

par

J.C. Auclair, M. Bisson et M. Lachance

Etude des variations de l'alcalinité
des lacs de tête de la région de Québec

INRS-Eau
Université du Québec
C.P. 7500
Sainte-Foy (Québec)
G1V 4C7

Mars 1982

ISBN : 978-2-89146-794-0

TABLE DES MATIERES

	PAGE
TABLE DES MATIERES	i
LISTE DES FIGURES	iv
LISTES DES TABLEAUX	vii
Objectifs	1
MATERIEL ET METHODES	2
I- Alcalinité Gran	2
Campagne du 23.09.80	4
Campagne du 19.11.80	4
Campagne du 24.02.81	5
II- Anions	5
Chlorures	5
Sulfates	5
III- Cations	6
Aluminium	6
IV- Couleur et absorbance à 540 nm	6

	PAGE
RESULTATS	7
Commentaires généraux	7
Disposition des résultats	7
Graphiques de l'alcalinité vs $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$	8
Graphiques des sulfates vs $[Ca^{2+} + Mg^{2+} - Alc]$	12
INTERPRETATION DES ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES	17
Matrices des corrélations entre variables	17
Première envolée	17
Deuxième envolée	17
Troisième envolée	17
Matrices des corrélations entre différences des variables	24
Première et deuxième envolées	24
Première et troisième envolées	24
Deuxième et troisième envolées	24
ALUMINIUM TOTAL ET ALUMINIUM FILTRE	32
CONCLUSIONS	35
RECOMMANDATIONS	36

	PAGE
APPENDICE I - LA CONDITION D'ELECTRONEUTRALITE DANS LES EAUX DU BOUCLIER CANADIEN	37
APPENDICE II - RELATIONS ENTRE pH, LE CARBONE INORGANIQUE TOTAL ET L'ALCALINITE CALCULEE	40
APPENDICE III - RELATIONS MORPHO-EDAPHIQUES	43
APPENDICE IV - TABLEAUX DES RESULTATS DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	46
LISTE DES REFERENCES	50

LISTE DES FIGURES

	PAGE
Figure 1 Localisation des lacs échantillonnés et parcours hélicoptère	3
Figure 2 Graphique de l'alcalinité ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 23.09.80.	9
Figure 3 Graphique de l'alcalinité ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 19.11.80.	10
Figure 4 Graphique de l'alcalinité ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 24.02.81.	11
Figure 5 Graphique des sulfates ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 23.09.80.	13
Figure 6 Graphique des sulfates ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 19.11.80.	14
Figure 7 Graphique des sulfates ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 24.02.81.	15

- Figure 8 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 1.
Symbolisme: chiffres = numéro du lac; lettres = voir tableau 1 19
- Figure 9 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 2.
Symbolisme: voir figure 8 21
- Figure 10 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 3.
Symbolisme: voir figure 8 23
- Figure 11 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 4.
Symbolisme: voir figure 8 26
- Figure 12 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 5.
Symbolisme: voir figure 8 28

- Figure 13 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 6.
Symbolisme: voir figure 8 30
- Figure 14 Graphique de l'aluminium soluble - $[Al^{3+}] + [Al(OH)_x]$ ($\mu g.L^{-1}$) versus absorbance à 540 mm.
Chiffres = distribution des lacs. 34
- Figure C1 Relation entre l'alcalinité au point total d'inflexion ($\mu \text{ éq}.L^{-1}$) versus surface du bassin versant (km^2) 44
- Figure C2 Relation entre la superficie du bassin et la superficie des lacs échantillonnés 45

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1 Coefficients de corrélation - Campagne du 23.09.80	18
Tableau 2 Coefficients de corrélation - Campagne du 19.11.80	20
Tableau 3 Coefficients de corrélation - Campagne du 24.02.81	22
Tableau 4 Coefficients de corrélation - Campagnes 1 - 2	25
Tableau 5 Coefficients de corrélation - Campagnes 1 - 3	27
Tableau 6 Coefficients de corrélation - Campagnes 2 - 3	29
Tableau 7 Calcul des hydroxo-complexes d'aluminium	33
Tableau A1 Déficits anioniques	39
Tableau A2 Comparaison des alcalinités calculées et de Gran	41
Tableau A3 Résultats de la campagne du 23.09.80	47
Tableau A4 Résultats de la campagne du 19.11.80	48
Tableau A5 Résultats de la campagne du 24.02.81	49

ETUDE DES VARIATIONS DE L'ALCALINITE
DES LACS DE TETE DE LA REGION DE QUEBEC

Objectifs:

- 1- Echantillonner une série de lacs de tête possédant les caractéristiques suivantes:
 - A- Les lacs devront être éloignés des routes et posséder des aires de bassin versant variables.
 - B- L'axe longitudinal doit être orienté parallèle au trajet de retrait du glacier lors de la fin de la glaciation du Pleistocène.
- 2- Evaluer la variabilité physico-chimique des cuvettes lacustres en période de très faible écoulement des eaux de ruissellement du bassin versant.
- 3- Déterminer les alcalinités au point total d'équivalence, de manière à obtenir une mesure juste de la résistance à la protonation des cuvettes lacustres.

MATERIEL ET METHODES

Les lacs ont été choisis à partir de cartes topographiques du ministère canadien de l'Energie, des Mines et des Ressources (1:50 000). Tout en se restreignant à une petite aire géographique, nous avons sélectionné des lacs de tête manifestant un axe longitudinal nord-sud, et des pentes de bassins versants aiguës. Ce dernier critère a été retenu parce que nous cherchions de préférence des bassins versants à très faible capacité d'échange cationique (CEC) et en absence de données sur l'épaisseur de sédiments meubles, nous avons comme première approximation supposer que la CEC était reliée au temps de résidence des eaux de ruissellement du bassin versant. Lors de la troisième campagne d'échantillonnage, nous avons échangé un certain nombre de lacs pour en échantillonner d'autres à une latitude supérieure. Les lacs sont localisés sur la figure 1.

Les campagnes d'échantillonnage ont été effectuées par hélicoptère. Un échantillon (1L) d'eau intégré fut obtenu soit à l'aide d'un tube intégrateur (campagne du 23.09.80) ou d'une bouteille de mariotte qui était descendue et remontée à vitesse constante. Les échantillons d'eau ont été acheminés au laboratoire dans des glacières, dans un délai qui n'a jamais excédé six heures.

Les mesures physico-chimiques ont été effectuées à l'intérieur des délais prescrits par l'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis. Ainsi, le pH et la conductivité ont été mesurés le jour de l'échantillonnage alors que le carbone inorganique total et l'alcalinité ont été déterminés le lendemain de l'échantillonnage. Les chlorures et les sulfates ont été analysés durant la semaine suivant l'échantillonnage tandis que les cations majeurs, préservés au moyen d'acide nitrique, ont été déterminés durant le mois suivant l'échantillonnage.

I- Alcalinité Gran

Le dosage de l'alcalinité par la méthode classique (APHA, 1976) comprends un titrage avec un acide fort jusqu'à un pH de 4.5; ce qui est

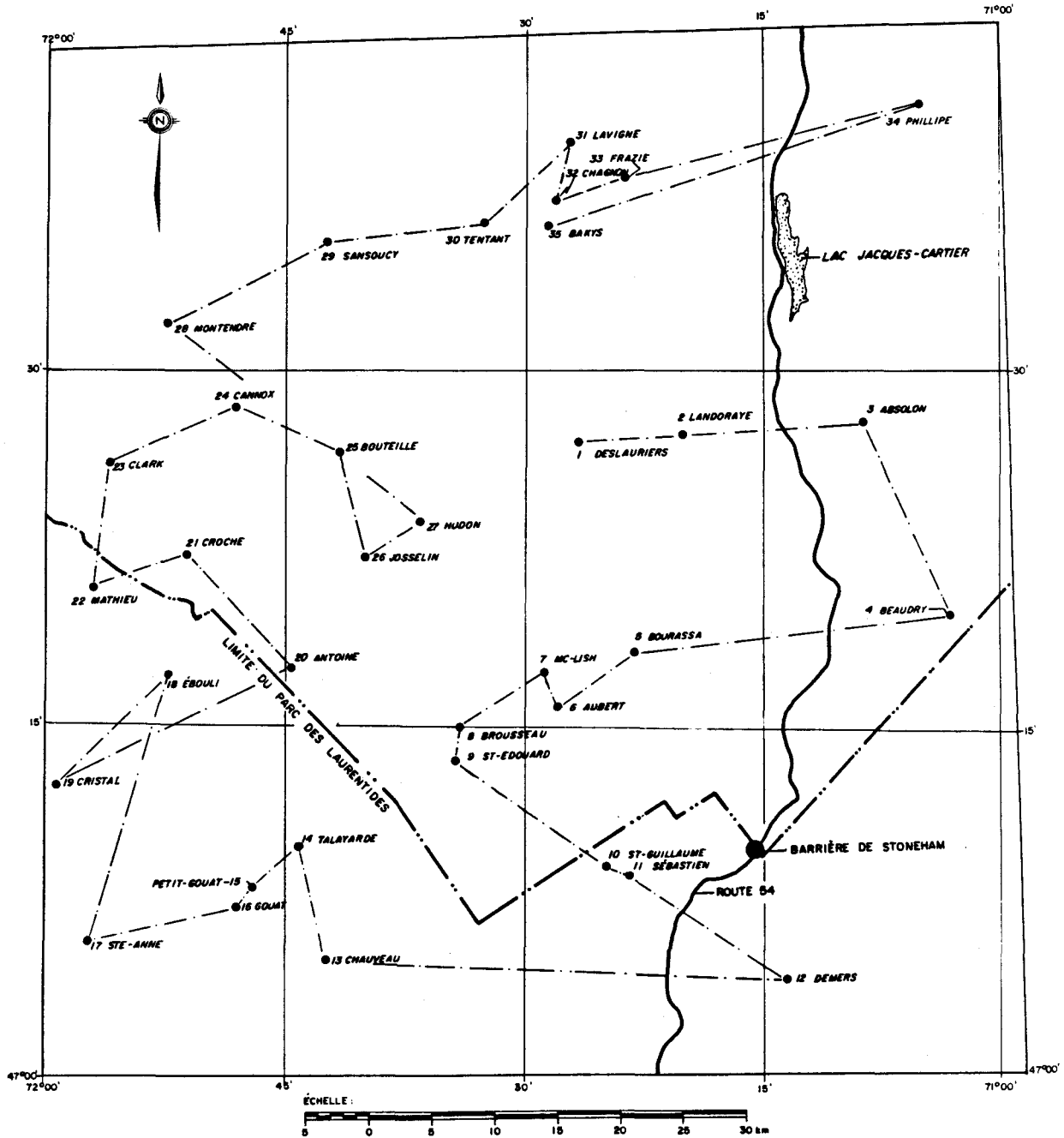


FIGURE 1 Localisation des lacs échantillonnés et parcours hélicoptère.

approximativement le point d'équivalence de la réaction de protonation du bicarbonate.

Cependant, ce titrage a un point fixe (4.5) est peu valable car le pH du point d'inflexion ($[H^+] \rightleftharpoons [HCO_3^-]$) est fonction de la concentration totale du carbone inorganique (Jeffries and Zimmerman, 1980). De plus, ce phénomène est beaucoup plus important pour les eaux faiblement minéralisées. Ainsi, un tel titrage dans ces eaux aurait comme conséquence une surestimation de l'alcalinité, puisque le point d'équivalence se situe en général à un pH supérieur à 4.5.

Pour palier à cet inconvénient, nous devons employer la technique de Gran (Stumm and Morgan, 1970), qui consiste à évaluer la résistance d'une eau à une protonation effectuée avec un acide fort (.02N H_2SO_4). Les titrations ont été effectuées avec une micropipette Gilmont; le contenant était ouvert à l'atmosphère.

Après avoir effectué le titrage, un graphique de $(V_0 + V) [H^+]$ vs V , (où V_0 = volume de l'échantillon (ml), V = volume du titrant et $[H^+]$ la concentration de protons) extrapolé à l'abscisse (V) donne la quantité d'acide nécessaire pour atteindre l'équivalence de la réaction ($[H^+] \rightleftharpoons [HCO_3^-]$).

Au cours des trois campagnes d'échantillonnage, il y a eu quelques modifications dans le protocole de dosage de l'alcalinité Gran.

Campagne du 23.09.80

Lors de cette première campagne, nous avons effectué des titrations (6/an) sur l'ensemble des échantillons.

Campagne du 19.11.80

Entre les campagnes du 23.09.80 et du 24.02.81, nous avons déterminé, à partir d'étalons de Na_2CO_3 , une limite de détection apparente de $8.3 \mu \text{ eq.L}^{-1}$ (= 0.10 mgC.L^{-1}). Lors de la deuxième campagne, les lacs ayant

une alcalinité théorique (calculée au moyen du pH et du CID; voir appendice II) inférieure à cette limite, n'ont pas été analysés. Cependant, un certain nombre de lacs très près de la limite ont été titrés (cas des lacs 2, 7, 18 et 19).

Campagne du 24.02.81

Entre la campagne du 19.11.80 et celle du 24.02.81, il est devenu apparent que la limite de détection était en réalité beaucoup plus faible que ce qui avait été décelée au début de l'étude. En fait, la limite de détection et l'erreur statistique de V à l'abscisse dépend du volume des gouttes ajouté pendant la titration. Leur volume affecte l'intervalle de confiance de la droite de régression, ainsi que l'intervalle de confiance de V . Les valeurs de l'alcalinité obtenues lors de la troisième campagne ont été exprimées à $\pm 0.001 \text{ mgC.L}^{-1}$, et les valeurs de certains lacs de la deuxième campagne ont été recalculées en utilisant les graphiques de titration obtenus (cas des lacs 2, 7, 18 et 19).

II- Anions

Chlorures

La technique automatisée pour le dosage des chlorures est basée sur la dissociation de l'ion thiocyanate du thiocyanate mercurique suite à la formation du chlorure mercurique. En présence d'ions ferriques, le thiocyanate forme le thiocyanate ferrique coloré, dont la concentration est proportionnelle à la concentration originale des ions chlorures.

Sulfates

Les sulfates ont été dosés au moyen d'un auto-analyseur Technicon II. Une solution équimolaire de bleu de méthylthymol et de chlorure de barium est mélangée à l'échantillon à analyser. Le sulfate réagit en présence du barium libérant ainsi une concentration équivalente de bleu de méthylthymol. L'intensité de la couleur grise produite par le bleu de méthylthymol non complexé est ensuite mesurée. L'échantillon est, au préalable, passé à

travers une colonne échangeuse de cations bivalents afin de minimiser leurs interférences. Les anions ont été corrigés pour les embruns marins.

III- Cations

Les éléments majeurs Ca, Mg et Na et l'élément mineur Mn ont été déterminés par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (EPA, 1979). Les cations ont été corrigés pour les embruns marins.

Aluminium

L'aluminium total (non-filtré) a été déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique, soit avec flamme (campagne du 23.09.80) ou sans flamme (campagnes du 19.11.80 et du 24.02.81).

IV- Couleur et absorbance à 540 nm

La couleur apparente a été mesurée au moyen d'un comparateur visuel (Hellige, Aquatester) alors que l'absorbance le fut au moyen d'un spectrophotomètre Beckman Acta III. Le spectre d'absorbance des eaux du Bouclier présente une courbe monotonique décroissante (Jackson et al., 1980), la valeur 540 a été retenue à cause d'un maximum d'absorbance observé pour nos eaux. Ce paramètre représente une mesure approximative de la matière organique dissoute.

RESULTATS

Commentaires généraux

Rappelons que les trois campagnes d'échantillonnage ont eu lieu à trois différentes périodes de l'année. La première campagne (23.09.80), avant le retournement des eaux automnal, la deuxième, (19.11.80) peu de temps après la prise des glaces et la troisième (24.02.81) a eu lieu lors d'une réchauffe de la température qui a conduit à une fonte importante lors de cette période. Un examen rapide des résultats montre que le pH et l'alcalinité ont diminué au cours des trois campagnes; la diminution la plus marquante ayant lieu entre les deuxièmes et troisièmes missions.

Disposition des résultats

Dans un premier temps, nous avons effectué des graphiques déjà employés par d'autres auteurs (Harvey et al., 1981; Dillon et al., 1980 et Bobée et al., 1981) pour étudier les variations de l'alcalinité en rapport avec quelques éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}). Les principes chimiques et les limites de ces modèles ont été examinés dans les travaux de Bobée et al. (1981) et Kramer et Tessier (1982). Puisque dans notre cas, nous possédons des échantillonnages multiples de lacs, il est instructif de non seulement indiquer la position des lacs, mais également leur déplacement d'une campagne à l'autre sur des graphiques Alc. vs $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ et SO_4^{2-} vs $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{Alc}]$. Ces représentations permettent, dans le cas du premier, de vérifier les écarts entre la proportionnalité de l'alcalinité et $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$, et dans le deuxième, de vérifier les écarts entre les sulfates et les échanges cationiques $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

Dans un deuxième temps, et dans le but d'être rigoureux avec les données, nous avons effectué une analyse en composantes principales (ACP) sur les variables, et sur les différences des variables (Allen et al., 1977). Nous verrons que les graphiques et les analyses numériques mènent aux mêmes conclusions.

Ce rapport contient également deux appendices, le premier examine la condition d'électroneutralité et les déficits anioniques, alors que le deuxième en fait autant pour les relations entre la pression partielle de CO_2 , le pH et l'alcalinité. Pour un traitement rigoureux de tout le système des carbonates, nous référons le lecteur à Bobée et al. (1981) ou Stumm et Morgan (1981).

Graphiques de l'alcalinité vs $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$

Les trois graphiques sont représentés aux figures 2, 3 et 4 avec les droites d'équivalence 1:1 entre l'alcalinité et le $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

La figure 2 montre que 93% des lacs étaient situés entre deux droites interceptant l'abscisse entre 30 et 67 $\mu \text{ éq.L}^{-1}$ $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$. Ceci suggère que 93% des bassins versants ont déjà fourni entre 30 et 67 $\mu \text{ éq.L}^{-1}$ de CEC. Cette représentation statique ne permet pas de savoir si le positionnement des lacs est dû à une baisse d'alcalinité ou à une augmentation de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ dans les eaux par échange cationique sur le bassin versant. La figure 2 montre la localisation des lacs au 19.11.80 par rapport à leur localisation précédente (points noirs). On peut distinguer trois comportements. Les lacs 3 et 4 augmentent leur alcalinité et leur teneur en Ca^{2+} et Mg^{2+} . La majorité des lacs semblent se déplacer sur un axe perpendiculaire à la droite d'équivalence; une charge en protons apparaît répartie (cas des lacs 1, 6, 10, 11, 14, 15, 24 et 26). Ainsi, l'augmentation légère de $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ pourrait être due à la CEC du bassin versant, alors que la légère diminution de l'alcalinité aurait pu être due à un excédent de protons n'ayant pas été échangés sur le bassin versant. Un certain nombre (5, 8, 9 et 27) semble gagner un peu d'alcalinité sans pour autant montrer de changement des éléments majeurs. Etant donné que le mouvement de ces derniers était près de notre limite de détection pour l'alcalinité, il est difficile de leur accorder autant de réalisme que dans les cas précédents.

Lors de la troisième campagne (figure 4), on observe, pour 8 des 11 lacs échantillonnés, très peu d'échanges cationiques, et une baisse massive de l'alcalinité. Selon les données du Service atmosphérique d'Envi-

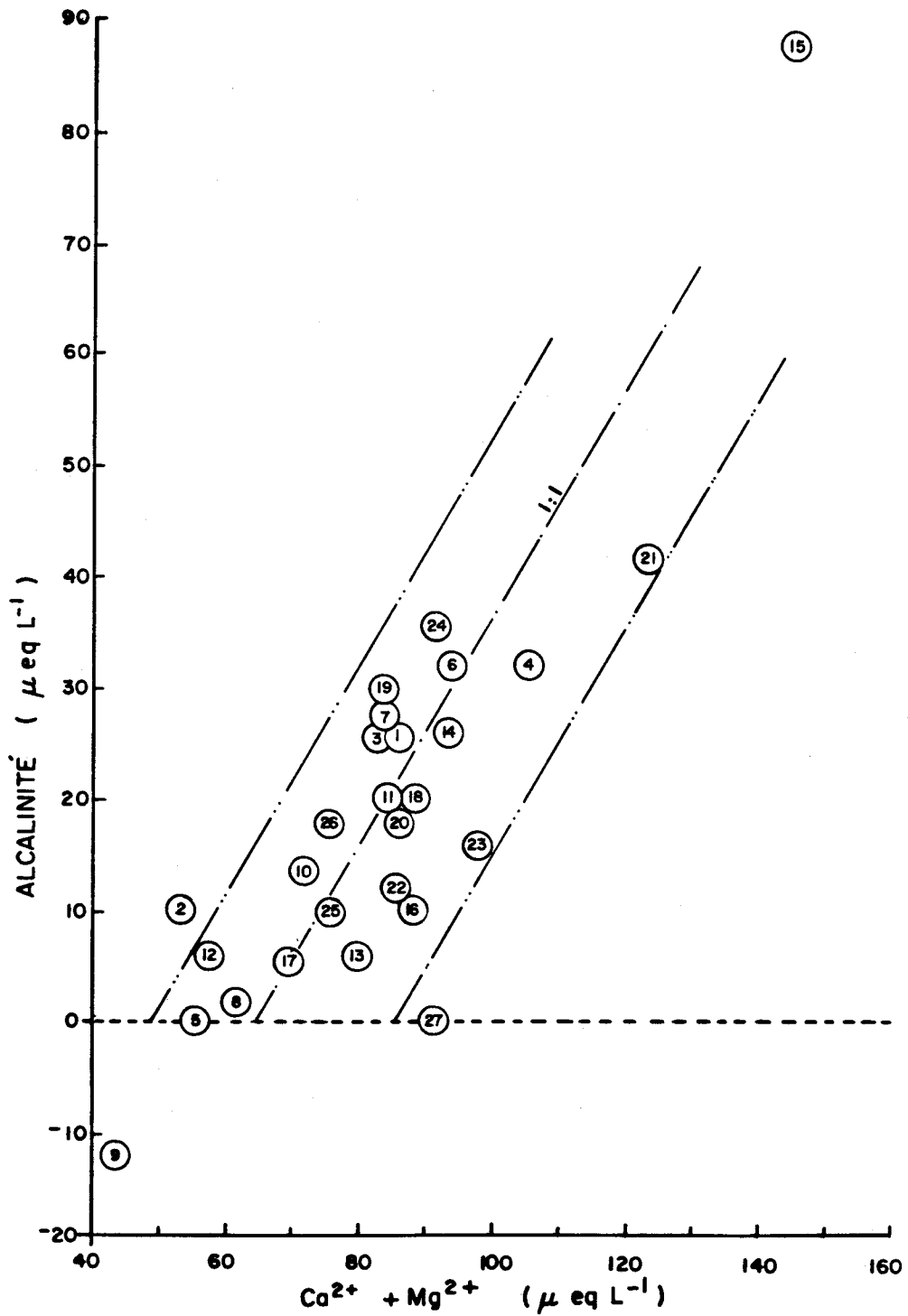


FIGURE 2 Graphique de l'alcalinité (μ éq.L⁻¹) versus [Ca²⁺ + Mg²⁺] (μ éq.L⁻¹). Distribution des lacs échantillonnés le 23.09.80.

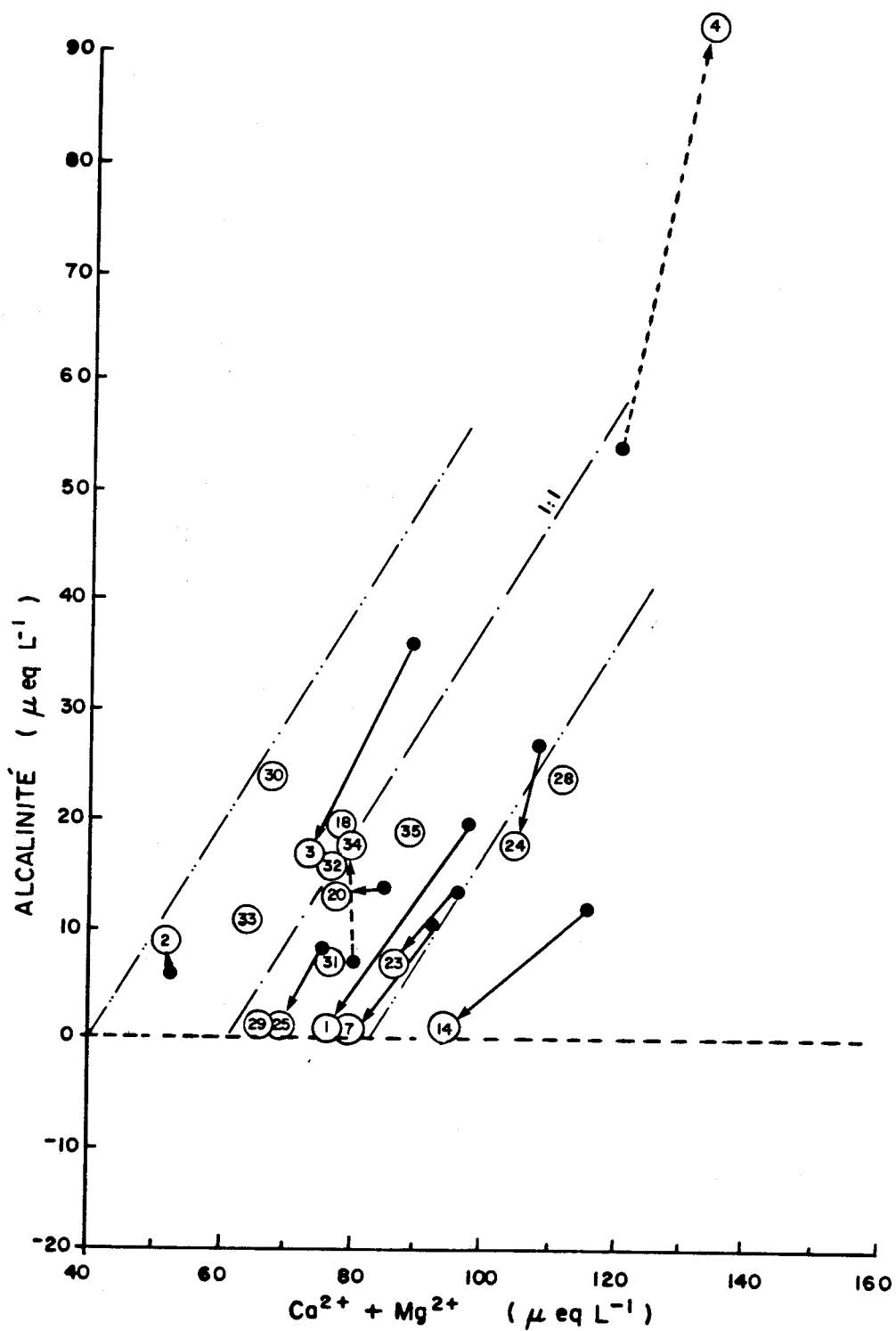


FIGURE 4 Graphique de l'alcalinité ($\mu eq.L^{-1}$) versus $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ ($\mu eq.L^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 24.02.81.

ronnement Canada, la quantité de neige au sol à l'aéroport de Québec a diminué de 70% entre le 16 et le 24 février 1981. Cette fonte a également eu lieu au lac Laflamme (J.Y. Charette, communication personnelle). Il semblerait donc qu'en période de fonte intensive et de dilution que peu de CEC puisse avoir lieu sur le bassin versant. Dans cette dernière série de lacs, un certain nombre possédait une surface plus grande (28 + 35) et leur alcalinité n'a pas dépassé $25 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Ces trois graphiques démontrent l'existence d'une variabilité temporelle importante d'une campagne à l'autre, et également, que les variations de l'alcalinité et des éléments majeurs sont fonction du temps de séjour des eaux de ruissellement du bassin versant affectant étroitement la capacité d'échange cationique.

Graphiques des sulfates vs $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{Alc}]$

L'interprétation des graphiques SO_4^{2-} vs $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{Alc}]$ n'a pas été aussi aisée. Nous avons découvert que la majorité des lacs se situaient au-dessus de la droite d'équivalence 1:1, $\text{SO}_4^{2-} : [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{Alc}]$ (figure 5). Nous verrons que cette anomalie, souvent attribuée à des erreurs de mesure (Harvey *et al.*, 1981 - Lacs de la Whitefish Lake Indian Reserve, p. 185 et Bobée *et al.*, 1981), peut avoir comme cause: 1) une surestimation des sulfates, à cause d'une interférence colorimétrique due à la matière organique dissoute; 2) une sous-estimation du Ca et Mg, peut-être par complexation avec les acides humiques.

Ainsi, dans la figure 5, seulement les lacs possédant une alcalinité supérieure à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ (4, 6, 14 et 21) se retrouvent sur la droite d'équivalence - le bilan ionique de ces lacs est près de zéro (appendice X). La figure 5 montre le déplacement des lacs du 19.11.80 par rapport à la date précédente. Le mouvement des lacs 6 et 14 confirme l'interprétation de la figure 3: seulement 50% des protons sont échangés (pente $\approx 45^\circ$ - ligne 6 et 14, figure 6).

Les autres lacs sont plus ou moins éloignés de la droite et se divisent en trois comportements. Les lacs qui varient parallèlement à l'axe

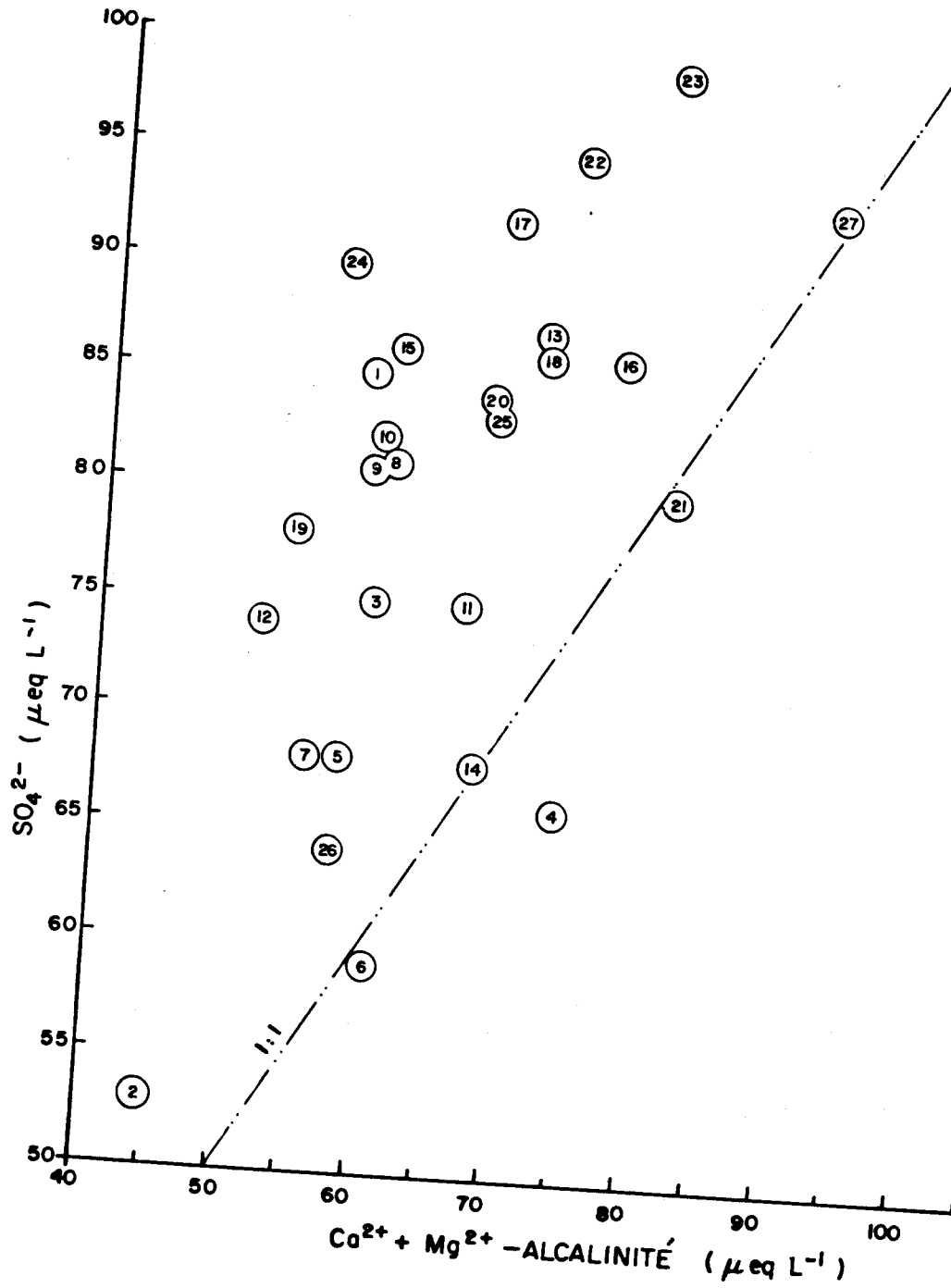


FIGURE 5 Graphique des sulfates ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus le $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 23.09.80.

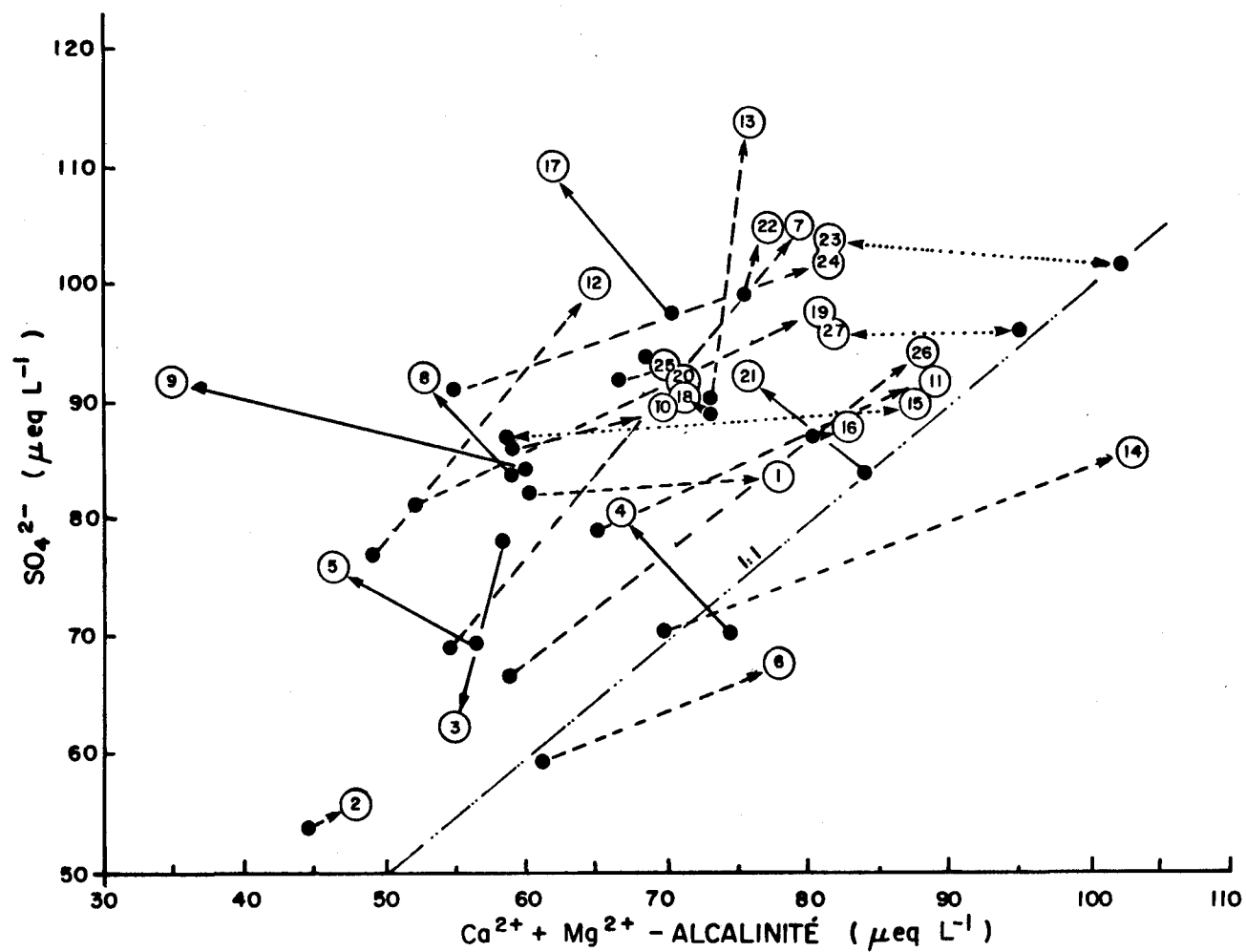


FIGURE 6 Graphique des sulfates ($\mu \text{ éq. L}^{-1}$) versus le $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ ($\mu \text{ éq. L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 19.11.80.

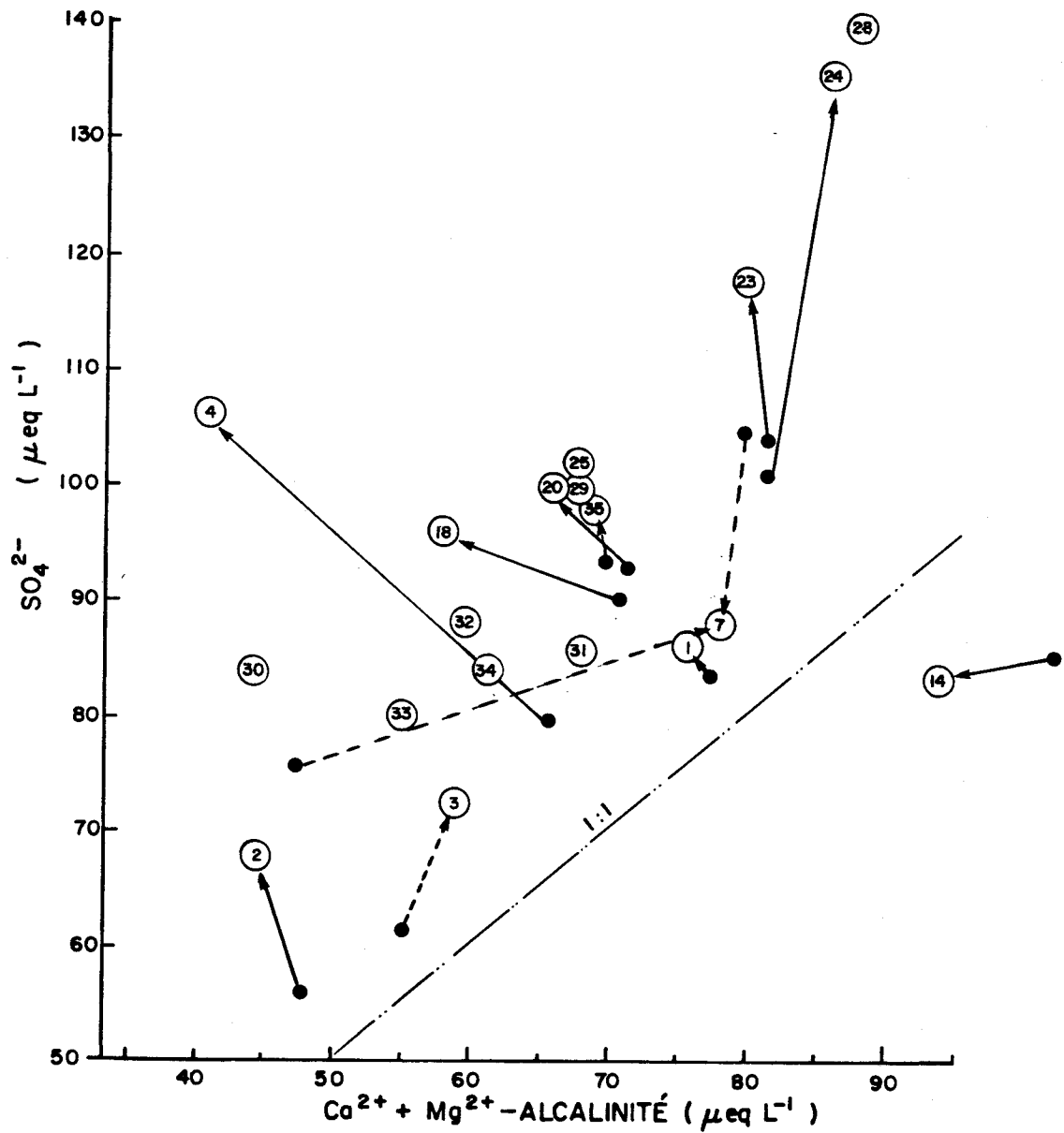


FIGURE 7 Graphique des sulfates ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus [$Ca^{2+} + Mg^{2+} - \text{alcalinité}$] ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$). Distribution des lacs échantillonnés le 24.02.81.

d'équivalence (7, 11, 12, 16, 19, 24 et 26), un deuxième groupe qui se déplace parallèlement à l'abscisse (1, 15, 23 et 27) et un faible nombre qui se trouve perpendiculaire à la droite d'équivalence (4, 5, 8, 9, 17 et 21).

Le premier groupe représente une série de lacs qui échangent une certaine quantité de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$, mais qui ont au départ un certain nombre de protons associés aux anions non-mesurés - dans ce cas présumément les acides humiques. Dans le deuxième groupe, les lacs 1 et 15 échangent tel que prédit par la figure 2, alors que les lacs 23 et 27 semblent séquestrer davantage de protons sur l'anion non-mesuré. Le troisième groupe est caractérisé par les lacs les plus acides (8, 9 et 17), et leur écart est à la fois dû aux $[H^+]$ et/ou aux acides humiques. Les lacs (4, 5 et 21) ont un comportement difficilement interprétable.

Dans la figure 6, on remarque pour les lacs rééchantillonnés l'effet d'un apport important de SO_4^{2-} avec une diminution concomitante de $[Ca^{2+} + Mg^{2+} - Alc]$.

INTERPRETATION DES ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES

Matrices des corrélations entre variablesPremière envolée

La matrice de corrélation est présentée sur le tableau 1 et les deux premiers axes de l'ACP sont représentés à la figure 8. Les variables associées à l'alcalinité sont regroupées sur le premier axe alors que la couleur et l'aluminium total sont voisins du deuxième axe. Parmi les observations (lacs), il est plus facile de localiser les lacs exceptionnels, les lacs à grand bassin versant (19), les lacs à petit rapport Sb/S1 (2, 5, 26), les lacs à faible pH et couleur +Al_t élevées (dystrophes?) (8, 9) et les lacs à pH et alcalinité élevés (15, 21).

Deuxième envolée

La matrice de corrélation et les deux premiers axes de l'analyse en composantes principales sont au tableau 2 et à la figure 9 respectivement. Les regroupements sont presque identiques à ceux de la première envolée, mais l'axe horizontal est davantage relié aux changements de pH, les regroupements étant décalés de 45° par rapport à la première passe. L'alcalinité est associée au calcium et au magnésium, alors que la couleur, l'absorbance à 540 nm et les deux analyses d'aluminium sont regroupés ensemble. Comme dans le cas précédent, les lacs sont répartis à l'intérieur des facteurs d'observations (descripteurs) à l'exception des mêmes lacs mentionnés ci-haut.

Troisième envolée

Lors de la troisième passe, un certain nombre de lacs ont été éliminés et d'autres ajoutés (28 + 35) (tableau 3, figure 10). La surface du bassin versant apparaît dans le regroupement 'couleur, absorbance à 540 nm, aluminium total et filtré'. Les deux premiers axes séparent la variation de la conductivité de la variation du pH et de la surface du lac. Le sodium a été davantage échangé et apparaît avec le calcium et le magnésium.

TABLEAU 1 Coefficients de corrélation - Campagne du 23.09.80.

	pH	Cd	Co	Cl	Ac	Cl	S4	Na	Ca	An	Mg	S1	Sb
pH	1.00000												
Cd	0.14595	1.00000											
Co	-0.33125	0.11000	1.00000										
Cl	0.49538**	0.56610**	0.02103	1.00000									
Ac	0.76418**	0.58444**	-0.13426	0.81632**	1.00000								
Cl	-0.14970	0.30269	0.81488**	0.08478	0.04867	1.00000							
S4	-0.21861	0.46387*	0.16146	-0.05376	-0.04724	0.14760	1.00000						
Na	0.68710**	0.65292**	0.03964	0.73959**	0.82592**	0.33651	0.10142	1.00000					
Ca	0.69343**	0.70594**	-0.10553	0.64001**	0.80354**	0.11008	0.26985	0.83782**	1.00000				
An	-0.66519**	0.33117	0.40816*	-0.28500	-0.39786*	0.35269	0.24063	-0.26526	-0.19693	1.00000			
Mg	0.76526**	0.60976**	-0.04179	0.74832**	0.83560**	0.15148	0.09658	0.93136**	0.88404**	-0.34621	1.00000		
S1	0.01607	-0.45796**	-0.31326	-0.34352	-0.22243	-0.32348	0.01757	-0.29398	-0.23791	-0.27728	-0.25831	1.00000	
Sb	-0.07445	0.03371	0.13372	-0.17073	-0.11425	0.11633	0.19037	-0.04765	0.08278	0.28607	-0.04105	0.53039**	1.00000

* P < 0.05

** P < 0.01

Désignation des symboles:

Cd = conductivité

Co = couleur

Cl = carbone inorganique total

Ac = alcalinité

Cl = chlorures

S4 = sulfates

Na = sodium

Ca = calcium

An = aluminium total

Mg = magnésium

S1 = surface du lac

Sb = surface du bassin versant

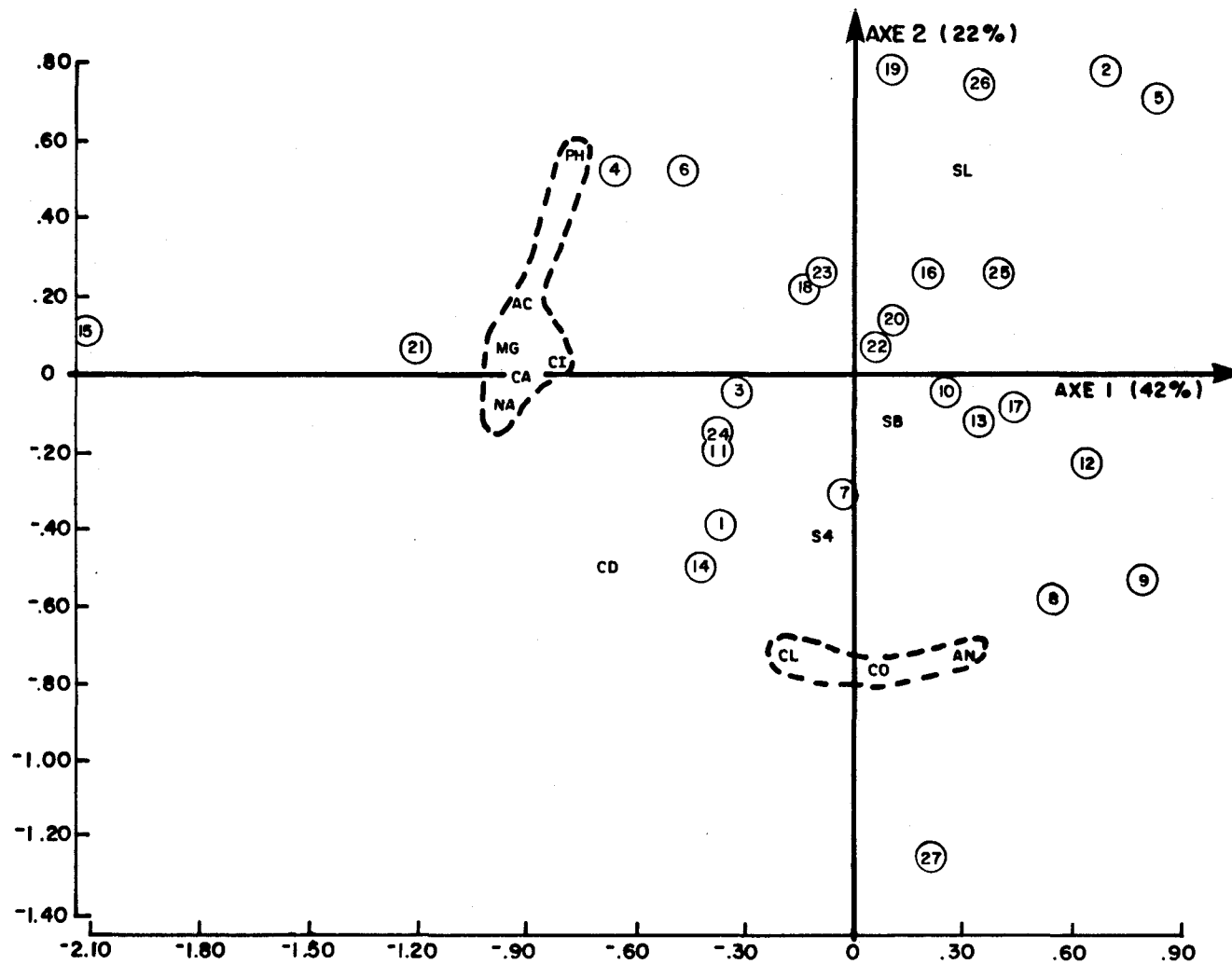


FIGURE 8 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 1.
 Symbolisme: chiffres = numéro du lac; lettres = voir tableau 1.

TABLEAU 2 Coefficients de corrélation - Campagne du 19.11.80.

	Ab	pH	Cd	Co	Ci	Ac	C1	S4	Na	Ca	An	Mg	Af	S1	Sb
Ab	1.00000														
pH	-0.61595**	1.00000													
Cd	0.12420	-0.04565	1.00000												
Co	0.84271**	-0.44969*	0.15194	1.00000											
Ci	0.00536	0.09319	0.48122*	0.14280	1.00000										
Ac	-0.32704	0.66679**	0.48619*	-0.22698	0.51225**	1.00000									
C1	0.70512**	-0.35428	0.29323	0.76607**	0.30527	-0.16631	1.00000								
S4	0.22397	-0.36755	0.39342*	0.20741	-0.07862	-0.18310	0.06217	1.00000							
Na	-0.14569	0.37508	0.02587	-0.08971	0.17659	0.36862	-0.05352	-0.32678	1.00000						
Ca	-0.21516	0.67075**	0.61860**	-0.02439	0.42322**	0.74365**	0.11670	0.11825	0.23815	1.00000					
An	0.64390**	-0.77098**	0.28208	0.61019**	0.23322	-0.37747	0.61098**	0.38939*	-0.28416	-0.27623	1.00000				
Mg	-0.19623	0.72953**	0.45595*	-0.03866	0.45211**	0.86254**	0.03647	-0.10460	0.38491*	0.89249**	-0.33627	1.00000			
Af	0.62313**	-0.80361**	0.35912	0.53528**	0.08288	-0.32276	0.49832**	0.39388*	-0.23572	-0.35620	0.80766**	-0.41888*	1.00000		
S1	-0.09916	-0.00275	-0.43418*	-0.17145	-0.59113**	-0.33203	-0.33288	-0.04615	-0.10950	-0.28677	-0.23654	-0.25789	-0.29191	1.00000	
Sb	0.16474	-0.12891	-0.03643	0.21099	-0.03960	-0.24464	0.19559	0.12719	-0.03963	0.01737	0.37798*	-0.01642	0.01054	0.53039**	1.00000

* P ≤ 0.05

** P ≤ 0.01

Désignation des symboles: (voir tableau 1)

Ab = absorbance

Af = aluminium filtré

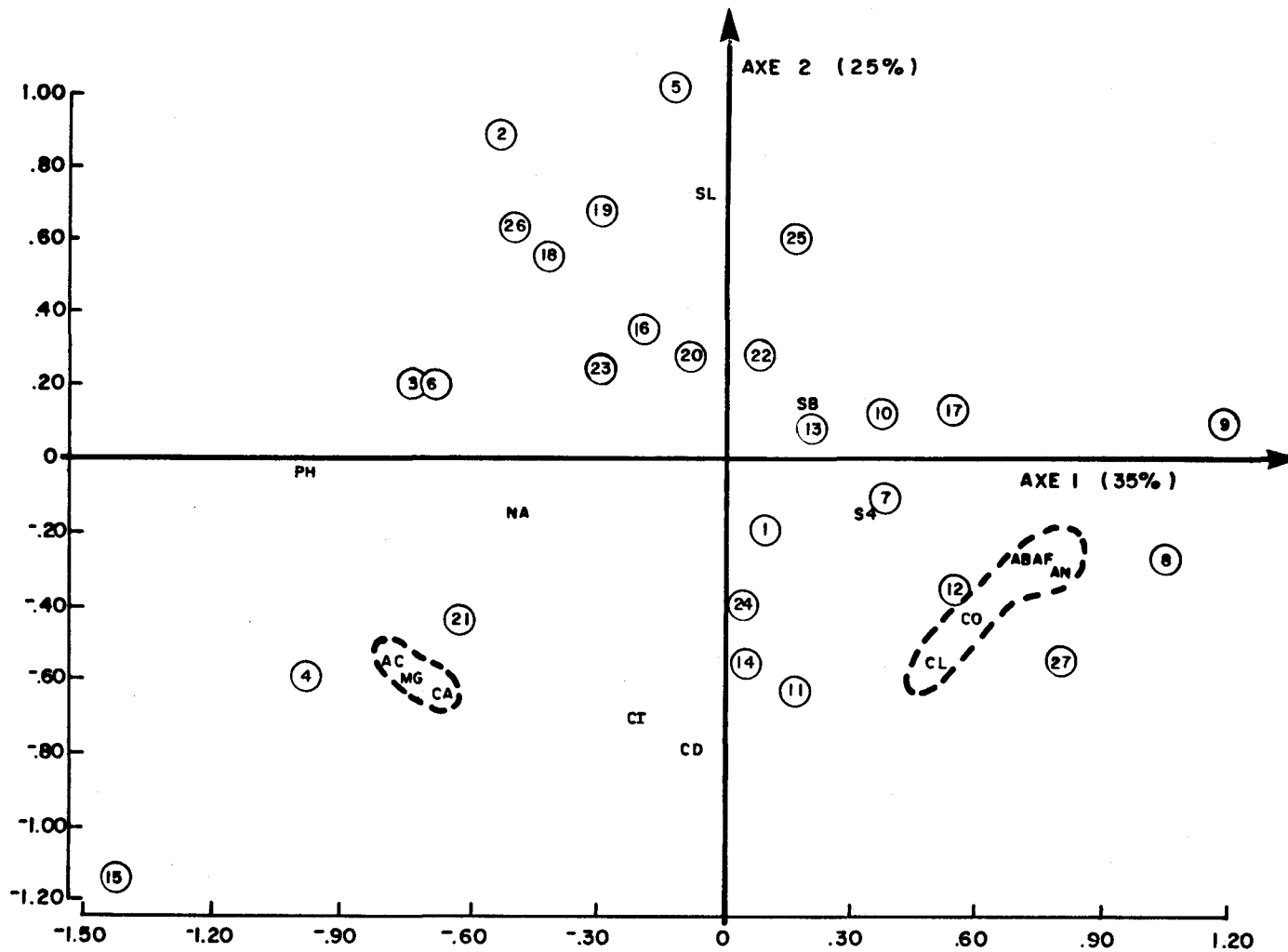


FIGURE 9 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 2.

Symbolisme: voir figure 8.

TABLEAU 3 Coefficients de corrélation - Campagne 24.02.81.

	Ab	pH	Cd	Co	Ac	Cl	S4	Na	Ca	An	Mg	Af	S1	Sb
Ab	1.00000													
pH	-0.54524*	1.00000												
Cd	0.49185*	-0.14946	1.00000											
Co	0.76604**	-0.08985	0.26792	1.00000										
Ac	-0.09763	0.61054**	0.22898	0.19022	1.00000									
Cl	0.70605**	-0.38459	0.63609**	0.57786**	0.01852	1.00000								
S4	0.42733	0.14981	0.70732**	0.46875*	0.22095	0.24016	1.00000							
Na	0.22385	0.34355	0.75041**	0.32163	0.72972**	0.52503*	0.56782*	1.00000						
Ca	0.27692	0.30732	0.78908**	0.36181	0.65282**	0.50608*	0.66984**	0.92996**	1.00000					
An	0.45849	-0.52292*	0.23522	0.34466	-0.15514	0.43011	0.14224	0.06521	0.16611	1.00000				
Mg	0.29796	0.34007	0.71223**	0.39669	0.75281**	0.45735	0.60603**	0.90757**	0.97277**	0.15984	1.00000			
Af	0.76940**	-0.64478**	0.56722*	0.46218	-0.19324	0.76561**	0.26156	0.24147	0.23818	0.47883*	0.20675	1.00000		
S1	-0.05548	-0.18170	-0.12476	-0.12927	-0.23617	-0.32151	-0.02767	-0.31333	-0.36422	-0.05323	-0.35234	-0.02807	1.00000	
Sb	0.46579*	-0.20867	0.10873	0.42483	-0.05872	0.40654	0.04919	0.05215	0.00199	0.23379	0.02350	0.52715*	-0.04397	1.00000

* P < 0.05

** P < 0.01

Désignation des symboles: (voir tableau 1)

Ab = absorbance

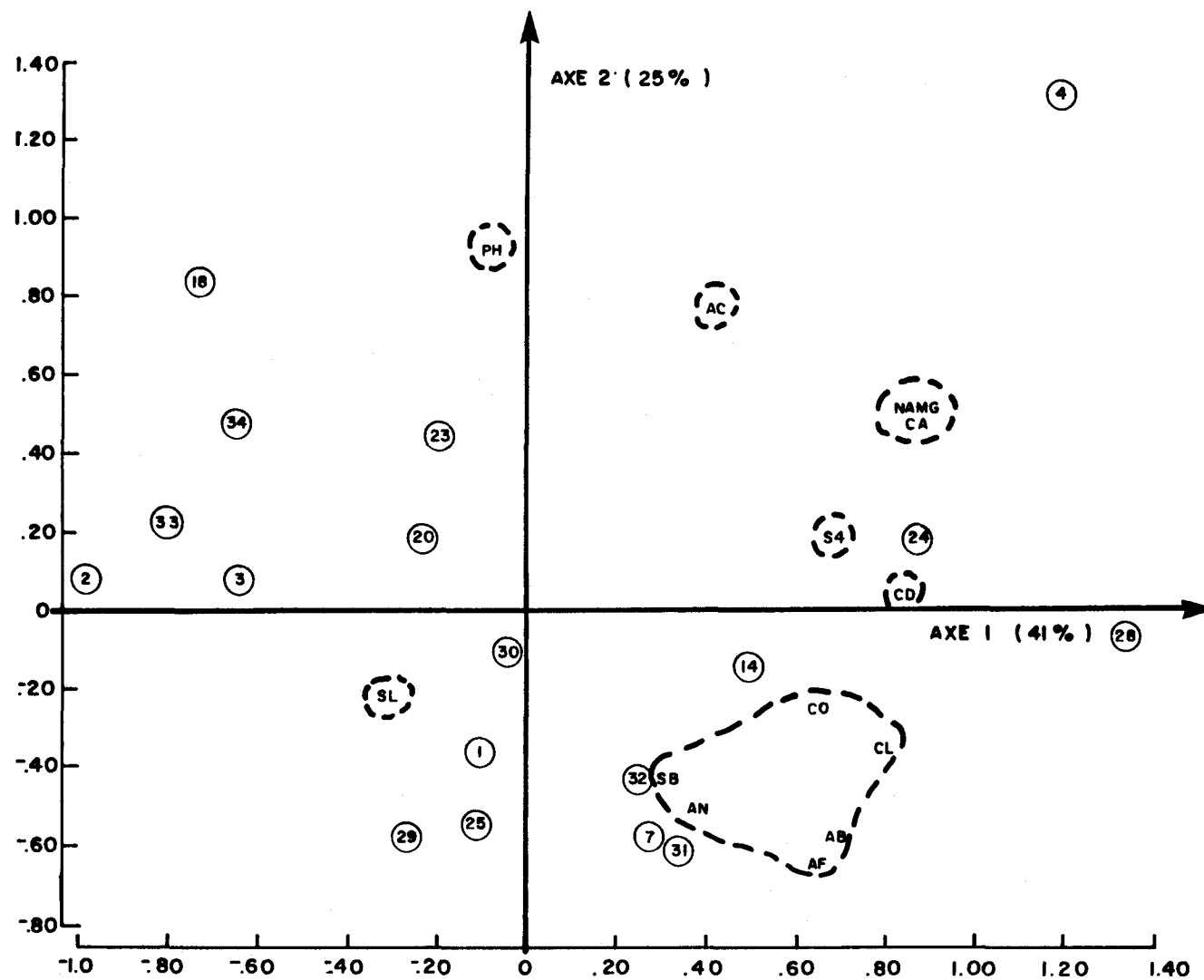


FIGURE 10 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 3.
 Symbolisme: voir figure 8.

Matrices des corrélations entre différences des variables

Première et deuxième envolées

La matrice de corrélation et la représentation des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales sont présentées au tableau 4 et à la figure 11 respectivement. Sur le premier axe, la conductivité est regroupée avec les éléments majeurs, alors que le deuxième axe regroupe l'alcalinité, le carbone inorganique, l'aluminium total et les surfaces de lacs et de bassins versants.

Première et troisième envolées

La matrice de corrélation et la représentation des deux premiers axes sont présentées au tableau 5 et à la figure 12 respectivement. Le regroupement et la séparation sont ici très supérieurs par rapport à la comparaison précédente. Les éléments majeurs et l'alcalinité sont regroupées sur le premier axe avec la conductivité, alors que le deuxième axe regroupe la concentration des ions hydrogène et l'aluminium total à une extrémité et les surfaces de lacs et bassins versants à l'autre. La disposition des lacs est également très intéressante. Les lacs possédant une capacité tampon relativement élevée sont très voisins du premier axe (lacs 1, 3, 4, 19, 20, 23, 24) alors que ceux possédant de grands bassins versants et des concentrations en $[H^+]$ élevées (7, 25) sont voisins du deuxième axe.

Deuxième et troisième envolées

Cette comparaison s'est avérée la plus sensible, vraisemblablement parce que les deux périodes d'échantillonnage ont eu lieu sous le couvert de glace. Comme dans les deux cas précédents, le premier axe (tableau 6, figure 13) regroupe la conductivité, l'alcalinité et les éléments majeurs à une extrémité alors que l'aluminium total et le sodium se retrouve à l'extrémité opposée. Etant donné que la troisième envolée a eu lieu en période de fonte intense, ce petit regroupement de Al et Na reflète un lessivage intensif (Harvey et al., 1981) qui a eu lieu à la fin du mois de

TABLEAU 4 Coefficients de corrélation - Campagnes 1 - 2.

	[H ⁺]	Cd	Co	Cf	Ac	Cl	S4	Na	Ca	An	Mg	SI	Sb
[H ⁺]	1.00000												
Cd	0.41892*	1.00000											
Co	-0.24653	0.03622	1.00000										
Cf	-0.11512	0.10377	-0.31607	1.00000									
Ac	0.00336	-0.07702	-0.25969	0.45460*	1.00000								
Cl	0.11519	0.48765**	0.35845	-0.07747	0.02124	1.00000							
S4	0.16798	0.58000**	0.31342	0.08526	-0.03309	0.70295**	1.00000						
Na	0.00991	0.16920	0.23325	0.03759	0.15077	0.49526**	0.23685	1.00000					
Ca	-0.18716	0.53773**	0.06656	0.16354	-0.07538	0.14061	0.42258*	-0.01962	1.00000				
An	0.34855	0.09327	-0.25282	0.35765	0.14089	-0.00135	0.13819	-0.04495	-0.10634	1.00000			
Mg	0.04979	0.32274	-0.01657	0.18554	-0.24055	-0.10201	-0.05674	0.10453	0.12848	0.03895	1.00000		
SI	0.09411	0.15705	-0.30342	0.42612*	0.22255	-0.13504	0.09133	-0.08976	0.24507	0.11866	-0.05827	1.00000	
Sb	0.15186	0.11478	-0.09533	-0.07086	0.26329	-0.03957	0.04976	0.00659	0.12758	-0.34480	-0.14136	0.53039**	1.00000

* P < 0.05

** P < 0.01

Désignation des symboles: voir tableau 1

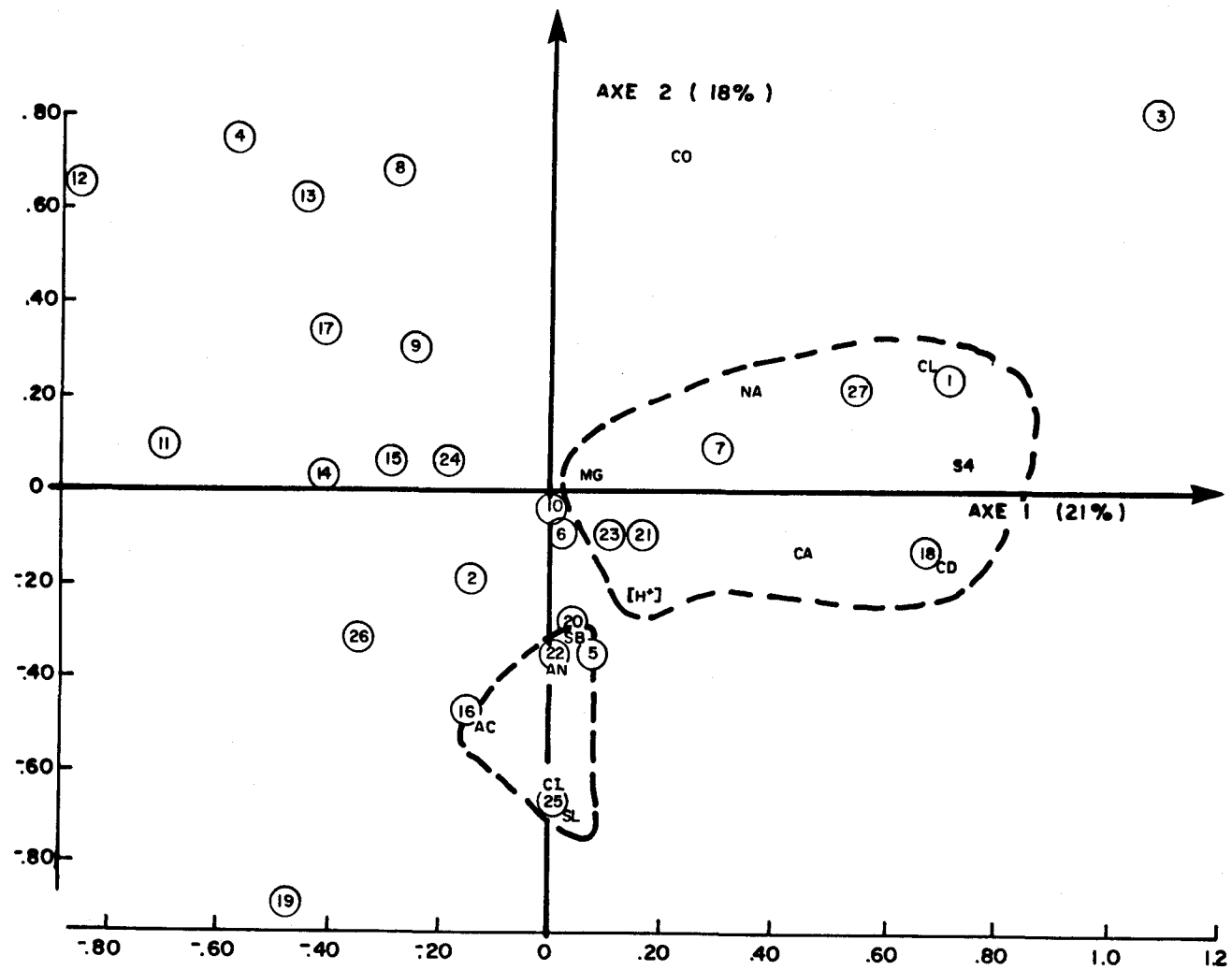


FIGURE 11 Projection de deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 4.
Symbolisme: voir figure 8.

TABLEAU 5 Coefficients de corrélation - Campagnes 1 - 3.

	[H ⁺]	Cd	Co	Ac	Cl	S4	Na	Ca	An	Mg	SI	Sb
[H ⁺]	1.00000											
Cd	0.24042	1.00000										
Co	-0.78479**	0.01564	1.00000									
Ac	-0.58977	0.31949	0.50149	1.00000								
Cl	-0.37154	0.73325**	0.60444*	0.57472	1.00000							
S4	-0.08996	0.84553**	0.25514	0.44008	0.75493**	1.00000						
Na	-0.30102	0.80556**	0.47414	0.60143*	0.92266**	0.86153**	1.00000					
Ca	-0.16780	0.68381*	0.23796	0.68736*	0.64763*	0.80661**	0.63794*	1.00000				
An	0.55390	-0.19027	-0.39774	-0.16567	-0.37945	-0.26542	-0.35838	-0.11548	1.00000			
Mg	-0.08558	0.87236**	0.22660	0.51057	0.73048**	0.81650**	0.85889**	0.63369*	-0.44932	1.00000		
SI	-0.35197	-0.15460	0.06794	0.17060	-0.09502	0.03886	-0.18555	0.31146	-0.41749	0.05805	1.00000	
Sb	-0.69416*	-0.50821	0.50535	0.21126	-0.12118	-0.13825	-0.22994	0.10113	-0.31640	-0.27021	0.66965*	1.00000

* P < 0.05

** P < 0.01

Désignation des symboles: voir tableau 1

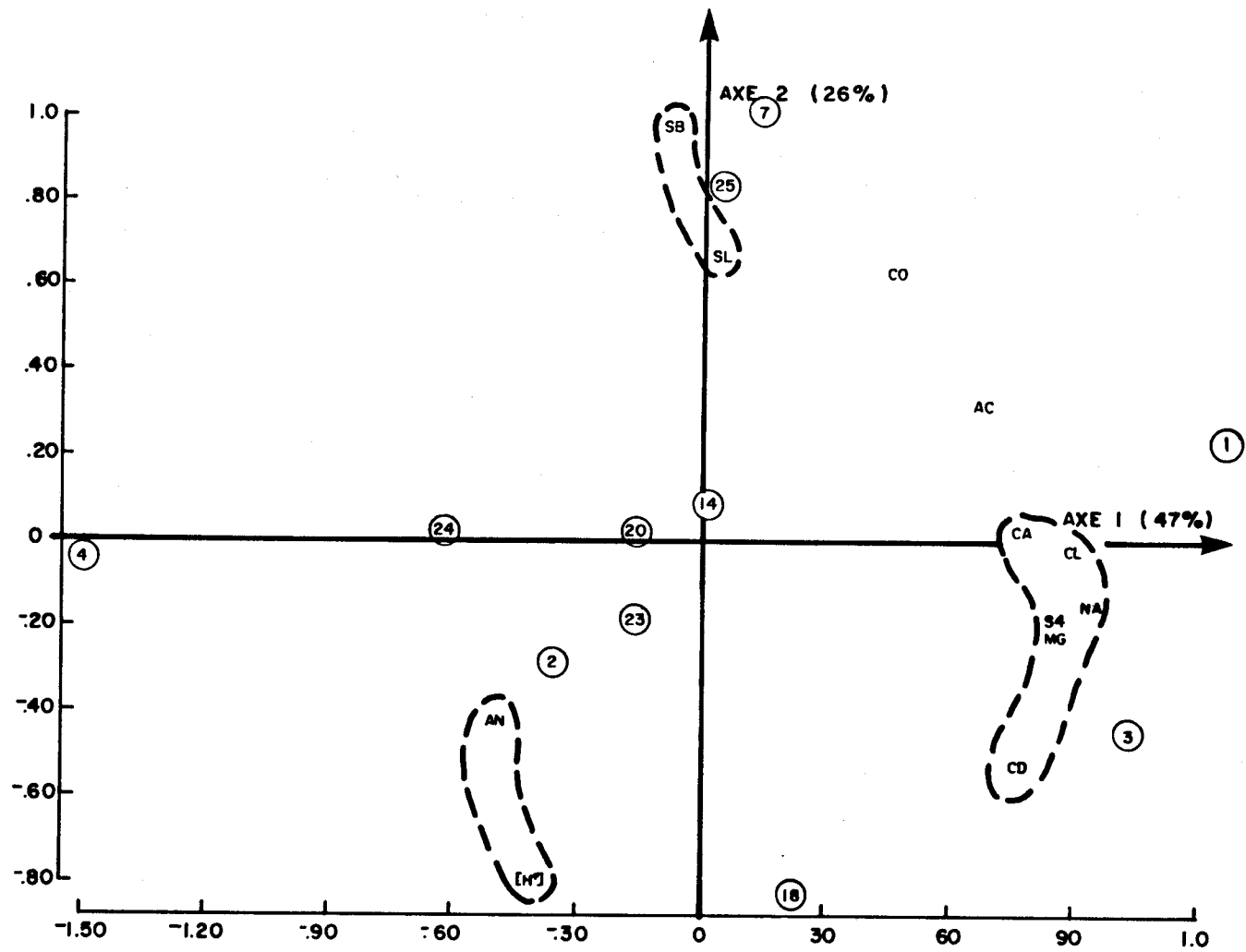


FIGURE 12 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 5.
 Symbolisme: voir figure 8.

TABLEAU 6 Coefficients de corrélation - Campagnes 2 - 3.

	Ab	[H ⁺]	Cd	Co	Ac	Cl	S4	Na	Ca	An	Mg	Af	SI	Sb
Ab	1.00000													
[H ⁺]	-0.01385	1.00000												
Cd	0.58697	-0.08402	1.00000											
Co	0.34871	-0.56112	-0.15827	1.00000										
Ac	0.40809	-0.67852*	0.49523	0.44409	1.00000									
Cl	0.64138*	-0.08686	0.39462	0.13640	0.46163	1.00000								
S4	0.70164*	-0.12414	0.78766**	0.14176	0.48949	0.41368	1.00000							
Na	-0.44369	-0.00241	-0.28552	-0.35772	-0.17610	-0.16696	-0.02351	1.00000						
Ca	0.62498*	-0.57229	0.67293*	0.51814	0.90272**	0.41059	0.64548*	-0.39089	1.00000					
An	0.05569	0.59235	-0.33204	-0.02798	-0.40022	-0.12249	-0.26151	0.06689	-0.26040	1.00000				
Mg	0.59662	-0.38148	0.76011**	0.13443	0.74364**	0.60502*	0.72499*	-0.22503	0.75560**	-0.50750	1.00000			
Af	-0.18848	0.31737	0.24215	-0.41401	0.12503	-0.10882	0.19085	0.20197	0.04872	0.07440	0.31949	1.00000		
SI	0.15813	-0.31021	-0.35663	0.44521	0.19088	0.10358	0.09939	0.09242	0.01439	-0.31308	0.06876	-0.26600	1.00000	
Sb	0.21827	-0.48871	-0.31359	0.70898*	0.11161	-0.06392	-0.01614	-0.20537	0.15231	-0.15776	-0.19589	-0.78975**	0.66965*	1.00000

* P < 0.05

** P < 0.01

Désignation des symboles: voir tableau 1

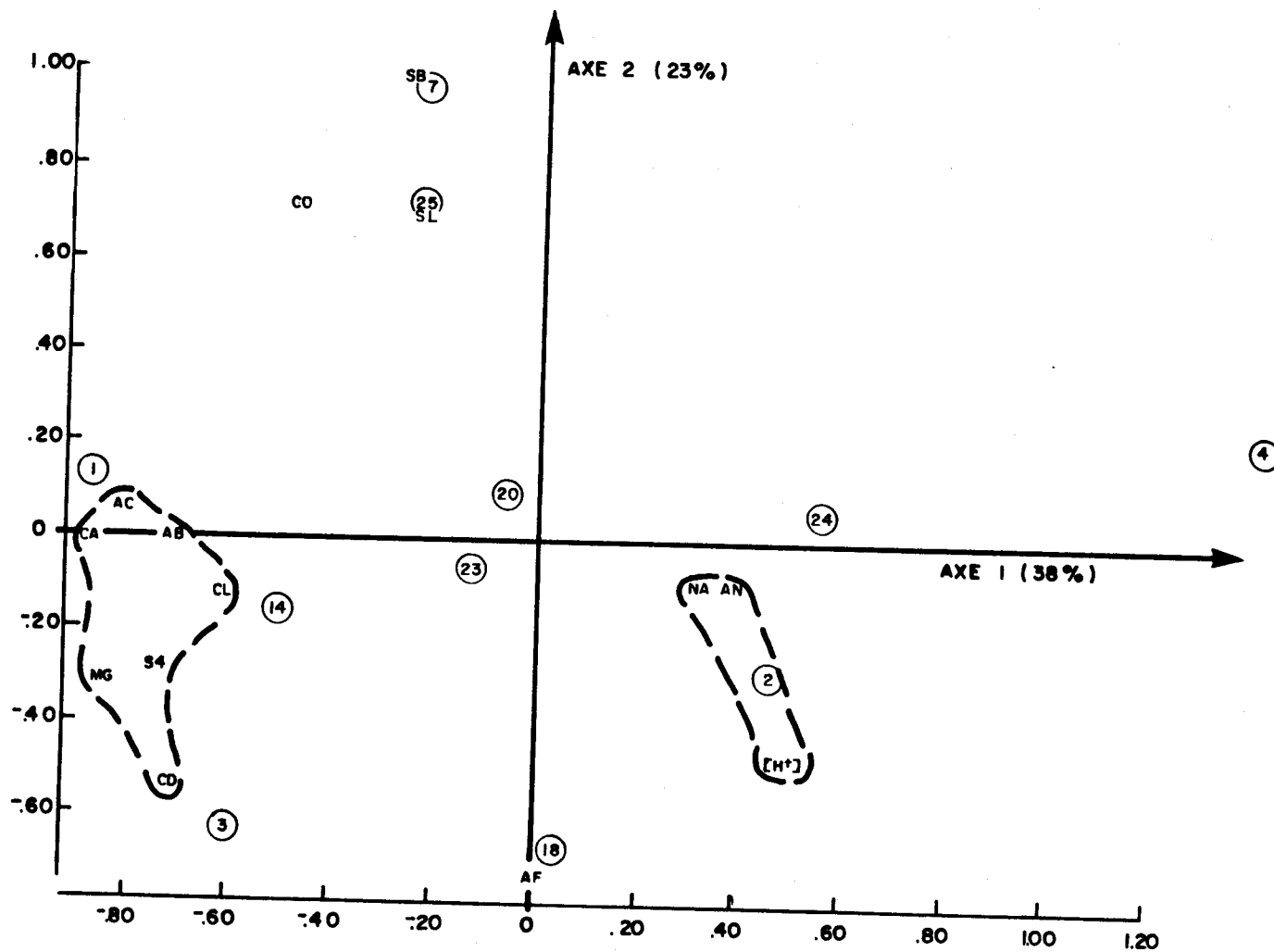


FIGURE 13 Projection des deux premiers axes de l'analyse en composantes principales effectuée sur la matrice du tableau 6.
 Symbolisme: voir figure 8.

février. Le deuxième axe présente les paramètres morphométriques et la couleur à l'extrémité supérieure alors que l'aluminium passant à travers un filtre Nuclepore 1 μm se retrouve à l'extrémité opposée. La relation exacte entre l'aluminium et l'absorbance (ou la couleur) sera examinée plus loin (section aluminium total et filtré).

ALUMINIUM TOTAL ET ALUMINIUM FILTRÉ

Les concentrations en aluminium non filtré ont varié entre < 20 et $578 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les relations entre le pH et l'aluminium total ne se sont pas avérées très bonnes. Une meilleure compréhension de la dynamique de l'aluminium a été obtenue à partir des valeurs d'aluminium filtré (passant à travers un filtre Nuclepore 1.0μ). Un indice de cette dynamique a déjà été perçu lors de l'analyse en composantes principales: un regroupement de l'aluminium, de la couleur et de l'absorbance a souvent été observé, et un deuxième regroupement impliquant la surface du bassin versant est également apparu.

Lorsqu'on effectue le calcul des complexes connus d'aluminium au pH des lacs (tableau 7) et qu'on les soustrait des valeurs mesurées, on obtient une droite entre l'absorbance à 540 nm (maximum d'absorbance pour nos eaux \approx matière organique + acides humiques) et les valeurs résiduelles d'aluminium (figure 14). Ceci suggère que lorsqu'on tient compte des complexes inorganiques, la majorité des autres complexes de l'aluminium sont associés à la matière organique. Les rapports aluminium total / aluminium filtré n'ont pas varié de façon systématique avec le pH, la couleur ou les surfaces de bassins versants.

TABLEAU 7 Calcul des hydroxo-complexes d'aluminium.

$$Al_T = [Al^{+3}] + [AlOH^{+2}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^0] + [Al(OH)_4^-] \quad (1)$$

$$K_S = [Al^{+3}] [OH^-]^3 = 10^{-33.5} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{[AlOH^{+2}]}{[Al^{+3}] [OH^-]} = 10^{9.1} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[Al(OH)_2^+]}{[Al^{+3}] [OH^-]^2} = 10^{18.7} \quad (4)$$

$$K_3 = \frac{[Al(OH)_3^0]}{[Al] [OH^-]^3} = 10^{27.0} \quad (5)$$

$$K_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{+3}] [OH^-]^4} = 10^{33.0} \quad (6)$$

(1) devient:

$$Al_T = [Al^{+3}] \{1 + K_1[OH^-] + K_2[OH^-]^2 + K_3 [OH^-]^3 + K_4 [OH^-]^4\} \quad (7)$$

(2) dans (7):

$$Al_T = \frac{K_S}{[OH^-]^3} \{1 + K_1[OH^-] + K_2 [OH^-]^2 + K_3 [OH^-]^3 + K_4 [OH^-]^4\} \quad (8)$$

Smith et Martell (1976) "Critical Stability Constants"
Plenum Press, N.Y.

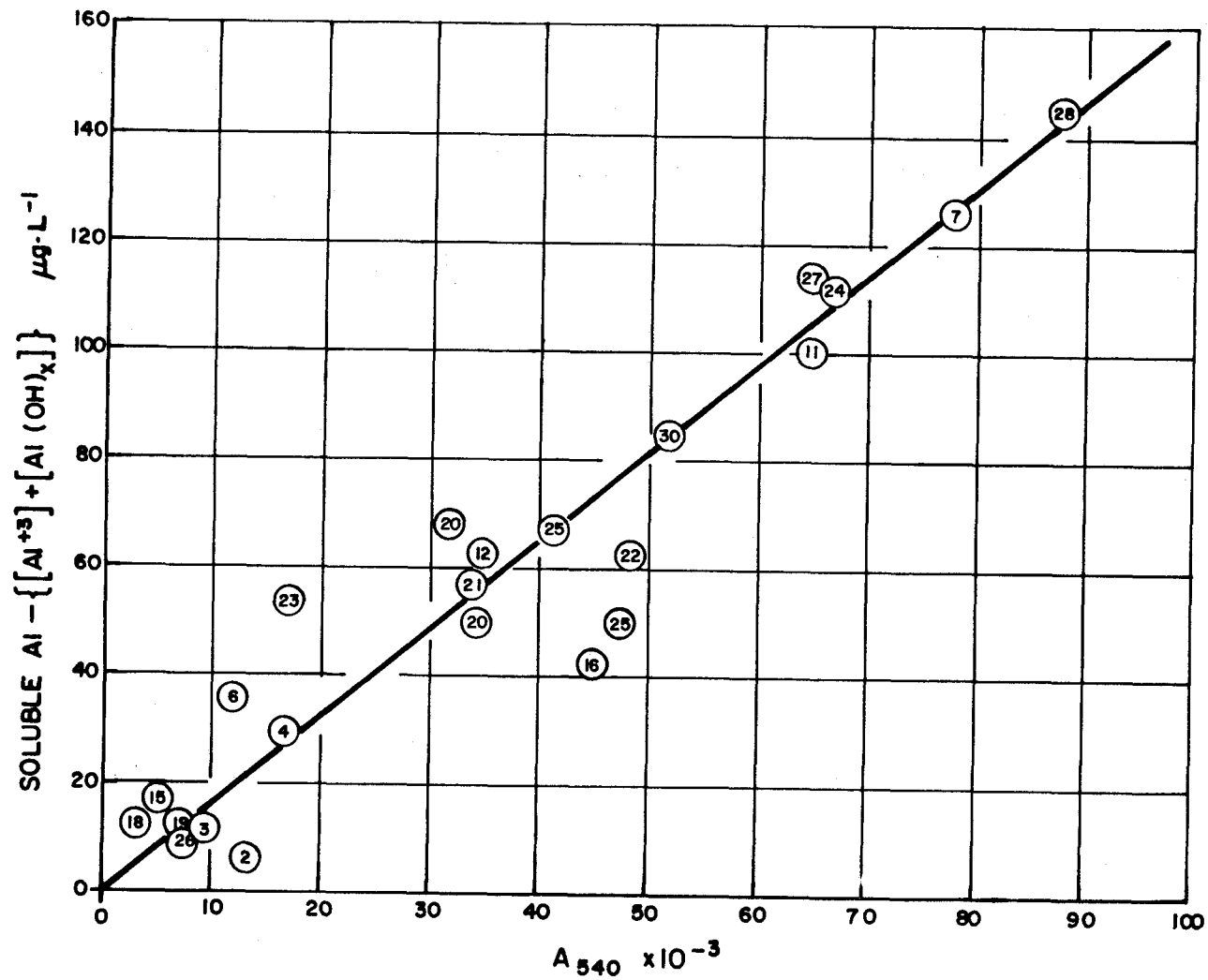


FIGURE 14 Graphique de l'aluminium soluble - $[Al^{3+}] + [Al(OH)_x]$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) versus absorbance à 540 nm. Chiffres = distribution des lacs.

CONCLUSIONS

- C1 Cette étude a révélé que les lacs échantillonnés ne possèdent qu'une très faible capacité à neutraliser un acide fort.
- C2 D'une période d'échantillonnage à l'autre, une variabilité temporelle importante a été détectée, mais puisque pour une période donnée, la direction de variation des lacs a été semblable, il est possible d'effectuer des comparaisons inter-lacs lorsqu'ils sont échantillonnés au même moment.
- C3 Pour satisfaire la condition d'électroneutralité, il est important d'examiner la contribution des acides humiques. Cette étude pourrait se faire à partir de titrations minutieuses de la partie inférieure des graphiques de Gran.
- C4 Une interaction de l'aluminium avec les acides humiques ayant été démontrée, il est maintenant nécessaire, pour des lacs possédant des quantités d'aluminium et d'acides humiques variables, d'évaluer comment leur interaction affecte la capacité tampon.

RECOMMANDATIONS

- R1 Puisque cette étude a démontré une variabilité temporelle importante, il est fort probable que des différences significatives du taux d'acidification annuel ne pourront être évaluées rigoureusement qu'à partir d'études de bassins versants calibrés; le bilan ionique annuel étant, pour ces derniers, beaucoup plus fiable que quelques passages sporadiques sur des lacs à caractéristiques morphométriques (temps de contact: pluie - bassin versant - lac) variables. Donc, sur le plan de l'efficacité scientifique, il serait souhaitable de mener une ou deux autres études semblables au projet du lac Laflamme, mais sur des lacs possédant des réserves alcalines plus faibles.
- R2 Il serait intéressant de pouvoir mieux prédire la capacité d'échange cationique des bassins versants en fonction de l'épaisseur et de la composition géologique des sédiments meubles. Cette étude pourrait être menée sur une base épisodique en étiage d'été. Il s'agirait, au moyen d'un échantillonneur automatique, de décomposer un événement de pluie (Δt = minutes) et d'examiner les relations entre l'intensité de pluie, le volume ruisselé et les teneurs en éléments majeurs et mineurs.
- R3 Schindler et al. (1980) ont découvert que 62% de la capacité tampon du lac 223 était attribuable à la réduction des sulfates et à la relâche de Fe en période d'anaérobie des eaux hypolimnétiques. Rappelons que le volume hypolimnétique du lac 223 équivaut à 6% du volume du lac!
- Ce résultat suggère qu'un bilan redox complet des eaux hypolimnétiques anaérobiques des lacs profonds du Bouclier serait probablement un moyen plus sensible pour détecter un taux d'acidification annuel que des mesures intégrées de la colonne d'eau.

APPENDICE I - LA CONDITION D'ELECTRONEUTRALITE
DANS LES EAUX DU BOUCLIER CANADIEN

Selon la condition d'électroneutralité, l'alcalinité peut être reconstituée à partir des relations suivantes:

$$\sum \text{Cations} + \sum \text{Anions} = 0 \quad (1)$$

ou

$$\begin{aligned} & (\text{Na}^+)_0 + (\text{K}^+)_0 + (\text{Ca}^{2+})_0 + (\text{Mg}^{2+})_0 + (\text{Fe}^{2+})_0 + (\text{Mn}^{2+})_0 \\ & + (\text{HCO}_3^-)_0 - (\text{Cl}^-)_0 - (\text{SO}_4^{=})_0 - (\text{NO}_3^-)_0 = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

et l'alcalinité "originale" serait alors:

$$\begin{aligned} \text{HCO}_3^- &= (\text{Na}^+)_0 + (\text{K}^+)_0 + (\text{Ca}^{2+})_0 + (\text{Mg}^{2+})_0 + (\text{Fe}^{2+})_0 \\ &+ (\text{Mn}^{2+})_0 - (\text{Cl}^-)_0 - (\text{SO}_4^{=})_0 - (\text{NO}_3^-)_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Cette approche n'est rigoureusement applicable que dans des milieux inorganiques où les cations et anions sont sous formes nonprotolytiques et donc chargés.

Les eaux du bouclier contiennent des quantités variables et souvent importantes de matière organique (acides humiques) possédant une charge négative ce qui peut favoriser la formation de complexes mixtes: Ca - AH ou AH - Al - PO₄.

Etant donné la complexité chimique des acides humiques, les constantes d'ionisation ne sont pas bien connues, et pour quantifier leur contribution anionique, il est nécessaire d'effectuer une titration judicieuse ayant au préalable purger le CO₂ du système (Brosset, 1979).

D'autre part, les eaux du bouclier ont une force ionique excessivement faible, ce qui peut conduire à des complexes mixtes comme, par

exemple, acide humique - Ca (Kramer, communication personnelle). Dans ce cas, le Ca^{2+} n'a pas de charge, mais il est quand même mesuré lorsqu'on effectue l'analyse du Ca^{2+} par absorption atomique. Ceci conduit à une surestimation du Ca^{2+} puisqu'il représente en réalité la somme de $[\text{Ca}^{2+} + \text{AH} - \text{Ca}]$.

Donc, en se référant à l'équation (3), il est évident qu'une sous-estimation anionique, ou une surestimation du Ca^{2+} , aura comme résultat une surestimation de l'alcalinité.

Il semblerait que cette surestimation pourrait être assez importante; pour le lac 223, elle a été de 36% (Schindler et al., 1980, tableau 3, p. 349: $\text{ALK}_p = [-20 + (-16) = 36]$).

TABLEAU A1 Déficits anioniques

Campagne Lacs	1 µeq.L ⁻¹	2 µeq.L ⁻¹	3 µeq.L ⁻¹
DESLAURIER	-25.3	- 5.6	- 9.3
LANORAIE	+ 0.6	- 8.5	-22.0
ABSOLON	-14.9	- 8.5	-12.7
BEAUDRY	+ 8.5	- 8.5	-65.3
BOURASSA	-11.7	-28.3	-
AUBERT	+ 2.1	+ 9.0	-
MC LISH	- 9.9	+ 9.6	- 9.2
BROSSEAU	-21.16	-38.4	-
ST-EDOUARD	-53.9	-56.9	-
ST-GUILLAUME	-22.9	-19.8	-
SEBASTIEN	- 8.5	- 2.9	-
DEMERS	-21.26	-35.2	-
CHAUVEAU	-13.9	-39.1	-
TALAYARDE	- 0.1	+17.3	+ 9.3
PETIT GOUAT	-26.8	- 1.4	-
GOUAT	- 8.9	- 6.1	-
STE-ANNE	-27.40	-48.8	-
EBOULI	-23.1	-18.2	-38.7
CRYSTAL	-24.9	-16.7	-
ANTOINE	-16.8	-20.4	-34.2
CROCHE	+ 2.1	-15.3	-
MATHIEU	-20.8	-26.2	-
CLARK	-18.2	-22.3	-37.7
CANNOX	+32.6	-20.4	-50.0
BOUTEILLE	-16.3	-24.4	-34.2
JOSELIN	- 5.4	-14.5	-
HUDON	- 0.984	-13.8	-
MOUTENDRE	-	-	-51.6
SANSSOUCY	-	-	-34.0
TENTANT	-	-	-38.9
LAVIGNE	-	-	-16.8
CHAGNON	-	-	-28.2
FRAZIE	-	-	-25.0
PHILIPPE	-	-	-23.5
BAKYS	-	-	-28.9

APPENDICE II - RELATIONS ENTRE LE pH, LE CARBONE INORGANIQUE TOTAL ET L'ALCALINITE CALCULEE

Lorsqu'on considère que le système des carbonates est responsable de la majeure partie de la capacité tampon, on peut, à partir du pH et du carbone inorganique total (CIT), recalculer une alcalinité. Les eaux du Bouclier canadien sont en général sursaturées en CO_2 (2 - 3X) par rapport à la concentration atmosphérique (Schindler et al., 1980; Hesslein et al., 1980) à cause, principalement, d'une relâche de CO_2 à l'interface eau-sédiment des sédiments epilimnétiques lors de la dégradation de la matière organique allochtone. Il devient donc très difficile, lors du prélèvement, le transport et l'analyse d'un échantillon, de maintenir la concentration du CO_2 dissous à celle du milieu naturel. Puisqu'il y a des pertes par volatilisation, le CIT est souvent sous-estimé, ce qui entraîne une sous-estimation de l'alcalinité calculée par rapport à l'alcalinité Gran. En revanche, cette dernière est indépendante de la pression partielle de CO_2 , puisque pour chaque molécule de CO_2 perdue, il y a dissociation de l'eau selon: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ et le radical hydroxyl conserve la charge négative qui est par la suite dosée lors de la titration de Gran. Nous avons mesuré le CIT lors des deux premières campagnes, et par la suite, nous l'avons abandonné, non seulement à cause des problèmes de CO_2 , mais également parce que la méthode analytique n'était pas très reproductible aux très faibles valeurs rencontrées dans les eaux du Bouclier. Au tableau A2, nous pouvons apercevoir les écarts (Δ) entre l'alcalinité calculée et l'alcalinité de Gran. Les écarts étaient, en général, plus élevés le 23.09.80 que le 19.11.80, ceci vraisemblablement à cause d'un délai plus long entre le prélèvement et l'analyse des échantillons de la première passe.

Donc, les dosages de CIT ne devons être effectués que s'il est possible de les faire immédiatement après le prélèvement et avec une méthodologie sensible (Stainton et al., 1974).

TABLEAU A2 Comparaison des alcalinités calculées et de Gran.

DATES LACS	23.09.80					19.11.80				
	pH	TIC μM	ALC CALC μeq.l ⁻¹	ALC GRAN μeq.l ⁻¹	Δ μeq.l ⁻¹	pH	TIC μM	ALC CALC μeq.l ⁻¹	ALC GRAN μeq.l ⁻¹	Δ μeq.l ⁻¹
DESLAURIER	5.79	50.0	11.7	26.7	-15.0	5.51	100.0	14.2	20.8	- 6.7
LANORAIE	5.71	29.2	5.8	10.0	- 4.2	5.59	58.3	9.2	8.3	+ 0.8
ABSOLON	5.97	62.5	20.0	26.7	- 6.7	5.97	133.3	42.5	35.0	+ 7.5
BEAUDRY	6.62	66.7	45.0	32.5	+12.5	5.92	200.0	59.2	53.3	+ 5.8
BOURASSA	5.20	29.2	2.5	0.1	+ 2.4	5.30	33.3	3.3	8.3	- 5.0
AUBERT	6.14	83.3	33.3	32.5	+ 0.8	5.90	91.7	25.8	23.3	+ 2.5
MC LISH	5.77	66.7	15.0	26.7	-11.7	5.23	108.3	8.3	8.3	0
BROSSEAU	4.98	33.3	1.7	8.3	- 6.7	4.64	108.3	2.5	8.3	- 5.8
ST-EDOUARD	4.67	50.0	1.1	8.3	- 7.2	4.49	58.3	0.8	8.3	- 6.7
ST-GUILLAUME	5.45	58.3	6.7	14.2	- 7.5	5.16	100.0	6.7	8.3	- 1.7
SEBASTIEN	5.58	108.3	17.5	20.0	- 2.5	5.38	133.3	14.2	9.2	+ 5.0
DEMERS	4.82	41.7	1.7	6.7	- 5.0	4.80	191.7	5.8	8.3	- 2.5
CHAUVEAU	5.33	29.2	6.7	8.3	- 1.7	5.11	83.3	5.0	8.3	- 3.3
TALAYARDE	5.93	50.0	15.0	26.7	-11.7	5.50	75.0	10.0	12.5	- 2.5
PETIT GOUAT	6.54	150.0	95.0	87.5	+ 7.5	6.18	166.7	71.7	75.8	- 4.2
GOUAT	5.64	41.7	7.5	10.8	- 3.3	5.70	41.7	8.3	8.3	0
STE-ANNE	5.16	45.8	3.3	5.0	- 1.7	4.80	66.7	1.7	8.3	- 6.6
EBOULI	5.98	33.3	10.8	19.2	- 8.3	5.62	58.3	10.0	8.3	+ 1.7
CRYSTAL	6.34	41.7	21.7	30.0	- 8.3	5.60	58.3	10.0	8.3	+ 1.7
ANTOINE	5.76	50.0	10.8	17.5	- 6.7	5.45	83.3	10.0	12.5	- 2.5
CROCHE	6.36	91.7	49.2	42.5	+ 6.7	6.07	83.3	16.7	44.2	-27.5
MATHIEU	5.51	54.2	7.5	11.7	- 4.2	5.15	58.3	4.2	8.3	- 4.2
CLARK	5.77	41.7	9.2	16.7	- 7.5	5.68	83.3	15.8	14.2	+ 1.7
CANNOX	6.12	50.0	20.0	35.0	-15.0	5.71	66.7	13.3	25.8	-12.5
BOUTEILLE	5.42	29.2	3.3	9.2	- 5.8	5.25	<16.7	1.7	8.3	- 6.7
JOSSSELIN	5.94	25.0	7.5	17.5	-10.0	5.88	58.3	15.0	10.0	- 5.0
HUDON	4.92	25.0	0.8	8.3	- 7.5	5.08	150.0	8.3	8.3	0

EXEMPLE D'UN CALCUL DE L'ALCALINITE A PARTIR DU pH
ET DU CARBONE INORGANIQUE TOTAL

On suppose:

$$\text{pH} = 6.20$$

$$\text{CIT} = 29.0 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 3.5 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$= \frac{\text{CIT} \cdot K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} + \frac{2(\text{CIT}) K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$= \frac{2.9 \times 10^{-4} \text{ M} \times 10^{-6.3} \times 10^{-6.2}}{[10^{-6.2}]^2 + 10^{-6.3} \cdot 10^{-6.2} + 10^{-6.3} \times 10^{-10.2}} + \frac{2 \times 2.9 \times 10^{-4} \times 10^{-6.3} \times 10^{-10.2}}{[10^{-6.2}]^2 + 10^{-6.3} \cdot 10^{-6.2} + 10^{-6.3} \times 10^{-10.2}} + 10^{-7.8} - 10^{-6.2}$$

$$= \frac{2.9 \times 10^{-16.5}}{10^{-12.4} + 10^{-12.5}}$$

$$= \frac{2.9 \times 10^{-16.5}}{7.1 \times 10^{-13}}$$

$$= 0.41 \times 10^{-3.5} \text{ M CaCO}_3$$

$$= 1.30 \times 10^{-4} \text{ M CaCO}_3$$

$$= 13.0 \text{ ppm CaCO}_3 \text{ (1.56 ppm C)}$$

APPENDICE III

RELATIONS MORPHO-EDAPHIQUES

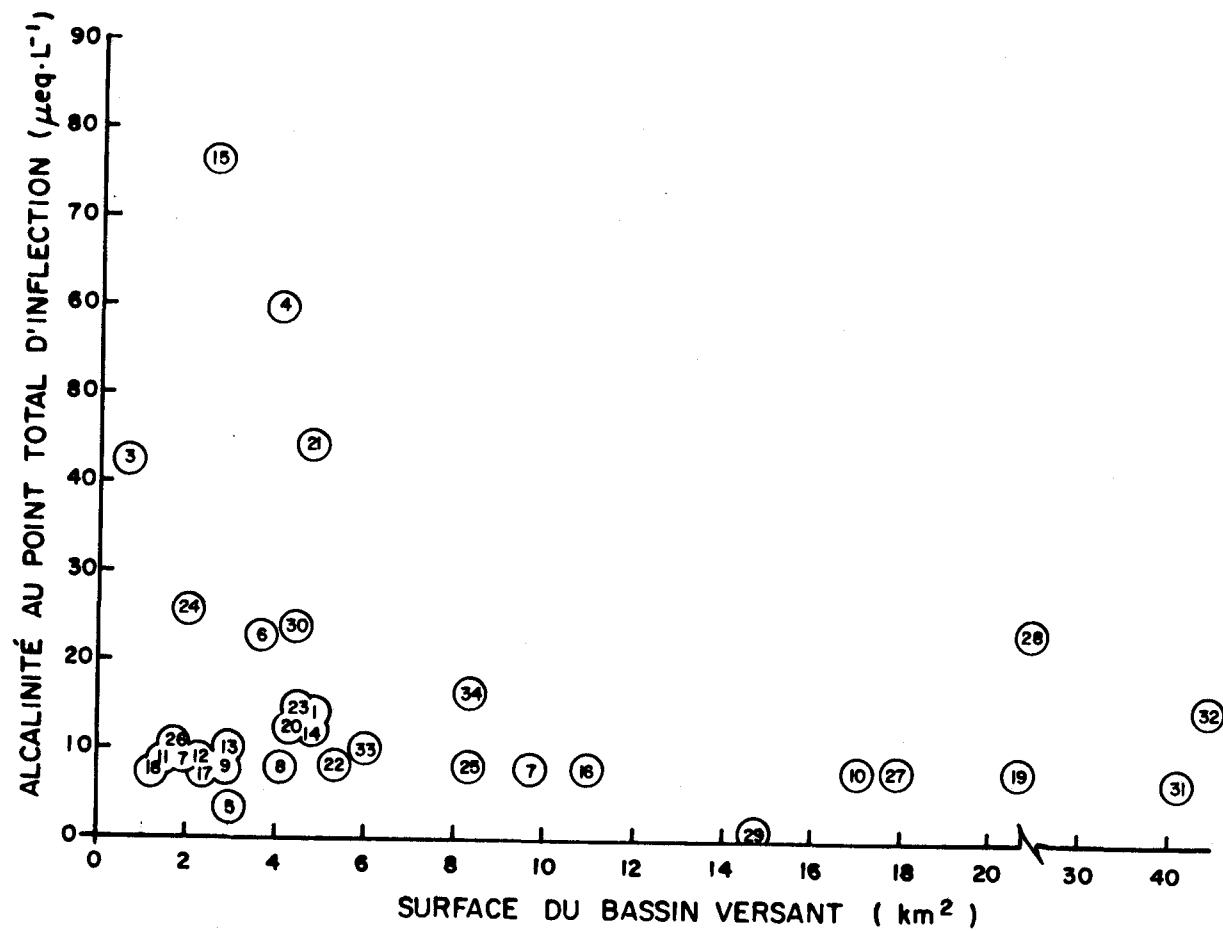


FIGURE C1 Relation entre l'alcalinité au point total d'inflexion ($\mu \text{ éq.L}^{-1}$) versus surface du bassin versant (km^2).

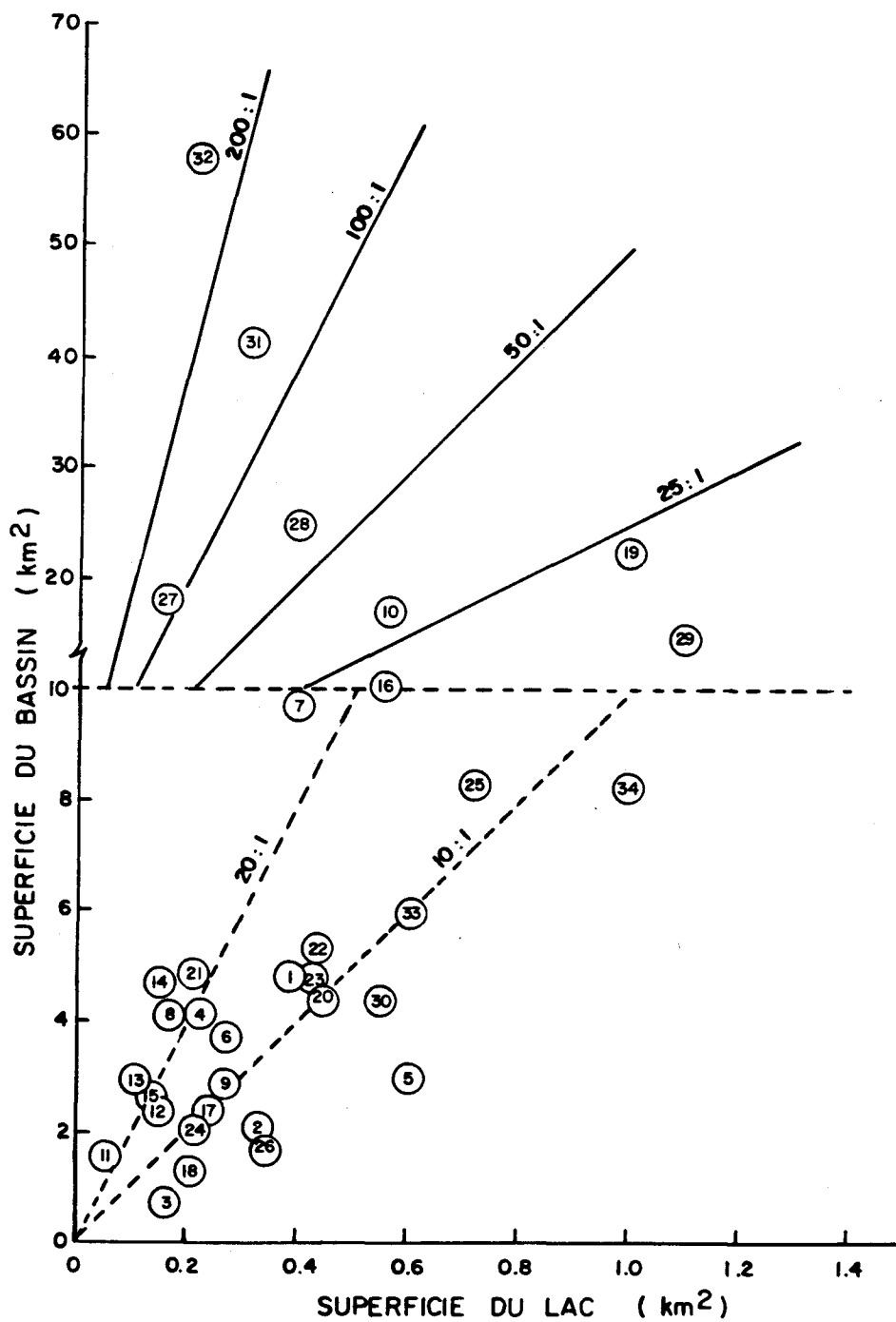


FIGURE C2 Relation entre la superficie du bassin et la superficie des lacs échantillonnés.

APPENDICE IV

TABLEAUX DES RESULTATS DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

TABLEAU A3

Résultats de la campagne du 23.09.80

NOM DU LAC	pH	Cond. µmho.cm ⁻¹	Couleur mg Pt.L ⁻¹	t.i.c. mgC.L ⁻¹	Alcalinité mgC.L ⁻¹	Cl mg.L ⁻¹	SO ₄ mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Mn mg.L ⁻¹	Al mg.L ⁻¹
DESLAURIER 1	5.79	16.5	50	0.60	0.32	1.0	4.2	0.71	1.3	0.35	0.02	<0.10
LANORAIE 2	5.71	9.5	10	0.35	0.12	0.34	2.6	0.40	0.81	0.21	0.03	<0.10
ABSOLON 3	5.97	14.0	40	0.75	0.32	0.78	3.7	0.64	1.3	0.34	<0.02	0.10
BEAUDRY 4	6.62	15.5	20	0.80	0.39	0.34	3.2	0.64	1.5	0.43	<0.02	<0.10
BOURASSA 5	5.20	12.0	5	0.35	<0.001	0.31	3.3	0.34	0.85	0.20	0.03	<0.10
AUBERT 6	6.14	15.5	10	1.0	0.39	0.44	2.9	0.60	1.4	0.34	0.03	<0.10
MC LISH 7	5.77	13.5	70	0.80	0.32	0.88	3.4	0.52	1.4	0.27	0.06	0.14
BROSSEAU 8	4.98	13.0	50	0.40	0.020	0.69	4.0	0.45	1.0	0.21	0.02	0.23
ST-EDOUARD 9	4.67	17.0	40	0.60	-0.150	0.53	4.0	0.37	0.71	0.16	<0.02	0.27
ST-GUILLAUME 10	5.45	14.0	40	0.70	0.17	0.63	4.0	0.55	1.1	0.28	0.02	0.12
SEBASTIEN 11	5.58	16.0	40	1.3	0.24	0.63	3.7	0.56	1.3	0.33	0.02	0.12
DEMERS 12	4.82	16.0	30	0.50	0.080	0.50	3.6	0.38	0.95	0.19	0.03	0.20
CHAUVEAU 13	5.33	15.0	30	0.35	0.080	0.44	4.2	0.45	1.3	0.22	0.02	0.16
TALAYARDE 14	5.93	18.0	30	0.60	0.32	0.88	3.4	0.70	1.5	0.33	<0.02	0.25
PETIT GOUAT 15	6.54	23.0	5	1.8	1.05	0.44	4.2	0.90	2.2	0.51	<0.02	<0.10
GOUAT 16	5.64	15.5	5	0.50	0.13	0.38	4.2	0.51	1.4	0.27	<0.02	0.17
STE-ANNE 17	5.16	14.5	30	0.55	0.060	0.40	4.5	0.40	1.1	0.23	0.05	0.17
EROU LI 18	5.98	16.0	5	0.40	0.23	0.48	4.5	0.57	1.4	0.28	0.05	<0.10
CRYSTAL 19	6.34	13.5	5	0.50	0.36	0.25	3.8	0.47	1.3	0.26	<0.02	<0.10
ANTOINE 20	5.76	14.5	30	0.60	0.21	0.40	4.1	0.48	1.3	0.29	0.03	0.17
CROCHE 21	6.36	18.0	30	1.1	0.51	0.50	3.9	0.83	1.8	0.48	<0.02	<0.10
MATHIEU 22	5.51	15.0	20	0.65	0.14	0.44	4.6	0.55	1.3	0.30	0.04	0.15
CLARK 23	5.77	16.0	10	0.50	0.20	0.38	4.8	0.50	1.5	0.32	0.04	<0.10
CANNOX 24	6.12	16.0	50	0.60	0.42	0.69	4.4	0.55	1.4	0.34	0.05	<0.10
BOUTEILLE 25	5.42	14.5	20	0.35	0.11	0.50	4.1	0.48	1.2	0.26	0.03	0.12
JOSSÉLIN 26	5.94	13.0	5	0.30	0.21	0.28	3.1	0.39	1.2	0.23	<0.02	<0.10
HUDON 27	4.92	19.5	50	0.30	-0.005	0.82	4.6	0.49	1.5	0.70	<0.02	0.35
ZERO TUBE	--	1.14	0	<0.20	--	--	--	--	--	0.00	<0.02	<0.10
ZERO TURE + CRUCHE	--	1.54	0	<0.20	--	--	--	--	--	0.01	<0.02	<0.10

TABLEAU A4

Résultats de la campagne du 19.11.80

NOM DU LAC	pH	Conduc- tivité $\mu\text{mho.cm}^{-1}$	Couleur mg Chloro platinate.L ⁻¹	Couleur ARS. à 540 nm	t.i.c. mg.C.L ⁻¹	Alcalinité mg.C.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Cl mg.L ⁻¹	SO ₄ mg.L ⁻¹	Mn mg.L ⁻¹	Al F $\mu\text{g.L}^{-1}$	Al NF $\mu\text{g.L}^{-1}$
DESLAURIER ¹	5.51	14.0	40	0.071	1.2	0.25	1.50	0.35	0.43	0.64	4.1	0.02	110	140
LANORAIE ²	5.59	8.7	5	0.018	0.7	0.068	0.78	0.21	1.2	0.36	2.8	0.03	26	35
ABSOLON ³	5.97	11.0	5	0.009	1.6	0.42	1.35	0.33	0.33	0.47	3.1	<0.02	24	55
BEAUDRY ⁴	5.92	16.5	10	0.017	2.4	0.64	1.80	0.43	0.90	0.45	3.9	0.02	42	100
BOURASSA ⁵	5.30	11.5	5	0.019	0.4	<0.10	0.83	0.20	0.28	0.34	3.7	0.04	30	100
AUBERT ⁶	5.90	14.5	5	0.012	1.1	0.28	1.55	0.34	0.57	0.39	3.4	0.04	50	78
MC LISH ⁷	5.23	14.0	50	0.081	1.3	0.032	1.40	0.28	0.39	0.75	3.4	0.09	50	190
BROSSEAU ⁸	4.64	17.0	40	0.077	1.3	<0.10	0.98	0.21	0.48	0.64	4.5	0.04	345	335
ST-EDOUARD ⁹	4.49	18.0	30	0.065	0.7	<0.10	0.69	0.16	0.36	0.56	4.5	0.03	350	335
ST-GUILLAUME ¹⁰	5.16	13.5	30	0.041	1.2	<0.10	1.20	0.28	0.63	0.59	4.4	0.03	145	306
SEBASTIEN ¹¹	5.38	17.0	40	0.065	1.6	0.11	1.55	0.33	0.77	0.81	4.5	0.03	130	175
DEMERS ¹²	4.80	19.0	30	0.035	2.3	<0.10	1.25	0.19	0.38	0.59	4.9	0.04	200	276
CHAUVEAU ¹³	5.11	16.0	10	0.019	1.0	<0.10	1.40	0.22	0.37	0.45	5.6	0.03	150	234
TALAYARDE ¹⁴	5.50	19.5	30	0.034	0.9	0.15	1.90	0.33	0.54	0.81	4.2	0.02	150	211
PETIT GOUAT ¹⁵	6.18	26.0	5	0.005	2.0	0.91	2.5	0.53	0.76	0.36	4.4	0.02	30	44
GOUAT ¹⁶	5.70	16.0	5	0.045	0.5	0.10	1.55	0.28	0.48	0.45	4.6	0.02	60	120
STE-ANNE ¹⁷	4.80	15.0	20	0.072	0.8	<0.10	1.10	0.23	0.41	0.50	5.4	0.03	140	246
EROULI ¹⁸	5.62	12.5	5	0.003	0.7	0.065	1.20	0.28	0.38	0.36	4.4	0.02	32	62
CRYSTAL ¹⁹	5.60	17.0	40	0.007	0.7	0.041	1.45	0.26	0.50	0.42	4.8	0.04	32	61
ANTOINE ²⁰	5.45	13.0	30	0.034	1.0	0.15	1.30	0.28	0.48	0.47	4.5	0.03	70	113
CROCHE ²¹	6.07	16.0	30	0.034	1.0	0.53	1.85	0.41	0.70	0.53	4.5	<0.02	70	106
MATHIEU ²²	5.15	15.0	30	0.048	0.7	<0.10	1.30	0.30	0.53	0.33	5.0	0.02	110	106
CLARK ²³	5.68	14.5	10	0.017	1.0	0.17	1.50	0.31	0.43	0.42	5.0	0.03	72	145
CANNOX ²⁴	5.71	15.0	50	0.067	0.8	0.31	1.70	0.34	0.60	0.61	5.0	0.04	130	141
ROUTEILLE ²⁵	5.25	13.5	30	0.041	<0.2	<0.10	1.20	0.26	0.60	0.47	4.5	0.02	105	147
JOSSELIN ²⁶	5.85	12.0	15	0.007	0.7	0.12	1.35	0.23	0.47	0.28	4.2	<0.02	24	24
HUDON ²⁷	5.08	16.0	50	0.065	1.8	<0.10	1.40	0.31	0.47	0.67	4.7	0.03	170	470

TABLEAU A5

Résultats de la campagne du 24.02.81

NOM DU LAC	pH	Conducti- vité $\mu\text{mho.cm}^{-1}$	Couleur mg Chloro- platinate.L ⁻¹	ABS. à 540 nm	Alcalinité mgC.L ⁻¹	Cl ⁻ mg.L ⁻¹	SO ₄ mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Al _F $\mu\text{g.L}^{-1}$	Al _{NF} $\mu\text{g.L}^{-1}$
DESLAURIER ¹	5.04	13.5	5	0.064	0.004	0.64	4.2	0.44	1.15	0.29	125	336
LANORAIE ²	5.27	9.5	5	0.027	0.09	0.43	3.3	0.38	0.76	0.22	20	70
ABSOLON ³	5.28	9.0	10	0.011	0.18	0.45	3.5	0.38	1.10	0.28	32	451
BEAUDRY ⁴	5.70	18.0	10	0.030	1.11	0.67	5.2	0.81	2.00	0.48	97	190
MC LISH ⁷	4.95	15.0	15	0.078	0.001	0.74	4.3	0.48	1.20	0.30	208	255
TALAYARDE ¹⁴	5.13	18.0	5	0.034	-0.02	0.97	4.2	0.60	1.50	0.32	157	305
EBOULI ¹⁸	5.86	12.0	0	0.000	0.19	0.35	4.7	0.46	1.10	0.27	10	15
ANTOINE ²⁰	5.36	13.5	5	0.032	0.15	0.49	4.9	0.49	1.20	0.28	98	220
CLARK ²³	5.47	14.5	0	0.010	0.07	0.49	5.7	0.52	1.30	0.30	82	118
CANNOX ²⁴	5.26	17.0	30	0.083	0.21	0.73	6.6	0.59	1.60	0.36	105	152
BOUTEILLE ²⁵	4.95	14.5	5	0.048	-0.07	0.58	5.0	0.49	1.05	0.25	132	514
MONTENDRE ²⁸	5.45	17.0	40	0.088	0.28	0.78	6.8	0.62	1.70	0.40	171	469
SANSSOUCY ²⁹	4.92	15.5	10	0.050	-0.008	0.52	4.9	0.41	1.00	0.25	168	222
TENTANT ³⁰	5.38	11.0	30	0.052	0.29	0.73	4.1	0.51	1.05	0.27	110	236
LAVIGNE ³¹	5.16	13.0	20	0.068	0.08	0.81	4.2	0.49	1.15	0.29	226	254
CHAGNON ³²	5.21	13.5	20	0.062	0.18	0.73	4.3	0.51	1.15	0.28	140	274
FRAZIE ³³	5.42	10.0	5	0.010	0.12	0.44	3.9	0.46	1.00	0.23	70	91
PHILIPPE ³⁴	5.62	11.5	5	0.017	0.20	0.46	4.1	0.47	1.15	0.29	---	104
BAKYS ³⁵	5.29	14.0	30	0.049	0.22	0.61	4.8	0.54	1.35	0.30	---	578

LISTE DE REFERENCES

- ALLEN, T.F.H., S.M. BARTELL and J.F. KOONCE. 1977. Multiple stable configurations in ordination of phytoplankton community change rates. Ecology 58: 1076-1084.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1976. Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, Washington.
- BOBEE, B., Y. GRIMARD, M. LACHANCE et A. TESSIER. 1981. Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec. INRS-Eau, rapport scientifique no 140, Environnement Québec, 225 p. (en préparation).
- BROSSET, C. 1979. Factors influencing pH in lake water. Water, Air and Soil Pollut. 10: 57-61.
- DILLON, P.J., D.S. JEFFRIES, W.A. SCHEIDER and N.D. Yan. 1980. Some aspects of acidification in southern Ontario. IN: Proc. Int. Conf. Ecological Impact Acid Precipitation, Norway, 1980. SNSF project. Edited by D. Drabløs and A. Tollan. P. 212.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1979. Methods for chemical analysis of water and wastes. EPA, Cincinnati.
- HARVEY, H.H., R.C. PIERCE, P.J. DILLON, J.R. KRAMER, D.M. WHELPDALE. 1981. Acidification in the canadian aquatic environment: scientific criteria for assessing the effects of acidic deposition on aquatic ecosystems. NRCC no. 18475, Ottawa, 369 p.
- HESSLEIN, R.H., W.S. BROECKER, P.D. QUAY and D.W. SCHINDLER. 1980. Whole-lake radiocarbon experiment in an oligotrophic lake at the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 454-463.
- JACKSON, T.A., G. KIPPHUT, R.H. HESSLEIN and D.W. SCHINDLER. 1980. Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes of different pH levels. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 387-402.
- JEFFRIES, D.S. and A.P. ZIMMERMAN. 1980. Comments on the analysis and sampling of low conductivity natural waters for alkalinity. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 901-902.
- PLATT, T. and K.L. DENMAN. 1975. Spectral analysis in ecology. Ann. Rev. Ecol. Syst. 6: 189-210.
- SCHINDLER, D.W., R. WAGEMANN, R.B. COOK, T. RUSZCZYNSKI and J. PROKOPOWICH. 1980. Experimental acidification of Lake 223, Experimental Lakes Area: background data and the first three years of acidification. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 373-377.
- STAINTON, M.P., M.J. CAPEL and F.A.J. ARMSTRONG. 1977. The chemical analysis of fresh water. 2nd ed. Fish. Mar. Serv. Misc. Spec. Publ. 25: 180 p.

STUMM, W. and J.J. MORGAN. 1970. Aquatic chemistry, Wiley-Interscience, New York.