



Pêches et Océans
Canada

Fisheries and Oceans
Canada

Sciences des écosystèmes
et des océans

Ecosystems and
Oceans Science

Secrétariat canadien des avis scientifiques (SCAS)

Document de recherche 2025/016

Région de la capitale nationale

Stabilité à l'entreposage : Effet du temps d'entreposage, de la température et de la méthode de conservation sur la mesure des sulfures libres totaux dans les sédiments benthiques marins

D.K.H. Wong, F.H. Page

Pêches et Océans Canada
Station biologique de St. Andrews
125, promenade Marine Science
St. Andrews (Nouveau-Brunswick) E5B 0E4

Avant-propos

La présente série documente les fondements scientifiques des évaluations des ressources et des écosystèmes aquatiques du Canada. Elle traite des problèmes courants selon les échéanciers dictés. Les documents qu'elle contient ne doivent pas être considérés comme des énoncés définitifs sur les sujets traités, mais plutôt comme des rapports d'étape sur les études en cours.

Publié par :

Pêches et Océans Canada
Secrétariat canadien des avis scientifiques
200, rue Kent
Ottawa (Ontario) K1A 0E6

[http://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/
DFO.CSAS-SCAS.MPO@dfo-mpo.gc.ca](http://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/DFO.CSAS-SCAS.MPO@dfo-mpo.gc.ca)



© Sa Majesté le Roi du chef du Canada, représenté par le ministre du
ministère des Pêches et des Océans, 2025

Ce rapport est publié sous la [Licence du gouvernement ouvert – Canada](#)

ISSN 2292-4272

ISBN 978-0-660-75877-0 N° cat. Fs70-5/2025-016F-PDF

La présente publication doit être citée comme suit :

Wong, D. et Page, F. 2025. Stabilité à l'entreposage : Effet du temps d'entreposage, de la température et de la méthode de conservation sur la mesure des sulfures libres totaux dans les sédiments benthiques marins. Secr. can. des avis sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/016. iv + 46 p.

Also available in English :

Wong, D., and Page, F. 2025. *Storage Stability: Effect of Storage Time, Temperature and Preservation Method on Total Free Sulfide Measurements in Marine Benthic Sediment*. DFO Can. Sci. Advis. Sec. Res. Doc. 2025/016. iv + 41 p.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	IV
INTRODUCTION	1
STABILITÉ À L'ENTREPOSAGE	2
ORGANISMES DE RÉGLEMENTATION.....	2
RECHERCHES ANTÉRIEURES.....	3
Entreposage des échantillons de sédiment avec et sans SAOB	3
Entreposage des solutions étalons	5
NOUVELLES RECHERCHES.....	6
Effet de l'ajout de SAOB avant l'entreposage des sédiments	6
Expériences de stabilité à l'entreposage des sédiments sans ajout de SAOB avant l'entreposage.....	8
Atténuation potentielle des effets de l'entreposage des sédiments à l'aide d'autres méthodes de conservation	16
SOMMAIRE ET CONCLUSIONS	26
RECOMMANDATIONS.....	27
RÉFÉRENCES CITÉES	27
ANNEXE 1. DONNÉES SUR LES SÉDIMENTS UTILISÉS DANS LES EXPÉRIENCES.....	30
ANNEXE 2. GRAPHIQUE COMPOSITE DE LA STABILITÉ DES SULFURES LIBRES TOTAUX NORMALISÉ DANS LES SÉDIMENTS EXAMINÉS	33
ANNEXE 3. STATISTIQUES ASSOCIÉES AUX ANALYSES DE STABILITÉ À L'ENTREPOSAGE.....	34
ANNEXE 4 . STATISTIQUES ASSOCIÉES AUX ANALYSES DES ÉCHANTILLONS SCÉLLÉS SOUS VIDE	36
ANNEXE 5. EFFET DE LA CONCENTRATION DE SULFURES LIBRES TOTAUX DANS LES SÉDIMENTS PRÉLEVÉS À SHELBURNE (N.-É.) ET LA BAIE OAK (N.-B.) IMMERGÉS DANS UNE SOLUTION ANTIOXYDANTE SULFURÉE (SAOB).....	38
ANNEXE 6. DONNÉES SUR LA STABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE SULFURES LIBRES TOTAUX DANS DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENT NON SCÉLLÉS SOUS VIDE, PRÉLEVÉS DANS LA BAIE LIME KILN (N.-B.) ET LA BAIE OAK (N.-B.), ENTREPOSÉS À ENVIRON +4 °C PENDANT 6 JOURS	39
ANNEXE 7. DONNÉES SUR LA STABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE SULFURES LIBRES TOTAUX DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENT SCÉLLÉS SOUS VIDE, PRÉLEVÉS À SHELBURNE (N.-É.), ET ENTREPOSÉS À DIVERSES TEMPÉRATURES PENDANT 6 JOURS.....	42
ANNEXE 8. DONNÉES SUR LA STABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE SULFURES LIBRES TOTAUX DANS DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENT SCÉLLÉS SOUS VIDE, PRÉLEVÉS DANS LA BAIE OAK (N.-B.), ET ENTREPOSÉS À DIVERSES TEMPÉRATURES PENDANT 6 JOURS.....	44

RÉSUMÉ

Au Canada, les sulfures libres totaux dans les sédiments constituent le principal indicateur réglementaire de l'impact de l'aquaculture de poissons marins sur le benthos des fonds meubles. Ils servent de marqueur pour évaluer l'état oxique des fonds marins découlant de ces activités. Chaque région suit sa propre procédure opérationnelle normalisée (PON) pour surveiller ce paramètre, que ce soit selon les exigences fédérales en vertu du *Règlement sur les activités d'aquaculture* (MPO 2018a) comme en Colombie-Britannique (MPO 2018b), ou les exigences provinciales comme au Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) ou en Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021). La détermination des sulfures consiste à prélever des sédiments puis à les quantifier par électrode à ions spécifiques (Wong et Page, 2025). Actuellement, les échantillons doivent être analysés dans les 5 minutes suivant le prélèvement en Colombie-Britannique (MPO 2018b), dans les 36 heures selon le *Règlement sur les activités d'aquaculture* (RAA) du gouvernement fédéral (MPO 2018a) ou dans les 72 heures au Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et en Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021). En raison de ces différences de délai prescrit, on s'est interrogé sur les effets de l'entreposage sur l'exactitude des données générées sur les sulfures. Les seules recherches connues menées pour tenter de combler cette lacune ont été effectuées par Wildish *et al.* (1999) – ces auteurs ne donnent pas de détails explicites sur les sédiments dans leur rapport – et Wong (non publié), dont les expériences ont porté sur des types de sédiments vaseux prélevés en milieux intertidaux et subtidaux à l'aide d'écoques à main et de bennes déployées en surface, respectivement. Leurs travaux visaient à déterminer si les sulfures pouvaient être stabilisés dans les sédiments par l'ajout d'une solution tampon antioxydante sulfurée (SAOB), comprenant de l'EDTA alcalin et de l'acide L-ascorbique, aux échantillons de sédiment au début de leur entreposage. La fonction de la SAOB est décrite en détail dans Wong et Page (2025). Wong (non publié) a également étudié la possibilité de maintenir les concentrations de sulfures en scellant les sédiments sous vide afin d'éliminer l'oxygène et ainsi réduire potentiellement l'oxydation des sulfures. Ces deux procédures n'ont pas permis de maintenir les concentrations de sulfures aux valeurs initiales déterminées, ou près de celles-ci (appelées « valeurs de référence » dans le présent rapport), pendant les périodes d'entreposage étudiées. L'entreposage des sédiments sans aucune méthode de conservation n'a pas non plus permis de maintenir les concentrations de sulfures. Selon les données tirées des expériences menées par Wildish *et al.* (1999) et Wong (non publié), la réaction de dégradation des sulfures est très variable et imprévisible, et dépend très probablement du type de substrat et du contexte environnemental ou aquacole (p. ex. le niveau de charge organique, oxique/anoxique). Par conséquent, pour obtenir la concentration de sulfures la plus exacte possible à des fins réglementaires, il est recommandé de déterminer les sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment dès que ces derniers ont été prélevés, et non après qu'ils ont été entreposés.

INTRODUCTION

Au Canada, l'aquaculture est régie par plusieurs lois, règlements et programmes administrés par divers organismes fédéraux, provinciaux et territoriaux. Pêches et Océans Canada (MPO) est responsable des activités fédérales de réglementation et de gestion de l'aquaculture dans tout le Canada en vertu du *Règlement sur les activités d'aquaculture* (RAA; MPO 2018a). Ce règlement, pris en vertu des articles 36 et 35 de la *Loi sur les pêches* du gouvernement fédéral, définit les conditions dans lesquelles un exploitant aquacole peut immerger des matières organiques.

Le mandat réglementaire du MPO reconnaît qu'il existe des interactions entre les exploitations aquacoles et l'environnement naturel. Les risques associés à ces interactions sont pris en compte et traités grâce à une série d'outils réglementaires. Par exemple, les propriétaires ou exploitants de sites aquacoles sont tenus de surveiller l'état d'oxydation des fonds marins si l'installation aquacole est située au-dessus de substrats meubles.

En vertu du RAA (MPO 2018a), l'état oxique est catégorisé d'après la mesure de la concentration de sulfures libres totaux dans la couche supérieure de 2 cm d'échantillons de sédiments benthiques prélevés. Les protocoles d'échantillonnage et de mesure des sulfures dans les échantillons de sédiment sont décrits dans les règlements et les documents sur les normes de surveillance connexes de la Colombie-Britannique (MPO 2018b), du Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et de la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021). Les états oxiques observés sont ensuite comparés à un ensemble de seuils oxiques associés à des mesures de gestion prédéfinies.

La méthode exigée pour déterminer la concentration de sulfures libres totaux dans les sédiments, est souvent désignée sous le nom de méthode par électrode à ions spécifiques (EIS). Elle a été initialement recommandée par Wildish *et al.* (1999) pour la détection de l'enrichissement organique résultant des déchets particuliers provenant des activités de salmoniculture, puis suggérée comme méthode rentable pour ce type de surveillance (Wildish *et al.* 2001). Wildish *et al.* l'ont ensuite affinée, décrite plus en détail et adaptée aux mesures de gestion (2004).

La méthode de Wildish *et al.* (1999) est mentionnée à l'Annexe 8 du document d'orientation sur le RAA (MPO 2018b), qui est suivie par la Colombie-Britannique, le Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021). Wong et Page (2025) décrivent en détail la méthode par EIS.

D'après le règlement et les documents de surveillance, le délai entre le prélèvement des échantillons de sédiment et leur analyse par EIS diffère selon les régions. Le RAA autorise jusqu'à 36 heures, sauf en Colombie-Britannique où les échantillons doivent être analysés dans les 5 minutes suivant le prélèvement (MPO 2018a). Cependant, au Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et en Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021), l'analyse des échantillons peut être effectuée jusqu'à 72 heures après le prélèvement.

La Direction générale de la gestion de l'aquaculture (DGGA) du MPO a demandé un avis scientifique sur plusieurs questions concernant la méthode par EIS utilisée pour quantifier les sulfures libres totaux dans les sédiments benthiques, ainsi que sur leur stabilité dans ces échantillons. Ce paramètre est utilisé au Canada comme indicateur réglementaire de l'état oxique des fonds meubles résultant de l'enrichissement organique dû à l'aquaculture de poissons et fournit une relation statistique pour la biodiversité de l'endofaune et de l'épifaune. Ces questions ont été formulées également parce que la Direction reconnaît les incohérences de la méthode et certains problèmes pratiques de mise en œuvre soulevés par le secteur privé.

La réponse à ces questions devrait ouvrir la voie à l'élaboration d'une approche nationale harmonisée et robuste pour l'analyse des sulfures libres totaux dans les sédiments benthiques.

Le présent article vise à déterminer si l'entreposage des échantillons de sédiment prélevés avant l'analyse par EIS a un impact sur l'exactitude des données générées par rapport à l'analyse effectuée immédiatement après le prélèvement, et si la conservation et/ou d'autres méthodes d'entreposage peuvent aider à stabiliser les sulfures libres totaux avant l'analyse.

Questions découlant du cadre de référence de la réunion du SCAS :

1. Quels sont les effets de la durée et des conditions d'entreposage des échantillons de sédiment (température, scellement sous vide, etc.) sur la mesure des sulfures libres totaux par rapport aux sulfures libres totaux mesurés immédiatement après le prélèvement de l'échantillon?
2. Ces relations sont-elles stables pour tous les types de sédiments ou toutes les concentrations de sulfures libres totaux?
3. Existe-t-il une combinaison de conditions et de durée d'entreposage après le prélèvement qui donnerait lieu à des mesures prévisibles des sulfures libres totaux à $\pm 5\%$, 10% et 15% de la valeur obtenue en mesurant les sulfures libres totaux immédiatement après la collecte d'échantillons de sédiment?
4. Certaines étapes du protocole de mesure des sulfures libres totaux par EIS pourraient-elles être sujettes à interprétation par l'analyste, ce qui pourrait mener à des valeurs différentes des concentrations mesurées?
5. Comment examiner les méthodes de mesure des sulfures libres totaux par EIS et élaborer des procédures normalisées pour la durée d'entreposage, les conditions d'entreposage et l'analyse des échantillons?
6. Comment caractériser la variabilité spatiale naturelle des concentrations de sulfures libres totaux dans les sédiments?

Le présent article tente de répondre aux questions 1, 2 et 3 ci-dessus.

STABILITÉ À L'ENTREPOSAGE

ORGANISMES DE RÉGLEMENTATION

La principale question posée dans le cadre de ce processus du SCAS est de savoir si les sulfures libres totaux sont stables dans les sédiments lorsqu'ils sont entreposés avant d'être analysés. Cette question est particulièrement pertinente pour les organismes de réglementation du Nouveau-Brunswick et de la Nouvelle-Écosse, où les procédures opérationnelles normalisées, soit celle du ministère de l'Environnement et des Gouvernements locaux du Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et celle du ministère des Pêches et de l'Aquaculture de la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021) respectivement, permettent l'analyse des échantillons de sédiment dans les 72 heures suivant leur prélèvement. Le RAA stipule que les échantillons doivent être analysés dans les 36 heures suivant leur prélèvement dans les provinces autres que la Colombie-Britannique (C.-B.), laquelle observe l'Annexe 8 du document d'orientation sur le RAA (MPO 2018b), qui stipule que les échantillons dans cette province doivent être analysés dans les 5 minutes suivant leur prélèvement. Par conséquent, la question de la stabilité des sulfures se pose moins en Colombie-Britannique.

Il y a eu des incohérences dans la littérature concernant les déclarations indiquant le moment où les échantillons de sédiments doivent être analysés par rapport au moment de la collecte.

Wildish *et al.* (1999, p. 5) ont indiqué que l'approche privilégiée consistait à mesurer les sulfures le plus tôt possible après le prélèvement de l'échantillon de sédiment sur le fond marin et son arrivée sur le pont du navire à partir duquel s'est effectué l'échantillonnage. Ces auteurs ont également indiqué que, selon leurs recherches, les concentrations de sulfure changeaient considérablement dans les 3 premières heures après le prélèvement des sédiments et continuaient à changer pendant un certain temps par la suite. Cela semble corroborer la suggestion d'un consultant qui, dans un rapport sur un programme de surveillance environnementale pour l'industrie de l'aquaculture de poissons marins au Nouveau-Brunswick, proposait que les sulfures soient mesurés dans les 3 heures suivant le prélèvement de l'échantillon (CoastalSmith Inc. 2002). Aucun de ces points de vue n'a été adopté dans la première PON du Nouveau-Brunswick pour la surveillance environnementale de l'aquaculture de poissons marins dans les parcs en filet, car les premières PON indiquaient que les mesures devaient être prises dans les 72 heures (NB DELG 2004). Ce point de vue a persisté jusqu'à la version la plus récente disponible au moment de la rédaction du présent document (NB DELG 2018). Il convient de noter également que le rapport de Wildish *et al.* (1999) indiquait que pour un entreposage plus long que 3 h, les mesures de sulfure semblaient se stabiliser, bien qu'à une valeur considérablement différente de la mesure à 0 h. Nous n'avons connaissance d'aucun document qui traite sur le fond des différences entre les conclusions de Wildish *et al.* (1999), les suggestions initiales du consultant et ce qui a été effectivement incorporé dans les règlements.

RECHERCHES ANTÉRIEURES

Il existe peu de recherches publiées sur la stabilité des sulfures libres totaux dans la fraction d'eau interstitielle des sédiments pendant l'entreposage, et il est donc reconnu qu'il existe une lacune importante dans les connaissances dans ce domaine. Cependant, Jørgensen *et al.* (2019) ont indiqué que des fractions significatives de sulfures dans les sédiments marins sont réoxydées par de nombreuses voies biologiques et géochimiques. L'ampleur de cette réoxydation dépend du type et de la quantité d'oxydant, ainsi que de la composition et de l'abondance des microorganismes présents.

Nous avons connaissance de seulement trois rapports permettant d'estimer le biais pour la méthode par EIS pour les sulfures. Le premier rapport a examiné comment les sédiments entreposés avec et sans solution tampon antioxydante sulfurée (SAOB) affectaient la stabilité des sulfures libres totaux (Wildish *et al.* 1999). Le deuxième décrivait comment les solutions pures de sulfures (sans présence de sédiment) et l'entreposage des électrodes utilisés pour mesurer la concentration de sulfures libres totaux faussent les mesures (Chang *et al.* 2014). La troisième source de données est constituée des renseignements inédits présentés ci-dessous.

Entreposage des échantillons de sédiment avec et sans SAOB

Les données présentées dans Wildish *et al.* (1999) pour les sédiments entreposés avec et sans SAOB indiquent que les concentrations de sulfures libres totaux déterminées au cours des périodes d'entreposage ne sont pas restées à leurs valeurs initiales (ci-après la « valeur de référence ») dans les études respectives au cours des périodes étudiées. Cela semble indiquer que les sulfures libres totaux n'étaient pas stables dans les conditions d'entreposage et aux températures utilisées dans leurs expériences (échantillons posés sur de la glace dans un congélateur-coffre et température non indiquée, ou dans un réfrigérateur à 5 °C). Les échantillons de sédiment entreposés sans SAOB ont connu une dégradation des sulfures au cours de la période d'entreposage (figures 1a et 1b). Les sédiments entreposés en présence de SAOB ont, en revanche, montré un biais positif par rapport aux concentrations initiales mesurées, ce qui indique que les concentrations de sulfures ont augmenté pendant

l'entreposage (figures 1c et 1d). La variation horaire ($\mu\text{M S}^{2-}\text{h}^{-1}$) des sulfures libres totaux au cours de ces deux expériences d'entreposage était plus élevée au cours des premières heures, comme l'indique la variation entre les deux premiers temps d'entreposage, c'est-à-dire 0 h et le premier temps d'analyse suivant. Cela semble indiquer que dans les sédiments entreposés avec la SAOB, il peut y avoir dissolution des sulfures liés, ce qui entraîne des concentrations élevées de sulfures libres totaux (voir la figure 1e). Cette interprétation est conforme aux résultats de Brown *et al.* (2011) qui, dans leurs expériences en laboratoire sur des sédiments modèles, ont déterminé des concentrations élevées de sulfures dans des sédiments tamponnés à un pH de 10 et 14 par rapport aux témoins.

Pour les échantillons de sédiment entreposés en l'absence de SAOB, le taux de variation horaire des concentrations était très constant pendant la période d'entreposage (figure 1f). D'après ces résultats, Wildish *et al.* (1999) ont recommandé que les sédiments soient entreposés sans ajout de SAOB. Il est intéressant de noter que dans un article publié 10 ans plus tard, Lutz *et al.* (2008) ont également recommandé de ne pas ajouter de SAOB avant l'entreposage des sédiments, mais ils ont également indiqué que pour l'eau interstitielle, on devrait ajouter de la SAOB et analyser les échantillons dans les 24 heures.

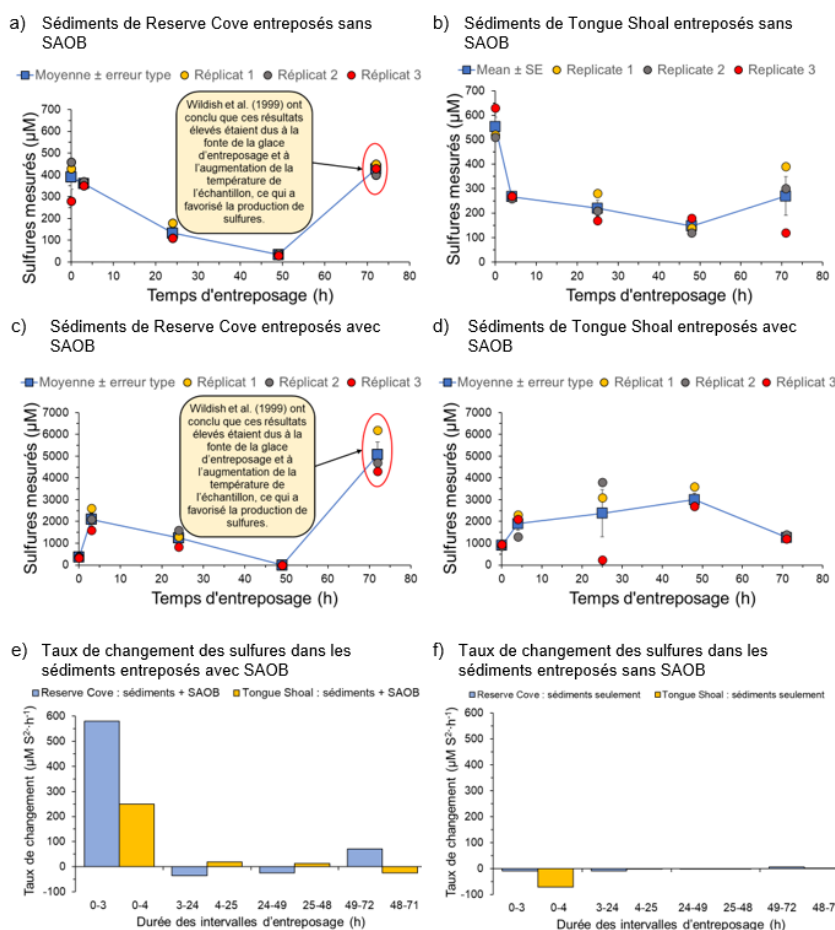


Figure 1. Stabilité des sulfures libres totaux sur une période de 72 h dans deux sédiments prélevés dans le sud-ouest du Nouveau-Brunswick. Les sédiments ont été conservés a) sur de la glace dans un congélateur-coffre ou b) dans un réfrigérateur à 5 °C. Les mêmes sédiments ont été conservés en présence de SAOB c) sur de la glace dans un congélateur-coffre ou d) dans un réfrigérateur à 5 °C. Le taux de variation horaire des sulfures libres totaux ($\mu\text{M S}^{2-}\text{h}^{-1}$) dans chaque échantillon est présenté sur les graphiques e) et f). Graphiques établis d'après les données de Wildish *et al.* (1999).

Entreposage des solutions étalons

Chang *et al.* (2014) ont réalisé une expérience interlaboratoire pour déterminer la stabilité des concentrations de sulfures dans et au-dessus de la plage d'étalonnage de la méthode par EIS pour les sulfures, soit 100 à 10 000 µM et 20 000 à 30 000 µM, respectivement. Les solutions ont été préparées à l'aide d'eau désoxygénée et désionisée, ce qui correspond à la matrice utilisée pour la préparation des solutions étalons et élimine tout effet de matrice possible associé aux sédiments. Ces données indiquent un biais négatif constant par rapport aux concentrations nominales (c.-à-d. que les mesures sous-estiment la valeur réelle), l'ampleur du biais augmentant avec la durée d'entreposage, mais diminuant avec la concentration de la solution de sulfures, et enfin l'ampleur du biais varie d'un laboratoire d'analyse à l'autre (figure 2). Le biais relatif pour les durées d'entreposage comprises entre 36 et 72 heures allait de quelques points de pourcentage à plus de 60 %.

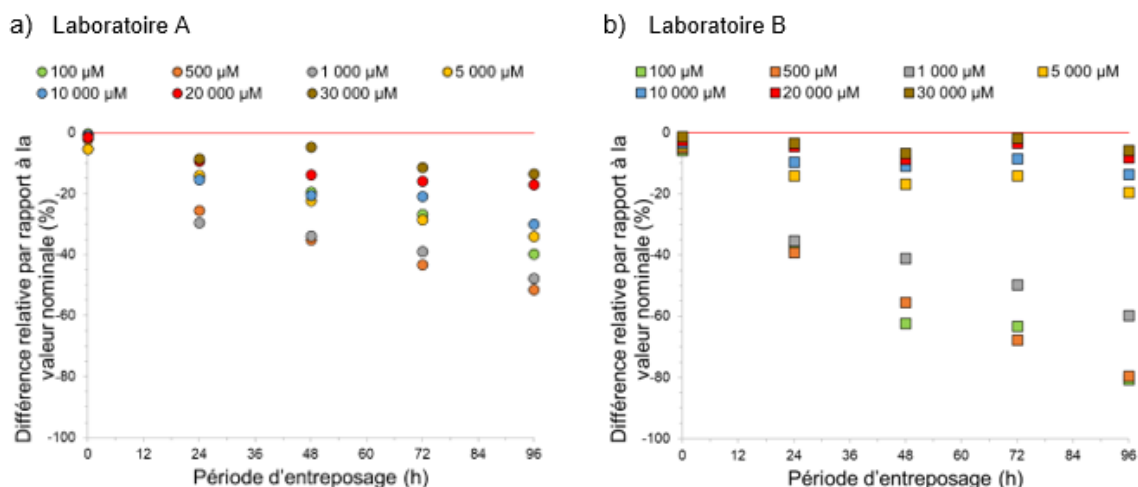


Figure 2. Comparaison interlaboratoire de la stabilité des sulfures dans les solutions étalons préparées à l'aide d'eau désoxygénée et désionisée et entreposée à environ 4 °C pendant 96 h.

Nous n'avons pu retracer aucune autre recherche dans laquelle on aurait testé la stabilité des sulfures au cours d'un entreposage prolongé, suivi d'une quantification de l'anion sulfure (S^{2-}) par EIS. De nombreuses études ont cependant examiné l'oxydation des sulfures sous forme de sulfures d'hydrogène dans l'eau douce et l'eau de mer dans diverses conditions, bien que ces études aient porté sur de très faibles concentrations avec une détermination spectroscopique par la méthode du bleu de méthylène (Cline 1969). Cline et Richards (1969) ont mené des expériences à des valeurs constantes de salinité, de pH et de température (30,27 ‰, pH 7,5 à 7,8 et $9,8 \pm 0,5$ °C) en utilisant de l'eau de mer prélevée dans le lac Nitinat, en Colombie-Britannique. Ils ont déterminé que les sulfures suivaient une décroissance logarithmique d'environ 62 µM à environ 2 µM en 70 h, avec, comme principaux produits de réaction, le sulfate (le plus abondant), suivi du thiosulfate et du sulfite.

1. $HS^- + 2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}$ (sulfate) + H^+
2. $2HS^- + 2O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-}$ (thiosulfate) + H_2O
3. $2HS^- + 3O_2 \rightarrow 2SO_3^{2-}$ (sulfite) + $2H^+$

Millero *et al.* (1987) ont réalisé des expériences similaires à celles de Cline et Richards (1969), mais ont plutôt déterminé le taux d'oxydation des sulfures en fonction de la température, du pH et de la force ionique. Ils ont utilisé de l'eau de mer à salinité constante (35 ‰) tamponnée à un pH de 8 à 25 °C, ce qui a donné une demi-vie de $26 \text{ h} \pm 9 \text{ h}$ pour les sulfures. Dans d'autres

études, on a rapporté que la demi-vie du H_2S dans l'eau de mer était comprise entre 3,3 minutes et 60 à 70 heures (Siang *et al.* 2017). Cela semble indiquer que l'oxydation des sulfures (dans l'eau de mer à tout le moins) n'est pas constante, mais varie en raison de nombreux facteurs, notamment la concentration en oxygène dissous, le pH et la température. La dégradation des sulfures dans les sédiments est compliquée davantage par d'autres facteurs comme les microorganismes benthiques, la matière organique, les métaux traces, etc.

Les recherches concernant l'effet de la température sur la production de sulfures dans les sédiments sont également très limitées. Cependant, Nedwell et Floodgate (1972) ont incubé des échantillons de sédiment marin dans des conditions anaérobies à 5, 10, 20 et 30 °C. Ils ont déterminé que la production de sulfures augmentait rapidement de 5 à 30 °C, la température optimale pour la production de sulfures étant de 20 °C. À 5 °C, le taux de production était négligeable, seulement environ 10 % du total des bactéries sulfato-réductrices ayant pu réduire le sulfate à cette température.

NOUVELLES RECHERCHES

Effet de l'ajout de SAOB avant l'entreposage des sédiments

Afin d'étudier plus à fond l'effet de l'ajout de SAOB aux sédiments avant leur entreposage, Wong (non publié) a réalisé une expérience sur la durée d'immersion en utilisant des sédiments provenant d'une zone intertidale en amont de l'embouchure de la rivière Sainte-Croix dans la baie Oak (Nouveau-Brunswick), ainsi qu'à Shelburne (Nouvelle-Écosse) (figure 3). L'annexe 1 présente les données sur le prélèvement, les métaux traces et les analyses granulométriques des sédiments utilisés.

Dans ces expériences, on a ajouté de la SAOB aux sédiments et on a utilisé la méthode par EIS pour mesurer les concentrations de sulfures libres totaux à des intervalles de 2 minutes pendant un total de 31 minutes après l'ajout de SAOB (annexe 5). Les échantillons n'ont pas été remués et la sonde EIS est restée en contact avec la couche surnageante (au-dessus de la fraction sédimentaire) sans interruption pendant les 31 minutes. Les résultats ont montré que les concentrations de sulfures libres totaux avaient augmenté dans les sédiments de Shelburne, mais avaient diminué dans ceux de la baie Oak (figure 4). On ne sait pas bien si l'augmentation de la concentration dans les sédiments de Shelburne était due à la solubilisation des sulfures liés dans l'environnement à pH élevé, comme l'ont déterminé Brown *et al.* (2011), ou si la méthode par EIS prenait beaucoup de temps pour se stabiliser en raison d'effets de matrice potentiels dans les sédiments, car ce phénomène n'était pas évident dans l'échantillon de la baie Oak. Ce phénomène d'augmentation des concentrations de sulfures libres totaux au-delà de la fenêtre d'enregistrement habituelle de 2 minutes pour les mesures par EIS a été fréquemment observé par l'un d'entre nous (Wong) dans d'autres études portant sur des échantillons à faibles concentrations de sulfures. Le sédiment du Nouveau-Brunswick a présenté des concentrations stables de sulfures libres totaux environ 5 minutes après l'ajout de SAOB, mais elles ont ensuite commencé à diminuer de façon constante. La raison de cette diminution n'est pas claire, car le sédiment de Shelburne a maintenu des niveaux constants sans dégradation apparente une fois que les concentrations avaient atteint un plateau. Ces résultats contrastés semblent indiquer que des facteurs autres que le temps écoulé après l'ajout de la solution SAOB peuvent être à l'origine de changements dans les sulfures des sédiments. Bien qu'il s'agisse d'un test limité utilisant seulement deux types de sédiments, les résultats corroborent les recommandations précédemment rapportées selon lesquelles on ne devrait pas ajouter de SAOB avant l'entreposage des sédiments et ils soulignent également l'importance de prendre des mesures par EIS immédiatement après l'ajout de SAOB. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre la variabilité des résultats associés

à ce type d'expérience et pour déterminer les facteurs associés à cette variabilité. Toutefois, le meilleur moyen d'éviter cet effet est de n'ajouter la SAOB aux échantillons de sédiment qu'au moment de prendre les mesures.



Figure 3. Sites d'échantillonnage pour les expériences sur la durée d'immersion avec la SAOB.

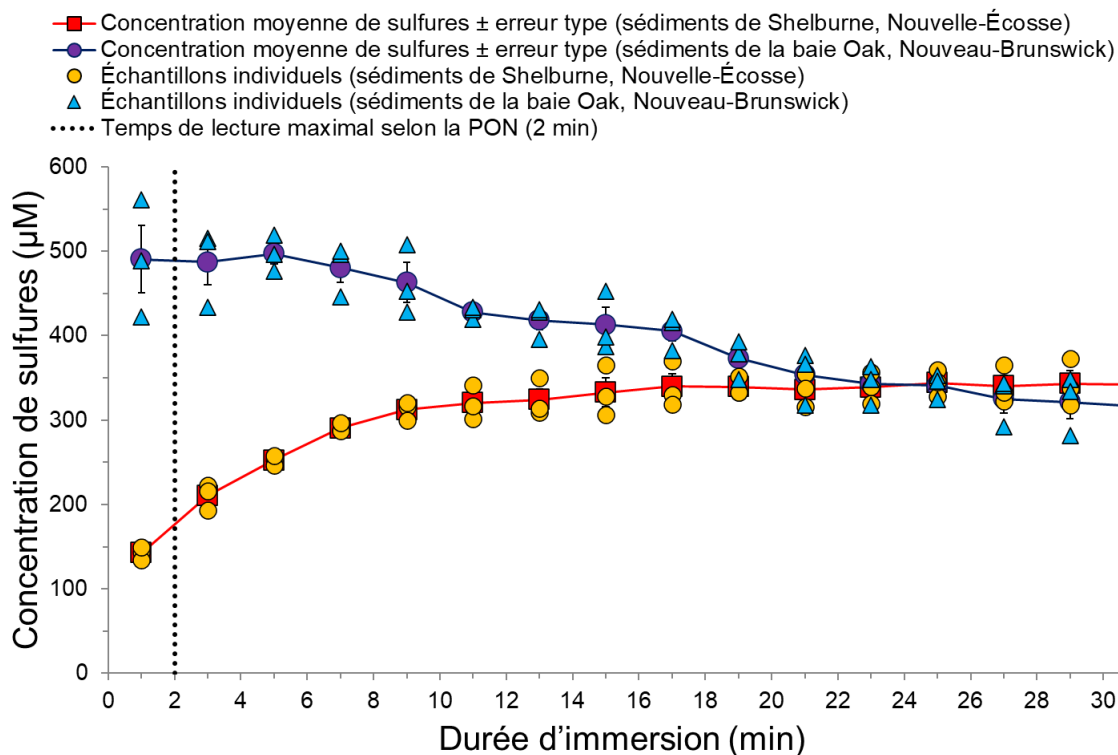


Figure 4. Expérience de durée d'immersion pour déterminer l'effet d'une immersion prolongée sur les sulfures libres totaux dans les sédiments avec la SOAB.

Expériences de stabilité à l'entreposage des sédiments sans ajout de SAOB avant l'entreposage

Protocoles expérimentaux

Afin d'évaluer la stabilité des sulfures jusqu'à la limite de 72 h et au-delà, qui englobe les limites d'entreposage définies par la procédure du ministère de l'Environnement et des Gouvernements locaux du Nouveau-Brunswick (NB DELG 2018) et celle du ministère des Pêches et de l'Aquaculture de la Nouvelle-Écosse (NS DFA 2021), et qui dépassent la limite de 36 h fixée par le RAA (MPO 2018a), Wong a mené une série d'expériences contrôlées au cours desquelles des échantillons en vrac de sédiments ont été prélevés à deux endroits du sud-ouest du Nouveau-Brunswick. Un de ces endroits se trouvait dans une zone intertidale de la baie Oak en amont de l'embouchure de la rivière Sainte-Croix (figure 5a). Il est reconnu que l'intervalle de 35 jours entre le prélèvement et l'analyse des sédiments de la baie Oak est assez long, mais c'était toutefois la première occasion disponible pour mener des expériences avec ces sédiments. Les autres sites se trouvaient dans la baie Lime Kiln, sur un site aquacole où l'on élevait activement du saumon de l'Atlantique (*Salmo salar*) au moment de l'échantillonnage. À l'emplacement des cages, les sites d'échantillonnage se trouvaient généralement à la lisière des cages, à une exception près, juste à l'extérieur de la limite du bail d'exploitation (figure 5b). Les sédiments prélevés à ces endroits étaient fins, présentaient des signes visuels de faible teneur en oxygène et dégageaient une odeur de sulfures. L'annexe 1 présente les données sur le prélèvement, les métaux traces et les analyses granulométriques des sédiments utilisés.

a) Baie Oak (N.-B.)

Expérience 1

Échantillon 1; 45°12'51,81"N 67°11' 46,87"O
(35 jours)

Échantillon 2; 45°12'52,37"N 67°11'41,50"O
(35 jours)

b) Baie Lime Kiln (N.-B.)

Expérience 2

Cage 5; 45°03'41,2"N 66°49'58,7"O (24 h)

Expérience 3

Cage 5; 45°03'40,8"N 66°49'58,9"O (3 h)

Cage 9; 45°03'36,5"N 66°49'58,2"O (3 h)

Expérience 4

Cage 5; 45°03'41,2"N 66°49'58,3"O (5 min)

Cage 9; 45°03'36,3"N 66°49'59,7"O (5 min)

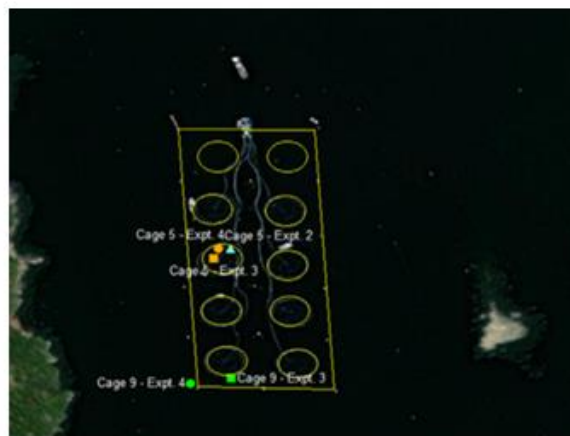


Figure 5. Sites d'échantillonnage des sédiments pour les expériences de stabilité à l'entreposage (expériences 1, 2, 3 et 4).

Expériences 1, 2 et 3

Les échantillons de sédiment de la baie Oak étaient des sédiments vaseux à grains fins et sont ceux utilisés dans l'expérience 1. Les sédiments de la baie Lime Kiln étaient également des sédiments vaseux à grains fins, et ont été utilisés dans les expériences 2 et 3 pour les sédiments traités respectivement 24 h et 3 h après le prélèvement. Tous les échantillons ont été prélevés dans des seaux en plastique munis de couvercles et transportés à la station biologique de St Andrews (SBSA). Ils ont été entreposés à environ +4 °C jusqu'au traitement pour la détermination de la stabilité à l'entreposage. La température n'a pas été contrôlée pendant le transport et le sous-échantillonnage (décrit ci-dessous). Pour les expériences de stabilité à l'entreposage, les échantillons en vrac ont été soigneusement mélangés à l'aide d'un mélangeur de peinture fixé à une perceuse électrique, afin de réduire les variations spatiales lors du prélèvement des sous-échantillons. Il est reconnu que l'on peut introduire de l'oxygène supplémentaire dans l'échantillon en mélangeant de la sorte les sédiments, ce qui pourrait entraîner une oxydation des sulfures in situ supérieure à celle des sédiments non perturbés. Toutefois, afin de réduire les variations dans les résultats analytiques obtenus en raison de la répartition inégale des sulfures dans l'environnement, il a été décidé que le mélange était la méthode la plus appropriée. Les sédiments en vrac étaient recouverts d'une couche d'eau lorsqu'ils ont été reçus, et il n'a donc pas été possible de déterminer si les sédiments s'étaient déshydratés ou séparés de leur eau interstitielle lorsqu'on les a utilisés dans ces expériences.

Après l'homogénéisation, des sous-échantillons répétés ont été prélevés dans les sédiments en vrac à l'aide de seringues en plastique de 5 mL coupées à la marque « zéro », de sorte qu'une fois remplies de sédiments, il n'y avait plus de vide (air). Les seringues remplies ont ensuite été bouchées pour empêcher l'entrée d'oxygène. Les concentrations de référence de sulfures libres totaux ont été déterminées dans des échantillons en triple d'après la méthode décrite en détail dans Wong et Page (2025). Les seringues restantes ont été placées dans des sacs Ziploc et entreposées à environ +4 °C dans un réfrigérateur jusqu'à ce qu'elles soient analysées en triple 3 h, 6 h, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 jours après le début de l'entreposage. Les températures d'entreposage ont été contrôlées à l'aide d'enregistreurs de température RBRsolo. Dans tous les cas, la SAOB a été ajoutée immédiatement avant l'analyse des échantillons par EIS. En d'autres mots, les sédiments n'ont pas été entreposés en présence de SAOB.

Expérience 4

Pour l'expérience 4, des échantillons en vrac ont été prélevés dans la baie Lime Kiln : un échantillon a été prélevé au bord de la cage 5, et le deuxième l'a été à l'écart des cages, à un endroit situé juste à l'extérieur de la limite du bail de l'exploitation, à proximité de la cage 9 (échantillon de la cage 9). On s'attendait à ce que l'échantillon de la cage 5 présente une forte concentration de sulfures et que celui de la cage 9 présente une faible concentration. Tous les échantillons de sédiment en vrac ont été prélevés à l'aide d'une benne Ponar déployée en surface, puis transférés dans des seaux en plastique distincts pour être traités selon les mêmes procédures que ce que nous venons de décrire pour les expériences 1 à 3. Les sédiments sous-aliquotés dans les seringues ont été placés dans une glacière remplie de glace en vue de l'entreposage, la température étant surveillée à l'aide d'un enregistreur de température RBRsolo.

Afin d'obtenir la concentration in situ la plus exacte possible des sulfures libres totaux, le traitement des sédiments prélevés et les premières analyses par EIS ont été effectués à bord du NGC Viola Davidson. Les procédures d'analyse à bord du navire comprenaient la préparation des solutions mères de sulfures, le titrage des solutions mères préparées, la préparation des solutions étalons, l'étalonnage de l'électrode EIS et l'analyse des échantillons de sédiment traités au temps de référence et à 1 h (n = 3 par temps d'analyse), selon la

méthode établie par Wong et Page (2025). Le temps d'analyse à 1 h, par opposition au temps d'analyse à 3 h qui a été utilisé dans les expériences 1 à 3, a été choisi en raison des contraintes de temps sur le navire. L'électrode EIS n'a pas été étalonnée pour l'analyse des échantillons à 1 h, car cette période se situait à l'intérieur de la période opérationnelle de 2 h recommandée par le fabricant.

De retour au quai, les échantillons mis en seringue ont été transférés dans un entrepôt réfrigéré à environ +4 °C, la température étant contrôlée à l'aide du même enregistreur de température RBRso/o que celui qui a été utilisé dans la glacière. Des échantillons en triple ont été analysés à 5 h, puis 1, 2, 3, 4, 5 et 6 jours après le début de l'entreposage, pour déterminer les concentrations de sulfures libres totaux en utilisant la méthode décrite dans Wong et Page (2025). Comme pour les expériences 1 à 3, la SAOB a été ajoutée aux échantillons sélectionnés immédiatement avant l'analyse par EIS.

Résultats

Les sédiments examinés dans ces expériences étaient classés comme sédiments oxiques, compris entre « oxique A et anoxique » (Chang et al. 2011).

Les températures d'entreposage enregistrées au cours de chaque expérience ont été relativement constantes, mais ont présenté des fluctuations régulières (de -4,2 à 5,6 °C), ce qui a été attribué au thermostat du réfrigérateur qui se mettait en marche et s'arrêtait pour maintenir la température réglée (figure 6). Les échantillons de la baie Lime Kiln (cages 5 et 9, 5 min) entreposés à bord du navire dans une glacière contenant de la glace ont connu des températures élevées (6,6 à 19,1 °C) avant leur entreposage dans le réfrigérateur à terre (figure 6a et 6b).

Les premières observations faites dans ces expériences ont montré que les sédiments des cages 5 et 9 présentaient des profils de dégradation très différents l'un de l'autre au cours des 6 jours d'entreposage, même s'ils ont été échantillonnés assez près l'un de l'autre (figures 6a, 6c, 6e – cage 5; 6b, 6d – cage 9). Tous les sédiments, à l'exception de l'échantillon de la cage 5 de la baie Lime Kiln (3 h; figure 6c), présentaient un biais négatif constant par rapport aux concentrations de référence, généralement à partir du premier temps d'analyse, qui a augmenté dans l'ensemble, mais pas dans tous les cas, au cours de la période d'entreposage. On n'a pas observé de perte continue au cours de la période d'entreposage, mais plutôt que les concentrations de sulfures libres totaux ont atteint une valeur minimale, puis un plateau. L'exception à ces résultats a été l'échantillon de la cage 5 de la baie Lime Kiln (3 h) qui a présenté un biais positif à partir de la valeur de référence, qui a augmenté de manière significative jusqu'à la fin de la période d'entreposage (figure 6c). L'annexe 2 présente un graphique composite normalisé par rapport aux concentrations de référence respectives, avec les tendances pour chaque expérience. Les concentrations de sulfures libres totaux déterminées à partir des échantillons étudiés sont présentées à l'annexe 6.

Lorsque les données sont tracées sous forme de différence relative par rapport à la valeur de référence (%) avec des limites de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ et $\pm 15\%$ (conformément à la question 3 du cadre de référence du SCAS), puis superposées en fonction du site d'échantillonnage, c'est-à-dire les cages 5 et 9 de la baie Lime Kiln et Baie Oak, on voit mieux les similarités et les différences entre les sites d'échantillonnage (figure 7). Les différences relatives ont été calculées comme suit :

$$\text{Diff. rel. (\%)} = \left[\frac{([S^{2-}]_x - [S^{2-}]_0)}{[S^{2-}]_0} \right] \times 100$$

où $[S^{2-}]_x$ est la concentration de sulfures libres totaux au temps x, et $[S^{2-}]_0$ est la concentration de référence des sulfures libres totaux.

Les sédiments prélevés dans la baie Lime Kiln pour la cage 5 contenaient des concentrations de référence similaires de sulfures libres totaux. Ces sédiments ont présenté une période stable jusqu'au jour 2 après le début de l'entreposage, avec des concentrations de sulfures libres totaux s'établissant constamment en deçà de -15 % de la valeur de référence. Certaines valeurs se situaient dans une fourchette de ± 5 % et ± 10 %, mais pas de manière constante en raison de la fluctuation des données. À partir du jour 3, l'échantillon de 5 min était toujours dans les limites de ± 15 %, mais les échantillons de 3 h et de 24 h l'avaient dépassé, respectivement de +40,0 % et de -23,1 %. À partir du jour 4, les concentrations de sulfures libres totaux dans tous les échantillons ont dépassé la limite de ± 15 % avec des valeurs finales de -30,7 % (5 min), +51,2 % (3 h) et -26,6 % (24 h). Les échantillons de 5 min et de 24 h ont suivi la tendance attendue de pertes de sulfures libres totaux pendant l'entreposage, tandis que l'échantillon de 3 h s'est comporté de façon inverse à cette tendance. On a supposé que cela était dû à la nature anoxique du sédiment (concentration de référence des sulfures libres totaux = 6 443 μM) qui a pu entraîner une production de sulfures supérieure à leur dégradation (figure 7a).

Les sédiments provenant de la cage 9 de la baie Lime Kiln différaient les uns des autres en ce qui concerne les concentrations de référence de sulfures libres totaux, et ils ont également réagi différemment des sédiments prélevés autour de la cage 5. Les concentrations de sulfures libres totaux ont diminué pour les premiers temps d'analyse, sans aucune indication de période stable. Au bout de 6 h, elles étaient tombées sous -15 % de la valeur de référence dans l'échantillon de 3 h, et au 1^{er} jour les deux étaient à l'extérieur de cette limite où elles sont restées jusqu'au jour 3, jour auquel les sulfures libres totaux sont remontés à -15 %. Jusqu'à ce point, les deux étaient le miroir l'un de l'autre, après quoi ils ont divergé, les sulfures libres totaux dans l'échantillon de 3 h restant similaires aux valeurs du jour 3 jusqu'au jour 6. En revanche, les sulfures libres totaux dans l'échantillon de 5 min ont de nouveau diminué pour se situer sous -15 % de la valeur de référence jusqu'au jour 6 (figure 7b).

Les échantillons de la baie Oak (figures 6f et 6g) contenaient également des concentrations de sulfures différentes l'une de l'autre, bien que la différence était moindre que pour les échantillons de la cage 9 de la baie Lime Kiln. Les profils de dégradation de ces deux échantillons ne présentaient aucune similitude, contrairement à ceux des échantillons de la baie Lime Kiln. Les sulfures libres totaux dans l'échantillon présentant la plus faible concentration (échantillon 1) ont diminué sous -15 % de la valeur de référence au premier temps d'analyse, puis ont augmenté et sont restés à ± 10 % de la valeur de référence du jour 1 au jour 6. L'échantillon présentant la plus forte concentration (échantillon 2) a connu une baisse progressive à partir du premier temps d'analyse, mais est demeuré encore à -15 % de la valeur de référence jusqu'au jour 2. À partir de là, les concentrations de sulfures sont restées en dehors de cette limite, mais se sont stabilisées jusqu'au jour 6 (figure 7c).

Deux des échantillons de sédiment analysés, soit la cage 9 de la baie Lime Kiln (5 min) et l'échantillon 1 de la baie Oak (35 j), contenaient des sulfures à une concentration proche de la limite de quantification (LQ) de la méthode par EIS, à savoir 100 μM . Les concentrations de sulfures au cours de la période d'entreposage n'ont pas diminué sous la LQ, et donc la quantification de l'analyte dans ces échantillons n'a pas été compromise de quelque manière que ce soit.

Le taux de variation horaire des sulfures libres totaux par heure a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Variation horaire du } S^{2-} (\mu\text{M } S^{2-} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{([S^{2-}]_b - [S^{2-}]_a)}{(T_b - T_a)}$$

où $[S^{2-}]_a$ est la concentration de sulfures libres totaux au temps 1 (p. ex. 0 h), $[S^{2-}]_b$ est la concentration de sulfures libres totaux au temps 2 (p. ex. 3 h), et $(T_b - T_a)$ est la différence de temps, en heures, entre les 2 temps (p. ex. 3 h).

Le calcul du taux de variation horaire des sulfures libres totaux, pour chaque expérience, a montré que les sulfures libres totaux changeaient le plus au cours des 2 premiers temps d'analyse (figure 8). Les changements les plus importants ont été observés dans les échantillons de la baie Lime Kiln (cages 5 et 9). Les échantillons de la baie Oak ont montré très peu de variation horaire dans les deux échantillons. On ne sait pas exactement pourquoi la variation la plus élevée s'est produite dans les 5 à 6 heures suivant le début de l'entreposage. On a supposé que les échantillons de sédiment ont été soumis à des températures plus élevées pendant le traitement, ce qui aurait pu dégrader les sulfures libres totaux. Les taux de variation auraient ensuite diminué, une fois les échantillons entreposés à environ +4 °C et refroidis.

D'après les données présentées dans ces expériences, on peut supposer que le taux et le profil de dégradation des sulfures libres totaux dans les sédiments sont imprévisibles et dépendent principalement des sites d'échantillonnage et/ou du type de sédiment. Il n'est pas toujours possible de prévoir si les sulfures libres totaux se situeront à $\pm 5 \%$, $\pm 10 \%$ ou $\pm 15 \%$ de la valeur de référence pour un sédiment donné. Un autre facteur susceptible d'influer sur l'exactitude des résultats se situant à l'intérieur des limites fixées est la variabilité associée à la méthode analytique utilisée pour déterminer les sulfures libres totaux. Ce point est examiné plus en détail dans Wong et Page (2025), dans le cadre du présent processus du SCAS.

Ces expériences de stabilité ont été menées sur des sédiments vaseux meubles à forte teneur en matières organiques. Les expériences n'ont pas été menées sur des sédiments sableux, car on estime que cette matrice ne contient habituellement pas des concentrations appréciables de sulfures libres totaux en raison de sa nature. Selon Fedorov *et al.* (2019), de faibles concentrations de sulfures sont généralement trouvées dans les sédiments sableux, car ces substrats sont normalement situés dans des zones hydrodynamiques qui facilitent l'élimination de la matière organique, ce qui entraîne une réduction de la production bactérienne anaérobie. Martinez-Garcia *et al.* (2015) ont mené des expériences d'enrichissement organique et ont déterminé que la production de sulfures était toujours plus élevée dans les sédiments vaseux que dans les sédiments sableux lorsque l'enrichissement organique était faible ou élevé. L'analyse réalisée par Wong dans le cadre du programme a également démontré que les sédiments sableux présentaient des concentrations de sulfures libres totaux $< 750 \mu\text{M}$, ce qui équivaut à une classification environnementale « oxique A » (Chang *et al.* 2013), par rapport aux sédiments vaseux. Dans des expériences utilisant la bactérie sulfato-réductrice *Desulfovibrio bizertensis*, Lin *et al.* (2022) ont déterminé que la production de sulfures augmentait avec le rapport kaolinite/calcite, et que les bactéries préféraient les substances dominées par l'argile en raison de leur plus grande surface de contact et de leur capacité tampon. Les sédiments sableux contiennent généralement des grains de grande taille, ont une faible surface de contact et une faible porosité. En revanche, les sédiments vaseux sont constitués de grains qui ont une petite taille, une surface de contact élevée et une porosité accrue. Ils sont aussi généralement cohésifs et imperméables, ce qui leur permet de retenir l'eau interstitielle pendant l'échantillonnage (Anschutz et Charbonnier, 2020).

Des analyses statistiques des données générées par chacune des expériences ont été testées avec un niveau de signification de $\alpha = 0,05$. L'analyse de variance bilatérale a déterminé qu'il y avait un effet significatif ($p < 0,05$) sur les concentrations de sulfures libres totaux en raison de l'interaction entre la durée d'entreposage et le type de sédiments. Le test de Dunn postérieur au test de Kruskal-Wallis a déterminé qu'il n'y avait pas de signification statistique dans les concentrations de sulfures jusqu'à 48 heures après le début de l'entreposage ($p > 0,05$). Les résultats statistiques figurent à l'annexe 3.

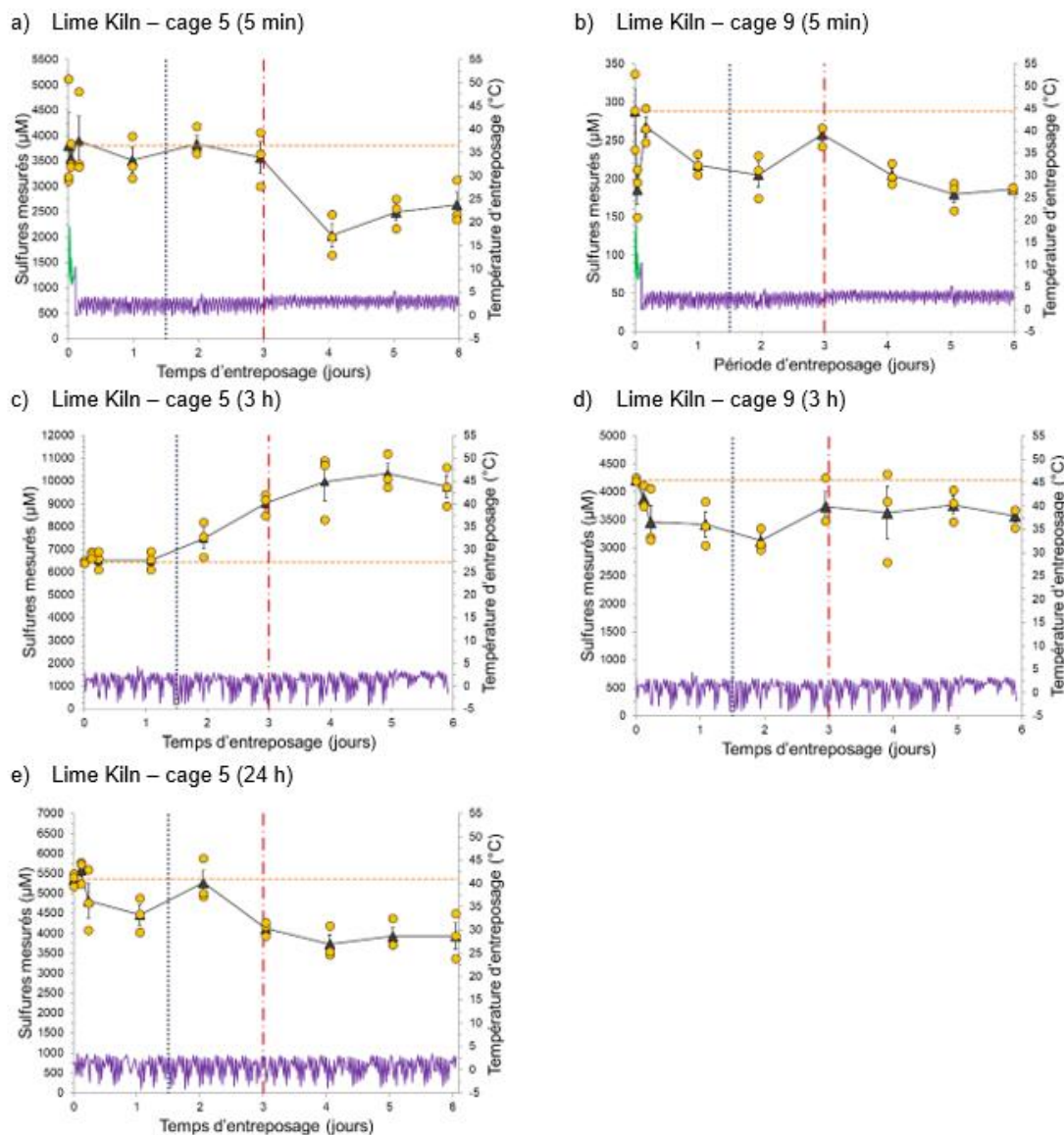


Figure 6. Profils de stabilité des sulfures libres totaux dans les sédiments entreposés pendant 6 jours à environ +4 °C prélevés dans la baie Lime Kiln (figures a à e) et dans la baie Oak (figures f et g) (N.-B.). La légende des graphiques est la suivante : ● = réplicat ($n = 3$); ▲ = moyenne $\pm$ erreur type; --- = concentration de référence; = limite d'entreposage selon le RAA (36 h); — = limite d'entreposage du N.-B. et de la N.-É. (72 h); — = température de la glacière avec glace; — = température d'entreposage.

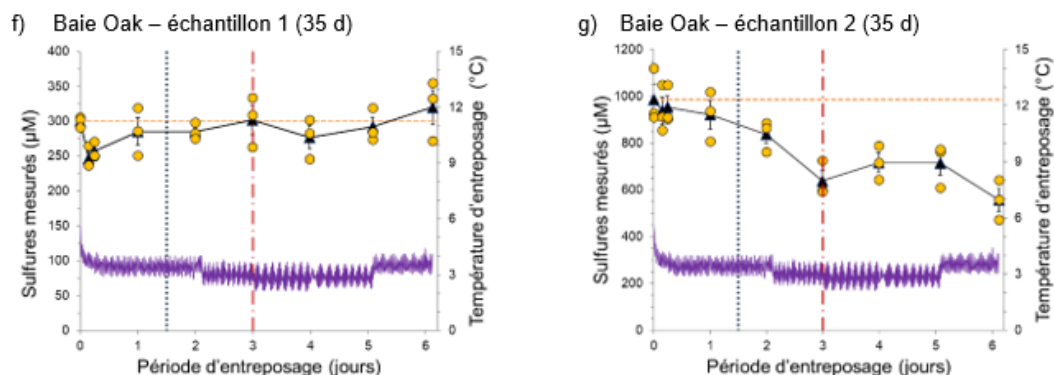


Figure 6 (suite). Profils de stabilité des sulfures libres totaux dans les sédiments entreposés pendant 6 jours à environ +4 °C prélevés dans la baie Lime Kiln (figures a à e) et dans la baie Oak (figures f et g) (N.-B.). La légende des graphiques est la suivante : ● = réplicat ($n = 3$); ▲ = moyenne $\pm$ erreur type; — = concentration de référence; = limite d'entreposage selon le RAA (36 h); — = limite d'entreposage du N.-B. et de la N.-É. (72 h); — = température de la glacière avec glace; — = température d'entreposage.

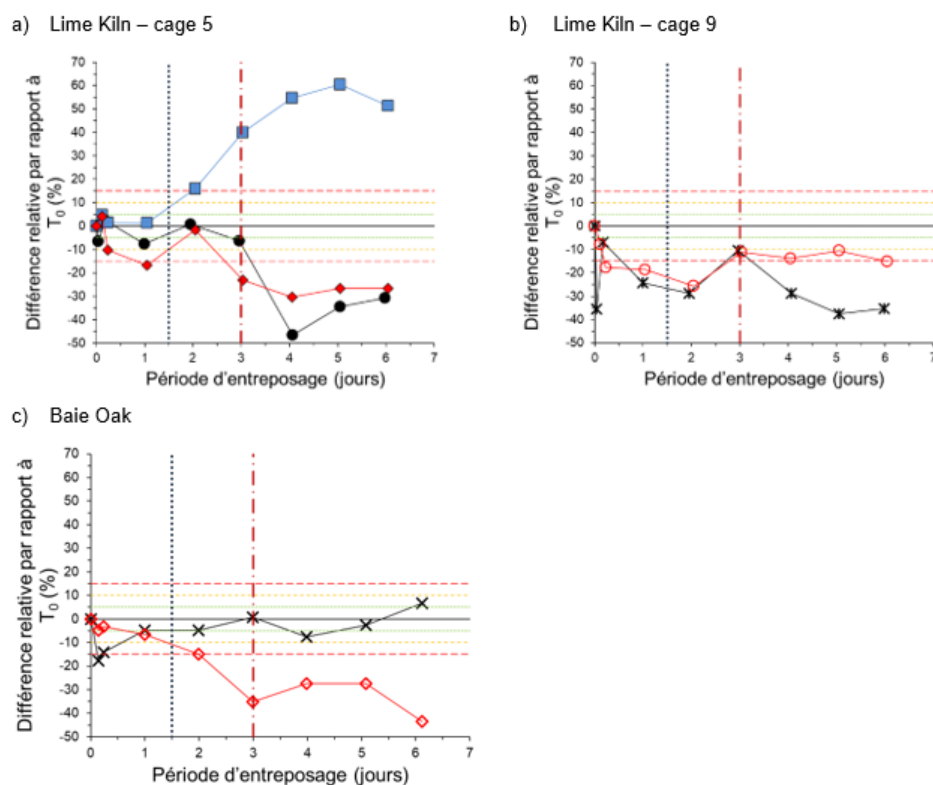
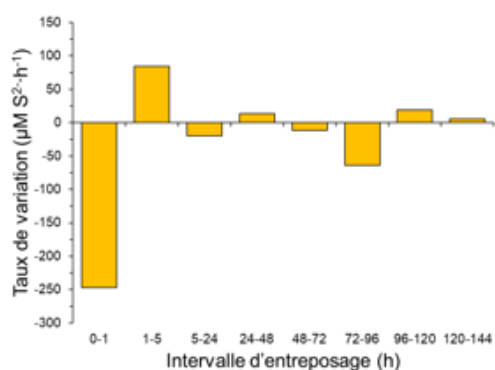
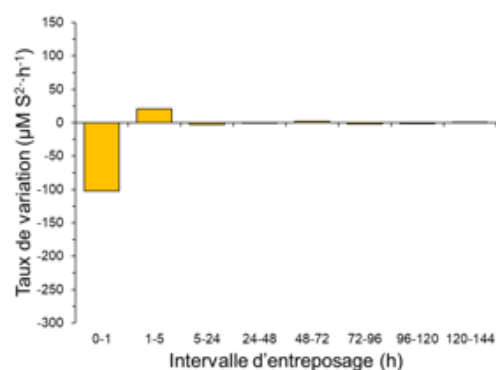


Figure 7. Différences relatives (%) par rapport aux concentrations de référence des sulfures libres totaux dans les sédiments prélevés dans la baie Lime Kiln (figures a et b) et dans la baie Oak (figure c), au Nouveau-Brunswick, au cours d'une période d'entreposage de 6 jours à environ +4 °C, avec des limites assignées de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ et $\pm 15\%$. La légende des graphiques est la suivante : ● = baie Lime Kiln, cage 5 (5 min); ■ = baie Lime Kiln, cage 5 (3 h); ◆ = baie Lime Kiln, cage 5 (24 h); ✱ = baie Lime Kiln, cage 9 (5 min); ○ = baie Lime Kiln, cage 9 (3 h); ✱ = baie Oak, échantillon 1 (35 j); ◆ = baie Oak, échantillon 2 (35 j); = limite d'entreposage selon le RAA (36 h); — = limite d'entreposage du N.-B. et de la N.-É. (72 h).

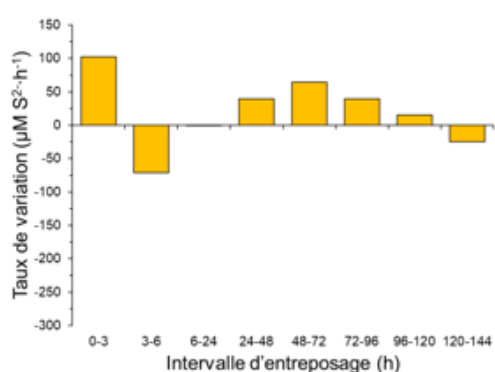
a) Lime Kiln – cage 5 (5 min)



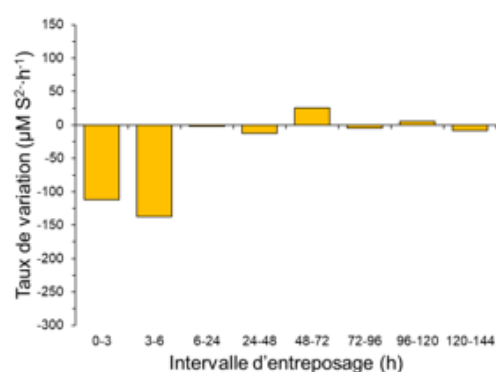
b) Lime Kiln – cage 9 (5 min)



c) Lime Kiln – cage 5 (3 h)



d) Lime Kiln – cage 9 (3 h)



e) Lime Kiln – cage 5 (24 h)

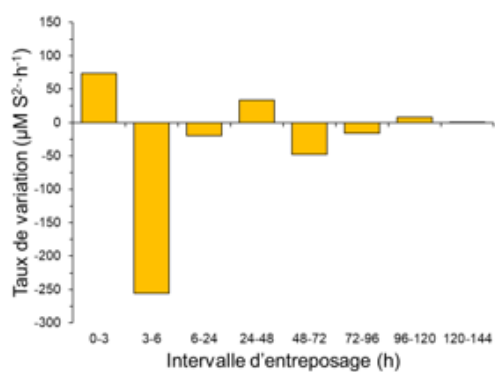


Figure 8. Taux de variation ($\mu\text{M S}^{2-}\cdot\text{h}^{-1}$) des sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment prélevés dans la baie Lime Kiln (N.-B.) (figures a à e) et dans la baie Oak (N.-B.) (figures f et g), qui ont été entreposés pendant 6 jours à environ $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

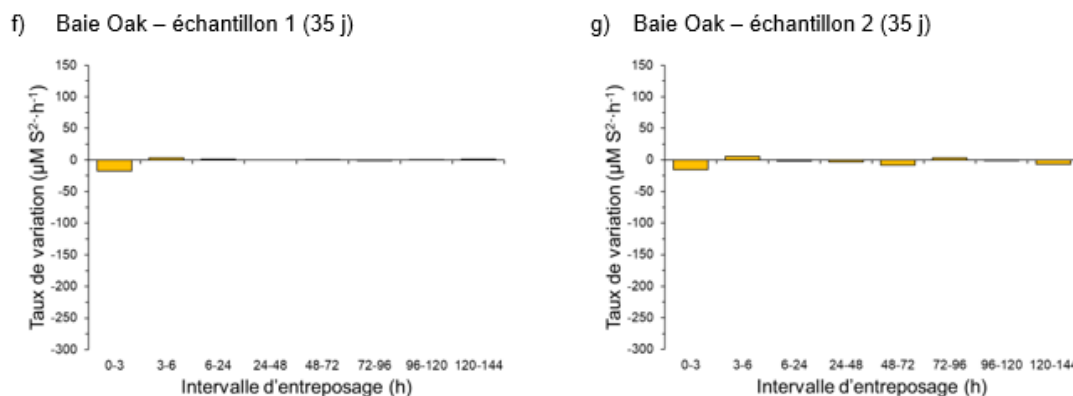


Figure 8 (suite). Taux de variation horaire ($\mu\text{M S}^{2-}\cdot\text{h}^{-1}$) des sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment prélevés dans la baie Lime Kiln (N.-B.) (figures a à e) et dans la baie Oak (N.-B.) (figures f et g), qui ont été entreposés pendant 6 jours à environ $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Atténuation potentielle des effets de l'entreposage des sédiments à l'aide d'autres méthodes de conservation

Étant donné que l'entreposage des échantillons de sédiment semble entraîner des variations dans les concentrations de sulfures libres totaux par rapport aux valeurs initiales, les options suivantes ont été envisagées afin d'atténuer ces variations.

Entreposage des sédiments avec ajout de SAOB

En raison de l'effet de solubilisation des sulfures liés aux sédiments dans un environnement à pH élevé, tel que déterminé par Brown *et al.* (2011), et des effets décrits à la section précédente, « Effet de l'ajout de SAOB avant l'entreposage des sédiments », l'entreposage des échantillons de sédiment en présence de SAOB pour préserver les concentrations de sulfures libres totaux est jugé inapproprié.

Précipitation chimique

En raison de leur nature volatile et instable, les sulfures se dégradent facilement, ce qui soulève la question de leur stabilité dans la fraction d'eau interstitielle des échantillons de sédiment prélevés au fil du temps, comme nous l'avons vu précédemment. Afin d'atténuer ce problème, il est possible de précipiter les sulfures de l'eau interstitielle sous forme d'un sel insoluble qui les préservera jusqu'à leur analyse. Généralement, les solutions aqueuses de cations de métaux de transition, p. ex. le fer (Fe^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}), précipiteront les sulfures solubles sous forme de sels de sulfures métalliques à faible solubilité (dans l'eau), p. ex. le sulfure de fer (FeS) et le sulfure de zinc (ZnS). Cette méthode a été utilisée pour précipiter les sulfures dissous dans des échantillons de sédiment par Lasorsa et Casas (1996) ou pour piéger les gaz libérés des sédiments acidifiés afin de doser les sulfures volatils acides (Tisserand *et al.* 2021). Une méthode similaire a été employée par Wong et Page (sous presse) pour précipiter les sulfures dans l'eau interstitielle des sédiments prélevés à l'aide d'échantillonneurs Rhizon (Rhizosphere Research Products, Pays-Bas) en vue d'une analyse par la méthode du bleu de méthylène (Cline 1969). Le réactif utilisé, l'acétate de zinc:EDTA disodique dihydraté:hydroxyde de sodium (1:1:0,8 % p/v), précipite les sulfures solubles sous forme d'un sel insoluble, le sulfure de zinc (ZnS), et stabilise les sulfures libres jusqu'à 6 mois à une température d'entreposage d'environ $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'utilisation d'un réactif précipitant de concert avec la méthode par EIS n'est pas jugée appropriée. La méthode de précipitation repose sur l'acidification de l'échantillon pour libérer les

sulfures liés du sel en vue de la quantification. En revanche, la méthode par EIS dépend de conditions fortement alcalines pour permettre la conversion de l'ion bisulfure dominant (HS^-) et, dans une moindre mesure, du sulfure d'hydrogène (H_2S), en forme dianionique, S^{2-} pour la détection. Compte tenu de l'explication qui précède, l'utilisation d'un réactif précipitant est jugée inappropriée si l'analyse doit être effectuée par EIS.

Scellement sous vide

En raison de la volatilité et de la facilité d'oxydation des sulfures, la viabilité du scellement sous vide des sédiments dans des seringues bouchées pour limiter sa dégradation a également été envisagée. À cette fin, une série d'expériences a été réalisée avec des sédiments prélevés à Shelburne (N.-É.) (figure 9a) et dans une zone intertidale dans la baie Oak (N.-B.) (figure 9b). L'annexe 1 présente les données sur le prélèvement, les métaux traces et les analyses granulométriques des sédiments utilisés.

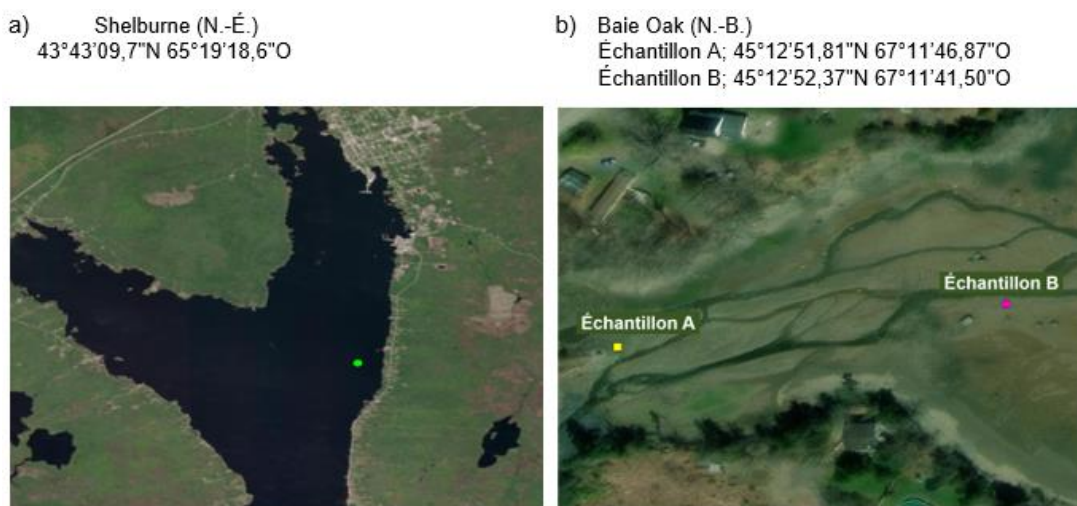


Figure 9. Sites d'échantillonnage des sédiments pour les expériences de stabilité à l'entreposage sous vide scellé.

À chaque site, les sédiments en vrac ont été prélevés dans des seaux en plastique munis de couvercles, puis transportés à la SBSA pour y être entreposés à environ +4 °C (température non contrôlée) jusqu'à ce qu'ils soient utilisés. Comme pour les expériences de stabilité, les sédiments ont été mélangés pour obtenir un échantillon homogène avant le sous-échantillonnage dans des seringues en plastique de 5 mL coupées à la marque « zéro ». Les sous-échantillons ont été bouchés et les seringues en trois exemplaires ont été scellées sous vide. Les concentrations de référence de sulfures libres totaux ont été déterminées dans des échantillons en triple par EIS, méthode décrite en détail dans Wong et Page (2025). Les lots de seringues scellées ont été entreposés soit à l'obscurité à la température ambiante sur la paillasse de laboratoire, soit dans des bains d'eau couverts pour occulter la lumière, réglés pour maintenir des températures constantes de 10 °C et 0 °C. Pour chacun des sédiments de la baie Oak, on a préparé une série supplémentaire d'échantillons, bouchés mais non scellés sous vide, et entreposés à la température ambiante à l'obscurité. Les températures d'entreposage ont été contrôlées à l'aide d'enregistreurs de température RBR*so/o*. Les concentrations de sulfures libres totaux dans les échantillons ont été déterminées à 3 et 6 h, puis à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 jours après le début de l'entreposage.

Sédiments de shelburne

Lors de la quantification des sulfures libres totaux dans les échantillons de Shelburne, une SAOB a été ajoutée simultanément aux échantillons en trois exemplaires, de sorte qu'ils ont été immergés dans la solution pendant 2, 4 et 6 minutes pendant l'analyse. Par la suite, on a observé une augmentation des concentrations de sulfures libres totaux dans les réplicats 1 à 3. Les mêmes échantillons ont été réanalysés 8, 10 et 12 minutes après l'ajout de SAOB. Ces dernières lectures étaient moins variables, ce qui indique que les concentrations de sulfures libres totaux se sont stabilisées pendant ce temps (figure 10). Les 2 séries de lectures, c'est-à-dire les lectures après 2, 4 et 6 min (carré rouge dans la figure 10) et les lectures après 8, 10 et 12 minutes (cercle orange dans la figure 10), les concentrations de référence respectives de sulfures libres totaux étaient de 195 μM et 338 μM . Les concentrations de sulfures libres totaux déterminées à partir des échantillons étudiés sont présentées à l'annexe 7.

Les données obtenues lors des premières lectures (2, 4 et 6 min après l'ajout de SAOB) ont montré que les échantillons conservés sous vide à température ambiante présentaient un biais positif régulier par rapport à la valeur de référence pendant les 6 jours d'entreposage. La différence relative en pourcentage entre les lectures et les valeurs de référence dépassait $\pm 15 \%$ jusqu'au jour 3. Les concentrations de sulfures libres totaux sont ensuite tombées entre 10 % et 15 % de la valeur de référence (figure 11a). Les données obtenues lors des 2^{es} lectures (8, 10 et 12 min après l'ajout de SAOB) ont présenté un biais négatif plus important par rapport à leurs concentrations de référence. Pour ces 2^{es} lectures, les profils de dégradation pour chaque température d'entreposage étaient le miroir l'un de l'autre, avec peu de variation entre eux. Toutes les valeurs obtenues lors des 2^{es} lectures se trouvaient à $\pm 15 \%$ de la valeur de référence (figure 11b). Le taux de variation était le plus élevé dans les deux premiers intervalles de durée d'entreposage (0-3 h et 3-6 h) pour la 1^{ère} série de lectures. Lors de la 2^e série de lectures, cette augmentation initiale du taux de variation était moins prononcée, le taux de variation étant très similaire à tous les intervalles d'entreposage (figure 12).

Dans l'ensemble, la variation temporelle de la concentration de sulfures libres totaux dans les échantillons entreposés à 10 °C et à 0 °C était très similaire pour les 1^{ère} et 2^e séries de lectures au cours des 6 jours. La 2^e série de lectures était le miroir de la 1^{ère} série, sauf aux concentrations plus élevées. Les concentrations de sulfures libres totaux à chaque temps d'analyse étaient similaires aux concentrations de référence respectives, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de perte ou de production significative de sulfures. Les données obtenues lors de la 1^{ère} série de lectures ont montré des fluctuations inférieures et supérieures à la limite de $\pm 15 \%$. En revanche, les données de la 2^e série de lectures se situaient à $\pm 10 \%$ de la valeur de référence, à l'exception du dernier jour d'entreposage (6 j), alors que les données ont commencé à tomber sous -15 % (figure 11). Comme pour les échantillons entreposés à la température ambiante, les taux de variation les plus élevés des sulfures libres totaux ont été observés au cours des 2 premiers intervalles d'entreposage pour la 1^{ère} série de lectures, sans différence marquée pour la 2^e série de lectures (figure 12).

Les analyses statistiques des données générées par chacune des expériences ont été testées avec un niveau de signification de $\alpha = 0,05$. L'analyse de variance bilatérale a permis de déterminer qu'il n'y avait pas d'effet significatif ($p > 0,05$) sur les sulfures libres totaux dû à l'interaction entre la durée d'entreposage et la température d'entreposage. Le test de Kruskal-Wallis n'a pas permis de rejeter l'hypothèse nulle. Les résultats statistiques figurent à l'annexe 4.

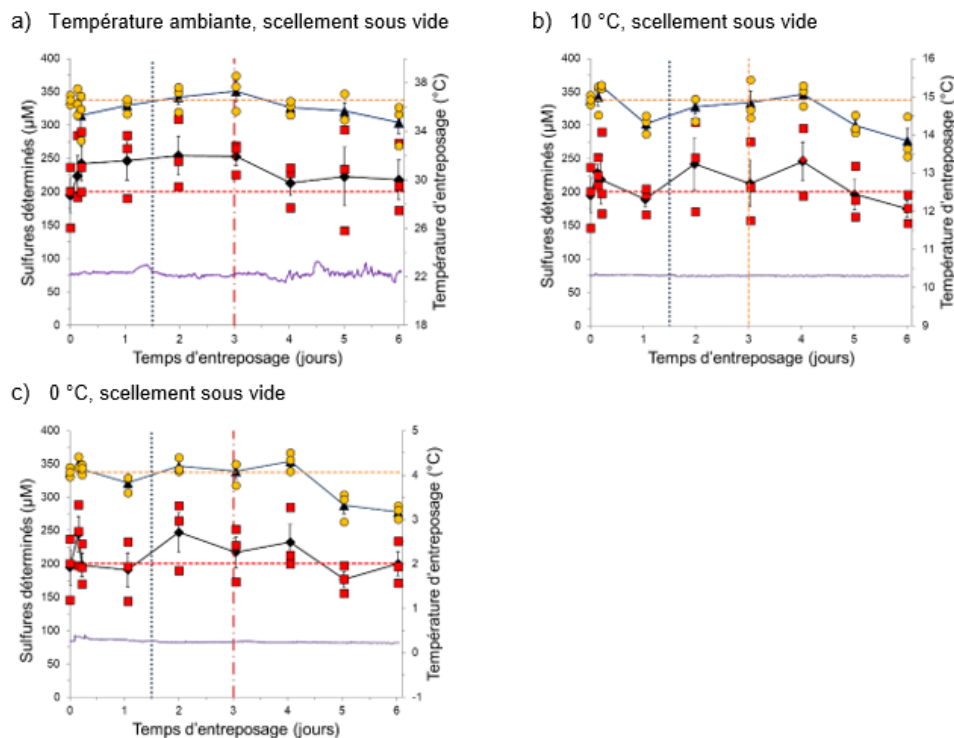


Figure 10. Profils de stabilité des sulfures libres totaux dans des échantillons de sédiment scellés sous vide et entreposés pendant 6 jours à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C, prélevés à Shelburne (N.-É.). La première série de lectures a été effectuée environ 2, 4 et 6 min après l'ajout de SAOB. La deuxième série de lectures a été effectuée après la détermination initiale, soit environ 8, 10 et 12 min après l'ajout de SAOB. La légende des graphiques est la suivante : ■ = répliquat ($n = 3$, 1^{ère} lecture); ◆ = moyenne $\pm$ erreur type (1^{ère} lecture); --- = concentration de référence (1^{ère} lecture); ● = répliquat ($n = 3$, 2^e lecture); ▲ = moyenne $\pm$ erreur type (2^e lecture); - - - = concentration de référence (2^e lecture); = limite d'entreposage selon le RAA (36 h); — = limite d'entreposage du N.-B. et de la N.-É. (72 h); — = température d'entreposage.

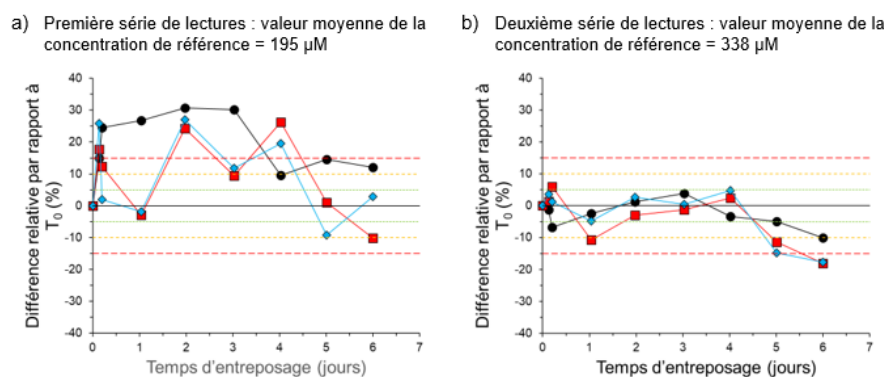


Figure 11. Différences relatives (%) par rapport aux concentrations de référence, avec des limites de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ et $\pm 15\%$ de sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment scellés sous vide prélevés à Shelburne (N.-É.), entreposés pendant 6 jours à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C. Les échantillons ont été analysés a) 2, 4, 6 min et b) 8, 10 et 12 min après l'ajout de SAOB. La légende des graphiques est la suivante : ● = échantillons conservés à la température ambiante, scellés sous vide; ■ = échantillons conservés à 10 °C, scellés sous vide; ◆ = échantillons conservés à 0 °C, scellés sous vide.

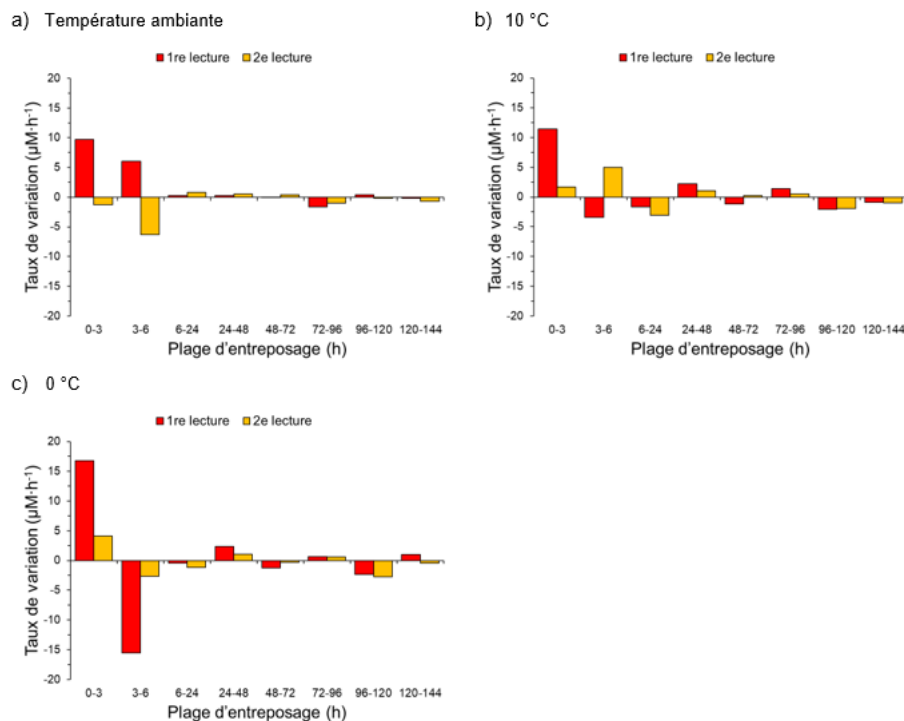


Figure 12. Taux de variation des sulfures libres totaux par heure ($\mu\text{M S}^{2-} \cdot \text{h}^{-1}$) dans des échantillons de sédiment scellés sous vide et entreposés pendant 6 jours à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C, prélevés à Shelburne (N.-É.). La première série de lectures a été effectuée 2, 4 et 6 min après l'ajout de SAOB, et la deuxième série de lectures sur les mêmes échantillons 8, 10 et 12 min après l'ajout de SAOB.

Sédiments de la baie oak

À la différence des échantillons de Shelburne, on a ajouté de la SAOB à chacun des échantillons de la baie Oak juste avant qu'ils ne soient analysés par EIS, les concentrations de sulfures libres totaux ayant été mesurées 1 à 2 minutes après l'ajout de SAOB. Les concentrations de référence de sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment de la baie Oak étaient de 478 μM (échantillon A) et de 1 700 μM (échantillon B) pour les deux sédiments étudiés. La variation temporelle des concentrations de sulfures libres totaux dans ces sédiments, mesurées par EIS, était très différente de celle de Shelburne. En effet, les sédiments de Shelburne ont réagi de manière similaire à chacune des températures d'entreposage, alors que ceux de la baie Oak se sont comportés très différemment. Les concentrations déterminées à partir des échantillons étudiés sont présentées à l'annexe 8 du présent document.

Sédiments de l'échantillon A

Lorsque les sédiments de l'échantillon A ont été entreposés sous vide à la température ambiante, les concentrations de sulfures libres totaux obtenues par EIS ont présenté un biais positif par rapport à la concentration de référence à partir du premier temps d'analyse, soit 3 h (figure 13a). La concentration de sulfures libres totaux a augmenté régulièrement jusqu'au 3^e jour après le début de l'entreposage pour atteindre un maximum de 1 037 μM , puis a diminué le 4^e jour pour atteindre 742 μM , niveau auquel les concentrations se sont stabilisées. Seules les données obtenues à 3 h se situaient dans les limites de $\pm 5 \%$, $\pm 10 \%$ ou $\pm 15 \%$, avec une

valeur de +9,0 %. Jusqu'au jour 6, les autres résultats étaient tous supérieurs à +15 %, allant de +18,9 % à +117,0 % (figure 14a).

Les échantillons conservés à la température ambiante, mais non scellés sous vide, ont réagi différemment des échantillons scellés à la même température (figure 13b). Les sulfures libres totaux ont diminué sous la concentration de référence, pour atteindre une différence relative de -0,6 à -14,8 %, jusqu'à 1 jour après le début de l'entreposage, puis ont augmenté au-dessus de la concentration de référence au jour 2 et sont restés assez stables jusqu'à la fin de l'entreposage, la majeure partie des mesures lues étant supérieures à +15 % (les différences relatives variaient entre +13,2 % et +23,0 % (figure 14a).

Le profil de stabilité des échantillons conservés sous vide à 10 °C (figure 13c) était similaire à celui des échantillons non scellés conservés à la température ambiante (figure 13c). Une baisse initiale sous la valeur de référence s'est produite aux 2 premiers temps d'analyse (différence relative de -11,0 % et -5,3 %), suivie d'une augmentation au-dessus de la concentration de référence, qui est restée assez constante jusqu'au jour 6, bien qu'une fois de plus la majeure partie des mesures lues était supérieure à la limite de ± 15 % (différence relative de +2,7 % à +34,9 % (figure 14a).

Les échantillons scellés sous vide et conservés à 0 °C ont donné un profil stable qui présentait un biais négatif par rapport à la valeur de référence lors du premier temps d'analyse (figure 13d). Toutes les mesures lues se situaient à la limite de -15 % ou en dessous, à l'exception d'un résultat (les différences relatives allaient de -0,4 % à -31,7 %) (figure 14a).

Lorsque les différences relatives obtenues dans ces expériences ont été superposées et comparées, on a constaté des fluctuations considérables, aucune condition d'entreposage n'ayant produit des résultats se situant systématiquement à l'intérieur des limites de ± 5 %, ± 10 % ou ± 15 % (figure 14a).

Contrairement aux résultats obtenus dans les expériences sur la stabilité à l'entreposage (décrites à la section « Stabilité à l'entreposage » du présent rapport), les variations horaires des concentrations de sulfures libres totaux étaient très faibles, sans période discernable de variation significative. Cependant, les profils des échantillons entreposés à 10 °C et à 0 °C se reflètent l'un l'autre (figure 15).

Sédiments de l'échantillon B

Les sédiments de l'échantillon B ont suscité une réponse différente que ceux de l'échantillon A. L'échantillon B a produit des profils de stabilité similaires pour toutes les conditions d'entreposage avec un biais positif constant, mais avec des amplitudes de réponse variables. Les échantillons scellés sous vide et entreposés à la température ambiante (figure 13e) ont donné la réponse la plus élevée avec une forte augmentation des concentrations de sulfures libres totaux qui ont atteint leur maximum 6 h après le début de l'entreposage (+173,3 % par rapport à la valeur de référence). Les concentrations ont ensuite diminué progressivement, mais ont augmenté le dernier jour, soit le jour 6 (+80,0 % de la valeur de référence). Toutefois, les concentrations de sulfures libres totaux sont restées supérieures à la concentration de référence (figure 14b).

Les échantillons non scellés entreposés à la température ambiante (figure 13f) ont produit la prochaine réponse la plus élevée, les concentrations maximales de sulfures libres totaux ayant de nouveau été obtenues 6 h après le début de l'entreposage (+91,0 % de la valeur de référence). Les sulfures libres totaux ont ensuite diminué jusqu'à +21,2 % de la valeur de référence, le jour 6 (figure 14b).

Les profils des échantillons scellés sous vide à 10 °C et 0 °C (figures 13g et 13h) étaient le miroir l'un de l'autre de manière assez constante avec la même augmentation abrupte 6 h après le début de l'entreposage comme il a été observé dans les échantillons à la température ambiante. Les concentrations les plus élevées de sulfures libres totaux ont cependant été observées le jour 3 (+149,8 %, 10 °C; +73,3 %, 0 °C), suivies d'une diminution le jour 4, puis d'une augmentation des sulfures libres totaux jusqu'au dernier jour d'entreposage (figure 14b).

Lorsque les différences relatives d'après ces expériences ont été superposées et comparées, on a pu constater que toutes les données obtenues dans toutes les expériences présentaient un biais positif et dépassaient +15 %, jusqu'à environ +180 % dans un cas (figure 14b).

Alors que les sédiments de l'échantillon A ne présentaient pas de taux de variation significatif des sulfures libres totaux, les sédiments de l'échantillon B en présentaient. Les taux les plus élevés ont été observés lors des 2 premiers intervalles de temps (similaires aux expériences de stabilité à l'entreposage) à 0-3 h et 3-6 h pour tous les échantillons. L'ordre des taux de variation était le suivant : température ambiante (échantillons scellés) > température ambiante (échantillons non scellés) > 10 °C (échantillons scellés) > 0 °C (échantillons scellés). Voir la figure 15.

Des analyses statistiques des données générées par chacune des expériences ont été testées avec un niveau de signification de $\alpha = 0,05$. L'analyse de variance bilatérale a déterminé qu'il existait des interactions significatives entre la durée d'entreposage et la température d'entreposage pour les sédiments 1 et 2. Le test de Kruskal-Wallis a été rejeté pour l'hypothèse nulle d'absence de différence temporelle pour toutes les conditions d'entreposage ($p < 0,05$), à l'exception d'une expérience qui n'a pas été rejetée avec une faible marge de probabilité. Les résultats statistiques figurent à l'annexe 4.

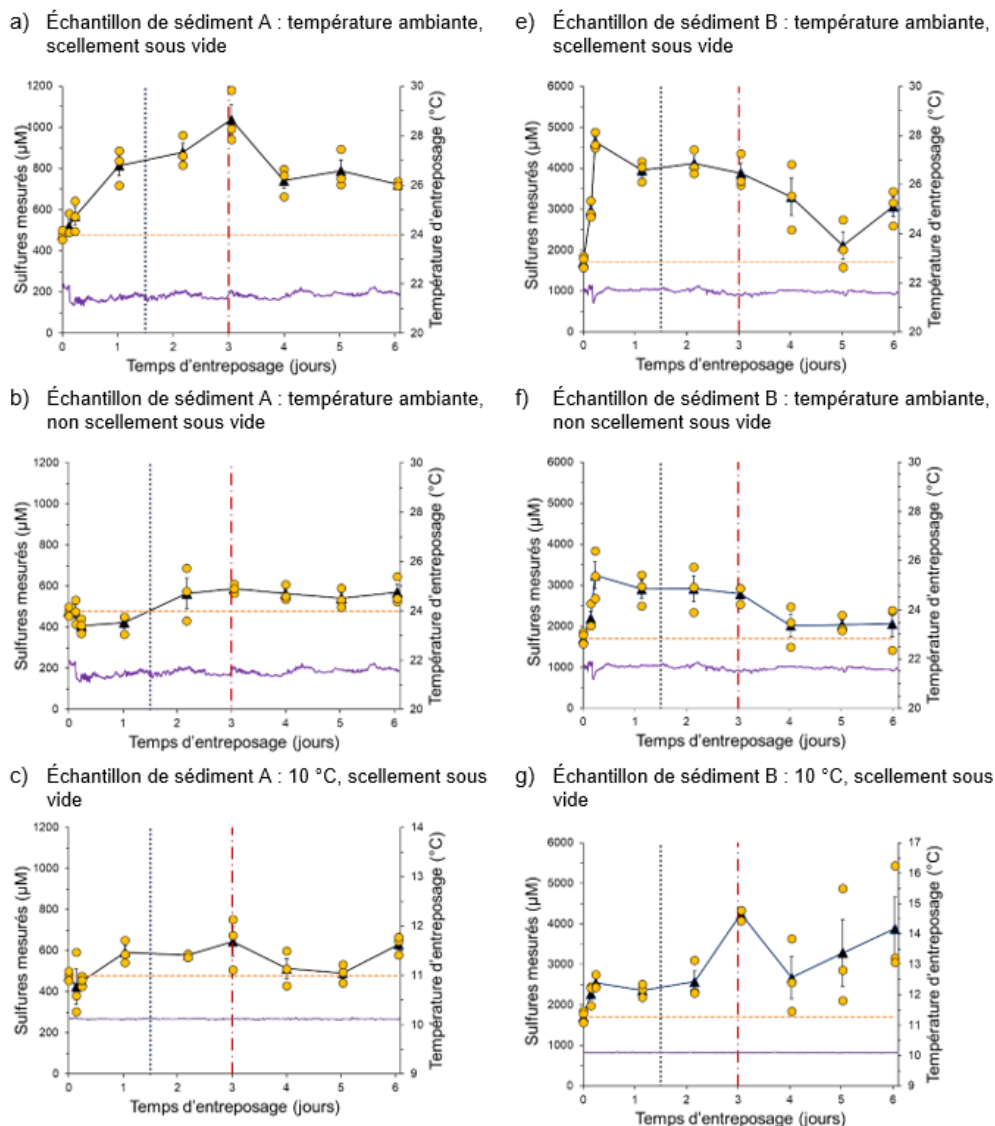
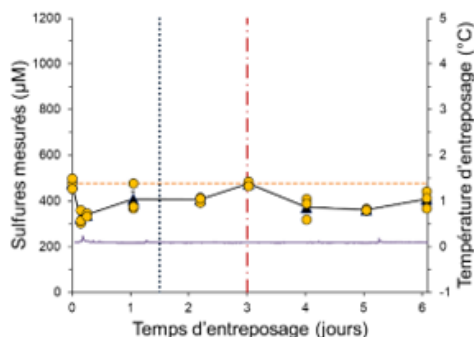


Figure 13. Profils de stabilité des sulfures libres totaux dans deux échantillons de sédiment prélevés dans la baie Oak (N.-B.), scellés sous vide et entreposés à la température ambiante, 10 °C et à 0 °C, et échantillons non scellés entreposés à la température ambiante pendant 6 jours. Les graphiques a) à d) représentent les valeurs de l'échantillon A de sédiment (concentration de référence = 478 µM), et les graphiques e) à h) présentent les valeurs de l'échantillon B (concentration de référence = 1 700 µM). La légende des graphiques est la suivante : ● = réplicat (n = 3); ▲ = moyenne ± erreur type; - - - = concentration de référence de sulfures (µM); = limite d'entreposage selon le RAA (36 h); - · - = limite d'entreposage du N.-B. et de la N.-É. (72 h); — = température d'entreposage.

d) Échantillon de sédiment A : 0 °C, scellement sous vide



h) Échantillon de sédiment B : 0 °C, scellement sous vide

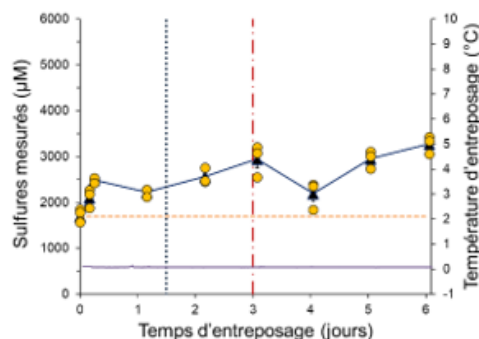
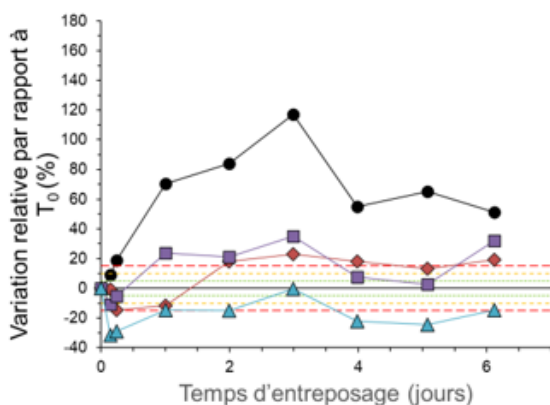


Figure 13 (suite). Profils de stabilité des sulfures libres totaux dans deux échantillons de sédiment prélevés dans la baie Oak (N.-B.), scellés sous vide et entreposés à la température ambiante, 10 °C et à 0 °C, et échantillons non scellés entreposés à la température ambiante pendant 6 jours. Les graphiques a) à d) représentent les valeurs de l'échantillon A (concentration de référence = 478 µM), et les graphiques e) à h) présentent les valeurs de l'échantillon B (concentration de référence = 1 700 µM). La légende des graphiques est la suivante : ● = réplicat (n = 3); ▲ = moyenne ± erreur type; --- = concentration de référence de sulfures (µM); = limite d'entreposage selon le RAA (36 h); -.-.- = limite d'entreposage du N.-B. et de la N.-É. (72 h); — = température d'entreposage.

a) Échantillon de sédiment A : concentration. de référence moyenne = 478 µM



b) Échantillon de sédiment B : concentration. de référence moyenne = 1 700 µM

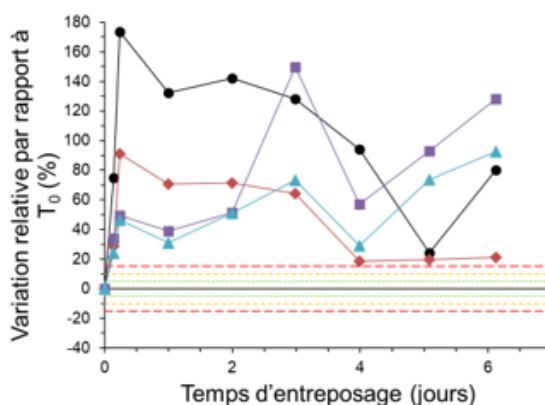


Figure 14. Différence relative (%) par rapport aux concentrations de référence, avec des limites de ± 5 %, ± 10 % et ± 15 % de sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment A et B prélevés dans la baie Oak (N.-B.). Les échantillons ont été scellés sous vide et entreposés pendant 6 jours à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C, ou ont été entreposés sans être scellés sous vide à la température ambiante. La légende des graphiques est la suivante : ● = échantillons entreposés à la température ambiante, scellés sous vide; ◆ = échantillons entreposés à la température ambiante, non scellés sous vide; ■ = échantillons entreposés à 10 °C, scellés sous vide; ▲ = échantillons entreposés à 0 °C, scellés sous vide.

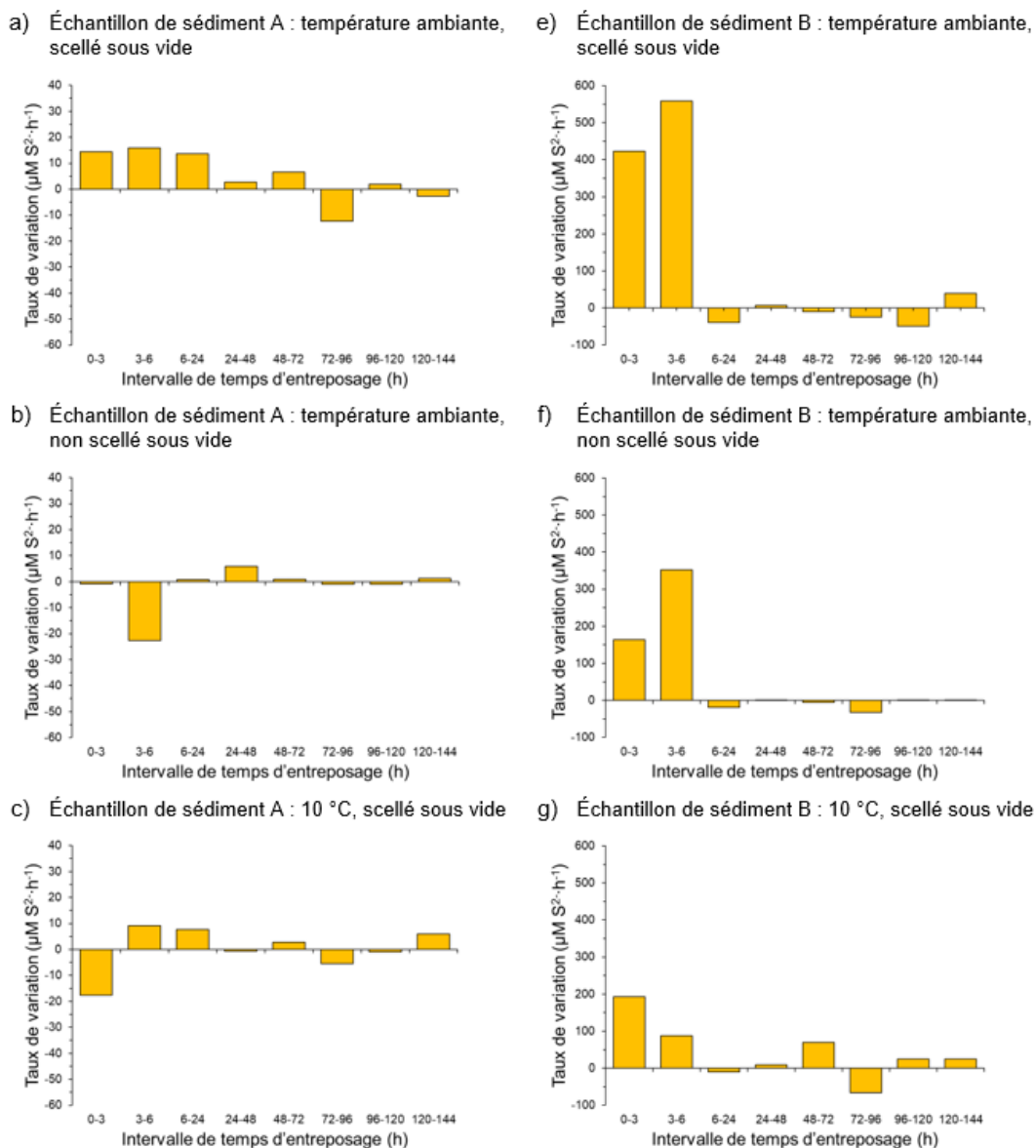
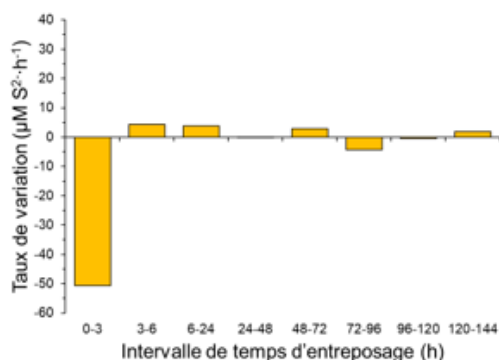


Figure 15. Taux de variation ($\mu\text{M S}^{2-}\cdot\text{h}^{-1}$) de sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment A et B prélevés dans la baie Oak (N.-B.), scellés sous vide et entreposés à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C, et échantillons non scellés sous vide et entreposés à la température ambiante pendant 6 jours. Les graphiques a) à d) représentent les valeurs de l'échantillon A (concentration de référence = 478 μM), et les graphiques e) à h) présentent les valeurs de l'échantillon B (concentration de référence = 1 700 μM).

d) Échantillon de sédiment A : 0 °C, scellé sous vide



h) Échantillon de sédiment B : 0 °C, scellé sous vide

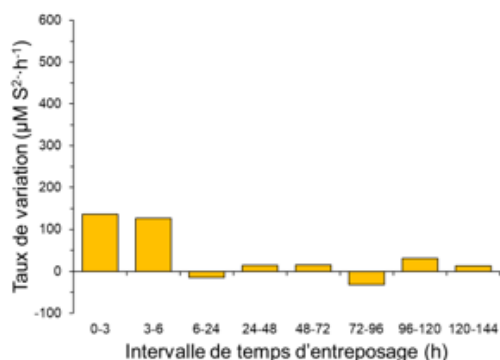


Figure 15 (suite). Taux de variation ($\mu\text{M S}^{2-}\cdot\text{h}^{-1}$) de sulfures libres totaux dans les échantillons de sédiment A et B prélevés dans la baie Oak (N.-B.), scellés sous vide et entreposés à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C, et échantillons non scellés sous vide et entreposés à la température ambiante pendant 6 jours. Les graphiques a) à d) représentent les valeurs de l'échantillon A (concentration de référence = 478 μM), et les graphiques e) à h) présentent les valeurs de l'échantillon B (concentration de référence = 1 700 μM).

SOMMAIRE ET CONCLUSIONS

- Comme le montrent les expériences décrites ci-dessus, l'entreposage des échantillons s'accompagne de variations. Le taux de variation est incohérent, imprévisible et peut dépasser $\pm 15\%$ de la mesure initiale (valeur de référence) des sulfures libres totaux. Cette importance de la variation est basée sur les résultats d'un seul analyste. Étant donné la variabilité de la méthode (analytique ou instrumentale) utilisée pour quantifier la concentration de sulfures libres totaux, décrite dans Wong et Page (2025) et Page et Wong (sous presse), cette variabilité serait probablement accrue si les résultats comportaient des expériences et des analyses réalisées par une plume d'analystes et d'instruments différents.
- La question de l'acceptabilité des données obtenues avec les échantillons entreposés dépend du taux de variation et du degré d'exactitude que la Direction est prête à accepter, compte tenu du point précédent.
- D'après les données obtenues lors des expériences de stabilité à l'entreposage, la réponse des sulfures libres totaux à l'entreposage à court terme semble dépendre du site d'échantillonnage et de la concentration de sulfures présents. Il n'est donc pas possible de prévoir comment les sédiments prélevés à des endroits différents et présentant des caractéristiques de matrice différentes réagiront à l'entreposage.
- La concentration de sulfures libres totaux dans les sédiments anoxiques pourrait être surestimée s'ils sont entreposés, en raison de la production possible de sulfures dans les conditions anaérobies. On ne sait pas encore si cette production est constante pour tous les sédiments anoxiques, et il y a lieu de l'étudier plus à fond.
- Il n'est pas possible de déterminer quelles conditions d'entreposage « parfaites » permettraient d'obtenir des concentrations de sulfures libres totaux à $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ ou $\pm 15\%$ immédiatement après le prélèvement, étant donné que chaque sédiment réagit différemment aux mêmes conditions d'entreposage.

-
- La détermination de la stabilité à l'entreposage n'a pas été effectuée sur des sédiments à forte granulométrie (sableux), car on ne s'attend pas à ce qu'il y ait des concentrations appréciables de sulfures libres totaux dans ce type de matrice.
 - L'entreposage des sédiments en présence de SAOB n'est pas une méthode viable pour préserver les sulfures libres totaux dans l'attente de l'analyse.
 - Le scellement sous vide des échantillons de sédiment pour exclure l'oxygène n'est pas non plus une méthode viable pour stabiliser les sulfures libres totaux.

RECOMMANDATIONS

- Ne pas entreposer les échantillons de sédiment. Effectuer des mesures par électrode EIS sur les échantillons de sédiment dès qu'ils sont prélevés. De cette manière, toutes les incertitudes liées à l'entreposage des sédiments seront évitées. S'il est impossible de ne pas entreposer les sédiments, l'interprétation des résultats de suivi doit tenir compte d'un biais variable de 10 % à 50 %, voire plus.
- Ne pas mélanger ou homogénéiser les échantillons de sédiment après leur prélèvement, car cela peut introduire de l'oxygène et donc augmenter le taux de dégradation des sulfures.
- L'utilisation d'une matrice normalisée (c.-à-d. l'eau interstitielle) devrait réduire les effets de matrice associés au type de sédiments (granulométrie, matières organiques, etc.) ou au site d'échantillonnage. Cela permettra également d'éviter que la porosité des sédiments n'affecte la teneur en eau interstitielle et donc la quantification précise des sulfures libres totaux, comme l'ont déterminé Wildish *et al.* (2004) et Hargrave *et al.* (2008). De nombreuses méthodes sont disponibles pour le prélèvement de l'eau interstitielle, et c'est pourquoi une méthode robuste appropriée devra être étudiée et évaluée. En outre, pour tout changement de matrice, il faudrait réévaluer la relation entre la biodiversité et la concentration de sulfures libres totaux.
- Si l'eau interstitielle est choisie comme matrice normalisée, on pourrait employer des techniques d'analyse autres que la méthode par EIS pour quantifier les sulfures libres totaux, p. ex. la spectroscopie UV (Cranford *et al.* 2020), et l'essai au bleu de méthylène (Wong et Page, en cours).

RÉFÉRENCES CITÉES

- BIBLIOGRAPHY Anschutz, P., and Charbonnier, C. 2020. Sampling pore water at a centimeter resolution in sandy permeable sediments of lakes, streams, and coastal zones. *Limnology and Oceanography: Methods*. 19(2): 96-114.
- Brown, K.A., McGreer, E.R., and Taekma, B. 2011. Determination of Total Free Sulphides in Sediment Porewater and Artefacts Related to the Mobility of Mineral Sulphides. *Aquat Geochem*. 17: 821-839.
- Chang, B.D., Lewis-McCrea, L.M., Wong, D.K.H., MacKeigan, K.G., Page, F.H., Cameron, S.L., Sweeney, R.H., and Smith, A.E. 2014. Interlaboratory research on factors affecting the calibration of electrodes used for sediment sulfide analyses at fish farms. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 3090: v + 66 p.
- Chang, B.D., Page, F.H., Losier, R.J., McCurdy, E.P., and MacKeigan, K.G. 2011. Characterization of the spatial pattern of benthic sulfide concentrations at six salmon farms in southwestern New Brunswick, Bay of Fundy. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.* 2915: iv + 24 p.

-
- Chang, B., Page, F., and Losier, R. 2013. Variables affecting sediment sulfide concentrations in regulatory monitoring at salmon farms in the Bay of Fundy, Canada. *Aquaculture Environmental Interactions*. 4: 67-79.
- Cline, I., and Richards, F. 1969. [Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater at constant salinity, temperature and pH](#). *Environ. Sci. Technol.* 3(9): 838-843.
- Cline, J.D. 1969. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN SULFIDE IN NATURAL WATERS. *Limnology and Oceanography*. 14(3): 454-458.
- CoastalSmith Inc. 2002. Standard Operating Practices for the Monitoring Program of the Environmental Management Guidelines for the Marine Finfish Cage Aquaculture Industry in New Brunswick. NB DELG.
- Cranford, P., Brager, L., Elvines, D., Wong, D., and Law, B. 2020. [A revised classification system describing the ecological quality status of organically enriched marine sediments based on total dissolved sulfides](#). *Marine Pollution Bulletin*. 154: 111088.
- Dunn, O.J. 1964. Multiple Comparisons Using Rank Sums. *Technometrics*. 6(3): 241-252.
- Fedorov, L.A., Gar'kusha, D.N., Tambieva, N.S., Andreev, Y.A., and Mikhailenko, O.A. 2019. Influence of the Grain Size Composition of Bottom Sediments in Lake Baikal on the Distribution of Methane and Sulfide Sulfur. *Lithology and Mineral Resources*. 54(1): 53-65.
- Hargrave, B.T., Holmer, M., and Newcombe, C.P. 2008. Towards a classification of organic enrichment in marine sediments based on biogeochemical indicators. *Marine Pollution Bulletin*. 56(5): 810-824.
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., and Pellerin, A. 2019. [The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments](#). *Front. Microbiol.* 10: 849.
- Kruskal, W.H., and Wallis, W.A. 1952. Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association*. 47(260): 583-621.
- Lasorsa, B., and Casas, A. 1996. A comparison of sample handling and analytical methods for the determination of acid volatile sulfides in sediment. *Marine Chemistry*. 52(3-4): 211-220.
- Lin, C.Y., Bradbury, H.J., Antler, G., Burdige, D.J., Bennett, T.D., Li, S., and Turchyn, A.V. 2022. Sediment mineralogy influences the rate of microbial sulfate reduction in marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*. 598: 117841.
- Lutz, M.A., Brigham, M.E., and DiPasquale, M.M. 2008. Procedures for Collecting and Processing Streambed Sediment and Pore Water for Analysis of Mercury as Part of the National Water-Quality Assessment Program. USGS.
- Martinez-Garcia, E., Carlsson, M.S., Sanchez-Jerez, P., Sánchez-Lizaso, J.L., Sanz-Lazaro, C., and Holmer, M. 2015. Effect of sediment grain size and bioturbation on decomposition of organic matter from aquaculture. *Biogeochemistry*. 125(1): 133-148.
- Millero, F., Hubinger, S., Fernandez, M., and Garnett, S. 1987. [Oxidation of H₂S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength](#). *Environ. Sci. Technol.* 21(5): 439-443.
- MPO. 2018a. [Règlement sur les activités d'aquaculture - Document d'orientation](#).
- MPO. 2018b. [Règlement sur les activités d'aquaculture - Document d'orientation. Annexe 8: Protocoles du Programme de la surveillance de la DBO relatifs à la Surveillance environnementale des poissons à nageoires en Colombie-Britannique](#).
-

-
- NB DELG. 2004. Standard Operating Practices for the Environmental Monitoring Program of the Environmental Management Guidelines for the Marine Finfish Cage Aquaculture Industry in New Brunswick.
- NB DELG. 2018. Standard Operating Practices for the Environmental Monitoring of the Marine Finfish Aquaculture Industry in New Brunswick.
- Nedwell, D.B, and Floodgate, G.D. 1972. [Temperature-induced changes in the formation of sulphide in marine sediment](#). Marine Biology. 14: 18-24.
- NS DFA. 2021. Standard Operating Procedures for the Environmental Monitoring of Marine Aquaculture Sites in Nova Scotia.
- Page, F.H. et Wong, D.K.H. Sous presse. Considérations relatives au biais et à la précision associés aux mesures par EIS des sulfures « libres » dans les sédiments. Secr. can. des avis. sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/017.
- Siang, H., Tahir, N., Malek, A., and Isa, M. 2017. [Breakdown of hydrogen sulfide in seawater under different ratio of dissolved oxygen/hydrogen sulfide](#). Malaysian Journal of Analytical Sciences. 21(5): 1016-1027.
- Tisserand, D., Guéron, S., Razimbaud, S., Findling, N., and Charlet, L. 2021. Acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals: A new miniaturized 'purge and trap' system for laboratory and field measurements. Talanta. 233:122490.
- Wildish, D.J., Hargrave, B.T., and Pohle, G. 2001. Cost-effective monitoring of organic enrichment resulting from salmon mariculture. ICES Journal of Marine Science. 58: 469-476.
- Wildish, D., Akagi, H., Hamilton, N., and Hargrave, B. 1999. A Recommended Method for Monitoring Sediments to Detect Organic Enrichment from Mariculture in the Bay of Fundy. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. No. 2286: iii + 31 p.
- Wildish, D., Akagi, H., Hargrave, B., and Strain, P. 2004. Inter-laboratory Calibration of Redox Potential and Total Sulfide Measurements in Interfacial Marine Sediments and the Implications for Organic Enrichment Assessment. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 2546: iii + 25 p.
- Wong, D., Page, F.H. 2025. Aperçu de la méthode de mesure des sulfures dans les échantillons de sédiments marins par électrode à ions spécifiques (EIS) et variantes de sa mise en œuvre. Secr. can. des avis sci. du MPO. Doc. de rech. 2025/015. iv + 62 p.
- Wong, D., and Page, F. Sous presse. Development and validation of a microplate method for the quantification of free sulfide in marine sediment porewater.

ANNEXE 1. DONNÉES SUR LES SÉDIMENTS UTILISÉS DANS LES EXPÉRIENCES

Tableau A1.1. Données sur le prélèvement.

Paramètre	Lime Kiln (N.-B.)					Baie Oak (N.-B.)*	Shelburne (N.-É.)
	Cage 5 (5 min)	Cage 9 (5 min)	Cage 5 (3 h)	Cage 9 (3 h)	Cage 5 (24 h)		
Coordonnées des sites d'échantillonnage	N45 03,686' O66 49,971'	N45 03,605' O66 49,995'	N45 03,680' O 66 49,981'	N45 03,608' O66 49,970'	N45 03,686' O66 49,978'	45°12'51,81"N 67°11' 46,87"O 45°12'52,37"N 67°11'41,50"O	43°43'09,7"N 65°19'18,6"O
Profondeur de prélèvement	Non enregistrée - milieu subtidal	Non enregistrée - milieu subtidal	17,2 m - milieu subtidal	15,4 m - milieu subtidal	~ 16 m - milieu subtidal	0 m - intertidal, avec exposition à l'air	Non enregistrée - milieu subtidal
Type d'eau	Eau de mer, salinité non déterminée					Eau saumâtre, salinité non déterminée	Eau de mer, salinité non déterminée
Type d'échantillonneur	Benne Ponar	Benne, type non indiqué				Écope à main	Benne Ponar
Caractéristiques des sédiments	Non enregistrées	Non enregistrées	Boue brun foncé/noir, avec coquilles de moule, contenant de la nourriture et des matières fécales	Boue noire avec beaucoup d'aliments et de matières fécales, et avec dégazage	Non enregistrées	Non enregistrées	Non enregistrées
Type de conteneur d'échantillon, volume et joint d'étanchéité	10 L, seaux en plastique blanc (PEHD), couvercles scellables. Échantillons de sédiment recueillis dans des seaux scellés avec des volumes variables de vide.						
Conditions de préentreposage	Aucun entreposage, échantillons analysés immédiatement après le prélèvement		Échantillons conservés à la température ambiante après le prélèvement, et pendant le transport jusqu'à la SBSA. Traités dans les 3 h suivant le prélèvement.		Échantillons conservés à la température ambiante après le prélèvement, et pendant le transport jusqu'à la SBSA. Entreposés à ~ 4 °C jusqu'au traitement 24 h après le prélèvement.	Conservés à la température ambiante après le prélèvement et pendant le transport jusqu'à la SBSA. Entreposés à ~ 4 °C jusqu'au traitement.	Conservés à la température ambiante après le prélèvement et entreposés à ~ 4 °C. Transportés à la SBSA à la température ambiante. Entreposés à ~ 4 °C jusqu'au traitement.
Caractérisation de la granulométrie	N	N	O	O	O	O [#]	N
Métaux traces	N	N	O	O	O	O	O
Eau interstitielle	1) Prélèvement : Perte potentielle de l'intégrité des sédiments et de l'eau interstitielle lors de l'échantillonnage à l'aide des méthodes de prélèvement susmentionnées. 2) Entreposage : Perte potentielle de l'intégrité des sédiments et séparation de l'eau interstitielle pendant l'entreposage – n'était pas un problème, car les sédiments ont été homogénéisés avant l'analyse.						

* = Les sédiments de la baie Oak utilisés dans les expériences ont été prélevés à deux reprises. Un seul jeu de coordonnées GPS a été enregistré par le préposé au prélèvement des échantillons. Toutefois, il a été indiqué que les sites d'échantillonnage étaient très similaires dans l'espace et que ces coordonnées étaient donc représentatives de tous les échantillons utilisés.

= Mesure de la granulométrie uniquement pour les sédiments utilisés dans l'expérience 1 (échantillons 1 et 2), c'est-à-dire avec l'entreposage de sédiments non scellés sous vide.

SBSA = Station biologique de St. Andrews, au Nouveau-Brunswick.

Tableau A1.2. Métaux traces. Analyse réalisée par RPC – Fredericton (N.-B.), qui a utilisé ses PON internes, avec références aux méthodes EPA 3050B et EPA 200.8/EPA 200.7.

Analyte	Unité	Lime Kiln (N.-B.)					Baie Oak (N.-B.)				Shelburne (N.-É.)
		Cage 5 (5 min)	Cage 9 (5 min)	Cage 5 (3 h)	Cage 9 (3 h)	Cage 5 (24 h)	Échantillon A*	Échantillon B [§]	Échantillon n° 1	Échantillon n° 2	
Aluminium	mg/kg	NR	NR	19 600	13 000	18 600	11 500	11 850	12 800	12 500	10 600
Antimoine	mg/kg	NR	NR	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,2	0,1	< 0,1
Arsenic	mg/kg	NR	NR	9	5	8	9	14,5	17	9	10
Baryum	mg/kg	NR	NR	63	42	61	27	38	24	34	50
Béryllium	mg/kg	NR	NR	1,0	0,7	1,0	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5
Bismuth	mg/kg	NR	NR	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Bore	mg/kg	NR	NR	43	37	43	14	21,5	17	11	80
Cadmium	mg/kg	NR	NR	0,41	0,34	0,41	0,34	0,87	0,17	0,51	0,62
Calcium	mg/kg	NR	NR	13 200	26 600	19 900	13 400	42 750	2 370	29 000	5 090
Chrome	mg/kg	NR	NR	37	26	35	25	25,5	25	27	27
Cobalt	mg/kg	NR	NR	11,8	7,5	11,0	9,6	10,6	9,4	9,6	5,7
Cuivre	mg/kg	NR	NR	95	53	74	26	34,5	23	32	18
Fer	mg/kg	NR	NR	30 800	19 900	28 800	24 600	24 850	24 900	25 900	19 200
Plomb	mg/kg	NR	NR	22,6	14,0	21,1	11,1	12,75	20,6	10,7	21,6
Lithium	mg/kg	NR	NR	38,7	25,0	37,1	27,2	27,55	29,1	29,2	26,4
Magnésium	mg/kg	NR	NR	11 800	10 300	12 200	7 610	7 980	6 940	8 560	8 800
Manganèse	mg/kg	NR	NR	368	255	349	259	457	232	400	224
Molybdène	mg/kg	NR	NR	3,2	5,1	4,4	1,6	1,9	1,6	1,3	3,7
Nickel	mg/kg	NR	NR	31	20	29	28	26	27	29	21
Potassium	mg/kg	NR	NR	5 640	4 510	5 710	1 860	2 090	2 180	1 570	4 180
Rubidium	mg/kg	NR	NR	29,0	20,0	27,8	13,5	14,7	16,6	11,5	21,2
Sélénium	mg/kg	NR	NR	1	< 1	1	< 1	1,5	< 1	< 1	2
Argent	mg/kg	NR	NR	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1
Sodium	mg/kg	NR	NR	25 700	32 600	29 700	4 430	8 095	6 060	5 570	24 600
Strontium	mg/kg	NR	NR	88	151	114	92	233	25	144	57
Tellure	mg/kg	NR	NR	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Thallium	mg/kg	NR	NR	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	< 0,1	0,2
Étain	mg/kg	NR	NR	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Uranium	mg/kg	NR	NR	2,0	3,0	2,4	1,7	2,15	1,8	1,9	1,8
Vanadium	mg/kg	NR	NR	51	33	47	28	27,5	33	29	32
Zinc	mg/kg	NR	NR	181	327	229	165	313	80	245	54

NR = non réalisée.

* = Échantillon A de la baie Oak utilisé dans les expériences de temps d'immersion avec la SAOB et de stabilité à l'entreposage avec scellement sous vide.

§ = Échantillon B de la baie Oak utilisé dans les expériences de stabilité à l'entreposage avec scellement sous vide.

= Les échantillons 1 et 2 de la baie Oak ont été utilisés dans les expériences de stabilité à l'entreposage sans scellement sous vide.

Tableau A1.3. Taille des grains. Analyse réalisée par RPC – Fredericton (N.-B.) à l'aide de leur méthode interne basée sur : Walton, A (1978). Methods for Sampling and Analysis of Marine Sediments and Dredged Materials – Ocean Dumping Report 1. Department of Fisheries and the Environment.

Granulométrie (échelle PHI)	Unité	SD	Lime Kiln (N.-B.)					Baie Oak (N.-B.)				Shelburne (N.-É.)
			Cage 5 (5 min)	Cage 9 (5 min)	Cage 5 (3 h)	Cage 9 (3 h)	Cage 5 (24 h)	Échantillo n A *	Échantillo n B \$	Échantillo n n° 1	Échantillo n n° 2	
PHI -2 (4 mm)	% plus fin	0,1	NR	NR	100,	100,	100,	NR	NR	96,6	98,9	NR
PHI -1 (2 mm)	% plus fin	0,1	NR	NR	99,9	100,	99,9	NR	NR	92,0	87,6	NR
PHI 0 (1 mm)	% plus fin	0,1	NR	NR	99,8	99,8	99,8	NR	NR	88,0	72,5	NR
PHI 1 (0,5 mm)	% plus fin	0,1	NR	NR	99,6	99,2	99,4	NR	NR	85,2	52,7	NR
PHI 2 (0,25 mm)	% plus fin	0,1	NR	NR	98,8	96,9	97,7	NR	NR	79,0	31,5	NR
PHI 3 (0,125 mm)	% plus fin	0,1	NR	NR	98,1	94,4	95,8	NR	NR	57,9	24,0	NR
PHI 4 (62,5 µm)	% plus fin	0,1	NR	NR	96,2	92,5	93,9	NR	NR	33,7	19,4	NR
PHI 5 (31,25 µm)	% plus fin	0,1	NR	NR	90,5	91,9	91,2	NR	NR	24,4	16,9	NR
PHI 6 (15,6 µm)	% plus fin	0,1	NR	NR	73,1	69,6	71,7	NR	NR	18,6	13,7	NR
PHI 7 (7,8 µm)	% plus fin	0,1	NR	NR	47,7	37,0	35,9	NR	NR	13,6	6,6	NR
PHI 8 (3,9 µm)	% plus fin	0,1	NR	NR	38,9	28,1	25,2	NR	NR	11,4	3,7	NR
PHI 9 (1,9 µm)	% plus fin	0,1	NR	NR	16,3	17,9	8,2	NR	NR	9,5	0,7	NR
Gravier	%	0,1	NR	NR	< 0,1	< 0,1	< 0,1	NR	NR	8,0	12,4	NR
Sable	%	0,1	NR	NR	3,7	7,5	6,0	NR	NR	58,3	68,2	NR
Limon	%	0,1	NR	NR	57,3	64,4	68,6	NR	NR	22,3	15,7	NR
Argile	%	0,1	NR	NR	38,9	28,1	25,2	NR	NR	11,4	3,7	NR

SD = seuil de déclaration.

NR = non réalisée.

* = Échantillon A de la baie Oak utilisé dans les expériences de temps d'immersion avec SAOB et de stabilité à l'entreposage avec scellement sous vide.

\$ = Échantillon B de la baie Oak utilisé dans les expériences de stabilité à l'entreposage avec scellement sous vide.

= Les échantillons 1 et 2 de la baie Oak ont été utilisés dans les expériences de stabilité à l'entreposage sans scellement sous vide.

ANNEXE 2. GRAPHIQUE COMPOSITE DE LA STABILITÉ DES SULFURES LIBRES TOTAUX NORMALISÉ DANS LES SEDIMENTS EXAMINÉS

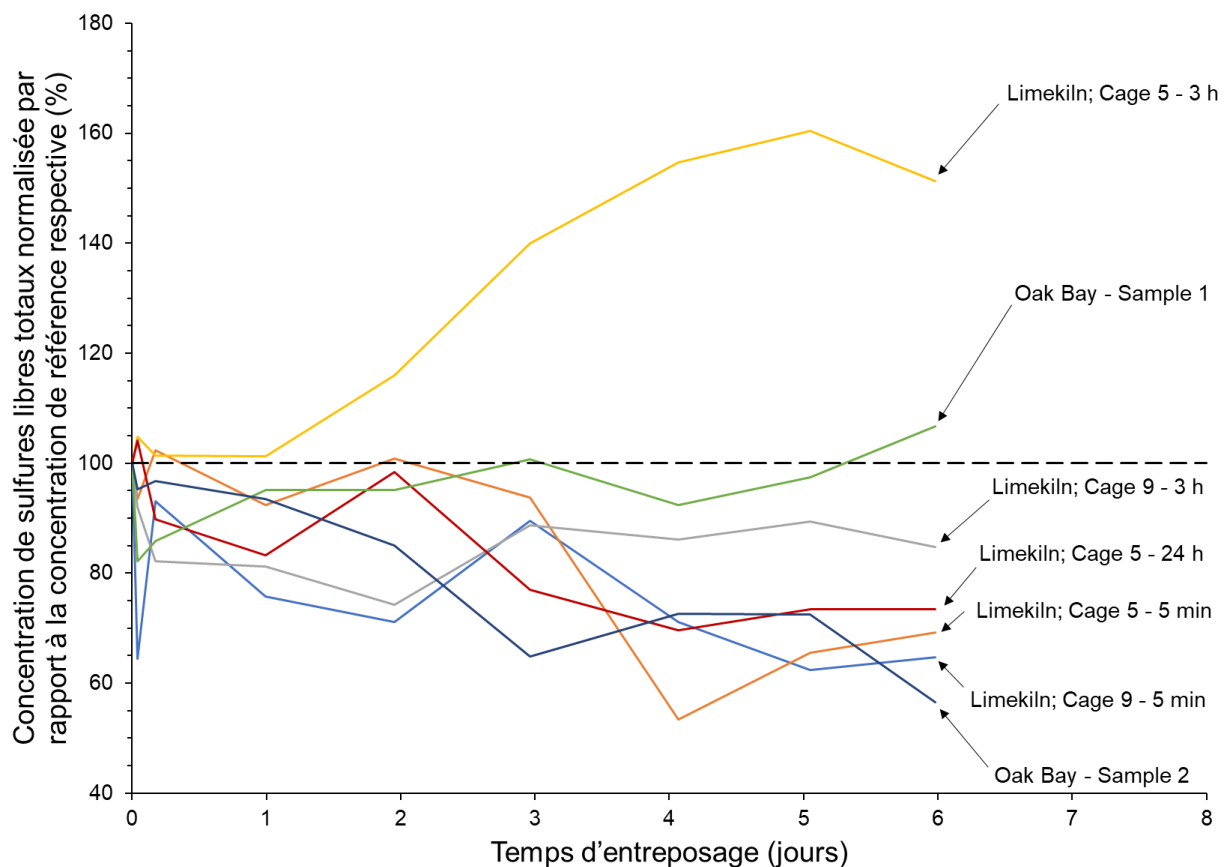


Figure A2.1. Graphique composite des concentrations normalisées de sulfures libres totaux en fonction du temps après l'analyse de référence. On a normalisé les concentrations de sulfures libres totaux en divisant chaque concentration obtenue à un temps donné par la concentration de référence respective et en multipliant par 100 %. Les concentrations de référence ont donc une valeur de 100 %.

ANNEXE 3. STATISTIQUES ASSOCIÉES AUX ANALYSES DE STABILITÉ À L'ENTREPOSAGE

Afin de vérifier la signification statistique résultant de l'entreposage des échantillons de sédiment, les tests statistiques suivants ont été réalisés à l'aide de la version 24 du logiciel SPSS (IBM Corp., USA) :

1. Analyse de variance bilatérale – les hypothèses nulles sont :
 - a. la durée d'entreposage n'aura pas d'effet significatif sur la concentration de sulfures libres totaux;
 - b. le type d'échantillon n'aura pas d'effet significatif sur la concentration de sulfures libres totaux;
 - c. l'interaction entre la durée d'entreposage et le type d'échantillon n'aura pas d'effet significatif sur la concentration de sulfures libres totaux.
2. L'analyse de variance unilatérale des rangs de Kruskal-Wallis (Kruskal et Wallis, 1952) avec test de comparaisons multiples postérieures de Dunn (Dunn, 1964). L'hypothèse nulle pour cet essai était :
 - a. les rangs moyens des groupes sont identiques.

Analyse de variance bilatérale

Deux tests distincts ($\alpha = 0,050$) ont été réalisés, car deux régimes d'entreposage légèrement différents ont été utilisés au cours de ces expériences (voir le tableau 1 de la présente annexe).

Le premier test a comparé les échantillons des cages 5 et 9 de la baie Lime Kiln (3 h) et la cage 5 de la baie Lime Kiln (24 h) et les échantillons 1 et 2 de la baie Oak (35 jours). Ces résultats ont montré qu'il y avait une interaction significative entre le type d'échantillon et la durée d'entreposage pour les concentrations de sulfures libres totaux, $F(df \text{ entre } 32, \text{ en deçà de } 90) = 8,304, p = 0,000$. Cependant, l'analyse simple des principaux effets a indiqué qu'il n'y avait pas d'effet significatif de la durée d'entreposage sur les concentrations de sulfures libres totaux ($p = 0,061$). Cela contraste avec le type d'échantillon, pour lequel on a constaté un effet significatif ($p = 0,000$) sur les concentrations de sulfures libres totaux.

La deuxième analyse de variance bilatérale a été réalisée sur les échantillons de la baie Lime Kiln prélevés dans les cages 5 et 9 (5 min). Les résultats ont montré qu'il y avait à nouveau une interaction significative entre le type d'échantillon et la durée d'entreposage pour les concentrations de sulfures libres totaux, $F(8, 36) = 3,1016, p = 0,009$. L'analyse des effets principaux a montré un effet significatif du type d'échantillon ($p = 0,000$) et de la durée d'entreposage ($p = 0,000$) sur les concentrations de sulfures libres totaux.

Analyse de variance unilatérale de Kruskal-Wallis

Les résultats pour chacun des échantillons étudiés ont montré que l'échantillon 1 de la baie Oak (35 j) et les échantillons de la cage 9 de la baie Lime Kiln (3 h) n'ont pas rejeté l'hypothèse nulle, $H(8) = 12,964, p = 0,113$ et $H(8) = 11,981, p = 0,152$, respectivement.

Toutefois, les autres échantillons ont rejeté l'hypothèse nulle : échantillon 2 de la baie Oak (35 j), $H(8) = 21,597, p = 0,006$; cage 5 de la baie Lime Kiln (5 min), $H(8) = 17,818, p = 0,023$; cage 9 de la baie Lime Kiln (5 min), $H(8) = 20,775, p = 0,008$; cage 5 de la baie Lime Kiln (3 h), $H(8) = 21,970, p = 0,005$; et cage 5 de la baie Lime Kiln (24 h), $H(8) = 19,075, p = 0,014$.

Pour ce qui est du test des comparaisons multiples postérieures, seuls les résultats de comparaisons par paire avec les groupes de référence sont présentés (tableau 6). Le logiciel SPSS n'a pas effectué de test de Dunn sur l'échantillon 1 de la baie Oak et l'échantillon de la cage 9 de la baie Lime Kiln (3 h), puisqu'ils n'avaient pas permis de rejeter l'hypothèse nulle de

Kruskal-Wallis. Les résultats du test de Dunn ont montré qu'il y avait des différences significatives ($p < 0,05$) observées entre 72 h et 144 h d'entreposage sur les concentrations de sulfures libres totaux dans l'échantillon 2 de la baie Oak, de la cage 5 de la baie Lime Kiln (3 h) et de la cage 5 de la baie Lime Kiln (24 h). La cage 5 de la baie Lime Kiln (5 min) a montré une différence significative ($p < 0,05$) seulement à 96 h, tandis que la cage 9 de la baie Lime Kiln a montré une différence significative à 1 h, 48 h, et entre 96 et 144 h.

Tableau A3.1. Résultats du test de Dunn postérieur au test de Kruskal-Wallis montrant les différences entre les groupes par rapport à la valeur de référence.

Comparaison des temps d'entreposage	Échantillon 2 de la baie Oak (35 j)	Cage 5 de la baie Lime Kiln (3 h)	Cage 5 de la baie Lime Kiln (24 h)	Comparaison des temps d'entreposage	Cage 5 de la baie Lime Kiln (5 min)	Cage 9 de la baie Lime Kiln (5 min)
0 – 3 h	0,700	0,396	0,719	0 – 1 h	0,817	0,018*
0 – 6 h	0,738	0,625	0,410	0 – 5 h	0,700	0,918
0 – 24 h	0,681	0,681	0,181	0 – 24 h	0,959	0,181
0 – 48 h	0,198	0,181	0,959	0 – 48 h	0,410	0,051**
0 – 72 h	0,006*	0,024*	0,057**	0 – 72 h	0,918	0,837
0 – 96 h	0,035*	0,005*	0,012*	0 – 96 h	0,035*	0,064
0 – 120 h	0,031*	0,002*	0,027*	0 – 120 h	0,100	0,005*
0 – 144 h	0,002*	0,007*	0,031*	0 – 144 h	0,123	0,005*

* = Signification statistique ($p < 0,05$).

** = Cette valeur est à la limite de la signification statistique ($p < 0,05$), et elle est donc considérée comme significative.

ANNEXE 4 . STATISTIQUES ASSOCIÉES AUX ANALYSES DES ÉCHANTILLONS SCELLÉS SOUS VIDE

Afin de vérifier la signification statistique résultant de l'entreposage des échantillons de sédiment sous vide, les tests statistiques suivants ont été effectués à l'aide de la version 24 du logiciel SPSS (IBM Corp., USA) :

1. Analyse de variance bilatérale – les hypothèses nulles sont :
 - a. la durée d'entreposage n'aura pas d'effet significatif sur la concentration de sulfures libres totaux;
 - b. le type d'échantillon n'aura pas d'effet significatif sur la concentration de sulfures libres totaux;
 - c. l'interaction entre la durée d'entreposage et le type d'échantillon n'aura pas d'effet significatif sur la concentration de sulfures libres totaux.
2. L'analyse de variance unilatérale des rangs de Kruskal-Wallis (Kruskal et Wallis, 1952) avec test de comparaisons multiples postérieures de Dunn (Dunn, 1964). L'hypothèse nulle pour cet essai était :
 - a. les rangs moyens des groupes sont identiques.

Analyse de variance bilatérale

L'analyse de variance bilatérale a été réalisée en utilisant les concentrations de sulfures libres totaux en logarithme 10 ($\log_{10}$). Les analyses ont été utilisées pour tester les effets d'interaction entre la durée et la température d'entreposage, ainsi que les effets principaux de la durée et de la température d'entreposage.

L'analyse des sédiments de Shelburne n'a pas détecté d'interaction significative ($\alpha = 0,050$) lorsque les analyses ont été limitées aux échantillons scellés sous vide et entreposés à la température ambiante, à 10 °C et à 0 °C ($F(df \text{ entre } 16, df \text{ en deçà de } 54) = 0,4185, p = 0,971$).

L'analyse des effets principaux a également montré que la durée et la température d'entreposage n'avaient pas d'effet significatif ($\alpha = 0,050$) sur la concentration de sulfures libres totaux ($p = 0,174$ et $p = 0,260$, respectivement).

Pour les échantillons A et B de la baie Oak, les deux échantillons ont présenté une interaction significative entre la durée et la température d'entreposage pour les concentrations de sulfures libres totaux, $F(24, 72) = 3,643, p = 0,000$ pour l'échantillon A, et $F(24, 72) = 3,922, p = 0,000$ pour l'échantillon B. L'analyse des effets principaux a montré que pour les deux échantillons, la durée et la température d'entreposage avaient des effets significatifs sur les concentrations de sulfures libres totaux, $p = 0,000$.

Analyse de variance unilatérale de Kruskal-Wallis

L'analyse de variance unilatérale de Kruskal-Wallis a été utilisée pour tester les différences dans les concentrations de sulfures libres totaux mesurées à différents temps.

L'analyse effectuée sur les sédiments scellés sous vide de Shelburne n'a pas permis de rejeter l'hypothèse nulle ($\alpha = 0,05$), selon laquelle les concentrations moyennes de sulfures libres totaux étaient différentes en fonction de la durée d'entreposage, de sorte que la variation de la distribution temporelle des concentrations de sulfures libres totaux entreposés à une température donnée est considérée comme le résultat d'échantillons tirés d'une population unique ayant une moyenne et une variance communes (pour la température ambiante, 10 °C et 0 °C; $H(8) = 3,967, p = 0,860$, $H(8) = 7,185, p = 0,517$ et $H(8) = 8,010, p = 0,432$, respectivement).

Pour l'échantillon A de la baie Oak (478 μM), l'hypothèse nulle d'absence de différence temporelle a été rejetée pour les échantillons scellés à la température ambiante ($F(8) = 22,913$, $p = 0,003$), non scellés à la température ambiante ($F(8) = 17,421$, $p = 0,026$) et scellés à 0 °C ($F(8) = 21,147$, $p = 0,007$). L'hypothèse nulle n'a toutefois pas été rejetée pour les échantillons scellés à 10 °C ($F(8) = 14,745$, $p = 0,064$), par une faible marge de probabilité (c.-à-d. $p = 0,64$, ce qui est à peine plus élevé que $p = 0,05$). L'analyse des données de l'échantillon B de la baie Oak (1 700 μM) a rejeté l'hypothèse nulle d'absence de variation temporelle pour toutes les conditions d'entreposage : échantillons scellés à la température ambiante ($F(8) = 22,205$, $p = 0,005$; échantillons non scellés à la température ambiante $F(8) = 18,752$, $p = 0,016$; échantillons scellés à 10 °C $F(8) = 16,764$, $p = 0,033$ et échantillons scellés à 0 °C $F(8) = 23,859$, $p = 0,002$.

Pour le test de comparaisons multiples postérieur, seuls les résultats de comparaison par paire avec les groupes de référence sont présentés dans le tableau 1 de la présente annexe. Le logiciel SPSS n'a pas effectué le test de Dunn sur les échantillons de sédiment de Shelburne, ni sur l'échantillon A de la baie Oak entreposé à 10 °C, puisqu'ils n'avaient pas permis de rejeter l'hypothèse nulle de Kruskal-Wallis. Les résultats du test de Dunn ont montré qu'il y avait des différences significatives, bien qu'il n'y ait pas de tendance claire dans les résultats obtenus, à l'exception de l'entreposage à la température ambiante (scellé et non scellé) pour l'échantillon du sédiment B.

Tableau A4.1. Résultats du test de Dunn postérieur au test de Kruskal-Wallis montrant les différences entre les groupes comparés au groupe témoin (valeur de référence) dans les échantillons de sédiment contenant 478 et 1 700 μM de sulfures libres totaux.

Comparaison des temps d'entreposage	Échantillon A (478 μM)			Échantillon B (1 700 μM)			
	Température ambiante	Température ambiante (non scellé)	0 °C	Température ambiante	Température ambiante (non scellé)	10 °C	0 °C
	.003	.026	.007	.005	.016	.033	.002
0 – 3 h	0,758	0,877	0,002*	0,237	0,237	0,227	0,471
0 – 6 h	0,537	0,269	0,003*	0,000*	0,003*	0,060	0,040*
0 – 24 h	0,018	0,396	0,198	0,011*	0,007*	0,181	0,328
0 – 48 h	0,004*	0,292	0,258	0,006*	0,014*	0,111	0,027*
0 – 72 h	0,000*	0,076	0,918	0,016*	0,018*	0,001*	0,002*
0 – 96 h	0,064	0,157	0,040*	0,100	0,440	0,064	0,280
0 – 120 h	0,024*	0,341	0,015*	0,719	0,537	0,024*	0,003*
0 – 144 h	0,136	0,190	0,237	0,217	0,410	0,002*	0,000*

* = signification statistique ($p < 0,05$).

**ANNEXE 5. EFFET DE LA CONCENTRATION DE SULFURES LIBRES TOTAUX
DANS LES SÉDIMENTS PRÉLEVÉS À SHELBURNE (N.-É.) ET LA BAIE OAK
(N.-B.) IMMERGÉS DANS UNE SOLUTION ANTIOXYDANTE SULFURÉE (SAOB)**

Tableau A5.1. Baie Oak (N.-B.).

Temps après l'ajout de SAOB (min)	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
1 (Valeur de référence)	561	489	422	491	69,515	40,134
3	515	512	434	487	45,924	26,514
5	476	519	496	497	21,517	12,423
7	446	496	500	481	30,089	17,372
9	428	453	508	463	40,927	23,629
11	419	431	434	428	7,937	4,583
13	396	428	431	418	19,399	11,200
15	387	399	453	413	35,157	20,298
17	382	416	419	406	20,551	11,865
19	348	379	393	373	23,029	13,296
21	318	377	366	354	31,374	18,114
22	318	363	348	343	22,913	13,229
25	324	353	346	341	15,133	8,737
27	292	341	343	325	28,885	16,677
29	282	348	334	321	34,775	20,078
31	282	339	327	316	30,050	17,349

Tableau A5.2. Shelburne (N.-É.).

Temps après l'ajout de SAOB (min)	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
1 (Valeur de référence)	144	134	150	143	8,083	4,667
3	223	193	216	211	15,695	9,062
5	253	247	258	253	5,508	3,180
7	288	287	297	291	5,508	3,180
9	316	300	321	312	10,970	6,333
11	342	302	317	320	20,207	11,667
13	350	309	314	324	22,368	12,914
15	365	306	328	333	29,816	17,214
17	370	330	319	340	26,839	15,496
19	352	333	333	339	10,970	6,333
21	355	316	338	336	19,553	11,289
22	357	320	340	339	18,520	10,693
25	360	328	345	344	16,010	9,244
27	365	323	333	340	21,939	12,667
29	373	318	338	343	27,839	16,073
31	362	325	338	342	18,771	10,837

**ANNEXE 6. DONNÉES SUR LA STABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE
SULFURES LIBRES TOTAUX DANS DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENT NON
SCÉLLÉS SOUS VIDE, PRÉLEVÉS DANS LA BAIE LIME KILN (N.-B.) ET LA BAIE
OAK (N.-B.), ENTREPOSÉS À ENVIRON +4 °C PENDANT 6 JOURS**

Tableau A6.1. Lime Kiln (N.-B.) – cage 5, échantillon traité 5 min après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	5 120	3 110	3 190	3 807	1 138,083	657,1
1 h	3 850	3 440	3 390	3 560	252,389	145,7
5 h	4 870	3 440	3 380	3 897	843,465	487,0
1 jour	3 990	3 160	3 400	3 517	427,122	246,6
2 jours	4 180	3 680	3 650	3 837	297,714	171,9
3 jours	3 000	4 060	3 640	3 567	533,791	308,2
4 jours	2 450	2 000	1 650	2 033	401,040	231,5
5 jours	2 750	2 170	2 560	2 493	295,691	170,7
6 jours	3 130	2 440	2 340	2 637	430,155	248,4

Tableau A6.2. Lime Kiln (N.-B.) – cage 9, échantillon traité 5 min après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	337	289	238	288	49,508	28,6
1 h	150	195	212	186	32,036	18,5
5 h	265	247	292	268	22,650	13,1
1 jour	217	232	205	218	13,528	7,8
2 jours	230	211	174	205	28,478	16,4
3 jours	266	266	242	258	13,856	8,0
4 jours	202	220	193	205	13,748	7,9
5 jours	194	187	158	180	19,088	11,0
6 jours	185	185	189	186	2,309	1,3

Tableau A6.3. Lime Kiln (N.-B.) – cage 5, échantillon traité 3 h après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	6 440	6 500	6 390	6 443	55,076	31,8
3 h	6 890	6 770	6 590	6 750	150,997	87,2
6 h	6 590	6 910	6 110	6 537	402,658	232,5
1 jour	6 110	6 910	6 560	6 527	401,040	231,5
2 jours	8 200	7 560	6 670	7 477	768,397	443,6
3 jours	8 480	9 400	9 180	9 020	480,416	277,4
4 jours	10 900	10 700	8 310	9 970	1 441,076	832,0
5 jours	11 200	9 720	10 100	10 340	768,635	443,8
6 jours	10 600	8 900	9 750	9 750	850,000	490,7

Tableau A6.4. Lime Kiln (N.-B.) – cage 9, échantillon traité 3 h après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	4 260	4 190	4 190	4 213	40,415	23,3
3 h	4 120	3 770	3 740	3 877	211,266	122,0
6 h	4 060	3 190	3 140	3 463	517,333	298,7
1 jour	3 390	3 050	3 830	3 423	391,067	225,8
2 jours	2 970	3 350	3 070	3 130	196,977	113,7
3 jours	4 260	3 480	3 480	3 740	450,333	260,0
4 jours	3 830	2 740	4 320	3 630	808,764	466,9
5 jours	4 030	3 800	3 470	3 767	281,484	162,5
6 jours	3 680	3 360	3 680	3 573	184,752	106,7

Tableau A6.5. Lime Kiln (N.-B.) – cage 5, échantillon traité 24 h après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	5 490	5 400	5 180	5 357	159,478	92,1
3 h	5 770	5 720	5 240	5 577	292,632	169,0
6 h	4 760	5 590	4 080	4 810	756,241	436,6
1 jour	4 880	4 470	4 030	4 460	425,088	245,4
2 jours	4 920	5 000	5 880	5 267	532,666	307,5
3 jours	4 170	4 270	3 920	4 120	180,278	104,1
4 jours	4 190	3 460	3 540	3 730	400,375	231,2
5 jours	4 370	3 710	3 710	3 930	381,051	220,0
6 jours	3 940	4 490	3 370	3 933	560,030	323,3

Tableau A6.6. Baie Oak (N.-B.) – échantillon 1, échantillon traité 35 jours après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	306	303	291	300	7,937	4,583
1 h	265	238	237	247	15,885	9,171
5 h	271	250	251	257	11,846	6,839
1 jour	251	286	319	285	34,005	19,633
2 jours	283	275	298	285	11,676	6,741
3 jours	263	309	334	302	36,014	20,793
4 jours	283	302	246	277	28,478	16,442
5 jours	319	274	284	292	23,629	13,642
6 jours	272	333	355	320	43,000	24,826

Tableau A6.7. Baie Oak (N.-B.) – échantillon 2, échantillon traité 35 jours après le prélèvement.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	928	1 120	912	987	115,747	66,826
1 h	855	1 050	913	939	100,132	57,811
5 h	1 050	903	911	955	82,658	47,723
1 jour	1 020	809	937	922	106,297	61,370
2 jours	887	763	866	839	66,365	38,316
3 jours	727	598	593	639	75,963	43,857
4 jours	789	644	716	716	72,501	41,858
5 jours	610	762	774	715	91,418	52,780
6 jours	558	643	472	558	85,500	49,364

**ANNEXE 7. DONNÉES SUR LA STABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE
SULFURES LIBRES TOTAUX DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENT
SCÉLÉS SOUS VIDE, PRÉLEVÉS À SHELBURNE (N.-É.), ET ENTREPOSÉS À
DIVERSES TEMPÉRATURES PENDANT 6 JOURS**

Tableau A7.1. Température ambiante, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	201, 331	237, 345	146, 338	195, 338	45,829, 7,000	26,460, 4,041
3 h	194, 332	192, 355	285, 315	224, 334	53,126, 20,075	30,672, 11,590
6 h	200, 324	237, 277	290, 344	242, 315	45,236, 34,395	26,117, 19,858
1 jour	190, 317	265, 334	285, 339	247, 330	50,083, 11,533	28,916, 6,658
2 jours	208, 320	246, 349	309, 357	254, 342	51,013, 19,468	29,452, 11,240
3 jours	226, 358	269, 321	265, 374	253, 351	23,756, 27,185	13,715, 15,695
4 jours	176, 329	228, 315	236, 336	213, 327	32,578, 10,693	18,809, 6,173
5 jours	142, 309	234, 308	293, 347	223, 321	76,099, 22,234	43,936, 12,837
6 jours	172, 316	209, 269	273, 327	218, 304	51,098, 30,806	29,501, 17,786

Tableau A7.2. 10 °C, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	201, 331	237, 345	146, 338	195, 338	45,829, 7,000	26,460, 4,041
3 h	210, 355	252, 358	225, 315	229, 343	21,284, 24,007	12,288, 13,860
6 h	198, 360	168, 355	290, 360	219, 358	63,571, 2,887	36,703, 1,667
1 jour	166, 305	196, 287	205, 314	189, 302	20,421, 13,748	11,790, 7,937
2 jours	171, 306	251, 339	304, 339	242, 328	66,955, 19,053	38,657, 11,000
3 jours	157, 323	207, 311	275, 368	213, 334	59,228, 30,050	34,196, 17,349
4 jours	194, 351	248, 329	295, 359	246, 346	50,540, 15,535	29,180, 8,969
5 jours	188, 289	163, 295	239, 315	197, 300	38,734, 13,614	22,363, 7,860
6 jours	153, 265	196, 253	176, 313	175, 277	21,517, 31,749	12,423, 18,330

Tableau A7.3. 0 °C, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	201, 331	237, 345	146, 338	195, 338	45,829, 7,000	26,460, 4,041
3 h	197, 361	249, 345	289, 345	245, 350	46,130, 9,238	26,633, 5,333
6 h	170, 349	195, 334	230, 344	198, 342	30,139, 7,638	17,401, 4,410
1 jour	144, 307	196, 329	233, 329	191, 322	44,710, 12,702	25,813, 7,333
2 jours	190, 339	265, 360	287, 342	247, 347	50,856, 11,358	29,362, 6,557
3 jours	173, 350	228, 350	252, 318	218, 339	40,501, 18,475	23,383, 10,667
4 jours	213, 367	200, 339	285, 356	233, 354	45,786, 14,107	26,434, 8,145
5 jours	156, 304	197, 263	177, 297	177, 288	20,502, 21,932	11,837, 12,662
6 jours	171, 287	196, 267	234, 281	200, 278	31,723, 10,263	18,315, 5,925

Remarque : Le format x,y des données dans les tableaux ci-dessus correspond aux 1^{ère} et 2^e mesures lues. x = 1^{ère} mesure lue dans les 2, 4 et 6 min après l'ajout de SAOB, et y = 2^e mesure lue pour les mêmes échantillons, mais en deçà de 8, 10 et 12 min de l'ajout initial de SAOB.

**ANNEXE 8. DONNÉES SUR LA STABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE
SULFURES LIBRES TOTAUX DANS DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENT
SCELLÉS SOUS VIDE, PRÉLEVÉS DANS LA BAIE OAK (N.-B.), ET ENTREPOSÉS
À DIVERSES TEMPÉRATURES PENDANT 6 JOURS**

Tableau A8.1. Échantillon du sédiment A; température ambiante, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	479	500	455	478	22,517	13,000
3 h	490	490	583	521	53,694	31,000
6 h	642	496	567	568	73,009	42,152
1 jour	718	837	886	814	86,396	49,881
2 jours	860	962	817	880	74,474	42,997
3 jours	992	940	1 180	1 037	126,259	72,896
4 jours	796	765	664	742	69,024	39,851
5 jours	894	721	721	789	92,446	53,374
6 jours	715	737	715	722	12,702	7,333

Tableau A8.2. Échantillon du sédiment A; température ambiante, non scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	479	500	455	478	22,517	13,000
3 h	417	476	533	475	58,003	33,488
6 h	441	370	411	407	35,642	20,578
1 jour	450	365	452	422	49,662	28,672
2 jours	688	431	575	565	128,811	74,369
3 jours	611	565	588	588	23,000	13,279
4 jours	537	609	550	565	38,371	22,154
5 jours	591	533	500	541	46,069	26,598
6 jours	524	540	647	570	66,876	38,611

Tableau A8.3. Échantillon du sédiment A; 10 °C, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	479	500	455	478	22,517	13,000
3 h	303	381	592	425	149,514	86,322
6 h	426	476	456	453	25,166	14,530
1 jour	542	583	652	592	55,591	32,095
2 jours	584	584	567	578	9,815	5,667
3 jours	507	675	752	645	125,285	72,333
4 jours	512	599	430	514	84,512	48,793
5 jours	496	533	444	491	44,710	25,813
6 jours	580	647	667	631	45,567	26,308

Tableau A8.4. Échantillon du sédiment A; 0 °C, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)				É.-T.	Erreur type
	Réplicat			Moyenne		
	1	2	3			
Valeur de référence	479	500	455	478	22,517	13,000
3 h	303	316	360	326	29,872	17,247
6 h	338	347	333	339	7,095	4,096
1 jour	368	478	376	407	61,330	35,409
2 jours	394	415	412	407	11,358	6,557
3 jours	476	486	466	476	10,000	5,774
4 jours	320	409	389	373	46,694	26,959
5 jours	366	358	360	361	4,163	2,404
6 jours	369	442	414	408	36,828	21,263

Tableau A8.5. Échantillon du sédiment B; température ambiante, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)					É.-T.	Erreur type
	Réplicat				Moyenne		
	1	2	3	4			
Valeur de référence	1 850	1 780	1 600	1 570	1 700	136,382	68,191
3 h	3 210	2 890	2 810	S.É.	2 970	211,660	122,202
6 h	4 490	4 880	4 570	S.É.	4 647	205,994	118,930
1 jour	4 160	3 660	4 030	S.É.	3 950	259,422	149,778
2 jours	4 450	4 030	3 870	S.É.	4 117	299,555	172,948
3 jours	4 360	3 590	3 680	S.É.	3 877	420,991	243,059
4 jours	4 090	3 320	2 490	S.É.	3 300	800,187	461,988
5 jours	2 740	2 010	1 580	S.É.	2 110	586,430	338,575
6 jours	3 430	2 590	3 160	S.É.	3 060	428,836	247,588

Tableau A8.6. Échantillon du sédiment B; température ambiante, non scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)					É.-T.	Erreur type
	Réplicat				Moyenne		
	1	2	3	4			
Valeur de référence	1 850	1 780	1 600	1 570	1 700	136,382	68,191
3 h	2 010	2 550	2 010	S.É.	2 190	311,769	180,000
6 h	3 840	3 220	2 680	S.É.	3 247	580,460	335,128
1 jour	2 490	2 970	3 250	S.É.	2 903	384,361	221,911
2 jours	3 450	2 950	2 340	S.É.	2 913	555,908	320,953
3 jours	2 530	2 920	2 920	S.É.	2 790	225,167	130,000
4 jours	2 470	2 090	1 490	S.É.	2 017	494,099	285,268
5 jours	1 940	2 270	1 890	S.É.	2 033	206,478	119,210
6 jours	1 420	2 370	2 390	S.É.	2 060	554,346	320,052

Tableau A8.7. Échantillon du sédiment B; 10 °C, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)					É.-T.	Erreur type
	Réplicat				Moyenne		
	1	2	3	4			
Valeur de référence	1 850	1 780	1 600	1 570	1 700	136,382	68,191
3 h	2 450	1 980	2 410	S.É.	2 280	260,576	150,444
6 h	2 450	2 750	2 430	S.É.	2 543	179,258	103,494
1 jour	2 380	2 190	2 510	S.É.	2 360	160,935	92,916
2 jours	2 320	2 300	3 100	S.É.	2 573	456,216	263,397
3 jours	4 330	4 080	4 330	S.É.	4 247	144,338	83,333
4 jours	2 550	3 630	1 840	S.É.	2 673	901,351	520,395
5 jours	4 870	2 110	2 860	S.É.	3 280	1427,130	823,954
6 jours	3 160	5 430	3 050	S.É.	3 880	1343,466	775,650

Tableau A8.8. Échantillon du sédiment B; 0 °C, scellé sous vide.

Temps nominal	Conc. déterminée de sulfures libres (µM)					É.-T.	Erreur type
	Réplicat				Moyenne		
	1	2	3	4			
Valeur de référence	1 850	1 780	1 600	1 570	1 700	136,382	68,191
3 h	2 270	2 180	1 880	S.É.	2 110	204,206	117,898
6 h	2 510	2 530	2 430	S.É.	2 490	52,915	30,551
1 jour	2 280	2 280	2 120	S.É.	2 227	92,376	53,333
2 jours	2 460	2 760	2 480	S.É.	2 567	167,730	96,839
3 jours	3 210	3 080	2 550	S.É.	2 947	349,619	201,853
4 jours	2 390	2 360	1 840	S.É.	2 197	309,246	178,543
5 jours	2 740	3 110	3 010	S.É.	2 953	191,398	110,504
6 jours	3 430	3 340	3 060	S.É.	3 277	192,959	111,405

S.É. = Sans échantillon.