportent des contaminants organiques et inorganiques par des processus d'adsorption et de complexation, puis elles s'accumulent dans les zones de sédimentation. L'identification et la caractérisation géochimique des sources de sédiment dans le fleuve permet de déterminer les principaux tributaires contribuant à la sédimentation fluviale.

La zone d'étude est constituée de plusieurs régions géologiques. Les régions comprises dans le bassin versant du Saint-Laurent sont: au nord du fleuve, la province géologique du Grenville; au sud-est, la chaîne de montagnes des Appalaches; dans la partie centrale du fleuve, les Basses-Terres et au sud de Cornwall, le massif granitique des Adirondacks juxtaposé aux Appalaches. Par conséquent, la composition très variable des formations rocheuses permet de déterminer des marqueurs géochimiques ayant des valeurs spécifiques à chaque région source.

Le but de ce mémoire consiste à identifier et à caractériser géochimiquement les principales sources de sédiments dans le fleuve Saint-Laurent entre Québec et Cornwall (Ont.). Le développement de la méthode d'échantillonnage des principaux tributaires du Saint-Laurent dans le tronçon fluvial a eu pour objectif: d'établir la signature géochimique de la matière en suspension (MES) des tributaires et d'identifier des marqueurs géochimiques pouvant être utilisés dans le cadre d'études sédimentologiques sur le fleuve.

Les étapes comportent le prélèvement d'échantillons d'eau de vingt-trois des principaux tributaires du fleuve et de quatre stations fluviales, puis d'en filtrer et analyser les particules en suspension. Les méthodes analytiques employées sont spécifiquement adaptées à ce projet. Le dosage des éléments en traces et en ultra-traces dans la MES, comme les terres rares, sont obtenus par activation neutronique instrumentale (INAA) et par spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS).

Les traceurs géochimiques permettent d'établir la signature géochimique des tributaires et de regrouper les tributaires par région physiographique drainée. Les

marqueurs retenus dans ce projet sont: les teneurs en lanthanides (somme des terres rares), les valeurs des rapports d'éléments traces (ex. $[La/Sm]_N$, $[Tb/Yb]_N$, Th/La, Rb/Cs, Cr/Sc, Th/U) et l'anomalie de l'europium (Eu/Eu*). La majorité des échantillons de MES des tributaires du Saint-Laurent montrent un enrichissement marqué en terres rares légères par rapport aux valeurs moyenne de la croûte continentale et à celle des shales Nord-américains (NASC).

La MES en provenance du Grenville est généralement enrichie en terres rares en raison de l'abondance des roches granitiques (granites et gneiss felsiques). La MES en provenance des Appalaches est caractérisée par des abondances moindres en terres rares en raison de la présence de sources géologiques sédimentaires volcaniques (ophiolites). La MES en provenance des Basses-Terres est très appauvrie en terres rares en raison de la présence de roches carbonatées marines très appauvries en terres rares.

Régle générale, la MES prélevée à l'embouchure des tributaires intègre un vaste territoire qui souvent est caractérisé par la présence de plusieurs provinces géologiques. Ceci est particulièrement le cas pour certaines rivières comme l'Assomption, la Bayonne, la Maskinongé, la Du Loup, la Yamachiche et la St-Maurice (rive nord du Saint-Laurent) et la Richelieu, la St-François, la Yamaska, la Nicolet, la Bécancour et la Gentilly (rive sud du fleuve). Ces dernières drainent soit le Grenville et les Basses-Terres ou les Appalaches et les Basses-Terres. Tandis que les tributaires de la rive sud-ouest du fleuve (rivières Grass, Raquette et St-Régis) traversent le massif des Adirondacks, les Appalaches et les Basses-Terres. L'utilisation des marqueurs géochimiques dans la MES des tributaires est donc applicable dans la méthode de différentiation des tributaires.

AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS

Le projet de recherche origine d'une proposition de recherche de l'INRS-Géoressources et a été réalisé en collaboration du Centre Saint-Laurent. Cet organisme est une division de Environnement Canada. Le fleuve Saint-Laurent étant sous juridiction fédérale il leur revient donc de veiller à sa protection, ainsi qu'à son environnement. Leur principale préoccupation est de conserver et de protéger l'écosystème afin de redonner l'usage du fleuve à la population. Cela en réduisant les rejets industriels dans la région du bassin hydrographique, en prévenant la pollution et en concertant les activités reliées au fleuve avec les gouvernements et les organismes du milieu¹.

L'association de l'INRS-Géoressources et du Centre Saint-Laurent a permis d'étendre la zone d'étude aux tributaires du Saint-Laurent. Les travaux d'investigation se sont limités au secteur du tronçon fluvial, localisé entre les villes de Cornwall en Ontario (située en aval de l'exutoire des Grands Lacs) et de Québec. Le Centre Saint-Laurent et l'INRS-Géoressources ont contribué aux besoins en ressources matérielles, humaines et financières nécessaires à la réalisation des campagnes d'échantillonnage et des analyses reliées au projet.

De nombreuses personnes ont participé à la réalisation du projet et je tiens particulièrement à remercier les personnes suivantes de leur collaboration: Les membres de l'équipe de terrain: Marc R. LaFlèche et Jules Bélanger (INRS-Géoressources) et Michel Arseneau, Germain Brault et Jean-Michel Gagnon (Centre Saint-Laurent). Les technicien et professionnel de l'INRS-Géoressources qui ont contribué à la préparation des échantillons et effectué les analyses: Jules Bélanger (ICP-MS) et Réal Gosselin (INAA). De même que M. Daniel Cossa et Stéphane Lorrain du Centre Saint-Laurent, pour le soutien financié, leur support technique au laboratoire et leur apport scientifique au projet.

Je tiens à mentionner ma gratitude à l'équipe du Centre de documentation du Centre Saint-Laurent sous la direction de M^{me} Carmen Schewry et à la bibliothéquaire de

¹ Ces objectifs sont tirés du plan d'action Saint-Laurent Vision 2000, Environnement Canada (1991).

l'INRS-Géoressources M^{me} Sonia Dupuis, pour leur précieuse collaboration dans ma recherche bibliographique.

De sincères remerciements sont dédiés à mon directeur de recherche Marc Richer La Flèche, pour son aide technique et scientifique et son soutien durant ces deux années de recherche. Ainsi qu'à mes correcteurs M. Normand Tassé (INRS-Géoressources) et M. Daniel Cossa (IFREMER), pour leur temps de lecture consacré et leurs contributions scientifiques.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉiiAVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTSivLISTE DES FIGURESixLISTE DES TABLEAUXxiLISTE DES ABRÉVIATIONSxi				
INTR	RODUCTION	1		
1 1.1 1.2 1.3 1.4	PROBLÉMATIQUE: IDENTIFICATION DE TRACEURS Les différentes masses d'eau dans le fleuve. Les pièges à contaminants. Origine des substances toxiques dans le fleuve. Utilisation de la géochimie pour identifier les sources de sédiments dans le fl	5 5 7 8 leuve		
Saint-	Laurent.	9		
	1.4.1 Géochimie des éléments traces dans les bassins sédimentaires.	10		
	1.4.2 Application de la géochimie à l'évaluation de la provenance des sédimen	ts		
	et à la reconstitution paléo-tectonique des bassins sédimentaires.	11		
2 2.1	DESCRIPTION DE LA ZONE D'ÉTUDE: MILIEU PHYSIQUE Physiographie du Saint-Laurent.	15 15		
	2.1.2 Developmentie et géologie du bassin versant	17		
2.2	2.1.2 Filysiographic et geologie du bassin versant.	21		
2.2	2.2.1 Les masses d'equ	21		
	2.2.1 Les débits	21		
23	2.2.2 Les deuls. Caractáristiques des bassins versants des 23 tributaires échantillonnés	25		
2.3 2.4	Apports sédimentaires au Saint-Laurent.	25 26		
3	REVUE DE LITTÉRATURE	29		
3.1	Processus d'adsorption des métaux traces sur les particules.	29		
	3.1.1 Rôle de la matière en suspension dans les eaux du fleuve Saint-Laurent e	t de		
	ses principaux tributaires.	30		
	3.1.2 Modes de substitutions des éléments chimiques dans les minéraux.	35		
	3.1.3 La transformation des minéraux exposés aux facteurs érosifs.	36		
3.2	Utilisation des terres rares et des éléments traces dans les sciences de la Terre	40		
	3.2.1 Caractéristiques et comportement géochimique des terres rares dans les			
	milieux naturels.	40		
	3.2.2 Présentation des résultats d'analyse des terres rares.	44		
	3.2.3 Fractionnement des terres rares par les processus magmatiques.	48		
	3.2.4 Spéciation chimique dans l'eau.	52		
• •	3.2.5 Les terres rares dans les roches terrestres.	53		
3.3	Fractionnement des éléments traces dans les processus sédimentaires.	53		
	3.3.1 Leneur et provenance des terres rares dans les roches sédimentaires.	55		

4	MÉTHODOLOGIE	63
4.1	Localisation des prélèvements.	63
4.2	Protocole d'échantillonnage et de filtration des échantillons.	63
	4.2.1 Échantillonnage en période d'étiage (août 1994).	63
	4.2.2 Échantillonnage en période de crues (mai 1995).	65
4.3	Protocoles analytiques.	66
	4.3.1 Analyse par activation neutronique instrumentale (INAA) effectuées sur le	S
	échantillons de MES (août 1994).	66
	4.3.2 Spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) effectuées sur les	
	échantillons de MES (août 1994 et mai 1995).	66
	4.3.3 Analyses effectuées sur les échantillons d'eau filtrés récoltés en août 1994.	
		67
	4.3.4 Méthodologie des observations au microscope électronique à balayage	
	(MEB) de la matière en suspension des tributaires du Saint-Laurent.	67
4.4	Contrôle de qualité des analyses.	68
	4.4.1 Contrôle de qualité des analyses par activation neutronique.	68
	4.4.2 Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons récoltés en	
	août 1994.	69
	4.4.3 Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons récoltés en	
	mai 1995.	71
5	PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	73
5.1	Résultats des analyses de la MES de la campagne d'échantillonnage d'août 1994.	73
	5.1.1 Résultats des analyses de MES effectuées par INAA.	73
	5.1.2 Résultats des analyses de MES effectuées par ICP-MS (échantillons d'aou	ìt
	1994).	75
5.2	Résultats des analyses par ICP-MS de la MES de la campagne d'échantillonnage	e de
mai 19	995.	76
5.3	Présentation des teneurs en terres rares dans la MES des tributaires du Saint-Laur	rent
pour le	es périodes du mois d'août 1994 et de mai 1995.	80
	5.3.1 Comparaison entre les concentrations en éléments traces dans la MES des	
	tributaires du Saint-Laurent et celles dans la croûte continentale.	84
5.4	Distribution des éléments analysés dans l'eau et dans la MES (Kd), échantill	lons
d'août	. 1994.	89
5.5	Résultats de l'analyse des éléments majeurs, du COD et CID analysés dans la pa	irtie
dissou	te des échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995.	90
	5.5.1 Les données physico-chimiques des eaux des tributaires.	92
	5.5.2 Les anions dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laur	ent,
échant	fillons en août 1994 et en mai 1995.	93
	5.5.3 Le CID dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent.	96
	5.5.4 pH et conductivité dans l'eau des tributaires du Saint-Laurent.	97
5.6	Résultats des observations minéralogiques de la matière en suspension des tribu	taires
du Sai	nt-Laurent au microscope électronique à balayage (MEB).	102
	5.6.1 Description des photographies.	103
	5.6.2 Interprétation des observations minéralogiques.	107

6	DISCUSSION DES RÉSULTATS	109		
6.1	Identification des traceurs géochimiques.	109		
	6.1.1 Les coefficients de distribution.	109		
	6.1.2 Les matrices de corrélation entre les éléments analysés dans la MES.	110		
	6.1.3 L'analyse factorielle.	112		
6.2	Interprétation des résultats d'analyse dans les terres rares dans la MES des tribu	taires		
du	Saint-Laurent pour les deux périodes d'échantillonnage (août 1994 et mai 1995).	115		
6.3	Comparaison entre les teneurs en terres rares dans les fractions dissoute et partic	ulaire		
(éc	hantillons récoltés en août 1994).	122		
6 .4	Influence des hydroxides de Fe-Mn sur les concentrations en éléments alcal	ins et		
alc	alino-terreux dans les eaux douces.	126		
6.5	Détermination et présentation des marqueurs géochimiques retenus pour caract	ériser		
l'o	rigine de la MES des principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent.	129		
	6.5.1 Les traceurs géochimiques dans la MES des échantillons récoltés en août			
	1994 et en mai 1995.	130		
	6.5.2 Synthèse des marqueurs géochimiques dans la MES des tributaires du fle	uve		
	Saint-Laurent.	138		
6.6	Différention des sources de sédiments: La signature géochimique.	140		
	6.6.1 La signature géochimique de la MES des tributaires du fleuve Saint-			
	Laurent.	140		
	6.6.2 Schéma de discrimination.	152		
~				
CC	DNCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	155		
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 160				
AN	JNEXES	169		
T MI Y		107		
1	Séquence d'événements de création de la plate-forme des Basses-Terres du Saint-	•		
La	urent.	171		
2	Formations géologiques des bassins versants des tributaires à l'étude.	173		
3	Localisation des stations d'échantillonnage.	179		
4	Qualité physique et chimique de l'eau des tributaires du Saint-Laurent.	189		
5	Description de la méthode de minéralisation des filtres en polycarbonate et de la mati	ère en		
	suspension pour l'analyse à l'ICP-MS.	191		
6	5 Photographies et spectrogrammes provenant des observations au microscope électronique			
	à balayage.	195		
7	Distribution des éléments analysés dans l'eau et dans la mes (Kd), échantillons of	d'août		
	1994.	211		

LISTE DES FIGURES

Introduction

Figure 1 Les trajectoires des masses d'eau du fleuve Saint-Laurent, entre les villes de Cornwall (Ontario) et de Québec. 2

Figure 2 Localisation des tributaires du Saint-Laurent et des stations d'échantillonnage. 3

Chapitre I

Figure 3 La-Th-Sc, Th-Sc-Zr/10 et Th-Co-Zr/10 des Diagrammes ternaires: grauwackes pour la discrimination tectonique. 11

Diagramme du Cr/V en fonction de Y/Ni pour les flyschs Taconiques Figure 4 Paléozoïques provenant du nord-est des États-Unis. 12

Chapitre II

Figure 5 Subdivision du Saint-Laurent.

Figure 6 Les régions physiographiques du Québec: le Grenville, les Appalaches et les Basses-Terres. 18

16

20

21

24

43

Figure 7 Pourcentages d'occupation des régions géologiques du Québec par bassin versant des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 19

Figure 8 Principaux événements reliés à la glaciation wisconsinienne.

Figure 9 Superficie des sous-bassins versants drainés par le Saint-Laurent.

Figure 10a Bathymétrie du fleuve Saint-Laurent.

Figure 10b Bathymétrie et zones d'accumulation des sédiments dans les lacs fluviaux. 24

Chapitre III

Figure 11 Courbes d'adsorption du cadmium sur un solide amorphe Fe(OH)3 en fonction des variations du pH. 32 Figure 12 Effet du pH sur la surface des particules inorganiques. 32 Figure 13a et b Bathymétrie des sites contaminés du lac Saint-François. 34

Figure 14 Composition des principales roches éruptives.

35 Figure 15 Changements dans les pourcentages de volume des minéraux en fonction de l'intensité de la météorisation. 37

Les lanthanides contenus dans les différentes couches de la Terre normalisés Figure 16 au réservoir de référence des chondrites. 41

Figure 17 Le rayon ionique des terres rares.

Spectres des terres rares normalisées au réservoir de référence des chondrites Figure 18 des fluides hydrothermaux de Broken Spur. 44

Figure 19 Comparaison entre les trois réservoirs représentant les teneurs en lanthanides progressives du système planétaire. 46

Figure 20 Variations des abondances en terres rares dans les chondrites. 47 Figure 21a et b Linéarisation entre les terres rares contenues dans la MES de la rivière St-François, tributaire du Saint-Laurent. 48

Figure 22a et b Fractionnement des terres rares lors de la différentiation à basse pression d'un magma basaltique et lors de la fusion partielle du manteau asthénosphérique

terrestre.

Figure 23a et bExemples typiques des relations linéaires entre les terres rarescontenues dans des formations rocheuses situées au Québec.51

49

Figure 24Concentration normalisée au réservoir de référence des chondrites des terresrares analysées dans chaque phase minérale constituant d'une même roche.52

Figure 25 Spectres normalisées aux chondrites des terres rares des shales composites NASC, ES et PAAS. 56

Figure 26 Relation entre les temps de séjour et les concentrations des principaux éléments dissous dans l'eau de mer. 57

Figure 27 Évolution de la concentration en éléments traces dans les sédiments fins clastiques dans le temps. 58

Figure 28Diagramme des terres rares normalisées aux chondrites montrant le champ
occupé par les sédiments de rivières modernes.59

Figure 29 Distribution des terres rares normalisées aux réservoir de référence des chondrites dans la croûte continentale supérieure (UC) et les shales moyens. 59

Figure 30 Diagramme des terres rares des minéraux lourds communs normalisées aux chondrites. 60

Figure 31 Tendances calculées de l'accumulation des minéraux détritiques: apatite (Ap), allanite (Aln), titanite (Ttn) et zircon (Zrn), montrant l'effet de l'accumulation des minéraux lourds sur certains éléments traces. 61

Figure 32a et bDistribution des terres rares normalisées au réservoir de référence deschondrites dans la roche parente (CR1-1, 1-2) et dans la roche météorisée.62

Chapitre V

Figure 33Diagrammes des terres rares normalisées aux chondrites pour la MES desprincipaux tributaires du fleuve Saint-Laurent. Échantillons prélevés en août 1994.80Figure 34Diagrammes des terres rares normalisées aux chondrites pour la MES des

principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent. Échantillons prélevés en mai 1995. 81 Figure 35 Diagramme de la pente des terres rares légères [La/Sm]_N dans la MES des tributaires du Saint-Laurent et des terres rares lourdes [Tb/Yb]_N (échantillons d'août 1994 et de mai 1995). 84

Figure 36 Spectres des teneurs en terres rares normalisées à l'UC pour la MES et la fraction dissoute des tributaires et des stations fluviales du Saint-Laurent. Échantillons d'août 1994 et de mai 1995. 87

Figure 37 Patrons des teneurs en terres rares normalisées au NASC pour la MES des tributaires et des stations fluviales du Saint-Laurent. 88

Figure 38 Diagramme représentant le fractionnement de l'U par rapport au Th sous l'effet de la météorisation (échantillons d'août 1994 et de mai 1995). 89

Figure 39 Variations des concentrations en nitrates dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent et des stations fluviales. 94

Figure 40 Concentrations en chlore dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent et des stations fluviales. 95

Figure 41 Concentrations en CID dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent (en mai 1995). 96

Figure 42pH dans les tributaires du Saint-Laurent et les stations fluviales.97

Figure 43 Conductivité des tributaires du Saint-Laurent et des stations fluviales. 98

Figure 44 Variations des concentrations en chlore et en sulfates en fonction de la conductivité dans la fraction dissoute des principaux tributaires du Saint-Laurent (échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995). 99

Variations des concentrations en Ca, Mg et Na dans la fraction dissoute des Figure 45 tributaires du Saint-Laurent. 100

Figure 46a, b et c Effet du COD et du CID sur les paramètres physico-chimiques a) pH; b) conductivité de l'eau des tributaires du Saint-Laurent et c) effet de la température et du pH sur les concentrations de CID. 102

Chapitre VI

Figure 47 Diagramme des corrélations obtenus par analyse factorielle (composantes principales et sans rotation des données) des éléments analysés dans la MES des tributaires du Saint-Laurent (échantillons récoltés en août 1994). 113

Figure 48 Diagramme des corrélations obtenus par analyse factorielle (composantes principales et sans rotation des données) de la composition chimique de la MES des tributaires du Saint-Laurent (échantillons récoltés en août 1994). 114

Figure 49 Fusion partielle fractionnée du manteau terrestre (Lherzolite à grenat). 117 117

Figure 50 Modèle de cristallisation fractionnée d'une source basaltique.

Figure 51 Diagramme des pertes (valeurs <1) et des gains (valeurs >1) en terres rares dans les échantillons altérés (granodiorite de Viseu) relativement à la roche mère fraîche. 120 Figure 52 Diagrammes des terres rares normalisées au NASC. 122

Figure 53 Diagramme des terres rares normalisées aux chondrites dans la fraction dissoute des principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent (* 1000: échantillons en $\mu g/l/chondrites en mg/l).$ 123

Figure 54 Comparaison entre les teneurs en terres rares normalisées aux chondrites dans les fractions dissoute et particulaire des tributaires du Saint-Laurent. 124

Figure 55 Diagramme des terres rares de la fraction dissoute des tributaires du fleuve Saint-Laurent normalisées au NASC. 125

Figure 56 Concentrations des éléments dans la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent, mai 1995. 127

Figure 57 Relation entre le Fe non-détritique et la fraction non-détritique des éléments alcalins (Ba, Na) et alcalino-terreux (Ca, Mg, Sr). 128

Figure 58 Diagramme Al₂O₃ / (Al₂O₃ + MnO + Fe₂O₃*) vs (Fe₂O₃* / TiO₂) des 129 échantillons de MES des tributaires du Saint-Laurent (récoltés en mai 1995).

Figure 59 Diagramme représentant la somme des 14 terres rares dans la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 132

Figure 60 Diagramme des moyennes et des écart-types représentant la somme des 14 lanthanides dans la MES des tributaires du Saint-Laurent. 133

Diagramme des moyennes et des écart-types représentant le rapport Rb/Cs Figure 61 dans la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 134

Diagramme des moyennes et des écart-types représentant l'anomalie en Figure 62 europium Eu/Eu* dans la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 136 Diagrammes des moyennes et des écart-types représentant les marqueurs Figure 63 géochimiques dans la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent: a) Cr/Sc; b) Th/La; c) La/Sc; d) La/Sm. 138

Figure 64 Diagrammes ternaires Th-Hf-Co et La-Th-Sc pour des sédiments fins et des roches sédimentaires d'âge post-Archéen. 140

Figure 65 Diagrammes ternaires Th-Hf-Co, La-Th-Sc et La-Th-V pour la MES des tributaires du Saint-Laurent. 141

Figure 66 Diagrammes La-Th-Sc et Th-Co-Zr/10 des grauwackes pour discriminer les composantes tectoniques. 142

Figure 67 Diagramme La-Th-Sc.

Figure 68 Diagrammes ternaires La-Th-Nb, La-Th-Cr et Co-Th-Zr/10 pour la MES des tributaires du Saint-Laurent. 144

Figure 69a et b: a) Diagramme La-Th de la MES des tributaires du Saint-Laurent permettant la discrimination des différentes sources géologiques; b) Diagramme La-Th servant à la discrimination tectonique des grauwackes. 145

Figure 70 Diagramme La-Th de la MES des tributaires du Saint-Laurent et de certaines formations géologiques du Québec. 146

Figure 71 Diagrammes La/Cr - TiO₂/Zr et Cr/Ti - Zr/Yb pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 147

Figure 72Diagramme La/Sm versus Rb/Cs pour la discrimination des sources de la MES
des tributaires du fleuve Saint-Laurent.148

Figure 73 Diagramme La-Yb pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 149

Figure 74a et bDiagrammesBa-Rb/CsetBa/Sr-Rb/Cspour la discrimination dessources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent.150

Figure 75 Diagramme La - Al_2O_3 pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. 151

Figure 76 Diagramme Cr/V - Y/Ni de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent.

152

143

Figure 77 Schéma de discrimination illustrant la méthode proposée de caractérisation de la MES des tributaires du Saint-Laurent basée sur la géochimie des éléments traces des sédiments.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I Tableau 1 Secteurs industriels et substances toxiques associées. 9 Chapitre II Tableau 2 Contribution des tributaires au débit liquide du fleuve d'amont en aval. 23 Tableau 3 Caractéristiques physiques des tributaires échantillonnés. 25 Tableau 4 Apports en sédiments au fleuve. 26 Chapitre III Tableau 5 Minéraux communs cristallisés dans une séquence magmatique. 36 Tableau 6 Substitutions des lanthanides avec les éléments majeurs. 42 Tableau 7 Les réservoirs les plus fréquents rencontrés dans les publications scientifiques. 45 Tableau 8 Teneurs en lanthanides des réservoirs représentant les conditions originales de la formation du système planétaire. 46 Chapitre IV Tableau 9 Contrôle de qualité des analyses par activation neutronique, échantillons d'août 1994. 69 Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons d'août 1994. Tableau 10 70 Tableau 11 Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons de mai 1995. 72 Chapitre V Tableau 12A Résultats d'analyse des terres rares dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du sont en août 1994 (activation neutronique instrumentale). 73 Tableau 12B Résultats d'analyse de certains éléments traces dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du Saint-Laurent en août 1994 (activation neutronique instrumentale). 74 Tableau 12C Résultats d'analyse de certains autres éléments traces dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du Saint-Laurent en août 1994 (activation neutronique instrumentale). 74 Tableau 13A Résultats d'analyse des terres rares dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du Saint-Laurent en août 1994 (ICP-MS). 75

Tableau 13BRésultats d'analyse de certains éléments traces dans la MES prélevée dansles principaux tributaires du Saint-Laurent en août 1994 (ICP-MS).76

Tableau 14ARésultats d'analyse de certains éléments traces dans la MES prélevée dansles tributaires du Saint-Laurent en mai 1995 (ICP-MS).77

Tableau 14BRésultats d'analyse de métaux et de certains éléments traces dans la MESprélevée dans les tributaires du Saint-Laurent en mai 1995 (ICP-MS).77

Tableau 14CRésultats d'analyse de métaux et de certains éléments traces dans la MESprélevée dans les tributaires du Saint-Laurent en mai 1995 (ICP-MS).78

Tableau 14DRésultats d'analyse des terres rares dans la MES prélevée dans les tributairesdu Saint-Laurent en mai 1995 (ICP-MS).79

Tableau 15 Concentrations en anions dans l'eau filtrée des principaux tributaires du Saint-Laurent (campagnes d'échantillonnage d'août 1994 et de mai 1995). 91

Tableau 16 Distances entre les tributaires et la station de référence de Cornwall située en amont du tronçon fluvial. 92

Tableau 17 Comparaison des concentrations en MES récoltées dans les tributaires du Saint-Laurent, campagnes d'août 1994 et de mai 1995. 92

Tableau 18 Résultats des observation au MEB et des spectres d'analyse. 103

Tableau 19 Synthèse des résultats et des regroupements des tributaires du Saint-Laurent. 107

Chapitre VI

Tableau 20 Matrice de corrélation entre les éléments analysés par activation neutronique et par ICP-MS, échantillons récoltés en août 1994. 111

Movennes des marqueurs géochimiques des groupes de tributaires regroupés Tableau 21 par région géologique drainée, échantillons d'août 1994. 139

Annexes

Tableau i Succession chronologique de l'apparition des événements géologiques associés aux Basses-Terres du Saint-Laurent. 172

Tableau ii Formations géologiques des tributaires distribuées par région géologique: Appalaches, Grenville et Basses-Terres. 173 179

Liste des stations d'échantillonnage. Tableau iii

Tableau iv Localisation des tributaires par rapport au fleuve Saint-Laurent. 180

Tableau v Liste des sites d'échantillonnage, des lieux et des moyens d'échantillonnage. 180 Tableau vi Paramètres physico-chimiques de la campagne d'échantillonnage, août 1994.

192

Tableau vii Paramètres physico-chimiques de la campagne d'échantillonnage, mai 1995. 193

Tableau viii Coefficient de partage (Kd) des éléments traces pour les échantillons prélevés en août 1994. 211

Tableau ix Coefficient de partage (Kd) des terres rares pour les échantillons prélevés en août 1994. 212

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES TERMES TECHNIQUES

Actinides: Groupe d'éléments chimiques dont les numéros atomiques se suivent dans le tableau périodique. Les actinides naturels sont l'actinium (Ac), le thorium (Th), le protactinium (Pa) et l'uranium (U).

Chondrites: Météorites présentant des chondres feldspatiques.

Conductivité: Mesure électrochimique qui représente la quantité d'ions dissous dans l'eau. Plus la conductivité est élevée, plus l'eau est potentiellement conductrice d'énergie électrique. On exprime la conductivité en μ S/cm dans le système internationale (SI).

 DO_2 : La DO_2 ("dissolved oxygen") représente la quantité d'oxygène dissous dans l'eau (présentée en mg/l ou en pourcentage). Elle est un critère permettant d'évaluer la qualité de l'eau.

Eh: Potentiel d'oxydo-réduction (exprimé en millivolt (mV)).

ES: "European Shale", réservoir de référence représentant la composition des shales européens.

ICP-MS: "Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometry", spectromètre de masse à source plasma.

INAA: "Instrumental Neutronic Activation Analysis", analyse par activation neutronique instrumentale.

INRS: Institut National de Recherche Scientifique.

 K_d : Coefficient de partage entre la MES et l'eau (concentration solide/concentration liquide).

Lanthanides: Groupe de 15 éléments chimiques dont les numéros atomiques se suivent et possédant des propriétés et un comportement chimiques semblables. Il s'agit des éléments compris entre le lanthane et le lutécium, respectivement de numéro atomique 57 et 71.

MEB: Microscope électronique à balayage.

MES: Matière en suspension contenue dans la colonne d'eau d'un cours d'eau ou d'un lac. Dans le projet la quantité de MES est exprimée généralement en mg/l.

NASC: «North American Shale Composite», réservoir de référence représentant la composition moyenne des shales nord-américains.

PAAS: "Post Archean Average Shale", réservoir de référence représentant la composition moyenne des shales post-archéens.

pH: Nombre sans unité représentant la concentration en ions H^+ dans l'eau. L'échelle du pH étant logarithmique, chaque abaissement de une unité correspond à une augmentation d'un facteur 10.

Terres rares (ETR, éléments des terres rares et en anglais REE, rare earth elements): Les terres rares sont un groupe d'éléments chimiques composé des 15 lanthanides, du lanthane au lutécium et des éléments du même groupe chimique dans le tableau périodique, soit le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). L'abréviation ETR légers est utilisée pour le groupe de lanthanides du lanthane à l'europium et celle ETR lourds pour identifier le groupe de lanthanides du gadolinium au lutécium.

UC: "Upper Crust", réservoir de référence utilisé pour normaliser les résultats d'analyses géochimiques. Il représente la composition moyenne de la croûte supérieure terrestre.

INTRODUCTION

Malgré les faibles teneurs en matière en suspension (MES) dans les eaux (de 1 à 17 mg/l en moyennes annuelles de l'amont à l'aval; Frenette, Barbeau et Verrette, 1989), la plupart des contaminants sont transportés dans le Saint-Laurent sous la forme particulaire. En effet, en raison du phénomène d'adsorption des contaminants sur les particules, la concentration des contaminants dans la phase particulaire est beaucoup plus élevée dans la charge particulaire que dissoute. En outre, près de 87% de la charge solide en suspension dans le fleuve, à la hauteur de Québec, provient des tributaires situés en territoire québécois.

L'écoulement dans le fleuve

La MES voyage dans des couloirs d'écoulement préférentiel engendrés par la physiographie et l'hydrodynamique particulières du fleuve. Ces couloirs latéraux conservent leur intégrité physico-chimique sur des centaines de kilomètres entre Cornwall (Ontario) et Donnaconna (Québec). Cela permet une identification précise des trajectoires des différentes masses d'eau et des particules en suspension (figure 1).

Le courant du fleuve rabat les eaux à l'embouchure des tributaires vers les rives et crée des panaches d'étalement vers l'aval, pouvant s'étendre sur de grandes distances. Leur emplacement varie dans le temps, latéralement et en profondeur. Les contaminants adsorbés sur les particules en provenance des tributaires suivent ce parcours et seront déposés dans les zones d'accumulation du fleuve entre Cornwall et Donnaconna.

Caractéristiques géochimiques des tributaires

La composition géochimique des éléments en traces et en ultra-traces dans la matière en suspension et dans la fraction dissoute des tributaires et des stations fluviales est peu documentée. Une seule étude fait état de concentrations en éléments traces dans certains tributaires du Saint-Laurent (Quémerais *et al.*, 1996). Cependant, leurs résultats ne permettent pas une caractérisation précise des tributaires



Figure 1 Les trajectoires des masses d'eau du fleuve Saint-Laurent, entre les villes de Cornwall (Ontario) et de Québec. *Tirée de*: Environnement Canada, 1993.

L'identification des principales sources de sédiments dans le fleuve Saint-Laurent est possible grâce à l'utilisation des éléments traces relativement immobiles pendant les processus modifiant la composition des roches. Il s'agit principalement des éléments: des terres rares, des actinides, du niobium (Nb), du thorium (Th), du scandium (Sc), du zirconium (Zr), du cobalt (Co) et de l'hafnium (Hf) (Camiré *et al.*, 1993). Ces éléments peu solubles dans l'eau proviennent principalement de l'érosion et de la météorisation chimique des formations géologiques et non pas d'une contamination d'origine anthropique. Le caractère novateur du projet contribuera fortement à l'information scientifique du fleuve, aux projets à caractère environnemental et aux études portant sur la provenance et le transport des sédiments contaminés dans les grands fleuves.

Localisation des stations d'échantillonnage

La majorité des tributaires étudiés se situent principalement dans la province de Québec. Certains s'écoulent sur le territoire ontarien (rivières Raquette, St-Régis et Grass; région du lac Saint-François) et d'autres en territoire américains (au sud). Afin de pouvoir intégrer l'ensemble de la MES provenant de l'érosion des différents bassins versants, nous avons échantillonné l'embouchure des rivières en évitant les zones influencées par les marées. Les positions géographiques des tributaires et des stations d'échantillonnage sont représentées sur la figure 2. Sur les 23 tributaires échantillonnés, 10 drainent le Grenville; deux les Basses-Terres; huit les Appalaches et trois le massif des Adirondacks.



Figure 2 Localisation des tributaires du Saint-Laurent et des stations d'échantillonnage.

Contenu des chapitres du mémoire

Le premier chapitre présente la problématique à l'origine du projet. Le chapitre II comporte la description du milieu physique, la physiographie, l'hydrologie et l'hydrodynamique du tronçon fluvial, ainsi que les caractéristiques des tributaires et les apports sédimentaires au Saint-Laurent. Le chapitre III comporte la revue de littérature, ainsi que l'approche théorique. Ce chapitre explique le rôle de la MES dans le Saint-

Laurent, les processus d'adsorption sur les particules en suspension dans les rivières et l'utilisation des éléments traces et ultratraces dans les études environnementales. Les protocoles d'échantillonnage et de laboratoire sont discutés au chapitre IV.

Le chapitre V présente tous les résultats analytiques et les observations qui ont été effectués sur les échantillons des deux campagnes. Les concentrations en éléments traces obtenues dans la fraction dissoute sont comparées avec celles provenant de la MES (coefficients de partage: K_d). Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant: les analyses des éléments majeurs, du COD et du CID, et l'étude minéralogique au MEB. Le dernier chapitre (VI) combine l'interprétation et la synthèse des résultats.

CHAPITRE I

LA PROBLÉMATIQUE: IDENTIFICATION DE TRACEURS

Le fleuve Saint-Laurent fait partie des plus grands fleuves du monde. Il se classe 13^e au monde par son débit moyen annuel et 3^e en Amérique du Nord pour la superficie de son bassin versant (Environnement Canada, 1993). Son écosystème est très complexe, c'est pourquoi il suscite tant d'intérêt dans les communautés scientifiques internationales. En outre, les préoccupations environnementales actuelles ont permis d'intensifier les travaux d'investigation et par conséquent de mieux comprendre l'hydrodynamique du fleuve et son influence sur son milieu (Environnement Canada, 1995). Son cours est marqué par l'influence de ces nombreux tributaires qui, entre le déversement du lac Ontario et la ville de Québec, changent considérablement ses caractéristiques chimiques et sédimentologiques (Yang *et al.*, 1996). Le principal objectif de ce projet de recherche est de caractériser géochimiquement la MES des principaux tributaires du Saint-Laurent. Une partie de ce projet vise à identifier des marqueurs géochimiques qui devraient permettre de retracer l'origine des sédiments accumulés le long du tronçon fluvial.

1.1 Les différentes masses d'eau dans le fleuve.

Le tronçon fluvial du Saint-Laurent se divise latéralement en couloirs d'écoulement distincts. La connaissance de l'emplacement et de l'étendue de ces corridors peut simplifier les travaux d'identification de l'origine des sédiments. En effet, chaque masse d'eau est caractérisée par sa couleur et ses propriétés physico-chimiques (conductivité, pH, dureté, couleur, température, turbidité, teneur en MES, potentiel d'oxydo-réduction). Ces caractéristiques varient en fonction des apports riverains. Par exemple, à la sortie des Grands Lacs, les eaux riches en carbonates sont vertes et très claires. Ces eaux, provenant du lac Ontario, occupent la partie centrale du fleuve et conservent leur intégrité sur plus de 500 km. La présence des couloirs d'écoulement distincts permet de suivre la trajectoire de la masse d'eau et des particules qu'elle transporte (figure 1).

La technologie d'aujourd'hui permet d'obtenir l'image de ces corridors par imagerie satellitaire ou aérienne. Ces clichés fournissent un résultat statique de la position des masses d'eau et une information de surface, alors que le mélange s'intègre sur toute la profondeur de la colonne d'eau (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989). Il est important de souligner que les couloirs d'écoulement se déplaçent continuellement dans l'espace et dans le temps et qu'il est donc préférable de connaître les caractéristiques physiques des tributaires afin de suivre l'étendue de leur panache à la rencontre des eaux fluviales.

La couleur de l'eau n'est pas un indicateur du degré de pollution. Ainsi la teinte de l'eau représente surtout la nature et la quantité de matériel en suspension provenant de l'érosion des sols. Les deux principales sources contribuant au débit du Saint-Laurent sont les eaux des Grands Lacs et celles de la rivière des Outaouais (30-70 %). Les premières sont de couleur vertes, fortement minéralisées et très conductrices. La clarté de l'eau provient d'une faible concentration en MES. À l'opposé, les eaux de la rivière des Outaouais sont brunâtres (concentration élevée en matière humique et fulvique et en MES) et faiblement minéralisées (Environnement Canada, 1995). Sa forte concentration en MES résulte du drainage des dépôts quaternaires et des roches du Bouclier canadien et de sols agricoles et forestiers riches en substances humiques. On observe le côtoiement de ces deux masses d'eau à leur passage dans le lac Saint-Louis au sud-ouest de Montréal (figure 1). Le contraste des teintes des eaux selon la teneur et la provenance de la matière organique est représenté par les photographies des rivières Jacques-Cartier et Bayonne, ci-



Photographies de terrain: À gauche, la rivière Jacques-Cartier dont les eaux sont très claires et pauvres en MES et à droite la rivière Bayonne, qui est riche en MES et en matière humique.

Depuis l'exploitation massive des sols agricoles et la dénudation des terres par la déforestation, les facteurs d'érosion comme le vent et les précipitations ont accru la quantité de particules transportées vers les cours d'eau. De plus, près de 20% des industries papetières rejettent leurs effluents directement dans le système fluvial (Entraco, 1990). Selon Environnement Canada (1985), le volume des rejets industriels est huit fois plus important que celui des rejets urbains et provient principalement des industries de pâtes et papiers. Les rejets industriels et agricoles augmentent aussi la charge particulaire naturelle des tributaires. Ces particules nuisent à l'environnement du fleuve car elles adsorbent les contaminants et les piègent dans des zones d'accumulation sédimentaire.

1.2 Les pièges à contaminants.

Les particules sédimentaires contaminées des tributaires se déposent au fond du fleuve dans les zones de faible courant, soit près des rives et dans les secteurs d'élargissement du fleuve (ex. Lac Saint-Pierre). Ces endroits deviennent des zones d'accumulation temporaire de sédiments variablement contaminées par des polluants organiques et inorganiques.

Les particules fines des rivières sont principalement constituées d'argiles, de colloïdes, de matières organiques et de minéraux provenant de l'érosion du substrat. Les agrégats floculés de particules ont une grande capacité d'adsorption des contaminants dissous dans l'eau et leur accumulation est à l'origine de la formation de pièges à contaminants (ex. Salomons et Förstner, 1984).

Le piégeage des métaux toxiques dans les sédiments de fond peut diminuer leur disponibilité et donc leur nuisance à la vie aquatique (Allan, 1985, et Baudo, Giesy et Muntan, 1990). Cependant, les contaminants peuvent être remobilisés par certains facteurs physiques, comme le dragage de la voie maritime (en moyenne 150 000 m³/an entre Montréal et Gentilly; selon Environnement Canada, 1985), les renversements de courants causés par les marées, la bioturbation et les vagues formées par l'action du vent (Allan, 1985). De plus, la dégradation de la matière organique et la diagenèse précoce des sédiments permettent le transfert de certains polluants par des processus de diffusion particulièrement important à l'interface eau/sédiment (Sarazin *et al.*, 1992, et Rabouille et Gaillard, 1991). Remis en suspension dans l'eau, ils peuvent être incorporés dans la chaîne alimentaire et devenir une menace pour les êtres vivants. Les principales conséquences pouvant aller jusqu'à des anomalies génétiques et des malformations physiques chez les organismes aquatiques.

1.3 Origine des substances toxiques dans le fleuve.

Les tributaires transportent vers le fleuve des effluents industriels et urbains, dont un grand nombre ne sont pas traités (Entraco, 1990). En outre, ils drainent les sols agricoles riches en coliformes, fertilisants et pesticides. L'influence anthropique urbaine et industrielle contribue à la dégradation de la qualité de l'eau et des sédiments du fleuve.

Les rejets agricoles proviennent de sources diffuses et ponctuelles. Les polluants (pesticides, fertilisants chimiques et déjections animales) sont entraînés vers les cours d'eau par le ruissellement et les mouvements de masse (glissements de terrain). L'agriculture augmente les quantités de matières solides, de phosphates et de nitrates, ainsi que de nombreuses substances toxiques dans les cours d'eau. Ces rejets contribuent à l'élévation de la turbidité, de la sédimentation et du niveau trophique des rivières et des lacs. Les effets de l'élevage sur les cours d'eau se reflètent par un apport en composés phosphatés et azotés, en matières organiques, en bactéries et virus. Ces rejets occasionnent donc une pollution organique, inorganique et microbienne et modifient les habitats aquatiques et la productivi-té de la flore et de la faune (Entraco, 1990).

Les rejets urbains ont pour origine de multiples sources dont les principales sont: 1) les eaux usées domestiques, qui sont sources de matière organique, de matière en suspension, d'azote, de phosphate et de coliformes fécaux; 2) les eaux de ruissellement, dont les principaux contaminants sont l'azote, les phosphates, les hydrocarbures, les phénols, les détergents, les sulfates, les chlore, le calcium, le sodium, le fer, le zinc, le chrome et des bactéries. De plus, la fonte des neiges entraîne des sels déglaçants, tels les chlore de sodium et de calcium. Ces rejets urbains sont drainés de la surface par un réseau d'égouts unitaires. En période de crue, les stations d'épuration ne fournissent plus et les débordements d'eau non-traitée sont rejetés vers les cours d'eau, entraînant une multitude de bactéries, de métaux et de matières en décantation. Le tableau 1 donne un aperçu des contaminants que chaque type d'industrie peut transmettre dans l'environnement.

Tableau 1 S	ecteurs industriels et substances toxiques associées.
Secteurs	Substances toxiques
Pâtes et papiers	Propylphénol, acides de résine, dipenzo-p-Dioxines, dibenzo-furanes, guaïacols, tétrachloroguaïacol, dichloroguaïacol, furfural.
Minier	Acide chlorhydrique, cyanures, acide crésylique, carbonate de sodium, thiosulfa- tes, trithiosiates, tétrathionate, benzo(a) pyrène, hydrazine, benzyne alcool, cobalt et les métaux, tels: Cu, As, Cd, Hg, Co, Cr, Pb, Zn, Ni et l'amiante.
Métallurgie	Benzo(a) pyrène, dioxane, hydrazine, méthylnaphtalène, tributylphosphate et les métaux, tels: Hg, Ni, As, Cd, Al, Be, Ag, Zn, Cr, Pb.
Chimie organique	Dioxane, hydrazine, méthylnaphtalène, tributylphosphate, benzyne alcool, cobalt, diphénylamine.
Chimie inorganiq	ue Dioxane, hydrazine, méthylnaphtalène, tributylphosphate, diphénylamine, Ni, Cd, Cu, Zn, Cr, Pb.

Source: Entraco, 1990.

1.4 Utilisation de la géochimie pour identifier les sources de sédiments dans le fleuve Saint-Laurent.

Le développement d'une méthode de caractérisation et d'identification des sources de sédiments dans le fleuve nécessite l'utilisation d'une discipline scientifique qui permet d'interpréter la signature chimique inorganique des tributaires. La géochimie est la science qui relie la chimie à la composition des différents matériaux de l'écorce terrestre. Elle est depuis longtemps utilisée à des fins d'exploration minière pour détecter la présence de minéralisations d'intérêts économiques et en sciences des sols pour évaluer la fertilité des sols agricoles et forestiers. Depuis l'accentuation des préoccupations environnementales, elle est devenue un outil indispensable pour caractériser l'évolution spatio-temporelle des sources de pollution. Donc, en analysant la matière en suspension des rivières on peut retracer le type d'environnement géologique d'où ces particules ont été érodées.

La procédure que nous avons appliquée consiste à échantillonner l'eau des principaux tributaires à proximité de leur confluence avec le Saint-Laurent. Cette approche permet de récolter des particules pouvant provenir de toute la superficie du bassin versant drainé. Le défi fut de pouvoir quantifier analytiquement des métaux traces et ultratraces dans des échantillons de sédiment et identifier environ 10 marqueurs géochimiques. Les métaux retenus devaient être représentatifs des multiples formations rocheuses composant le bassin versant d'une rivière. Certains auteurs (Bathia 1983, McLennan *et al.*, 1993 et Condie, 1991) ont démontré que les terres rares et les actinides sont quantitativement transportés vers les cours d'eau lors de l'érosion mécanique des sols. Dans ce mémoire, les concentrations relatives des métaux analysés dans la matière en suspension serviront à caractériser et à différencier les différentes régions géologiques présentes dans le bassin versant du Saint-Laurent.

1.4.1 Géochimie des éléments traces dans les bassins sédimentaires.

L'article de Bathia et Crook (1986) porte sur les caractéristiques géochimiques des éléments traces des grauwackes (grès turbiditiques immatures) et la reconstitution paléotectonique des bassins sédimentaires. Selon les auteurs, la géochimie des éléments traces contribue significativement à l'interprétation des processus chimiques et physiques (fusion partielle, fractionnement, mélange et contamination) impliqués dans l'évolution des roches magmatiques.

En raison de leur mobilité réduite durant les processus de météorisation et de sédimentation les éléments La, Ce, Nd, Y, Th, Zr, Hf, Nb, Ti et Sc sont les plus utilisés pour la détermination de la provenance et les reconstitutions paléo-tectoniques des bassins versants. Ces éléments sont quantitativement transportés dans les sédiments clastiques lors de l'érosion des sols et massifs rocheux. Par conséquent, ils doivent refléter la signature du matériel parent. La figure 3 présente des exemples de diagrammes ternaires (La-Th-Sc, Th-Sc-Zr/10 et Th-Co-Zr/10) utilisés pour la discrimination tectonique des grauwackes (Bathia et Crook, 1986).

Selon Bathia et Crook (1986) certains éléments traces ont un comportement prévisible durant la météorisation des formations rocheuses, principalement:

1) Le comportement du Cr et du Ni est opposé à celui du Sr. En effet, le Cr et le Ni sont enrichis par adsorption sur les argiles et le Sr est appauvri durant la météorisation des feldspaths avec l'accroissement de la maturité;

2) Le La et le Th ont un comportement concordant durant les processus de sédimentation;
3) Le V et le Sc sont des éléments traces ferromagnésiens résidant avec les composantes mafiques des roches sédimentaires (ex. oxydes de Fe-Ti, pyroxènes);

4) Le rapport La/Y donne l'enrichissement des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes.





1.4.2 Application de la géochimie à l'évaluation de la provenance des sédiments et à la reconstitution paléo-tectonique des bassins sédimentaires.

McLennan *et al.* (1993) ont suggéré qu'il y a un lien entre l'histoire tectonique d'une région et la composition des roches sédimentaires. L'approche géochimique fournit une perspective complémentaire dans l'identification de l'origine des roches sédimentaires et permet de retracer les processus affectant les roches.

La géochimie des sédiments dérivant d'une province cratonique (ancienne croûte continentale) est normallement caractérisée par une composition relativement uniforme. Ces sédiments reflètent la composition d'une source de grande superficie et dont les formations drainées sont bien mélangées. Ces sédiments sont souvent caractérisés par une anomalie négative de l'europium (Eu/Eu* environ de 0.6 à 0.7). Les éléments traces de ces sédiments sont principalement caractérisés par un enrichissement en éléments incompatibles (éléments préférentiellement concentrés dans la croûte terrestre) au détriment des éléments compatibles (ex. enrichissement en terres rares légères noté par les rapports Th/Sc et La/Sc élevés).

L'enrichissement en terres rares légères et en Th s'explique par la composition relativement felsique des terrains granulitiques qui constituent un pourcentage dominant de la superficie des zones cratoniques. Le recyclage des sédiments et la météorisation sont identifiés par des rapports élevés en Rb/Sr (>0.5) et en Th/U (>3.8 dans les shales). La

11

figure 4 est un exemple de la discrimination de différentes sources de sédiments, utilisé par McLennan *et al.* (1993). Dans cette figure la ligne représente le mélange entre des sources pauvre et riches en Cr, en outre, le rapport Cr/V est un indicateur de l'enrichissement en Cr comparé aux autres éléments traces ferromagnésiens, tandis que le rapport Y/Ni monitorise le niveau général des éléments traces ferromagnésiens (Ni) comparé aux terres rares lourdes (représentées par l'Y). Les sources mafiques à ultramafiques tendent à être riches en éléments ferromagnésiens, une telle provenance résulte en une décroissance du rapport Y/Ni. La chromite est importante dans les séquences ophiolitiques et concentre le Cr de préférence aux autres éléments ferromagnésiens.



Figure 4 Diagramme du Cr/V en fonction de Y/Ni pour les flyschs Taconiques Paléozoïques provenant du nord-est des États-Unis. McLennan *et al.*, 1993.

La distribution des terres rares dans les shales cratoniques est largement utilisée dans les études de caractérisation des sources de sédiments détritiques (Condie, 1991). Lors de l'érosion, les terres rares sont principalement transportées par la charge particulaire. Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites sont reconnus pour montrer une distrinution relativement uniforme. La corrélation entre les terres rares et l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) suggère que les argiles sont les principaux hôtes des lanthanides. Le Zr et l'Hf proviennent principalement des zircons et montre un rapport Zr/Hf de 39 dans les milieux naturels. L'anomalie de l'europium provient de la composition des roches sources. Car dans les conditions de réductions chimiques de basses températures observé réflète des processus ignés ou hydrothermaux de hautes températures ayant affectés les roches du bassin versant.



CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA ZONE D'ÉTUDE: MILIEU PHYSIQUE

La zone d'étude s'étend de Cornwall (Ontario) (à l'amont) à Québec (en aval). Elle comprend plus de 30 des principaux tributaires du Saint-Laurent. Le tronçon d'eau douce du fleuve s'étend sur plus de 400 km. En aval de l'île d'Orléans, on retrouve l'estuaire puis l'océan Atlantique.

2.1 Physiographie du Saint-Laurent.

La description physiographique du Saint-Laurent est résumée dans deux soussections. La première permet de comprendre les subdivisions géographiques naturelles de l'écoulement du fleuve et les caractéristiques de ces subdivisions. La seconde englobe le fleuve et son bassin versant en décrivant les principales unités géologiques qui constituent le socle rocheux.

2.1.1 Subdivision du fleuve Saint-Laurent.

Le fleuve Saint-Laurent peut être divisé en plusieurs secteurs. Il est constitué d'eau douce dans sa partie fluviale et devient progressivement salé en aval de Québec. Ces eaux circulent de l'exutoire du lac Ontario vers l'Océan Atlantique. Le tronçon fluvial occupe la section du fleuve situé entre les villes de Cornwall et de Trois-Rivières. Ce secteur n'est pas influencé par des renversements de courants causés par les marées. Il est par ailleurs caractérisé par des élargissements peu profonds appelés lacs fluviaux: le *lac Saint-François* en aval de Cornwall, le *lac Saint-Louis* au sud-ouest de Montréal et le *lac Saint-Pierre* entre Sorel et Trois-Rivières. Le ralentissement de la vitesse du courant dans les lacs fluviaux permet la déposition des sédiments en suspension (Environnement Canada, 1995).

L'estuaire est divisé en trois parties: 1) L'estuaire fluvial qui débute à la sortie du lac Saint-Pierre; 2) L'estuaire moyen, qui se situe entre Cap Tourmente et en aval de Rivière-du-Loup, c'est à cet endroit que le fleuve est mélangé aux eaux salées de l'estuaire

maritime (3) situé en aval (zone d'eau saumâtre, figure 5). Enfin, la dernière section du fleuve avant d'atteindre l'océan est le golfe, ses eaux sont représentées par une très forte salinité et des courants en tourbillons (figure 5 et Environnement Canada, 1995).



Figure 5Subdivision du Saint-Laurent.Source: Environnement Canada, 1993.

En raison de l'effet du gradient de salinité sur la catalyse des processus de floculation des particules, les processus de sédimentation sont très particulier dans l'estuaire du Saint-Laurent. Les expériences de Salomons et Förstner (1984) ont démontré les effets de la salinité de l'eau sur l'adsorption des métaux. Dans un premier temps, les chercheurs ont observé les variations de pourcentages de métaux (zinc (Zn) et cadmium (Cd)) adsorbés sur la MES d'une rivière. Ensuite, ils ont créé des conditions de salinité de $19^{0}/_{00}$. Leurs résultats de recherche montrent que le pourcentage d'adsorption des métaux sur la MES en milieu salin, augmente substantiellement avec le temps de résidence. Il semble que le Cd et le Zn deviennent plus fortement liés avec l'accroîssement du temps. Conséquement, les possibilités de remobilisation des métaux sont réduites et les processus d'agglomération des particules sont accélérés.

Dans notre projet, le secteur d'intérêt pour le projet étudié se restreindra au tronçon fluvial et à l'estuaire fluvial, de Cornwall à Québec. L'échantillonnage a été effectué dans un environnement d'eau douce et en majorité non-affecté par les marées. Malgré la remobilisation des sédiments fluviaux en aval du lac Saint-Pierre, les tributaires entre Trois-Rivières et Québec sont aussi considérés, car ils permettent de caractériser et de différencier les particules provenant de différentes régions géologiques situées en amont.

2.1.2 Physiographie et géologie du bassin versant.

La province de Québec occupe la partie nord-est de la plaque continentale nordaméricaine. Trois principales régions physiographiques sont drainées par le réseau fluvial. Au nord du Saint-Laurent, on retrouve les roches précambriennes du Bouclier canadien qui forment la province tectonique de Grenville, d'âge Précambrien. Cette province est bordée au nord par la province du Supérieur, d'âge Archéen. La tête de la rivière des Outaouais traverse ces formations géologiques très anciennes. Au sud se situe le domaine d'âge paléozoïque des Appalaches et au centre la Plate-forme des Basses-Terres du Saint-Laurent (figure 6). Les collines Montérégiennes (ex. Mont-Royal, Mont St-Hilaire et Mont St-Bruno) qui surplombent la plaine au sud-est de la région métropolitaine, sont des intrusions alcalines d'âge Crétacé.

La chronologie de la mise en place des formations rocheuses est exposée à l'annexe 1. Les lithologies occupant les bassins versants des tributaires sont répertoriées à l'annexe 2, ainsi que leur pourcentage d'occupation de la superficie des bassins (figure 7).

La province du Grenville est caractérisée par un métamorphisme régional élevé (faciès métamorphiques amphibolitiques et granulitiques) et par des roches ignées formées à haute température, tels les granites, anorthosites et mangérites. Le plateau Laurentien est légèrement accidenté et son altitude varie de 150 à 650 m.

L'orogenèse des Appalaches provient de la fermeture de l'océan Iapétus (apparu lors du rifting de la lithosphère continentale au Paléozoïque inférieur: ouverture de la croûte continentale). La zone contigüe aux Basses-Terres est composée de nappes de charriage constituées de roches sédimentaires et volcaniques, datant du Cambroordovicien. La partie sud-est se compose principalement de roches sédimentaires plissées siluro-dévoniennes: quartzites, grès, calcaires, schistes ardoisés et micacés. Un domaine lithotectonique de type grenvillien est accolé au sud-ouest des Appalaches. Il s'agit du massif des Adirondacks (Moore, 1986).

Les Basses-Terres du Saint-Laurent sont constituées de formations sédimentaires affleurant à de faibles altitudes. Ces formations s'étendent de l'île d'Anticosti jusqu'à Ot-

tawa. Les Basses-Terres reposent en discordance d'érosion sur les roches cristallines précambriennes sous-jacentes du Grenville. L'ensemble des strates atteint des épaisseurs variant de 1500 à 3000 m selon les régions. La déposition des roches sédimentaires eut lieu dans un cycle marin de transgression-régression. La phase transgressive est constituée de sédiments fluviaux, deltaïques et marins. La phase régressive comprend des unités sédimentaires provenant de l'érosion du socle continental (Hocq, 1994).



Figure 6Les régions physiographiques du Québec: le Grenville, les Appalaches et les Basses-Terres.Adapté de: Moore, 1986.



Figure 7 Pourcentages d'occupation des régions géologiques du Québec par bassin versant des tributaires du fleuve Saint-Laurent. Abréviations: Grv. - Grenville; Apl. - Appalaches; Adir. - Adirondacks; B.-T. - Basses-Terres.

Le substrat rocheux de toute la province du Québec est recouvert de dépôts meubles provenant de la dernière glaciation. Le passage de la calotte glaciaire au Wisconsinien a modelé le paysage actuel du Québec, les roches et les sols ayant été érodés et remaniés. Les dépôts de surface (tills, moraines) peuvent provenir de l'érosion de roches situées à plusieurs kilomètres. La dispersion des matériaux glaciaires peut compliquer l'interprétation de la provenance de la MES dans les cours d'eau. Cependant, compte tenu de la très grande superficie des bassins versants étudiés, l'effet de dispersion peut être considéré comme minime dans le cadre de ce projet.

Peu de données d'éléments traces sont disponibles dans les tills et les dépôts de surface. Ces résultats auraient permis d'évaluer les apports de source allochtone. Le déplacement des glaciers au Québec, ainsi que la position des moraines frontales et des anciennes mers intérieures sont illustrés à la figure 8.



Figure 8

Principaux dépôts reliées à la glaciation wisconsinienne (Hocq, 1994).

2.2 Hydrologie et hydrodynamique.

Le fleuve Saint-Laurent est alimenté par un bassin versant de plus de 1 183 324 km² (figure 9). Le bassin versant des Grands Lacs occupe 60 % du bassin hydrographique. Le tronçon fluvial draine les 40 % restant et coule sur une distance de près de 750 km, du lac Ontario au golfe (Fortin, 1995).



Figure 9 Superficie des sous-bassins versants drainés par le Saint-Laurent Source: Frenette, Barbeau et Verrette, 1989.

2.2.1 Les masses d'eau.

La forte hétérogénéité de l'écoulement du fleuve est responsable de la formation de corridors de mélange. Ces corridors originent de l'action de certains facteurs hydrodynamiques, tels les fluctuations saisonnières des débits, les marées (en aval de Trois-Rivières), les vents et les glaces. Certains éléments physiques peuvent dévier la trajectoire des cou-

21
loirs d'écoulement. Par exemple, les battures, les îles et les quais locaux, comme ceux de Bécancour et de Portneuf modifient considérablement les couloirs d'écoulement (figure 1).

Emplacement des masses d'eau:

<u>Région de Montréal</u>: Les eaux de la rivière des Outaouais occupent la rive nord du Saint-Laurent. Le panache de la rivière des Outaouais se prolonge jusqu'à la sortie du lac Saint-Pierre. Ceci démontre bien que les propriétés physico-chimiques des tributaires se conservent sur de très longues distances. Sur la rive sud de ce secteur, les eaux de la rivière Châteauguay empruntent le chenal principal (zone profonde), contribuant à la contamination des sédiments de fond du lac Saint-Louis (ce lac étant un élargissement du fleuve à son passage au sud-ouest de la région métropolitaine).

Le lac Saint-Pierre: Les eaux du lac Saint-Pierre montrent une stratification latérale de l'eau, due aux nombreux affluents qui se jettent dans le lac. Les eaux en provenance des Grands Lacs occupent le centre du lac et les eaux mélangées de la rivière des Outaouais et de la rivière l'Assomption occupent le secteur nord en amont du lac, auxquelles s'ajoute vers l'aval du lac les affluents des rivières Maskinongé, Yamachiche et Du Loup. Les panaches provenant des rivières Richelieu, St-François et Yamaska se mélangent dans le secteur aval au sud du lac Saint-Pierre avec les eaux de la rivière Nicolet.

<u>Aval de Trois-Rivières</u>: Les couloirs d'écoulement continuent en aval de Trois-Rivières. Sur la rive nord, les eaux de la rivière St-Maurice longent la berge et se mélangent par la suite à celle de la rivière des Outaouais et des Grands Lacs.

<u>Aval de Donnaconna</u>: Cette zone est fortement influencée par la marée, en conséquence, les eaux du fleuve sont homogénéisées par l'effet des renversements bi-quotidiens des marées.

2.2.2 Les débits.

Le débit est l'un des principaux paramètres ayant servit à identifier et à prioriser l'échantillonnage des tributaires dans ce projet. Le débit moyen annuel du fleuve double presque dans le segment considéré: il passe de 7,300m³/s, en face de Cornwall, à 12,600m³/s à Québec. Les tributaires qui contribuent de façon considérable au débit du fleuve sont par ordre décroissant: l'Outaouais, le St-Maurice et le Richelieu (tableau 2).

A motonta A	Contribution and throutant t		
Tributaires	Débit annuel	Apport relatif ¹	
	m³/s	%	
Cornwall	7300	58	
Outaouais	1968	16	
Châteauguay	39	< 1	
L'Assomption	79	< 1	
Richelieu	374	3	
Yamaska	87	< 1	
Maskinongé	20	< 1	
St-François	219	2	
Du Loup	26	< 1	
Nicolet	77	< 1	
St-Maurice	713	6	
Bécancour	64	< 1	
Batiscan	105	< 1	
Ste-Anne	86	< 1	
Jacques-Cartier	74	< 1	
Chaudière	137	1.1	

 Tableau 2
 Contribution des tributaires au débit liquide du fleuve d'amont en aval.

¹ Par rapport au débit passant en face de Québec, de 12600 m³/s (moyenne annuelle). *Tiré de*: Frenette Barbeau et Verrette, 1989.

L'activité éolienne joue un rôle dans l'hydrodynamique des lacs (zones d'élargissement du fleuve). Les vents dominants sont orientés dans l'axe E-O du fleuve et entraînent la formation de vagues de 0,55 à 1,10 m de hauteur (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989). Les vagues contribuent à la remobilisation des sédiments de fonds déposés à de faibles profondeurs. La bathymétrie du fleuve est représentée sur la figure 10a et les profondeurs de fonds des lacs fluviaux sont indiquées à la figure 10b. On observe les plus grandes profondeurs dans la voie maritime. Aux environs, du chenal principal les profondeurs varient de 2,5 à 9 m, et près des rives, le fond est à moins de 2,5 m.



Figure 10aBathymétrie de quelques segments clés du fleuve Saint-Laurent.Source: Frenette, Barbeau et Verrette, 1989.



Figure 10bBathymétrie et zones d'accumulation de sédiments dans les lacs fluviaux.Source:Environnement Canada 1993.

24

2.3 Caractéristiques des bassins versants des 23 tributaires échantillonnés.

Les caractéristiques physiques des rivières échantillonnées (le débit moyen annuel, la concentration moyenne annuelle en particules en suspension et la superficie du bassin de drainage), sont utilisées dans la sélection des tributaires (tableau 3).

Tributaires et sta-	Débit	Concentration en Superficie du bassin		
tions fluviales	liquide	MES	versant	
	m³/s	mg/l	km ²	
à Cornwall	7300	3		
Assomption	79	22	4222	
Batiscan	105	12	4580	
Bayonne	8	48	347	
Bécancour	64	18	2616	
Châteauguay	39	5	2521	
Chaudière	137	10	5820	
Du Loup	26	13	1528	
Gentilly	3	9	304	
Grass	31	3	1574	
Jacques-Cartier	74	7	2515	
Maskinongé	20	20	1140	
Nicolet	77	27	3419	
Outaouais	1968	6	146000	
Raisin	5	5	404	
Raquette	44	9	9230	
Richelieu	374	21	23698	
Rouge	2	44	163	
St-François	219	83	9630	
St-Maurice	713	3	43253	
St-Régis	41	2	2180	
Ste-Anne	86	45	2680	
Yamachiche	6	8	275	
Yamaska	87	50	4843	

Tableau 3	Caractéristiques physiques des tributaires échantillonnés ((moyennes annuelles)
-----------	---	----------------------

Source: Frenette, Barbeau et Verrette, 1989.

Les tributaires à l'étude se distribuent géographiquement selon les secteurs suivants (figure 2):

Le lac Saint-François, en aval de Cornwall, est approvisionné en eau et en sédiments par des affluents américains, tels les rivières Grass, St-Régis et Raquette et sur la rive nord par deux petits tributaires, les rivières Rouge et Raisin.

Le tronçon Montréal-lac Saint-Pierre est parsemé d'îles (les îles de Sorel) et d'élargissement, comme les lacs Saint-Louis et Saint-Pierre et le bassin de la petite Prairie. Les principaux affluents de ce secteur sont la rivière des Outaouais, qui se jette dans le lac des Deux-Montagnes et les rivières L'Assomption, Châteauguay et Bayonne.

Les tributaires qui se déversent dans le lac Saint-Pierre sont les rivières Richelieu, St-François, Yamaska, Yamachiche, Du Loup, Maskinongé et Nicolet.

Les tributaires du secteur en aval du lac Saint-Pierre sont les rivières St-Maurice, Batiscan, Ste-Anne et Jacques-Cartier, sur la rive nord, ainsi que les rivières Gentilly, Bécancour et Chaudière sur la rive sud.

2.4 Apports sédimentaires au Saint-Laurent.

La charge sédimentaire retrouvée dans les zones d'accumulation du fleuve provient en grande partie de l'érosion des berges du fleuve, du substrat rocheux et des sols agricoles et forestiers drainés par les tributaires. Cet apport de matériel particulaire au fleuve est fortement affecté par l'activité humaine qui accroie l'érosion. Par exemple, l'exploitation forestière a pour effet d'augmenter la charge sédimentaire dans les cours d'eau et aussi de modifier le régime hydrologique des bassins de drainage.

Les tributaires dont le bassin versant est affecté par l'exploitation agricole ont des apports en MES beaucoup plus élevés. Les concentrations moyennes annuelles en particules en suspension dans l'eau du fleuve Saint-Laurent varient de 1 à 2mg/l à la sortie des Grands Lacs, pour atteindre de 4 à 5mg/l au niveau du lac Saint-François et de 7 à 8mg/l au lac Saint-Louis (comprenant les apports de la rivière des Outaouais). Les concentrations en MES de Montréal à Sorel varient très peu. Elles sont environ de 1mg/l de plus, mais atteignent 13mg/l à la sortie du lac Saint-Pierre (apports des affluents du lac). À Québec les valeurs augmentent jusqu'à 17mg/l (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989). La répartition géographique des apports en sédiments est présentée au tableau 4.

Tableau 4 Apports en sediments au neuve.					
Sources de sédiments	Débit solide	Contribution			
	Tonne / an	%			
Grands Lacs	500 000	8			
Cornwall-Montréal	300 à 500 000	8			
Rivière des Outaouais	540 000	8			
Tributaires du Québec	4 500 000	69			
Effluents urbains et industriels	240 000	4			
Transport de fond par les dragages en aval					
du lac Saint-Pierre	200 000	3			

Tableau 4	Apports en	sédiments	au fleuve.
		Deamerican	HU LLOUITO

Tiré de: Frenette, Barbeau et Verrette, 1989.

Les tributaires québécois constituent le principal apport de particules sédimentaires au fleuve (77%, si on inclue la rivière des Outaouais). Contrairement aux apports liquides qui proviennent principalement des Grands Lacs (~ 50%), la charge sédimentaire du fleuve est intimement liée aux apports des tributaires drainant la province du Québec et une partie des États-unis.

Les saisons ont une influence sur la quantité de charge qui transite dans les cours d'eau. Dans les tributaires du Saint-Laurent, entre 60 et 70% des particules sont mobilisées au printemps (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989). La sédimentation de ces particules a lieu surtout de la mi-mars à la mi-mai. En effet, les crues printanières entraînent des particules grossières qui décantent plus facilement, tandis qu'en période d'étiage, les matières en suspension sont beaucoup plus fines et tendent à rester en suspension dans le fleuve.



CHAPITRE III

REVUE DE LITTÉRATURE

3.1 Processus d'adsorption des métaux traces sur les particules.

La grosseur des particules influencent leur sédimentation. leur remise en suspension ainsi que leur capacité d'adsorber les contaminants. La surface chimiquement active des sédiments fins peut adsorber ou désorber des ions selon la composition du milieu et peut en faire des transporteurs de polluants. Les sédiments constituent un milieu de rétention et de transformation des polluants, et leur qualité reflète, à long terme, les effets indésirables de la pollution (Fortin, 1995).

Il a été mentionné au chapitre II que l'accumulation de sédiments dans certaines zones de sédimentation du Saint-Laurent originent majoritairement des tributaires drainant le territoire québécois. Cette observation s'explique par les faibles courants et un temps de résidence de l'eau de plusieurs années dans les Grands Lacs qui sont conséquemment très pauvres en MES (de 1 à 2 mg/l). À l'opposé, cela n'élimine pas le fait que de nombreux polluants parviennent au tronçon fluvial par la phase dissoute.

Nous avons expliqué au chapitre précédent que les particules proviennent principalement de l'érosion des roches et des sols du bassin de drainage d'un cours d'eau. Par conséquent, la géochimie de la MES récoltée dans l'eau d'une rivière devrait représenter la composition des formations géologiques et des dépôts meubles du bassin versant. La contribution relative en MES des égouts municipaux et des effluents industriels est généralement faible, mais elle contribue à l'augmentation des particules en suspension et de la concentration des contaminants dans les tributaires industries (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989). En outre, une contamination locale très prononcée peut influencer les teneurs en MES des tributaires situés à proximité des grands centres urbains et des industries (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989).

La taille des particules dépend de la nature des grains, de leur dureté et de leur degré d'altération. Peu d'études ont porté sur la composition des particules en suspension dans le fleuve Saint-Laurent. Frenette, Barbeau et Verrette (1989) ont présenté un exemple de projet d'échantillonnage effectué par Hydro-Québec au niveau du lac Saint-Louis. Cette étude a montré que la répartition granulométrique des particules est de 30 % de silt et 70 % d'argiles en période de crues. En théorie, les particules en suspension durant la période d'étiage (été) sont plus fines et se limitent à des argiles, de la matière organique et des colloïdes (< $0.4 \mu m$) (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989).

3.1.1 Rôle de la matière en suspension dans les eaux du fleuve Saint-Laurent et de ses principaux tributaires.

Le rôle des particules dans la dynamique des contaminants est important lorsqu'il s'agit de particules fines (< 125 μ m). La matière particulaire joue un rôle critique sur le mouvement, la spéciation chimique et l'écotoxicologie des métaux toxiques et des contaminants organiques (Baudo *et al.*, 1990). En effet, ces substances sont souvent étroitement associées aux particules en suspension dans la colonne d'eau. En fonction de l'importance de la charge solide dans la colonne d'eau, les polluants sont considérés comme le principal moyen de transport des métaux et des contaminants (Salomons et Forstner, 1984). Les sédiments de fond constituent des pièges à contaminants propices à être remobilisés par les courants et les processus de diffusion lors de la diagenèse précoce des sédiments. Ces processus entraînant une remise en suspension de certains polluants dans la colonne d'eau (Allan, 1985).

Les substances organiques comme les acides fulviques formeront des complexes organo-métalliques pouvant capter les métaux en solution. Dans certaines conditions de pH, les composés humiques peuvent s'adsorber sur les particules minérales. Cette couche recouvrant les minéraux forme une surface d'adsorption particulièrement efficace (Salomons et Förstner, 1984 et Allan, 1985). Les minéraux argileux, les minéraux lourds et la matière organique sont les principaux transporteurs de métaux. Dans certains environnements, les carbonates et les sulfures peuvent jouer un rôle prédominant dans le transport des métaux traces par adsorption (Allan, 1985).

Le liquide filtré à 0,4 µm représente la phase dissoute (ions libres, complexes et colloïdes). La phase particulaire est ce que le filtre a récolté, dont la surface peut être recouverte d'une pellicule organique et de colloïdes. Les colloïdes peuvent jouer un rôle dans le transport et la spéciation des contaminants (Allan, 1985). Ces particules sont chargées électriquement et présentent une grande surface spécifique (particule dont les dimensions latérales sont beaucoup plus grandes que l'épaisseur) favorisant l'adsorption des cations métalliques. Selon la charge positive ou négative, des réactions d'adsorptiondésorption seront impliquées. Des ions de Fe et de Mn couvrent souvent la surface des colloïdes. Ces phases favorisent également l'accumulation des polluants métalliques.

Les colloïdes humiques représentent jusqu'à 15 % du carbone organique dans les sédiments et peuvent contribuer à la fixation ou au lessivage des métaux. Les liaisons à la surface de ces particules s'effectuent selon plusieurs procédés (Allan, 1985):

- l'adsorption physique par les forces électrostatiques de van der Waals et les interactions ion-dipôle;
- l'adsorption chimique comporte les liaisons d'adsorption entre les ions en solution et la surface des particules et les réactions de condensation entre les hydroxydes et les composés de Fe, Si, Mn, et Al;
- 3) l'adsorption par substitution isomorphique sur les hydroxydes de Fe-Mn;
- l'adsorption sur la matière organique inclue les réactions avec les algues et les bactéries, les colloïdes organiques et les substances organiques décomposées: acides humiques et fulviques;

Le pourcentage d'adsorption des métaux traces est principalement contrôlé par les variations de pH de l'eau. En contexte légèrement acide l'adsorption est relativement faible. À l'opposé en milieu basique, comme dans le fleuve Saint-Laurent (pH moyen de 7.9, n=11, Pham, 1994 et tableaux vi et vii à l'annexe 5), les capacités d'adsorption sont maximales pour de nombreux métaux traces. Dans les eaux de rivière, l'adsorption des métaux devrait s'accroître avec des variations de 1 à 2 unités de pH seulement (figure 11). À l'inverse, un abaissement du pH (augmentation de l'acidité de l'eau) causerait une augmentation de la concentration en métaux dissous dans l'eau (Salomons et Förstner, 1984). Cependant, les pH faibles peuvent favoriser l'adsorption des métaux s'ils sont associés à la matière organique.

Les interactions avec les complexes métallo-organiques et les surfaces solides peuvent être décrites avec les forces électrostatiques. La charge des surfaces adsorbantes est fortement dépendante du pH (Salomons et Förstner, 1984). La figure 12 donne des exemples de courbes indiquant les tendances caractéristiques des complexes et des solides à changer de charge électrique avec une augmentation du pH. Les charges deviennent négatives après le point d'inflexion sur la courbe, indiquant la charge isoélectrique de zéro (Salomons et Förstner, 1984).



Figure 11 Courbes d'adsorption du cadmium sur un solide amorphe Fe(OH)₃ en fonction des variations du pH (Salomons et Förstner, 1984).



Figure 12 Effet du pH sur la surface des particules inorganiques (Salomons et Förstner, 1984).

Les variations des charges (+ ou-) des solides contribuent à l'adsorption des métaux (figure 12). Par exemple, le complexe α -FeOOH perd sa charge négative à un pH <6.7. Dans un milieu acide (pH < 6.7), les complexes α -FeOOH seront chargés positivement et ne contribueront plus à l'adsorption des métaux, dont la charge est aussi positive.

Les études de Fortin, Leclair et Sylvestre (1994) et de Fortin (1995) portant sur la qualité de l'eau et des sédiments du lac Saint-François et du secteur Montréal-Longueuil ont montré que les sédiments les plus contaminés se retrouvent dans les zones de faible énergie hydraulique. Les milieux les plus propices à l'accumulation des particules en suspension dans le fleuve sont principalement les lacs fluviaux (les lacs Saint-François, Saint-

Louis et Saint-Pierre; voir figure 13a et 13b pour le lac Saint-François), et le delta de Sorel. En général, la partie centrale du fleuve est considérée comme un couloir de transport des particules, tandis que les rives sont généralement le lieu de déposition et d'accumulation de sédiments (figure 10b, Chapitre III). La présence de ces sédiments est problématique lors de travaux d'excavation (dragage). Car une remise en suspension des sédiments peut relarguer des particules contaminées.

Les principaux facteurs affectant la composition des sédiments de rivière sont les unités lithologiques du bassin, les effets hydrologiques, la culture des sols, le type de végétation, la présence de zones minéralisées et le relief des formations géologiques. Les zones d'enrichissement en métaux sont généralement observées dans la fraction argileuse (argile et silt) (Salomons et Förstner, 1984).

En résumé il faut retenir que:

- 1. Si la concentration des MES dans un cours d'eau est faible, alors c'est la partie dissoute qui assurera le transport de la majorité des contaminants.
- 2. Les particules en suspension sont un moyen de transport important pour les métaux toxiques et certaines substances organiques polaires.
- 3. Les sédiments de fond des cours d'eau sont un réservoir considérable pour l'enfouissement des métaux toxiques et des substances organiques. Cependant ces derniers ne constituent pas un réservoir définitif et peuvent être érodés ultérieurement (ex, remobilisation diagénétique).







Figure 13a et 13b: Bathymétrie et sites contaminées du lac St-François. *Source:* Fortin, Leclair et Sylvestre (1994).

3.1.2 Modes de substitutions des éléments chimiques dans les minéraux.

Une proportion importante de métaux comme le Cr, le Cu et le Zn proviennent de sources naturelles géologiques situées dans le bassin versant. La concentration de ces derniers dépendent du taux d'érosion du substrat, de la possibilité de transport et de leur présence dans les formations géologiques et dans les dépôts meubles provenant de la dernière glaciation.

Les éléments s'incorporent dans les minéraux selon différents modes de substitution. Les affinités de remplacement ou d'intégration des éléments chimiques dans un cristal sont fonction du rayon ionique, de la valence et de la configuration électronique des électrons. Les associations entre les éléments traces et les minéraux peuvent se produire au moment de la formation des roches dans une chambre magmatique. La séquence de cristallisation d'un magma est: gabbro-diorite-granodiorite-granite. La composition minéralogique de ces types de roches est présentée à la figure 14.



Figure 14 Composition des principales roches éruptives, Duchaufour (1991).

Les modes de substitutions sont principalement:

 Les éléments de remplacement, qui possèdent le même rayon ionique, mais une charge électrique différente ou semblable. Par exemple, le plomb (Pb), le rubidium (Rb) et le césium (Cs) peuvent remplacer le potassium (K) dans les feldspaths potassiques. Dans les silicates de fer (ex. pyroxènes, amphiboles et olivines) certains éléments (manganèse (Mn), cobalt (Co), zinc (Zn), lithium (Li), chrome (Cr) et vanadium (V)) peuvent remplacer les ions ferreux et ferrique (Fe²⁺, Fe³⁺), le magnésium (Mg) et l'aluminium (Al).

- Certains éléments sont des composantes des minéraux accessoires. Par exemple, le soufre (S) et le cuivre (Cu) composent les sulfures (ex. chalcopyrite); le bore (B) peut s'introduire dans les tourmalines; le zirconium (Zr) constitue principalement les zircons; le chrome (Cr) est une composante dominante des chromites et les terres rares sont des composantes l'apatite et la monzanite.
- 3. Des éléments peuvent être adsorbés dans les discontinuités du cristal ou dans les fissures. Par exemple, le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le manganèse (Mn) peuvent être adsorbés dans l'antigorite (serpentine); le Cu, le Cr, le tungstène (W) et le vanadium (V) seront concentrés dans les clivages (plan de liaisons ioniques faibles dans un minéral) de la biotite.

Ces métaux seront facilement remobilisés lors de la formation des sols. Le tableau 5 montre leur apparition dans la séquence de cristallisation magmatique.

Minéraux	Formules	Éléments associés
Olivine	Mg ₂ SiO ₄	Fe (II)*, Ni
Pyrite	FeS ₂	Ag, As, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, P, Pd, Sn, Te
Chromite	FeCr ₂ O ₄	V, Ti Co
Ilménite	FeTiO ₃	V, Co
Feldspath	MAlSi ₃ O ₈	Ba, Ca, K, Na, Rb, Sr, Pb, Eu
Amphibole	L ₁₄ Si ₁₆ O ₄ (OH) ₄	Ca, F, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti
Pyroxène	L_2SiO_6	K, Li, Mn, Na, Ti, Ca, Fe, Mg
Mica	KMg ₃ (OH) ₂ AlSi ₃ O ₁₀	Ba, F, Fe, Li, Mn
Apatite	$Ca_5(OH)(PO_4)_3$	As, F, Pb, Se, V, La-Lu, P
Monzanite	CePO ₄	La-Eu, Th
Xénotime	YPO ₄	Gd-Lu
Zircon	ZrSiO ₄	Hf, Pb, U
Pegmatites		Au, Be, Cs, Hf, La-Lu, Li, Nb, Sn, Ta, U,
		W, Y, Zr, Ar, C, H, He, Hg, N, O

 Tableau 5
 Minéraux et roches communs cristallisés dans une séquence magmatique.

Source: Salomons et Forstner, 1984. * Fer ferreux

3.1.3 La transformation des minéraux exposés aux facteurs érosifs.

L'altération des minéraux dans les formations rocheuses situées près de la surface modifie la signature géochimique, nuisant à l'identification des sources de sédiments. Les minéraux arrachés et transportés par les tributaires seront appauvries en certains éléments majeurs, particulièrement ceux qui sont très solubles (ex. Na₂O, CaO) (Nesbitt et Young, 1989). C'est pourquoi il importe de connaître la mobilité des éléments et leur comportement durant les processus épigénétiques affectant le socle rocheux (altération, météorisation, diagenèse et métamorphisme). La figure 15 montre les transformations minéralogiques lors de l'accroîssement de la météorisation chimique.



Figure 15 Changements dans les pourcentages de volume des minéraux en fonction de l'intensité de la météorisation. Dans les profils de météorisation des roches de Stone Mountain (Nesbitt et Young, 1989). Abbréviations: Kaol. - Kaolinite; Plag. - plagioclase; K-Feld. - feldspath potassique; C.I.A. - index d'altération chimique.

Les processus de l'altération sont physiques et chimiques. Les actions physiques sont essentiellement la microdivision des minéraux (ex. micas en argiles). Les mécanismes chimiques impliquent des agents d'altération: l'eau, l'oxygène, les acides minéraux ou organiques (Duchaufour, 1991). Les processus chimiques résultant de l'action de ces agents seront principalement: l'hydrolyse, l'oxydation, l'hydratation et la dissolution. La présence de dioxide de carbone (CO_2) favorisera la dissolution de certaines roches salines (calcaire) (Duchaufour, 1991). Dans les sols, l'activité biologique contribuera à l'altération des minéraux.

La météorisation chimique des minéraux communs tels les feldspaths, les amphiboles, les pyroxènes et les phyllosilicates entraîne la production de minéraux secondaires. En fonction de la composition initiale de la roche et de l'intensité de l'altération, des proportions variables de kaolinites, de smectites et d'illites peuvent être formées. Conséquemment les groupes de minéraux argileux qui se développeront dans les profils de météorisation sont fonction de la minéralogie primaire et de la distribution des minéraux dans la roche mère (Nesbitt et Young, 1989). Les premiers éléments à être lessivés sont le sodium (Na), le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le potassium (K), tandis que les autres éléments communs des roches sont beaucoup moins solubles, tels l'aluminium (Al), le fer (Fe), le titane (Ti) et la silice (Si). La mobilité des éléments est fonction du pH et pour certains du potentiel d'oxydoréduction (Eh) (ex. hydroxydes de Fe et de Mn). Dans un environnement réducteur, les conditions anoxiques du milieu réduisent de beaucoup la mobilité des éléments tels que l'uranium (U), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le cobalt (Co) (Salomons et Förstner, 1984).

Les principales composantes des roches et des sols altérés sont:

1. des minéraux primaires réfractaires inchangés (exemples: zircon, chromites);

2. des argiles (plagioclases transformés en argiles);

3. des hydroxydes de fer;

4. de la matière organique.

L'examen microscopique de la MES (échantillons d'août 1994) récoltée après la filtration permet de démontrer que la MES qui se retrouve dans les rivières a déjà subit les premières phases de l'altération. En effet, les minéraux phyllosilicatés ont été transformés en argiles. Les argiles sont des minéraux très fins, sur les filtres ils constituent la matrice entre les minéraux plus grossiers (feldspaths, amphiboles, biotites). Les résultats des analyses au spectromètre associé au microscope électronique à balayage sont présentés au chapitre VI et dans l'annexe 6.

Mittleburg (1988) décrit le comportement des éléments majeurs et traces durant les processus de météorisation qui affectent les roches. La mobilisation et la redistribution des éléments traces lors du processus de météorisation sont affectées par plusieurs processus, comme la dissolution des phases minérales primaires, la formation de phases secondaires, l'oxydo-réduction, le transport de minéraux dissous, la coprécipitation et l'échange d'ions entre les différents minéraux (Mittleburg *et al.*, 1988).

En raison de la présence de nombreuses fractures, les roches granitiques ne sont pas altérées de façon homogène. Le processus de dissolution est par conséquent amplifié dans les zones de fissures. La kaolinite et la gibbsite sont les principaux produits d'altération dans ces zones de lessivage intense des sels. Un aspect important de la météorisation est l'oxydation. La mobilité des ions de Fe et de Mn dépend principalement des conditions d'oxydo-réduction du milieu. Ces deux ions sont modérément solubles en conditions réductrices et très insolubles sous des conditions oxydantes (Mittleburg *et al.*, 1988).

L'altération des feldspaths entrainera un lessivage des éléments Na, Ca et K et celle des biotites occasionne une perte de Mg. Le Rb et le Cs (principalement contenus dans les feldspaths potassiques) sont présents en traces dans les roches. Possédant un large rayon ionique ils seront préférentiellement retenus dans la roche, contrairement au K qui sera partiellement lessivé. Le comportement géochimique du Sr dans la roche est similaire à celle du Ca, c'est pourquoi sa concentration diminue avec le degré d'altération. L'indice d'altération chimique (« Chemical Index of Alteration »: CIA) est une mesure du degré de météorisation (Nesbitt et Young, 1989).

En ce qui concerne les éléments théoriquement immobiles, en raison de leur propriété réfractaire, tels le Zr, l'Hf, le Ti et le Th, ils se comportent en accord avec les prédictions même sous des conditions de météorisation extrêmes. De la même façon le V, Nb, Sc et Ta ne sont pratiquement pas expulsés des formations rocheuses lors des processus de météorisation chimique (Mittleburg *et al.*, 1988). L'U peut montrer soit un enrichissement ou un appauvrissement dans les profils de sols. Plusieurs facteurs contrôlent sa distribution: les conditions d'oxydo-réduction et la complexion avec des phosphates, des carbonates et de la matière organique (Mittleburg *et al.*, 1988).

3.2 Utilisation des terres rares et des éléments traces dans les sciences de la Terre

Les terres rares sont composé des lanthanides (de La à Lu), de l'yttrium (Y) et du scandium (Sc). Les principaux éléments traces utilisés en géochimie pour étudier les transformations du manteau et de la lithosphère lors de son évolution, sont des éléments très immobiles dans les milieux naturels tels que le niobium (Nb), le thorium (Th), le tantale (Ta), l'hafnium (Hf), le zirconium (Zr), le scandium (Sc), le cobalt (Co) et l'yttrium (Y).

3.2.1 Caractéristiques et comportement géochimique des terres rares dans les milieux naturels.

Avant d'aborder la caractérisation géochimique de la MES des principaux tributaires du fleuve, nous résumerons ici quelques principes fondamentaux régissant le comportement des terres rares dans les systèmes géologiques. L'étude du fractionnement des terres rares est l'un des principaux moyens permettant d'évaluer indirectement les processus pétrogénétiques responsables de la différenciation de la lithosphère continentale (figure 16). Les teneurs en lanthanides des roches permettent de proposer des hypothèses sur l'évolution chimique de la Terre et des processus responsable de la formation de la croûte terrestre.

Étant peu solubles et relativement immobiles dans les profils d'altération des roches et des sols, les terres rares sont très utiles dans les études portant sur les milieux sédimentaires (ex. Bathia et Crook, 1986). Les sédiments héritent leurs compositions en terres rares des roches sources des bassins versants, ce qui permet par une approche inverse, d'estimer quantitativement la provenance des sédiments et des roches sédimentaires (Ross, Guevara et Arribére, 1995). Connaissant leurs comportements chimiques dans les milieux naturels, nous pouvons donc les employer comme marqueurs géochimiques dans les études portant sur la détermination des sources de sédiments.



Figure 16 Les lanthanides contenus dans les différentes couches de la Terre normalisés au réservoir de référence des chondrites.

Les lanthanides forment un groupe de 15 éléments: du lanthane (⁵⁷La) au lutécium (⁷¹Lu). Par convention, on appelle ces éléments les terres rares. Les terres rares incluent également les éléments qui sont membres du même groupe chimique sur le tableau périodique, soit le Sc et l'Y. On retrouve ces éléments en traces (teneurs mesurées en mg/l (10⁻⁶) et en μ g/l (10⁻⁹)) dans les roches. Dans la littérature scientifique, on sépare ces éléments en deux sous-groupes: les terres rares légères du La à l'Eu et les terres rares lourdes du Gd au Lu. Le Pm est un élément instable de courte demi-vie et sa présence dans des échantillons de sédiments peut être utilisée comme indicateur d'une contamination provenant de centrales nucléaires (figure 17).

Le rayon ionique des lanthanides diminue progressivement avec l'accroissement du numéro atomique (Henderson, 1984, Michard, 1989 et figure 17). Ce phénomène provient de la contraction des orbitales électroniques des lanthanides. Les lanthanides lourds possédent un rayon ionique plus petit, ils auront tendance à former des liens plus forts avec certains autres éléments (ex. par adsorption, coprécipitation) et à se substituer plus facilement dans les structures cristallines des minéraux. Le degré de fractionnement des lanthanides peut être visualisé qualitativement grâce à une représentation graphique adéquateen (ex. représentation d'un enrichissement en terres rares légères ou en terres rares lourdes dans un échantillon normalisé par rapport aux chondrites, ces rapports éliminent l'effet en dents de scie). Numériquement, le degré de fractionnement relatif des lanthanides peut être représenté par les rapports [La/Sm]_N et [Tb/Yb]_N ou «_N» est le rapport du réservoir de référence (ex. chondrites).

Le tableau 6 montre les principales substitutions entre les terres rares et les éléments majeurs. Les lanthanides légers possèdent un rayon ionique plus large, ils occuperont donc des sites plus grands et vice versa.

Tableau 6 Su	Substitutions des lanthanides avec les éléments majeurs.				
Élément	Rayon ionique	Élément	Rayon ionique		
Na ⁺	1.02	Terres rares légères			
Ca ²⁺	1.00	C C			
Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Na	²⁺ 1.18	Eu ²⁺	1.17		
Source: Henderson	1084				

Henderson, 19

Le diamètre relativement large des rayons ioniques des lanthanides légers réduit les interactions covalentes et électrostatiques et tend à prévenir la complexation avec d'autres éléments. En solution, les terres rares trivalentes peuvent former des paires d'association avec CO⁻, Br⁻, I⁻, NO³⁻, Cl⁻, F⁻ et SO⁴⁻. À de très hautes températures (>750^oC) et en présence de fluides riches en CO₂ les terres rares peuvent être extrêmement mobiles. À l'opposé, dans un environnement anhydre elles sont relativement immobiles.

Lors de la formation des roches ignées au cours du refroidissement d'une chambre magmatique, les terres rares légères, plus incompatibles, seront concentrées dans le liquide résiduel et incorporées dans les roches qui se forment tardivement dans la séquence magmatique (ex. rhyolites, granites, syénites).

Un autre facteur qui limite la capacité des terres rares à se substituer dans la structure des minéraux est leur valence (l'état d'oxydation ionique) (Henderson, 1984). Dans les milieux naturels elle est généralement de +3. Cet état d'oxidation est relativement peu commun chez les autres éléments, ce qui implique un faible potentiel de substitutions isomorphiques. L'europium et le cérium sont deux terres rares pouvant se retrouver sous différentes valences. Ces lanthanides sont particulièrement utiles pour mesurer indirectement les conditions d'oxydo-réduction dans les systèmes magmatiques et hydrothermaux (Eu⁺²/Eu⁺³) et océaniques (Ce⁺⁴/Ce⁺³). Par exemple, lors de la différentiation anhydre d'un basalte (faible pH₂O, faible fO₂) l'Eu⁺³ se tranforme en Eu⁺² ce qui permet une substitution avec le Sr^{+2} et le Ca^{+2} des plagioclases (tableau 6 et figure 17). Ceci explique la formation des anomalies négatives en Eu des andésites, des rhyolites et de nombreux granitoïdes (Henderson, 1984).

Dans les milieux estuariens ou océaniques l'anomalie du cérium est utilisée afin d'estimer le rôle de certains processus d'oxydo-réduction responsables du fractionnement du Ce (Sholkovitz, 1992). L'oxydation du Ce³⁺ en Ce⁴⁺ résulte en la formation d'un composé moins soluble que les complexes de lanthanides trivalents. La mesure de l'étendue du fractionnement du Ce peut être obtenue par le calcul de l'anomalie du cérium. On obtient l'amplitude de l'anomalie en divisant l'abondance du Ce dans l'échantillon par la quantité théorique de Ce, mesurée en extrapolant les teneurs en La et en Nd. Une anomalie comprise entre 0 et 1 est négative.

La figure 17 montre les terres rares en ordre de numéro atomique croissant en fonction de leur rayon ionique. Le Ce est présenté comme la seule terre rare pouvant se transformer en ion de valence +4 dans les milieux sédimentaires oxidants. Les études de James, Elderfield et Palmer (1995) et de Michard (1989) ont démontré que les terres rares légères et l'europium sont fractionnés lors de l'hydrothermalisme de haute température (T plus grandes que 350°C) des fonds océaniques (figure 18).



Figure 17

Le rayon ionique des terres rares. Michard, 1989



Figure 18 Spectres des terres rares normalisées au réservoir de référence des chondrites des fluides hydrothermaux de Broken Spur (James *et al.*, 1995).

En pratique, on considère l'ensemble des terres rares dans l'interprétation des résultats, car elles tendent à apparaître en groupe dans l'environnement. Elles ont une affinité avec les formations rocheuses (lithophiles) et sont relativement immobiles lors du métamorphisme, du transport des sédiments et durant les processus d'altération, d'érosion et de diagenèse des sédiments (Bathia et Crook, 1986, et Henderson, 1984).

L'analyse des roches ou des sédiments par activation neutronique/instrumentale (INAA) permet de mesurer quantitativement les concentrations de 8 lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu). À l'opposé l'analyse par ICP-MS permet de mesurer l'abondance des 14 lanthanides. Ce sont ces derniers résultats qui seront utilisés dans ce projet.

3.2.2 Présentation des résultats d'analyse des terres rares.

En sciences de la Terre, les résultats d'analyse de terres rares sont généralement présentés sous la forme d'un graphique. Ce graphique présente des spectres de terres rares, dont l'abscisse comporte les terres rares par ordre de numéro atomique croissant et l'ordonnées les teneurs en terres rares de l'échantillon divisées par les teneurs d'un standard de référence (ex. La Flèche *et al.*, 1994, et Sun et McDonough, 1989). On normalise les concentrations en terres rares d'un échantillon en les divisant par les valeurs d'un réservoir de référence (processus de normalisation). Certains réservoirs sont plus fréquemment utilisés, comme ceux des météorites de composition chondritique (chondrites) et du NASC (North American Shale Composite, Gromet *et al.*, 1984; tableau 7). Ce dernier reflète approximativement la composition moyenne de la partie supérieure de la croûte continentale nord-américaine.

Tableau 7	Les réserv	oirs les plus	s fréquen	ts renco	ontrés dan	is les public	ations sc	ientifiq	ues.
Lanthanides	Chondrite	Manteau	NASC	UC	AAUC	CANSHD	PAAS	AAS	Basalte
		Primitif							
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
La	0.315	0.687	31	30	12.6	32	38	12.6	13.2
Ce	0.813	1.775	67	64	26.8	65	80	26.8	32
Pr	0.116	0.276							3.2
Nd	0.597	1.354	33	26	13	26	32	13	18
Pm									
Sm	0.192	0.444	5.6	4.5	2.78	4.5	5.6	2.8	4.4
Eu	0.072	0.168	1.2	0.88	0.9	0.94	1.1	0.9	1.52
Gd	0.259	0.596							5
Tb	0.049	0.108	0.85	0.64	0.48	0.48	0.77	0.48	0.85
Dy	0.325	0.737							5.2
Ho	0.073	0.164							1.05
Er	0.213	0.48							2.7
Tm	0.03	0.074							0.37
Yb	0.208	0.493	3.1	2.2	1.79	1.5	2.8	1.8	2.2
Lu	0.032	0.074	0.46	0.32	0.28	0.23	0.5	0.28	0.31

Manteau Primitif: Sun et McDonough, 1989.

CANSHD: Average chemical composition of the Canadian Precambrian Shield (Shaw et al., 1967; 1976). Chondrite: Taylor et Gorton, 1977.

NASC: North american shale composite (Gromet et al., 1984).

UC: Weaver et Tarney, 1984.

AAUC: Taylor et McLennan, 1981.

PAAS: Post-Archean average Australian shale (Nance et Taylor, 1976).

AAS: Average Archean sedimentary rocks (Australia) (Taylor et McLennan, 1985). Basalte: Henderson, 1984.

Il est important de rappeler dans cette section que les abondances en terres rares des chondrites représenteraient la composition de la nébuleuse solaire lors de la formation de notre système planétaire. Les terres rares ont subi un premier fractionnement lors de l'agrégation des astres dans l'univers et un second lors de la différentiation interne de la Terre (formation du noyau, différentiation du manteau et de la lithosphère continentale). Le tableau 8 et la figure 19 compare les teneurs en lanthanides entre les chondrites, le manteau primitif et le manteau appauvri asthénosphérique de la Terre.

Lanthanides	Chondrite C1	Manteau	D.M.	
······································		primitif		
La	0.237	0.687	0.334	
Ce	0.612	1.775	0.93	
Pr	0.095	0.276		
Nd	0.467	1.354	0.992	
Sm	0.153	0.444	0.378	
Eu	0.058	0.168	0.156	
Gd	0.2055	0.596	0.55	
Tb	0.0374	0.108		
Dy	0.254	0.737	0.7	
Но	0.0566	0.164		
Er	0.1655	0.48	0.458	
Tm	0.0255	0.074		
Yb	0.17	0.493	0.475	
Lu	0.0254	0.074	0.072	

 Tableau 8
 Teneurs en lanthanides des réservoirs représentant les conditions originales de la formation du système planétaire.

Chondrite C1: Sun et McDonough, 1989

Manteau primitif terrestre: Sun et McDonough, 1989

D.M.: Depleted mantle, composition représentative de la composition moyenne de l'asthénosphère terrestre (McCulloch et Benneth, 1994).



Les lanthanides par ordre de numéro atomique

Figure 19 Comparaison entre les trois réservoirs représentant les teneurs en lanthanides progressives du système planétaire. D. M.: "depleted mantle".

En observant la figure 20, qui représente les teneurs en terres rares dans les chondrites, on remarque une variation des abondances en terres rares en fonction du numéro atomique. Ces variations résultent de la nucléosynthèse et de fluctuations dans l'énergie de liaison des atomes. Par conséquent, les atomes de numéro atomique pair sont structurallement plus stables et donc plus abondants. Il est à noter que l'on retrouve aussi ces variations à l'échelle du système solaire. Ces graphiques en « dents de scie » (effet Oddo-Harkins) des teneurs en terres rares dans un échantillon sont difficiles à interpréter. Afin d'obtenir une relation linéaire, selon le numéro atomique des terres rares, il est nécessaire de normaliser les teneurs à des réservoirs de référence (tableaux 7 et 8). Cette étape de normalisation permet de connaître le facteur d'enrichissement des terres rares dans l'échantillon analysé par rapport au réservoir de référence en éliminant les fluctuations dues au numéro atomique. Les schémas des figures 21a et 21b sont des exemples de l'effet de la normalisation d'un échantillon.













Figure 21 a) Linéarisation entre les terres rares contenues dans la MES de la rivière Saint-François, tributaire du Saint-Laurent. Les concentrations de la figure b ont été normalisées au réservoir de référence chondritique (Taylor et McLennan, 1985) afin d'éliminer les fluctuations entre les éléments de numéro atomique pair et impair retrouvées dans la figure a.

3.2.3 Fractionnement des terres rares par les processus magmatiques.

La cristallisation fractionnée est un des processus pétrogénétiques qui influence le plus la composition chimique des roches crustales. Les terres rares sont fortement électropositives (valence de ³⁺) et très incompatibles (élément réfractaire) dans les systèmes magmatiques. Elles se concentrent dans le liquide résiduel lors de processus de cristallisation fractionnée et se retrouvent enrichies dans les roches qui cristallisent tardivement (figure 22). Des minéraux comme le grenat-et les amphiboles ont la propriété de s'approprier les lanthanides lourds, tandis que des phases comme l'olivine et les plagioclases ne causent pas de fractionnement entre les terres rares trivalentes (Henderson, 1984).

21b





Figure 22a et 22b: Fractionnement des terres rares lors de la différentiation à basse pression d'un magma basaltique et lors de la fusion partielle du manteau asthénosphérique terrestre. Les échantillons de roche sont normalisés au réservoir des chondrites. le fractionnement entre les terres rares s'effectue lors de la cristallisation magmatique (22a) et durant la fusion partielle des péridotites (22b). Source: communication M. R. La Flèche, INRS-Géoressources (1994).

Une notion importante, celle du coefficient de partage (ou de distribution) s'applique dans le cas des terres rares en raison de leur très faibles concentrations (loi de Henry). La pression et la température ont relativement peu d'effets sur la valeur de ces coefficients (La Flèche, 1994). Les lanthanides lourds sont préférentiellement inclus dans la structure des minéraux lorsque le coefficient de partage est élevé. Les lanthanides légers comme le La et le Ce sont généralement exclus de la structure cristalline des minéraux et sont donc très incompatibles (coefficient de partage << 1).

Coefficient de partage:

C.P. (D ou K_d) = <u>concentration de l'élément dans le minéral</u> concentration de l'élément dans la phase liquide.

On mesure l'ampleur de l'anomalie en calculant une concentration d'europium théorique dans l'échantillon. Cette concentration est calculée en extrapolant une valeur d'Eu théorique à partir des teneurs en Sm et en Tb, qui sont respectivement de numéro atomique inférieur et supérieur. Cette teneur en europium extrapolée est représentée par Eu* et l'anomalie est obtenue par simple division de la teneur mesurée par la concentration calculée Eu/Eu*.

Anomalie de l'europium:

Eu/Eu* = Eu/0.072/(abs(Sm/0.192-(abs(Sm/0.192-Tb/0.049)/3))).

L'Eu se retrouve particulièrement concentré dans les complexes anorthositiques, qui représentent l'accumulation de plagioclases formés lors de la cristallisation des basaltes au tout début de la différentiation magmatique. L'analyse des substrats comme l'anorthosite démontrera des pics positifs en Eu (Prudêncio *et al.*,1994). Par contre, les roches qui cristallisent tardivement dans un liquide appauvri en Eu⁺², comme les rhyolites et les granites démontreront des anomalies négatives en Eu (figure 22a). À noter que le fractionnement de l'europium Eu⁺²/Eu⁺³ est impossible dans des conditions d'oxydoréduction de basse température. Par exemple dans l'eau d'une rivière (ou d'un océan) la forme Eu³⁺ domine.

Les terres rares sont également fractionnées lors de processus comme la fusion partielle du manteau. Étant fortement incompatibles (D<<1), elles sont expulsées en premier du matériel péridotitique lors de la fusion en décompression associée à la remonté adiabatique du manteau. Elles s'appauvrissent avec l'augmentation du taux de fusion, jusqu'à retrouver la composition très pauvre en terres rares de péridotites appauvries (figure 22b). On peut appliquer cette théorie à la composition de roches ignées juvéniles provenant de certaines formations géologiques du Québec (figure 23a et 23b).





Le fractionnement des terres rares se retrouve même à l'échelle des minéraux. Dans l'exemple de la figure 24, l'Eu est préférentiellement concentré dans les feldspaths et toutes les terres rares sont presque totalement incluses dans l'apatite (Henderson, 1984).



Figure 24 Concentrations normalisées au réservoir de référence des chondrites des terres rares analysées dans chaque phase minérale constituante d'une même roche (en pointillé). Les différentes courbes montrent bien la répartition des terres rares dans une roche. L'europium (Eu) se concentre dans les feldspaths et la presque totalité des terres rares est incorporée dans les apatites (minéral accessoire réfractaire). La roche provient de l'intrusion de Skaergaard (Henderson, 1984).

3.2.4 Spéciation chimique dans l'eau.

Les lanthanides sont très peu solubles dans les cours d'eau. Ils sont principalement concentrés dans la matière en suspension sous la forme de particules détritiques adsorbés sur les revêtements de colloïdes organiques ou de Fe et Mn. Un pourcentage important des lanthanides se retrouvent dans les colloïdes organiques dissous car leur diamètre maximal est inférieur à 0,45µm (Henderson, 1984). La matière organique contrôle en grande partie la chimie des lanthanides, un appauvrissement en terres rares lourdes sera observé en présence des colloïdes organiques, qui complexent plus fortement les lanthanides lourds (Elderfield, Upstill-Goddard et Sholkovitz, 1990).

Pour évaluer indirectement l'abondance de ces colloïdes, il suffit de mesurer les teneurs en fer dissous, car dans les conditions physico-chimiques des lacs et des rivières, le fer est fortement insoluble et s'adsorbe sur les colloïdes. Les concentrations en lanthanides sont plus élevées en milieu acide, en raison de l'abondance des colloïdes organiques dans les eaux continentales acides (Henderson, 1984).

52

3.2.5 Les terres rares dans les roches terrestres.

Dans les roches ignées mafiques (ex. Gabbros et basaltes) les minéraux suivant agissent comme concentrateurs de terres rares, par ordre de décroissance d'enrichissement: les clinopyroxènes, ensuite les feldspaths, les pigeonites, les micas, les orthopyroxènes, suivis des olivines qui sont particulièrement pauvres en terres rares.

Dans les roches granitiques, les terres rares sont principalement concentrées dans les minéraux accesssoires tels que, le sphène, l'apatite, le zircon et la monzanite. À l'exemple du zircon, ces minéraux tendent à concentrer surtout les terres rares légères. Dans les roches sédimentaires (ex. carbonates et grès), les terres rares sont souvent associées aux minéraux argileux. Ces derniers contiendront presque toutes les teneurs en terres rares et en Y de la roche (Condie, 1993). Les terres rares lourdes sont principalement contenus dans les zircons. Une étude de Roaldset (1975) a démontré que les minéraux phyllosilicatés (les argiles et les micas) ne concentrent pas les terres rares dans les roches ignées, mais ils les acquièrent par adsorption durant les processus de météorisation, alors que les argiles se forment.

3.3 Fractionnement des éléments traces par les processus sédimentaires.

La géochimie des éléments en traces et les terres rares est un outil essentiel dans la modélisation de la structure chimique de notre planète. Elle permet de décrire l'origine et le mode d'évolution des roches ignées, ainsi que des continents. Les terres rares sont relativement résistantes aux processus de météorisation et d'altération. Elles sont connues comme étant fractionnées selon la nature des formations géologiques étudiées (Henderson, 1984).

L'étude de la signature en éléments traces et en terres rares est facilitée dans la fraction sédimentaire fine, car les processus du fractionnement mécanique des terres rares affectent essentiellement les particules grossières du sédiment (Cox et Lowe, 1995a et b). Par exemple, dans un grès les minéraux lourds (zircon, sphène, apatite) qui contiennent un fort pourcentage des terres rares, sont préférentiellement ségrégés (La Flèche et Camiré, 1996). En comparaison, les terres rares sont plus fréquement distribuées dans la partie granulométrique fine. En outre, les terres rares dans les roches sédimentaires clastiques sont préférentiellement distribuées dans la fraction fine (< 2 μ m) (Condie, 1993).

Étant donné que les terres rares et quelques éléments traces sélectionnés contenus dans la partie fine des sédiments clastiques terrigènes ne sont pas fractionnés durant la météorisation, le transport, la déposition, la diagenèse et les épisodes métamorphiques subséquents, les données géochimiques des sédiments fins permettent d'estimer l'évolution de la composition de la croûte continentale (Bathia et Crook, 1986)..

David et Gariépy (1987) ont suggéré que la corrélation entre deux éléments indique un comportement géochimique similaire durant les processus de sédimentation. Par exemple, le La et le Th montrent de très fortes corrélations dans les systèmes sédimentaires. Les paires d'éléments qui montrent des variations géochimiques cohérentes sont principalement:

- 1) l'U et l'Hf (présents dans les zircons) sont positivement corrélés;
- 2) le La et le Ta qui sont positivement corrélés;
- 3) l'Yb est incorporée dans le zircon et montre une bonne corrélation avec l'Hf;
- 4) corrélation positive entre le Sc et le Cr: dans les systèmes crustaux, ils sont tous les deux des éléments compatibles, le Sc un peu plus, ils sont normallement inclus dans les phases minérales mafiques et ultramafiques (clinopyroxènes, chromites), cela indique la présence de sources mafiques ou ultramafiques.
- 5) le Sc est aussi positivement corrélé avec l'Y et plus la composante mafique est abondante, plus les terres rares lourdes sont abondantes;
- 6) le Rb présente aussi un comportement cohérent, ce qui démontre qu'il n'a pas été ajouté au sédiment en provenance de l'océan durant la diagenèse.

Certaines relations nous donnent des indications sur la source des formations rocheuses étudiées: le graphique La/Yb vs La indique le taux de fractionnement des terres rares légères contre les terres rares lourdes; La/Yb vs Sc/Cr, évalue la quantité des composantes mafiques dans les shales. Noter que dans les processus de recyclage crustal, le Sc est généralement plus compatible que le Cr. Le Sr est un élément très mobile, dont le patron de dispersion à travers les âges géologiques est très erratique.

En moyenne, les shales d'Abitibi sont caractérisés par des teneurs en Li, K, Rb, Ba, Sm et Nd significativement plus basses que celles des échantillons plus jeunes (Dia *et al.*, 1990). Ceci va dans le sens de l'hypothèse générale d'une croûte continentale qui s'enrichie en éléments lithophiles au cours du temps par des processus de recyclage interne. La composition des sédiments qui dérivent de l'érosion des roches de la province du Grenville confirme que cette province contient une grande quantité de croûte archéenne recyclée et aussi qu'une large proportion de matériel a été ajoutée à la croûte durant le milieu du Protérozoïque. La forte croissance en éléments lithophiles et en alcalis des shales post-Archéen témoigne de la différentiation interne de la croûte et le passage de l'activité magmatique sodique à potassique (Dia *et al.*, 1990).

3.3.1 Teneur et provenance des terres rares dans les roches sédimentaires.

Goldschmidt (1938) fut le premier à suggérer que l'effet d'homogénéisation des processus sédimentaires peut résulter en une distribution presque constante des éléments traces dans les roches sédimentaires. Les travaux de Taylor et McLennan (1985) ont montré que les spectres de terres rares des sédiments reflètent en général la composition et l'abondance des terres rares dans la croûte continentale supérieure.

Afin de démontrer la similarité de la composition en terres rares des shales de la croûte continentale supérieure, Taylor et McLennan (1985) ont considérés trois standards de shales composites continentaux (PAAS, NASC, ES) (figure 25). La remarquable uniformité des spectres de terres rares de ces shales composites supporte l'idée que la composition des shales est une bonne approximation de la composition en terres rares de la croûte continentale affleurante à la surface de la Terre.



Figure 25 Spectres normalisés aux chondrites des terres rares des shales composites NASC, ES et PAAS. PAAS: "Post archean average shale", Nance et Taylor (1976); NASC: "North american shale composite", Haskin *et al.* (1968); ES: "European shale", Haskin *et Haskin* (1966). Taylor et McLennan, 1985.

L'uniformité de ces spectres (figure 25) est particulièrement digne de remarque et supporte l'hypothèse que les spectres de terres rares dans les roches sédimentaires reflètent la composition de la croûte continentale supérieure exposée aux processus d'érosion et de météorisation. Les faits saillants de ces spectres sont caractérisés par: 1) de fortes abondances par rapport au réservoir des chondrites, 2) l'enrichissement en terres rares légères, 3) le spectre plat des terres rares lourdes et 4) l'anomalie négative en europium. On peut comparer ces spectres de terres rares à ceux des granodiorites.

Il a été démontré que les ETR sont transportés quantitativement dans la charge particulaire des cours d'eau (Wronkiewicz et Condie, 1987). Malgré l'existence d'un fractionnement des terres rares dans les profils de sols, l'érosion des sols et le mélange des particules dans les cours d'eau ont pour effet de réhomogénéiser la signature en ETR (Condie, 1991). Outre le caractère peu mobile des terres rares durant les processus se-condaires qui affectent la composition des roches. Les terres rares ont un temps de résidence relativement cours dans l'eau de mer (Wronkiewicz et Condie, 1987). La figure 26 situe les terres rares dans un diagramme de concentration des éléments dans l'eau de mer en fonction du temps de séjour des éléments (Landry et Mercier, 1992).



Figure 26 Relation entre les temps de séjour et les concentrations des principaux éléments dissous dans l'eau de mer. Landry et Mercier, 1992.

La majorité des éléments des éléments traces peuvent subir un lessivage durant la météorisation chimique des minéraux. Ceux ne formant pas d'oxydes ou ne participant pas la formation de minéraux d'altération secondaires sont soit mis en solution, soit adsorbés sur la surface des argiles (Cox et Lowe, 1995a). La mise en solution des éléments traces n'est ainsi généralement pas contrôlée par la stabilité des espèces minérales, sauf lorsqu'il s'agit de phases minérales résistantes à l'érosion, comme les zircons, les chromites et les oxides de Fe-Ti (Cox et Lowe, 1995a). Les éléments Th, Sc et ETR sont considérés comme les moins solubles dans les différents environnements et l'appauvrissement des teneurs est infinitésimale dans les formations près de la surface de la croûte terrestre.

En général, le métamorphisme ne semble pas affecter substantiellement la distribution des terres rares dans les roches. En effet, les fluides hydrothermaux ont des concentrations très faibles en terres rares (Cox et Lowe, 1995a). En bref, les processus de météorisation, de transport et de recyclage des sédiments ont comme conséquence principale d'appauvrir les roches en éléments solubles, comme le Sr et l'U (Cox et Lowe, 1995a; figure 27), tandis que les éléments traces (par exemple le Th et l'Y) seront conservés dans les détritus clastiques à travers les âges géologiques. Un enrichissement relatif en ces éléments est noté par rapport à l'abondance des autres éléments lessivés (figure 27).


Figure 27 Évolution de la concentration en éléments traces dans les sédiments fins clastiques dans le temps. A) Différences dans les patrons d'évolution dans un système de recyclage de sédiments, pour les éléments insolubles et solubles. B) Pour les éléments imcompatibles et compatibles. Cox et Lowe (1995a).

Des données de terres rares provenant de l'étude de la matière en suspension des plus grands fleuves du monde (ex. Amazone, Congo, Ganges, Garonne et Mékong) ont été comparées au standard du PAAS, représentant la composition moyenne des shales post-Archéen (figure 28). Le résultat montre que la zone hachurée (teneurs en terres rares dans la MES des fleuves) est similaire au spectre de terres rares du PAAS. Le léger enrichissement en terres rares est probablement relié à la présence de sédiments fins dans les rivières (Taylor et McLennan, 1985).



Figure 28 Diagramme des terres rares normalisées aux chondrites montrant le champ occupé par les sédiments de rivières modernes. Taylor et McLennan, 1985.

Les réservoirs de référence couramment utilisés dans la littérature scientifique (ex. NASC, PAAS) montrent des spectres des terres rares normalisées aux chondrites semblables à ceux représentant la moyenne de la croûte continentale supérieure (Condie 1991). En outre, ils sont relativement enrichis en terres rares lourdes comparativement aux réservoirs de référence de la croûte supérieure archéenne et protérozoïque (figure 29). Selon Condie (1991) les réservoirs de référence PAAS et NASC sont représentatifs de la distribution des terres rares dans les matériaux détritiques.





Dans une roche, les terres rares sont préférentiellement localisées dans certains minéraux. Les minéraux lourds retrouvés dans les roches sédimentaires, jouent un rôle important dans le fractionnement géochimique associé à la ségrégation des minéraux lourds (Taylor et McLennan, 1985). La figure 30 montre les teneurs en terres rares normalisées aux chondrites dans différents minéraux communément observés dans les sédiments. Les lanthanides en général sont enrichis dans des minéraux accessoires comme les zircons et les lanthanides lourds sont particulièrement concentrés dans des phases comme

le grenat.



Figure 30 Diagramme des terres rares des minéraux lourds communs normalisées aux chondrites. Taylor et McLennan, 1985.

L'accumulation de minéraux lourds et le recyclage des sédiments peut considérablement compliquer l'interprétation de la provenance des sédiments, en produisant des variations chimiques irrégulières pour certains éléments traces (La Flèche et Camiré, 1996). Par exemple, le zirconium et l'Hf peuvent être concentrés dans la fraction grossière des sédiments, due à une accumulation du zircon. Une addition de seulement 0,05% de zircon peut induire une augmentation des teneurs en Hf par un facteur 4 (La Flèche et Camiré, 1996). De la même manière, l'abondance des terres rares et du Th peut également être affectée par l'accumulation des minéraux réfractaires, comme la monzanite, l'apatite, le zircon et la titanite. Les concentrations en Co, V et Cr sont reliées avec la présence des oxides de Fe-Ti et des minéraux ferro-magnésiens (La Flèche et Camiré, 1996). La figure 31 montre que dans certains cas de sédimentation détritique l'accumulation des minéraux lourds n'a pas d'effet significatif sur la signature géochimique de la roche totale (ex. sédiments de Golden Pond, La Flèche et Camiré, 1996). De très faibles corrélations existent entre les terres rares légères et le'Th, les terres rares lourdes et l'Hf et entre le rapport Ta/La et le Ti (figure 31). Le rapport Ta/La ne montre pas de fractionnement inportant, ce qui indique la faible accumulation des phases minérales lourdes, comme le zircon et la titanite. Ces phases entraînent normalement un accroissement des teneurs en Th, Hf et Ta (La Flèche et Camiré, 1996).





Condie, Dengate et Cullers (1995) ont démontré l'importance des processus pédogéochimiques sur l'enrichissement résiduel des sols en terres rares. Les terres rares peuvent être mobiles durant les stages précoces de la météorisation. Par exemple, le Ce⁺³ peut être oxidé en Ce⁺⁴ et être fractionné par rapport aux autres ETR. Cependant, le transport des particules arrachées des sols vers les cours d'eau permet aux terres rares de retrouver une composition semblable aux shales (Condie, Dengate et Cullers, 1995).

Dans l'exemple de météorisation d'un socle granodioritique, Condie *et al.* (1995) montrent que les teneurs en terres rares, à l'exception de l'Eu, augmentent en fonction de la profondeur dans les profils de sols. Le maximum des concentrations en terres rares est atteint entre 1-5 m de profondeur (Condie, Dengate et Cullers, 1995). Il est intéressant de souligner que les spectres de terres rares normalisées aux chondrites montrent un enrichis-

sement en terres rares lourdes dans la granodiorite parente, dans les profils de météorisation et dans les sédiments (figure 32).



Figure 32 A) Distribution des terres rares normalisées au réservoir de référence des chondrites dans la roche parente (CR1-1, 1-2) et dans la roche météorisée. B) Distribution des terres rares normalisées au réservoir de référence des chondrites dans la roche parente (CR1-1), dans le profil météorisé et dans trois roches sédimentaires (Fo-1, 3 shales et Fo-ss, sandstone) (Condie, Dengate et Cullers, 1995).

CHAPITRE IV

MÉTHODOLOGIE

Des échantillons d'eau ont été prélevés à l'embouchure des tributaires et dans le fleuve Saint-Laurent. Deux séries d'échantillonnage ont été effectuées, en période d'étiage (août 1994) et en période de crues (mai 1995). Les activités de terrain ont duré du 8 au 12 août 1994 pour la première campagne d'échantillonnage. Les échantillons prélevés ont été conservés à l'obscurité et à une température de 4^oC durant cette semaine. Ils ont par la suite été filtrés au laboratoire de l'INRS-Géoressources. La seconde campagne d'échantillonnage s'est étalée sur un mois (mai 1995). Lors de la seconde campagne, les échantillons prélevés durant la journée ont été filtrés le jour suivant au laboratoire du Centre Saint-Laurent. Cette précaution était nécessaire afin de minimiser les chances de contamination des échantillons (principalement pour les dupliquats d'échantillons récoltés pour des analyses de mercure particulaire effectuées par M^{me} Bernadette Quémerais, du Centre Saint-Laurent).

Les filtres contenant la MES ont été séchés et conservés jusqu'à l'étape de minéralisation pour les analyses à l'ICP-MS. Le protocole de minéralisation développé pour ce projet est décrit à l'annexe 5. Le contrôle de qualité des analyses à l'activation neutronique et à l'ICP-MS complète ce chapitre.

4.1 Localisation des prélèvements.

Pour la campagne d'échantillonnage, vingt-trois rivières et quatre stations dans le fleuve Saint-Laurent ont été échantillonnées. Les stations fluviales sont situées: à Cornwall, en face de Sorel, dans le lac Saint-Pierre près de Nicolet et près de la centrale nucléaire de Gentilly (figure 2 et annexe 3).

4.2 Protocole d'échantillonnage et de filtration des échantillons

4.2.1 Échantillonnage en période d'étiage (août 1994)

Le prélèvement des échantillons d'eau fut effectué en période d'étiage, au mois d'août 1994. Les conditions climatiques étaient trop pluvieuses au mois de juillet, entraînant une augmentation des niveaux d'eau, une érosion plus intense, causée par le ruissellement et une remise en suspension des MES. Ces variations nuisent à un échantillonnage représentatif de l'érosion des formations rocheuses du bassin versant. En général, l'endroit privilégié d'échantillonnage se situe à l'embouchure et au centre des tributaires. Ce choix est dicté par la nécessité d'intégrer le signal géochimique global des charges particulaire et dissoute des tributaires. Il fut cependant important d'éviter la zone de mélange entre l'eau des rivières et celle du fleuve, surtout dans les secteurs affectés par les marées à l'est du lac Saint-Pierre. La profondeur de prélèvement des échantillons est d'environ 0,3m, indépendamment de la profondeur de la rivière et de la période saisonnière.

Le conditionnement des bouteilles d'échantillonnage, la filtration et la préparation des échantillons pour les analyses furent effectués au laboratoire de géochimie de l'INRS-Géoressources. Les bouteilles d'échantillonnage en polyéthylène d'une capacité de 1 litre ont été conditionnées à l'acide nitrique et chlorhydrique (20 % HCl Aristar, 10 % HNO₃ Aristar). De l'eau ultrapure de résistivité 18,2 mohm (système Milli-Q μ V Plus de Millipore) a été utilisée pour toutes les manipulations de laboratoire.

Lors de la première campagne d'échantillonnage, les échantillons ont été préservés quotidiennement dans des glaciaires à 4^0 C et à l'obscurité. La filtration fut effectuée la semaine suivante au laboratoire. Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur le terrain (pH, Eh, conductivité, température et oxygène dissous) à l'aide d'une sonde aquatique multi-paramètres de type YSI 6000. Ces paramètres permettent de caractériser le milieu aquatique des tributaires échantillonnés en connaissant le degré d'oxydo-réduction (Eh), leur acidité (pH), la quantité d'ions dissous dans l'eau (conductivité) et le degré d'oxygénation de l'eau des rivières (oxygène dissous). La vitesse de courant fut mesurée à l'aide d'un courantomètre de type Global. Les données physico-chimiques de la campagne d'échantillonnage sont présentés en annexe 5.

Les échantillons d'eau (environ 1L) ont été filtrés sous vide dans une hotte à flux laminaire de classe 100 sur des filtres en polycarbonate (Millipore) de 0,45 μ m. Le séchage des filtres a été effectué dans un dessicateur pendant au moins 24 heures. Ils ont été pesés (balance électronique de précision au 10millième) avant et après la filtration pour connaître la quantité de MES récoltée pour chaque tributaire, puis conservés dans des boîtes de pétri. L'eau filtrée fut préservée en l'acidifiant (2% HNO₃, pH de 2) et en la conservant dans une chambre froide à 4 ^oC et dans l'obscurité pour prévenir l'activité bactérienne. Pour les analyses d'eau à l'ICP-MS, les échantillons ont été concentrés environ 10 fois par évaporation (chauffés à environ 150°C dans des béchers en Teflon© et dans la hotte à flux laminaire), afin d'augmenter les concentrations très faibles des éléments en ultratraces comme les lanthanides et les actinides.

4.2.2 Échantillonnage en période de crues (mai 1995).

Certaines modifications méthodologiques ont été planifiées lors de la seconde campagne d'échantillonnage. Cette sous-section énoncera seulement les variantes au protocole de la première série d'échantillonnage de 1994.

Lors de la seconde campagne d'échantillonnage, le prélèvement des échantillons d'eau fut effectué en période de crues printanières au mois de mai 1995. Comparativement à la campagne de 1994, l'emplacement des stations à l'embouchure des tributaires ont été répétées à quelques dizaines de mètres près. Dans certaines rivières, le moyen (par bateau, d'un quai ou à pied) d'échantillonnage a été modifié en fonction des possibilités physiques d'atteindre le site et des conditions météorologiques. En effet, le niveau d'eau était plus élevé au printemps, donc certains sites accessibles en août 1994 ne l'étaient plus. Les plus grandes variations dans la localisation des prélèvements sont dans les stations fluviales, en raison du manque de disponibilité d'une mise à l'eau du bateau.

La décontamination et le prélavage des bouteilles d'échantillonnage, la filtration et la préparation des échantillons pour les analyses furent effectués au laboratoire du Centre Saint-Laurent. Cette fois-ci, les bouteilles ont été transportées sur le terrain remplies d'eau ultra-pure et acidifiées (1% HNO₃), et emballées dans deux sacs en polyéthylène pour prévenir les écoulements d'eau acidifiée et la contamination par la poussière.

Les échantillons ont été préservés dans des glaciaires à 4^o C et à l'obscurité. La filtration a été effectuée le jour suivant les prélèvements. Les échantillons d'eau ont été filtrés sur un système Nalgène sous vide dans une hotte à flux laminaire sur des filtres en Teflon[©] hydrophiles (Millipore) de 47 mm et pores de 0,5 μ m, conditionnés (HNO₃ Seas-tar). Le séchage des filtres a été effectué dans une étuve ultra-pure de classe 100.

4.3 **Protocoles analytiques.**

4.3.1 Analyses par activation neutronique instrumentale (INAA) effectuées sur les échantillons de MES (août 1994).

Les analyses par INAA (activation neutronique instrumentale) ont été effectuées en novembre 1994 et celles par ICP-MS (spectrométrie de masse à source plasma) en janvier 1995. Ces deux séries d'analyses concernent les échantillons prélevés en août 1994. Les éléments analysés sont les actinides (U, Th), les alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba), les alcalins (Na, Rb et Cs), les lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) et Hf, Ta, Fe, Cr, Co, Ni, Zn, As et Au.

La préparation des échantillons pour l'analyse par activation neutronique consiste à prélever un aliquot du filtre (on divise le filtre en deux parties) et à les insérer dans un tube fermé en polyéthylène. Ensuite, les échantillons sont exposés durant deux heures aux radiations d'un réacteur nucléaire (McMaster, Ontario), puis les radiations émises pour chacun des échantillons sont comptées sur un détecteur gamma. Deux comptages à deux semaines d'intervalle sont nécessaire en raison des différences de demie-vie des différents éléments dosés. On normalise les résultats selon la quantité de MES présente sur chaque filtre et ainsi on obtient les résultats nets.

4.3.2 Spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) effectuées sur les échantillons de MES (août 1994 et mai 1995).

Ce type d'analyse requiert des échantillons liquides. La MES sur les filtres doit donc être dissoute. La digestion des échantillons s'effectue sous une hotte à flux laminaire et nécessite des manipulations très précises afin d'éviter la contamination du liquide. Les filtres en polycarbonate (échantillons d'août 1994 seulement) seront digérés durant le processus, il faut alors analyser des filtres sans MES pour connaître les blancs de filtres. Tandis que les filtres en Teflon© ne seront pas dissous dans le processus de digestion, ils seront laissés dans les bouteilles des échantillons digérés et acidifiés.

Le protocole à suivre est exposé en détails à l'annexe 4. Le matériel nécessaire est assez restreint: des contenants hermétiques en Téflon© de 15 et de 30 ml, une plaque chauffante, une micro-pipette, de l'eau ultra-pure Millipore© de type Milli-Q (18.2 mohm) et des acides Seastar© (nitrique HNO₃, chlorhydrique HCl, fluorhydrique HF et perchlorique HClO₄). Pour dissoudre l'échantillon il s'agit d'ajouter conjointement et successivement ces acides, puis de chauffer au moins 12 heures entre chaque digestion. Il est important de souligner que le Cl contenu dans l'acide chlorhydrique cause des interférences avec certains éléments dosés à l'ICP-MS. Il est donc recommandé d'évaporer à sec deux fois à la dernière étape en ajoutant de l'eau ultra-pure et de l'acide nitrique ultra-pure. Les standards internes nécessaires pour les analyses à l'ICP-MS (Re et Bi) et environ 1ml de HNO₃ sont ajoutés dans le résidu final, puis on complète à 10 ml avec de l'eau ultra-pure. Les échantillons sont près pour l'analyse.

4.3.3 Analyses effectuées sur les échantillons d'eau filtrés récoltés en août 1994.

Les échantillons d'eau filtrés en août 1994 ont pu être analysés pour les éléments traces, tandis que le temps a manqué pour ceux filtrés en mai 1995. Les éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K) ont été obtenu par absorption atomique (AA) et les métaux traces par AA couplée au four au graphite (Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Ni) et par ICP-MS (Rb, Sr, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U). Les anions (Cl⁻¹, NO₃⁻¹, PO₄⁻³, SO₄⁻²) ont été analysés dans les deux séries d'échantillonnage par chromatographie ionique Dionex-300 à l'INRS-Eau.

Le carbone inorganique et organique dissous (CID, COD) ont été mesurés dans les échantillons récoltés en mai 1995, au centre de recherche de l'INRS-Eau. Les méthodes d'analyse du COD et du CID sont expérimentales et propres à ce Centre. Le CID est obtenu par la détermination de carbone présent dans l'alcalinité carbonatée et bicarbonatée, ainsi que dans le dioxyde de carbone dissous, tandis que le COD est déterminé par l'élimination du carbone inorganique dans l'échantillon, sous forme de bicarbonates, de carbonates et d'acide carbonique. Noter que ces résultats ne sont pas présentés au chapitre V, car l'emphase de ce mémoire est axée sur les analyses de la MES.

4.3.4 Méthodologie des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la matière en suspension des tributaires du Saint-Laurent.

Les observations au MEB ont été effectuées sur les échantillons de matière en suspension récoltés en août 1994. Les résultats sont présentés sous la forme d'observations photographiques des minéraux et des textures observées dans la MES. Les minéraux sont analysés par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) couplé au MEB. Onze rivières représentatives des 23 échantillonnées ont été retenues pour les observations.

La méthodologie utilisée pour l'observation des échantillons au MEB consiste en:

- 1) coller un aliquot des filtres de MES sur une lame mince;
- 2) déposer un plaquage d'Au-Pd pour permettre la conductivité du MEB;
- balayage de l'échantillon à l'aide d'une faisceau de 15 kV; on obtient une image en électron secondaire;
- 4) identification de la composition des minéraux avec le spectromètre EDS;
- 5) interprétation des spectres représentant des hauteurs de pics relatives entre les éléments chimiques composant la surface analysée.

La carte de localisation (figure 2) montre l'emplacement des tributaires. Les rivières ayant

fait l'objet d'observation au MEB sont:

Rive Nord	Rive sud
Jacques-Cartier	Châteauguay
Ste-Anne	Yamaska
Batiscan	Nicolet
St-Maurice, Maskinongé	
Bayonne, Outaouais, Raisin	

4.4 Contrôle de qualité des analyses.

Cette dernière section du chapitre de la méthodologie discute la qualité des résultats de certaines analyses par le biais de standards certifiés.

4.4.1 Contrôle de qualité des analyses par activation neutronique.

La vérification de la précision des résultats d'analyses s'effectue par l'insertion d'un standard certifié parmi les échantillons de MES. Le nombre et le type de standard ont été sélectionnés par le technicien de l'INRS-Géoressources. Deux échantillons du standard NBS-1633b ont été analysés. Le rapport des moyennes sur les teneurs certifiées permettent d'évaluer pour chaque élément la qualité des résultats. La moyenne des rapports de tous les éléments chimiques est de 1,04 (écart-type de 0,07) si on excepte le Na (7,9), ce qui signifie des teneurs mesurées dans les échantillons près des valeurs certifiées (tableau 9). Le thulium (Tm) est sousdosé avec un rapport de 0.43, cela est dû à des interférences.

Standard 1	1633b, mg/	1	Teneurs	Teneurs	Rapport
Élément	ST201	ST200	Moyenne	certifiées	moyenne/
	1633b	1633b	1633b	1633b	certifiée
As	143.4	144	143.7	136.2	1.05
Au	0.0611	0.2185	0.14		
Ba	783.7	762.2	772.95	709	1.09
Ca	14220	<600	14220	15100	0.94
Ce	187.6	187.5	187.55	190	0.98
Со	48.58	49.41	49	50	0.98
Cr	204.1	205.4	204.75	198.2	1.03
Cs	10.93	11.03	10.98	11	0.99
Eu	4.167	4.07	4.12	4.1	1
Fe	77840	77320	77580	77800	0.99
Hf	6.987	7.142	7.06	6.8	1.03
La	84.57	84.29	84.43	94	0.89
Lu	1.162	1.102	1.13	1.2	0.94
Мо	18.08	16.69	17.38		
Na	15490	16270	15880	2010	7.9
Nd	99.79	91.57	95.68	85	1.12
Ni	137.4	155.3	146.35	120.6	1.22
Rb	157.8	152.2	155	140	1.11
Sb	5.693	6.92	6.3065	6	1.05
Sc	40.97	41.03	41	41	1
Se	11.34	13.29	12.31	10.26	1.2
Sm	18.71	18.69	18.7	20	0.94
Sr	1037	1061	1049	1041 🕞	1.01
Ta	1.954	1.937	1.94	1.8	1.08
ТЬ	2.885	2.836	2.86	2.6	1.07
Th	26.49	25.97	26.23	25.7	1.04
Tm	0.94	0.86	0.90	2.1	0.43
U	9.862	9.706	9.78	8.79	1.11
W	6.954	5.154	6.05	5.6	1.08
Yb	7.711	7.618	7.66	7.6	1.01
Zn	211.4	216.8	214.1	210	1.02
Zr	378.3	327.8	353.05		

Tableau 9Contrôle de qualité des analyses par activation neutronique, échantillons d'août1994.

4.4.2 Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons récoltés en août 1994.

La première série d'analyses discutée dans cette section concerne les échantillons prélevés en août 1994. Les résultats du contrôle de qualité sont présentés au tableau 10. Des aliquots des échantillons originaux ont été préservés pour être réanalyser en vue de mesurer les terres rares et certains éléments traces par ICP-MS. La comparaison entre la qualité des résultats obtenues par INAA et celle par ICP-MS sera discutée au chapitre des résultats (chapitre V).

Le standard certifié inséré parmi les échantillons de MES est le NBS-1645 « River Sediment ». Deux échantillons de ce standard ont été analysés (poids de 10 et 10,5 mg), on retient la moyenne des valeurs mesurées. Les rapports des moyennes sur les teneurs certifiées permettent d'évaluer pour chaque élément la qualité des résultats.

La moyenne des rapports de tous les éléments chimiques est de 1,23 (écart-type de 2,37). La plupart des éléments sont sousdosés, excepté le Pb et le Cs. Seul le La, le Th et l'U ont des rapport de plus de 80% de résolution.

À noter que les standards de sédiments de rivières sont analysés par INAA, dont les limites de détection sont plus élevées que par ICP-MS. En outre, les échantillons de MES analysés contenait seulement quelques milligrammes de sédiments. Par conséquent, nous avons utilisé des petites quantités du standard afin de représenter les concentrations dans la MES des rivières. Lorsque l'on prélève de trop petits aliquots les standards certifiés présentent souvent une forte hétérogénéité et les années de conservation entraîne une séparation des particules fines et grossières dans les contenants, qui peut expliquer les variations entre les teneurs mesurées et celles certifiées. Ces considérations sont valables pour le contrôle de qualité des prochaines séries d'analyses à l'ICP-MS.

Élément	Blancs	Limite de	Blanc	NBS-1645	NBS-1645	Rapport
	d'analyse	détection	filtres	Moyenne	Valeurs	Moyenne/
	mg/l	μg/l	mg/l	mg/l	certifiées	Certifié
Rb	n.d.	0.0071	0.275	22.04	41	0.53
Sr	0.014	0.0044	1.275	481.62	880	0.55
Zr	1.052	0.0675	1.601	15.29	61	0.25
Nb	0.792	0.0059	n.d.	29.6		
Cs	n.d.	0.0019	n.d.	2.955	2.8	10.35
Ba	51.756	0.0014	10.828	220.68	374	0.59
La	0.122	0.0003	0.139	6.36	8	0.80
Ce	0.134	0.0009	0.105	14.61	24	0.61
Pr	0.016	0.0005	0.013	1.26		
Nd	0.076	0.0013	0.061	5.04		
Sm	0.001	0.0006	0.001	0.93	1.2	0.78
Eu	0.001	0.0001	0.000	0.23	0.5	0.46
Gd	n.d.	0.0009	n.d.	0.63	1.1	0.57
Tb	0.001	0.0001	0.000	0.11		
Dy	0.010	0.0002	0.011	0.65	2	0.32
Ho	0.000	0.0001	0.001	0.12		
Er	0.005	0.0000	0.003	0.40		
Tm	n.d.	0.0021	n.d.	0.07		
Yb	0.004	0.0003	0.003	0.40	0.6	0.67
Lu	0.000	0.0001	0.000	0.06		
Hf	0.015	0.0029	0.021	0.54	1.4	0.39
Ta	0.032	0.0028	0.004	0.13	0.22	0.59
Pb	3.159	0.0138	4.588	1210.89	714	1.69
Th	n.d.	0.3495	n.d.	1.42	1.62	0.88
U	n.d.	0.0056	n.d.	0.89	1.11	0.81
					Movenne	. 1 23

Tableau 10Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons d'août 1994.

N.B.: n.d. = non-détecté.

4.4.3 Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons récoltés en mai 1995.

Les résultats du contrôle de qualité des deux séries d'analyses effectuées à l'ICP-MS sur les échantillons prélevés en mai 1995 sont présentés au tableau 11. Les échantillons ont été dissous puis le résidus résultant a été dilué 10 fois pour la première série d'analyses sur les terres rares et certains éléments traces. La seconde série d'analyses fut effectuée avec ce liquide redilué 10 fois, car les concentrations en certains métaux sont très élevées (ex. Fe et Na). Le standard certifié utilisé est le même que celui des analyses précédentes à l'ICP-MS (NBS-1645 « River Sediment »). Trois échantillons de ce standard ont été analysés (10, 10,5 et 30 mg).

Pour les deux séries, la plupart des éléments analysés ont une valeur certifiée correspondante pour le standard NBS-1645. La moyenne des rapports pour la première série d'analyse (terres rares et éléments traces) est de 1,2 (écart-type de 0,39), ce qui signifie que les valeurs mesurées sont très proches des valeurs certifiées. Le Ta est sousdosé avec des rapports de 0,23 respectivement. Le surdosage général peut être attribué au fait que les valeurs certifiées sont obtenues par INAA (Ta) et fluorescence X (Nb), dont les limites de détection sont plus élevées. Par conséquent, l'analyse par ICP-MS peut donner de meilleurs résultats, étant donné des limites de détection inférieures à $0,2 \mu g/l$.

La moyenne des rapports des éléments chimiques de la série des métaux est de 1,23 (écart-type de 0,28), ce qui signifie que les valeurs mesurées sont sensiblement surdosées en comparaison aux valeurs certifiées.

Standard	NBS-1645	NBS-1645	Rapport	Blanc	Limite de
	Moyenne	Certifié	Moyenne/		détection
	n = 3	mg/l	certifié	μg/l	μg/l
Rb	56.46	41	1.36	75.852	n.d.
Sr	1373.46	880	1.56	3.930	n.d.
Zr	44.47	61	0.72	12.017	n.đ.
Cs	2.16	2.8	0.77	15.695	n.d.
Ba	505.08	374	1.35	0.004	n.d.
La	13.27	8	1.6	10.202	n.d.
Ce	30.18	24	1.25	0.451	n.d.
Pr	2.54			0.677	n.d.
Nd	10.47			0.104	n.d.
Sm	2.02	1.2	1.67	0.420	0.008
Eu	0.51	0.5	1.02	0.085	n.d.
Gd	1.73	1.1	1.6	0.017	n.d.
Tb	0.26			0.100	n.d.
Dy	1.55	2	0.78	0.018	n.d.
Но	0.31			0.130	0.003
Er	0.97			0.024	n.d.
Tm	0.14			0.057	0.002
Yb	0.96	0.6	1.6	0.012	n.d.
Lu	0.15			0.079	0.003
Hf	1.36	1.4	0.97	0.015	n.d.
Ta	0.05	0.22	0.23	0.028	n.d.
Pb	907.52	714	1.27	4.517	n.d.
Th	2.01	1.62	1.24	6.939	n.d.
U	1.57	1.11	1.41	0.178	n.d.
Y	8.83	7.2	1.22	0.413	n.d.
		Moyenne:	1.2	0.551	the second second
<u>Série métau</u>	<u>x traces et maje</u>	urs			

Tableau 11Contrôle de qualité des analyses par ICP-MS, échantillons de mai 1995.Série éléments traces et terres rares

Standard	NBS-1645	NBS-1645	Rapport	Blanc	Limite de
	Moyenne	Certifié	Moyenne/		détection
	n = 3	mg/l	certifié	μg/l	μg/l
Li	9.06			1.40	6.49
Be	1.22	1	1.22	0.68	5.09
Na2O	0.99	0.73	1.36		
MgO	1.52	1.23	1.23		
Al2O3	7.00	4.27	1.64		
CaO	4.94	4.06	1.21		
TiO2	0.12	0.08	1.5		
Fe ·	190300			4440.8	3186.9
MnO	0.12	0.1	1.2		
Co	10.17	10.1	1.01	1.04	3.22
Ni	56.37	45.8	1.24	9.51	29.59
Cu	112.86	109	1.03	150.62	710.19
Zn	1688.40	1720	0.98	1.27	51.02
Ge	5			0.30	1.58
As	75.78	67	1.12	8.37	16.99
Se	2.06	1.3	1.58	n.d.	13.18
Мо	23.40	34	0.67	1.01	3.73
Cd	8.82	10.2	0.88	0.34	1.39
Sn	493.37	360.00	1.37	n.d.	79.32
Sb	56.63	31.00	1.81	2.06	10.13
Ba	428.73	374.00	1.14	4.72	7.69

N.B.: n.d. = non-détecté.

CHAPITRE V

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

5.1 Résultats des analyses de la MES de la campagne d'échantillonnage d'août 1994.

5.1.1 Résultats des analyses de MES effectuées par INAA.

Les résultats présentés dans cette section concernent l'analyse de la matière en suspension effectuée par activation neutronique (tableaux 12 A, B et C) sur les échantillons récoltés en août 1994. Les calculs de la somme des lanthanides (Σ ETR) et de l'anomalie d'europium (Eu/Eu*) seront présentés avec les résultats obtenus par ICP-MS (tableau 14D). Car, plusieurs résultats étaient sous les limites de détection (INAA), par conséquent, les calculs devraient être extrapolés et inexacts.

Tableau 12A	Résultats d'analyse des te	erres rares dans la l	MES prélevée dans	s les principaux tribu-
taires, en août 1	994 (activation neutroniqu	ie instrumentale).		

Éléments	La	Ce	Nd	Sm	Eu	ТЬ	Ho	Tm	Yb	Lu	Sc
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/I	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite de détection	0.03	0.08	0.4	0.004	0.004	0.003	0.02	0.01	0.02	0.002	0.002
À Cornwall	< l. d.	16.6	< L. d.	5.7	< l. d.	< l. d.	< L d.	< l. d.	< <i>l. d.</i>	< l. d.	11
À Sorel	50.9	128.9	39.3	10.8	2.26	0.57	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	21.
Assomption	82.8	182.7	64.9	15.0	2.75	1.60	< l. d.	< l. d.	1.75	< l. d.	26
Batiscan	68.8	140.2	47.1	15.3	2.44	1.27	< l. d.	8.98	2.03	< l. d.	14
Bayonne	90.4	200.9	116.5	17.0	3.20	1.83	1.58	< l. d.	3.81	0.45	22
Bécancour	62.6	120.3	< l. d.	14.3	2.40	0.67	< L. d.	< l. d.	0.57	0.05	15
Centrale nucléaire de	42.0	100.6	< l. d.	9.1	2.22	0.53	< L d.	0.38	3.65	< l. d.	14
Gentilly											
Châteauguay	42.3	95.3	15.0	7.4	1.76	0.56	< L d.	< l. d.	1.32	< l. d.	15
Chaudière	13.7	26.3	< l. d.	5.0	1.12	0.26	< l. d.	< l. d.		< l. d.	5
Du Loup	57.4	121.9	52.3	11.5	1.93	1.10	0.03	< l. d.	0.41	0.32	14
Gentilly	20.0	45.3	11.2	4.8	0.74	0.42	< l. d.	< l. d.	0.30	0.02	3
Grass	121.3	197.0	126.3	34.0	4.72	3.29	< L. d.	0.48	0.60	< l. d.	18
Jacques-Cartier	160.7	359.3	82.5	46.8	6.62	4.74	< L. d.	26.75	8.33	1.10	26
Lac St-Pierre	38.9	84.6	22.6	7.3	1.43	0.56	< l. d.	0.16	0.39	0.02	13
Maskinongé	46.4	105.4	12.6	10.0	2.01	0.71	< L d.	< l. d.	< l. d.	0.06	11
Nicolet	50.4	96.4	< l. d.	10.9	1.84	0.67	0.24	< l. d.	2.36	0.11	18
Outaouais	183. 9	362.4	< l. d.	30.9	5.22	< l. d.	< l. d.	< l. d.	6.42	< l. d.	56
Raisin	9.6	59.0	< l. d.	5.4	1.34	0.03	< l. d.	0.70	< l. d.	< l. d.	10
Raquette	< l. d.	< l. d.	< l. d.	2.6	0.13	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	5
Richelieu	46.8	104.2	< l. d.	8.7	2.13	1.02	< l. d.,	< l. d.	0.72	0.01	18
Rouge	57.0	110.7	46.3	8.3	1.43	0.75	0.12	0.15	2.35	0.22	15
St-François	37.2	89.3	< l. d.	8.1	1.98	0.72	< l. d.	< l. d.	3.18	< l. d.	16
St-Maurice	70. 9	152.4	39.5	14.6	2.36	0.87	< l. d.	< l. d.	1.99	< l. d.	15
St-Régis	15.6	35.0	< l. d.	10.3	1.60	1.04	< l. d.	< l. d.	1.04	< l. d.	5
Ste-Anne	209.6	431.3	145.8	38.5	6.39	3.94	0.80	10.32	8.23	0.56	52
Yamachiche	86.5	166.1	70.9	13.8	2.40	1.19	0.85	0.09	4.32	0.33	15
Yamaska	45.4	99.8	20.3	8.0	1.68	0.84	< l. d.	< l. d.	1.44	0.01	13

N.B.: < l. d. = Sous la limite de détection.

Éléments	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	As	Se	Br	Rh	Sr
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mø/l
Limite de détection	600	0.1	20	0.03	3	0.3	0.05	0.07	0.1	0.6	3
À Cornwall	< <i>l. d.</i>	24	37010	125	1501	2132	< l. d.	< l. d.	401.9	< 1. d.	6
À Sorel	< l. d.	125	71040	44	< l. d.	115	5.8	< l. d.	< l. d.	11	< l. d.
Assomption	< l. d.	202	109177	80	384	210	2.5	< l. d.	< l. d.	113	245
Batiscan	< l. d.	41	81385	48	411	249	1.8	< l. d.	39.2	38.	111
Bayonne	< l. d.	115	99372	20	20	239	2.9	< l. d.	32.2	155	215
Bécancour	< l. d.	119	104869	130	208	398	47.6	< l. d.	134.1	< l. d.	162
Centrale nucléaire de	< l. d.	150	66712	106	< l. d.	77	21.4	< l. d.	< l. d.	62	345
Gentilly											
Châteauguay	< 1. d.	126	73836	47	32	370	5.2	< l. d.	< l. d.	57	416
Chaudière	< l. d.	37	51365	111	< l. d.	37	31.6	< l. d.	18.2	< l. d.	< <i>l. d</i> .
Du Loup	< l. d.	79	57572	48	< l. d.	238	2.6	< l. d.	< l. d.	82	285
Gentilly	< l. d.	13	23978	49	< l. d.	94	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	37
Grass	< l. d.	43	272546	< l. d.	523	2191	33.1	< l. d.	267.5	< <i>l. d</i> .	106
Jacques-Cartier	< 1. d.	147	248377	10	196	1109	11.1	< 1. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Lac St-Pierre	< l. d.	92	44011	23	< l. d.	131	1.6	< l. d.	< l. d.	57	74
Maskinongé	34432	34	60284	14	38	115	< l. d.	< l. d.	142.8	49	225
Nicolet	< l. d.	53	70470	35	< l. d.	52	20.8	< l. d.	< l. d.	50	208
Outaouais	< l. d.	200	194867	283	766	235	13.2	< l. d.	75.2	70	848
Raisin	< l. d.	44	37457	324	293	< l. d.	1.8	< l. d.	< l. d.	< l. d.	546
Raquette	< l. d.	1	46872	57	41	< l. d.	< l. d.				
Richelieu	< l. d.	148	58274	25	< l. d.	129	2.7	< L. d.	< l. d.	104	128
Rouge	8333	148	55404	34	87	159	2.3	< L d.	< l. d.	113	138
St-François	< l. d.	98	73133	443	193	158	22.0	< 1. d.	76.8	40	81
St-Maurice	< l. d.	43	101471	28	46	137	0.4	< L. d.	11.0	< l. d.	170
St-Régis	< l. d.	< l. d.	149695	137	< l. d.	291	< L d.	< l. d.	104.3	< l. d.	< l. d.
Ste-Anne	< l. d.	326	469697	52	272	464	34.8	6.3	0.6	314	241
Yamachiche	19797	63	79650	12	115	231	2.5	< l. d.	36.1	79	259
Yamaska	< l. d.	127	55367	16	< l. d.	121	6.7	< l. d.	27.3	65	211

 Tableau 12B
 Résultats d'analyse de certains éléments traces dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du Saint-Laurent, en août 1994 (activation neutronique instrumentale).

N.B.: < l. d. = Sous la limite de détection.

 Tableau 12C
 Résultats d'analyse de certains autres éléments traces dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du Saint-Laurent, en août 1994 (activation neutronique instrumentale).

Éléments	Zr	Mo	Ag	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	Au	Th	U
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite de détection	4	0.2	0.06	0.01	0.02	5	0.01	0.01	0.0004	0.01	0.05
À Cornwall	< l. d.	< l. d.	< l. d.	43	< l. d.	2149	< l. d.	0.57	0.05	6.38	< <i>l. d.</i>
À Sorel	< l. d.	15	1	< l. d.	3.18	273	4.60	15.82	0.04	18.32	< l. d.
Assomption	< l. d.	< l. d.	10	< l. d.	5.78	972	5.78	15.64	0.03	20.56	< l. d.
Batiscan	14	< l. d.	17	< l. d.	1.40	814	3.58	5.60	0.04	9.47	< 1. d.
Bayonne	< l. d.	< l. d.	3	< l. d.	3.27	1447	3.19	1.66	0.02	17.69	< l. d.
Bécancour	< l. d.	7	< l. d.	< l. d.	0.70	317	2.96	3.46	0.07	11.58	< l. d.
Centrale nucléaire de	< l. d.	< l. d.	< <i>l. d.</i>	< l. d.	3.11	< l. d.	3.95	< l. d.	< l. d.	11.71	< l. d.
Gentilly											
Châteauguay	< l. d.	< l. d.	< l. d.	62	3.69	356	2.13	4.44	0.04	11.63	< l. d.
Chaudière	< l. d.	< l. d.	< l. d.	24	< l. d.	< l. d.	1.23	1.09	0.05	2.94	< l. d.
Du Loup	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	1.32	775	3.39	5.94	0.01	10.52	< l. d.
Gentilly	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	46	0.70	< l. d.	0.04	2.63	< l. d.
Grass	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	3134	< l. d.	20.69	0.28	14.26	< l. d.
Jacques-Cartier	< l. d.	68	< l. d.	< l. d.	< l. d.	55	3.25	1.45	0.18	11.89	< 1. d.
Lac St-Pierre	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	2.75	602	3.33	7.74	0.05	10.63	< l. d.
Maskinongé	< l. d.	< l. d.	< l. d.	26	1.27	576	3.03	5.56	0.05	7.59	< l. d.
Nicolet	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	3.29	522	2.85	0.19	0.10	12.45	< l. d.
Outaouais	1752	< l. d.	< l. d.	< l. d.	1.81	952	2.70	25.09	0.27	41.55	< l. d.
Raisin	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	4.51	4.83	0.26	7.40	< l. d.
Raquette	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	1.18	< l. d.	0.11	2.01	< I. d.
Richelieu	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	5.06	289	4.88	10.38	0.03	13.48	< l. d.

Rouge	< <i>l. d</i> .	20	< l. d.	< l. d.	4.96	743	2.78	1.70	0.01	15.95	0.72
St-François	< 1. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	2.55	255	1.20	5.80	< l. d.	12.05	< l. d.
St-Maurice	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	156	2.56	19.31	0.07	11.54	< l. d.
St-Régis	< l. d.	< <i>l. d</i> .	< l. d.	< l. d.	0.61	< l. d.	< l. d .	4.67	0.03	1.19	< l. d.
Ste-Anne	< 1. d.	26	31	< l. d.	6.39	1906	7.12	26.34	0.04	47.14	< l. d.
Yamachiche	< <i>l. d</i> .	5	< l. d.	< l. d.	1.07	1011	3.32	10.35	0.02	12.16	< l. d.
Yamaska	< l. d.	< l. d.	11	< l. d.	3.66	430	2.42	6.31	0.02	11.79	< l. d.
NB· / d-	Sour la lim	ite de	d	•							

N.B.: < l. d. = Sous la limite de détection.

5.1.2 Résultats des analyses de MES effectuées par ICP-MS (échantillons d'août 1994).

Étant donné l'impossibilité de doser l'ensemble des lanthanides par INAA, nous avons procédé à l'analyse de la MES par ICP-MS. Les résultats des analyses effectuées sur la MES récoltée en août 1994 (ICP-MS) sont présentés aux tableaux 13A et B.

Tableau 13ARésultats d'analyse des terres rares dans la MES prélevée dans les principaux tribu-
taires du Saint-Laurent, en août 1994 (ICP-MS).

Stations	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЪ	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/i	mg/l
Limite de détec-	0.0003	0.0009	0.0005	0.0013	0.0006	0.0001	n.d.	0.0001	0.0002	0.0001	0.00003	n.d.	0.0003	0.0001
tion (µg/l)														
À Cornwall	41.10	83.73	9.66	38.96	7.47	1.56	5.37	0.85	5.09	0.89	2.89	0.44	2.59	0.42
Assomption	92.94	189.92	23.03	90.23	15.76	3.05	10.57	1.75	10.04	1.77	5.66	0.90	4.92	0.78
Batiscan	64.41	135.27	18.19	71.91	12.70	2.42	8.63	1.40	8.10	1.39	4.34	0.70	3.67	0.57
Bayonne	105.81	198.26	24.24	98.42	16.99	3.21	11.22	1.85	10.54	1.83	5.75	0.90	4.82	0.77
Bécancour	71.53	135.78	19.06	78.06	14.23	2.84	10.30	1.62	9.06	1.56	4.85	0.77	4.11	0.68
Centrale nucléaire	50.4 0	103.86	12.95	50.24	9.03	1.83	6.15	1.03	5.80	1.01	3.19	0.49	2.81	0.44
de Gentilly														
Châteauguay	53.04	109.33	12.61	48.93	8.60	1.74	5.87	0.95	5.43	0.94	3.01	0.48	2.56	0.40
Chaudière	26.34	51.75	7.12	29.72	5.98	1.32	4.82	0.77	4.40	0.78	2.39	0.37	2.08	0.33
Du Loup	73.93	157.97	18.93	75.42	13.14	2.49	8.57	1.44	8.28	1.47	4.61	0.73	4.02	0.63
Fleuve à Sorel	69.33	139.11	16.48	64.38	10.99	2.17	7.14	1.17	6.66	1.16	3.65	0.63	3.20	0.52
Gentilly	54.93	106.68	13.70	54.02	9.45	1.77	6.70	1.09	6.30	1.11	3.47	0.55	2.92	0.47
Grass	143.53	260.76	43.30	180.11	34.21	5.06	26.76	4.26	25.29	4.76	14.94	2.26	12.75	2.05
Jacques-Cartier	193.24	424.25	62.47	256.06	47.65	6.89	35.27	5.78	33.94	5.97	18.88	2.82	15.33	2.30
Lac St-Pierre	46.42	94.37	11.43	44.01	7.75	1.38	5.03	0.84	4.64	0.80	2.49	0.40	2.14	0.34
Maskinongé	56.78	119.01	14.69	58.77	10.36	1.63	6.88	1.14	6.48	1.13	3.49	0.55	2.98	0.47
Nicolet	62.37	122.29	15.29	59.90	11.16	2.21	7.67	1.30	7.17	1.23	3.89	0.68	3.41	0.55
Outaouais	209.07	400.71	49.35	192.04	30.86	5.63	18.33	3.02	16.75	2.83	9.10	1.46	7.77	1.24
Raisin	45.74	93.63	10.84	42.25	7.25	1.50	4.76	0.81	4.52	0.79	2.45	0.37	2.22	0.34
Raquette	18.06	35.78	4.73	19.00	3.44	0.59	2.42	0.39	2.27	0.42	1.35	0.19	1.24	0.19
Richelieu	47.05	97.26	11.08	42.79	7.54	1.56	5.01	0.82	4.69	0.80	2.55	0.42	2.29	0.36
Rouge	56.96	117.05	13.37	50.52	8.33	1.64	5.05	0.84	4.65	0.78	2.51	0.41	2.21	0.35
St-François	47.52	94.26	11.34	45.13	8.25	1.69	5.89	0.96	5.35	0.93	2.83	0.45	2.43	0.38
St-Maurice	80.55	165.48	20.95	83.30	14.49	2.58	9.37	1.58	9.11	1.58	4.96	0.78	4.24	0.68
St-Régis	38.19	74.52	13.04	56.06	11.13	1.74	9.20	1.50	8.76	1.71	5.50	0.83	4.72	0.79
Ste-Anne	87.18	184.90	25.76	103.75	19.21	2.93	13.82	2.20	12.50	2.19	6.73	1.00	5.34	0.82
Yamachiche	94.44	181.20	22.76	85.77	14.82	2.63	9.52	1.62	9.00	1.58	4.97	0.79	4.16	0.67
Yamaska	50.15	101.47	12.32	49.14	8.54	1.57	5.63	0.93	5.15	0.86	2.68	0.44	2.24	0.35

N.B.: n.d. = non-détecté.

Stations	Ba	Cs	Hf	Nb	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	Zr
	mg/i	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/i	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite de détection	0.0014	n.d.	0.0029	0.0059	0.0138	0.0071	0.0044	0.0028	n.d.	n.d.	0.0675
(µg/l)											
À Cornwall	3809	77	2.54	15	425	76	310	0.99	9.6	2.20	65
Assomption	1403	152	5.04	26	168	141	428	1.47	25.7	4.76	119
Batiscan	930	39	2.56	17	141	62	259	0.35	10.0	1.66	67
Bayonne	1511	92	2.58	25	107	119	403	1.27	21.7	2.51	50
Bécancour	1055	94	2.66	15	234	88	295	0.78	15.7	2.71	67
Centrale nucléaire de	769	93	2.93	15	140	82	220	0.81	14.1	2.24	70
Gentilly											
Châteauguay	968	108	2.60	17	135	102	554	0.87	14.8	2.38	65
Chaudière	391	30	1.06	5	126	26	158	0.19	5.7	1.64	28
Du Loup	1241	63	19.34	24	80	95	344	1.02	15.1	2.11	569
Fleuve à Sorel	964	134	3.86	20	120	119	332	0.62	20.3	2.96	91
Gentilly	829	73	1.91	11	72	61	287	0.63	14.2	1.40	44
Grass	1967	88	2.49	18	571	95	448	0.77	19.0	7.78	60
Jacques-Cartier	6885	62	3.17	31	390	75	460	1.20	17.4	6.62	79
Lac St-Pierre	347	80	1.71	8	112	61	116	0.06	12.9	1.61	39.
Maskinongé	577	35	1.35	13	94	51	145	0.04	9.7	1.37	33
Nicolet	905	109	2.90	20	121	110	290	0.97	15.6	2.55	78
Outaouais	3128	263	5.34	47	305	298	883	2.30	54.2	8.62	120
Raisin	691	72	1.72	12	140	70	283	0.63	11.6	1.53	40
Raquette	297	36	2.21	23	178	39	84	0.35	4.3	0.92	41
Richelieu	754	104	2.93	16	165	92	271	0.87	14.4	2.02	73
Rouge	747	125	3.20	15	80	92	217	1.07	21.2	2.26	67
St-François	597	97	1.68	8	185	78	211	0.01	13.2	1.91	40
St-Maurice	1065	35	2.90	21	130	65	360	0.79	11.4	1.82	77
St-Régis	441	21	0.59	4	221	21	104	0.15	6.4	3.17	13
Ste-Anne	803	50	1.81	17	112	72	263	0.54	17.7	2.48	48
Yamachiche	1154	49	2.23	21	80	80	308	0.95	16.4	1.88	48
Yamaska	441	97	171	8	117	70	149	0.05	143	1 64	40

 Tableau 13B
 Résultats d'analyse de certains éléments traces dans la MES prélevée dans les principaux tributaires du Saint-Laurent, en août 1994 (ICP-MS).

N.B.: n.d. = non-détecté.

5.2 Résultats des analyses par ICP-MS de la MES de la campagne d'échantillonnage de mai 1995.

Une seconde série d'échantillonnage a été effectuée en période de crues printanières (mai 1995). Ces analyses géochimiques ont servi à comparer les résultats entre deux saisons différentes et dans un intervalle d'environ un an (août 1994 et mai 1995). Les données sont présentées aux tableaux 14A à 14D. Noter que les résultats analytiques des rivières Raisin et St-Régis sont absent, pour cause de perte accidentelle pendant la dissolution pour les analyses. Dans cette section et dans les tableaux 14A à D, les analyses des éléments traces ont été réalisées en deux étapes: la première spécifique aux terres rares et aux éléments Ba, Rb, Sr, Cs; et l'autre pour les autres métaux.

Tableau 14A	Résultats d'analyse de certains éléments traces	s dans la MES	prélevée dans	les tribu-
taires du Saint-J	Laurent, en mai 1995 (ICP-MS).		-	

Stations	Rb	Sr	Zr	Nb	Ċs	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	U	Y
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l						
Limite de dé-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						
tection (µg/l)												
À Cornwall	224	1192	215	33	12	3472	8.31	3.76	415	46.08	24.07	192.0
Assomption	82	319	63	9	3	855	2.07	0.21	38	11.3	3.32	28.1
Batiscan	67	391	72	9	2	1189	2.69	0.35	80	11.38	2.31	38.5
Bayonne	53	250	72	8	. 1	696	2.24	0.46	19	5.88	1.31	17.4
Bécancour	65	247	71	7	3	774	2.43	0.22	34	9.41	2.33	23.9
Châteauguay	36	156	26	3	2	412	3.72	n.d.	24	5.57	0.92	10.2
Chaudière	71	-84	61	6	3	526	1.93	0.4	20	7.16	2.45	10.4
Du Loup	91	434	88	15	2	1258	2.97	0.73	39	12.03	2.74	29.1
Fleuve 3-Riv.	73	277	.59	9	3	720	2.01	0.1	47	11.07	1.86	24.9
Fleuve à Sorel	79	272	62	6	3	591	2.13	n.d.	65	11.37	1.92	19.6
Gentilly	72	196	39	7	3	586	1.34	0.33	22	8.63	1.63	17.2
Grass	75	311	58	10	3	1225	2.05	n.d.	108	11.21	6.63	84.3
Jacques-Cartier	76	288	110	11	2	731	3.51	0.67	43	10.64	2.88	41.1
Lac St-Pierre	323	1120	304	19	16	2811	11.97	2.45	190	52.11	9.1	93.6
Maskinongé	88	600	96	12	2	1665	3.64	n.d.	105	16.47	3.46	47.4
Nicolet	333	957	215	29	14	2775	8	0.79	121	45.26	8.74	0.0
Outaouais	143	677	93	14	6	1843	3.35	0.26	122	30.13	11.54	49.2
Raquette	14	307	47	8	3	936	1.84	n.d.	130	12.65	8.74	62.2
Richelieu	95	337	90	9	4	818	3.03	0.48	102	16.13	2.49	18.3
Rouge	198	589	118	17	8	1463	3.99	0.93	59	25.14	3.31	35.0
St-François	55	139	46	4	3	422	1.54	n.d.	40	6.33	2	17.5
St-Maurice	30	283	75	8	1	765	2.37	n.d.	49	8.19	1.33	27.6
Ste-Anne	48	367	126	13	1	981	3.9	0.74	30	5.66	2.25	25.6
Yamachiche	102	521	89	15	2	1401	2.93	0.77	31	14	2.42	38.6
Yamaska	62	268	57	5	3	564	1.88	0.31	29	10.57	1.77	13.2

N.B.: n.d. = non-détecté.

Tableau 14B	Résultats d'analyse d	le métaux et d	le certains	éléments	traces dans	la MES	prélevée
dans les tributai	ires du Saint-Laurent	, en mai 1995	(ICP-MS).				

Stations	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Ćr	Cu	Fe	Ge	Li	Mg	Mn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite de dé-	67.99	0.017	0.08	0.05	1853	0.01	0.03	0.53	7.1	31.87	0.02	0.06	5.28	0.96
tection (µg/l)														
À Cornwall	254210	25	2526	0.74	179094	2.31	66	277	11	442232	4.55	94.2	66547	24479
Assomption	74554	2	693	0.95	17763	0.21	18	90	25	63483	0.91	26.1	13965	2203
Batiscan	72443	5	852	1.09	18520	0.47	17	49	8	66233	1.12	18.4	11105	1566
Bayonne	< l. d.	1	566	0.8	10409	0.27	8	33	19	31569	0.63	13.4	7099	625
Bécancour	57607	8'	607	0.34	16126	0.05	14	56	14	63897	1.11	26.2	9268	3981
Châteauguay	33285	2	322	0.19	11080	< l. d.	6	40	9	22281	0.66	13.0	7700	2704
Chaudière	47105	8	396	0.88	3588	0.13	9	46	15	25290	0.89	25.7	7041	807
Du Loup	84143	1	976	1.41	17793	0.46	16	190	152	60374	1.16	20.6	11883	1109
Fleuve 3-Riv.	50964	5	451	0.31	14895	0.16	12	59	15	38050	0.76	18.8	10136	713
Fleuve à Sorel	67685	5	490	0.14	23047	0.54	19	115	27	41441	1.06	27.9	15375	1810
Gentilly	60568	3	518	0.96	12973	0.17	11	55	18	49371	0.77	22.3	9589	858
Grass	68971	8	858	1.79	28658	1.13	22	68	193	110893	1.15	26.1	16560	23364
Jacques-Cartier	71185	2	627	1.92	15578	0.88	14	25	11	47043	1	15.6	6266	1914
Lac St-Pierre	321100	20	2427	< l. d.	99658	< l. d.	92	408	13	198957	4.54	138.9	70605	6920
Maskinongé	117840	<u> </u>	1556	1.12	32429	0.48	30	83	93	123650	1.81	26.1	19582	2832
Nicolet	267257	33	2288	2.11	56945	< l. d.	54	252	48	196073	4.92	121.5	45207	11016
Outaouais	145209	30	1378	0.5	41104	0.58	32	179	40	120848	1.86	52.7	26347	4810
Raquette	67608	< l. d.	640	< l. d.	37354	< l. d.	18	75	72	126476	0.5	23.2	17692	7699
Richelieu	87277	3	660	0.94	23304	0.17	21	111	41	51134	1.38	38.6	18766	2488
Rouge	148449	5	1040	2.01	32636	1.42	31	180	51	84986	1.82	63.4	29811	4975
St-François	43828	12	329	0.32	11548	0.45	13	57	36	38016	0.85	20.1	7755	3392
St-Maurice	51152	1	658	0.12	15957	1	13	30	11	72611	0.82	8.7	7594	1293
Ste-Anne	< l. d.	1	885	1.51	17213	0.37	7	22	8	35694	0.76	11.6	5649	678

Yamachiche Yamaska	87885 65019	1	978 497	1.52 0.74	18627 16198	0.33	16	57 72	24 24	65078 41914	1.2	20.0	12896	1128
- unitabilit	05017			0.71	10170	0.10	1.5	14	24	41714	1.02	21.1	12005	1331
N.B.: $< l. d. =$: Sous la l	limite	e de dé	étectio	n.									

 Tableau 14C
 Résultats d'analyse de métaux et de certains éléments traces dans la MES prélevée dans les tributaires du Saint-Laurent, en mai 1995 (ICP-MS).

Stations	Mo	Na	Ni	Sb	Se	Sn	Ti	V	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite de dé-	0.04	8.64	0.3	0.10	0.59	0.79	2.28	0.28	0.51
tection (µg/l)									
À Cornwall	4.64	31071	139	1.64	< l. d.	142.6	11662	429	1225
Assomption	0.81	13101	42	0.65	< l. d.	8.5	3100	77	181
Batiscan	1.31	14156	25	0.17	1.22	4.1	3534	82	231
Bayonne	0.41	10696	16	0.11	0.29	2.5	2581	• 46	66
Bécancour	0.75	9573	42	0.11	< l. d.	8.6	2945	77	119
Châteauguay	0.61	4945	17	0.27	< l. d.	4.5	1303	38	63
Chaudière	0.78	6200	32	0.3	0.72	3.9	2210	55	61
Du Loup	0.95	19970	30	0.08	0.04	6.9	4172	77	151
Fleuve 3-Riv.	1	9333	29	< l. d.	1.11	12.8	2312	62	134
Fleuve à Sorel	1.85	11783	60	0.43	0.13	48.5	4437	91	169
Gentilly	0.6	8683	31	0.12	0.73	1.4	2192	64	83
Grass	1.99	8990	42	0.3	1.48	5.4	3159	112	334
Jacques-Cartier	1.73	13403	14	0.28	0.96	4.9	3336	60	159
Lac St-Pierre	4.66	55031	219	< l. d.	16.97	164.5	18110	394	570
Maskinongé	2.07	23230	44	7.64	1.11	1663.8	5904	134	305
Nicolet	4.66	32554	132	0.55	3.86	41.0	11563	329	406
Outaouais	3.29	26534	99	0.87	2.61	19.1	5528	173	435
Raquette	2.71	7092	46	< l. d.	< l. d.	48. 9	2742	116	482
Richelieu	0.99	16339	58	0.18	0.66	4.8	3665	93	151
Rouge	0.97	27121	91	0.23	2.51	8.2	5454	153	226
St-François	1.18	5266	45	0.14	2	5.7	1820	52	164
St-Maurice	2.21	10714	17	0.28	1.37	13.2	2703	82	132
Ste-Anne	0.71	< l. d.	9	0.08	0.23	2.3	3505	46	83
Yamachiche	0.83	20946	32	0.05	0.98	6.8	4356	91	145
Yamaska	0.64	11434	38	0.19	0.29	4.3	2445	66	83

N.B.: < l. d. = Sous la limite de détection.

Tableau 14D	Résultats d'analyse des terres rares	dans la MES	prélevée	dans les	tributaires du
Saint-Laurent,	en mai 1995 (ICP-MS).		-		

Stations	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЪ	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Somme ETR	Eu/Eu*
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite de détection (µg/l)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0081	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0028	n.d.	0.0017	n.d.	0.0025		
À Cornwall	205.1	462.1	67.2	303.2	61.2	10.6	54.4	7.4	43.7	8.6	25.7	3.4	22.4	3.5	1278.5	0.55
Assomption	48.8	110.0	15.2	56.4	10.4	2.0	7.7	1.1	5.8	1.1	3.2	0.4	2.8	0.4	265.5	0.63
Batiscan	66.3	160.1	18.8	83.5	15.2	3.0	11.7	1.7	9.5	1.7	5.2	0.6	4.1	0.6	382.1	0.64
Bayonne	27.4	72.3	8.4	33.4	6.2	1.3	4.4	0.7	3.8	0.7	2.1	0.3	1.9	0.3	163.4	0.71
Bécancour	44.3	105.1	12.6	51.2	9.9	2.1	7.4	1.1	6.1	1.2	3.5	0.5	2.9	0.5	248.4	0.68
Châteauguay	21.0	51.7	5.8	24.1	4.3	0.9	3.7	0.5	2.6	0.5	1.5	0.2	1.2	0.2	118.2	0.66
Chaudière	22.3	53.8	5.9	23.3	4.4	1.0	3.0	0.5	2.5	0.5	1.3	0.2	1.3	0.2	120.4	0.72
Du Loup	59.1	142.2	16.5	67.5	11.8	2.3.	8.5	1.2	6.8	1.3	3.7	0.5	3.2	0.5	325.0	0.63
Fleuve 3-Riv.	54.1	117.8	13.7	54.1	9.3	1.7	6.9	1.0	5.0	1.0	3.0	0.4	2.4	0.4	270.7	0.62
Fleuve à Sorel	39.0	81.2	10.4	38.3	6.8	1.4	4.7	0.7	4.2	0.8	2.4	0.3	2.0	0.3	192.4	0.68
Gentilly	34.9	71.4	8.5	34.6	6.3	1.2	4.3	0.6	3.5	0.7	1.9	0.3	1.6	0.2	169.9	0.63
Grass	85.9	177.1	27.9	121.0	23.6	3.7	20.1	2.9	17.1	3.5	10.4	1.4	8.5	1.4	504.6	0.51
Jacques-Cartier	60.2	145.5	19.0	78.2	14.9	2.7	11.0	1.7	9.7	1.8	5.2	0.7	4.1	0.6	355.3	0.59
Lac St-Pierre	184.6	374.0	43.6	186.5	31.6	6.4	23.1	3.5	19.9	3.7	11.3	1.5	9.3	1.5	900.4	0.66
Maskinongé	84.6	192.0	25.1	107.5	19.9	3.8	16.1	2.3	12.5	2.4	7.0	1.0	6.0	0.9	481.1	0.62
Nicolet	166.3	361.4	46.7	187.6	33.3	6.8	24.3	3.9	20.8	4.0	11.5	1.5	9.5	1.5	879.0	0.66
Outaouais	112.7	247.6	33.1	132.6	22.0	3.9	17.4	2.1	10.8	2.1	6.2	0.8	5.2	0.8	597.5	0.60
Raquette	57.8	133.8	20.4	88.1	16.6	2.8	15.1	2.2	12.5	2.6	7.9	1.1	7.2	1.1	369.2	0.53
Richelieu	46.3	107.5	11.4	43.5	8.0	1.7	5.3	0.8	4.5	0.9	2.5	0.3	2.1	0.3	235.2	0.68
Rouge	87.1	184.9	22.9	86.4	14.6	3.1	10.3	1.5	7.4	1.4	3.9	0.5	3.5	0.5	427.9	0.71
St-François	24.6	50.9	7.0	26.0	5.2	1.1	4.0	0.6	3.4	0.7 [,]	1.9	0.3	1.7	0.3	127.5	0.68
St-Maurice	60.6	135.6	17.1	67.4	12.0	2.1	8.8	1.3	6.8	1.3	3.7	0.5	3.1	0.4	320.8	0.57
Ste-Anne	35.1	99.9	11.4	49.6	10.3	2.3	7.8	1.2	7.2	1.3	3.8	0.5	3.3	0.5	234.2	0.73
Yamachiche	79.2	170.3	20.6	83.4	14.0	2.9	9.8	1.5	8.3	1.6	4.6	0.6	3.9	0.6	401.3	0.68
Yamaska	_30.8	74.6	8.4	31.9	6.0	1,2	4.3	0.6	3.4	0.6	1.8	0.2	1.6	0.3	165.8	0.68

N.B.: n.d. = non-détecté.

5.3 Présentation des teneurs en terres rares dans la MES des tributaires du Saint-Laurent pour les périodes du mois d'août 1994 et de mai 1995.

La figure 33 montre les diagrammes des teneurs en terres rares normalisées aux chondrites dans la MES des principaux tributaires du Saint-Laurent (échantillons prélevés en août 1994). La figure 34 présente les diagrammes des teneurs en terres rares des échantillons de MES prélevés en mai 1995. Noter que les résultats les teneurs en lanthanides provenant des deux campagnes d'échantillonnage sont utilisés pour les interprétations proviennent des analyses par ICP-MS.



Figure 33 Diagrammes des terres rares normalisées aux chondrites pour la MES des principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent. Les rivières sont regroupées par secteur géologique qu'elles drainent. Échantillons prélevés en août 1994.

Nous avons regroupé les tributaires du Saint-Laurent selon leurs emplacements géographiques et les régions géologiques qu'ils drainent. Les tributaires au nord du fleuve et ceux au sud-ouest (rivières Grass, Raquette et St-Régis) drainent en partie les roches granitiques et gneissiques protérozoïques de la province tectonique du Grenville (au nord) et du massif des Adirondacks (au sud-ouest). La plupart des rivières sont influencées à des degrés variables par la plate-forme des Basses-Terres. En particulier, celles localisées entre Montréal et Trois-Rivières sont fortement influencées par les Basses-Terres du Saint-Laurent.



Figure 34 Diagrammes des terres rares normalisées aux chondrites pour la MES des principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent. Les rivières sont regroupées par secteur géologique qu'elles drainent. Échantillons prélevés en mai 1995.

Pour certains éléments chimiques la composition des rivières au sud-ouest dépend soit des Adirondacks ou des Appalaches (transport glaciaire) (figure 34). Enfin, les stations fluviales dominées par les eaux en provenance des Grands Lacs et les rivières circulant exclusivement à travers les Basses-Terres (Raisin et Rouge, sur la rive nord du fleuve) ont été regroupées dans un même diagramme.

Les quatres groupes de tributaires montrent des caractéristiques en ETR distinctes (figures 33 et 34). Quoi que les teneurs en terres rares varient entre les deux campagnes d'échantillonnage, les tributaires les plus enrichis en terres rares sont ceux qui traversent le Grenville, comme les rivières Jacques-Cartier et Sainte-Anne (figure 33). Par exemple, le rapport La/chondrite varie de 200 à 800 pour ce secteur en période estivale (août 1994). Au printemps (mai 1995), les teneurs peuvent être diluées par la crue printanière en raison d'un apport plus important probable en particules non-détritiques (apports de matière organique) et d'un phénomène de désorption associé à un pH plus acides des eaux de fonte printanière. Par exemple, en période de crue printanière les rapports La/chondrites varient de 90 à 400, des valeurs inférieures à celles de l'été. Les autres tributaires localisés au nord du fleuve sont caractérisés par de plus faibles teneurs en terres rares.

Une légère anomalie négative en Eu caractérise les tributaires drainant les roches granitiques du Grenville et des Adirondacks (ex. rivières Grass, St-Régis, Raquette; figure 33). L'anomalie de l'europium est encore plus prononcée dans les rivières peu influencées par les Basses-Terres (ex. rivières Jacques-Cartier, Ste-Anne et Batiscan; figures 33 et 34). Nous rediscuterons plus en détail de l'importance de l'anomalie de l'europium dans la section concernant les marqueurs géochimiques.

Le rapport La/chondrites de la MES des tributaires appalachiens est compris entre 90 et 220 en été. Il est à noter que ces valeurs recoupent légèrement le groupe des tributaires du Grenville. À l'exception des autres tributaires appalachiens, la MES recueillies au printemps 1995 dans la rivière Nicolet montre un enrichissement en terres rares (La/chondrites varie de 70 à 160). La raison de cet enrichissement est inconnue.

Les tributaires influencés par le massif des Adirondacks sont caractérisés par des teneurs en terres rares très variables. Les spectres de terres rares montrent une anomalie négative en Eu, signature suggérant une contribution de sources granitiques ou gneissiques, mais sans être très riches en terres rares. Le rapport La/chondrites varie beaucoup

(de 60 à 500 en été; figure 33). Au printemps, la MES des rivières Grass et Raquette présente des compositions semblables, la rivière Châteauguay montre aussi une anomalie négative en Eu (figure 34). Cependant, la MES de cette dernière est très pauvre en terres rares, comme celles des tributaires des Appalaches. Il faut donc conclure que deux sources distinctes influencent la composition chimique de ces tributaires.

Les stations fluviales sont caractérisées par des teneurs en terres rares variant de 100 à 200 pour le rapport La/chondrites et montrent des spectres normalisées pour la période estival semblablent d'une station à l'autre (figure 33). À l'opposé, en période printanière les teneurs en terres rares varient beaucoup et aucune constance d'amont en aval n'est observée (figure 34). Seule une anomalie négative de l'Eu distingue la station de Cornwall infuencée probablement par les eaux de la rive sud, en provenance du massif des Adirondacks. Quelques échantillons (ex. Rivières Grass, Jacques-Cartier et St-Régis; figures 33 et 34) possédent une légère anomalie négative du Ce. La cause de cette anomalie sera discutée au prochain chapitre.

La pente des terres rares légères $[La/Sm]_N$ dans la MES des tributaires du Saint-Laurent est plus prononcée que celle des terres rares lourdes $[Tb/Yb]_N$ (figure 35). En général, les échantillons récoltés à l'été 1994 (août) ont des pentes des terres rares légères légérement plus importantes que celles des échantillons de MES récoltés en période de crue (mai 1995) (rapport moyen $[La/Sm]_N$: 3,38 en août 1994 et 2,94 en mai 1995).

À l'opposé, le rapport [Tb/Yb]_N est presque semblable dans les échantillons des deux périodes d'échantillonnage (rapport moyen [Tb/Yb]_N: 1,55 en août 1994 et 1,59 en mai 1995). Seuls les tributaires de la rive sud-ouest du fleuve présentent des rapports [Tb/Yb]_N moins élevés pour les deux périodes d'échantillonnage (rivières Grass (1,39 août 1994; 1,4 mai 1995), Raquette (1,29 août 1994; 1,26 mai 1995) et St-Régis (1,32 août 1994); figure 35). Ce qui indique un fractionnement très faible entre les terres rares intermédiaires (Tb) et les terres rares lourdes (Yb) dans les rivières influencées par plusieurs secteurs géologiques (Appalaches, Basses-Terres et Adirondacks).



Figure 35 Diagramme de la pente des terres rares légères $[La/Sm]_N$ dans la MES des tributaires du Saint-Laurent et des terres rares lourdes $[Tb/Yb]_N$ (échantillons d'août 1994 et de mai 1995). L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique.

5.3.1 Comparaison entre les concentrations en éléments traces dans la MES des tributaires du Saint-Laurent et celles dans la croûte continentale.

La normalisation des analyses géochimiques à un standard de référence comme le NASC permet de quantifier le fractionnement des éléments entre le milieu étudié et le réservoir de référence. Dans la section 5.3 les concentrations en terres rares ont été normalisées au réservoir des chondrites. Ceci permet de visualiser l'enrichissement en terres rares dans des roches crustales par rapport aux roches primitives de la Terre non-différenciée (les chondrites ont des teneurs très semblables au manteau primitif terrestre).

Dans cette section nous utiliserons les standards de l'UC ("upper crust": croûte continentale supérieure) et du NASC (North American Shale Composite). Ces réservoirs

de référence correspondent approximativement à la composition actuelle de la croûte continentale supérieure et à la moyenne des shales (roches sédimentaires) du continent nordaméricain. L'identification de variations entre les concentrations en éléments majeurs et traces dans les tributaires du Saint-Laurent et les teneurs dans la croûte continentale supérieure est simplifiée par l'utilisation des diagrammes normalisés.

Les spectres de terres rares et des autres éléments traces normalisés au réservoir de référence de la croûte continentale supérieure sont reportés à la figure 36. Afin de simplifier les observations les tributaires ont été regroupés selon la rive du fleuve drainée (rive sud: Appalaches; rive nord: Grenville) et les stations fluviales. Les résultats des deux campagnes d'échantillonnage (août 1994 et mai 1995) sont présentés sur les diagrammes, ainsi que les teneurs en ultra-traces dans la fraction dissoute, analysées dans les échantillons d'août 1994. Les valeurs présentées sont sans unités: rapport entre la teneur dans le tributaire/la teneur du réservoir de référence "upper crust" (figure 36).

Sur ces diagrammes, les éléments sont placés en abscisse par ordre croissant de compatibilité dans les roches. Donc, les éléments les plus compatibles (Co, Cr, Ni) sont localisés à droite de l'axe (ex. Dupré *et al.*, 1996). Étant donné que les spectres normalisés des échantillons provenant de l'érosion d'une même région géologique sont très semblables entre eux, nous utiliserons les moyennes des échantillons pour chaque période d'échantillonnage. Les valeurs moyennes normalisées pour les deux saisons d'échantillonnage (août 1994 et mai 1995) montrent peu de variations (figure 36). Certains éléments tendent à être enrichis durant la crue printanière. Ceci est particulièrement évident dans les stations fluviales (figure 36).

Les valeurs observées dans la MES normalisées à l'UC des stations fluviales sont très près de 1 (lignes pleines sur les diagrammes; figure 36). Elles montrent un léger enrichissement en Pb, Co et Ni pendant l'été. La fraction dissoute des stations fluviales montre des valeurs élevées en U, Pb, Ba et Ni (en moyenne respectivement de 0,3; 0,8; 27 et 9 μ g/l) et un léger enrichissement en Eu (en moyenne 0.012 μ g/l). Les terres rares sont plus concentrées au printemps. La MES des tributaires des Appalaches présente aussi des valeurs normalisées près de 1. Les concentrations en Pb, Co et en Ni augmentent au mois d'août 1994 (figure 36). Ces variations sont probablement causées par une contamination d'origine anthropique (l'apport liquide des rivières diminuant l'été, les rejets des effluents industriels sont moins dilués) ou une contribution du phytoplancton riche en métaux. En effet, plusieurs études montrent que le phytoplancton peut être un vecteur important dans le transport des métaux lourds dans les eaux continentales. Les tributaires des Basses-Terres du Saint-Laurent sont caractérisés par des teneurs dissoutes très proches de celles de la fraction dissoute des tributaires appalachiens (figure 36). À l'exception d'un enrichissement en Pb dans les rivières drainant les Appalaches.

Pour la majorité des métaux traces d'origine non anthropique, la MES des tributaires drainant la région de la province géologique du Grenville montre des teneurs semblables entre les deux périodes d'échantillonnage. L'on observe une augmentation des teneurs en Pb, Co et Ni durant la période estivale (figure 36). Pour la plupart des régions géologiques, la moyenne des éléments dans la fraction dissoute est appauvrie en éléments lourds: Th, Ta, Hf et Zr, ces éléments fortement insolubles étant préférentiellement transportés dans la phase particulaire (voir section suivante sur les K_d, chapitre 6).

Les lignes pointilllées sur les diagrammes de la figure 36 représentent la tendance des éléments compatibles (ceux à droite de l'axe) à s'enrichir dans les échantillons (Dupré *et al.*, 1996). En effet, ces tracés ont une légère tendance (amoindrie par l'étirement latéral des graphiques) à augmenter vers la droite. On peut séparer les éléments en deux groupes (Dupré *et al.*, 1996): 1) Les éléments montrant des anomalies négatives par rapport aux éléments voisins: Rb, Ta, Hf, Zr et Sr. 2) Les éléments: Cs, U, /Th, ETR, Pb, Nd, Sc, Co, Cr et Ni composent le second groupe. La distribution de ces éléments sur la figure 36 montre une tendance à s'enrichir, cela des éléments incompatibles (Cs, Th) aux éléments compatibles (Co, Cr, Ni). Les éléments du premier groupe sont aussi appauvris dans la fraction dissoute, excepté le Rb et le Sr, dont le K_d est plus faible.





En utilisant la composition moyenne de la MES provenant des tributaires du Grenville et des rivières drainant les Appalaches, nous pouvons comparer la composition de la MES par rapport au NASC. Les éléments du diagramme (figure 37) sont présentés dans l'ordre d'une composition felsique à mafique (de gauche à droite). Les échantillons de MES sont appauvris (par rapport au NASC) en Rb, Hf, et Ta pour les deux régions géologiques (Grenville et Appalaches) et en Y pour les Appalaches. La MES des tributaires du Grenville est enrichie en Th, Ba, Sc et en ETR (figure 37).

Pendant l'été 1994, les concentrations en Co et en Ni de la MES provenant des tributaires du Grenville et des Appalaches sont particulièrement élevées, suggérant l'adsorption ou la substitution de ces métaux sur les particules fines argileuses ou organiques qui abondent en été dans les rivières du Saint-Laurent. Les tributaires drainant le Grenville sont plus concentrés en terres rares et en éléments felsiques (ceux de gauche sur l'axe des abscisses).



Figure 37 Patrons des teneurs en éléments traces normalisées au NASC (Gromet *et al.*, 1984), pour la MES des tributaires du Saint-Laurent. Échantillons d'août 1994 et de mai 1995.

Le fractionnement du Th et de l'U est élevé dans la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent (rapport Th/U élevé, principalement en période estivale; figure 38). Le Th est relativement immobile lors de la météorisation, alors que l'U est mobile. Les valeurs élevées du Th par rapport à l'U indiquent un degré élevé de météorisation à la source de la élevées du Th par rapport à l'U indiquent un degré élevé de météorisation à la source de la MES. À la figure 38, la source mantellique représente la composition des roches nonmétéorisée et le vecteur indique le sens de l'augmentation de la météorisation de la MES.



Figure 38 Diagramme représentant le fractionnement de l'U par rapport au Th sous l'effet de la météorisation (échantillons d'août 1994 et de mai 1995). Symboles: Ronds vides - Grenville août 1994; Ronds pleins - Grenville mai 1995; Carrés vides - Appalaches août 1994; Carrés pleins - Appalaches mai 1995; Croix - stations fluviales pour les deux périodes d'échantillonnage.

5.4 Distribution des éléments analysés dans l'eau et dans la MES (K_d) (échantillons d'août 1994).

Les coefficients de partage ont été calculés selon la formule suivante:

K_d = [Concentration de l'élément dans la fraction solide]

[Concentration de l'élément dans la fraction dissoute].

Le coefficient de distribution est déterminé comme un équilibre constant entre la composition d'un métal ou d'un composé chimique dans la phase particulaire et en solution. C'est-à-dire que pour une concentration donnée du sédiment, la concentration de la substance chimique dans la phase dissoute détermine la quantité soumise à l'adsorption (Allan, 1985). Noter que ce principe est vrai pour des concentrations faibles de sédiments (<20 mg/l). Pour des concentrations de MES plus élevées, la distribution est contrôlée par les phénomènes d'adsorption et de spécificité des éléments dans un milieu très turbide. Le coefficient de distribution des éléments mesurés dans les eaux naturelles est généralement très élevée $(10^3 \text{ à } 10^6)$; Frenette, Barbeau et Verrette, 1989). Cela signifie que pour des volumes égaux de solides et d'eau, les éléments se retrouvent presque totalement dans la phase particulaire. Dans le cas où la masse d'eau est beaucoup plus grande (fleuve Saint-Laurent) que celle des sédiments, on retouve alors la partie la plus importante des contaminants dans la phase dissoute (Frenette, Barbeau et Verrette, 1989).

Les éléments relativement insolubles et généralement immobiles ont des K_d très élevés (entre 10^5 et 10^7). Il s'agit des éléments suivants: le Cs, le Fe, l'Hf, le Nb, le Pb, le Th, le Zn et le Zr. Le fer est l'élément qui possède le plus élevé des K_d (10^7). En effet, cet élément est principalement retrouvé sous forme d'hydroxydes insolubles dans les eaux naturelles. Il est fortement corrélé avec la MES. Les hydroxydes de Fe-Mn s'adsorbent sur les particules minérales ou biogéniques et forment des chaînes colloïdales offrant une grande surface spécifique pour l'adsorption des contaminants. Certains des éléments alcalins et alcalino-terreux ont des K_d faibles (entre 10^2 et 10^4). Cela provient de leur grande solubilité et de leur propriété hydrophile (Ba, Ca, Na, Ni, Rb, Sr). L'U présente des K_d variant de 10^3 à 10^5 ; sa distribution dépend de la quantité de MES présente dans l'eau des tributaires. Les lanthanides ont des propriétés physiques et chimiques très semblables. Les K_d observés dans la MES des principaux tributaires du Saint-Laurent sont relativement constant (10^5).

5.5 Résultats de l'analyse des éléments majeurs, du COD et CID analysés dans la partie dissoute des échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995.

Dans le tronçon fluvial entre Cornwall et Montréal la masse d'eau du fleuve origine principalement des Grands Lacs (>50%). En aval de Montréal, la contribution des tributaires devient significative. Par exemple, la rivière des Outaouais contribue à environ 27% du débit du fleuve, tandis que les petits tributaires et les précipitations contribuent à moins de 7% du débit du Saint-Laurent (Yang, Telmer et Veizer, 1996). Le point maximal d'apport liquide apparaît au printemps. La fonte des neiges et les pluies intenses augmentent le débit liquide et les concentrations en particules dans le fleuve.

Le tableau 15 présente les résultats des anions mesurés par chromatographie ionique dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent, échantillons prélevés en août

90

1994 et en mai 1995. De plus, le carbone organique (COD) et inorganique dissous (CID) ont été mesurés dans les échantillons filtrés de mai 1995. Les cations majeurs (Na, Mg et Ca) ont été analysés dans la fraction dissoute pour les échantillons d'août 1994 (figure 40).

Stations	Échan	tillonna	ge d'aoí	ìt 1994	Échantillonnage de mai 1995					
	CI	NO ₃	PO ₄	SO4	Cl	NO ₃	PO ₄	SO4	COD*	CID**
Limite de détection	0.001	0.005	0.004	0.002	0.001	0.005	0.004	0.002	0.1	0.1
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
À Cornwall	23.34	0.93	< l. d.	26.01	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
À Sorel	18.05	0.87	< l. d.	24.07	< <i>l. d.</i>	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Assomption	7.58	1.25	< l. d.	7.75	11.04	5.81	< l. d.	9.62	3.3	5.9
Batiscan	1.34	0.53	< l. d.	3.87	1.52	4.06	< l. d.	3.97	3.1	0.5
Bayonne	16.23	7.68	0.08	11.31	27.32	7.12	0.11	15.78	3.6	16.5
Bécancour	11.29	0.85	< l. d.	11.64	12.67	1.97	< l. d.	14.63	3.9	14
Centrale nucléaire de	19.76	0.77	< l. d.	21.23	< <i>l. d.</i>	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Gentilly										
Châteauguay	12.72	0.08	0.2	23.95	15.82	5.46	0.14	33	4.9	24.9
Chaudière	11.84	0.58	< I. d.	10.78	6.89	1.36	< l. d.	7.34	10.4	4.8
Du Loup	3.6	0.76	< l. d.	4.99	3.44	1.07	< l. d.	5.51	3	2.3
Gentilly	9	0.04	< l. d.	14.2	6.54	3.73	< I. d.	9.71	15.8	9.6
Grass	8.34	0.7	0.07	10.7	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Jacques-Cartier	4.52	0.63	< l. d.	3.98	1.8	0.46	< L. d.	2.94	4.1	1.4
Lac St-Pierre	17.77	0.94	< l. d.	22.42	< l. d.	< 1. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Maskinongé	2.52	0.44	< l. d.	4.66	3.18	2.31	< l. d.	5.53	4	2
Nicolet	22.28	13.43	9.65	115.68	11.34	4.51	< l. d.	13.02	6.2	13.8
Outaouais	3.62	0.69	< l. d.	7.5	4.04	1.34	< l. d.	8.77	4.9	5.5
Raisin	20.99	0.06	0.03	20.72	24.15	4.29	< L d.	34.78	10.2	27.1
Raquette	2.56	< l. d.	0.88	5.31	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Richelieu	16.43	0.48	< l. d.	12.9	13.43	1.16	< I. d.	13.41	2.7	13.1
Rouge	34	1.36	0.24	20.39	61.08	7.97	0.08	39.39	3.2	51.8
St-François	21.49	11.2	9.58	110.95	8.74	1.91	< l. d.	8.18	6.5	8.8
St-Maurice	1.27	0.35	< l. d.	4.12	0.84	0.51	< l. d.	3.97	4.6	0.5
St-Régis	2.9	0.09	< l. d.	5.07	< <i>l. d.</i>	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.	< l. d.
Ste-Anne	0.97	0.34	< l. d.	3.8	0.66	2.47	< l. d.	3.48	3.8	0.8
Yamachiche	26.6	15.01	9.49	108.81	18.57	11.63	< l. d.	8.59	2.8	4.9
Yamaska	21.51	7.04	0.03	21.72	24.53	11.45	0.14	21.8	6.5	24.1

Tableau 15Concentrations en anions dans l'eau filtrée des principaux tributaires du Saint-
Laurent (campagnes d'échantillonnage d'août 1994 et de mai 1995).

COD*: carbone organique dissous

CID**: carbone inorganique dissous

< l. d.: plus petit que la limite de détection

Les figures 31 à 35 présentent les résultats d'analyses des nitrates, du chlore, du CID et des mesures du pH et de la conductivité portés en fonction de la distance entre Cornwall (première station située en amont) et le tributaire échantillonné (tableau 16). Sur ces figures, l'axe des abscisses représente le Saint-Laurent d'ouest en est et chaque point correspond à une station d'échantillonnage. Les résultats (sauf pour le CID et le COD, mesurés en mai 1995 seulement) représentent la moyenne des deux campagnes d'échantillonnage et les tributaires sont reliés selon leur position géographique par rapport aux rives du fleuve (nord ou sud).

Stations	Distance de	Stations	Distance de
	Cornwall		Cornwall
Fleuve RIVE NORD	km	Fleuve RIVE SUD	km
À Cornwall	0	Grass	5.5
Raisin	18	Raquette	7.6
Rouge	44	St-Régis	15
Outaouais	68	Châteauguay	71
Assomption	115	Richelieu	164
Bayonne	160	Yamaska	176
Fleuve à Sorel	165	St-François	182
Maskinongé	175	Nicolet	204
Du Loup	187	Bécancour	215
Yamachiche	200	Gentilly	239
Lac St-Pierre	200	Chaudière	320
St-Maurice	219		
Centrale nucléaire de	226		
Gentilly			
Batiscan	247		
Ste-Anne	254		
Jacques-Cartier	294		

 Tableau 16
 Distances entre les tributaires et la station de référence de Cornwall située en amont du troncon fluvial.

Les stations fluviales sont en caractères gras.

5.5.1 Les données physico-chimiques des eaux des tributaires.

Le tableau 17 compare les concentrations en MES recueillies lors des campagnes d'échantillonnage d'été 1994 et de printemps 1995.

Stations	MES août 94 mg/l	MES mai 95 mg/l	Stations	MES août 94 mg/l	MES mai 95 mg/l
À Cornwall	1.1	0.6	Maskinongé	11.2	3.1
Assomption	7.5	8.0	Nicolet	9.1	1.8
Batiscan	8.2	7.8	Outaouais	2.6	2.5
Bayonne	20	105.9	Raisin	3.3	5.0
Bécancour	3.1	6.8	Raquette	2.5	1.0
Châteauguay	4.2	12.3	Richelieu	10.8	10.9
Chaudière	7.9	51.9	Rouge	83.5	11.5
Du Loup	18.4	15.7	St-Francois	6.7	7.0
Fleuve à 3-Riv.	3.8	6.7	St-Maurice	3.3	5.4
Fleuve à Sorel	3.1	4.6	St-Régis	2.3	1.8
Gentilly	19.2	32.5	Ste-Anne	4.7	112.9
Grass	1.2	3.1	Yamachiche	24	28.8
Jacques-Cartier	1.1	28.0	Yamaska	19.6	18.1
Lac St-Pierre	8.4	0.6			-011

Tableau 17Comparaison des concentrations en MES récoltées dans les tributaires du Saint-
Laurent, campagnes d'août 1994 et de mai 1995.

Les nombres en caractères gras sont les concentrations plus élevées au printemps.

À l'exception de la rivière Rouge (MES d'août 1994: 83,5 mg/l), on retrouve les concentrations les plus élevées en MES (> 50 mg/l) lors de la crue printanière (Ste-Anne, Bayonne, Chaudière). Les teneurs les plus faibles sont observées dans les stations fluviales. Les teneurs en MES sont en général très faibles (<5 mg/l) dans les tributaires drainant la province tectonique du Grenville. En effet, le substrat est peu érodable (peu d'activité agricole) et la superficie occupée par les Basses-Terres est négligeable.

Par contre, les teneurs en MES dans les tributaires situés au nord du lac Saint-Pierre sont beaucoup plus élevées (en moyenne 20 mg/l). L'influence des Basses-Terres est considérable, les sols agricoles facilement érodables sont transportés massivement vers le réseau hydrique. Les concentrations y sont autour de 5 fois plus élevées. Au sud du fleuve, les monts appalachiens contribuent à l'augmentation des particules dans les cours d'eau (~ 10 mg/l), ainsi que les terres agricoles qui abondent au sud du lac Saint-Pierre.

Les résultats du pH et de la conductivité dans les stations d'échantillonnage sont présentés à l'annexe 4. Le pH est plus faible dans les tributaires au nord-est du fleuve (pH moyen de 7), tandis qu'il atteint une valeur d'environ 8.5 dans les Basses-Terres. Les Basses-Terres influencent la chimie des tributaires en augmentant les valeurs de pH. Les rivières du secteur sud ont aussi un pH plus basique, provenant de l'interaction de l'eau avec les formations sédimentaires et des sols agricoles riches en carbonates.

La conductivité suit la même distribution que le pH, mais avec des écarts entre les différents groupes, plus importants. Elle s'élève jusqu'à 400 μ S/cm dans les Basses-Terres et à moins de 40 μ S/cm dans les tributaires du Grenville. Par conséquent, les sols agricoles semblent être une source importante d'ions dans les cours d'eau, tandis que les lithologies grenvilliennes contribuent très peu à la charge ionique des rivières.

5.5.2 Les anions dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent, échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995.

Les nitrates (NO_3^-) sont très peu concentrés dans les tributaires drainant le Grenville et le massif des Adirondacks (< 2 mg/l) (figure 39). De la même façon, certaines rivières circulant dans le domaine appalachien montrent de faibles teneurs en nitrates en raison d'une faible influence agricole (Gentilly et Bécancour). À l'opposé, les tributaires des deux rives dont la partie aval traverse les terres agricoles des Basses-Terres ont des teneurs en nitrates variant entre 2 et 14 mg/l. Par exemple, les rivières Bayonne, Yamaska et Yamachiche montrent les concentrations les plus élevées. Ces cours d'eau sont particulièrement turbides et riches en matières organiques provenant de l'érosion des sols agricoles. Les stations fluviales ont des teneurs similaires d'environ 1 mg/l. On peut attribuer
cette constance à une dilution rapide des panaches créés à la rencontre des eaux riveraines et du couloir central fluvial provenant du lac Ontario.



Figure 39 Variations des concentrations en nitrates dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent et des stations fluviales. L'abscisse représente la distance entre la station échantillonnée et la station référence de Cornwall (distance en km). Les résultats présentés sur cette figure représentent la moyenne des valeurs obtenues en août 1994 et en mai 1995.

Les concentrations en nitrates correspondent au niveau de base des tributaires, tandis que celles en chlore sont maximales dans les tributaires. On peut attribuer ces maximums aux décharges printanières de la fonte des neiges entraînant des sels déglaçants, riche en chlore. Le chlore (Cl⁻) est en concentrations élevées (> 20 mg/l) dans le secteur des Basses-Terres et à moins de 10 mg/l dans les tributaires peu ou pas influencés par l'apport de l'agriculture ou de zones urbaines importantes (figure 40). Les teneurs maximales sont retrouvées dans les tributaires en secteur agricole, soit les rivières Bayonne (22 mg/l), Yamachiche (23 mg/l) et Yamaska (24 mg/l), ainsi que dans les rivières drainant seulement des lithologies formant la plate-forme des Basses-Terres (rivières Raisin et Rouge, à l'ouest de Montréal). Les stations dans le fleuve ont, comme pour les nitrates, des teneurs en chlore constantes (20 ± 3 mg/l).



Figure 40 Concentrations en chlore dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent et des stations fluviales. L'axe des abscisses représente la distance entre la station échantillonnée et la station référence de Cornwall (distance en km). Les résultats présentés sur cette figure représentent la moyenne entre les valeurs obtenues en août 1994 et en mai 1995.

Nos données démontrent que la rivière des Outaouais est représentative des tributaires drainant le Grenville, en ce qui concerne les teneurs en anions et cations majeurs. Ces rivières sont relativement diluées (faible NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} et caractérisées par une faible conductivité, tableau 15). Les tributaires drainant les Appalaches (Yamaska, Richelieu, St-François, Chaudière, Nicolet, Châteauguay, Bécancour) et qui sont influencés par les Basses-Terres sont caractérisés par une forte conductivité et des teneurs élevées en NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

5.5.3 Le CID dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent.

La figure 41 montre les teneurs en CID mesurées dans les tributaires en mai 1995. Les tributaires de la rive sud sont plus riches en CID, ainsi que les rivières drainant les sols agricoles et les Basses-Terres (rivières Raisin, Rouge, Châteauguay, Bayonne et Yamaska). Les sources de CID, dans les tributaires de la rive nord, proviennent des eaux de la fonte des neiges plus acides et froides, et, dans les tributaires de la rive sud, des eaux ayant plus d'interaction avec les substrats minéraux et plus chaudes. En effet, l'hydrologie des rivières au nord et au sud est très sensible aux variations de température, qui se produisent principalement au printemps. À un tel point, que les débâcles sur la rive sud sont compliquées par le fait que les rivières dégèlent plus rapidement en amont. En outre, le printemps est plus tardif sur la rive nord que la rive sud. Un apport en carbonate gazeux pourrait aussi être considéré.



Figure 41 Concentrations en CID dans la fraction dissoute des tributaires du Saint-Laurent (en mai 1995). L'axe des abscisses représente la distance entre la station référence échantillonnée et la station de Cornwall (distance en km).

5.5.4 pH et conductivité dans l'eau des tributaires du Saint-Laurent.

Les variations du pH et de la conductivité reflètent la géologie des territoires. En effet, le pH est plus élevé dans les tributaires de la rive sud (pH > 8), que dans les tributaires de la rive nord (pH entre 6.5 et 8). Il est relativement constant dans le fleuve (pH entre 8 et 8.5) (figure 42).



Figure 42 pH dans les tributaires du Saint-Laurent et les stations fluviales. L'abscisse représente la distance entre la station échantillonnée et la station référence de Cornwall (en km). Les résultats représentent la moyenne des valeurs obtenues en août 1994 et en mai 1995. La conductivité varie beaucoup, elle est plus élevée dans les tributaires influencés par les Basses-Terres (environ 380 μ S/cm) (figure 43). Elle est minimale dans les rivières drainant le Grenville (roches granitiques et dures, peu érodables) et les Adirondacks (conductivité <150 μ S/cm). Ces variations peuvent être expliquées par les effets des eaux de la fonte des neiges, qui sont différents selon la rive, nord ou sud, drainée. Le fleuve possède une conductivité variant autour de 200 μ S/cm et est fortement influencée par la forte conductivité des eaux des Grands Lacs fortement minéralisées en carbonates et autres ions dissous. Les données du pH et de la conductivité pour chaque tributaire sont présentés en annexe 5.



Figure 43 Conductivité des tributaires du Saint-Laurent et des stations fluviales. L'abscisse représente la distance entre la station échantillonnée et la station référence de Cornwall (en km). Les résultats représentent la moyenne des valeurs obtenues en août 1994 et en mai 1995.

Les teneurs en Cl⁻ et SO₄²⁻ sont très élevées dans certains tributaires et influencent fortement la conductivité des eaux des rivières (figure 44). Les variations des teneurs en cations majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺ et Na⁺) reflètent aussi la nature des régions géologiques érodées. L'eau des tributaires grenvilliens est peu conductrice et est généralement pauvre en Ca²⁺, Mg²⁺ et Na⁺. À l'opposé l'eau des rivières traversant les sols agricoles (ex. rivières Yamaska, Rouge, Raisin) sont enrichies (figure 45).





Cette composition chimique est attribuée principalement à la dissolution des carbonates des Basses-Terres, et est complémentée par les apports agricoles en nitrates et en sels (Na⁺ et Cl⁻) provenant de sources anthropiques. Les teneurs en sels sont maximales au printemps, influencées par la fonte des neiges entrainant les sels déglaçants et ceux provenant des industries. Ce phénomène s'amplifie principalement dans les régions urbaines et dans les zones industrielles.





Le pH contrôle les concentrations en CID des tributaires. Comme le démontre la figure 46a, le pH augmente (plus basique) avec un acroîssement des teneurs en CID. En effet, le carbone s'associe avec le calcium et l'oxygène pour former les carbonates, dont la propriété dans les eaux naturelles est de réduire l'acidité. Les teneurs en CID augmentent la conductivité des eaux (figure 46b). Par contre, les concentrations en COD varient peu dans les tributaires du Saint-Laurent et ne contrôlent ni le pH, ni la conductivité de l'eau (figure 46a et b).

a) ·



b)





Figure 46a, b et c Effet du COD et du CID sur les paramètres physico-chimiques a) pH; b) conductivité de l'eau des tributaires du Saint-Laurent et c) effet de la température et du pH sur les concentrations de CID. Échantillons récoltés en mai 1995.

5.6 Résultats des observations minéralogiques de la matière en suspension des tributaires du Saint-Laurent au microscope électronique à balayage (MEB).

Les résultats des observations au MEB sont présentés dans le tableau 18, afin de faciliter l'interprétation des données. Le tableau 18 montre les principaux minéraux observés dans les échantillons de MES, ainsi que la composition de la matrice. Les spectrogrammes d'analyses des minéraux et des matrices sont regroupés à l'annexe 6.

Les observations des échantillons permettent de distinguer deux phases: 1) la matrice de l'échantillon, qui peut être composée de minéraux très fins qui ont colmaté le filtre et qui couvre le fond de l'image (argiles) ou de particules organiques (squelettes d'animaux aquatiques, ex. diatomées), qui sont de dimensions variables (variant de quelques μ m seulement); 2) les particules minérales sont des débris de minéraux, de dimensions plus importantes que la matrice de fond, qui reposent sur la matrice, ils peuvent être recouvert de matière organique.

c)

Tributaire	Matrice	Minéraux et éléments chimiques des spectres	Particularités	Photos N ⁰
Jacques-Cartier	C: matière organique silicate Al-Fe (argile: Si-Al-O-Fe)			
Ste-Anne	Silicate ferro-magnésien: argile (Si-O-Al-Mg-Fe) C: matière organique	Silicate de Ca: anorthose K-feldpath (Si-O-Al-K) Plagioclase Ab-An (Si-O-Al-Na-Ca) Biotite (Si-O-Al-Mg-Fe-K) Orthose (Si-O-Al-K) (photo 2)		2
Batiscan	Argile (Si-O-Al-Fe-Mg) et matière organique (photo 5) Silicate alcalin et ferreux (photo 6)	Biotite (Si-O-Al-Mg-Fe-K-Ti) Plagioclase Apatite, orthose, biotite, albite (Si-O- Al-Na), plagioclase (photo 5) Feldspath Na-Ca (plagioclase) (photo 6)	Fissures de dessication remplies de C, Si (photo 5) Peu de diatomées Beaucoup de particules minéra- les	5 et 6
St-Maurice	Argile et matière organique (photo 11)	Plagioclase, quartz Oxyde Fe-Ti (ilménite) Hornblende (Si-O-Al-Ca-Mg-Fe-Ti), orthose (photo 11)	Texture similaire à la Jacques- Cartier (Grenville) Matrice très fine ~ 0.45 μm Beaucoup de minéraux + débris végétaux Grains entre 20-50 μm de diamètre Fentes de dessication	11
Maskinongé	Photo 7: matière organique	Plagioclase Feldspath K-Na Quartz Biotite Photo 7: Oxyde Zn-Al	Baguettes organiques Si-O	7
Bayonne	Argile (photo 3)	Biotite Albite (Na-feldspath) Orthoclase (K-feldspath) Amphibole (Si-O-Al-Fe-Ti) Ca-Amphibole Hornblende Orthose Hornblende, biotite (photo 3) Plagioclase (photo 4)	Peu de diatomées Phase minérale importante	3 et 4
Outaouais	Matrice fine, treillis de matière organique ~ 1 µm de diamètre	Quartz Orthose Albite Carbonate CaCO ₁	Minéraux grossiers ~ 10- 100µm de diamètre Débris végétaux	
Raisin	Boue calcareuse et argile Silicate argileux (photo 10)	Albite Orthose Oxyde d'Al (corindon) (photo 10)	Matrice très fine Beaucoup de débris organiques	10
Châteauguay		Albite	Diatomées	
Yamaska	Matrice organique, diatomées Si-O	Biotite (photo 1) Amphibole calcique Biotite Albite	Diatomées 1-10 µm Minéraux enfouies sous les débris organiques	1
Nicolet	Argile	Orthose Albite	Matrice grossière 1-10 µm	8

Tableau 18Résultats des observation au MEB et des spectres d'analyse.

5.6.1 Description des photographies.

Noter que les photographies des pages suivantes sont placées par ordre géographique en fonction de la position des tributaires sur la rive nord et la rive sud du fleuve.

La photographie 1 représente la MES de la rivière Yamaska. On observe au centre un grain micacé de composition ferro-magnésienne et potassique (biotite). Il est entouré de diatomées très bien conservées. La matrice est composée de squelettes organiques. Ce qui différe des matrices composée d'argiles des rivières situées sur la rive nord du fleuve.

Ś

La photographie 2 représente la MES de la rivière Ste-Anne. Nous pouvons observé au centre un grain d'orthose (feldpath potassique: $K(AlSi_3O_8)$). La matrice de l'échantillon est de composition argileuse et de granulométrie < 10 µm. Noter la présence de fentes de dessication formées lors du séchage des filtres dans un dessicateur.

La photographie 3 représente la MES de la rivière Bayonne. Le grain de gauche est une hornblende et celui de droite est une biotite. La matrice est composée d'argile.

La photographie 4 représente la MES de la rivière Bayonne. Le grain au centre de l'image est un plagioclase (diamètre de $14 \mu m$). Il est recouvert de matières organiques.

La photographie 5 représente la MES de la rivière Batiscan. Les minéraux observés sont principalement des orthoses, des phosphates de calcium (apatite), des biotites, des feldspaths sodiques et des plagioclases. La matrice est composée de silicates ferromagnésiens et de matières organiques.

La photographie 6 représente la MES de la rivière Batiscan. On y observe un grain de plagioclase (de diamètre d'environ 40 μ m). La matrice de cet échantillon est de composition argileuse.

La photographie 7 représente la MES de la rivière Maskinongé. Le minéral situé à gauche de la photographie est un oxyde d'Al-Zn. La matrice est composée de débris de matières organiques.

La photographie 10 représente la MES de la rivière Raisin. Le grain minéral est un oxyde d'aluminium (corindon). La matrice est composée d'argiles ferro-magnésiennes et de matières organiques.

La photographie 11 représente la MES de la rivière St-Maurice. On observe dans le grain de hornblende (à droite du centre) les clivages typiques des amphiboles, qui sont parallèles à l'allongement maximal du grain. Les baguettes sont des diatomées siliceuses. Les grains situés sur la gauche sont des orthoses. La matrice est de composition argileuse et organique. Les fentes de dessication observées proviennent du séchage des échantillons dans un dessicateur.





5.6.2 Interprétation des observations minéralogiques.

Les observations minéralogiques au MEB ont permis de caractériser la présence de certains minéraux et de regrouper les échantillons de MES. Les critères sont la composante dominante de la matrice, soit argileuse ou organique, et les minéraux présents. Le quartz abonde dans les roches granitiques (granite, diorite: province tectonique du Grenville) et est généralement absent des roches mafiques (basalte, gabbro: domaine des Appalaches) et des roches sédimentaires. Les tributaires situés au nord du fleuve et drainant les formations géologiques du Grenville sont caractérisés par une matrice de composition majoritairement argileuse. Ils se distinguent par la présence de minéraux comme les feldspath (voir tableau 18), la biotite, le quartz et les amphiboles. On a observé des carbonates dans la rivière des Outaouais, provenant de l'érosion de dépôts quaternaires de composition calcareuse.

L'érosion de la région des Basses-Terres est caractérisée par des matières organiques dans la matrice de la MES. La rivière Yamaska située au sud du lac Saint-Pierre présente des diatomées très bien conservées (matrice de composition organique). Les minéraux feldspathiques contenus dans la MES provenant des Appalaches (Châteauguay, Yamaska et Nicolet) sont de composition albitique, car les plagioclases sont albitisés pendant la diagenèse. À l'opposé, les feldspaths provenant de la MES du Grenville montre de fortes teneurs en Ca soulignant la réintroduction du Ca dans la structure des plagioclases lorsque la température atteint plus de 800 ^oC (communication M. R. La Flèche). Le tableau 19 résume les regroupements.

Tributaires	Régions physiographiques	Caractéristiques
Jacques-Cartier	Grenville et une faible superfi-	Matrice argileuse
Ste-Anne	cie des Basses-Terres	Minéraux métamorphiques (au faciès élevé)
Batiscan		Conductivité faible (substrats de minéraux relativement peu
St-Maurice		réactifs)
Maskinongé	Grenville et Basses-Terres	Matrice argileuse et organique
Bayonne		Minéraux métamorphiques (faciès élevé: anorthose, horn-
Outaouais		blende)
Raisin		Conductivité forte (érosion des terres agricoles)
Châteauguay	Appalaches et Basses-Terres	Matrice argileuse et organique (m.o. très forte pour la ri-
Yamaska	Une faible superficie des Adi-	vière Yamaska)
Nicolet	rondacks pour la Châteauguay	Minéraux métamorphiques (au faciès faible: albite)
		Conductivité très forte (due aux Basses-Terres et aux Appa-
		laches, sources d'ions par l'érosion des montagnes)

 Tableau 19
 Synthèse des résultats et des regroupements des tributaires du Saint-Laurent.



CHAPITRE VI

DISCUSSION DES RÉSULTATS

6.1 Identification des traceurs géochimiques.

Nous avons présenté les résultats des calculs de coefficients de partage à la section 5.4. Dans ce chapitre, les K_d sont utilisés afin d'évaluer indirectement la mobilité relative des éléments et par conséquent, de cibler les éléments peu mobiles qui seront retenus comme principaux traceurs géochimiques.

Certains outils mathématiques comme les matrices de corrélation et l'analyse factorielle peuvent nous aider à identifier les principaux marqueurs géochimiques. Évidemment, les principales conclusions des travaux de recherches antérieurs portant sur les études géochimiques de provenance sédimentaire, ont été utilisées dans le cadre des processus de sélection des traceurs les plus appropriés à notre étude. Ces travaux permettent d'orienter nos interprétations. Les plus éloquents seront cités en exemples dans les sections développant les traceurs et la signature géochimique retenus dans cette étude.

6.1.1 Les coefficients de distribution.

Nous avons expliqué au chapitre V que des K_d élevés témoignent d'éléments ayant tendance à s'associer préférentiellement à la MES. Ces éléments sont donc relativement insolubles et peuvent être considérés comme peu mobiles dans les eaux naturelles. Les résultats d'analyses de la MES et de la fraction dissoute des échantillons récoltés en août 1994 ont montré des K_d variant de 10^2 à 10^7 (les tableaux présentant les K_d sont en annexe 7). Les éléments possédant des coefficients élevés (> 10^5) sont considérés comme étant les moins solubles. Il s'agit des éléments: Cs, Fe, Hf, Nb, Pb, Th, Zn et Zr (ex. Bathia et Crook, 1986). Évidemment, dans la détermination de traceurs géochimiques, il est important d'omettre l'utilisation des éléments pouvant provenir de sources anthropiques, comme le Pb, le Fe et le Zn.

À l'opposé les éléments montrant des $K_d < 10^3$ sont généralement plus solubles (Ba, Ca, Na, Ni, Rb et Sr) (ex. Bathia et Crook, 1986) et ne seront pas les plus utilisés dans cette étude. Par conséquent, lorsque la fraction dissoute n'est pas analysée dans une étude de provenance sédimentaire et que la quantité des éléments mobiles lessivés dans les

cours d'eau n'est pas connue, il peut être présomptueux d'employer ces éléments comme représentatifs de la roche mère. Par contre, le rapport entre deux éléments plus ou moins solubles peut servir de marqueur, elle représentera les différences de solubilité entre ces éléments.

Le groupe des lanthanides ont des K_d élevés ($10^5 - 10^7$) exprimant une faible solubilité et une immobilité relative lors des processus de transformation (métamorphisme faible à élevé, plissement et hydrothermalisme) (ex. Condie, 1991) et de dégradation des roches (altération, météorisation, hydrothermalisme; ex. Humphris et Thompson, 1978, et Piper, 1974). Les lanthanides sont d'excellents traceurs géochimiques et ont été utilisés dans de nombreuses études de provenance sédimentaire et de processus de différentiation de la croûte terrestre (Allègre et Minster, 1978, Allègre *et al.*, 1977, Ashwal et Seifert, 1980, Basu et Pettingill, 1983, Bathia et Crook, 1986, Cameron *et al.*, 1995, Camiré, La Flèche et Ludden, 1993, Condie, Dengate et Cullers, 1995, David et Gariépy, 1987, Dupré *et al.*, 1996, La Flèche *et al.*, 1994, La Flèche, Shrijver et Tremblay, 1993, McCann, 1991, McLennan *et al.*, 1993, Pearce, Harris et Tindle, 1984, Prudêncio *et al.*, 1994, Wronkiewicz et Condie, 1987).

Il est à noter que la fraction dissoute des échantillons récoltés en mai 1995 n'a pas été analysée, mais en général les K_d des éléments alcalino-terreux augmentent au printemps (Ingri et Widerlund, 1994). En effet, les concentrations des éléments alcalino-terreux et du Na sont faibles dans les eaux de la fonte des neiges. En outre, la contribution en particules détritiques (riches en éléments alcalins et alcalino-terreux) augmente lors de la crue (forte érosion). Il en résulte une plus grande association entre les métaux et les particules en suspension dans les cours d'eau, donc des K_d plus élevés (Ingri et Widerlund, 1994).

6.1.2 Les matrices de corrélation entre les éléments analysés dans la MES.

Les matrices de corrélation permettent d'estimer le degré de corrélation entre différentes variables et en l'occurence différents éléments (tableau 20).

																		,	. 1	1														
	5																																의	
	5																															1,0		
																															0'1	0,1		
	Ē																													1,0	6'0	0,1	0	
	5																												1,0	0'0	0'0	0,4	0;0	
	Sr																											<u>°</u>	0 4	0,8 0	0,8	0,3	5	
	Se la																										0,	0'0	0,8	0,7	0,7	0,5	Ģ	
	Rb B																									<u>°,</u>	9'0	0,	0,4	0,1	0'0	0,6	÷	
	Ph P																								0, 1	0. 12	0.6	0,7	°,5	0,7	8,0	0 [.] 0	÷	
	٩N																							0'1'	0'0	5	90	6'0	0,5	0,8	6,0	0,2	5	
	Na Na																						0,ï	0,7	0,5	0'0	6,0	0,6	0,8	0,7	0,7	0,5	ŝ	
	Ηſ																					0,1	0,1	0,3	Ģ	Ģ	0'	0,2	0.0	0,1	0'1	0'1	2	
	Fe																				°:	-,	0,7	0,2	0'7	8°.	8	°,	0,7	0,3	0,3	0,7	Ģ	
	Ű														•					°:	0,4	Ę,	0.2	9'7 9'7	e e	9'0	5	9 7	0,2	0,0	°,0	0,2	ė.	
	ა																		1,0	0,7	0.8	ę.	5	0,2	5,0	0.7	8	. .	0,7	0 ,4	0 ,4	č ,0	-0'1	
	ပီ																	0,1	1 ,0	9 7	0,1	0,0	<u>,</u>	0.2 2	0'1	9 9	3	0.3	0'7	4,0	4 ,	0,0	ç,	
	Ba																1,0	0,3	0,2	6.	0,2	0,3	0,7	0'0	6.0	8	9,0	6,0	ð.5	6.0	6'0	0'7	2	
	A s															1,0	°.0	0,4	0 ,5	C.0	0,7	-0,2		0,0	7	5	9° 0	0,0	0,4	 -	0,1	6,3	Ş	
-	Ľ														1,0	0,3	6,9	0,2	0,4	ę	٥,5	0,2	0.8	0,0	0'2 	n 1	8 C	C,0	9'0	. 0,8	0.8	0,4	3	
	۲p													<u>°:</u>	0.1	0,3	0,8	0,2	6 ,4	÷	0'0	0,2	0,8	6,0	5	.	2	C,0	9'0	0,8	0 ,8	0,4	3	
	Ľ,												0'1	°.	2	0,3	8 ,0	0'2	5	ę	0'0	0,2	0.8	0,9	S.	5	8 J	C'0	0,6	8.0	8'0	4 ,0	3	
	Er										_	2	2	°.	1,0	0,3	0,8	2	0,5	ę	0,6	0,2	8.0	0,8	5,	5	8 I 0	0,7	6.0	0,7	0,7	0,5	3	
-	Нo	•								_	2	9 .	°.	2	<u>6</u>	0,3 0,3	8.0 8	°.	2 ,0	Ģ	0,6	0,2	0 .8	0 . 8	5		8.1	0,7	0,7	0,7	0,7	° '0	ゔ	
	Dy								_	2	~	2	~	5	6,0	5	8	°.2	5,0	ę	9'0	2	8,0	0.8	S . 3	5	R 1	C'0	°.'	0.7	0,7	2,0	의	
	Ψ							0				¥	~	2	5°	6.9	8.0 8	2.0	2,0	- -	°,	5	°.	°.8	5	.	8.1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,4	5	•
	PB						0	01 J	9	-1 -1 -	5	5	6 6	6 6	6 50	5	5°	9.2	- -	ş	9°0	5	8.0	8. 0.	5	7	5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5	의	
	Eu					0	و 1	6 6	°.	ہ ہ	٥ ٥	6 6	° 6	6 6	6 6		6 6	°.	° •		5 0	5		°°	6	5	5	8	ð	0	°.	E 0	3	
	Sm				o.	0	6	و	و م	ۍ م	و م	6 6	9 0	6 6	و و	ъ 6	6 6	е 6	ð T	¢ Q	2	6		5	8 8	-	5	6	5	8. 0	8.	4.0	5	
	PN			o,	0.	1 6,	٥ ٥	6	٥ ٥	٥ ٥	و م	ور	ۍ م	ۍ م	ڻ م	ы 19	ۍ ه	5 M	4 0	9 9	s 9	6 6	с 8	о о	5 - 0		8 8 8	2 ⁶	5. 5	6	8. 0	C, 0	5	
	Pr		0,1	1.0 1	1. 6,0	6	6	6	0 6	0 6'	0 0	6	و و	و م	6. 0	°	و م	ې م	0 •	ų ė	° •	° N	0 8	°.	0	6		~ •	ŏ 9	5° 6	ۍ ۲0	. °	0,0	
	ပီ	0'1	0.1	1 6.0))	9 6'0	6	0, 9,0	9	9.0	6	6	6	6	0	-	٥ ٥	o n	ۍ ه	ů d	4 0	б. -	ن م	ۍ ه	0 0	0		° 8	ð v	5 0	6 6	6	0	
	2			5	-	-	3	5	3	3	5	0	0	0	0	o	o	ō	ō	ę	õ	ō	Ó	o,	o .	oʻ i	5	o	õ	ð	o	0	0	
		5	ů	Ъ	Ž	Sm	Eu	8	f	à	Ηo	13	Ţ	ጙ	5	As	Ba	ပိ	ö	ű	Fe Fe	Ηſ	ž	ź	ĉ	\$°	8	š	ŗ	f.	ົ	Za	5	

Tableau 20Matrice de corrélation entre les éléments analysés par activation neutronique et parICP-MS, échantillons récoltés en août 1994, n = 27 (les chiffres sont arrondies).

Le tableau 20 montre que toutes les terres rares sont fortement corrélées (r = 0.9 à 1,0) entre elles et avec les éléments tels que: Ba, Na, Nb, Sc, Sr, Ta, Th et U. Le Cs est corrélé avec le Cr (r = 0.7); le Fe avec As, Na, Rb, Sc, Ta, Zn; le Na avec Ba, Ta, U et Cr; le Nb avec Ba, Sr, U et Th; le Pb avec Ba, Sr, Ta, Th, U et Co; le Rb et le Cr (r = 0.7); le Sc avec Cr, Ta, Th et U; le Sr avec Ba, U et Th; le Ta avec Cr et Ba; l'U avec Ba et Th, enfin, le Zr avec l'Hf (r = 1.0).

Les rapports d'éléments traces montrant une forte corrélation entre eux et qui serviront de traceurs dans cette étude, sont: La/Sc, La/Th, La/Sm, Cr/Th, Th/Sc, Cr/Sc. Le rapport Rb/Cs est aussi utilisé car ce rapport est fractionné lors du métamorphisme granulitique des roches crustales. En effet, au faciès métamorphique des granulites, le Cs sera entraîné par les fluides hydrothermaux de très hautes températures et par conséquent appauvri, contrairement au Rb qui est préférentiellement retenu dans la structure des micas et des feldspaths potassiques, dans les roches métamorphiques (ex. Hart et Reid, 1991).

6.1.3 L'analyse factorielle.

Le traitement des données par le biais de l'analyse factorielle permet de créer des diagrammes représentant les multiples corrélations entre plusieurs éléments. Cette technique statistique est un outil qui permet de regrouper les tributaires et les éléments selon leur répartition dans les différentes régions géologiques. Les axes dans les graphiques (figure 39) représentent les facteurs de corrélation séparant le plan géométrique en quatre quadrants. Les éléments contigus dans les diagrammes sont donc fortement corrélés entre eux (ex. La et Sm).

La figure 47 permet donc de regrouper les éléments ayant un comportement géochimique semblable. Par exemple, certains métaux comme le Zn et le Cr sont fortement corrèlés dans l'espace F1-F2. Ce regroupement peut s'expliquer par l'érosion de séquences ophiolitiques contenant des gîtes de métaux économiques, comme le Zn et le Cr. Dans le diagramme de la figure 47, le Zn, le Cr et le Fe sont également associés avec l'As. À l'opposé, les terres rares sont corrélées principalement avec des éléments peu mobiles dans les milieux naturels, tels le Ta, le Th et le Sc. En outre, elles sont associées au Na ce qui indique une provenance essentiellement détritique (minérale).



Figure 47 Diagramme des corrélations obtenus par analyse factorielle (composantes principales et sans rotation des données) des éléments analysés dans la MES des tributaires du Saint-Laurent (échantillons récoltés en août 1994). L'abscisse correspond au facteur 1 et l'ordonnée au facteur 2. "Marked loadings" > 0.7; Variances - F1: 16.90, F2: 2.75; Proportion totale - F1: 0.63, F2: 0.10.

L'analyse factorielle souligne également que le Sr et le Ba sont fortement corrélés. Cette corrélation s'explique par le fait que ces éléments ont généralement un comportement similaire lors des processus de météorisation et d'altération des roches. Enfin, le Zr et l'Hf sont naturellement associés lors de la formation des roches. Le rapport Zr/Hf est générallement constant dans la croûte terrestre (voir section 1.4). Les valeurs du rapport Zr/Hf dans les réservoirs de références du manteau primitif, de la croûte continentale supérieure et du NASC sont respectivement de: 36,3; 41,4 et 31,7.

Dans l'espace des échantillons l'analyse factorielle permet également d'étudier les affinités de composition géochimique des rivières. Sur la figure 48, le facteur 1 semble contrôler la composante en éléments traces immobiles, comme les terres rares. Les rivières influencées par cette composante sont l'Outaouais, la Bayonne, l'Assomption, la Ya-machiche, la rivière Du Loup et Ste-Anne. Ces tributaires sont situés sur la rive nord du Saint-Laurent. Dans cette région, la composition minérale de la MES provient de l'érosion des formations cristallines du Grenville. Ces roches, à dominance felsiques sont naturellement enrichies en éléments incompatibles et immobiles (voir chapitre III).

Le facteur 2 semble souligner l'influence des formations sédimentaires associées aux Basses-Terres du Saint-Laurent. Ces lithologies sont drainées, entres autres, par les

113

rivières Rouge, Richelieu, St-François, Châteauguay et cette composition se retrouve dans les stations fluviales près de Sorel et dans le lac Saint-Pierre (près de la rivière Nicolet) (figure 48).



Figure 48 Diagramme des corrélations obtenus par analyse factorielle (composantes principales et sans rotation des données) de la composition chimique de la MES des tributaires du Saint-Laurent (échantillons récoltés en août 1994). L'abscisse correspond au facteur 1 et l'ordonnée au facteur 2.

Ces observations nous aiderons à identifier les rapports des éléments traces qui permettent de déterminer l'origine des particules détritiques de la MES des tributaires. En effet, notre principal objectif est de caractériser les différentes sources des particules amenées dans le fleuve par les tributaires. 6.2 Interprétation des résultats d'analyses des terres rares dans la MES des tributaires du Saint-Laurent pour les deux périodes d'échantillonnage (août 1994 et mai 1995).

En général, la MES des tributaires du Saint-Laurent est enrichie en terres rares par rapport aux roches crustales (spectres des terres rares présentés à la section 6.2.1), principalement celles provenant des rivières drainant les gneiss granitiques du Grenville. En effet, des valeurs de terres rares normalisées au réservoir de référence des chondrites atteignent plus de 800 fois chondrites (ex. rivière Jacques-Cartier), ce qui implique que les sols sont la principale source de la MES dans les tributaires du Saint-Laurent.

La MES présente un enrichissement en terres rares par rapport aux roches sources, causé par la météorisation du substrat. En conséquence, la contribution directe des tills quaternaires à la signature géochimique de la MES des tributaires n'est pas évidente. En réalité la MES provient des profils de sols qui se sont formés au dessus des tills, des sédiments glacio-marins quaternaires et des affleurements rocheux (communication M. R. La Flèche, INRS-Géoressources).

Dans le chapitre V, nous avons discuté des caractéristiques des terres rares, de leurs comportements dans le milieu naturel, des facteurs limitant leurs substitutions ioniques, des anomalies en Ce et en Eu et du mode de présentation des résultats d'analyse. Pour mieux comprendre et interpréter les spectres de terres rares nous rappelons ici certaines notions reliées aux processus de fractionnement des terres rares dans la lithosphère terrestre.

Les terres rares légères (du La à l'Eu) sont principalement concentrées dans le magma résiduel lors de la cristallisation fractionnéed'une chambre magmatique. Possédant un plus grand rayon ionique, les terres rares légères sont moins facilement introduites dans les structures cristallines des minéraux et se retrouvent dans les roches qui se forment tardivement dans les séquences de différentiation des corps magmatiques (rhyolite, granite, andésite) (Camiré, La Flèche et Ludden, 1993). À l'opposé, les terres rares lourdes présentent un spectre généralement plat dans la majorité des roches crustales post-archéennes, qui sous-entend un fractionnement presque inexistant entre le Gd et le Lu. Par exemple, les roches basaltiques tholéiitiques montrent des spectres généralement plats et sont en règle générale appauvries en terres rares (figure 16, chapitre III). Les anorthosites présentent une anomalie positive en Eu (voir section 3.2.2), tandis que les roches granitiques montrent des anomalies négatives en Eu, qui tendent à s'accentuer avec l'augmentation du % de silice. Dans les processus responsables de l'évolution de la croûte supérieure terrestre (majoritairement felsique à 86%: granite, granodiorite, quartz et diorite) les terres rares légères se retrouvent systématiquement enrichies comparées aux terres rares lourdes.

Un enrichissement en terres rares légères peut aussi être causé par les processus de fusion partielle du manteau terrestre. Par exemple, dans les magmas, les terres rares légères sont expulsées en premier du matériel péridotitique. Au Québec, la source mantellique des Montérégiennes a probablement subit un très faible degré de fusion partielle (communication M. R. La Flèche, INRS-Géoressources), les spectres de terres rares de ces formations rocheuses montrant un fractionnement important entre les terres rares légères et les terres rares lourdes (voir figure 23a, chapitre III).

La fusion partielle de l'asthénosphère entraîne un fractionnement des terres rares lors de l'étirement de la lithosphère continentale (ex. zone de rift continental). Notez que le spectre de la figure 49, pour un taux de fusion F=11%, est identique aux valeurs observées dans la chaîne de montagnes des "Schickchocks" des Appalaches. Le spectre correspondant à 1% de fusion partielle est semblable aux valeurs observées dans les laves alcalines du Tibbit Hill dans la nappe de la rivière Chaudière (communication M. R. La Flèche, INRS-Géoressources).



Figure 49 Fusion partielle fractionnée du manteau terrestre (Lherzolite à grenat). Source: M. R. La Flèche, INRS-Géoressources.

La figure 50 montre l'importance des processus de différentiation à basse pression. Dans cet exemple, les magmas basaltiques différentiés montrent un enrichissement en terres rares avec l'accroissement de la différentiation magmatique. En outre, les roches basaltiques des Îles-de-la Madeleine (Bassin des maritimes) (Travaux en cours, M. R. La Flèche 1996, INRS-Géoressources).



Figure 50 Modèle de cristallisation fractionnée d'une source basaltique. Échantillons provenant des Îles-de-la-Madeleine, domaine des Appalaches. Source: Travaux en cours, M. R. La Flèche 1996, INRS-Géoressources. À l'opposé des roches mafiques, les terres rares dans les roches felsiques sont fortement concentrées dans des minéraux réfractaires (sphène, apatite, monzanite, zircon) (Henderson, 1984).

Les concentrations en terres rares mesurées dans la phase particulaire en suspension dans les tributaires du fleuve Saint-Laurent sont présentées normalisées aux chondrites aux figures 33 et 34 (chapitre V). Il est opportun de souligner l'absence, dans la littérature scientifique, d'analyses de terres rares de la MES provenant des tributaires du Saint-Laurent. Ceci rend difficile la comparaison de nos résultats avec des analyses antécédentes. C'est pourquoi, pour fin de comparaison, nous utiliserons les résultats analytiques provenant d'études effectuées sur d'autres grands fleuves, ainsi que des analyses de roches provenant de différentes région du bassin hydrographique du fleuve.

Les particules en suspension des tributaires ont en général une signature géochimique semblable à celle de la croûte continentale post-archéenne représentée par le PAAS (Post Archean Australian Shale). Cette signature est caractérisée par un enrichissement en terres rares légères, une anomalie négative de l'Eu (d'intensité variable) et par un spectre relativement plat pour les terres rares lourdes. La composition de la MES des tributaires drainant les Appalaches reflètent particulièrement bien la composition de la croûte continentale post-archéenne. En effet, les rapports normalisés du La et du Lu (La/chondrites et Lu/chondrites) dans la MES des tributaires appalachiens varient respectivement de 80 à 115 et de 10 à 20. Ces rapports sont semblables aux rapports normalisés du PAAS qui sont de 100 pour le La et d'environ 10 pour le Lu.

Les tributaires ont été regroupé selon les régions géologiques qu'ils érodent (voir chapitre VI; section 6.3). Les plus faibles abondances en ETR, dans la MES des tributaires drainant partiellement ou en totalité les Basses-Terres, s'expliquent par la présence de roches sédimentaires chimiques (ex. carbonates) et terrigènes (ex. grès) et de roches volcaniques et intrusives mafiques et ultramafiques, qui sont générallement pauvres en terres rares. L'érosion de ces roches tend à diluer les teneurs élevées en terres rares provenant des particules arrachées à la province du Grenville.

Les tributaires drainant les Appalaches (ex. rivières Chaudière, Bécancour, Gentilly...) sont caractérisés par des abondances en ETR nettement inférieures à celles du Grenville. Cette différence s'explique par la nature des différentes unités géologiques qui forment les Appalaches du Québec. Par exemple, les Appalaches sont principalement composées de roches sédimentaires et volcaniques mafiques (faiblement métamorphisées). Ces formations basaltiques cristallisent en premier dans une séquence de différentiation magmatique et sont donc caractérisées par de faibles abondances en ETR.

La MES de certains tributaires présente une légère anomalie négative du Ce (ex. rivières Grass, Jacques-Cartier et St-Régis; figures 25 et 26; chapitre V). Cette anomalie est habituellement rencontrée dans les sédiments marins pélagiques. Dans l'eau de mer, le Ce³⁺ est oxydé sous une forme moins soluble, le Ce⁴⁺. Cependant, les Basses-Terres, ayant été recouvertes par la mer de Champlain à la dernière glaciation (voir chapitre II), pourraient contenir des sédiments dont le Ce aurait été oxidé à cette époque, ce qui influence-rait la composition chimique des particules en suspension des rivières. À la lumière des travaux de recherche de van der Weijden et van der Weijden (1995) sur la provenance de l'anomalie du cérium dans les sols, l'hypothèse de la mer de Champlain semble relative-ment invraisemblable.

Les recherches récentes effectuées par van der Weijden et van der Weijden (1995) ont démontré que le Ce est sensible aux conditions d'oxydo-réduction dans les sols. Ces auteurs ont analysé des granitoïdes frais et altérés (figure 51) et démontrés le fractionnement du Ce par rapport aux autres terres rares trivalentes. Dans l'exemple de l'interprétation des données analytiques, les analyses en terres rares des roches altérées ont été normalisées par rapport aux concentrations en terres rares de la roche fraîche, et multipliées par un facteur $F_{(Ti+Zr)}$, représentant la composante immobile de la roche altérée. Sur cette figure, le roc frais (granodiorite) est représenté par une ligne droite localisée à 1 en ordonnée (figure 51). Les terres rares enrichies ont des valeurs >1 et vice-versa. Il est intéressant de souligner que l'intensité de l'anomalie négative en Ce augmente avec le de-gré d'altération.



Figure 51 Diagramme des pertes (valeurs <1) et des gains (valeurs >1) en terres rares dans les échantillons altérés (granodiorite de Viseu) relativement à la roche mère fraîche. Un facteur $F_{(Ti+Zr)}$ est utilisé pour corriger la masse perdue durant la météorisation. La roche mère est représentée par la ligne droite (valeurs =1). Le symbole « étoile » représente la roche avec le plus haut degré d'altération et par conséquent, la plus grande anomalie négative en Ce. van der Weijden et van der Weijden (1995).

van der Weijden et van der Weijden (1995) ont également observé des anomalies en Ce se développant sous des conditions oxydantes dans des profils de sols sur une syénite. Le cérium est présent sous la forme Ce(III) dans la roche et dans les minéraux accessoires, il sera converti en Ce(IV) par les eaux souterraines oxygénées. Les anomalies en Ce résultent de la plus grande solubilité du Ce(III). Cette hypothèse peut expliquer la présence d'anomalies négatives en Ce observées dans la MES de certains tributaires du Saint-Laurent. L'appauvrissement en Ce s'effectue dans les sols recouvrant le substrat rocheux et plus particulièrement sur des roches granitiques (Grass, Jacques-Cartier, St-Régis: massif des Adirondacks et Grenville).

La présence de minéraux lourds peut occasionner un enrichissement en terres rares lourdes ou légères. Par exemple, la présence de zircon peut être évaluée par les concentrations en Hf et Zr (Ross, Guevara et Arribére, 1995). Les minéraux lourds, comme le zircon, sont préférentiellement incorporés aux sédiments de fond des rivières, et par conséquent, la charge particulaire en suspension échantillonnée près de la surface peut ne pas être affectée par la présence des minéraux lourds (Ross, Guevara et Arribére, 1995).

Les teneurs en Hf sont utiles pour déterminer la présence des zircons (le rapport Zr/Hf étant constant dans l'environnement; chapitre I). Les concentrations en Hf dans la MES des principaux fleuves varient généralement de 4 à 8,4 mg/l (Goldstein et Jacobsen, 1988) et les teneurs en Hf dans la MES des tributaires du Saint-Laurent sont comprises entre 1 et 11 mg/l. Cependant, les moyennes des échantillons de MES des tributaires sont de 3,4 mg/l pour la campagne d'échantillonnage estival (1994) et de 3,43 mg/l pour celle de mai 1995 (voir chapitre V), tandis que la teneur moyenne dans la croûte continentale supérieure est de 5,5 mg/l. La MES des tributaires du Saint-Laurent semble par conséquent généralement appauvrie en minéraux lourds comme le zircon.

En effet, les teneurs en terres rares, normalisées au NASC, démontrent un appauvrissement en terres rares lourdes par rapport au NASC. Cela se produit pour les échantillons des tributaires appalachiens en août 1994 et en mai 1995 et ceux du Grenville seulement en août 1994 (figure 52). La MES de la station de Cornwall (mai 1995) est particulièrement riche en terres rares (les données normalisées sont donc différentes des autres stations fluviales).

Cet appauvrissement en terres rares lourdes peut être attribué à une dilution des teneurs en terres rares dans la MES des tributaires par la matière organique. Par ailleurs, l'enrichissement en terres rares légères dans la MES des tributaires démontre que la composition de la MES est contrôlée principalement par le caractère granitique des roches sources (gneiss granitiques du Grenville et certains granites des formations appalachiennes, ainsi que les Montérégiennes riches en terres rares légères).

La figure 52 montre aussi les enrichissements relatifs en terres rares de la MES des tributaires des différents secteurs drainés. Par exemple, les rivières traversant les roches granitiques du Grenville sont enrichies en terres rares comparativement à celles érodant les Appalaches. Les stations fluviales montrent des compositions en terres rares très différentes d'une saison à l'autre. En été (août 1994), les teneurs en terres rares normalisées au NASC sont presque identiques à celles des tributaires appalachiens.

En période printanière (mai 1995), les stations fluviales montrent un enrichissement considérable en terres rares, alors que la composition en terres rares des tributaires drainant le Grenville et les Appalaches est moins riche qu'en été. Une dilution est probablement causée par la fonte des neiges, entrainant des débris de matières organiques, et aussi par une augmentation des minéraux de "dilution" comme le silicium. L'enrichissement en ETR de la MES des stations fluviales de mai 1995 peut s'expliquer par l'érosion printanière des sédiments de fonds du fleuve. Ces sédiments sont fortement influencés par la présence du bouclier Précambrien au nord du fleuve.

122 Moyennes des tributaires par région géologique drainée



Figure 52 Diagrammes des terres rares normalisées au NASC (tableau 7, section 3.2.2). Les spectres représentent la moyenne des tributaires regroupés par secteur géologique drainé (Grenville ou Appalaches) et la moyenne des station fluviales (août 1994 et mai 1995).

6.3 Comparaison entre les teneurs en terres rares dans les fractions dissoute et particulaire (échantillons récoltés en août 1994).

La figure 53 montre les diagrammes des teneurs en terres rares (obtenues par ICP-MS) normalisées aux chondrites dans la fraction dissoute des principaux tributaires du Saint-Laurent. Les concentrations des ETR dans cette fraction sont normalisées aux chondrites, afin d'être facilement comparées avec celles mesurées dans la MES. Tout comme pour l'étude de la MES, les tributaires ont été regroupés selon la région géologique drainée. Le premier diagramme présente les abondance de terres rares dans les rivières s'écoulant principalement sur les roches du Grenville. Les concentrations en terres rares y sont les plus élevées. Le second présente les abondances des ETR dans les tributaires drainant deux régions physiographiques: le Grenville et les Basses-Terres. En général, l'effet de la contribution des Basses-Terres est de diluer les concentrations élevées en terres rares provenant des roches granitiques.

Les analyses des ETR de la fraction dissoute des rivières Rouge et Raisin représentent bien la composition des Basses-Terres (figure 53). On retrouve une anomalie positive en Eu dans la rivière Raisin qui n'est probablement pas une erreur analytique. Toutefois, ces erreurs sont plus fréquentes dans les analyses du dissous, car les concentrations en ETR sont très faibles (près des limites de détection). La fraction dissoute des tributaires des Appalaches est caractérisée par de faibles teneurs en terres rares dissoutes. Le rapport La/chondrites est $<< 10^{-3}$. Les rivières traversant le massif des Adirondacks montrent des spectres semblables à ceux des rivières du Grenville (roches principalement granitiques et gneissiques).





De légères anomalies négatives en Eu et en Ce sont observées dans la fraction dissoute des tributaires du secteur grenvillien et dans les rivières du sud-ouest (rivières Raquette et St-Régis). Ces observations sont en accord avec celles faites sur la fraction particulaire dans la section précédente. Ceci semble reflèter le processus d'altération des roches et la formation des sols dans les bassins versants.

La figure 54 montre les diagrammes des teneurs en terres rares (obtenues par ICP-MS) normalisées aux chondrites dans la MES et dans la fraction dissoute des principaux tributaires du Saint-Laurent (échantillons prélevés en août 1994). Noter que les teneurs en terres rares normalisées dans la fraction dissoute ont été multipliées par un facteur 1000. Cette transformation des données a pour principal objectif de diminuer l'écart entre les abondances de terres rares dans le particulaire et dans la fraction dissoute.





Les spectres de terres rares dans les diagrammes des fractions dissoute et particulaire sont semblables. Le fractionnement des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes est observé dans les deux fractions, ainsi que de légères anomalies en Eu et en Ce. Ce fractionnement résulte probablement de l'influence du substrat rocheux et de la formation des sols. Cependant, les concentrations en terres rares dans la fraction dissoute sont un million de fois moins concentrées que dans la MES. La fraction dissoute de la majorité des tributaires est caractérisée par des teneurs dont le rapport La/chondrites est inférieur à 0,001. La composition en lanthanides dissous des rivières peut réfléter la nature des terrains drainés par un cours d'eau, avec cependant un degré d'incertitude plus élevé que dans le cas de la MES.

La figure 55 montre les résultats d'analyse des terres rares dans la fraction dissoute des tributaires normalisées au NASC. Il est à noter qu'aucun des spectres n'est parfaitement plat. Il existe donc des différences significatices entre l'abondance des terres rares dans l'eau des rivières et dans les shales (NASC). Ces variations peuvent réfléter des différences géologiques entre les différents bassins versants et aussi la nature des processus de météorisation des roches (ex. Elderfield, Upstill-Goddard et Sholkovitz, 1990).



Figure 55 Diagramme des terres rares de la fraction dissoute des tributaires du fleuve Saint-Laurent normalisées au NASC (* 1000: échantillon en µg/l / NASC en mg/l).

Les terres rares intermédiaires et lourdes tendent à s'enrichir dans la fraction dissoute. Les concentrations des ETR normalisées au NASC montrent des spectres de terres rares légèrement convexes. Ce phénomème peut être attribué à la présence des colloïdes et des hydroxydes de Fe-Mn dans la fraction dissoute des rivières (Elderfield, Upstill-Goddard et Sholkovitz, 1990). En effet, les terres rares lourdes ont une capacité de complexation en solution plus importante que celle des terres rares légères. La présence des colloïdes permet une légère augmentation des concentrations en terres rares lourdes dans la fraction dissoute. Cet enrichissement s'accentue dans l'eau des océans (Elderfield, Upstill-Goddard et Sholkovitz, 1990). 6.4 Influence des hydroxydes de Fe-Mn sur les concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux dans les eaux douces.

La spéciation géochimique de la plupart des éléments traces dans les eaux naturelles est dominée par les réactions entre la composante dissoute et la surface des solides (Ingri et Widerlund, 1994). Les hydroxydes de Fe-Mn jouent un rôle particulièrement important dans la chimie des eaux naturelles. Par exemple, en milieu lacustre, ils exhibent une surface avec des concentrations élevées de carbone organique adsorbé. Un nombre important d'éléments traces peuvent être adsorbés et transportés sur ces phases (Ingri et Widerlund, 1994).

La MES des eaux douces est constituée d'un mélange de particules allochtones et détritiques, de matières organiques et d'autres particules authigéniques, comme les hydroxydes de Fe-Mn et les carbonates (Salomons et Förstner, 1984). La surface spécifique des particules détritiques n'est probablement pas assez grande pour constituer un substrat d'adsorption significatif des métaux (Ingri et Widerlund, 1994). La normalisation des données provenant de l'analyse de la MES est nécessaire afin de détecter les éléments pouvant être adsorbés sur la fraction non-détritiques des particules. Pour ce faire nous pouvons utiliser l'Al, car cet élément majeur présent dans la plupart des minéraux aluminosilicatés est en très faibles concentrations dans la matière organique. Les teneurs en Al dans la matière en suspension est, par conséquent, une bonne mesure de la concentration des minéraux détritiques dans les eaux naturelles (Ingri et Widerlund, 1994).

Les concentrations des éléments alcalins, alcalino-terreux, Fe, Mn, Ti dans la MES sont présentées, à la figure 56, en fonction de l'abondance en Al₂O₃ de la MES. Parmi les éléments majeurs dosés dans ce projet, le fer est l'élément dominant dans la MES (2-60 %). Les concentrations en Mg, Na, Ba et Sr montrent toutes une relation linéaire avec l'Al en suspension (coefficients de corrélation respectivement de: R = 0.96; 0.94; 0.94; et 0.96). Le lien entre l'Al et les éléments Fe, Mn et Ca est moins évident, ces éléments étant plus faiblement corrélés (R respectivement de 0.79; 0.49 et 0.81). En supposant que les concentrations en Al représentent la charge détritique, les données montrent que les éléments Fe, Mn et Ca sont présent en grande partie sous une forme autre qu'alumino-silicatée dans la charge solide.





Les éléments alcalins et alcalino-terreux (Na, Mg, Ba et Sr) normalisés à l'Al ne montrent pas de relation avec le fer non-détritique, ils proviennent donc de l'érosion du substrat rocheux (figure 57). À l'opposé, les teneurs en Ca (autre qu'alumino-silicatée) de certains tributaires corrèlent positivement avec la composante de Fe non-détritique, ce qui suggère une source de Ca non-détritique pour quelques tributaires (ex. détérioration des squelettes organiques) ou de la proportion variable de carbonates dans les échantillons. Par exemple, le socle grenvillien est une source sans carbonates et présenterait probablement une bonne corrélation avec l'Al, tandis qu'une source combinée de région physiographique avec et sans carbonates (Grenville et Basses-Terres) entraîne des proportions variables de carbonates de CaCO₃, détritique, mais l'échantillon serait sans corrélation avec l'Al. Afin de démontrer clairement la proportion de Fe dans la MES des tributaires, la figure 58 présente les résultats d'analyse des oxydes d'aluminium normalisés à la somme des oxydes d'aluminium, de fer et de manganèse en fonction du rapport des oxydes de fer/titane (échantillons récoltés en mai 1995). La présence de particules siliciclatiques est montrée par les proportions élevées en oxydes d'Al et de Ti. Le mélange des revêtements de Fe-Mn avec une composante siliciclatique est aussi présenté à la figure 58, où les échantillons de la MES des tributaires du Saint-Laurent sont distribués le long d'une courbe de mélange montrant l'augmentation de la proportion de revêtements de Fe-Mn.



Figure 57 Relation entre le Fe non-détritique et la fraction non-détritique des éléments alcalins (Ba, Na) et alcalino-terreux (Ca, Mg, Sr). Mesurés dans la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent, mai 1995.

Cette figure suggère que le revêtement de Fe-Mn atteint des valeurs supérieures à 70-80 % pour les rivières: Batiscan, Bayonne et Bécancour. La composition du pôle de Fe-Mn est représentée par celle des formations de fer (La Flèche et Camiré, 1996). La majorité des échantillons sont légèrement recouverts d'hydroxydes de Fe-Mn (0-20 %) et certains montrent une composition intermédiaire de 30 et 50 % d'hydroxydes de Fe (rivières Grass, Raquette, Assomption et le lac Saint-Pierre).



Figure 58 Diagramme $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + MnO + Fe_2O_3^*)$ vs $(Fe_2O_3^* / TiO_2)$ des échantillons de MES des tributaires du Saint-Laurent (récoltés en mai 1995). Cette figure montre également le tracé d'une ligne de mélange calculée entre les revêtements de Fe-Mn purs et le NASC. AAUC: Average Archean Upper Crust.

6.5 Détermination et présentation des marqueurs géochimiques retenus pour caractériser l'origine de la MES des principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent.

Les éléments traces les plus utilisés dans les études géochimiques portant sur la détermination de la provenance sédimentaire sont les terres rares, l'Y, le Th, le Zr, l'Hf, le Nb, le Ti et le Sc (Bathia et Crook, 1986). Ces éléments reflètent la signature des matériaux géologiques présents dans la région source des sédiments. En outre, ils ne sont pratiquement pas expulsés des formations rocheuses lors des processus de dissolution (météorisation chimique, altération) (ex. Mittleburg *et al.*, 1988). Ces éléments traces ont des comportements prévisibles lors de la différentiation des roches ignées et durant les processus épigénétiques affectant les formations rocheuses. Nous orienterons donc le choix des marqueurs géochimiques sédimentaires selon notre connaissance du comportement des éléments traces et selon les résultats des études scientifiques portant sur des problématiques de recherche similaires.

129
Par ailleurs, McLennan *et al.* (1993) énoncent que la météorisation du substrat rocheux peut être identifiée par des rapports élevés en Rb/Sr (>0.5). En effet, le Rb possède un large rayon ionique et sera préférentiellement retenu dans les argiles secondaires, tandis que le Sr possède un comportement similaire au Ca et sera lessivé lors de l'altération des roches (Mittleburg *et al.*, 1988). Enfin, l'U a un comportement très difficilement prévisible, car sa distribution est influencée par les conditions d'oxydo-réduction et par les possibilités de complexion avec les phosphates, les carbonates et la matière organique (Mittleburg *et al.*, 1988).

Lors du métamorphisme au faciès des granulites (ex. province tectonique du Grenville), la composition totale de la roche peut être affectée de deux façons: 1) perte d'éléments dans une phase fluide à très haute température; 2) fusion partielle du protolithe (Taylor *et al.*, 1986). En général, le K, le Rb, le Cs, l'U et le Th sont les plus susceptibles d'être appauvris durant le métamorphisme de degré élevé, tandis que les terres rares sont considérées comme relativement immobiles dans ces environnements (Taylor *et al.*, 1986). Le métamorphisme régional peut donc modifier de façon importante la signature géochimique d'une source géologique. Comme nous le verrons dans les prochaines sections, le fractionnement secondaire des métaux traces permet d'identifier certains traceurs géochimiques dans la MES, ce qui permet de discriminer la province géologique à l'origine des particules sédimentaires.

6.5.1 Les traceurs géochimiques dans la MES des échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995.

Les principaux traceurs géochimiques que nous utilisons dans cette étude seront présentés au début de cette section. Il s'agit de la somme des terres rares (Σ ETR), du rapport Rb/Cs et de l'anomalie en europium (Eu/Eu*). Ces marqueurs géochimiques sont ceux présentant une constance générale dans presque tous les tributaires du fleuve, ainsi qu'une certaine reproductibilité des teneurs relatives entre les différentes saisons échantillonnées (été et printemps). Plusieurs autres marqueurs géochimiques sont utiles à la différentiation de la MES des tributaires. Nous avons retenu les rapports entre les éléments: La/Sc, Cr/Sc, Th/La et La/Sm. Nous avons déjà vu à la section au chapitre V que les terres rares sont naturellement enrichies dans la MES des tributaires drainant la province géologique du Grenville. Afin d'utiliser cette information comme marqueur géochimique, nous additionnerons l'abondance des 14 terres rares analysées par tributaire. La somme des lanthanides est un très bon indicateur de la source des particules dans les tributaires du fleuve Saint-Laurent.

Afin de visualiser les variations en \sum ETR dans la MES des tributaires du Saint-Laurent (échantillons récoltés en août 1994 seulement), nous représenterons les résultats selon l'axe longitidunal du fleuve. Chaque point correspond à un tributaire et sa coordonnée en abscisse indique la distance (en km) entre ce tributaire et la station la plus à l'ouest, celle de Cornwall.

Les tributaires les plus enrichis en terres rares sont ceux traversant la province du Grenville et le massif des Adirondacks (figure 59). Les rivières drainant les Appalaches sont relativement pauvres en terres rares. Enfin, les Basses-Terres sont caractérisées par de très faibles teneurs en terres rares. On remarque que les tributaires situés sur la rive nord dans la région du lac Saint-Pierre (majoritairement composés de sols agricoles), présentent des teneurs plus pauvres en terres rares. Il est à noter que les tributaires drainant uniquement les Basses-Terres sont pauvres en terres rares (rivières Rouge et Raisin; tableaux des résultats au chapitre V). Cette propriété des matériaux géologiques des Basses-Terres dilue les concentrations en terres rares apportées par les particules détritiques du Grenville.



Figure 59 Diagramme représentant la somme des 14 terres rares dans la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. Les données sont portées en fonction de la distance en km entre la station fluviale en face de la ville de Cornwall en Ontario et le tributaire échantillonné. Les échantillons proviennent de la campagne d'août 1994.

La figure 60 présente la moyenne de la somme des terres rares (Σ ETR) pour cliaque groupe de tributaires, regroupés selon la rive du fleuve (nord ou sud) drainée. Ce regroupement signifie que le drainage de la rive nord implique un drainage à dominante Grenville, et celui de la rive sud, à dominante Appalaches.

En ce qui concerne la \sum ETR dans la MES des tributaires du fleuve, les résultats sont présentés sous la forme de diagramme (moyenne et écart-type). La figure 60 démontre clairement que les rivières de la rive nord (Grenville) sont enrichies en terres rares, contrairement à ceux des Appalaches. La moyenne des résultats obtenus dans les échantillons d'août 1994 est près de trois fois plus élevée dans les tributaires drainant la province du Grenville. Cette observation confirme le principe d'incorporation des terres rares dans les roches granitiques (chapitre III).

Notons toutefois qu'au printemps 1995, les échantillons de MES présentent une dilution des teneurs en terres rares. Les teneurs en ETR dans les tributaires de la rive nord ne sont que deux fois supérieurs à celles de la rive sud (figure 60). Cette dilution peut être causée un changement dans les proportions des particules de matières organiques et de silicates.



Figure 60 Diagramme des moyennes et des écart-types représentant la somme des 14 lanthanides dans la MES des tributaires du Saint-Laurent. Les échantillons (récoltés en août 1994 et en mai 1995) sont regroupés selon leur position par rapport au fleuve. Les rivières circulant principalement à travers le massif granitique des Adirondacks sont inclus dans le groupe des tributaires de la rive nord.

Dans le cadre de ce projet, nous utiliserons le rapport Rb/Cs dans le but de différencier la MES provenant de terrains granulitiques de celle provenant de terrains faiblement métamorphisés. En effet, le Rb et le Cs sont des éléments fortement et similairement incompatibles durant les processus de différentiation magmatique. Cette constance fournit un indicateur idéal, qui permet de mettre en évidence l'importance des processus nonmagmatiques (Hart et Reid, 1991). Un fait particulièrement intéressant est la tendance du Cs à s'appauvrir dans les roches siliceuses (granitiques) métamorphisées au faciès granulitique. Dans certaines granulites, le rapport Rb/Cs peut atteindre des valeurs de plus de 1000 (Hart et Reid, 1991). Le métamorphisme extrême entraîne un rapport Rb/Cs élevé dans les roches métamorphiques. La croûte continentale moyenne possède un rapport Rb/Cs d'environ 30 (Taylor et McLennan, 1981), et les rapports Rb/Cs de la croûte continentale supérieure sont probablement inférieurs (~ 18; McDonough *et al.*, 1987).

Dans les différents environnements géologiques d'un bassin hydrographique, le comportement du Rb et du Cs peut varier. Le Cs est extrait des roches métamorphiques au faciès des granulites: seuls la province géologique du Grenville et le massif des Adirondacks correspondent à ce type d'environnement géologique. Le rapport Rb/Cs est plus élevé dans ces formations que dans celles du domaine des Appalaches, qui ne sont métamorphisées qu'à des faciès métamorphiques faibles (ex. schistes verts). La figure 61 montre cette différentiation. La moyenne des rapports Rb/Cs des tributaires drainant la rive nord du fleuve est plus de deux fois celle provenant de la rive sud. Noter que les tributaires traversant principalement le massif des Adirondacks ont été inclus (cela pour tous les diagrammes présentés dans ce chapitre) dans le secteur rive nord, car la MES de ces rivières provient de terrains précambriens métamorphiques similaires en composition à la province tectonique du Grenville. En outre, les datations radiométriques montrent que le massif des Adirondacks est une composante de la province du Grenville.



Figure 61 Diagramme des moyennes et des écart-types représentant le rapport Rb/Cs dans la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent.

Les tributaires de la rive nord ont des rapports Rb/Cs plus élevés (~ 40) que celui de la croûte continentale moyenne (Rb/Cs: 30, Taylor et McLennan, 1981). Ceci indique un appauvrissement en Cs pour certaines formations géologiques du Grenville. Par contre, les rapports de la rive sud (moyennes de 15 à 20) correspondent à celui de la crôute continentale supérieure (phanérozoique) (~ 18, McDonough *et al.*, 1987). L'écart entre les deux rives est moins important dans les échantillons récoltés au printemps 1995.

Nous avons exposé au chapitre III que des conditions fortement réductrices dans une chambre magmatique à haute température permet le changement de valence de l'europium. Celui-ci perd un électron et son état d'oxydation de +3 se change en +2. Ce phénomène peut être mis en évidence dans certaines roches en calculant l'appauvrissement ou l'enrichissement relatif en Eu par rapport aux terres rares trivalentes adjacentes sur les diagrammes des terres rares normalisées aux chondrites. Ces variations sont appelées anomalies négatives ou positives de l'europium. Comme mentionné au chapitre III, les pics négatifs en Eu apparaissent dans la majorité des roches felsiques et les positifs dans les anorthosites (enrichissement en Eu⁺² par accumulation du plagioclase dans les réservoirs magmatiques) (Henderson, 1984) et dans les précipités chimiques (sulfures, formations de fer) associés à des fluides hydrothermaux volcaniques de haute température (plus grand que 350^oC) (Michard, 1989).

Dans ce mémoire, l'anomalie de l'europium est représentée par le rapport Eu/Eu*, où Eu* est la teneur en Eu interpolée entre le samarium et terbium (voir chapitre III). Les valeurs de l'anomalie sont comprises entre 0 et 1, plus elle est près de 0 et plus elle est considérable. Les roches ayant des rapports Eu/Eu*<1 ont des pics négatifs et celles ayant des pics positifs (ex. Anorthosites) ont des rapports Eu/Eu*>1. La figure 62 présente les moyennes des anomalies de l'europium pour les groupes de tributaires par région géologique (cela pour les deux périodes d'échantillonnage, août 1994 et mai 1995).

Les roches granitiques du Grenville sont caractérisées par d'importantes anomalies négatives en Eu pendant la saison estivale (Eu/Eu*: 0,56). Rappelons que l'étude de McLennan *et al.* (1993) suggérait des anomalies de l'Eu autour de 0,6 dans des sédiments dérivant d'une province cratonique (croûte continentale ancienne), qui correspondent sensiblement aux valeurs obtenues dans la MES des tributaires drainant le Grenville (figure 62). Il est intéressant de souligner qu'en été l'écart entre l'anomalie des rivières de la rive

135

nord et celles de la rive sud est large (de 0,1), tandis que la différence entre les deux régions échantillonnées pendant la crue printanière est moindre (de 0,06).



Groupes de tributaires du Saint-Laurent



Les rapports des éléments Cr/Sc, La/Th, La/Sc et La/Sm sont utilisés comme marqueurs géochimiques dans la MES des tributaires du Saint-Laurent. Le graphique 63a montre la différence entre les teneurs en terres rares légères dans les rivières de la province du Grenville et dans celles des Appalaches. Le La représente les teneurs en terres rares légères, tandis que le Sc est un indicateur de l'importance de la composante mafique dans la région source sédimentaire. En effet, le Sc est un métal en substitution dans les clinopyroxènes des roches ultrabasiques et basiques. Par exemple, les basaltes de type MORB (dorsales océaniques et ophiolites), les komatiites et les tholéiites d'arc sont riches en Sc et non-appauvries en terres rares lourdes. Le rapport La/Sm représente la pente des terres rares légères. Le diagramme 63b montre que la pente des terres rares légères est plus prononcée dans la MES des tributaires drainant le Grenville que dans celle des Appalaches. Cependant, les teneurs en terres rares lourdes étant très pauvres dans les formations sédimentaires et volcaniques des Appalaches et dans les formations granitiques et gneissiques du Grenville, l'influence des Basses-Terres sur la composition de la MES d'un tributaire peut donner l'impression de teneurs particu-lièrement élevées en terres rares légères.

Le rapport Cr/Sc est plus élevé dans les tributaires érodant le domaine des Appalaches que dans ceux drainant le Grenville (figure 63c). Cet enrichissement en Cr provient vraisemblablement de la chromite qui abonde dans les terrains ophiolitiques appalachiens.

La figure 63d montre l'influence de la composition chimique des Basses-Terres sur les teneurs en éléments traces dans la MES des tributaires drainant les roches grenvilliennes. Malgré le comportement peu mobile du Th dans les environnements naturels, le métamorphisme au faciès élevé peut entraîner un appauvrissement en cet élément (Wronkiewicz et Condie, 1987). Selon ces auteurs, cette diminution peut être de l'ordre de 15 à 25 % pour les éléments: Cs, Ba, et Th. Ceci pourrait expliquer pourquoi les tributaires situés sur la rive nord-est (Grenville) ont des rapports La/Th très élevés (~ 6). Ce rapport s'abaisse à environ 4 dans les rivières traversant les Appalaches (métamorphisme faible).



b)







6.5.2 Synthèse des marqueurs géochimiques dans la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent.

Dans le cadre de ce projet nous avons regroupé les tributaires selon les principales régions géologiques drainées, qui sont les Basses-Terres du Saint-Laurent et les provinces tectoniques du Grenville et des Appalaches. Nous avons identifié des marqueurs géochimiques permettant de caractériser la provenance de particules sédimentaires provenant de ces différentes provinces géologiques. Le choix de ces traceurs provient d'une revue de la littérature scientifique et de l'interprétation des analyses géochimiques de la matière en suspension des tributaires du fleuve Saint-Laurent.

Les principaux éléments retenus comme traceurs de provenance sont les éléments traces immobiles durant les processus affectant la composition chimique des roches. Il s'agit principalement du Th, des terres rares et de certains alcalins et alcalino-terreux. Les éléments de sources anthropiques ne peuvent être employés comme marqueurs, car la provenance peut être multiple: géologique, atmosphérique, urbaine et industrielle (par exemple le Pb, le Cd, Zn et le Hg). Certains éléments sont naturellement enrichis ou appauvris dans les formations rocheuses (ex. Cr, Ni, Zn), d'autres le sont lors des événements métamorphiques ultérieurs à la formation des roches (ex. Cs, Th, U). Les groupes de tributaires et la tendance relative des marqueurs sont résumés dans le tableau 21.

138

Tableau 21	Moyennes d	les marqueurs	géochimiques	des groupes	de tributaires	regroupés j	par
région géologie	que drainée, éc	chantillons d'a	oût 1994.			3 I 1	

Region geologique	Marqueurs geochimiques						
	ΣETR	Rb/Cs	La/Sc	Eu/Eu*	Cr/Sc	La/Th	
Grenville	590	45	5.5	0.56	4	6	
Appalaches	225	15	3.5	0.65	7	4	
Basses-Terres	250	0.85	2.4	0.71	7.1	3.4	

L'abondance des terres rares dans la MES d'un tributaire est principalement contrôlée par la géologie de son bassin versant. On simplifie la représentation des résultats d'enrichissement en terres rares en regroupant la MES des tributaires en secteurs correspondant aux principales régions géologiques. Les principaux marqueurs géochimiques retenus dans le processus de discrimination de la MES des tributaires sont la somme de terres rares, l'anomalie d'Eu, ainsi que les rapports des éléments traces tels que: La/Sc, Rb/Cs, Cr/Sc et Th/La.

6.6 Différentiation des sources de sédiments: La signature géochimique.

Les éléments des groupes du Ti (Ti, Zr, Hf), de l'Al (Al, Ga) et des terres rares (ETR, Y, Sc), ainsi que le Th, le Nb, le Sn et le Be sont fortement exclus des eaux naturelles (fraction dissoute) et ont un temps de résidence très court dans les océans (< 10³ années) (Taylor et McLennan, 1985). Par conséquent, ces éléments sont transférés presque quantitativement dans les roches sédimentaires clastiques et fournissent les meilleures indications concernant leurs origines (ex. Taylor et McLennan, 1985). Par exemple, nous pouvons utiliser les diagrammes ternaires Th-Hf-Co et La-Th-Sc de Bathia et Crook (1986), afin de pouvoir caractériser graphiquement la composition de sédiments détritiques. Sur ce type de diagramme, la composition des roches sources peut être représentée ainsi que des vecteurs de mélange. La figure 64 est un exemple de l'utilisation de ces diagrammes (Taylor et McLennan, 1985).



Figure 64 Diagrammes ternaires Th-Hf-Co et La-Th-Sc pour des sédiments fins et des roches sédimentaires d'âge post-Archéen. Symboles: UC - « upper continental crust »; TC - « bulk continental crust »; OC - « average oceanic crust »; ASK - « Krauskopf's average shale ». (Taylor et McLennan, 1985).

6.6.1 La signature géochimique de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent.

Th-Hf-Co, La-Th-Sc, La-Th-V, La-Th-Nb, La-Th-Cr et Th-Co-Zr/10

Dans la MES des tributaires du Saint-Laurent, la composante lithologique ultramafique (partie inférieure des ophiolites) ou mafique (car le pôle Th sur cette figure correspond à celui des basaltes tholéiitiques de type MORB), peut être montrée par les teneurs élevées en Co dans les échantillons prélevés en août 1994 (Th-Hf-Co; figure 65, ex. Wronkiewicz et Condie, 1987). Cependant cet enrichissement estival en Co peut être attribué au phénomène d'adsorption sur les particules fines et les hydroxydes de Fe-Mn, qui abonde en période d'étiage (voir chapitre III). Cela est d'autant plus vrai que sur la figure La-Th-Sc, la composante basaltique ou ultramafique (Th) est insignifiante. Dans ce cas, il y a un fort découplage entre le Sc et le Co, ce qui reflète l'absorption du Co sur les hydroxydes de Fe-Mn. Les données sont éloignées de la composition crustale supérieure, en s'écartant du maximum de l'Hf. Cela est probablement du à une forte concentration en Zr dans les shales (Taylor et McLennan, 1985).



Figure 65 Diagramme ternaire Th-Hf-Co, La-Th-Sc et La-Th-V pour la MES des tributaires du Saint-Laurent. Symboles: cercles pleins: Grenville mai 1995; cercles vides: Grenville août 1994; carrés pleins: Appalaches mai 1995; carrés vides: Appalaches août 1994; GR: granite; TH: tholéiite; NASC: North American Shale Composite (Wronkiewicz et Condie, 1987). Noter que seuls les échantillons récoltés en août 1994 ont été analysés pour le Sc et seuls ceux récoltés en mai 1995 ont été analysés pour le V.

Le diagramme triangulaire Th-La-Sc sert de comparaison avec les pôles des différentes sources de la MES des tributaires du Saint-Laurent (figure 65). Par exemple, la concentration en lanthane semble prédominer dans les tributaires du Grenville. Bathia et Crook en 1986 ont utilisé ce type de diagramme avec succès dans la détermination de l'origine de formations sédimentaires de marges continentales (figure 66).



Figure 66 Diagramme La-Th-Sc et Th-Co-Zr/10 des grauwackes pour discriminer les composantes tectoniques. Symboles: A - arc en îles océaniques; B - arc en îles continentales; C - marges continentales actives; D - marges passives (Bhatia et Crook, 1986).

Une étude de Camiré, La Flèche et Malo (1993) situe sur un diagramme La-Th-Sc les roches sédimentaires du Groupe de Shickshock (Appalaches, Gaspésie) (figure 67). Ces roches sédimentaires dérivent d'une source d'origine essentiellement continentale semblable en composition aux gneiss potassiques et tonalitiques de la province de Grenville. La figure reliant le Th-La-V permet d'observer un enrichissement relatif en V dans les tributaires drainant les Appalaches. En effet, le V est un indicateur de la présence de roches mafiques ferrugineuses (tholéiites) dans la région source de la MES (Bathia et Crook, 1986).



Figure 67 Diagramme La-Th-Sc. Les roches sédimentaires du Groupe de Shickshock (nappe du mont Logan) sont riches en La et dérivées d'une source à dominance sialique. Leurs compositions se situent près des champs des gneiss potassiques (GP) et tonalitiques (GT) de la province de Grenville, l'étoile représente les sédiments des arcs insulaires (Camiré, La Flèche et Malo, 1993).

Le diagramme La-Th-Nb (figure 68) montre un enrichissement général en La dans la MES des tributaires par rapport au Th et au Nb. Le domaine des Appalaches est naturellement enrichi en Cr, comparé au Th et au La (La-Th-Cr; figure 68). Les échantillons récoltés en mai 1995 sont plus riches en Zr, tandis que ceux d'août 1994 ont des concentrations élevées en Co (Co-Th-Zr/10; figure 68 et Th-Hf-Co; figure 65).

La plupart des rivières drainant le Grenville sont caractérisées par un rapport Zr/Co plus élevé, en raison d'une composition minérale granitique plus importante. Ce type de graphique a été employé dans l'étude de Bathia et Crook (1986), ayant pour objectif la discrimination des sources tectoniques des bassins sédimentaires (figure 66).



Figure 68 Diagrammes ternaires La-Th-Nb, La-Th-Cr et Co-Th-Zr/10 pour la MES des tributaires du Saint-Laurent. Symboles: Cercles pleins: Grenville mai 1995; cercles vides: Grenville août 1994; carrés pleins: Appalaches mai 1995; carrés vides: Appalaches août 1994; x: stations fluviales.

La-Th

Le La et le Th dans la MES des principaux tributaires du Saint-Laurent corrèlent fortement entre eux (r = 0.9; tableau 20). En accord avec les travaux de Bathia et Crook (1986), cette forte corrélation suggère que ces éléments ont un comportement concordant durant les processus d'érosion des roches et de transport des sédiments dans les cours d'eau. En l'absence de métamorphisme régional de haut grade, des rapports La/Th élevés dans la MES est un bon indicateur d'une source à domiance felsique (Camiré, La Flèche et Ludden, 1993).

Un graphique La versus Th permet de séparer les tributaires en deux groupes: les tributaires drainant le Grenville et ceux drainant les Appalaches (figure 69). En général, la MES des rivières grenvilliennes sont enrichies en La et en Th par rapport à celles des Appalachiens. Cependant, le Th étant partiellement extrait des roches métamorphisées au faciès élevé, il est prévisible d'obtenir un rapport La/Th plus élevé dans la MES des tributaires de la rive nord du fleuve (La/Th_{Grenville}: 6 et La/Th_{Appalaches}: 4, voir figure 63b).



Figure 69a et 69b a) Diagramme La-Th de la MES des tributaires du Saint-Laurent permettant la discrimination des différentes sources géologiques. Échantillons récoltés en août 1994 (symboles vides) et en mai 1995 (symboles pleins); les x et * représentent les stations fluviales. b) Diagramme La-Th servant à la discrimination tectonique des grauwackes (Bhatia et Crook, 1986). Symboles: A - arcs insulaires océaniques; B - arcs insulaires continentaux; C - marges continentales actives; D - marges passives.

On peut comparer les résultats analytiques obtenus dans la MES des tributaires avec les teneurs mesurées dans certaines formations géologiques du Québec (figure 70). Il faut cependant réaliser que nous ne pouvons pas comparer directement les abondances en éléments traces de la MES et des roches, car les processus de météorisation tendent à enrichir considérablement la MES par rapport à la source. Donc, ceci étant dit il faut baser

145

a)

b)

l'argumentation uniquement sur les rapports d'éléments traces insolubles qui ne sont pas fractionés lors de la pédogenèse.

Les tributaires drainant le Grenville et les Adirondacks (ex. rivière Grass) ont une composition semblable à celle des intrusions Montérégiennes, tandis que les rivières des Appalaches, plus pauvres en La, ont une composition chimique qui ressemble à celle de plusieurs lithologies de la rive sud du fleuve (figure 70). Par exemple, la MES des tributaires appalachiens montre des concentrations en éléments traces semblables aux roches sédimentaires des Appalaches, au mont Mégantic, aux granites appalachiens, au groupe d'Ascot, à la zone de Humber, aux olistostromes, aux monts "Shickshocks" et à la formation de Gaspé. Noter que peu de données géochimiques sont disponibles pour les roches de la province tectonique du Grenville.



La log

Figure 70 Diagramme La-Th de la MES des tributaires du Saint-Laurent et de certaines formations géologiques du Québec. Échantillons récoltés en août 1994. Symboles: ronds pleins - tributaires et stations fluviales; ronds vides - analyses de formations géologiques du Québec.

Sources: "Enclaves from the A-type Granite of the Mégantic Complex": Bédard, 1990. "Monteregian lamprophyres": Bédard, 1994. "Mégantic Intrusive Complex": Bédard, Ludden et Francis, 1987. Formation de Pointe aux Trembles: David et Gariépy, 1986. "Devonian Upper Gaspé Limestones, Gaspé Peninsula": Lavoie et Bergeron, 1993. "Lac de l'Est, Thetford Mines Complex": Oshin et Crocket, 1986. "Tibbit Hill Volcanics from Richmond area": Pintson, Kumarapeli et Morency, 1985. "Marcy and Morin anorthosite complexes": Seifert *et al.*, 1977. "Granitic magmas of the Québec Appalachians Cambro-Ordovician subduction-related": Tremblay *et al.*, 1993. Complexe d'Ascot du sud du Québec: Tremblay *et al.*, 1989.

TiO₂ /Zr - La/Cr et Cr/Ti - Zr/Yb

Le graphique Ti/Zr versus La/Cr permet de mettre en évidence les différences compositionelles entre les différentes sources de la MES dans les rivières du bassin hydrographique du Saint-Laurent (figure 71). Ce diagramme est inspiré de l'étude de Bathia et Crook (1986). Cependant le rapport La/Sc a été substitué par La/Cr, le Sc n'ayant pas été analysé dans les échantillons de mai 1995. Le Cr est, comme le Sc, représentatif de la composante mafique et ultramafique des formations rocheuses. Les tributaires du Grenville sont plus riches en La (rapport La/Cr élevé) et plus pauvres en titane (rapport Ti/Zr faible). Cette particularité reflète une composition granitique dominante (figure 71).

Le diagramme Cr/Ti - Zr/Yb permet également de discriminer l'importance des sources mafiques et felsiques. Ces éléments ont une faible solubilité, un court temps de résidence dans l'eau et sont quantitativement transportés vers les sites de déposition (Camiré, La Flèche et Ludden, 1993). L'identification des sources peut être obtenue par un graphique Cr/Ti - Zr/Y (Camiré, La Flèche et Ludden, 1993), dont l'Y peut être remplacé par l'Yb. En effet, l'yttrium est un élément du même groupe chimique que les terres rares. Quantitativement, il représente la quantité de terres rares lourdes présente dans les roches (Bhatia et Crook, 1986).

Ce dernier graphique indique une source dominante felsique pour les tributaires du Grenville (correspondant aux gneiss tonalitiques du Grenville; Camiré, La Flèche et Ludden, 1993), et une composition voisine de celle du NASC pour la MES des rivières traversant les formations volcaniques et sédimentaires des Appalaches.



Figure 71 Diagrammes La/Cr - TiO₂/Zr et Cr/Ti - Zr/Yb pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. Échantillons récoltés en mai 1995. Symboles: ronds - Grenville; carrés- Appalaches; croix- stations fluviales; triangles - Adirondacks.

La/Sm versus Rb/Cs

Le rapport La/Sm représente le degré de fractionnement relatif des ETR légères et la pente des terres rares légères sur les diagrammes normalisés. Le rapport Rb/Cs indique le degré de fractionnement du Cs dans les roches métamorphisées au faciès des granulites. La figure 72 permet de distinguer les deux principales régions géologiques drainées par les tributaires du fleuve. En effet, comme discuté précédemment, les rivières grenvilliennes sont appauvries en Cs (rapport Rb/Cs élevé). Le degré de fractionnement des terres rares légères varie peu mais semble moins élevé dans les échantillons d'août 1994 (figure 72). Ce qui indique un fractionnement moindre entre les terres rares légères et les terres rares lourdes dans la MES récoltée en période estivale.



Figure 72 Diagramme La/Sm versus Rb/Cs pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. Échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995. Les x et * représentent les stations fluviales.

La-Yb

Le rapport des terres rares légères (ex. La) avec les terres rares lourdes (ex. Yb) est représenté par le rapport La/Yb. Ce rapport indique le fractionnement des terres rares lourdes. La figure 73 montre l'enrichissement en terres rares légères dans les tributaires drainant le Grenville. Les formations géologiques appalachiennes sont généralement appauvries en terres rares, ce qui est évident dans la MES des rivières de la rive sud du fleuve (figure 73).





Ba-Rb/Cs et Ba/Sr-Rb/Cs

Nous avons montré précédemment que le rapport Rb/Cs est un excellent discriminant des sources de la MES des rivières du tronçon fluvial. Lorsque mis en relation avec d'autres éléments, comme le Ba et le Sr, ce rapport permet de différencier les groupes de tributaires. Le Ba et le Sr sont des éléments relativement mobiles dans l'eau (K_d de 10^4 et 10^3 respectivement) et ils sont fortement corrélés entre eux (r = 0,9; tableau 20).

Le diagramme Ba-Rb/Cs de la figure 74a montre un enrichissement en Ba et en Rb pour la plupart des tributaires du Grenville. Cet enrichissement peut s'expliquer par l'abondance des granitoïdes (riches en Ba) dans la province tectonique et par la nature des roches du socle grenvillien qui sont moins propices à l'érosion et à l'intempérisme chimique, que les roches à dominance sédimentaire des Appalaches. Dans certains cas, la présence de tonalites archéennes peut expliquer les teneurs élevées en Ba et en Sr des sédiments (Camiré, La Flèche et Ludden, 1993).

Le Ba et le Sr ont un comportement similaire dans les milieux naturels. Leur rapport permet de distinguer les tributaires drainant les Appalaches de ceux drainant la rive nord du fleuve (figure 74b). Noter que les stations fluviales ont des teneurs en Ba/Sr semblables à celle des tributaires appalachiens.



Figure 74a et 74b Diagrammes Ba • Rb/Cs et Ba/Sr • Rb/Cs pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. Échantillons récoltés en août 1994 et en mai 1995. Les x et * représentent les stations fluviales.

 $La - Al_2O_3$

La corrélation entre l'aluminium et les terres rares (ex. La-Al: $r \ge 0,7$).suggère que les argiles sont les principaux hôtes de ces éléments (ex. Condie, 1991). La faible corrélation entre le Zr est les terres rares (r = 0,1) indique que le contrôle des zircons sur les terres rares est probablement négligeable par rapport à celui des argiles.

La figure 75 montre les teneurs en pourcentage poids d'Al₂O₃ en relation avec celle du La (terres rares légères) en mg/l. La relation linéaire entre les deux éléments confirme le transport des terres rares principalement par les argiles et possiblement un effet de dilu-

150

tion par la matière organique probablement plus abondante dans la MES des tributaires appalachiens.

Les teneurs en aluminium et en lanthane permettent aussi de différencier les sources de la MES des tributaires. La MES des rivières des Appalaches est pauvre en terres rares et moins alumineuse, comparativement à celle des tributaires du Grenville (figure 75).



Figure 75 Diagramme La - Al₂O₃ pour la discrimination des sources de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. La relation linéaire entre les deux éléments suggère un contrôle du transport des terres rares principalement par les argiles. Échantillons récoltés en mai 1995. Symboles: ronds - Grenville; carrés- Appalaches; croix- stations fluviales.

Cr/V - Y/Ni

Le rapport Cr/V est un indicateur du degré d'enrichissement en Cr par rapport aux autres éléments traces ferromagnésiens et le rapport Y/Ni souligne l'abondance générale des éléments traces ferromagnésiens (Ni) en comparaison avec un élément du groupe des terres rares lourdes (Y) (McLennan *et al.*, 1993). Les sources mafiques à ultramafiques tendent à avoir des teneurs élevées en éléments ferromagnésiens. Dans la MES d'un tributaire, la présence d'une telle source est représentée par de faibles rapports Y/Ni (McLennan *et al.*, 1993).

Les séquences ophiolitiques (ex. région de Thetford Mines et d'Asbestos au Québec) contiennent des concentrations élevées en minéraux ferromagnésiens comme la chromite, qui seront donc enrichies en Cr préférentiellement aux autres éléments ferromagnésiens.

Les tributaires des Appalaches ont une composition minérale tendant vers le pôle ophiolitique (rapport Cr/V élevé et Y/Ni faible; figure 76). Tandis que la MES récoltée dans les rivières drainant les roches granitiques felsiques du Grenville (pauvre en Cr et en Ni) montre une composition opposée à celle des tributaires appalachiens (figure 76). La composition des lithologies de la province du Grenville et des Appalaches se reflètent donc dans les tributaires correspondant.



Figure 76 Diagramme Cr/V - Y/Ni de la MES des tributaires du fleuve Saint-Laurent. Échantillons récoltés en mai 1995. Symboles: ronds - Grenville; carrés- Appalaches; croix- stations fluviales.

6.6.2 Schéma de discrimination.

La méthode proposée pour la caractérisation de la provenance de la MES est basée sur les rapports d'éléments traces jugés les plus discriminants. Ces paramètres sont montrés dans un diagramme qui est inspiré de l'étude de Bhatia et Crook (1986), portant sur la caractérisation des grauwackes par les éléments traces et la discrimination tectonique des bassins sédimentaires.

La matière en suspension analysée dans les tributaires du fleuve Saint-Laurent (échantillons prélevés en août 1994 et en mai 1995) dérive de différents environnements géologiques. Les deux principales régions géologiques, la province tectonique du Grenville et le domaine des Appalaches, sont géographiquement séparées par le fleuve Saint-Laurent. Le Grenville occupe la rive nord du fleuve et les Appalaches sont situés sur la rive sud, les Basses-Terres du Saint-Laurent reposent en discordance d'érosion à la rencontre de ces deux régions géologiques. La plate-forme s'étend de Cornwall à Québec, en suivant le tronçon fluvial (voir figure 6, chapitre II). Enfin, le massif des Adirondacks et une terrane de type grenvillien accolée à l'ouest des Appalaches.

Étant donné que la signature géochimique des tributaires drainant le Grenville et celle des rivières principalement influencées par les Adirondacks est généralement semblable, ces dernières sont incluses dans le groupe du Grenville. Le groupe des Basses-Terres est moins considéré, car en général, la plupart des rivières (sauf les rivières Rouge et Raisin) traversent la plate-forme sédimentaire à l'aval et, soit le Grenville ou les Appalaches, à l'amont. En outre, les roches sédimentaires carbonatées contiennent peu d'éléments traces et tendent à diluer les concentrations des rivières fortement influencées par les sols agricoles.

Le schéma de la figure 77 représente par secteur géologique, les valeurs moyennes des traceurs géochimiques dans la MES des principaux tributaires du Saint-Laurent. Cette figure montre aussi les tendances de la signature géochimique, données par les diagrammes ternaires, et les relations entre les éléments traces dans la MES des principaux tributaires du fleuve. Les tributaires échantillonnés dans chaque secteur géologique sont inscrits à la figure 77.

Éléments discriminants analysés dans la MES des tributaires : Na, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Br, Rb, Sr, Sc, Al, Nb, Cs, Ba, Hf, Zr, Ta, Th, U, ETR, Y, V, Ti.	Grenville et Adirondacks Jacques-Cartier, Ste- Anne, Batiscan, St- Maurice, Du Loup, Yamachiche, Maskinongé, Bayonne, Assomption, Outaouais, Grass et Raquette.	Appalaches Chaudière, Gentilly, Bécancour, Nicolet, St-François, Yamaska, Richelieu, Châteauguay et St-Régis.	Basses- Terres Rouge et Raisin		
Somme ETR:	400 à 600	environ 225			
<u>Rb/Cs:</u>	40 à 45	environ 15 à 20	•		
Eu/Eu*:	0.66 à 0.68	0.56 à 0.52			
<u>Cr/Sc:</u>	4	environ 7			
La/Sc:	5.5	3.5			
La/Sm:	5.7	5.2			
<u>Th-Hf-Co:</u>	les teneurs en Co sont pl	us élevées en mai 19	995		
La-Th-Sc:	La plus élevé dans le gro	upe Grenville			
La-Th-V:	<u>Ih-V:</u> V plus élevé dans le groupe Appalaches				
La-Th-Nb:	La plus élevé dans le gro	upe Grenville			
La-Th-Cr:	Cr plus élevé dans le gro	upe Appalaches			
<u>Co-Th-Zr/10:</u>	Zr plus élevé dans le gro	upe Grenville			
La/Th:	6 dans le Grenville	4 dans les Appalach	cs		
La versus Yb:	Les deux terres rares son	it plus élevées dans i	e groupe Grenville		
La/Cr-TiO2/Zr:	groupe Grenville enrichi	en La et appauvri ei	n TiO ₂		
<u>Cr/Ti-Zr/Yb:</u> groupe Appalaches enrichi en Cr par rapport au Ti <u>La/Sm-Rb/Cs:</u> groupe Grenville enrichi en Rb par rapport au Cs					
					Ba-Rb/Cs:
Ba/Sr-Rb/Cs:					
La-Al ₂ O ₃ ;	groupe Grenville enrichi en La (terre rare) et en Al ₂ O ₃ (silicate)				
Cr/V-Y/Ni:	groupe Appalaches enrichi en Cr par rapport au V et groupe Grenville				
	fortement élevé en Y (ter	re rare) par rapport	au Ni (source mafique)		

Figure 77 Schéma de discrimination illustrant la méthode proposée de caractérisation de la MES des tributaires du Saint-Laurent basée sur la géochimie des éléments traces des sédiments. La figure représente la valeur moyenne (en mg/l) des groupes de tributaires par région géologique.

154

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La charge sédimentaire en suspension dans la colonne d'eau des tributaires du fleuve Saint-Laurent provient de la dégradation des terres agricoles, de l'érosion du substrat rocheux et des berges, des effets secondaires de l'exploitation forestière, des rejets urbains et industriels, des activités minières et de la pollution atmosphérique. Les processus sédimentologiques dans le fleuve et leurs conséquences sur l'environnement sont obscurcis par la complexité hydraulique du Saint-Laurent, qui comporte deux apports de tête: les Grands Lacs et la rivière des Outaouais, auxquels s'ajoutent les apports des principaux tributaires (Richelieu, Saint-Maurice, Saint-François). Des couloirs de mélange plus ou moins étendus et le phénomène de marée (qui influence les eaux en aval du lac Saint-Pierre) complique la compréhension du parcours des particules dans le fleuve.

Le débit, les courants ainsi que l'effet de marées dans le fleuve ne suffisent pas à la transition de la totalité des particules vers l'océan Atlantique. Les millions de mètres cubes de sédiments véhiculés par le fleuve se déposent dans les secteurs lacustres, dans le couloir fluvial, près des rives et dans le delta de Sorel. Le problème de qualité des eaux est fortement lié à la quantité et à la qualité des sédiments, ainsi que l'état de stabilité des sédiments contaminés déposés (Environnement Canada, 1985). Les particules amenées par les rivières se déposent dans les zones de faible courant du fleuve. Les agrégats de particules adsorbent les contaminants dissous dans l'eau et forment des pièges à contaminants. Les métaux toxiques piégés dans les sédiments de fond sont moins disponibles et moins nuisibles à la vie aquatique. Cependant, les contaminants peuvent être remobilisés et incorporés dans la chaîne alimentaire, pouvant entraînés des anomalies génétiques et des malformations physiques chez les organismes aquatiques.

Nos objectifs principaux étaient de déterminer des marqueurs géochimiques permettant d'identifier la région géologique source des particules en suspension dans les tributaires du Saint-Laurent et de caractériser la MES des tributaires et des stations fluviales en établissant la signature géochimique de ces particules.

En raison de la diversité des régions géologiques présentes sur le bassin hydrographique du fleuve Saint-Laurent (la province tectonique du Grenville, le domaine des Appalaches et les Basses-Terres du Saint-Laurent), l'identification des principales sources de sédiments dans le fleuve a été possible; cela grâce à l'utilisation des éléments traces relativement immobile lors des processus de météorisation et de transport des sédiments (ex. Th, Sc, Zr, Co, Hf, ETR et les actinides).

Nous avons présenté les spectres des terres rares analysées par ICP-MS dans la MES des principaux tributaires du Saint-Laurent (échantillonnées en août 1994). La MES des rivières drainant le Grenville montre les teneurs les plus élevées en terres rares, causées par la prédominance des granitoïdes et des gneiss felsiques grenvilliens. La MES des tributaires circulant dans le domaine des Appalaches sont plus pauvres en terres rares, en raison de l'érosion des formations mafiques à ultramafiques très pauvres en terres rares et possiblement d'une dilution par la matière organique. Les rivières localisées au sud-ouest du fleuve sont influencées par le massif des Adirondacks (de composition grenvillienne), les Appalaches et les Basses-Terres. L'érosion de ces différentes régions géologiques entraînent des variations notables dans les teneurs en terres rares de ces tributaires (ex. rivières Grass, Châteauguay, St-Régis et Raquette).

Les teneurs en terres rares des échantillons récoltés en mai 1995 présentent des spectres de terres rares semblables à ceux analysés en août 1994. Les rapports des terres rares légères et des terres rares lourdes normalisés au réservoir des chondrites montrent le fractionnement des terres rares ([La/Sm]_N, [Tb/Yb]_N). Les spectres des terres rares légères analysées dans la MES des échantillons récoltés à l'été 1994 présentent une pente plus prononcée que celle des échantillons récoltés au printemps 1995 ([La/Sm]_N: 3,38 pour août 1994; 2,94 pour mai 1995), ce qui indique un fractionnement plus important des terres rares légères dans la MES estivale, ainsi qu'un source de composition plus granitique des particules minérales érodées à l'été 1994. Par ailleurs le rapport [Tb/Yb]_N qui correspond à la pente des terres rares lourdes qui est relativement constante entre les deux périodes d'échantillonnage ([Tb/Yb]_N: 1.55 août 1994, 1.59 mai 1995). Le fractionnement des terres rares lourdes analysées dans la MES des principaux tributaires du fleuve varie donc peu entre les différentes saisons échantillonnées.

Les teneurs en éléments traces dans la MES des tributaires du Saint-Laurent normalisées au réservoir de la croûte continentale supérieure montrent un léger enrichissement en Pb, Co et Ni pendant la période estivale (août 1994). L'U, le Ba et le Ni sont enrichis dans la fraction dissoute des tributaires du fleuve. La fraction dissoute est également appauvrie en éléments lourds (Th, Ta, Hf et Zr), ces éléments étant préférentiellement transportés dans la phase particulaire.

La normalisation des teneurs en terres rares de la MES (au réservoir de référence du NASC) permet de mettre en évidence les variations entre les différents secteurs géologiques. Les moyennes des échantillons récoltés pendant les deux campagnes d'échantillonnage et pour les deux principales régions géologiques (Grenville et Appalaches) montrent des appauvrissements en Rb, Hf et Ta par rapport au NASC. La MES des tributaires drainant les Appalaches est appauvrie en Y et celle des tributaires du Grenville est enrichie en Th, Ba, Sc et en ETR.

À l'été 1994, les concentrations en Co et en Ni sont élevées dans la MES des tributaires drainant les Appalaches et le Grenville, ce qui suggère une forte adsorption de ces métaux sur les particules fines argileuses qui abondent en été dans les tributaires du fleuve.

La mobilité de l'U pendant la météorisation des formations géologiques est évidente avec l'utilisation du rapport Th/U. Ce rapport est particulièrement élevé dans la MES des tributaires échantillonnés pendant l'été 1994, ce qui indique un taux d'érosion plus important de la MES estivale.

Les observations au MEB sur certains des échantillons récoltés en août 1994 ont permis de caractériser la présence de certains minéraux et de regrouper les échantillons de MES. Les tributaires drainant le Grenville sont caractérisés par une matrice de composition argileuse et se distinguent par la présence de minéraux comme les feldspaths, la biotite, le quartz et les amphiboles. La rivière des Outaouais présente des minéraux carbonatés provenant des tills quaternaires riches en calcaires. Les tributaires fortement influencés par les Basses-Terres présentent de fortes teneurs en matières organiques.

Les marqueurs géochimiques retenus dans cette étude de caractérisation de la MES sont ceux présentant une constance générale dans presque tous les tributaires du fleuve et qui présentent une certaine reproductibilité entre les deux séries d'échantillonnage. Le schéma de discrimination présenté au dernier chapitre résume les valeurs moyennes des marqueurs géochimiques pour les deux saisons échantillonnées. Nous rapportons les valeurs déterminantes dans les conclusions:

- Les valeurs moyennes de la somme des terres rares dans la MES varient de 400 à 600 mg/l dans la MES des tributaires du Grenville et est d'environ 225 mg/l dans la MES des rivières des Appalaches. Ce qui correspond à moins de la moitié des teneurs retrouvées dans la MES des tributaires drainant les formations granitiques du Grenville.
- Les valeurs du rapport Rb/Cs varient de 40 à 45 dans la MES des tributaires du Grenville et de 15 à 20 dans la MES des rivières des Appalaches. Ce qui correspond à moins de la moitié des rapports retrouvées dans la MES des tributaires drainant le Grenville.
- 3. Les valeurs de l'anomalie d'europium (Eu/Eu*) varient de 0,66 à 0,68 dans la MES des tributaires du Grenville et de 0,52 à 0,56 dans la MES des rivières des Appalaches.
- 4. Les valeurs moyennes du rapport Cr/Sc sont d'environ 4 dans la MES des tributaires du Grenville et d'environ 7 dans la MES des rivières des Appalaches, ce qui indique un enrichissement de près d'un facteur deux dans les tributaires drainant les Appalaches.
- 5. Les valeurs moyennes du rapport Th/La sont d'environ 0,15 dans la MES des tributaires du Grenville, d'environ 0,27 dans la MES des rivières des Appalaches et de 0,32 dans la MES des tributaires drainant les Basses-Terres.
- 6. Les valeurs moyennes du rapport La/Sc sont d'environ 5,5 dans la MES des tributaires du Grenville et d'environ 3,5 dans la MES des rivières des Appalaches.
- Les valeurs moyennes du rapport La/Sm sont d'environ 4,4 dans la MES des tributaires du Grenville et d'environ 6,5 dans la MES des rivières drainant les Basses-Terres.

La signature géochimique de la MES des tributaires est caractérisée par des teneurs élevées en Co dans les échantillons prélevés en mai 1995, des teneurs en La, Yb, Y, ETR, Ba, Rb, Al et en Zr enrichies dans la MES des tributaires du Grenville, ainsi qu'en Rb par rapport au Cs et présente un appauvrissement en Ti et en Ni; tandis que la MES provenant des rivières drainant le domaine des Appalachesest enrichie en V et en Cr.

La détermination des marqueurs géochimiques et la caractérisation de la signature géochimique de la MES des tributaires du Saint-Laurent contribueront à l'information scientifique sur les particules circulant et reposant dans le fleuve. Elles profiteront aussi aux études portant sur l'environnement du bassin hydrographique du fleuve et sur la provenance et le transport des sédiments contaminés dans les grands fleuves mondiaux.

Nos principales recommandations sont:

- Échantillonner les zones d'accumulation sédimentaire dans le fleuve et déterminer, à l'aide des traceurs géochimiques, la provenance des particules contaminées. Ceci, dans le but d'appliquer la méthode développée dans ce mémoire.
- 2. Procéder à un échantillonnage de la MES et du lit des tributaires, de la tête à l'embouchure. Afin de connaître la distance de transport des particules et les teneurs en éléments traces dans la fraction sablonneuse. En outre, cela permettrait de connaître les variations, s'il y a lieu, de la signature géochimique de la MES des tributaires.
- 3. Analyser le substrat rocheux et les dépôts meubles des bassins versants dans le but de comparer les concentrations dans la MES par rapport aux roches mères et de tenir compte du transport par les glaciers. Car, le comportement de certains éléments traces différaient de celui attendu, pour quelques rivières (ex. les terres rares dans la MES de la rivière Châteauguay). Nous avons hypothétiquement attribué ces variations à l'érosion de la couverture de dépôts d'origine glaciaire. L'analyse des éléments traces dans ces dépôts éluderait ce problème.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLAN, R.J. 1985. <u>L'influence des substances particulaires sur le sort des con-</u> <u>taminants dans les écosystèmes aquatiques</u>. Étude n⁰ 142 de la série scientifique, Centre canadien des eaux intérieures, 139 p.

ALLÈGRE, C. J. et J.-F. Minster. 1978. «Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes ». <u>Earth and Planetary Science Letters</u>, vol. 38, p. 1-25.

ALLÈGRE, C. J., M. Treuil, J.-F. Minster, B. Minster et F. Albarède. 1977. « Systematic use of trace element in igneous process, part 1: Fractionnal crystallization processes in volcanic suites ». <u>Contributions to Mineralogy and Petrology</u>, vol. 60, p. 57-75.

ASHWAL, L. D. et K.E. Seifert. 1980. «Rare-earth-element geochemistry of anorthosite and related rocks from the Adirondacks, New York, and other massif-type complexes: Summary ». <u>Geological Society of American Bulletin</u>, Part 1, vol. 91, p. 105-107.

BAUDO, R., R. Giesy et H. Muntan. 1990. « Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants ». Lewis Publishers Inc, Michigan, 405 p.

BASU, A. R. et H. S. Pettingill. 1983. «Origin and age of Adirondack anorthosites re-evaluated with Nd isotopes ». Geology, vol. 11, p. 514-518.

BATHIA, M. R. 1983. «Plate tectonics and geochemical composition of sandstones ». Journal of Geology, vol. 91, p. 611-627.

BATHIA, M. R. et K. A.W. Crook. 1986. «Trace elements characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins ». <u>Contributions to</u> <u>Mineralogy and Petrology</u>, vol. 92, p. 181-193.

BÉDARD J. 1990. « Enclaves from the A-type Granite of the Mégantic Complex, White Mountain Magma Series: Clues to Granite Mamagenesis ». <u>Journal of geophysical</u> research, vol. 95, no. B11, p. 17,797-17,819.

BÉDARD, J. H. 1994. « Mesozoic east North American alkaline magmatism: Part 1. Evolution of Monteregian lamprophyres, Québec, Canada ». <u>Geochemica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 58, p. 95-112. BÉDARD, J., J. N. Ludden et D. M. Francis. 1987. «The Mégantic Intrusive Complex, Québec: a Study of the Derivation of Silica-Oversaturated Anorogenic Magmas of Alkaline Affinity ». Journal of petrology, vol. 28, Part 2, p. 355-388.

CAMERON, E. M., G. E. M. Hall, J. Veizer et H. R. Krouse. 1995. «Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system: Fraser River, British Columbia, ca ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 122, p. 149-169.

CAMIRÉ, G., M. R. La Flèche et J. N. Ludden. 1993. «Archean metasedimentary rocks from the northwestern Pontiac Subprovince of the Canadian Shield: chemical characterization, weathering and modelling of the source areas ». <u>Precambrian Research</u>, vol. 62, p. 285-305.

CAMIRÉ, G., M. R. La Flèche et M. Malo. 1993. «Géochimie des roches volcaniques cambro-ordoviciennes du Groupe de Shickshock: incidences sur la stratigraphie et le contexte géotechtonique de la Gaspésie septentrionale ». <u>Commission géologique du</u> <u>Canada</u>, Étude 93-1E, p. 281-290.

CONDIE, K. C. 1991. «Another look at rare earth elements in shales ». <u>Geo-</u> <u>chemica et Cosmochemica Acta, vol. 55, p. 2527-2531.</u>

CONDIE, K. C. 1993. «Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 104, p. 1-37.

CONDIE, K. C., J. Dengate et R. L. Cullers. 1995. «Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta, vol. 59</u>, p. 279-294.

COX R. et D. R. Lowe. 1995a. «A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover ». Journal of Sedimentary Research, vol. A65, no. 1, p. 1-12.

COX R. et D. R. Lowe. 1995b. «Compositional evolution of coarse clastic sediments in the southwestern united states from 1.8 to 0.2 Ga and implications for relationships between the development of crustal blocks and their sedimentary cover ». Journal of Sedimentary Research, vol. A65, no. 3, p. 477-494.

DAVID, J. et C. Gariépy. 1986. «Geochemistry of the Lower Silurian Pointe aux Trembles and Lac Raymond formations, central Quebec Appalchians: a preliminary report ». Dans recherche en cours, Partie B, Geological Survey of Canada, Paper 86-1B, p. 131-140.

DAVID, J. et C. Gariépy. 1987. «Rare-earth element geochemistry of sedimentary sequences from the Lower St-Lawrence, Quebec Appalachians ». <u>Geological Survey of</u> <u>Canada</u>, papier 87-1a, p. 633-642.

DIA, A., B. Dupré, C. Gariépy et C. Allègre. 1990. « Sm-Nd and trace-element characterization of shales from the Abitibi Belt, Labrador Trough and Appalachian Belt: consequences for crustal evolution through time ». <u>Canadian J. Earth Sci.</u>, vol. 27.

DUCHAUFOUR, P. 1991. <u>Pédologie, sol, végétation, environnement</u>. Paris: Masson. 3ème édition.

DUPRÉ, B., J. Gaillardet, D. Rousseau et C. J. Allègre. 1996. « Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 60, p. 1301-1321.

ELDERFIELD H., R., Upstill-Goddard et E. R. Sholkovitz. 1990. «The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 54, p. 971-991.

ENTRACO. 1990. Évaluation de l'apport au fleuve Saint-Laurent des substances toxiques en provenance des tributaires québécois (Recherche complémentaire). Environnement Canada, Centre Saint-Laurent.

ENVIRONNEMENT CANADA. 1984. <u>Inventaire des connaissances sur les</u> sources de pollution dans le fleuve Saint-Laurent, tronçon Cornwall-Sorel. Service de protection de l'environnement, Région du Québec. Rapport préliminaire.

ENVIRONNEMENT CANADA. 1985. État de connaissance et prospectives sédimentologiques des eaux douces du Québec. Direction générale des eaux intérieures et Direction des relevés aquatiques du Ministère de l'environnement du Québec. Rapport consultatif.

ENVIRONNEMENT CANADA. 1991. <u>Saint-Laurent Vision 2000</u>. Bureau de coordination Saint-Laurent Vision 2000, Ministre des Approvisionnements et des services Canada. No. de cat. En 40-216/5F.

ENVIRONNEMENT CANADA. 1993. <u>Bilan Saint-Laurent, Capsules-éclair sur</u> <u>l'état du Saint-Laurent.</u> Centre Saint-Laurent. ENVIRONNEMENT CANADA. 1995. <u>Le Saint-Laurent: Un fleuve en mouve-</u> <u>ment</u>. Bilan Saint-Laurent. Centre Saint-Laurent, direction de la Conservation. Ministre des Approvisionnements et des services Canada. No. de cat. En 40-213/8-1995F.

FORTIN, G. R.. 1995. <u>Synthèse des connaissances sur les aspects physiques et</u> <u>chimiques de l'eau et des sédiments du secteur d'étude Montréal-Longueuil</u>. Rapport technique, zone d'intervention prioritaire 9. Centre Saint-Laurent, Environnement Canada, Région du Québec.

FORTIN, G., D. Leclair et A. Sylvestre. 1994. <u>Synthèse des connaissances sur les</u> <u>aspects physiques et chimiques de l'eau et des sédiments du lac Saint-François</u>. Rapport technique, zones d'intervention prioritaire 1 et 2. Équipe de travail sur les zones d'intervention prioritaire, Centre Saint-Laurent, Environnement Canada, Région du Québec.

FRENETTE, M., C. Barbeau et J-L. Verrette. 1989. <u>Aspects quantitatifs, dyna-</u> migues et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent. HYDROTECH Inc.

GLOBENSKY, Y. 1985. <u>Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent</u>. MM 85-02.

GOLDSTEIN, S. J. et S. B. Jacobsen. 1988. «Rare earth elements in ivers waters ». <u>Earth Planet. Sci. Lett.</u>, vol. 89, p. 35-47.

GOLDSCHMIDT, V. M. 1938. «Geochemische verteilungsgesteze der elemente IX. Die mengenverhaltnisse der elemente und atom-arten: Norske Videnskaps - Akad ». <u>Skr. M. N. Kl</u>., vol., 4, p. 1.

Hocq, M. 1994. <u>Géologie du Québec</u>. Ministère des Ressources naturelles du Québec (MRN), Gouvernement du Québec.

GROMET, L. P., R. F. Dymek, L. A. Haskin et R. L. Korotev. 1984. « The « North American shale composite »: Its compilation major and trace element characteristics ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 48, p. 2469-2482.

HART, S. R. et M. R. Reid. 1991. «Rb/Cs fractionation: A link between granulite metamorphism and the S-process ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 55, p. 2379-2383. HASKIN, L. A., T. R. Wilderman et M. A. Haskin. 1968. «An accurate procedure for the determination of rare earths by neutron activation ». F. Radioanal. Chem., vol. 1, p. 337.

HASKIN, M. A. et L. A. Haskin. 1966. «Rare earths in European shales: a redetermination ». <u>Science</u>, vol. 154, p. 507.

HENDERSON, P. (éd.). 1984. <u>Rare Earth Element Geochemistry, Developments</u> in geochemistry 2. Elsevier.

HUMPHRIS, S. E. et G. Thompson. 1978. «Trace mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 42, p. 127-136.

INGRI, J. et A. Widerlund. 1994. «Uptake of alcali and alkaline-earth elements on suspended iron and manganese in the Kalix River, northern Sweden ». <u>Geochemica et</u> <u>Cosmochemica Acta</u>, vol. 58, p. 5433-5442.

JAMES, R. H., H. Elderfield er M. R. Palmer. 1995. «The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29^oN Mid-Atlantic Ridge ». <u>Geochemica et</u> <u>Cosmochemica Acta</u>, vol. 59,num. 4, p. 651-659.

LA FLÈCHE, M. R. 1994. Notes de cours. « Géochimie de basse température ». INRS-Géoressources.

LA FLÈCHE, M. R., A. Bolduc, G. Camiré, L. Talbot et J. Bélanger. 1994. « Dispersion des métaux lourds dans l'eau et les sédiments d'un ruisseau s'écoulant du parc à résidus de la mine de Montauban (comté de Portneuf, Québec) ». Dans Recherche en cours 1994-E, <u>Commission géologique du Canada.</u>

LA FLÈCHE, M. R., et G. Camiré. 1996. «Geochemistry and provenance of metasedimentary rocks from the Archean Golden Pond sequence (Casa Berardi mining district, Abitibi subprovince ». <u>Can. J. Earth Sci.</u>, vol. 33, p. 676-690.

LA FLÈCHE, M. R., K. Shrijver et A. Tremblay. 1993. «Geochemistry, origin, and provenance of Upper Proterozoic to Upper Cambrian alkaline to transitional basaltic rocks in and contiguous to a sector of the Appalachian Humber Zone, Canada ». <u>Ameri-</u> can Journal of Science, vol. 293, p. 980-1009.

LANDRY, B. et M. Mercier. 1992. <u>Notions de géologie</u>. Modulo, 3^{ième} édition, 565 p.

LAVOIE, D. et M. Bergeron. 1993. «REE patterns as a tool for recognition of diagenetic beds: a case from the lower Devonian Upper Gaspé Limestones, Gaspé Peninsula, Québec ». <u>Atlantic Geology</u>, vol. 29, p. 51-60.

MCCANN, T. 1991. «Petrological and geochemical determination of provenance in the southern Welsh Basin ». <u>Geological Survey Special Publication</u>, No. 57, p. 215-230.

MCCULLOCH, M. T. et V. C. Benneth. 1994. "Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: Geochemical constraints". <u>Geochimica and Cosmochimica Acta</u>, vol 58, no 21, p. 4717.

MCDONOUGH, W. F., S.-S. Sun, A. E. Ringwood et E. Jagoutz. 1987. «Rb and Cs in the earth and the moon ». <u>Proc. 18th Lunar Planet Sci. Conf.</u>, p. 610-611.

MCLENNAN, S. M., S. Hemming, D. K. McDaniel et G. N. Hanson. 1993. «Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics». <u>Geological</u> <u>Society of America</u>, Special Paper 284.

MCLENNAN, S. M. et S. R. Taylor. 1982. «Geochemical constraints on the growth of the continental crust ». Journal of Geology, vol. 90, p. 347-361.

MICHARD, A. 1989. «Rare earth element systematics in hydrothermal fluids ». Geochemica et Cosmochemica Acta, vol. 53, p. 745-750.

MIDDLEBURG, J. J., C. H. Van Der Weijden et J. R. W. Woittiez. 1988. « Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace element during weathering of granitic rocks ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 68, p. 253-273.

MOORE, J. 1986. « Introduction: The Grenville problem, then and now ». <u>Geo-logical Association of Canada</u>, Special Paper 31.

NANCE, W. B. et S. R. Taylor. 1976. «Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks ». <u>Geochimica and Cosmochimica</u> <u>Acta</u>, vol. 40, p. 1539-1551.

NESBITT, H. W. et G. M. Young. 1989. «Formation and diagenesis of weathering profiles ». <u>The Journal of Geology</u>, vol. 97, p. 129-147.

OSHIN, I.O. et J.H. Crocket. 1986. «The geochemistry and petrogenesis of ophiolite volcanic rocks from Lac de l'Est, Thetford Mines Complex, Quebec, Canada ». <u>Can. J. Earth Sci.</u>, vol. 23, p. 202-213.
PEARCE, J. A., B. W. N. Harris et A. G. Tindle. 1984. «Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks ». Journal of Petrology, vol. 25, p. 956-983.

PHAM, T. 1994. Données physico-chimiques de la campagne d'échantillonnage pour le projet sur l'étude du panache des eaux de rejets de la station d'épuration de la <u>CUM, effectuée en décembre 1994</u>. Centre Saint-Laurent, Environnement Canada. Données non-publiées, mai 1995.

PINTSON, H., P. S. Kumarapeli et M. Morency. 1985. «Tectonic significance of the Tibbit Hill Volcanics: geochemical evidence from Richmond area, Québec ». Dans recherche en cours, Partie A, <u>Geochemical Survey of Canada</u>, Paper 85-1A, p. 123-130.

PIPER, D. Z. 1974. «Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 14, p. 285-304.

POCKLINGTON, R. et F. C. Tan. 1987. « Seasonal and annual variations in the organic matter contributed by the St. Lawrence River to the Gulf of St. Lawrence ». <u>Geo-</u> <u>chimica and Cosmochimica Acta</u>, vol. 51, p. 2579-2586.

PRUDÊNCIO, M.I., M.A. Gouveia, M.A. S. Braga et M.O. Figueiredo. 1994. « REE distribution as an indicator of the origin of carbonates and silicates in basaltic rocks ». <u>Mineralogical magazine</u>, vol. 58A.

QUÉMERAIS, B., K. Lum, et C. Lemieux. 1996. "Concentrations and transport of trace metals in the St.Lawrence River". <u>Aquatic Sciences</u>, vol. 58, no. 1, process. 52-68.

RABOUILLE, C. et J.-F. Gaillard. 1991. «Towards the EDGE: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter, O_2 , NO_3 , Mn, and PO_4 ». <u>Geochimica and Cosmochimica Acta</u>, vol. 55, p. 2511-2525.

ROALDSET, E. 1975. «Rare earth element distributions in some Precambrian rocks and their phyllosilicates, Numedal, Norway ». <u>Geochimica and Cosmochimica Acta</u>, vol. 39, p. 455-469.

ROSS, G. R., S. R. Guevara et M. A. Arribére. 1995. «Rare earth geochemistry in sediments of the Upper Manso River Basin, Rio Negro, Argentina ». <u>Earth end Planeta-</u> ry Science Letters, vol 133, p. 47-57. SALOMONS, W. et U. Förstner. 1984. <u>Metals in the hydrocycle</u>. Germany: Springer-Verlag Heidelberg.

SARAZIN, G., G. Michard, I. Al Gharib et M. Bernat. 1992. «Sedimentation rate and early diagenesis of particulate organic nitrogen and carbon in Aydat Lake (Puy de Dôme, France) ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 98, p. 307-316.

SEIFERT, K. E., A. F. Voigt, M. F. Smith et W. A. Stensland. 1977. «Rare earths in the Marcy and Morin anorthosite complexes ». <u>Can. J. Earth Sci.</u>, vol. 14, p. 1033-1045.

SHAW, D. M., J. Dostal et R. R. Keays. 1976. «Additionnal estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada ». <u>Geochemica et Cosmochemi-</u> <u>ca Acta</u>, vol. 40, p. 73-83.

SHAW, D. M., G. A. Reilly, J. R. Muysson, G. E. Pattenden et F. E. Campbell. 1967. «An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian Shield ». <u>Can. J. Earth Sci.</u>, vol. 4.

SHOLKOVITZ, E. R. 1992. «The geochemistry of rare eath elements in the Amazone River estuary ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 57, p. 2181-2190.

SUN, S. S. et W. F. McDonough. 1989. «Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes ». In Saunders, A. D. et M. J. Norry (ed.). <u>Magmatism in the ocean basins</u>. Geol. Soc. Sp. Publ., vol. 42, p. 313-345.

TAYLOR, S.R. et M. P. Gorton. 1977. «Geochemical application of spark source mass spectrography -III. Element sensitivity, precision and accuracy ». <u>Geochemi</u>ca et Cosmochemica Acta, vol. 41, p. 1375-1380.

TAYLOR, S. R. et S. M. McLennan. 1981. « The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks ». <u>Phil. Trans.</u> Roy. Soc. London, vol. A301, p. 381-399.

TAYLOR, S. R. et S. M. McLennan. 1985. <u>The Continental Crust: Its Composi-</u> tion and Evolution. Blackwell.

TAYLOR, S. R., R. A. Rudnick, S. M. McLennan et K. A. Eriksson. 1986. «Rare earth element paterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 50, p. 2267-2279. TREMBLAY, A., M. R. La Flèche, R. H. McNutt et M. Bergeron. 1993. « Petrogenesis of Cambro-Ordovician subduction-related granitic magmas of the Québec Appalachians, Canada ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 113, p. 205-220.

TREMBLAY, A., R. Hébert et M. Bergeron. 1989. «Le Complexe d'Ascot du sud du Québec: pétrologie et géochimie ». <u>Can. J. Earth Sci.</u>, vol. 26, p. 2407-2420.

VAN DER WEIJDEN, C. H. et R. D. Van der Weijden. 1995. « Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal ». <u>Chemical Geology</u>, vol. 125, p. 149-167.

WEAVER B. L. et J. Tarney. 1984. "Empirical approach to estimating the composition of the continental crust". Nature, vol. 310, p. 575-577.

WINCHESTER, J. A. et P. A. Floyd. 1977. «Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements ». <u>Chemi-</u> <u>cal Geology</u>, vol. 20, p. 325-343.

WRONKIEWICZ, D. J. et K. C. Condie. 1987. «Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance ». <u>Geochemica et Cosmochemica Acta</u>, vol. 51, p. 2401-2416.

YANG, C., K. Telmer et J. Veiser. 1996. «Chemical dynamics of the «St.Lawrence » riverine system: δD_{H20} , δO_{H20} , δC_{DIC} , $\delta S_{sulfate}$, and dissolved 87 Sr/ 86 Sr ». Geochemica et Cosmochemica Acta, vol. 60, p. 851-866.



SÉQUENCE D'ÉVÉNEMENTS DE CRÉATION DE LA PLATE-FORME DES BASSES-TERRES DU SAINT-LAURENT

Fondations précambriennes: Le socle précambrien est constitué de roches volcaniques et ignées. Les affleurements observés sont composés de granites, syénites, diorites, quartzites, paragneiss, calcaires recristallisés et d'anorthosites.

Au Cambrien: Érosion du socle, suivi d'un envahissement par la mer et d'une déposition des sédiments produit par l'érosion. Ces particules ont subit un tri et un lavage formant des sables et des graviers composant les grès et conglomérats du Groupe de Potsdam. Vers la fin du Cambrien la mer commença à se retirer.

À l'Ordovicien: Au début, dans une mer peu profonde de type lagon, se déposèrent les dolomies des groupes de Beekmantown et de Chazy. Durant la poursuite de la transgression marine, les sédiments détritiques se déposèrent et formèrent les grès locaux des Groupes de Black River et de Chazy. À l'apogée de l'invasion de la mer, les calcaires du Groupe de Trenton recouvrèrent les unités grèseuses. Lors de la submersion maximale, les berges de la mer reposaient aux abords du lac Saint-Jean.

À la fin de l'Ordovicien moyen, la formation des Appalaches entraîna une déposition rapide d'argile océanique, constituant les shales d'Utica, suivi de flysh, composant les Groupes de Lorraine et de Queenston. Au retrait de la mer, l'aridité du climat permit les dépôts d'évaporites.

Au Silurien: Période d'érosion.

Au Dévonien: Une brève transgression marine favorisa le dépôt de calcaires, mais qui ne sont retrouvés que dans la brèche de l'Île Ste-Hélène, à Montréal. Érosion jusqu'au Crétacé.

Au Crétacé: Mise en place d'intrusions volcaniques: les Collines montérégiennes. Tertiaire: Érosion. Quaternaire: Dépôt des unités glaciaires, formant les dépôts meubles qui recouvrent toujours la plate-forme des Basses-Terres aujourd'hui, incluant les argiles marines et les sables de la Mer de Champlain.

Le tableau i est une récapitulation simplifiée des événements qui ont contribués dans le temps, à la formation de la plate-forme des Basses-Terres du Saint-Laurent.

Ère	Période	Million d'années	Événements
	QUATERNAIRE	1	Glaciation continentale et formation de la mer de Cham- plain
CÉNOZOÏQUE	TERTIAIRE CRÉTACÉ	60	Érosion Activité ignée associée au rift-Atlantique Collines montérégiennes, dykes, filons-couches et brèches Failles E-W
MÉSOZOÏQUE	JURASSIQUE TRIASSIQUE PERMIEN CARBONIFÈRE DÉVONIEN SILURIEN	200 280 345 395 430	Érosion Érosion Érosion Érosion Courte invasion de la mer et dépôt de calcaire Émergence et érosion
PALÉOZOĬQUE	ORDOVICIEN		Dépôt des shales rouges et des grès du Queenston et des évaporites Fermeture de la mer par le soulèvement des Appalaches Dépôt des strates du Lorraine et de l'Utica Formation des monts taconiques par la montée des Appala- ches Dépôt des calcaires de Trenton (transgression maximale) Transgression Dépôt des Groupes de Black River et de Chazy Transgression graduelle de la mer Discordance majeure Dépôt des dolomies du Beekmantown dans une mer de type "lagon"
	CAMBRIEN	500 700	Régression marine Dépôt des grès du Potsdam Invasion marine
n de la construcción de la constru La construcción de la construcción d	PRÉCAMBRIEN TARDIF	1500	Plateau Laurentien Érosion longue et continue des terrains montagneux
<u></u>	PRÉCAMBRIEN PRÉCOCE	± 4000	Socle igné et volcanique, roches cristallines

Tableau iSuccession chronologique de l'apparition des événements géologiques associés auxBasses-terres du Saint-Laurent

FORMATIONS GÉOLOGIQUES DES BASSINS VERSANTS DES TRIBUTAIRES À L'ÉTUDE

 Tableau ii
 Formations géologiques des tributaires distribuées par région géologique: Appalaches, Grenville et Basses-Terres. Et les pourcentages d'occupation des lithologies pour chaque bassins versants.

Tributaires du fleuve Saint- Laurent	Régions physiographiques et formations lithologiques	% d'occupation du bassin versant
Chaudière	Appalaches	
•	grès, shale et ardoise	70
	grès, tuf felsique et chert	12.7
	schiste argileux et grès quartzeux	7.3
	quartzite et schiste argileux	6.7
	grès feldspathique	3
	phyllade	2.4
	schiste à blocs	2
	mudstone vert et rouge	1.6
r	ardoise à blocs	1.6
ے ا	shale noir et silstone	1.2
	mudstone et conglomérat calcaire	< 1
Gentilly	Basses-Terres	
•	shale rouge et grès vert	48
	shale et grès	39
	calcaire et shale	13
Bécancour	Basses-Terres	
	shale et grès	9.5
	ardoise et dolomie	4.5
	shale rouge et grès vert	3.5
	calcaire et shale	1
		18.5
	Appalaches	
	schiste argileux et grès	29
	grès, shale et mudstone	30.5
	quartzite, dolomie et ardoise	11.5
	schiste à blocs	3
	quartzite et schiste argileux	- 3
	serpentine et péridotite	2.5
	grès feldspathique	1
	mudstone rouge et vert	1
Nicolet	Basses Tarres	81.5
MOICE	shale rouge et grès vert	11.4
	shale at gras	62
	ardoise et dolomie	17
	calcaire et shale	1.7
	calcane et shale	21
	Appalaches	21
	mudstone rouge et vert	19
	quartzite, dolomie, phyllade et ardoise	16.6
	schiste argileux et grès	12.5
	ardoise à blocs	8.3
	grès et tuf felsique	6.2
	orès feldsnathique	4.5

grès et shale		4.2
schiste à blocs		1.7
ardolse, calcane, gles et congionierat		1.4
sementine et péridotite		< 1
volcanite, pyroxénite et gabbro		< 1
volcamico, pyronomico or garorro		79
Basses-Terres		1.0
shale rouge et grès vert		1.9
shale et grès		1.4
ardoise et dolomie		0.3
calcaire et shale		0.5 3.9
Appalaches		
grès, shale et ardoise		32
grès et tuf felsique		13.4
shale calcareux et calcaire		13
ardoise à blocs		5.4
shale, volcanite basique et schiste à chlorit	e, tuf felsique et granite	5.4
quartzite, dolomie, phyllade et ardoise		4.2
granodiorite		3.2
ardoise, calcaire, grès et conglomérat		3
grès, shale et volcanite basique		2.9
calcaire		2.4
mudstone et ardoise rouge et vert		3.6
grès feldspathique et ardoise		2.2
schiste argileux, silstone et calcaire		1.9
serpentine et peridotite		1.1
trachyte		1.1
schiste a Diocs		0.8
gres el myonie		0.5
pyroxenne er gaboro		96.1
Basses-Terres		
shale rouge et grès vert		14.9
ardoise et dolomie		9.3
shale et grès		8.7
calcaire et shale		1.4 34.3
Appalaches		0.00
ardoise, calcaire, grès et conglomérat		18.2
quartzite et schite à chlorite		12.6
grès feldspathique et ardoise		8.4
schiste à blocs	с. 	8.4
ardoise rouge et verte		7.3
quartzite		5.1
gabbro		2
ardoise, conglomérat et quartzite		2
phyllade et schiste		1.4
mudstone rouge et vert		0.3
Basses-Terres		0.0.1
shale rouge et grès vert		12.2
ardoise et dolomie		2.4
shale et grès		18.5
dolomie, calcaire et grès		11.1
calcaire et shale		5.9
gabbro (montérégiennes)		1.4
calcaire cristallin		1.4
mudstone calcareux		· 6
Appalaches		58.9
volcanite basique		12
·		

St-François

Yamaska

Richelieu

	175	
	nhvilade	9
	calcaire et ardoise, silstone et mudstone	7
	ardoise à blocs, serpentine	3
	ardoise, conglomérat et quartzite	3
	phyllade et schiste	3
	schiste (gîtes de Cu)	2.4
	volcanite, pyroxénite et gabbro	1./ 41 1
Châteauguay	Basses-Terres	41.1
Chattenagany	grès et dolomie	86
	Adirondacks	
	gneiss à amphibole, pyroxène	13
	syénite à hornblende	1
St-Régis	Basses-Terres	14
or regis	dolomie, calcaire	8
	grès, dolomie	37.5
	A Jimm Josha	45.5
	Adirondacks svénite à homblende	21.2
	granite potassique à homblende	15.4
	anorthosite, gabbro	12.2
	alaskite	5.7
		54.5
Raquette	Basses-Terres	10
	dolomie, calcaire	12
	gres, dolomie	31
	Adirondacks	00
	syénite à hornblende	20
	granite potassique à hornblende	19
	alaskite	5
	gneiss, amphibolite, schiste cristallin	4.4
	anormosite, gaboro	4.4
	gneiss à biotite grenat et gneiss à hornblende biotite	3.7
	marbre	<1
		69
Grass	Basses-Terres	17
	dolomie, calcaire	65
	grès, dolomie	18.5
	Adirondacks	
	granite potassigue à hornblende	40.7
	quartzite	12.7
	migmatite, gneiss granitique	11
	syénite à hornblende	/.4
	gneiss à hornblende biotite	0.7
	gneiss, amphibolite, schiste cristallin	81.5
Raisin	Basses-Terres	
	calcaire	93
	calcaire, grès, schiste argileux	ľ.
Rouge	Basses-Terres	17
	dolomie	67
	gres, dolomie	16
Autoonoic	paragness Rassesterres	
Julaviais	calcaire	7
	calcaire, grès, schiste argileux	· 3.5
	dolomie, calcaire	3
		13.5

Grenville

	gneiss à biotite	30.5
	gneiss quartzo-feldspathique à biotite	12
	gneiss à hornblende, granhite, grenat, biotite	10
	marhre	8
	anaiss à muscovite	5
	gileiss a muscovile	5
	migmatile a biolite	ر ۸
	quartzite	4
	syénite à hornblende	3
	granite potassique	2
	granodiorite à biotite	1
	conglomérat	1
	gneiss à sillimanite et amphibole grenat biotite	1
	paragneiss gabbro svénite diorite guartzitique andésite granodiorite gra-	< 4
	nite diorite	• •
	inic, dionic	96 5
		00.5
Assomption	Basses-Terres	
	calcaire	17
	schiste argileux gris et noir	8
	calcaire, grès, schiste argileux	2
		27
	Grenville	
	anorthosite gabhro	27
	svánite à hornhlanda	23
	sychic a homolelide	12
	gneiss qualizo-reiospanique	5
	gneiss a sillimanite, grenat bloute	5
	granite potassique	2
	paragneiss, gneiss à graphite grenat biotite, gneiss à amphibole hyperstène,	4
	quarzite	
		73
Maskinongé	Basses-Terres	
	schiste argileux gris et noir	3.6
	calcaire	7
	dalamia	1
	uoioniic	11.6
	a	11.0
	Grenville	
	gneiss à amphibole pyroxène	31.1
	gneiss à sillimanite, grenat biotite	27.1
	granite potassique	16.5
	paragneiss	5.9
	svénite à hornblende	1.2
*		88.4
Bayonne	Basses-Terres	
Dujonne	calcaire grès schiste argileux	14
	dalamia	0
		ó
	calcaire	2
	schiste argileux noir	4
		36
	Grenville	
	gneiss à amphibole pyroxène	55
	syénite à hornblende	9
	•	64
Du Loup	Basses-Terres	
	calcaire	6.7
	cohicte argileux gris et noir	67
	souisie argueux gus et nou	12 /
	a	13,4
	Grenville	
	gneiss à hornblende biotite, gneiss à sillimanite grenat biotite, gneiss à am-	45
	phibole pyroxène, gneiss à graphite grenat biotite	
	granite potassique	16.9
	svénite à hornblende	· 7.9
	migmatite à biotite, gneiss granitique	14.6
	anorthosite gabbro	2.2
		86.6

Yamachiche	Basses-Terres	
	calcaire	29
	schiste argileux gris et noir	12
		41
	Grenville	
	gneiss à sillimanite, grenat biotite	29.4
	anorthosite gabbro	17.6
	gneiss à amphibole nyroyène	6
	granite potassique	6
	grante potassique	59
St-Mourice	Bassas-Terres	
St-Maurice	schiste argileux gris et noir	1
	selesire	0.6
	Calcale	16
	Courseille	1.0
	Grenvine	76
	gneiss a normolende blotte, gneiss a ampinoble pyloxene, gneiss a grenat	70
	biotite, gneiss quarzo-reidspainique a biotite, gneiss a simmanue grenat	
	biotite, gneiss a graphite grenat biotite	6.0
	granite potassique	5.2
	syénite à hornblende	4.2
	migmatite, gneiss granitique	3.4
	migmatite à biotite	3.3
	paragneiss	2
	granodiorite, granodiorite à biotite	2
	quarzite	1.
	gabbro	1
	0	· 98.1
Batiscan	Basses-Terres	
	schiste argileux gris et noir	2.7
	calcaire	0.7
		3.4
	Grenville	
	gneiss à biotite, gneiss à amphibole pyroxène, gneiss à amphibole grenat	72.1
	biotite, gneiss à hornblende	
	granite notassique à hornblende	9.9
	diorite	7.1
	svénite à hornhlende	4.3
	anorthosite gabbro	2.5
	migmatite, gneiss grapitique	0.7
	niginatic, gioiss graniduc	96.6
Sto Anno	Rosses Townes	2010
Ste-Anne	Dasses-Terres	19.8
	calcalic	4
	schiste argneux non	23.8
	Current We	23.0
	Grenville	56 5
	gneiss a nornblende, gneiss a amphibole grenat bloute, gneiss a bloute	JU.J 10 A
	granite potassique à hornblende	10.4
	diorite	1.3
		76.2
Jacques-Cartier	Basses-Terres	
	calcaire argileux, shale, calcaire cristallin micritique et nodulaire, calcaire	16.5
	cristallin crinoïdal	
	shale	11
		27.5
	Grenville	
	migmatite	52
	gneiss à quartz plagio. biotite hornblende	16.7
	gneiss charnockitiques	3.7
		72.4



LOCALISATION DES STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE

Cette annexe décrit les étapes de préparation à la campagne d'échantillonnage de la matière en suspension (MES) des tributaires du Saint-Laurent au printemps 1995. La collecte des échantillons s'est faite sur une période d'environ trois semaines (du 8 au 30 mai), en alternance avec la filtration des échantillons, selon le scénario suivant: une journée de terrain suivi d'une à deux journées pour effectuer les filtrations au laboratoire. L'équipe de terrain fut composée de 2 à 3 personnes selon les journées.

Les stations d'échantillonnage se situent à l'embouchure de 23 des principaux tributaires du fleuve Saint-Laurent, présélectionnés lors de la préparation de l'échantillonnage des tributaires en août 1994, et à quatres stations fluviales (à Cornwall, à Sorel, dans le Lac St-Pierre en face de Nicolet et à Trois-Rivières).

1 adieau m Liste des stations d'échantmonna

8 mai 95	9 mai 95	11 mai 95	15 mai 95	17 mai 95	23 mai 95	30 mai 95
1: Outaouais	7: Rouge	9: Assomption	14: St-Maurice	18: Ste-Anne	22: Nicolet	27: Richelieu
2: à Cornwall	8: Châteauguay	10: Bayonne	15: Fleuve à Trois- Rivières	19: Jacques- Cartier	23: Lac St-Pierre	
3: Raquette 4: Grass		 Maskinongé Du Loup 	16: Bécancour 17: Batiscan	20: Chaudière 21: Gentilly	24: St-François 25: Yamaska	•
5: St-Régis 6: Raisin		13: Yamachiche		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	26: Fleuve à Sorel	

Les stations des tributaires et celles dans le fleuve sont présentées selon leur position géographique par rapport au fleuve, rive nord puis rive sud.

Ta	Ы	6911	iv
14	~	uau	X V

Localisation des tributaires par rapport au fleuve Saint-Laurent

Rive nord	Rive sud
D'ouest en est	D'ouest en est
1: Outaouais	3: Raquette
6: Raisin	4: Grass
7: Rouge	5: St-Régis
9: Assomption	8: Châteauguay
10: Bayonne	27: Richelieu
 Maskinongé 	25: Yamaska
12: Du Loup	24: St-François
13: Yamachiche	22: Nicolet
14: St-Maurice	16: Bécancour
17: Batiscan	21: Gentilly
18: Ste-Anne	20: Chaudière
19: Jacques-Cartier	

Pour connaître la localisation géographique des tributaires, voir la figure 2 du mé-

moire.

Tableau v List	te des sites d'échantillonnage, des lieux et des moyens d'échantillonnag				
Station	Méthode	Endroit d'échantillonnage			
Outaouais	quai de la plage	plage Ste-Madeleine de Rigaud			
À Cornwall	bateau	de la Marina 200 à Cornwall			
Raquette	bateau	de la Marina 200 à Cornwall			
Grass	bateau	de la Marina 200 à Cornwall			
St-Régis	bateau	de la Marina 200 à Cornwall			
Raisin	quai de la Marina	à l'amont du pont route 2 à South Lancaster			
Rouge	bord de l'eau	à Coteau-du-lac, chemin de la rivière Rouge Nord			
Châteauguay	sur le barrage	face à la rue Croissant du Barrage à Châteauguay			
Assomption	bord de l'eau	sous le pont rue l'Ange-Gardien à l'Assomption			
Bayonne	bord de l'eau	sous le pont rte Montcalm à Berthierville			
Maskinongé	bord de l'eau	sous le pont rte 138 à Maskinongé			
Du Loup	bateau	à l'embouchure face au feu d'alignement à 45 pieds			
Yamachiche	bord de l'eau	sous le pont rte 138 après Yamachiche			
St-Maurice	bateau	Marina Île Quentin en aval du pont Duplessis			
Fleuve à Trois-Rivières	bateau	bouée rouge C46 à l'est de la St-Maurice			
Bécancour	bateau	à l'embouchure			
Batiscan	quai	quai de la Marina de la Batiscan			
Ste-Anne	bord de l'eau	sous le pont rte 138			
Jacques-Cartier	bord de l'eau	rte 138, Parc familial des berges			
Chaudière	bord de l'eau	av. St-Augustin à Breakeyville, près du belvédère			
Gentilly	bord de l'eau	sous le pont rte 132 à Gentilly			
Nicolet	bateau	Marina de Nicolet, sous le pont rte 132			
Lac St-Pierre	bateau	bouée verte S3, face à Nicolet			
St-François	quai	à Pierreville près du pont rte 132			
Yamaska	bord de l'eau	sous le pont rte 132			
Fleuve à Sorel	bateau	Quai Fédéral à Ste-Anne De Sorel, bouée SN28			
Richelieu	quai	St-Roch sur Richelieu, près du traversier pour St-Ours			

je

Localisation géographique des sites d'échantillonnage

Nous avons déjà mentionné que l'emplacement des sites d'échantillonnage se situe relativement à l'embouchure des tributaires, selon l'accessibilité au cours d'eau. Les portions de cartes géographiques qui suivent ont servi lors des activités de terrain pour localiser avec précision les lieux de prélévement. Elles permettent de reproduire une série d'échantillonnage en utilisant les mêmes sites de prise des échantillons.



YAMACHICHE NICOLET \$ par bateau à ~ 150m de la primte par botan piès de la maxima saus lepont ST-MAURICE BATISCAN -Rivit par bateau à 200 m à l'arst de la par batan navine de la Botiscan sous le pont de la favina sur l'île St-aventire de chemin de fer pris sous le pont noute 40

ST-FRANÇOIS LAC ST-PIERRE par balean par boteau en aval de l'Ile St-Joseph baue vate 527 DU LOUP YAMASKA par botenie on aval de la zone de par bateau sans le prol sonte 132 separstion du courd'eau

SOREL RICHELIEU 1 par balcan flure St-Lawort on fue de St-bsept-de-Soul et QIT fu et Tilane. par baleau en aval de la tarane de lorus MASKINONGÉ BAYONNE par baleau pui batéau o publi de la Maine le Mid D'Aigle dans le village de Maskinnge-puis du pont mate 138 puis du pont mate 138

& CORNWALL RAQUETTE CONNW ev picos par bateau pu balean fun s' la Navina 200 L'ASSOMPTION OUTAOUAIS toloha du quai de la baie de régaud Dame pui de l'Assemption

RAISIN ROUGE du quei de la Havina de Suith Lornauster prin de prol soite 2 à pias à Colan du-Lac, Chomin de la riv. Rauge Nord ST-RÉGIS GRASS RIVER par bateau par bolean pris de l'onbruchure

GENTILLY CHAUDIÈRE d'pied, pont soute 132 et Contrale nucléaire de contiliés i pied & Breakeyorthe dans le fluire St-Laurent, à la satie d'eau de la contrale CHÂTEAUGUAY BÉCANCOUR o pied sur le bausqu' su beton face à la sue più balcan saus le pomt saite 132 anisont de Bauage pre but Salaberry sed le



DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE MINÉRALISATION DES FILTRES EN POLYCARBONATE OU EN TEFLON© SUPPORTANT LA MATIÈRE EN SUS-PENSION POUR L'ANALYSE À L'ICP-MS

Spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS), dissolution de matière en suspension pour l'analyse des métaux et des terres rares.

Matériel

- Bombes de Teflon© de 15 et de 30 ml
- Plaque chauffante
- Thermomètre pour contrôler la température de la plaque
- Micro-pipette
- Eau ultra-pure Millipore de type Milli-Q (18.2 mohm)
- Acides: Nitrique HNO₃

Chlorhydrique HCl

Fluorhydrique HF

Perchlorique HClO₄

- Gants de caoutchouc, lunettes de sécurité et sarrau obligatoires

Dissolution de l'échantillon

Les échantillons sont sur un filtre en polycarbonate ou en Teflon©. Dans le premier cas le filtre sera digéré et analysé. Dans le second cas le filtre restera intact et on le laissera dans le liquide final de la digestion. Des blancs sont aussi effectués pour connaître les éléments contaminés par la présence du filtre.

I. Nettoyer les bombes à l'acide nitrique, numéroter chaque bombe à plusieurs endroits (l'encre à tendance à s'effacer en chauffant et en manipulant les contenants), peser les bombes en inscrivant les poids dans un cahier de laboratoire avec les numéros correspondant, placer les bombes sur la plaque chauffante.

II. Ajouter 1 ml d'acide et nitrique et 10 ml d'eau Milli-Q. Chauffer à 150 °C pour que les bombes soit décontaminées.

III. Rincer les bombes à l'eau Milli-Q, remettre sur la plaque. Insérer les filtres dans les bombes, ajouter 1 ml de HCl + 1 ml de HF + 0,5 ml de HNO₃ et 1 ml d'eau Milli-Q, mettre les couvercles.

IV. Chauffer à environ 150 °C, pendant une période d'environ 12 heures.

V. Après refroidissement des bombes, on enlève les couvercles et on élève la température à 190 0 C (attention les bombes commencent à fondre à une température plus élevée). On évapore à sec.

VI. Ajouter 0,5 ml de HClO₄ + 1 ml de HNO₃, fermer les bombes, chauffer 12 heures à environ 150 °C.

VII. Après refroidissement et diminution de la pression, ouvrir les bombes et évaporer à sec.

VIII. Afin d'éliminer toute trace de chlore dans les bombes, ajouter 1 ml d'eau Milli-Q et 1 ml de HNO_3 , puis évaporer de nouveau à sec.

IX. Pour remettre en solution le résidu solide ajouter 0,5 ml de HNO₃ et 1 ml d'eau ultra-pure, chauffer à 150 ^oC pendant quelques minutes seulement.

X. Ajouter les standards internes nécessaires pour les analyses à l'ICP-MS, puis compléter à 10 ml avec de l'eau Milli-Q, en calculant le poids des 10 ml de liquide (10 ml = 10g) et le poids initial de la bombe.

Les échantillons sont près pour l'analyse.

QUALITÉ PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE L'EAU DES TRIBUTAIRES DU SAINT-LAURENT

Matière en suspension dans la colonne d'eau des tributaires du fleuve Saint-Laurent et aux stations fluviales

La matière en suspension (MES) est la masse des particules récoltées sur le filtre. Les filtres employés sont de marque Millipore, 47mm de diamètre et 0.5µm pour la dimension des pores. La filtration a eu lieu sous vide dans une hotte a flux laminaire, les filtres sont pré-pesés et conditionnés à l'acide nitrique 10%. Ensuite, ils sont séchés dans une étuve ultra-pure "100" Imperial IV et repesés pour obtenir la quantité de MES. En connaissant le volume filtré on divise la masse par le volume d'eau pour obtenir des données en mg/l.

Paramètres physico-chimiques des eaux des tributaires, récoltés lors de la campagne d'échantillonnage du mois d'août 1994

La physico-chimie des eaux permet de prévoir la spéciation des éléments chimiques, selon le degré d'acidité et le potentiel oxydo-réducteur mesurés dans l'eau. La conductivité est la somme des anions et des cations dissous dans l'eau: c'est un outil qui quantifie la charge ionique de l'eau. La source des ions provient de l'érosion des sols et du substrat rocheux. Les formations des Basses-Terres du Saint-Laurent et les régions à relief prononcé, comme les Appalaches, sont facilement érodables, elles induisent des valeurs de conductivité élevées dans les rivières. L'oxygène dissous est un indicateur de l'oxygénation de l'eau, plus la concentration est importante, plus la rivière est oxygénée et viable pour les organismes aquatique.

Le pH, le Eh (potentiel oxydo-réducteur), la conductivité, la température et l'oxygène dissous ont été mesurés dans l'eau des rivières et des stations fluviales à l'aide d'une sonde multi-paramètres de type YSI 6000. La vitesse du courant a été obtenue à l'aide d'un courantomètre. Sur le terrain, l'eau et la MES ont été échantillonnées à l'embouchure des tributaires. Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés lors du prélèvement des échantillons d'eau, comme variables de support à l'interprétation.

Tributaires	Date	Heure	Temp.	pH	Eh	Conductivité	Vitesse du courant
			°C	•		µS/cm	m/s
À Cornwall	11-août	17h30	22	8.66	187	295	
À Sorel	10-août	13h06	22.7	8.51	141	276	0.24
Assomption	10-août	18h57	21.4	7.53	188	115.5	0.15
Batiscan	08-août	13h00	20.4	6.9	167	21	0.15
Bayonne	10-août	11h51	19.5	7.73	161	180	0.33
Bécancour	12-août	16h01	23.5	9.11	227	193	0.82
Centrale	12-août	16h31	23.5	8.65	165	248	
Châteauguay	12-août	11h12	23	9.12	145	293	0.85
Chaudière	12-août	20h14	21.5	9.1	113	165	0.15
Du Loup	09-août	12h53	19.7	7.12	145	40	1
Gentilly	12-août	18h31	23.5	9.06	120	226	0.24
Grass	11-août	18h39	23	8.65	263	160	0.15
Jacques-Cartier	08-août	9h24	16.9	7.4	128	43	2.4
Lac St-Pierre	09-août	17h18	22.9	8.11	171	222	
Maskinongé	10-août	9h50	21.2	7.25	136	48	1.19
Nicolet	09-août	9h03	23	8.3	145	235	0.3
Outaouais	11-août	14h12	24.2	7.53	230	95	
Raisin	11-août	20h28	23	8.8	199	395	0.15
Raquette	11-août	19h09	22.7	8.2	275	53	0.45
Richelieu	10-août	14h05	23.8	8.96	202	109.1	0.49
Rouge	12-août	9h48	19	8.12	215	384	0.97
St-François	09-août	16h04	24.2	8.4	130	150	0.45
St-Maurice	08-août	18h19	21	7.4	220	22	2.22
St-Régis	11-août	19h05	22	8.4	237	85	
Ste-Anne	08-août	11h39	19.7	8.1	147	23	1.07
Yamachiche	09-août	11h50	18.2	7.32	141	120	0.61
Yamaska	09-août	14h42	23.4	8.8	138	327	0.15

Tableau viParamètres physico-chimiques de la campagne d'échantillonnage, août 1994

			-				-	
Stations	Date	Température	pH Eh		Conductivité	DO ₂	Vitesse du courant	
		-0C		тV	µS/cm	mg/l	m/s	
À Cornwall	8 mai 95	8.26	8.06	228.2	179	15.34	2.74	
Assomption	11 mai 95	12.6	7.69	174.1	78	9.61	0.42	
Batiscan	15 mai 95	10.97	6.45	243.6	17	10.74	0.57	
Bayonne	11 mai 95	12.26	8.27	100.7	174	12.17	0.02	
Bécancour	15 mai 95	14.86	7.83	243.8	134	8.55	0.41	
Châteauguay	9 mai 95	14.35	9.18	190.9	214	11.8	2.50	
Chaudière	17 mai 95	10.13	7.07	246.3	53	10.65	2.74	
Du Loup	11 mai 95	10.9	7.25	237	31	10.86	0.36	
Fleuve 3-Riv.	15 mai 95	11.3	7.69	246	135	10.36	0.20	
Fleuve à Sorel	23 mai 95	12.95	7.84	188.6	163	10.8	1.07	
Gentilly	17 mai 95	12.36	7.6	261.3	89	9.62	0.76	
Grass	8 mai 95	14.9	7.55	220	89	11.23	0.50	
Jacques-Cartier	17 mai 95	5.95	6.53	207.8	14	12.5	1.22	
Lac St-Pierre	23 mai 95	13.77	7.89	172.9	156	10.49	2.29	
Maskinongé	11 mai 95	10.34	7.39	209.5	27	10.51	0.27	
Nicolet	23 mai 95	15.04	7.63	224.8	118	8.96	0.15	
Outaouais	8 mai 95	10.55	7.41	207.4	57	13.77	0.15	
Raisin	8 mai 95	15.8	7.94	224.8	332	11.08	0.15	
Raquette	8 mai 95	14	7.48	233.2	53	12.9	1.00	
Richelieu	23 mai 95	15.06	7.86	165.4	132	11.01	0.30	
Rouge	9 mai 95	11.86	8.45	194.3	434	13.46	0.15	
St-François	23 mai 95	15.46	7.7	198	78	10.54	0.61	
St-Maurice	15 mai 95	8.56	6.11	255.1	13	11.26	0.65	
St-Régis	8 mai 95	13.46	7.57	235	61	12.39	0.50	
Ste-Anne	17 mai 95	8	7.01	232.4	13	11.56	0.61	
Yamachiche	11 mai 95	10.94	7.22	159	91	10.37	0.52	
Yamaska	23 mai 95	16.25	7.73	182.8	210	9.29	0.15	

 Tableau vii
 Paramètres physico-chimiques de la campagne d'échantillonnage, mai 1995



SPECTROGRAMMES PROVENANT DES ANALYSES DU SPECTROMÈTRE COUPLÉ AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Les spectres d'analyses sont présentés selon l'ordre d'étude des rivières conservé dans la présentation des résultats. La présentation des tributaires respectent leur distribution géographique: rive nord d'est en ouest, puis rive sud d'ouest en est. Les minéraux inscrits sur les diagrammes ont été déduits selon les éléments chimiques présents et la hauteur relative des pics de concentration des éléments, ainsi que par leur texture, leur forme et la présence de caractéristiques propres à une famille de minéraux (mâcles, allongement selon un axe, clivages). Les numéros de photographie inscrits sur les graphiques correspondent aux mêmes numéros des images du chapitre V. Les spectrogrammes décrivent les minéraux et la matrice des photos.







. 10.240 10.240 THU 20-PPR-95 14115 THU 20-PPR-95 14112 VFS = 236 BATISCAN NA-FELDSPATH! ALBITE PHOTO 5 VFS = 128 BATISCAN MICA FL-FE-MO-KI BIOTITE PHOTO 5 111 L III لنتصر ومعاولا المتن 44 44 Series II Laval University Cursort 0,000keV = 0 Series II Laval University Cursori 0.000keV = 0 d . × 44 5 ų S S C. ञ्चि 8 8 8 8 80.00 20 4 Q. c 5 b • 10.240 THU 20-PPR-95 14109 10.240 THU 20-APR-95 13156 VFS - 236 BATISCAN PHOSPHATE DE CALCIUM PNOTO 5 VFS = 512 تبل لك BATISCAN ORTHOSE PHOTO S ++ + Series II Laval University Cursori 0.000keV = 0 Series II Laval University Cursort 0.000KeV = 0 x υ¢ T<u>.</u> ¥ ц م w C 꿮 80.00 20 U. .

•



•• ••



•.*


• 10.240 10.240 MON 12-JUN-95 09:39 92160 55-NU-21 NOH VFS - 236 VFS = 512 1s RAISINIGRAIN ORTHOSE 600M Series II Laval University Cursori 0,000keV = 0 RAISINIGRAIN ALBITE Series II Laval University Cursor: 0.000keV - 0 ж Х μæ x Ē . 200 80.00 50 02 0.000 R δ 0 10.240 10.240 HON 12-JUN-95 11123 HON 12-JUN-55 11107 VFS - 256 VFS - 236 لنت JAĮ OUTROUALS! CARBONATE CACO3 44 44 OUTROURIS! ORTHOSE Series II Laval University Cursort 0.000keV = 0 Series II Laval University Cursor: 0.000keV = 0 (F. J. x Ô CI. 0.000 20 80.00 80.00 0 6 2















MON 12-JUN-95 11:00



. .

Series II Laval University Curson: 0.000keV = 0

...





Series II Laval University THU 20-APR-95 15:48 Cursol 0.000keV = 0



ANNEXE 7

DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS ANALYSÉS DANS L'EAU ET DANS LA MES (Kd), ÉCHANTILLONS D'AOÛT 1994.

Les coefficients de partage calculés pour les métaux et les terres rares dans la phase particulaire (MES) et la phase dissoute des tributaires du Saint-Laurent sont présentés aux tableaux viii et ix. Les cases vides proviennent des résultats de la fraction dissoute étant sous les limites de détection.

Tableau viii	Coefficient de partage	(Kd) des	éléments	traces]	pour les	échantillons	prélevés	en
août 1994.								

Tributaires	Ba	Ca	Cs	Fe	Hf	Na	Nb	Ni	РЬ	Rb	Sr	Th	U	Zn	Zr
	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd							
Jacques-	3.9E+5			1.4E+7	5.9E+5	2.1E+2	2.4E+6	3.6E+3	7.7E+5		9.0E+3	6.4E+5	5.6E+4	1.3E+5	2.7E+5
Cartier				4.00.5	1.05.6		1.05.6	1.017.4		2 617 1 6	0.70.2	115.6	1 40.5	4.05.4	4 012+5
Ste-Anne	5.3E+4		7.8E+5	4.8E+7	1.86+6	1.56+4	1.96+0	1.85+4	(1E . 7	3.56+5	9.76+5	1.12+0	1.4640	4.UC+4	4.9643
Batiscan	4.8E+4			9.1E+6	3.06+6	5.5E+3	1.8540	8.96+4	0.12+/	3.0E+4	1.10+4	0.76+5	1.36+3	3.1E74	1.4640
St-Maurice	8.1E+4			8.7E+6	2.8E+6	3.9E+3		5.1E+3	7.86+5		1.45+4	0.46+5	2.16+5	3.06+4	1.5640
Nicolet	3.4E+4		3.1E+5	1.0E+7	7.2E+5	1.5E+3	1.6E+6		7.6E+5	2.7E+4		1./E+0	/.9E+3	1.2E+4	2.96+5
Yamachiche	4.5E+4	1.7E+3	1.3E+4	4.0E+6	2.8E+5	1.6E+3	1.1E+6	1.8E+4	1.1E+5	4.1E+4	4.1E+3	4.2E+5	1.16+4	5.9644	1.1E+5
Du Loup	5.9E+4		1.2E+5	5.6E+6	1.4E+7	4.3E+3	1.9E+6			6.6E+4	9.2E+3	6.8E+5	8.7E+4	4.56+4	4.1E+0
Yamaska	1.2E+4		3.5E+5	1.2E+7	3.9E+5	7.9E+2	4.4E+5		2.5E+6	2.6E+4		1.8E+6	1.7E+3	3.5E+4	1.2E+5
St-François	3.5E+4		2.6E+5	8.4E+6	4.2E+5	1.3E+3	6.6E+5	1.9E+4	1.3E+6	1.9E+4		1.5E+6	1.2E+4	3.5E+4	1.5E+5
Lac St-Pierre	1.7E+4		3.7E+5	1.7E+7	3.1E+6	1.7E+3				3.7E+4			9.8E+3	7.8E+4	1.6E+6
Maskinongé	2.8E+4	8.5E+3		8.7E+6	1.4E+6	4.2E+3	1.2E+6	1.7E+3	3.8E+7	4.4E+4	5.6E+3	6.1E+5	1.2E+5	3.0E+4	5.6E+5
Bayonne	7.6E+4		5.6E+5	9.9E+6	1.2E+6	1.4E+3	1.2E+6	3.7E+3		6.7E+4		1.7E+6	1.4E+4	1.3E+5	3.8E+5
À Sorel	3.9E+4		3.2E+5	2.3E+7	2.9E+6	2.1E+3	1.8E+6			7.6E+3			9.8E+3	1.9E+5	9.1E+5
Richelieu	4.1E+4		8.0E+5	1.0E+7	3.0E+6	2.5E+3	1.3E+6		9.0E+6	7.2E+4			1.1E+4	8.6E+4	1.0E+6
Assomption	8.5E+4		7.2E+5	1.2E+7	3.9E+6	4.4E+3	4.3E+6	7.6E+4	8.0E+5	7.8E+4	1.3E+4	1.1E+6	4.5E+5	1.0E+5	1.8E+6
Outaouais	3.2E+5			1.9E+7	3.0E+6	1.1E+4	4.0E+6	9.2E+4		3.7E+4	1.3E+4	3.0E+6	3.4E+5	7.6E+4	1.2E+6
À Cornwall	2.9E+5			7.9E+7				1.5E+5					3.0E+4	5.6E+5	
Raquette	2.3E+4			6.2E+6	2.3E+6		2.5E+6	1.1E+4			2.3E+3	2.9E+5	2.7E+4		5.3E+5
Grass	1.2E+5			1.5E+7		4.5E+2		1.3E+5					6.1E+4	9.1E+5	3.2E+6
St-Régis	3.9E+4			7.3E+6			7.0E+5				3.1E+3	9.0E+5	7.4E+4	1.3E+5	3.7E+5
Raisin	2.2E+4			1.3E+7	5.8E+5	2.5E+2	6.1E+5	4.3E+4					3.3E+3		1.6E+5
Rouge	3.6E+4	2.5E+2	4.4E+5	2.9E+6	1.7E+6	6.9E+2	9.5E+5	8.6E+3	9.7E+6	7.1E+4		2.0E+6	5.3E+3	1.2E+5	4.6E+5
Châteauguay	1.0E+4			2.4E+7		1.2E+3	1.6E+6		4.5E+5	4.2E+4			5.2E+3		
Bécancour	7.3E+4		5.4E+4	9.8E+6	6.9E+6	1.5E+3	5.4E+6	2.6E+4					3.4E+4	2.3E+5	1.8E+6
Centrale	1.5E+4		2.7E+5	2.9E+7	2.7E+6	1.1E+3	2.0E+6		1.7E+5	3.6E+4			7.0E+3	6.7E+3	8.4E+5
nucléaire de															
Gentilly	~														
Gentilly	1.8E+4			1.3E+6	4.1E+5	1.7E+2	5.2E+5		3.7E+5			7.6E+5	8.1E+3	2.3E+4	1.2E+5
Chaudière	1.7E+4			6.4E+6	5.2E+5		8.3E+5		7.4E+5			8.3E+5	1.4E+4	3.7E+3	1.66+5
Moyenne	7.5E+4	3.5E+3	3.8E+5	1.5E+7	2.5E+6	2.9E+3	1.8E+6	4.3E+4	8.4E+6	6.2E+4	8.6E+3	1.1E+6	7.0E+4	1.3E+5	9.4E+5

A MOICHLA IA	~			E	B- (.,			r			. •		
1994.														
Tributaires	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЪ	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
	Kd	Kđ	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd	Kđ	Kđ	Kd
Jacques-Cartier	4.2E+5	4.8E+5	4.1E+5	4.2E+5	3.9E+5	2.9E+5	4.1E+5	3.2E+5	3.9E+5	3.1E+5	4.1E+5	4.1E+5	3.8E+5	4.0E+5
Ste-Anne	1.9E+5	3.1E+5	2.5E+5	2.4E+5	2.3E+5	1.8E+5	2.3E+5	1.8E+5	2.0E+5	1.5E+5	1.9E+5	1.9E+5	1.8E+5	1.9E+5
Batiscan	2.0E+5	2.5E+5	1.9E+5	1.9E+5	1.9E+5	1.5E+5	2.1E+5	1.7E+4	1.9E+5	1.4E+5	1.8E+5		1.7E+5	
St-Maurice	2.3E+5	3.1E+5	2.6E+5	2.6E+5	2.7E+5	2.5E+5	3.4E+5	2.3E+5	2.9E+5	2.1E+5	2.7E+5		2.5E+5	2.6E+5
Nicolet	4.8E+5	7.4E+5	5.6E+5	5.5E+5	4.6E+5	2.6E+5	3.5E+5	3.7E+5	3.7E+5		3.7E+5		3.3E+5	3.0E+5
Yamachiche	1.4E+5	1.4E+5	1.0E+5	9.5E+4	8.3E+4	7.5E+4	7.6E+4	6.2E+4	7.1E+4	5.6E+4	7.4E+4	7.7E+4	7.1E+4	8.1E+4
Du Loup	1.2E+5	1.9E+5	1.3E+5	1.2E+5	1.1E+5	1.1E+5	1.0E+5	8.4E+4	9.5E+4	7.3E+4	9.5E+4	1.0E+5	9.5E+4	1.0E+5
Yamaska	4.4E+5	7.2E+5	5.4E+5	5.1E+5	3.8E+5	2.0E+5	3.1E+5	2.9E+4	3.1E+5		2.5E+5		2.2E+5	2.1E+5
St-François	3.6E+5	6.6E+5	4.8E+5	4.7E+5	3.8E+5	2.7E+5	3.0E+5	3.0E+5	3.0E+5		2.9E+5	,	2.8E+5	2.5E+5
Maskinongé	1.6E+5	2.1E+5	1.4E+5	1.4E+5	1.4E+5	9.7E+4	1.5E+5	1.2E+4	1.4E+5	1.0E+5	1.4E+5		1.3E+5	
Bayonne	5.0E+5	5.1 E+5	4.2E+5	4.3E+5	3.9E+5	3.3E+5	3.2E+5	3.1E+5	3.2E+5	2.6E+5	3.0E+5		2.8E+5	2.5E+5
À Sorel	1.3E+6	1.6E+6	1.4E+6	1.4E+6	1.2E+6		1.1E+6		1.2E+6		1.0E+6			9.6E+5
Richelieu	7.1E+5	1.1E+6	9.7E+5	1.0E+6	7.9E+5		8.0E+5		8.5E+5		8.0E+5			6.0E+5
Assomption	2.1E+5	2.8E+5	2.2E+5	2.3E+5	2.3E+5	2.4E+5	3.0E+5	2.1E+5	2.6E+5	1.9E+5	2.5E+5		2.3E+5	2.4E+5
Outaouais	5.4E+5	7.0E+5	5.5E+5	5.5E+5	5.4E+5	5.4E+5	5.3E+5	3.7E+5	4.4E+5	3.1E+5	4.1E+5		4.0E+5	3.9E+5
Raquette	8.5E+4	9.8E+4	7.9E+4	7.9E+4	8.3E+4	6.0E+4	8.4E+4	6.4E+4	7.9E+4	6.0E+4	8.0E+4		8.1E+4	7.9E+4
Grass	8.0E+8	3.7E+7	2.7E+7	3.0E+7					2.2E+7		1.7E+7			1.3E+7
St-Régis	5.2E+5	5.5E+5	5.2E+5	5.2E+5	5.0E+5	2.8E+5	4.8E+5		4.0E+5	3.4E+5	4.3E+5		3.8E+5	4.1E+5
Raisin	1.1E+6	1.5E+6	1.0E+6	9.7E+5	7.7E+5	2.7E+5	5.8E+5		6.4E+5		5.9E+5			4.2E+5
Rouge	4.7E+5	6.0E+5	5.8E+5	5.7E+5	5.5E+5		4.7E+5		4.8E+5		4.9E+5		4.0E+5	3.4E+5
Châteauguay		1.0E+6	9.4E+5	1.0E+6	7.9E+5		1.0E+6		8.6E+5		6.7E+5			4.4E+5
Bécancour		1.8E+7		7.9E+6					4.5E+6		3.2E+6			2.3E+6
Centrale nu-	1.1E+6	1.7E+6	1.5E+6	1.4E+6	1.3E+6	3.1E+5	1.1E+6		1.2E+6		1.1E+6			7.2E+5
cléaire de														
Gentilly		100.5	410.0	1000	2.55.5	1 017 - 5	26015		25525	2.0545	23545		1 9E+5	17E+5
Gentilly	4.1E+5	4.0E+5	4.15+5	4.05+5	3.35+3	1.65+5	2.00+3		2.3643	2.0673	2.5C+5		2 4E+5	2 2E+5
Chaudière	3.3E+5	5.1E+5	4.2E+5	4.06+5	3.36+3	2.0E+3	4.46+3	105.6	2.4643	1.05.6	1 2016	1.0E+5	2.4615	1 2616
Moyenne	3.5E+7	2.8E+6	1.6E+6	2.0E+6	4.6E+5	2.2E+5	4.2645	1.8642	1.4640	1.9643	1.36+0	1.9673	4.4D7J	1.41.70

 Tableau ix
 Coefficient de partage (Kd) des terres rares pour les échantillons prélevés en août