

Record Number:

Author, Monographic: Thomassin, D./Campbell, P. G. C.

Author Role:

Title, Monographic: Spéciation de l'aluminium dans les eaux courantes affectées par les précipitations acides - évaluation et modélisation des changements de spéciation se produisant lors d'épisodes hydrologiques

Translated Title:

Reprint Status:

Edition:

Author, Subsidiary:

Author Role:

Place of Publication: Québec

Publisher Name: INRS-Eau

Date of Publication: 1985

Original Publication Date: 21 novembre 1985

Volume Identification:

Extent of Work: vi, 52

Packaging Method: pages

Series Editor:

Series Editor Role:

Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche

Series Volume ID: 192

Location/URL:

ISBN: 2-89146-190-8

Notes: Rapport annuel 1985-1986

Abstract: Rappot d'avancement des travaux (Subvention pêches et océans Canada
Rapport rédigé pour le ministère des Pêches et Océans Canada
10.00\$

Call Number: R000192

Keywords: rapport/ ok/ dl

Spéciation de l'aluminium dans les eaux
courantes affectées par les précipitations
acides - évaluation et modélisation
des changements de spéciation se
produisant lors d'épisodes hydrologiques

Rapport d'avancement des travaux

(Subvention Pêches et Océans Canada)

INRS-Eau, rapport scientifique no 192

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

1e 21 novembre 1985

D. Thomassin
P.G.C. Campbell



TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
1. INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	1
1.2 Description de la région d'étude	2
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	4
2.1 Échantillonnage	4
2.2 Approche analytique	6
2.3 Description des expériences	8
2.3.1 Rivière Casette (printemps 1984)	8
2.3.2 Ruisseau Laflamme (été 1984)	8
2.3.3 Ruisseau ET-9 (printemps 1985)	11
2.4 Généralités analytiques	11
2.5 Spéciation de l'aluminium	13
2.5.1 Échange cationique	13
2.5.2 Photo-oxydation	13
2.5.3 Chélation-extraction (oxine/MIBK)	14
2.5.4 Dialyse	14
2.6 Mesure du pH et dosage de l'aluminium, du fluorure, du carbone total dissous et inorganique dissous	15
2.7 Calcul de la spéciation théorique de l'aluminium	18
3. RÉSULTATS	19
3.1 Rivière Casette	19
3.2 Ruisseau Laflamme	22
3.3 Ruisseau ET-9	27
3.3.1 Variation temporelle de la spéciation de l'Al et de certaines caractéristiques physico-chimiques du ruisseau pendant la période de fonte printanière	27

3.3.2	Stabilité de la spéciation de l'Al après le prélèvement	30
4.	DISCUSSION	34
5.	REMERCIEMENTS	35
6.	LISTE ET DÉFINITIONS DES SYMBOLES	36
7.	RÉFÉRENCES	37
	Annexe A: Tableaux de données	42

Liste des tableaux

	<u>Page</u>
Tableau 1: Formes d'Al dosées à l'aide des différentes méthodes de spéciation de l'aluminium employées	7
Tableau 2: Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase aqueuse (HNO ₃ 0,5%)	16
Tableau 3: Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase organique (MIBK)	17
Tableau 4: Spéciation de l'Al calculée pour les échantillons d'eau naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84)	23
Tableau 5: Spéciation de l'Al calculée pour les échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985)	33
Tableau A.1: Spéciation de l'Al dans l'échantillon de la rivière Cassette (16/04/84) après différents temps de vieillissement de l'échantillon à la température du milieu (~ 0°C)	43
Tableau A.2: Spéciation de l'Al dans l'échantillon <u>naturel</u> du ruisseau Laflamme (28/08/84) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 20°C)	44

Tableau A.3:	Spéciation de l'Al dans l'échantillon <u>acidifié</u> du ruisseau Laflamme (28/08/84) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 20°C)	45
Tableau A.4:	Spéciation de l'Al (dialyse et photo-oxydation) dans les échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84)	46
Tableau A.5:	Teneurs en Al filtrable, en carbone organique dissous et pH des échantillons du ruisseau ET-9 pendant la fonte du printemps 1985	47
Tableau A.6:	Qualité physico-chimique de l'eau du ruisseau ET-9 au printemps 1985	48
Tableau A.7:	Spéciation de l'Al dans les échantillons du ruisseau ET-9 au printemps 1985	49
Tableau A.8:	Spéciation de l'Al dans l'échantillon du ruisseau ET-9 (03/04/85) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 0°C)	50
Tableau A.9:	Spéciation de l'Al dans l'échantillon du ruisseau ET-9 (22/04/85) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 0°C)	51
Tableau A.10:	Spéciation de l'Al dans l'échantillon du ruisseau ET-9 (14/05/85) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 0°C)	52

Liste des figures

	<u>Page</u>
Figure 1: Localisation du lac Laflamme et de la rivière Casette	3
Figure 2: Dispositif expérimental pour l'étude en condition semi-naturelle de divers impacts sur la faune benthique d'un cours d'eau (tiré de Sérodes <u>et al.</u> , 1984)	5
Figure 3: Protocole détaillé de l'expérience effectuée avec l'échantillon de la rivière Casette au printemps 1984	9
Figure 4: Protocole détaillé de l'expérience effectuée avec les échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (été 1984)	10
Figure 5: Protocole détaillé des expériences effectuées avec les échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985)	12
Figure 6: Variation du pH et des teneurs en Al filtrable et en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon de la rivière Casette (16/04/84)	20
Figure 7: Variation des teneurs en Al filtrable extrait et en Al filtrable non-extrait avec le couple oxine/MIBK en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon de la rivière Casette (16/04/84)	21
Figure 8: Variation de la teneur en Al filtrable et du pH en fonction du temps de vieillissement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84)	24

Figure 9: Variation de la teneur en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 en fonction du temps de vieillissement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84)	25
Figure 10: Variation de la teneur en Al filtrable non-extrait avec le couple oxine/MIBK en fonction du temps de vieillissement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84)	26
Figure 11: Évolution de la qualité physico-chimique du ruisseau ET-9 pendant la période de fonte au printemps 1985	28
Figure 12: Variation des teneurs en aluminium filtrable et du pH en fonction du temps de vieillissement de 3 échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985)	31
Figure 13: Variation des teneurs en aluminium filtrable extrait avec le couple oxine/MIBK en fonction du temps de vieillissement de 3 échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985)	32

1. Introduction

1.1 Problématique

Parmi les conséquences des précipitations acides, la mobilisation de l'aluminium du milieu terrestre vers le milieu aquatique, rapportée par plusieurs chercheurs (Dickson, 1978; Cronan et Schofield, 1979; Johnson, 1979; Johannessen, 1980; Johnson et al., 1981), semble de première importance. On note toutefois que cette mobilisation de l'Al est épisodique et ce, suite à des évènements hydrologiques particuliers (fonte de la neige, étiage, crue automnale) qui font varier la qualité physico-chimique des eaux de surface. Schofield et Trojnar (1980) rapportent d'ailleurs l'augmentation de la teneur totale en aluminium au printemps suite à une baisse importante du pH causée par l'apport d'acide au tout début de la fonte.

Plusieurs chercheurs ont suggéré que ces concentrations élevées en aluminium, agissant en combinaison avec l'acidité accrue des eaux de fonte, peuvent nuire à la faune ichthyologique (Baker et Schofield, 1980, 1982; Driscoll et al., 1980; Grahn, 1980; Muniz et Leivestad, 1980 a et b) et peut-être à d'autres organismes aquatiques (Driscoll, 1980; Herrmann et Baron, 1980). De plus, certains d'entre eux (Baker et Schofield, 1980, 1982; Driscoll, 1980; Driscoll et al., 1980; Van Coillie et al., 1983) mentionnent que les effets biologiques réels de ces augmentations d'Al dépendent, entre autres, des formes chimiques et physiques d'aluminium présentes dans le milieu, c'est-à-dire de sa spéciation. Ainsi, il pourrait être important de déterminer la spéciation de l'Al dans les eaux de surface lors d'épisodes hydrologiques particuliers afin d'évaluer l'effet de ces évènements sur le biota aquatique. Comme il s'agit souvent de changements physico-chimiques assez brusques ($\Delta [H^+]$, $\Delta [Al]_T$, $\Delta [ligands]$) se produisant sur de courtes périodes de temps lors d'évènements de forts débits (temps de parcours plutôt courts), il est toutefois possible que l'équilibre chimique ne soit pas atteint dans les eaux de surface pendant ces épisodes. Dans de tels cas, les résultats analytiques obtenus au laboratoire, après des délais normaux, pourraient être très différents des conditions réellement "vécues" par ce biota aquatique.

Le présent projet a donc pour objectif d'évaluer le degré de déséquilibre chimique qui prévaut dans les eaux de surface au cours d'épisodes hydrologiques particuliers. Pour ce faire, les changements de spéciation de l'Al de plusieurs échantillons d'eau de surface ont été suivis en fonction de leur temps de conservation à la température du milieu (in situ).

1.2 Description de la région d'étude

Les échantillons d'eau étudiés provenaient des bassins versants de la rivière Casette (affluent de la rivière des Escoumins) et du lac Laflamme (ruisseau ET-9 (principal affluent superficiel) et ruisseau Laflamme (exutoire du lac)).

Le bassin de la rivière Casette est localisé à environ 260 km au nord-est de Québec dans la Haute Côte-Nord (figure 1). Son altitude varie de 150 à 328 m et sa superficie est de 39.8 km². Il se caractérise par une géologie à prédominance gneissique typique du Bouclier canadien (province de Grenville); il est recouvert d'une faible épaisseur de sédiments meubles assez grossiers et par une végétation à caractère boréal où les pessières à épinette noire sont importantes (32%). Brouard et al. (1984) présentent une description détaillée de ce bassin.

Le bassin versant du lac Laflamme (figure 1) est situé dans la forêt Montmorency (Parc des Laurentides, Québec) à environ 80 km de la ville de Québec. Son altitude varie de 777 m à 884 m. Aussi situé sur le Bouclier canadien (province de Grenville), il possède une couverture végétale typique d'une forêt boréale prédominée par le sapin baumier (80%) (Plamondon, 1981). Sa roche mère de gneiss charnockitique précambrien est recouverte en presque totalité par du till et de la moraine à l'exception de 2 zones aux extrémités qui sont recouvertes par des tourbières (Jones et al., 1984). Ces zones correspondent à l'entrée du ruisseau ET-9 dans le lac Laflamme ainsi qu'à l'exutoire du lac (ruisseau Laflamme), soit les 2 cours d'eau étudiés dans ce projet. Le ruisseau ET-9 présente un bassin de drainage non délimité, celui-ci étant variable selon la saison (Gérald Jones, INRS-Eau, communication personnelle) alors que le ruisseau Laflamme draine 0,69 km², soit la superficie du bassin versant du lac Laflamme (Sérodès et al., 1984).

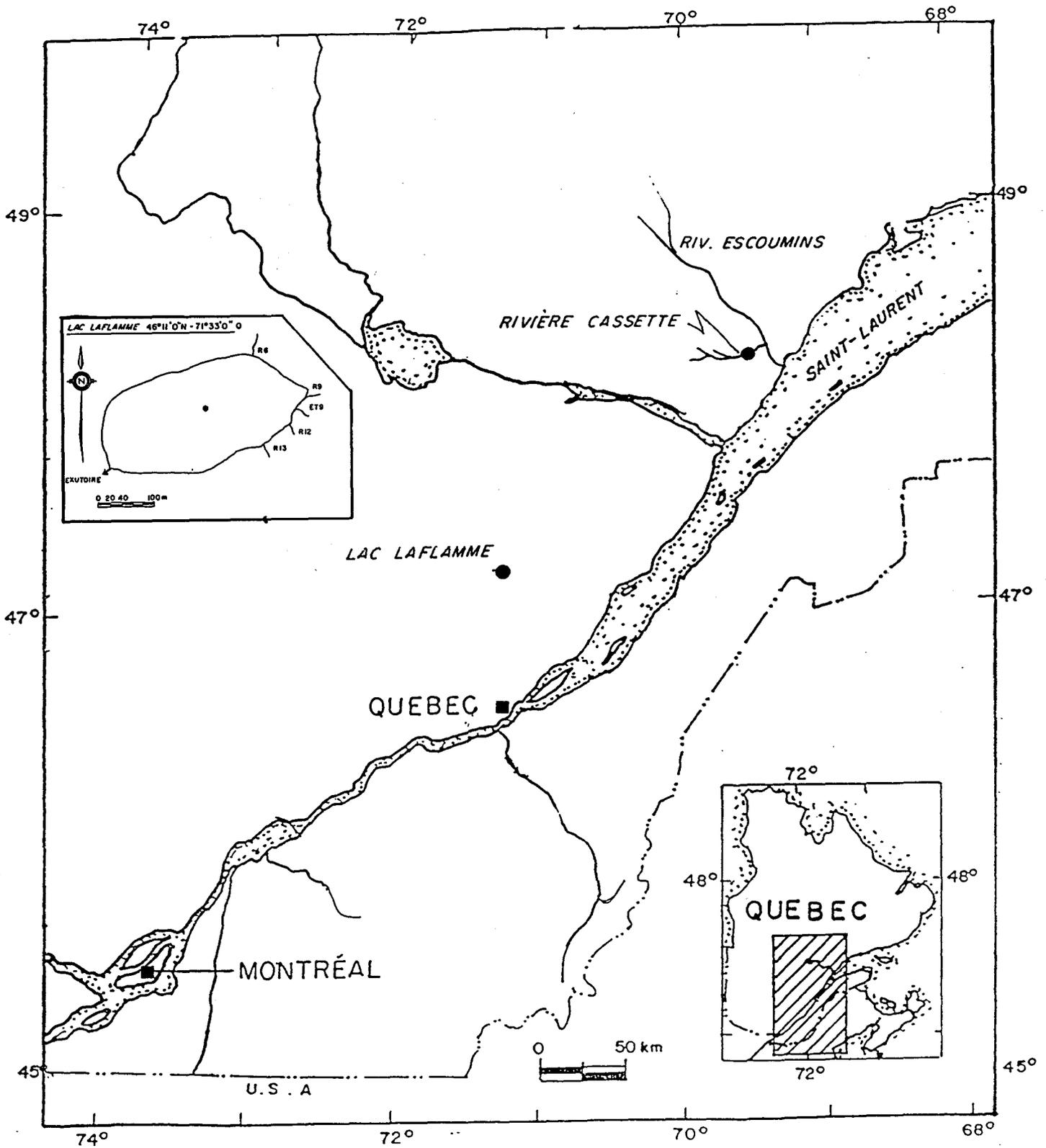


Figure 1 : Localisation du lac Laflamme et de la rivière Cassette.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Échantillonnage

Les expériences effectuées avec les échantillons de la rivière Cassette et du ruisseau ET-9 l'ont été pendant la période de fonte de la neige, soit respectivement aux printemps 1984 et 1985. Cette période présente, en fait, des conditions favorables à un état de déséquilibre chimique: une variation importante et rapide des conditions physico-chimiques ($\Delta [H^+]$, $\Delta [Al]_T$, $\Delta [\text{ligands}]$), une température froide ($\sim 0^\circ\text{C}$; vitesse de réaction lente), et un temps de parcours court relatif au fort débit.

Dans le cas du ruisseau Laflamme, l'expérience a été effectuée à l'été 1984 pendant une période de faible débit. Dans ce cas, il s'agissait de simuler une baisse naturelle du pH et d'évaluer le degré de déséquilibre qui prévalait dans un échantillon d'eau de surface soumis au seul stress de l'acidification ($\Delta [H^+]$; H_2SO_4 ; pH 6.7 \rightarrow 4.0) en conditions semi-naturelles. Pour ce faire, on a utilisé un dispositif mis au point par Sérodes et al. (1984; figure 2) et installé à l'exutoire du lac Laflamme (ruisseau Laflamme). Ce dispositif consiste à dévier une partie du ruisseau Laflamme vers un grand réservoir et, tout en gardant le niveau d'eau constant dans le réservoir, à diriger cette eau vers 5 canaux en bois identiques (figure 2) où des invertébrés benthiques sont installés sur des substrats artificiels. Sérodes et al. (1984) mentionnent que, grâce à ce dispositif, il est possible de faire varier un ou plusieurs paramètres ($[H^+]$, $[M]_T$, [ligands], ...) par l'addition de réactif à un canal et d'en évaluer l'effet sur le benthos en comparant le comportement de celui-ci dans le canal perturbé par rapport à celui du canal témoin, des essais préliminaires ayant démontrés que les 5 canaux n'étaient pas statistiquement différents ($\alpha = 0,05$) après 6 semaines. L'ajout des réactifs (ici H_2SO_4) est effectuée à l'aide d'une pompe péristaltique et un mélange adéquat est assuré par des échelles de mélange à travers desquelles l'eau et l'acide passent avant d'arriver au canal. Ainsi, des conditions homogènes sont obtenues du début à la fin du canal (Sérodes et al., 1985).

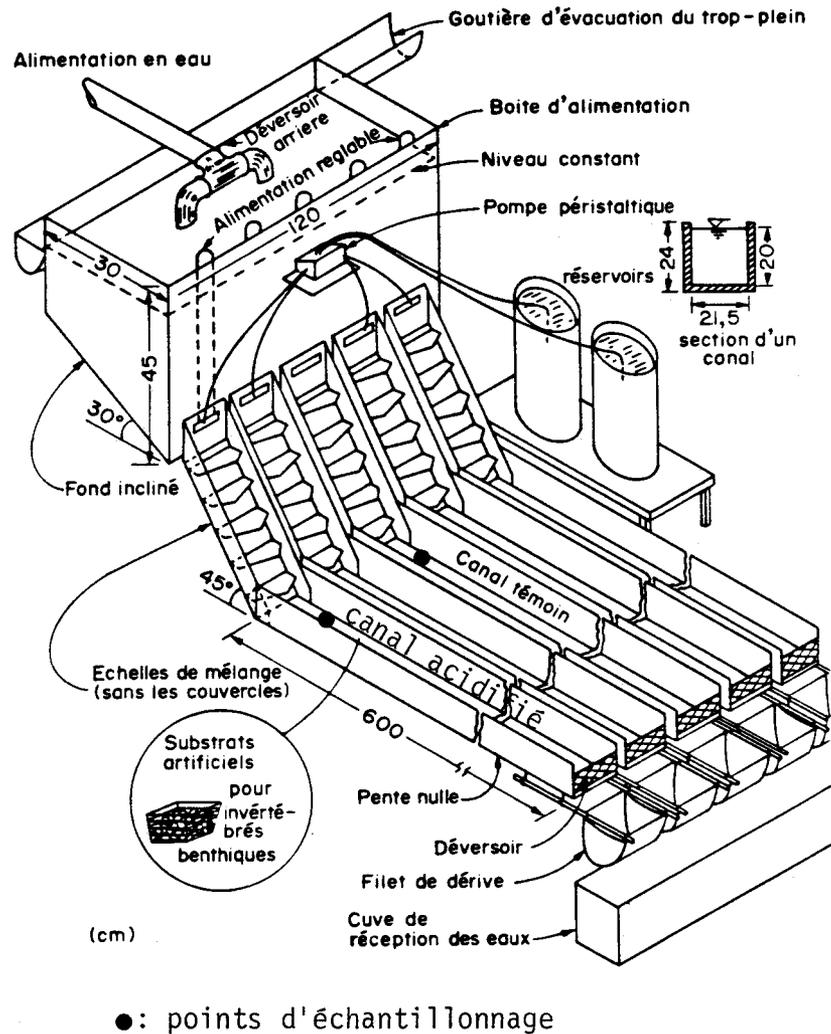


Figure 2 : Dispositif expérimental pour l'étude en condition semi-naturelle de divers impacts sur la faune benthique d'un cours d'eau (tiré de Sérodes et al., 1984).

Les échantillons d'eau à étudier (rivière Cassette, ruisseau Laflamme et ruisseau ET-9) ont été recueillis dans des contenants en polyéthylène ou en polypropylène (capacité 4L ou 20L) préalablement lavés (HNO_3 15%; eau déminéralisée) et rincés avec l'échantillon à prélever. Le prélèvement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (été 1984) a été effectué à l'aide de tubes flexibles transparents (Tygon) et ce, au tout début des canaux (figure 2). Ceci était nécessaire afin de s'assurer que les différences éventuelles notées dans le comportement des 2 échantillons d'eau étudiés (Δ spéciation de l'Al et/ou Δ variation de la spéciation de l'Al en fonction du temps de vieillissement) soient attribuables à la différence de pH des échantillons et non à une variation dans le nombre et/ou la nature des populations benthiques qui colonisaient ces différents canaux.

2.2 Approche analytique

Pour déterminer la spéciation physique d'un métal présent dans les eaux naturelles, il faut séparer ses différentes formes en fonction de leurs dimensions physiques; cette séparation peut s'effectuer par filtration (Hunt, 1979) ou encore par dialyse (Benes et Steinnes, 1974; Weber, 1983). Souvent cette étape de séparation physique précède la détermination de la spéciation chimique du métal. De telles déterminations impliquent généralement une évaluation de la disponibilité "chimique" du métal (ex.: dans des réactions avec certains agents complexants ou avec des résines échangeuses) ou encore de son comportement / sa disponibilité "électrochimique" (ex.: dosages polarographiques ou potentiométriques).

Dans le cas de l'aluminium plusieurs approches analytiques s'offrent pour déterminer sa spéciation (Campbell et al., 1983; Driscoll, 1984; Hendershot et al., 1984; LaZerte, 1984; Thomassin, 1985). Dans cette étude, les techniques mises au point dans notre laboratoire (échange ionique (résine Chelex-100) et photo-oxydation; Campbell et al., 1982, 1983; Thomassin, 1985) et dans celui de LaZerte (chélation-extraction (oxine/MIBK) et dialyse (< 1000 μm); LaZerte, 1984) ont été employées pour une ou plusieurs des expériences. Le détail de ces techniques est discuté à la section 2.5 tandis que le tableau 1 présente les formes possibles d'Al déterminées à l'aide de chacune de ces techniques.

Tableau 1: Formes d'Al dosées à l'aide des différentes méthodes de spéciation de l'aluminium employées.

Référence	Description de la méthode	Formes d'Al dosées
Campbell et al. (1982, 1983) Thomassin (1985)	1. <u>échange cationique</u> contact de 30 ou 45 min avec la résine Chelex-100 (forme H ⁺) en condition statique, suivi d'une filtration (1,0 µm)	Al _{NEC} = Al(OH) ₄ ⁻ ; Al colloïdal; complexes organiques d'Al
	2. <u>photo-oxydation</u> destruction de la matière organique dans l'échantillon par une irradiation de 2 heures en présence de peroxyde d'hydrogène	Al _{Thv} = Al _T ⁰ mais où la fraction d'Al qui était liée et/ou adsorbée à la matière organique est sous forme de Al ³⁺ , Al(OH) _x ^{(3-x)+} et/ou AlF _x ^{(3-x)+}
	3. <u>photo-oxydation + échange ionique</u>	Al _{hv,NEC} = Al(OH) ₄ ⁻ ; Al colloïdal inorganique
LaZerte (1984)	4. <u>chélation-extraction (oxine/MIBK)</u> extraction rapide (t ~ 15 s) pH 8.3	Al _E = Al ³⁺ ; Al(OH) ²⁺ ; Al(OH) ₂ ⁺ ; Al(OH) ₄ ⁻ ; AlF ²⁺ ; AlF ₂ ⁺ ; complexes organiques d'aluminium
	5. <u>dialyse (< 1000 a m u)</u> équilibre de 24 h	Al _D de poids moléculaire effectif inférieur à 1000 = Al inorganique monomère + formes polynucléaires dialysables
	6. <u>dialyse + chélation-extraction</u>	Al _{D,E} = Al inorganique monomère

Al_T - Al_{NEC} = Al_{EC} = Al³⁺; Al(OH)²⁺; Al(OH)₂⁺; AlF²⁺; AlF₂⁺; Al(SO₄)⁺; Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ (polynucléaire).

Al_{NEC} - Al_{hv,NEC} = Al lié et/ou absorbé à la matière organique.

Al_E - Al_{D,E} = Al lié et/ou adsorbé à la matière organique de poids moléculaire effectif > 1000.

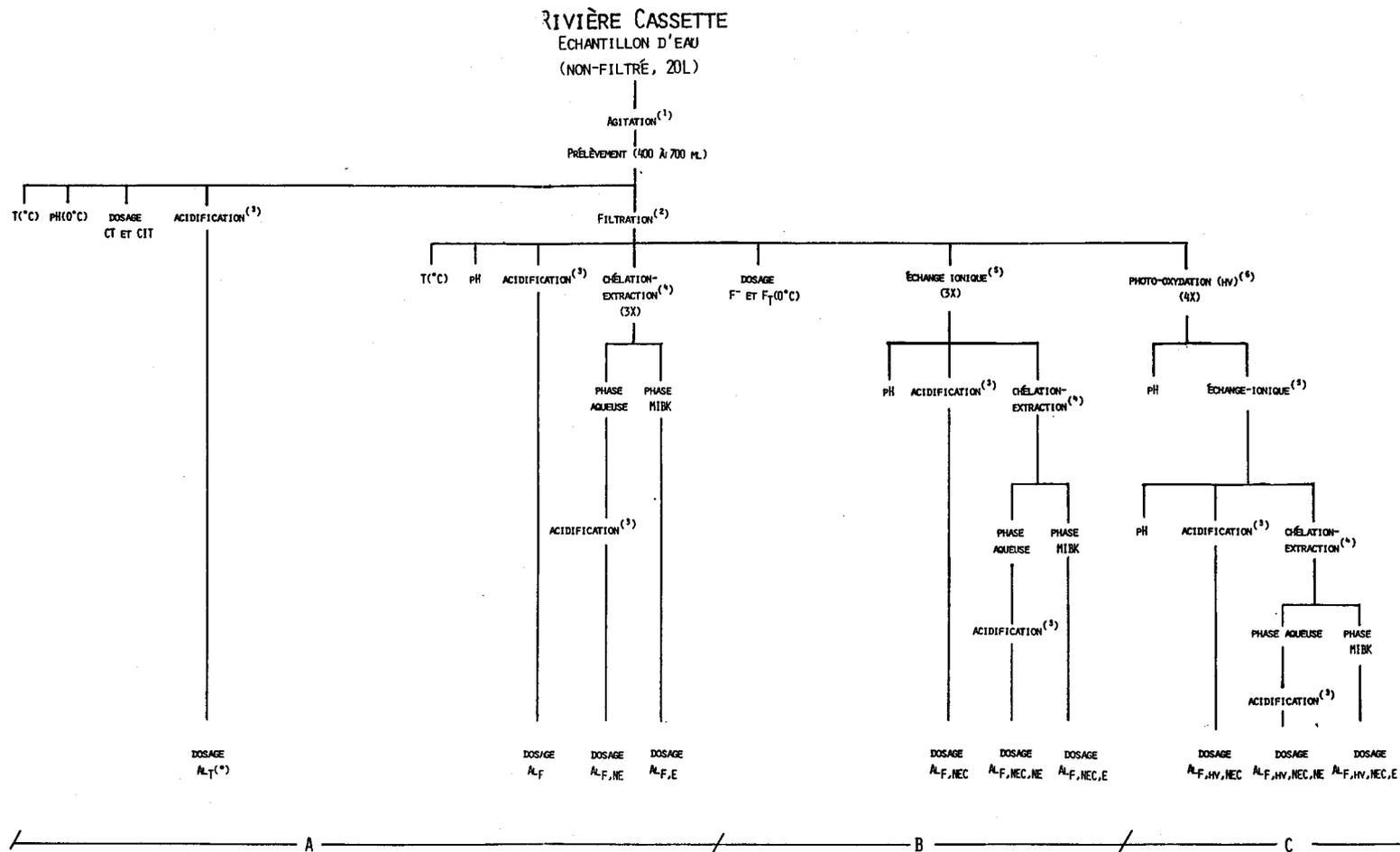
2.3 Description des expériences

2.3.1 Rivière Casette (printemps 1984)

L'échantillon prélevé (20 L) a été expédié (dans une glacière; $\sim 0^{\circ}\text{C}$) dans les plus brefs délais par hélicoptère au laboratoire de l'INRS-Eau à Québec et ce, après qu'un sous-échantillon (400 ml) ait été retiré pour effectuer des manipulations (filtration, mesure du pH, chélation-extraction; $T \sim 0^{\circ}\text{C}$) directement sur le terrain à $t \sim 0$ h. Dès son arrivée au laboratoire ($t \sim 2$ h) cet échantillon était agité magnétiquement (0°C ; isolé thermiquement) et des sous-échantillons (700 ml) étaient retirés à différents temps ($t = 2, 24, 31, 55, 79$ et 200 h) afin de suivre l'évolution de la spéciation de l'aluminium (chélation-extraction, échange ionique et/ou photo-oxydation) en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon. À $t = 24$ h, les manipulations étaient effectuées avec un sous-échantillon (700 ml) préalablement chauffé (50°C ; 4 h) pour favoriser l'atteinte de l'équilibre et refroidi ($\sim 0^{\circ}\text{C}$). Le protocole expérimental détaillé de cette expérience est illustré à la figure 3.

2.3.2 Ruisseau Laflamme (été 1984)

Pour cette expérience, les échantillons étudiés (20 L) provenaient du canal témoin (non perturbé) ainsi que du canal acidifié (H_2SO_4 ; pH 4.0). Après le prélèvement de sous-échantillons (700 ml) pour effectuer des manipulations (filtration, mesure du pH, chélation-extraction) sur le terrain à $t \sim 0$ h, les échantillons ont été ramenés au laboratoire ($t \sim 1$ h) et agités magnétiquement (20°C ; isolés thermiquement). À $t = 2, 4, 24.5, 28, 48, 72.5$ et 169 h, des sous-échantillons (700 ml) étaient prélevés pour suivre les changements de la spéciation de l'Al (chélation-extraction, échange ionique, photo-oxydation et/ou dialyse) en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon. Il est à noter que le sous-échantillon étudié à $t = 28$ h avait préalablement été chauffé (50°C ; 4 h) et refroidi (20°C). La figure 4 présente le protocole détaillé de cette expérience.



A : MANIPULATIONS EFFECTUÉES SUR LE TERRAIN À T = 0.

AB : MANIPULATIONS EFFECTUÉES DÈS L'ARRIVÉE DE L'ÉCHANTILLON AU LABORATOIRE (t = 2h) ET À T = 24, 31, 55, 79 ET 200 H DE VIEILLISSEMENT DE L'ÉCHANTILLON; À T = 24H, LE SOUS-ÉCHANTILLON (650 ML) ÉTAIT D'ABORD CHAUFFÉ (50°C; 4h) PUIS REFROIDI (0°C).

C : MANIPULATIONS EFFECTUÉES À T = 24 ET 200H DE VIEILLISSEMENT.

(1): AGITATION MAGNÉTIQUE 0°C, ISOLÉ THERMIQUEMENT; AUSSI TÔT QUE L'ÉCHANTILLON ÉTAIT ARRIVÉ AU LABORATOIRE (t = 2h).

(2): FILTRATION: NUCLEOPRE, 0,4 ML, 25 MH (t = 0) ET 47 MH POUR LES AUTRES FILTRATIONS.

(3): ACIDIFICATION: HNO₃ 5X (PH 1.5); CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS À 4°C JUSQU'À L'ANALYSE.

(4): CHÉLATION-EXTRACTION: 5 ML, OXINE/MIBK, T = 15S, PH 8.3, ~ 0°C; CONSERVATION DE LA PHASE AQUEUSE (ACIDIFICATION 4°C) ET DE LA PHASE ORGANIQUE (MIBK; -20°C) JUSQU'À L'ANALYSE.

(5): ÉCHANGE IONIQUE: 50 ML, RÉSINE CHELEX-100, CONDITION STATIQUE, 45 MIN, 0°C; SUIVIT D'UNE FILTRATION (NUCLEOPRE, 1.0 ML, 25 MH).

(6): PHOTO-OXYDATION: 70 ML, IRRADIATION DE 2 H DES ÉCHANTILLONS ADDITIONNÉS DE PÉROXYDE D'HYDROGÈNE.

(7): AL_T: ALUMINIUM TOTAL NON-FILTRÉ (400,0.5 X)

Figure 3 : Protocole détaillé de l'expérience effectuée avec l'échantillon de la rivière Cassette (printemps 1984).

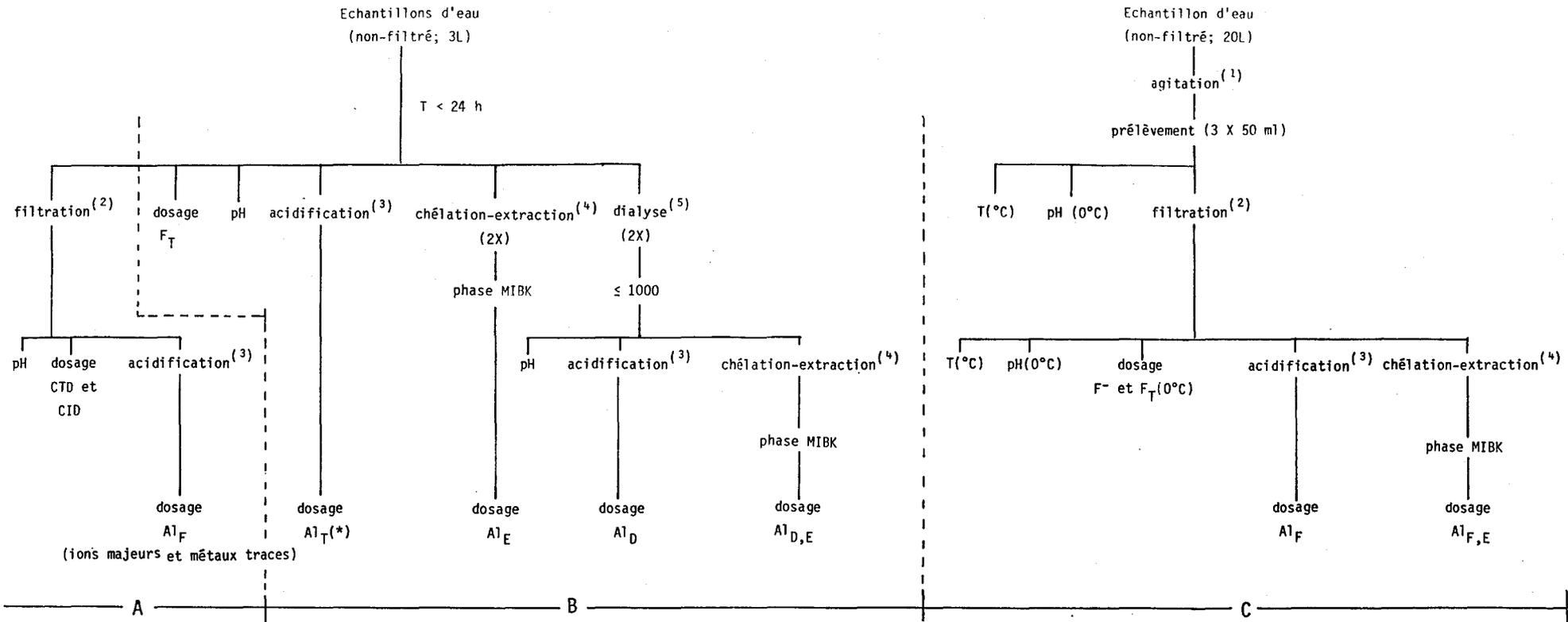
2.3.3 Ruisseau ET-9 (printemps 1985)

Pendant la période de fonte printanière (du 19/04/85 au 29/05/85) des échantillons d'eau du ruisseau ET-9 (4 L) étaient prélevés chaque jour par l'équipe du Dr. Gérald Jones (INRS-Eau) pour la détermination des teneurs en ions majeurs, métaux (en particulier $[Al]_F$), carbone organique dissous, fluorure total et la mesure du pH ($t < 24$ h). Tous les 2 à 3 jours, des échantillons étaient recueillis et expédiés au laboratoire de l'INRS-Eau où, en dedans de 24 h, des mesures de spéciation de l'Al (chélation-extraction et dialyse (24 h)) étaient effectuées. À trois reprises pendant cette période (3 et 22 avril, 14 mai 1985), les changements de la teneur en aluminium filtrable extractible ($Al_{F,E}$) ont été suivis en fonction du temps de conservation de l'échantillon. Pour ce faire, 20 L d'eau du ruisseau étaient prélevés et des sous-échantillons (3 x 50 ml) en étaient retirés, et filtrés pour une expérience de chélation-extraction et la mesure du pH à $t \sim 0$. De retour au laboratoire ($t \sim 30$ min), l'échantillon était agité magnétiquement (à l'extérieur, $\sim 0^\circ$; isolé thermiquement) et des sous-échantillons (3 x 50 ml) étaient retirés après différents temps de vieillissement afin d'effectuer les mêmes manipulations qu'à $t \sim 0$. La figure 5 présente les protocoles détaillés des expériences effectuées avec les échantillons du ruisseau ET-9.

2.4 Généralités analytiques

Les réactifs utilisés dans la présente étude étaient généralement de qualité analytique (ACS), sinon de grade ultrapur (acide nitrique; oxine). L'eau ultrapure employée pour la préparation des solutions de réactifs ou d'étalons analytiques provenait d'un système commercial qui effectuait d'abord de l'osmose inversée suivie de l'échange ionique, d'un traitement au charbon actif et d'une filtration (Millipore Milli Q3-R0/Milli-Q2).

Afin d'éviter la contamination en aluminium par la verrerie, on n'utilisait que de la vaisselle en polyéthylène, en polypropylène, ou en Teflon (TFE). Avant son utilisation elle trempait dans de l'acide nitrique dilué (15% v/v; ~ 24 h) et était ensuite rincée à l'eau désionisée puis



A : EXPÉRIENCE EFFECTUÉE TOUS LES JOURS PENDANT LA PÉRIODE DE FONTE DE LA NEIGE (DU 28/03/85 AU 29/05/85) SAUF POUR LES TENEURS EN CARBONE TOTAL DISSOUS ET INORGANIQUE DISSOUS QUI ÉTAIENT DOSÉS TOUS LES 2 JOURS.

B : EXPÉRIENCE EFFECTUÉE TOUS LES 2-3 JOURS PENDANT CETTE MÊME PÉRIODE.

C : EXPÉRIENCE EFFECTUÉE À 3 REPRISSES, SOIT LES:
 03/04/85 (PRÉLÈVEMENTS À $T = 5, 80, 110, 135, 195, 470$ MIN ET 22.5 H);
 22/04/85 (PRÉLÈVEMENTS À $T = 10, 50, 100, 140, 210, 480$ MIN ET 26 H);
 ET 14/05/85 (PRÉLÈVEMENTS À $T = 5, 60, 90, 120, 195, 420$ MIN ET 23 H).

(1): AGITATION MAGNÉTIQUE 0°C, ISOLÉ THERMIQUEMENT; AUSSITÔT QUE L'ÉCHANTILLON ÉTAIT ARRIVÉ AU LABORATOIRE ($T \sim 30$ MIN).

(2): FILTRATION: NUCLEPORE, 0,4 μ M, 47 MM (A) OU 25 MM (C).

(3): ACIDIFICATION: HNO_3 0.5% (PH 1.5); CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS À 4°C JUSQU'À L'ANALYSE.

(4): CHÉLATION-EXTRACTION: 5 ML, OXINE/MIBK, $T \sim 15s$, PH 8.3, $\sim 20^{\circ}C$ (A) OU 0°C (C); CONSERVATION DE LA PHASE ORGANIQUE (MIBK) À $-20^{\circ}C$ JUSQU'À L'ANALYSE.

(5): DIALYSE: 1L, MEMBRANES À DIALYSE DE POROSITÉ EFFECTIVE INFÉRIEURE À 1000, 24H, 20°C.

(*) Al_T : ALUMINIUM TOTAL NON-FILTRÉ (HNO_3 0.5%)

Figure 5 : Protocole détaillé des expériences effectuées avec les échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985).

finalement à l'eau ultrapure. Les sacs à dialyse (voir ci-dessous) subissaient eux-aussi une décontamination (LaZerte, 1984): rinçage dans de l'eau désionisée; trempage dans de l'acide nitrique dilué (1% v/v, > 24 h); rinçage dans de l'eau désionisée; trempage dans de l'eau ultrapure (2 x 12 h); dernier rinçage à l'eau ultrapure juste avant leur usage. La manipulation de ces sacs se faisait toujours avec des gants en polyéthylène.

2.5 Spéciation de l'aluminium

2.5.1 Échange cationique

La résine Chelex-100 (0,125 g humide; pré-équilibré en H^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} ; Campbell et al., 1982; 1983) était ajoutée à l'échantillon d'eau filtré (50 ml; Nuclepore; 0,4 μm). Le tout était agité magnétiquement pendant 29 min (à $T \approx 20^\circ C$) ou 44 min (à $T \approx 0^\circ C$) puis laissé au repos pendant 1 min de façon à ce que la résine sédimente. Deux aliquotes de 10 ml étaient prélevées à l'aide d'une seringue en polyéthylène et filtrées (Nuclepore: 25 mm: 1,0 μM). Le pH du premier sous-échantillon filtré était mesuré et le second était conservé pour le dosage de l'aluminium non-échangé (HNO_3 0,5%; pH 1.5; $4^\circ C$).

2.5.2 Photo-oxydation

À l'échantillon d'eau filtré (70 ml; Nuclepore; 0,4 μm), contenu dans un bécher de Teflon TFE (100 ml), on a ajouté du peroxyde d'hydrogène (200 μl H_2O_2 30%). Le bécher était recouvert d'une plaque de quartz, chauffé dans un bain d'eau ($80^\circ C$) puis placé sous une lampe à vapeur de mercure pour être irradié pendant 2 heures (Thomassin, 1985). Après refroidissement, des aliquotes étaient retirées pour la mesure du pH (10 ml) et l'échange cationique (50 ml) comme dans 2.5.1.

2.5.3 Chélation-extraction (oxine/MIBK)

À l'échantillon (5 ml) contenu dans un tube à centrifugation en polypropylène disposable (10 ml), le tampon d'acétate d'ammonium (A: 100 μ l), la solution d'oxine (B: 100 μ l) et le solvant organique (MIBK: 1,5 ml) étaient ajoutés rapidement et successivement. Le tube était fermé, agité vigoureusement pendant 8 ± 1 s (temps total ~ 15 s). Après un repos, la phase organique était retirée (~ 1.5 ml), placée dans un microtube à centrifuger en polypropylène et conservée (-20°C) jusqu'à l'analyse de l'aluminium extractible. Un sous-échantillon de la phase aqueuse était retiré et conservé (HNO_3 0,5%; pH 1.5; 4°C) pour le dosage de l'aluminium non-extractible.

La préparation du tampon d'acétate d'ammonium (solution A ci-haut) impliquait le mélange d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH 15N: 150 ml) avec de l'acide acétique anhydre (115 ml) et la dilution à 400 ml du mélange avec de l'eau ultrapure. Du NH_4OH concentré était ensuite ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH de 9.75 (~ 75 ml) et la solution était complétée à 500 ml avec de l'eau ultrapure. L'agent chélateur (solution B ci-haut) était préparé par dissolution de l'oxine (hydroxy-8 quinoline: 5 g) dans de l'acide acétique (10 ml) et par dilution de cette solution à 100 ml avec de l'eau ultrapure. La combinaison du tampon et de la solution d'oxine, à parts égales, donnait une solution de pH 8.3 (LaZerte, 1984).

2.5.4 Dialyse

L'échantillon (1000 ml) était placé dans un cylindre gradué en polypropylène de 1000 ml préalablement lavé à l'acide nitrique (HNO_3 15%) et à l'eau ultrapure. De l'eau ultrapure (40 ml) était placée dans une membrane à dialyse cylindrique de 50 cm de longueur, fermée à une extrémité à l'aide d'une pince en polypropylène. L'autre extrémité était fermée avec une autre pince et le tout était introduit dans l'échantillon. Après 24 heures d'équilibration, les membranes cylindriques étaient retirées de l'échantillon, nettoyées dans un jet d'eau ultrapure, et leur contenu était recueilli dans une bouteille en polypropylène. Trois sous-échantillons étaient prélevés: l'un pour mesurer le pH, le second était conservé

(HNO_3 0,5%; pH 1,5; 4°C) pour le dosage de l'aluminium dialysé ($\leq 1000 \mu\text{m a}$), et une étape de chélation-extraction était effectuée avec la troisième aliquote (LaZerte, 1984).

2.6 Mesure du pH et dosage de l'aluminium, du fluorure, du carbone total dissous et inorganique dissous

Les valeurs de pH étaient déterminées à l'aide d'un potentiomètre (Radiometer modèle PHM26) et d'une électrode combinée; la calibration était faite avec une solution tampon de pH 7,0 (Fisher Scientifique Ltée) et une solution d'acide nitrique dilué (HNO_3 0,001N, conductivité 416,7 $\mu\text{mho/cm}$ diluée 10 fois: pH 4,0) de façon à tenir compte de la faible force ionique des eaux naturelles étudiées en minimisant le potentiel de jonction résiduel (Bisson, M., Environnement Québec, communication personnelle, 1984; Galloway et Cosby, 1979). Ces mesures étaient effectuées avec agitation magnétique.

Les dosages de fluorure étaient effectués à l'aide d'un potentiomètre (ACCUMET modèle 805 MP) et d'une électrode sélective combinée (Orion # 960900). Une égale partie d'un tampon d'ajustement pour la force ionique totale (TISAB: Total Ionic Strength Activity Buffer) contenant de l'acide diamino-1,2 cyclohexane-tétraacétique-N,N,N',N' (Orion, 1977) était ajoutée aux étalons et échantillons pour le dosage du fluorure total. Ces mesures étaient faites avec agitation magnétique.

Les teneurs en aluminium étaient déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique sans flamme, soit une fournaise au graphite (Varian Techtron GTA-95) couplée à un spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 1275 du même fabricant. Les conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite pour le dosage de l'aluminium en phase aqueuse (HNO_3 0,5%) et en phase organique (méthyl isobutyl cétone, MIBK) sont présentées aux tableaux 2 et 3.

Les dosages de carbone total dissous (CTD) et de carbone inorganique dissous (CID) étaient faits à l'aide d'un analyseur de carbone (Beckman Total Organic Carbon Analyser, modèle 915A), alors que les teneurs en

Tableau 2: Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase aqueuse (HNO₃ 0,5%).

Lampe : Al (cathode creuse, Varian Techtron)
 Courant : 9 mA
 Fente : 0,5 nm
 K : 309 nm
 Injection : variable (2 à 10 µl, échantillonneur automatique)
 Correction (interférences non-atomiques) : lampe au deutérium

<u>Cycle</u>	<u>Étape</u>	<u>T</u> °C	<u>Durée</u> s	<u>Débit gaz</u> L/min	<u>Gaz</u>
Séchage	1	75	5	3,0	N ₂
	2	120	40	3,0	N ₂
Carbonisation	3	1300	0,6	3,0	N ₂
	4	1300	5	3,0	N ₂
	5	1300	2	0	Ar
Atomisation	6	2800	0,8	0	Ar
	7	2800	2	0	Ar
	8	2800	0,3	3,0	N ₂

Linéarité (injection de 10 µL) : 0-80 µg Al/L
 (si seulement N₂) : 0-140 µg Al/L

Tableau 3: Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase organique (MIBK).

Lampe : Al (cathode creuse, Varian Techtron)
 Courant : 9 mA
 Fente : 0,5 nm
 K : 309 nm
 Température d'injection : 50°C
 Injection : variable (2 à 10 µl, échantillonneur automatique)
 Correction (interférences non-atomiques) : lampe au deutérium
 Calibration : extraction individuelle de chaque étalon de la courbe de calibration

<u>Cycle</u>	<u>Étape</u>	<u>T</u> °C	<u>Durée</u> s	<u>Débit gaz</u> L/min	<u>Gaz</u>
Séchage	1	80	5	3,0	N ₂
	2	105	15	3,0	N ₂
	3	120	6	3,0	N ₂
	4	130	1	3,0	N ₂
Carbonisation	5	1300	0,6	3,0	Ar
	6	1300	5	3,0	Ar
	7	1300	2	0	Ar
Atomisation	8	2800	0,8	0	Ar
	9	2800	1	0	Ar
	10	2800	1	3,0	N ₂

Linéarité (injection de 10 µl) : 0 - 24 µg Al/L

carbone organique dissous étaient obtenues par différence entre ces 2 mesures (CTD-CID).

2.7 Calcul de la spéciation théorique de l'aluminium

Afin de calculer la spéciation théorique de l'aluminium inorganique d'échantillons d'eau synthétiques et/ou naturels, on a utilisé le modèle mathématique MINEQL mis au point par Westall et al. (1976). Ainsi, à partir des concentrations totales en ions majeurs ($[Ca]_T$, $[Mg]_T$, $[K]_T$, $[Na]_T$, $[Al]_T$, $[SO_4]_T$, $[NO_3]_T$, $[Cl]_T$, $[F]_T$) et du pH, on a pu évaluer la répartition de l'aluminium parmi différentes formes inorganiques, soit:

aquo ion	Al^{3+}
hydroxo-complexes	$Al(OH)^{2+}$; $Al(OH)_2^+$; $Al(OH)_4^-$
fluoro-complexes	AlF^{2+} ; AlF_2^+ ; AlF_3^0 ; AlF_4^- ; AlF_5^{2-} ; AlF_6^{3-}
sulfato-complexes	$Al(SO_4)^+$; $Al(SO_4)_2^-$
précipité d'hydroxyde d'aluminium	$Al(OH)_3(s)$

Notons que cette liste ne comprend pas de complexes polynucléaires ni de complexes organiques. On a donc employé la valeur d'aluminium extractible après dialyse comme donnée d'entrée pour le modèle mathématique, en supposant que seules les formes inorganiques monomères d'aluminium pénètrent à l'intérieur du sac à dialyse (voir tableau 1). Ajoutons enfin que même si ces calculs donnent des résultats numériques apparemment très précis, ils sont néanmoins entachés d'une imprécision irréductible liée à la qualité parfois douteuse des données thermodynamiques de base.

3. RÉSULTATS

Pour l'interprétation des résultats de ces expériences, il est important de spécifier que les changements temporels de la qualité physico-chimique d'un échantillon d'eau peuvent être dus à deux phénomènes, soit:

- . un déséquilibre chimique initial présent lors du prélèvement; ou
- . des artefacts d'entreposage ("bottle effect").

Pour cette étude, nous nous intéresserons au premier cas seulement (déséquilibre initial).

De plus, le délai habituel entre le prélèvement d'un échantillon et son analyse au laboratoire étant de 24 h, nous nous limiterons à discuter des tendances significatives ($\alpha = 0.05$) de la spéciation de l'Al pour les échantillons vieillis de ≤ 24 h ou de ≤ 31 h dans le cas de la rivière Cassette.

3.1 Rivière Cassette

Des résultats de la spéciation de l'Al, telle que mesurée après différents temps de conservation de l'échantillon (T in situ; tableau A.1 et figures 6, 7), on peut suggérer que les teneurs en Al filtrable ($64 \pm 5 \mu\text{g/L}$) et en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 ($Al_{F,NEC} = 63 \pm 3 \mu\text{g/L}$) semblent stables pour les temps de vieillissement ≤ 31 h. Par ailleurs, on note une diminution significative de la teneur en Al filtrable non-extrait avec oxine/MIBK ($[Al]_{F,NE}$) après $t = 2$ h de vieillissement, laquelle se stabilise par la suite jusqu'à $t = 31$ h. Cette diminution de la teneur en $Al_{F,NE}$ semble toutefois être un artefact puisqu'il n'y a pas d'augmentation complémentaire significative de la teneur en Al filtrable extrait ($[Al]_{F,E}$) entre $t = 0$ et 2 h, et que ce n'est qu'à $t = 0$ que " $[Al]_{F,E} + [Al]_{F,NE}$ " est différent de $[Al]_F$. Ceci est corroboré par les teneurs en Al filtrable extrait après l'échange avec la résine Chelex-100 où l'on note à nouveau que " $[Al]_{F,NEC,E} + [Al]_{F,NEC,NE}$ " = $[Al]_{F,NEC}$ (tableau A.1).

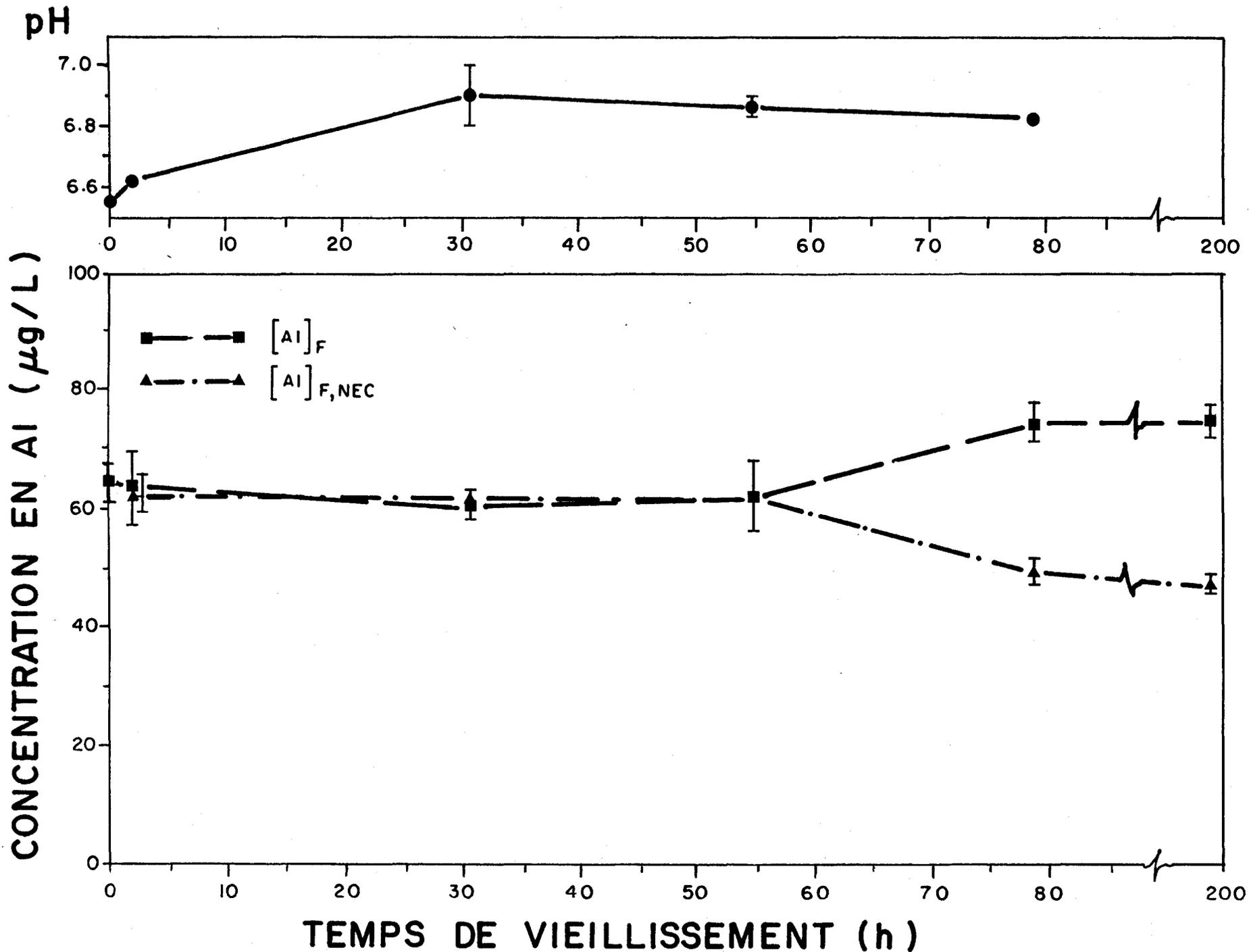


Figure 6 : Variation du pH et des teneurs en Al filtrable et en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon de la rivière Cassette (16/04/84)

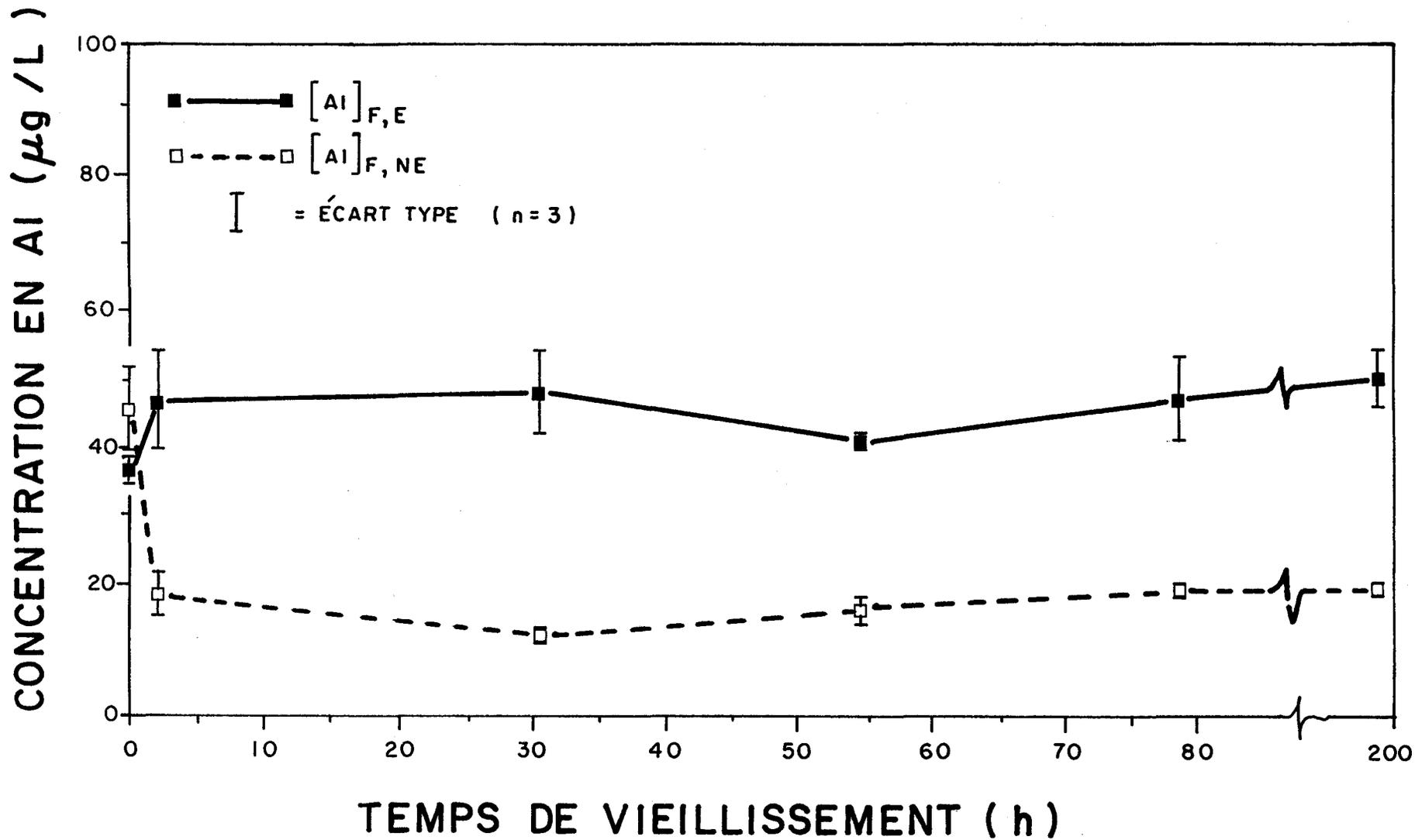


Figure 7 : Variation des teneurs en Al filtrable extrait et en Al filtrable non-extrait avec le couple oxine/MIBK en fonction du temps de vieillissement de l'échantillon de la rivière Cassette (16/04/84).

La très forte proportion d'Al non-échangé avec la résine Chelex-100 ($100 \pm 10\%$) peut être explicable par le fait que la majorité de l'Al est sous forme organique ($\%(\text{Al}_{F,NEC} - \text{Al}_{F,hv,NEC}) = 80$ (tableau A.1); $\%(\text{Al}_E - \text{Al}_{D,E}) = 55$ (Campbell et al., 1984)) et que la petite fraction inorganique est dominée par l'espèce anionique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, lentement échangeable avec la résine échangeuse de cations Chelex-100 (spéciation calculée: $1\% \text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $99\% \text{Al}(\text{OH})_4^-$; Campbell et al., 1984).

3.2 Ruisseau Laflamme

Les sections suivantes présentent les résultats de spéciation de l'Al obtenus après différents temps de conservation des échantillons naturel (tableaux A.2 et A.4 et figures 8 à 10), et acidifié (tableaux A.3 et et A.4 et figures 8 à 10).

Dans le cas de l'échantillon naturel ($\text{pH} \sim 6.7$), on observe que le pH ainsi que les teneurs en Al total ($[\text{Al}]_T = 62 \pm 8 \mu\text{g/L}$), en Al filtrable ($[\text{Al}]_F = 62 \pm 5 \mu\text{g/L}$) et en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 ($[\text{Al}]_{F,NEC} = 42 \pm 3 \mu\text{g/L}$) restent stables jusqu'à 24.5 h de vieillissement. La teneur en Al filtrable non-extrait avec oxine/MIBK diminue de façon importante et significative après 4 h de vieillissement ($[\text{Al}]_{F,NE} = 15 \pm 2 \mu\text{g/L}$ ($t = 0$) et $4 \pm 1 \mu\text{g/L}$ ($t = 4 \text{ h}$)) et demeure stable jusqu'à 24.5 h (tableau A.2).

Pour ce qui est de l'échantillon acidifié ($\text{pH} \sim 4.0$), aucune variation significative n'a été notée dans les différentes formes d'Al ($[\text{Al}]_T = 67 \pm 5 \mu\text{g/L}$; $[\text{Al}]_F = 66 \pm 3 \mu\text{g/L}$; $[\text{Al}]_{F,NEC} = 22 \pm 4 \mu\text{g/L}$ et $[\text{Al}]_{F,NE} = 11 \pm 2 \mu\text{g/L}$) et ce, pour des temps de vieillissement de l'échantillon $< 24.5 \text{ h}$ (tableau A.3).

Tableau 4: Spéciation de l'Al calculée¹ pour les échantillons d'eau naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84).

Échantillon	pH	$[Al]_{D,E}$ μg/L ± σ(n)=3	Formes d'AL (%)							
			Al^{3+}	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)^{\frac{1}{2}+}$	$Al(OH)^{3+}$	$Al(OH)^{\frac{1}{4}-}$	AlF^{2+}	$AlF^{\frac{1}{2}+}$	$Al(SO_4)^+$
. naturel	6.65 ± 0.05	4 ± 1			5		95			
. acidifié	4.00 ± 0.01	36 ± 1	36	4				47	10	3

¹ Modèle MINEQL (voir la section 2.7 pour de plus amples détails).

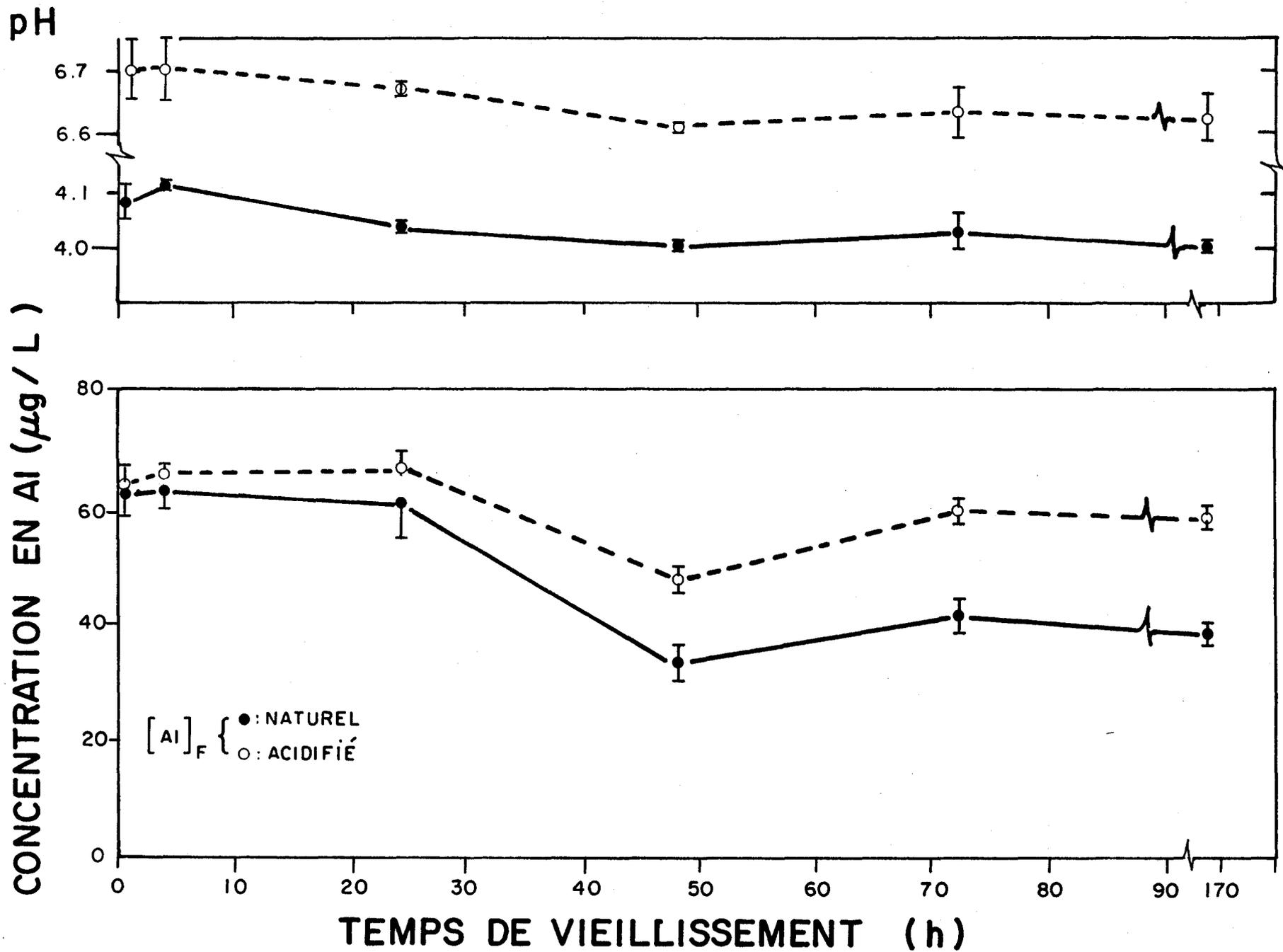


Figure 8 : Variation de la teneur en Al filtrable et du pH en fonction du temps de vieillissement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84).

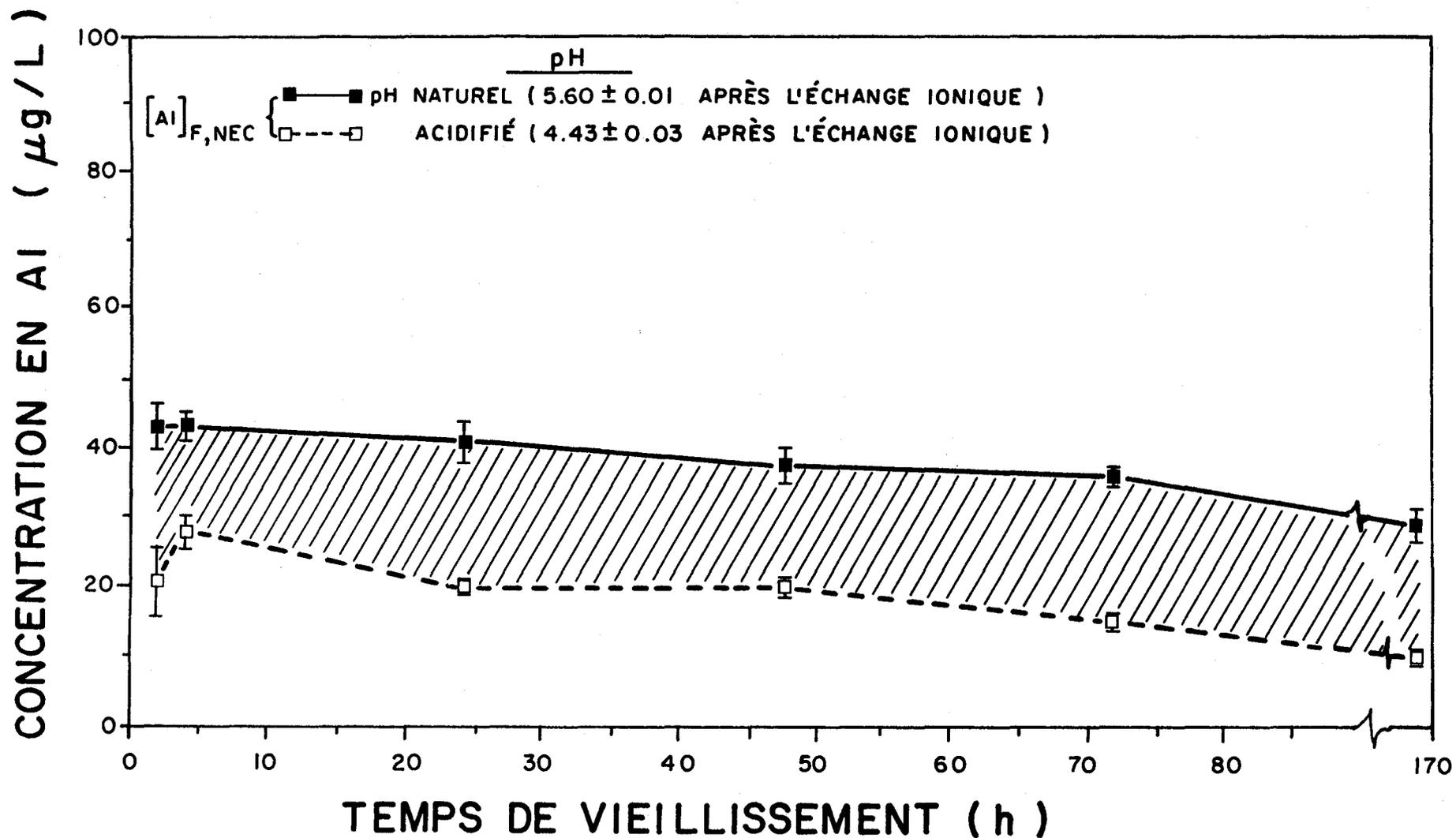


Figure 9 : Variation de la teneur en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 en fonction du temps de vieillissement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84).

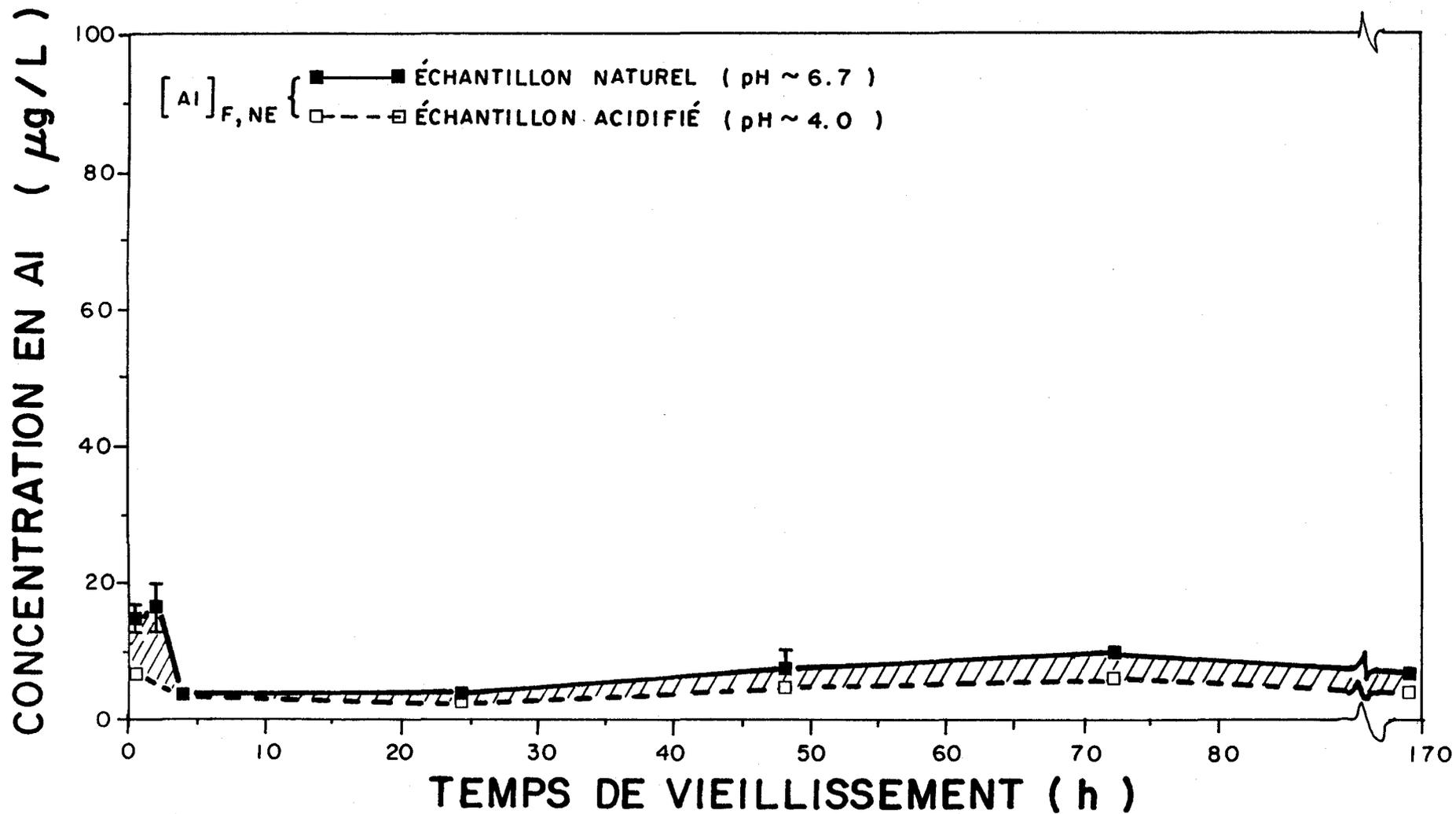


Figure 10 : Variation de la teneur en Al filtrable non-extrait avec le couple oxine/MIBK en fonction du temps de vieillissement des échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84).

Bien que les teneurs en Al filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 ($[Al]_{F,NEC}$) demeurent stables dans le temps dans le cas des 2 échantillons étudiés, il est à noter que cette teneur représente une fraction beaucoup plus importante dans l'échantillon naturel ($\% Al_{F,NEC} = 67$) que dans l'échantillon acidifié ($\% Al_{F,NEC} = 33$) (tableaux A.2, A.3 et figure 9). On note d'ailleurs que l'échantillon naturel contient une proportion très importante d'Al organique ($\% (Al_{F,NEC} - Al_{F,hv,NEC}) = 90^1$ et $\% (Al_E - Al_{D,E}) = 52$; tableau A.4), alors que dans l'échantillon acidifié cette fraction est beaucoup plus faible ($\% (Al_{F,NEC} - Al_{F,hv,NEC}) = 29$ et $\% (Al_E - Al_{D,E}) = 29$; tableau A.4). De plus, des calculs thermodynamiques (tableau 4) suggèrent que la spéciation de l'Al (fraction inorganique monomère; $Al_{D,E}$) est dominée par l'espèce $Al(OH)_4^-$, lentement échangeable avec la résine Chelex-100 dans le cas de l'échantillon naturel alors que, dans l'échantillon acidifié, les espèces dominantes seraient des formes cationiques dites "rapidement échangeables" avec la résine (Al^{3+} ; AlF^{2+} ; ...; tableau 4). Ceci expliquerait donc pourquoi une proportion plus importante de l'aluminium est captée par la résine dans le cas de l'échantillon acidifié. Il est à noter que cette différence importante entre les teneurs en Al filtrable non-échangé des échantillons naturel et acidifié est observée dès la première expérience d'échange ionique ($t = 2$ h) et qu'elle demeure constante jusqu'à 24.5 h de vieillissement des échantillons.

La comparaison des échantillons naturel et acidifié suggère aussi que l'acidification artificielle a un effet sur la teneur en aluminium filtrable non-extrait avec oxine/MIBK ($Al_{F,NE}$), celle-ci étant inférieure dans l'échantillon acidifié à $t = 0$, la différence devenant non-significative après 4 h de vieillissement due à la diminution de $[Al]_{F,NE}$ dans l'échantillon naturel. Il semblerait que l'échantillon naturel pourrait contenir des espèces d'Al polynucléaires instables qui seraient transformées en espèces monomères (extractibles) après un temps de vieillissement de 4 h, ce processus étant accéléré par l'acidification à pH 4.0. Ceci expliquerait pourquoi la spéciation de l'Al des échantillons naturel et acidifié ne diffèrent que pendant les premières heures de conservation.

¹ Il est à noter que cette valeur surestime légèrement la teneur en Al organique puisque le pH est passé de 6.7 à 5.7 après la photo-oxydation.

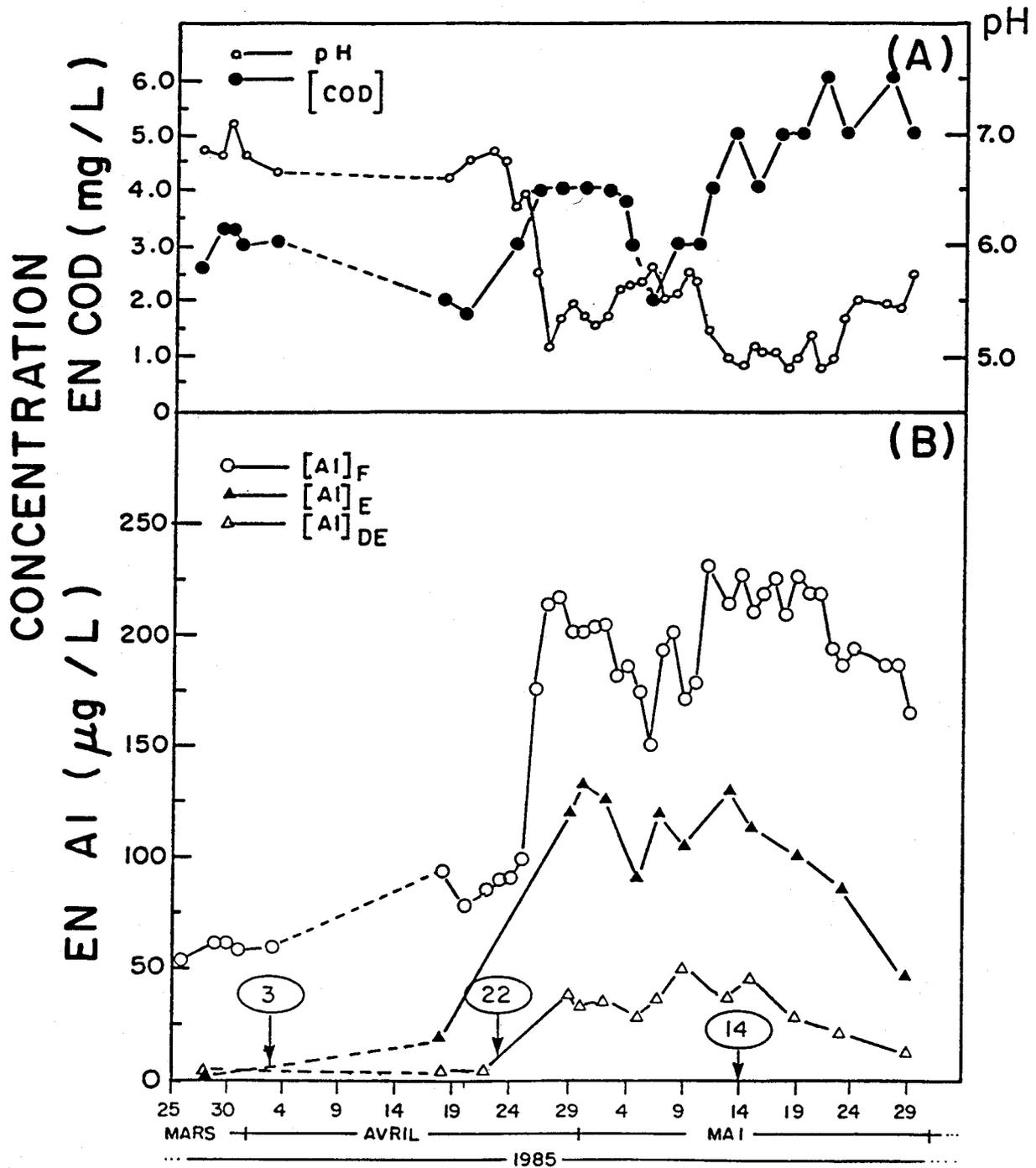


Figure 11 : Evolution de la qualité physico-chimique du ruisseau ET-9 pendant la période de fonte au printemps 1985. (A): pH et teneur en carbone organique dissous; (B): concentrations d'Al filtrable, d'Al extrait avec le couple oxine/MIBK, et d'Al dialysable extrait. Les flèches indiquent les dates de prélèvement des échantillons pour les essais d'entreposage.

3.3 Ruisseau ET-9

3.3.1 Variation temporelle de la spéciation de l'Al et de certaines caractéristiques physico-chimiques du ruisseau pendant la période de fonte printanière

Une baisse importante du pH de 7.0 - 6.5 à ~ 5.1 à été observée entre le 24 et le 26 avril, soit pendant la période de fonte massive (H.G. Jones, INRS-Eau, communication personnelle). Après une augmentation lente jusqu'à des valeurs de 5.7 (période de 2 semaines), le pH a subi une seconde diminution brusque vers le 11 mai à des valeurs < 5.0, celles-ci demeurant stables pendant une période de 10 à 13 jours (tableau A.5 et figure 11).

On note aussi une augmentation de la teneur en carbone organique dissous ([COD]) pendant la période de fonte massive (24-26 avril), celle-ci passant de 2-3 mg COD/L à ~ 4 mg COD/L. Suite à la hausse de pH (jusqu'à 5.7), le carbone organique dissous est revenu à sa teneur initiale (2-3 mg COD/L) pour ensuite augmenter à des teneurs de 5 à 6 mg COD/L pendant la période du 3 au 29 mai, ce qui correspond à la seconde baisse du pH (tableau A.5 et figure 11).

Dans le cas de la teneur en Al filtrable, on note une augmentation brusque très importante, de 100 à 200 $\mu\text{g Al}_F/\text{L}$, du 25 au 28 avril (période de fonte massive). Pendant une période de 2 semaines, on note une diminution progressive de l'Al filtrable à des teneurs de ~ 150 $\mu\text{g/L}$ et ce, suite à la hausse du pH jusqu'à 5.7. La seconde période de fonte (~ 11 mai) a provoqué une augmentation importante de l'Al filtrable (200-225 $\mu\text{g/L}$), qui est demeuré relativement stable pendant 10 à 13 jours (tableau A.5 et figure 11). L'augmentation de la teneur en Al filtrable dans le ruisseau au début de la fonte massive (24 - 26 avril) a aussi coïncidé avec l'augmentation très marquée (~ 100 x) du débit du ruisseau¹. Ce phénomène d'augmentation

¹ Le ruisseau ET-9 n'est pas jaugé, mais son écoulement, calculé par un modèle hydrologique (Jones et al., 1985) varie par plus de deux ordres de grandeur pendant la période étudiée.

des teneurs en Al avec le débit est aussi rapporté pour d'autres eaux de surface du Bouclier canadien, en Ontario (LaZerte, 1984), au Québec (Hendershot et al., 1984) et dans la région des Adirondacks de l'état de New-York (Driscoll et al., 1980).

Pour ce qui est de la spéciation de l'Al, on observe (tableau A.7 et figure 11) qu'avant la période de fonte massive, les teneurs en Al extrait avec oxine/MIBK avant et après une dialyse de 24 h étaient faibles et stables ($[Al]_E \sim 5$ à $20 \mu\text{g/L}$; $[Al]_{D,E} \sim 5 \mu\text{g/L}$). Suite à la baisse importante du pH lors de la fonte massive (29 avril), on observe une augmentation très importante de ces teneurs, ($[Al]_E \sim 100-150 \mu\text{g/L}$; $[Al]_{D,E} \sim 25-50 \mu\text{g/L}$), lesquelles sont demeurées constantes pendant ~ 3 semaines pour redescendre lentement après le 15 mai. Il est à noter que, pendant la période du 29 avril au 29 mai, la fraction d'Al organique ($[Al]_{\text{organique}} = [Al]_E - [Al]_{D,E}$) a augmenté de façon importante, passant de $\sim 15 \mu\text{g/L}$ à $\sim 100 \mu\text{g/L}$.

3.3.2 Stabilité de la spéciation de l'Al après le prélèvement

Même si le pH ainsi que les teneurs en Al filtrable et en Al filtrable extrait avec oxine/MIBK sont très différents dans les trois échantillons étudiés (pH ~ 4.9 à 6.6 ; $[Al]_F \sim 75$ à $255 \mu\text{g/L}$; $[Al]_{F,E} \sim 30$ à $245 \mu\text{g/L}$), ceux-ci n'ont pas varié significativement en fonction du temps de conservation des échantillons à la température du milieu (tableaux A.8 à A.10 et figures 12 et 13). De plus, selon des calculs thermodynamiques de spéciation de l'Al (tableau 5; $[Al]_{D,E}$ comme donnée d'entrée) on peut suggérer que ces échantillons étaient sous-saturés par rapport à la gibbsite microcristalline et que la précipitation de $Al(OH)_3(s)$ au cours de l'entreposage n'est donc pas à considérer.

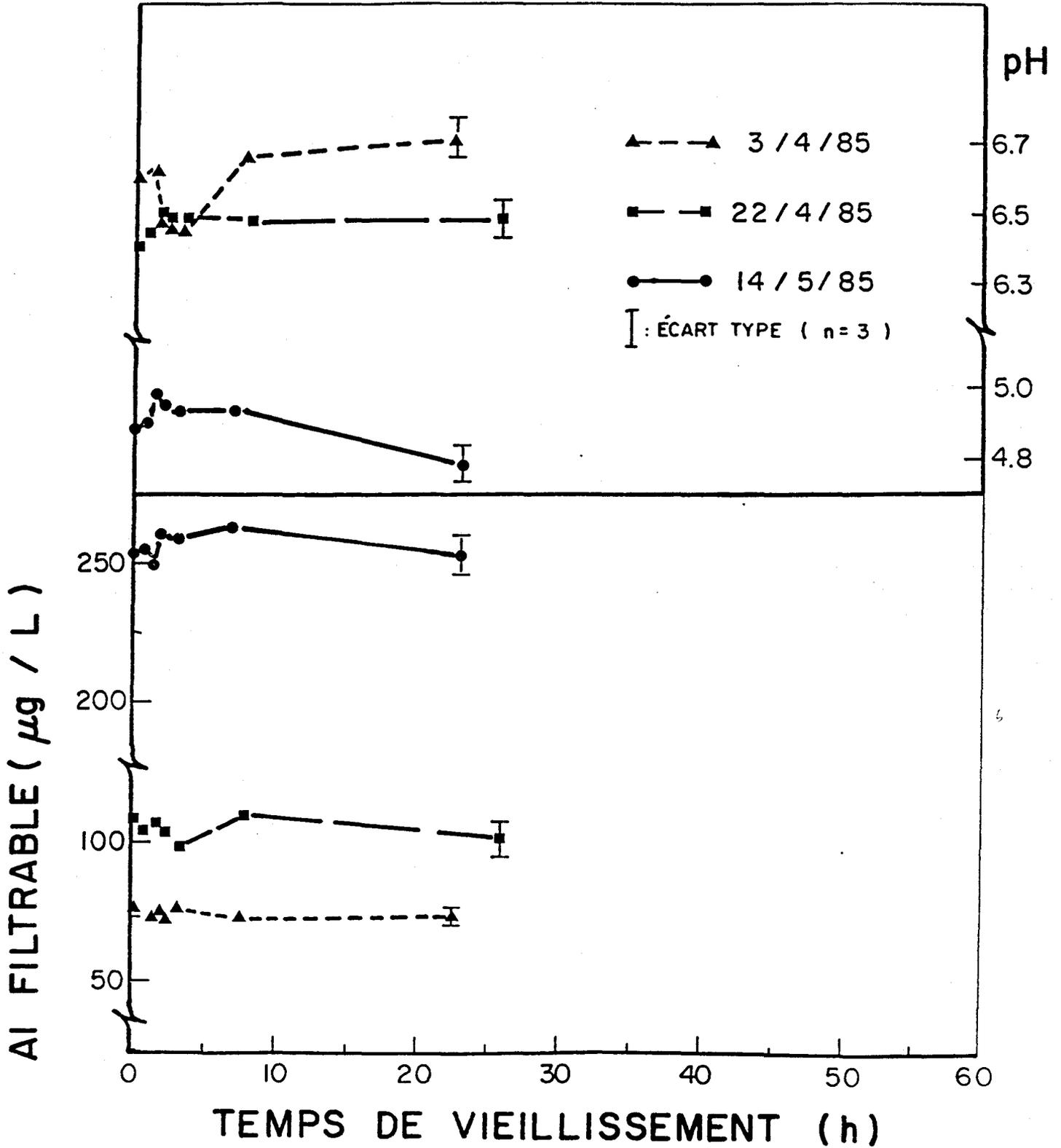


Figure 12 : Variation des teneurs en aluminium filtrable et du pH en fonction du temps de vieillissement de 3 échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985).

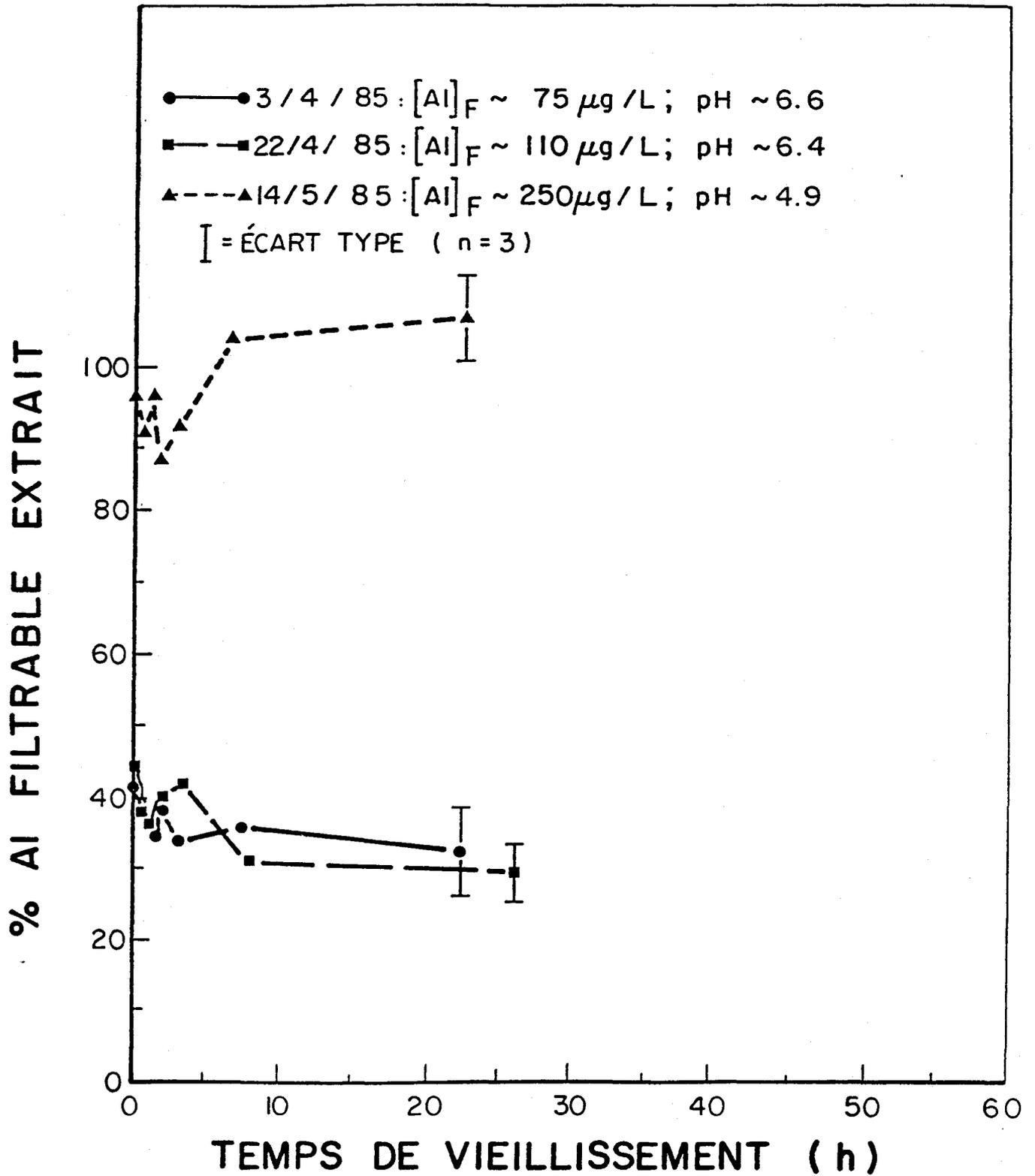


Figure 13 : Variation des teneurs en aluminium filtrable extrait avec le couple oxine/MIBK en fonction du temps de vieillissement de 3 échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985).

Tableau 5: Spéciation de l'Al calculée¹ pour les échantillons du ruisseau ET-9 (printemps 1985).

date de prélèvement	pH _F (n = 2)	[Al] _{D,E} µg/L	Formes d'Al (%)							
			Al ³⁺	Al(OH) ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃ ⁺	Al(OH) ₄ ⁻	AlF ²⁺	AlF ₂ ⁺	Al(SO ₄) ⁺
28/03/85	6.73 ± 0.05	1 ± 1			3		97			
12/04/85	6.32 ± 0.01	5 ± 1		1	20		79			
22/04/85	6.23 ± 0.01	5 ± 1		2	25		71		2	
29/04/85	5.20 ± 0.01	38 ± 4	14	21	23			31	11	
30/04/85	5.61 ± 0.04	33 ± 1	3	12	34	21	6	14	10	
02/05/85	5.33 ± 0.02	35 ± 1	10	20	30		1	27	12	
05/05/85	5.27 ± 0.04	27 ± 5	10	19	24			31	16	
07/05/85	5.35 ± 0.01	35 ± 1	9	20	31		2	26	12	
09/05/85	5.37 ± 0.05	50 ± 10	10	21	35		2	23	9	
13/05/85	4.88 ± 0.08	37 ± 1	24	18	9			38	10	1
15/05/85	4.95 ± 0.01	46 ± 1	24	20	13			34	8	1
19/05/85	4.90 ± 0.01	28 ± 2	19	15	8			42	16	
23/05/85	5.01 ± 0.04	22 ± 1	15	15	10			41	19	
29/05/85	5.45 ± 0.03	12 ± 3	5	14	28		3	27	23	

¹ Modèle MINEQL (voir la section 2.7 pour de plus amples détails).

4. DISCUSSION

Les résultats des expériences de baisse de pH (artificielle ou naturelle) ont démontré que la spéciation de l'Al dans un échantillon d'eau donné, telle que définie opérationnellement, répond à l'acidification ($\text{pH} \downarrow$; $[\text{Al}]_{\text{F,NEC}} \downarrow$; $[\text{Al}]_{\text{F,NE}} \downarrow$), et que ces changements surviennent très rapidement. À notre connaissance, les seuls résultats comparables sont ceux rapportés par Driscoll (1984), qui a ajusté un échantillon d'eau des Adirondacks à différentes valeurs de pH et noté que la concentration en Al non-échangé avec la résine Amberlite-120 décroissait progressivement pour des pH inférieurs à 5.0; la cinétique de cette décomplexation apparente n'a toutefois pas été rapportée.

Pendant la conservation d'échantillons d'eau naturelle à la température du milieu jusqu'à 24 h (délai normal entre le prélèvement et l'analyse d'un échantillon), les teneurs en Al filtrable et en Al monomère ($\text{Al}_{\text{F,E}}$) sont généralement demeurées stables et ce, même pour les échantillons prélevés pendant la fonte printanière. De plus, le chauffage (50°C , 4 h) des sous-échantillons vieilliss de ~ 24 h ne semble pas modifier la spéciation de l'Al de façon importante. À l'exception d'un échantillon (ruisseau Laflamme, 28/08/84, figure 10), aucun cas évident de déséquilibre chimique n'a été démontré dans les échantillons étudiés.

La distribution de l'Al parmi les différentes formes physico-chimiques semble donc établie directement dans le cours d'eau. En d'autres termes, à un endroit précis d'échantillonnage la spéciation de l'aluminium ne reflèterait pas nécessairement ses origines géochimiques (Hendershot et al., 1984) mais bien les conditions physico-chimiques (pH, [ligands], etc.) qui prévalaient au moment du prélèvement. Considérons, par exemple, l'augmentation apparente d'aluminium monomère organique durant la période de fonte dans le ruisseau ET-9 (figure 11: $[\text{Al}]_{\text{E}} - [\text{Al}]_{\text{D,E}} = \text{Al monomère organique}$; LaZerte, 1984). Cette augmentation pourrait être attribuée au comportement hydrologique du bassin versant pendant la fonte, et au cheminement de l'eau de fonte acide vers le cours d'eau (c'est-à-dire: en supposant un écoulement de ces eaux acides à travers les horizons de sol

supérieurs organiques). Il faut toutefois noter que si l'aluminium provenait plutôt des sédiments du cours d'eau (Hall et al., 1980) ou d'horizons de sol minéraux, un accroissement de la teneur en aluminium monomère organique serait de la même façon envisagée et ce, en réponse à l'augmentation de la concentration de carbone organique dissous (Campbell et al., 1983: effets de l'addition d'acide fulvique à des échantillons d'eau naturelle). Ainsi, la source originale d'où provient la teneur importante en Al au printemps ne peut pas être déterminée de façon précise à partir des seuls résultats de spéciation de l'Al.

Si, comme le suggère ces résultats, les réactions qui gouvernent la spéciation de l'Al dans les eaux de surface sont suffisamment rapides et que ces résultats s'avèrent d'application générale, la modélisation thermodynamique de l'aluminium pourrait être envisagée. En effet, il pourrait être possible de prédire la spéciation de l'Al, au cours de la fonte de neige, à partir des mesures de paramètres physico-chimiques tels que le pH et les teneurs en Al filtrable, en fluorure total et en carbone organique dissous par exemple. De telles études sont présentement en cours.

5. REMERCIEMENTS

Nous aimerions remercier M. Allard, H.G. Jones et G. Moreau pour leur aide lors des échantillonnages.

Liste et définition des symboles

Al _D	: aluminium dialysé (24 h; < 1000 u.m.a.);
Al _{D,E}	: aluminium dialysé extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3);
Al _F	: aluminium filtrable;
Al _{F,EC}	: aluminium filtrable échangé avec la résine échangeuse de cations Chelex-100 (t = 30 min (20°C); t = 45 min (0°C));
Al _{F,E}	: aluminium filtrable extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3);
Al _{F,NEC}	: aluminium filtrable non-échangé avec la résine échangeuse de cations Chelex-100 (t = 30 min (20°C); t = 45 min (0°C));
Al _{F,NE}	: aluminium filtrable non extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3);
Al _T	: aluminium total (non-filtré mais acidifié (HNO ₃ 0.5%));
CID:	carbone inorganique dissous;
COD:	carbone organique dissous;
CTD:	carbone total dissous;
F _T	: fluorure total;
hv = hν:	photo-oxydation (2 h);
MIBK:	méthyl isobutyl cétone (methyl isobutyl ketone)
u.m.a.:	unité de masse atomique.

7. RÉFÉRENCES

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Aluminium toxicity to fish as related to acid precipitation and Adirondack surface water quality". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 292-293.

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD. (1982).

"Aluminum toxicity to fish in acidic waters". Water Air Soil Pollut. 18: 289-310.

BENES, P. et E. STEINNES. (1974).

"In-situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters". Water Res. 8: 947-953.

BROUARD, D., LALUMIÈRE, R. et A. BOUDREAUULT. (1984).

"Les précipitations acides et la survie du saumon atlantique: essai de modélisation pour un bassin versant de la Côte-Nord du Saint-Laurent. Rapport sectoriel 1: Description du bassin expérimental et caractérisation des propriétés édaphiques". Rapport de Gilles Shooner inc. au ministère des Pêches et Océans du Canada. 53 p. et annexes.

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOISVERT, J., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE. (1982).

"Méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification". INRS-Eau, rapport scientifique No 145, 113 p., 1 annexe. (Pour Environnement Canada).

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE. (1983).

"Speciation of aluminum in acidic freshwaters". Anal. Chem. 55: 2246-2252.

CAMPBELL, P.G.C., BOUGIE, R. et A. TESSIER. (1984).

"Comportement géochimique de l'aluminium dans les eaux de la rivière Cassette (bassin de la rivière des Escoumins) au cours de la fonte printanière 1984". INRS-Eau, rapport scientifique No 174, 38 p. (Pour Pêches et Océans Canada).

CRONAN, C.S. et C.L. SCHOFIELD. (1979).

"Aluminum leaching in response to acid precipitation: effects on high-elevation watersheds in the northeast". Science 204: 304-306.

DICKSON, W. (1978).

"Some effects of the acidification of Swedish lakes". Verh. Internat. Verein. Limnol. 20: 851-856.

DRISCOLL, C.T. (1980).

"Aqueous speciation of aluminum in the Adirondack region of New York State, USA". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 214-215.

DRISCOLL, C.T., BAKER, J.P., BISOGNI, J.J. et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Aluminum toxicity to fish in acidic waters". Nature 284: 161-164.

DRISCOLL, C.T. (1984).

"A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters". Intern. J. Environ. Anal. Chem. 16: 267-283.

GALLOWAY, J.N. et B.J. COSBY Jr. (1979).

"Acid precipitation: measurement of pH and acidity". Limnol. Oceanogr., 24: 1161-1165.

GRAHN, O. (1980).

"Fishkills in two moderately acid lakes due to high aluminum concentrations". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 310-311.

HALL, R.J., LIKENS, G.E., FIANCE, S.B. et G.R. HENDRY. (1980).

"Experimental acidification of a stream in the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire". Ecology, 61: 976-989.

HENDERSHOT, W.H., LALANDE, H. et A. DUFRESNE. (1984).

"Aluminum speciation and movement in three small watersheds in the southern Laurentians". Water Pollut. Res. J. Can. 19: 11-26.

HERRMANN, R. et J. BARON (1980).

"Aluminum mobilization in acid stream environments, Great Smoky Mountains National Park, USA". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 218-219.

HUNT, D.T.E. (1979).

"Filtration of water samples for trace metal determinations". Water Research Centre, Medmenham, U.K., Technical Report no TR104, 17 p.

JOHANNESSEN, M. (1980).

"Aluminum, a buffer in acidic waters?". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 222-223.

JOHNSON, N.M. (1979).

"Acid rain: neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implications". Science 204: 497-499.

JOHNSON, N.M., DRISCOLL, C.T., EATON, J.S., LIKENS, G.E. et W.H. McDOWELL. (1981).

"Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire". Geochim. Cosmochim. Acta 45: 1421-1437.

JONES, H.G., SOCHANSKA, W. et R. BOUGIE. (1984).

"Développement d'une méthodologie d'étude sur les facteurs contrôlant la qualité des eaux de fonte et des eaux de ruissellement printanier au lac Laflamme, Québec". INRS-Eau, rapport scientifique No 165, 145 p. 7 annexes. (Pour Environnement Canada).

JONES, H.G., STEIN, J., ROBERGE, J., SOCHANSKA, W., CHARETTE, J.Y. et A.P. PLAMONDON. (1985).

"Impact of acid precipitation on a boreal forest site (lac Laflamme, Québec); an integrated model for the prediction of snowmelt quality". Soumis à Water Air Soil Pollut.

LAZERTE, B.D. (1984).

"Forms of aqueous aluminum in acidified catchments of central Ontario: a methodological analysis". Can. J. Fish. Aq. Sci. 41: 766-776.

MUNIZ, J.P. et H. LEIVESTAD. (1980a).

"Acidification-effects on freshwater fish". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 84-92.

MUNIZ, I.P. et H. LEIVESTAD. (1980b).

"Toxic effects of aluminum on the brown trout, Salmo trutta L". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 320-321.

ORION. (1977).

Manuel d'instruction de l'électrode sélective pour les ions fluorure, Orion Reseach Incorporated, États-Unis, 35 p.

PLAMONDON, A.P. (1981).

"Étude hydrologique du bassin du lac Laflamme, Forêt Montmorency, Québec en relation avec le programme d'étude d'impact des pluies acides sur l'environnement forestier". Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, région du Québec, 239 p.

SCHOFIELD, C.L. et J.R. TROJNAR. (1980).

"Aluminum toxicity to brook trout (Salvelinus fontinalis) in acidified waters". Dans: "Polluted Rain", T.Y. Toribara, M.W. Miller & P.E. Morrow (eds), Plenum Press, New York, p. 341-366.

SÉRODES, J.B., MOREAU, G. et M. ALLARD. (1984).

"Dispositif expérimental pour l'étude de divers impacts sur la faune benthique d'un cours d'eau". Water Res., 18: 95-101.

THOMASSIN, D. (1985).

"Détermination de la spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification". Thèse de maîtrise ès sciences (Eau), Université du Québec, 135 p., 3 annexes.

VAN COILLIE, R., THELLEN, C., CAMPBELL, P.G.C. et Y. VIGNEAULT. (1983).

"Effets toxiques de l'aluminium chez les salmonidés en relation avec des conditions physico-chimiques acides". Rapport technique canadien des sciences halieutiques et aquatiques, No 1237, 88 p.

WEBER, J.H. (1983).

"Metal ion speciation studies in the presence of humic materials". Dans: "Aquatic and terrestrial humic materials", R.F. Christman et E.T. Gjessing (eds), Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor, pp. 315-331.

WESTALL, J.C., ZACHARY, J.L. et F.M.M. MOREL. (1976).

MINEQL, a computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems. Massachusetts Institute of Technology, Dept. Civil Eng., Tech. Report No 18, 91 p.

Annexe A

Tableaux de données

Tableau A.1: Spéciation de l'Al¹ dans l'échantillon de la rivière Cassette (16/04/84) après différents temps de vieillissement de l'échantillon à la température du milieu (~ 0°C).

temps de vieillissement h	pH _F ± σ (n=3)	Concentration en Al ² (μg/L ± σ (n=3))							
		[Al] _F	[Al] _{F,E}	[Al] _{F,NE}	[Al] _{F,NEC}	[Al] _{F,NEC,E}	[Al] _{F,NEC,NE}	[Al] _{F,hv,NEC}	[Al] _{F,hv,NEC,NE}
0	6.55	65 ± 3	37 ± 2	46 ± 6					
2	6.8 ± 0.1	64 ± 6	47 ± 7	18 ± 3	63 ± 3	44 ± 6	25 ± 1	14 ± 8	2 ± 1
31	6.9 ± 0.1	61 ± 2	48 ± 6	12 ± 1	62 ± 1	41 ± 1	26 ± 1		
55	6.9 ± 0.1	63 ± 5	41 ± 1	16 ± 2	63 ± 4	41 ± 4	27 ± 1		
79	6.8 ± 0.1	75 ± 3	47 ± 6	19 ± 1	50 ± 2	42 ± 1	34 ± 4		
200	6.9 ± 0.1	75 ± 3	50 ± 4	19 ± 1	48 ± 1	46 ± 3	36 ± 1	4 ± 1	1 ± 1
24 + ΔT ³	- ⁴	69 ± 4	43 ± 4	16 ± 1	59 ± 3	41 ± 1	22 ± 4		

¹ [Al]_T (à t ~ 0) = 69 ± 6 μg/L.

² Définition des symboles

T: Total (échantillon non-filtré mais acidifié; HNO₃ 0.5%)

F: Filtrable (Nuclepore; 0,4 μm)

E: Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; 0°C)

NE: Non-Extrait avec oxine/MIBK

NEC: Non-Echangé avec la résine Chelex-100 (condition statique; 45 min; 0°C)

hv : Photo-oxydé (2 h; en présence de H₂O₂).

³ Le sous-échantillon était préalablement chauffé (50°C; 4h) puis refroidi (0°C) avant l'expérience.

⁴ Donnée non disponible.

Tableau A.2: Spéciation de l'Al dans l'échantillon naturel du ruisseau Laflamme (28/08/84) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 20°C).

temps de vieillissement		Concentration en Al ¹ (µg/L ± σ (n=3))			
		pH _F	Al _T	Al _F	Al _{F,NE}
h	± σ (n=3)				
0.5	6.75 ± 0.05	64 ± 3	62 ± 3	15 ± 2	-
2.0	-	-	-	17 ± 3	43 ± 3
4.0	6.75 ± 0.05	62 ± 8	63 ± 3	4 ± 1	43 ± 2
24.5	6.72 ± 0.01	58 ± 2	61 ± 6	4 ± 1	41 ± 3
48.3	6.65 ± 0.01	42 ± 2	34 ± 3	9 ± 2	37 ± 2
72.5	6.68 ± 0.04	42 ± 4	42 ± 3	10 ± 1	37 ± 1
169	6.67 ± 0.04	40 ± 4	39 ± 2	7 ± 1	30 ± 2
28 + ΔT ²	6.72 ± 0.01	51 ± 1	48 ± 1	5 ± 1	30 ± 3

¹ Définition des symboles

T: Total (échantillon non-filtré mais acidifié; HNO₃0.5%)

F: Filtrable (Nuclepore; 0,4 µm)

NE: Non-Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; 20°C)

NEC: Non-Echangé avec la résine Chelex-100 (condition statique; 30 min; 20°C)

² Le sous-échantillon était préalablement chauffé (50°C; 4h) puis refroidi (20°C) avant l'expérience.

Tableau A.3: Spéciation de l'Al dans l'échantillon acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 20°C).

temps de vieillissement	pH _F	Concentration en Al ¹ (µg/L ± σ (n=3))			
		Al _T	Al _F	Al _{F,NE}	Al _{F,NEC}
h	± σ (n=3)				
0.5	4.07 ± 0.03	67 ± 2	64 ± 3	7 ± 1	-
2.0	-	-	-	-	21 ± 5
4.0	4.10 ± 0.01	67 ± 2	66 ± 1	4 ± 1	28 ± 2
24.5	4.03 ± 0.01	66 ± 2	67 ± 3	3 ± 1	20 ± 1
48.3	4.00 ± 0.01	66 ± 5	48 ± 2	5 ± 1	20 ± 1
72.5	4.03 ± 0.03	66 ± 7	60 ± 2	11 ± 2	16 ± 1
169	4.00 ± 0.01	67 ± 7	59 ± 2	6 ± 1	11 ± 1
28 + ΔT ²	4.02 ± 0.01	67 ± 4	67 ± 3	4 ± 1	20 ± 1

¹ Définition des symboles

T: Total (échantillon non filtré mais acidifié; HNO₃ 0.5%)

F: Filtrable (Nuclepore; 0,4 µm)

NE: Non-Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; 20°C)

NEC: Non-Échangé avec la résine Chelex-100 (condition statique; 30 min;

² Le sous-échantillon était préalablement chauffé (50°C; 4h) puis refroidi (20°C) avant l'expérience.

Tableau A.4: Spéciation de l'Al (dialyse et photo-oxydation¹) dans les échantillons naturel et acidifié du ruisseau Laflamme (28/08/84).

Échantillon	Concentration en Al ² (µg/L ³)							
	Al _T	Al _{NE}	Al _{ND,NE}	Al _{D,NE}	Al _{D,E}	Al _F	Al _{F,hv,NE}	Al _{hv,NEC}
naturel	42 ± 2	16 ± 4	14 ± 4	6 ± 1	4 ± 1	34 ± 3	3 ± 1	6 ± 1
acidifié	66 ± 5	11 ± 4	12 ± 1	8 ± 3	36 ± 1	48 ± 2	5 ± 2	6 ± 1

¹ Expérience effectuée avec les sous-échantillons prélevés après 48 h de vieillissement.

² Définition des symboles

D: Dialysé (recueilli à l'intérieur du sac à dialyse après 24 h d'équilibration; poids moléculaire effectif < 1000)

E: Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; 20°C)

ND: Non-Dialysé (recueilli à l'extérieur du sac à dialyse après 24 h d'équilibration)

NE: Non-Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; 20°C)

NEC: Non-Echangé avec la résine Chelex-100 (condition statique; 30 min; 20°C)

hv: Photo-oxydé (2 h; en présence de H₂O₂)

³ Al_T, Al_{NE} et Al_F: ± σ (n=3); Al_{ND,NE} et Al_{D,NE}: ± σ (n=4); Al_{hv,NE} et Al_{hv,NEC}: ± écart à la moyenne (n=2).

Tableau A.5: Teneurs en Al filtrable, en carbone organique dissous et pH des échantillons du ruisseau ET-9 pendant la fonte du printemps 1985.

Date	pH	[Al] _F μg/L	[COD] mg/L
25/03/85	6.82	61	2.3
27/03/85	6.87	53	2.6
29/03/85	6.82	62	3.3
30/03/85	7.09	61	3.3
31/03/85	6.81	59	3.0
03/04/85	6.67	61	3.1
18/04/85	6.58	94	2.0
20/04/85	6.74	78	1.8
22/04/85	6.82	85	-
23/04/85	6.77	90	-
24/04/85	6.34	92	3.0
25/04/85	6.43	100	-
26/04/85	5.72	177	4.0
27/04/85	5.08	214	-
28/04/85	5.31	217	4.0
29/04/85	5.48	202	-
30/04/85	5.34	202	4.0
01/05/85	5.29	208	-
02/05/85	5.36	208	4.0
03/05/85	5.60	181	3.8
04/05/85	5.63	187	3.0
05/05/85	5.67	174	-
06/05/85	5.81	151	2.0
07/05/85	5.54	194	-
08/05/85	5.53	202	3.0
09/05/85	5.75	171	-
10/05/85	5.62	179	3.0
11/05/85	5.22	231	4.0
13/05/85	4.97	213	5.0
14/05/85	4.94	226	-
15/05/85	5.08	210	4.0
16/05/85	5.02	218	-
17/05/85	5.01	225	5.0
18/05/85	4.92	208	-
19/05/85	4.96	226	5.0
20/05/85	5.20	218	-
21/05/85	4.91	218	6.0
22/05/85	4.98	193	-
23/05/85	5.32	187	5.0
24/05/85	5.48	193	-
27/05/85	5.48	187	6.0
28/05/85	5.46	188	-
29/05/85	5.74	166	5.0

(-) donnée non-disponible pour cette date.

Tableau A.6: Qualité physico-chimique¹ de l'eau du ruisseau ET-9 au printemps 1985.

<u>Date de prélèvement</u>	pH	[H ⁺]	[COD] ¹	[F]	[SO ₄] ¹
		(x 10 ⁻⁶ M)	mg C/L	(x 10 ⁻⁶ M)	(x 10 ⁻⁵ M)
28/03/85	6.73	0.18	3.0	1.0	3.8
03/04/85	6.60	0.25	3.1	1.5	
18/04/85	6.32	0.48	2.0	1.7	4.6
22/04/85	6.23	0.59	(1.8) ²	1.5	4.7
29/04/85	5.20	6.3	(4.0) ²	1.1	4.8
30/04/85	5.61	2.5	4.0	1.2	4.3
02/05/85	5.33	4.7	4.0	0.6	4.6
05/05/85	5.27	5.2	(2.5) ²	0.8	4.9
07/05/85	5.35	4.5	(2.5) ²	1.5	4.5
09/05/85	5.37	4.3	(3.0) ²	1.2	4.6
13/05/85	4.88	12.9	5.0	1.2	4.6
14/05/85	4.88	12.9	(4.5) ²	1.2	
15/05/85	4.95	11.2	4.0	1.4	4.4
19/05/85	4.90	12.3	5.0	0.9	4.2
23/05/85	5.01	9.8	5.0	1.4	4.3
29/05/85	5.45	3.5	5.0	1.2	4.3

¹ Données obtenues de Gérald Jones (INRS-Eau) (rapport en préparation); d'autres données physico-chimiques (teneurs en ions majeurs, turbidité, couleur ...) sont aussi disponibles dans ce rapport.

² Valeur non-disponible pour cette date; () = moyenne des jours précédent et suivant.

Tableau A.7: Spéciation de l'Al dans les échantillons du ruisseau ET-9 au printemps 1985.

Date de prélèvement	pH (n = 2)	Concentrations en Al ¹ ($\mu\text{g/L} \pm \text{écart à la moyenne (n=2)}$)			
		Al _T	Al _D	Al _E	Al _{DE}
28/03/85	6.73 \pm 0.05	210 \pm 20	15 \pm 3	1 \pm 1	1 \pm 1
18/04/85	6.32 \pm 0.01	250 \pm 70	25 \pm 3	19 \pm 2	5 \pm 1
22/04/85	6.23 \pm 0.01	- ²	20 \pm 5	- ²	5 \pm 1
29/04/85	5.20 \pm 0.01	247 \pm 8	63 \pm 3	120 \pm 3	38 \pm 4
30/04/85	5.61 \pm 0.04	- ²	59 \pm 6	133 \pm 5	33 \pm 1
02/05/85	5.33 \pm 0.02	270 \pm 10	70 \pm 4	126 \pm 8	35 \pm 1
05/05/85	5.27 \pm 0.04	250 \pm 30	59 \pm 4	91 \pm 3	27 \pm 5
07/05/85	5.35 \pm 0.01	290 \pm 40	65 \pm 2	120 \pm 10	35 \pm 1
09/05/85	5.37 \pm 0.05	230 \pm 10	84 \pm 2	105 \pm 9	50 \pm 10
13/05/85	4.88 \pm 0.08	- ²	62 \pm 4	130 \pm 10	37 \pm 1
15/05/85	4.95 \pm 0.01	262 \pm 4	63 \pm 5	113 \pm 3	46 \pm 1
19/05/85	4.90 \pm 0.01	263 \pm 9	63 \pm 1	100 \pm 10	28 \pm 2
23/05/85	5.01 \pm 0.04	240 \pm 3	59 \pm 5	86 \pm 5	22 \pm 1
29/05/85	5.45 \pm 0.03	230 \pm 40	48 \pm 5	- ²	12 \pm 3

¹ Définition des symboles

- T: Total (échantillon non filtré mais acidifié; HNO₃ 0.5%)
- D: Dialysé (recueilli à l'intérieur du sac à dialyse après 24 h d'équilibration; poids moléculaire effectif < 1000)
- E: Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; ~ 20°C)

² -: Valeur manquante.

Tableau A.8: Spéciation de l'Al¹ dans l'échantillon du ruisseau ET-9 (03/04/85) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 0°C).

temps de vieillissement	pH _F	[Al] _F	[Al] _{F,E}	% Al _{F,E}
h	± σ (n = 3)	μg/L ± σ (n = 3)	μg/L ± σ (n = 3)	± σ (n = 3)
0	6.60 ± 0.05	76 ± 1	32 ± 2	42 ± 3
1.3	6.62 ± 0.02	73 ± 2	26 ± 2	36 ± 4
1.8	6.47 ± 0.05	75 ± 2	26 ± 1	35 ± 2
2.25	6.45 ± 0.07	74 ± 2	28 ± 2	38 ± 4
3.25	6.45 ± 0.05	77 ± 2	26 ± 2	34 ± 3
7.8	6.68 ± 0.02	74 ± 1	27 ± 3	36 ± 4
22.5	6.7 ± 0.1	74 ± 2	24 ± 4	32 ± 6

¹ Description des symboles

F: Filtrable (Nucleopore; 0.4 μM)

E: Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; ~ 0°C)

Tableau A.9: Spéciation de l'Al¹ dans l'échantillon du ruisseau ET-9 (22/04/85) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 0°C).

temps de vieillissement	pH _F	[Al] _F	[Al] _{F,E}	% Al _{F,E}
h	± σ (n = 3)	μg/L ± σ (n = 3)	μg/L ± σ (n = 3)	± σ (n = 3)
0.2	6.4 ± 0.1	109 ± 9	48 ± 2	44 ± 5
0.8	6.45 ± 0.07	105 ± 4	40 ± 6	38 ± 7
1.7	6.5 ± 0.1	107 ± 3	39 ± 2	36 ± 3
2.3	6.49 ± 0.02	105 ± 5	43 ± 9	40 ± 10
3.5	6.49 ± 0.02	99 ± 5	42 ± 6	42 ± 8
8.0	6.48 ± 0.02	110 ± 10	34 ± 1	31 ± 4
26.0	6.48 ± 0.05	102 ± 5	30 ± 2	29 ± 4

¹ Description des symboles

F: Filtrable (Nucleopore; 0.4 μM)

E: Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; ~ 0°C)

Tableau A.10: Spéciation de l'Al¹ dans l'échantillon du ruisseau ET-9 (14/05/85) après différents temps de vieillissement à la température du milieu (~ 0°C).

temps de vieillissement	pH _F	[Al] _F	[Al] _{F,E}	% Al _{F,E}
h	± σ (n = 3)	μg/L ± σ (n = 3)	μg/L ± σ (n = 3)	± σ (n = 3)
0.1	4.88 ± 0.05	253 ± 7	244 ± 2	96 ± 3
1.0	4.9 ± 0.1	254 ± 2	232 ± 8	91 ± 4
1.5	4.98 ± 0.03	250 ± 10	240 ± 10	96 ± 8
2.0	4.95 ± 0.08	260 ± 3	227 ± 5	87 ± 3
3.25	4.93 ± 0.02	258 ± 6	238 ± 3	92 ± 3
7.0	4.94 ± 0.02	260 ± 15	275 ± 5	106 ± 8
23.0	4.78 ± 0.02	252 ± 7	263 ± 7	104 ± 6

¹ Description des symboles

F: Filtrable (Nucleopore; 0.4 μM)

E: Extrait avec oxine/MIBK (t ~ 15 s; pH 8.3; ~ 0°C)