

Université du Québec

Mémoire présenté à

L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

comme exigence partielle

de la

maîtrise ès sciences

par

François Caron

Evaluation, à l'aide des mesures des rapports
des isotopes stables du soufre et de l'oxygène,
de la proportion des sulfates mesurés dans les lacs
attribuable aux dépôts atmosphériques

Avril 1985

Je dédie ce travail à la mémoire de monsieur C.E. (Ted) Rees qui s'est éteint tragiquement le 19 septembre 1984. Il a contribué au succès de ce travail tout d'abord en me donnant libre accès à ses installations pour l'obtention de valeurs de $\delta^{34}\text{S}$, et ensuite en lisant et en apportant ses commentaires au texte.

REMERCIEMENTS

L'élaboration et la réalisation de cette étude ont nécessité l'intervention de plusieurs organismes importants ainsi que d'une foule de personnes.

Je tiens d'abord à remercier chaleureusement, au sein d'Environnement Canada, monsieur Raymond Lemieux, l'un des principaux instigateurs de ce projet, ainsi que messieurs D. Labonté, J. Haemmerli, J.Y. Charrette et mesdames M. Papineau, L. Martin, de la direction générale des eaux intérieures, région du Québec, et monsieur D. Gamache, de la direction générale des terres, Sainte-Foy, Québec.

Plusieurs personnes de l'Université McMaster, Hamilton, Ontario, m'ont prodigué des judicieux conseils et m'ont aidé à obtenir des données analytiques précieuses; ce sont monsieur James R. Kramer, un autre des instigateurs de ce projet, ainsi que messieurs C.E. Rees, H.P. Schwarcz, M. Knyf et madame M. Wadleigh. Je les en remercie sincèrement.

Je remercie tout particulièrement, au sein de l'INRS-Eau, Sainte-Foy, Québec, monsieur André Tessier, qui n'a jamais ménagé ses efforts pour m'aider, ainsi que messieurs H.G. Jones, R. Bougie et madame E. Parent.

Je remercie également le ministère de l'Environnement du Québec, Service de la qualité des eaux et service de météorologie Québec, pour des données qu'ils m'ont fournies.

Enfin, à mes confrères et consoeurs de promotion à qui je dédie ce travail, ainsi qu'aux autres personnes qui ont collaboré de près ou de loin à cette étude, je leur éprouve toute ma gratitude.

RESUME

Plusieurs recherches portant sur les pluies acides mentionnent que les émissions gazeuses d'oxydes de soufre et d'azote imputées à l'industrialisation ont causé une augmentation importante de l'acidité des pluies dans les zones fortement industrialisées. L'acidification des eaux de surface en résulte si les interactions des précipitations avec le sol sont faibles.

Deux approches ont été utilisées pour tenter de mettre en évidence l'acidification récente des eaux de surface: les comparaisons avec les données historiques de pH et d'alcalinité totale, ainsi que les modèles empiriques. Ces deux approches comportent cependant des faiblesses; par exemple, une des hypothèses à la base des modèles veut que les sulfates mesurés dans les lacs ne proviennent que des précipitations et qu'une forte proportion de ces derniers soit associée aux activités industrielles. La présente étude vise à vérifier cette affirmation.

Des échantillons de neige, de pluie et d'eau de lacs ont été prélevés de mai 1983 à février 1984 dans le but de vérifier, à l'aide des mesures des rapports des isotopes stables du soufre et de l'oxygène, si les sulfates contenus dans les lacs proviennent exclusivement des précipitations.

Les lacs échantillonnés, situés dans une région au nord du fleuve Saint-Laurant entre les rivières des Outaouais et Saguenay, Québec, Canada, contiennent des sulfates ayant des $\delta^{34}\text{S}$ variant de +3,5 à 6,7⁰/₀₀ au cours de la période d'échantillonnage. Ces valeurs se rapprochent de celles obtenues pour les sulfates des précipitations au cours de la même période, soit de +3,1 à 6,7⁰/₀₀, ce qui laisse supposer que les précipitations sont une source majeure de sulfates dans les lacs. Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates subissent des variations saisonnières et elles montrent peu d'écart d'un site à l'autre, ce qui laisse suggérer que les sulfates des précipitations ont une origine commune. Par contre, les $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates lacustres montrent des valeurs discordantes (+1,7 à 8,5⁰/₀₀) de celles des sulfates des précipitations (+8,3 à 13,5⁰/₀₀); l'absence de similitude d'un lac à l'autre ainsi que de patron temporel laissent croire que les sulfates subissent des processus complexes dans les bassins versants étudiés. Une explication envisagée est une réduction des sulfates suivie d'une réoxydation.

ABSTRACT

Many studies concerning acid rain mention that nitrogen and sulfur oxides emitted from anthropogenic activities have induced an important increase of acidity in rain, especially in industrialized areas. This phenomenon would be responsible for surface water acidification if interaction with soils does not occur.

Two approaches have been used to show a recent freshwater acidification: a comparison with historical data of pH and total alkalinity, and empirical models. Some aspects of these two approaches are debatable; for example, an hypothesis stated in models mentions that sulfate measured in lakes comes solely from rainwater and a large proportion of this anion in precipitation is associated with anthropogenic activities. The present paper aims to establish this statement.

The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate in lakes located in the area 150 km of St. Lawrence river, between Ottawa and Saguenay rivers, range from +3,5 to 6,7⁰/₀₀. The $\delta^{34}\text{S} - \text{SO}_4^{=}$ values in rainwater show similar variations, from +3,1 to 6,7⁰/₀₀, within the same period, suggesting that precipitation is a major source of sulfur. The $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of sulfate show seasonal variations, and consistent averages throughout the sampling zone, leading to the conclusion that sulfate in precipitation water has a common origin for

that area. Conversely, $\delta^{18}\text{O SO}_4^{=}$ values from lake water (+1,7 to +8,5⁰/₀₀), are different from those of precipitation water (+8,3 to +13,5⁰/₀₀) indicating that complex processes occur with sulfate in the watersheds. A possible explanation is a reduction of sulfate followed by a reoxidation.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
DEDICACE	
REMERCIEMENTS	i
RESUME	iii
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIERES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xii
1. INTRODUCTION	1
2. LES ISOTOPES STABLES	10
2.1 Les principes de base	11
2.2 Le soufre et l'oxygène des sulfates: application dans les eaux de pluies et de lacs	18
3. LES PROCEDURES EXPERIMENTALES	22
3.1 Le choix des lacs	23
3.2 L'échantillonnage	26
3.3 Les analyses en laboratoire	28

	<u>Page</u>
4. LES RESULTATS	38
4.1 Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates	39
4.2 Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates	46
4.3 Les concentrations des sulfates	48
4.4 Le bilan de masse	49
5. DISCUSSION	54
5.1 Les $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les précipitations	55
5.2 L'origine des sulfates dans les lacs étudiés	64
5.3 Les interactions possibles des sulfates dans les bassins ..	66
6. CONCLUSION	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75
ANNEXE A CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES LACS ECHANTILLONNES DURANT LA PERIODE DU 31 MAI 1983 AU 2 FEVRIER 1984	83
ANNEXE B DESCRIPTION DES BASSINS VERSANTS	85
B.1 La nature du terrain	86
B.2 La classification des dépôts de surface	87
B.3 L'étendue du couvert forestier	88

	<u>Page</u>
B.4 Les caractéristiques physiques des bassins	89
B.5 Les dépôts et le couvert forestier des bassins	91
B.5.1 Le lac David (figures B.1 et B.2)	91
B.5.2 Le lac Chevreuil (figures B.3 et B.4)	94
B.5.3 Le lac Eclair (figure B.5)	97
B.5.4 Le lac Chômeur (figure B.6)	97
B.5.5 Le lac Bonneville (figure B.7)	100
B.5.6 Le lac Laflamme (figures B.8 et B.9)	100

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
TABLEAU 3.1 Liste des échantillons prélevés en fonction de la date d'échantillonnage	29
TABLEAU 3.2 Variations du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates au cours de l'entreposage	32
TABLEAU 3.3 Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates par précipitation directe du BaSO_4 et par précipitation après la colonne échangeuse d'ions	35
TABLEAU 3.4 Compilation des sources d'erreurs sur les mesures de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$	
TABLEAU 4.1 Composition isotopique du soufre des sulfates dans les eaux de surface et de précipitations ($^0/_{00}$)	40
TABLEAU 4.2 Composition isotopique de l'oxygène des sulfates dans les eaux de surface et de précipitations ($^0/_{00}$)	47

	<u>Page</u>
TABEAU 4.3 Bilan des sulfates au lac Laflamme pour la période du 28 septembre 1981 au 27 septembre 1983	51
TABEAU 4.4 Bilans des sulfates pour tous les lacs durant la période de juin à octobre 1983	53
TABEAU A.1	84
TABEAU B.1 Caractéristiques physiques des bassins des lacs étudiés	90

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
FIGURE 1.1 Mécanismes de transformation des composés sulfureux dans l'atmosphère (A): mécanisme majeur; (B): second mécanisme d'importance	3
FIGURE 1.2 Classification des lacs selon les valeurs de sulfates ...	6
FIGURE 1.3 Cycle géochimique du soufre	8
FIGURE 2.1 Variations naturelles du $\delta^{34}\text{S}$ de composés du soufre	15
FIGURE 2.2 Variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'oxygène et de ses composés dans la nature	16
FIGURE 3.1 Localisation des six lacs sélectionnés	25
FIGURE 3.2 Capteur de pluie	27
FIGURE 3.3 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les eaux naturelles	31

	<u>Page</u>
FIGURE 3.4 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dans les eaux naturelles	34
FIGURE 4.1 Caractéristiques des sulfates des précipitations en fonction du temps: A, concentrations; B, $\delta^{18}\text{O}$; C, $\delta^{34}\text{S}$.	41
FIGURE 4.2 Caractéristiques des sulfates des lacs en fonction du temps: A, concentrations; B, $\delta^{18}\text{O}$; C, $\delta^{34}\text{S}$	42
FIGURE 4.3 Moyennes des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates pour l'ensemble des sites échantillonnés en fonction du temps	43
FIGURE 4.4 Moyennes des $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates pour l'ensemble des sites échantillonnés en fonction du temps	44
FIGURE 4.5 Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates du tributaire du lac Laflamme, ainsi que ceux de la neige, des pluies et des lacs pour tous les sites	45
FIGURE 5.1 Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des précipitations en fonction du temps	56

	<u>Page</u>
FIGURE 5.2 Valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations en fonction du temps	63
FIGURE 5.3 Allure des vents en Amérique du Nord d'après les lignes de courants superficiels: (a) janvier; (b) juillet	67
FIGURE B.1 Géomorphologie du lac David	92
FIGURE B.2 Couvert forestier du lac David	93
FIGURE B.3 Géomorphologie du lac Chevreuil	95
FIGURE B.4 Couvert forestier du lac Chevreuil	96
FIGURE B.5 Géomorphologie et couvert forestier du lac Eclair	98
FIGURE B.6 Géomorphologie et couvert forestier du lac Chômeur	99
FIGURE B.7 Géomorphologie et couvert forestier du lac Bonneville ...	101

	<u>Page</u>
FIGURE B.8 Géomorphologie du lac Laflamme	102
FIGURE B.9 Couvert forestier du lac Laflamme	103

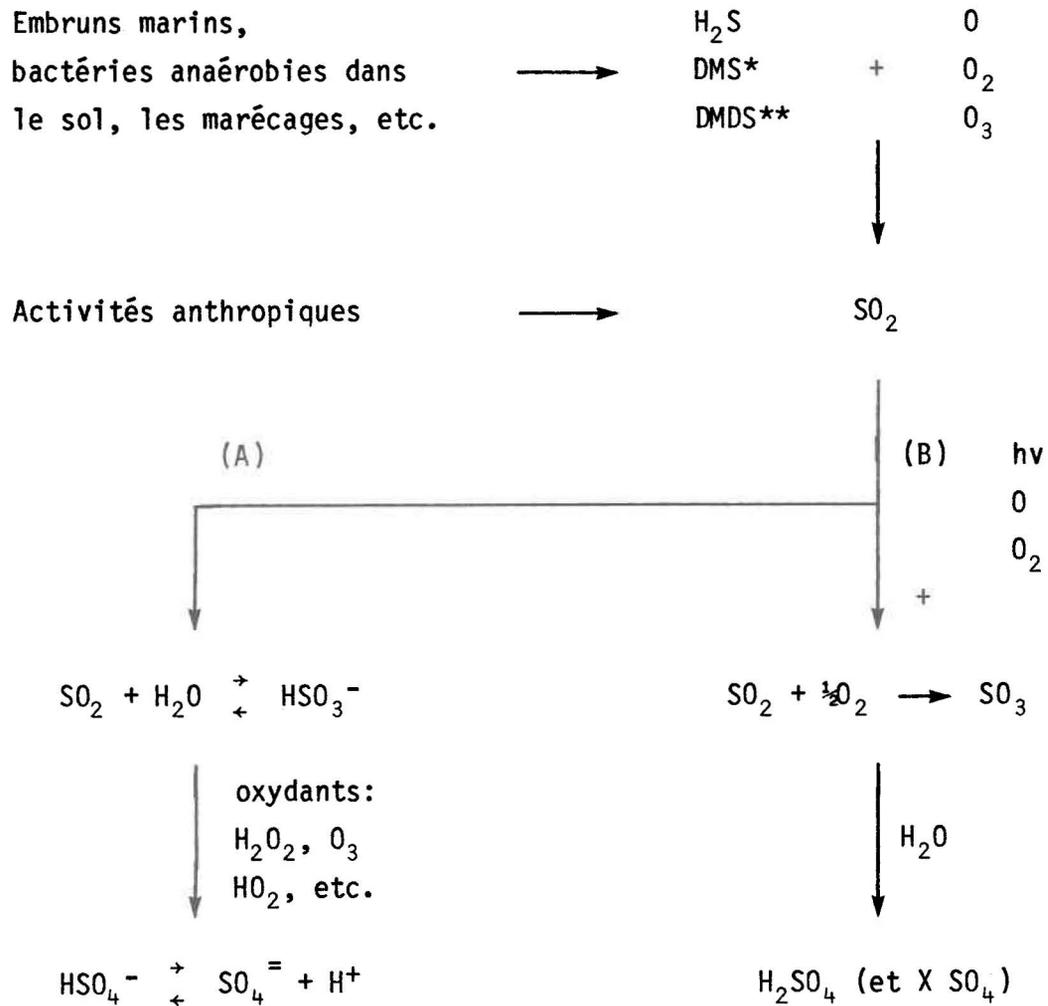
CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION

Le problème des pluies acides est en grande partie relié aux composés du soufre émis dans l'atmosphère dont une partie importante est d'origine naturelle. La décomposition et la combustion de la matière organique, les aérosols et autres émissions en milieu marin, ainsi que les rejets volcaniques sont les principaux responsables des émissions sulfureuses naturelles vers l'atmosphère. L'industrialisation et la combustion de carburants fossiles, provenant des activités anthropiques, ont augmenté de façon considérable la quantité de rejets gazeux des composés du soufre au cours du dernier siècle et particulièrement des dernières décennies. La plupart des émissions anthropiques des composés sulfurés sont sous forme de dioxyde de soufre (SO_2); Kellog et al. (1972) mentionnent que ce gaz peut représenter jusqu'à 95% des rejets gazeux de soufre attribuables aux activités humaines. Ces émissions massives de polluants causent un déséquilibre important du cycle naturel du soufre surtout dans les endroits fortement industrialisés comme l'Europe Occidentale et le centre-est de l'Amérique du Nord.

Les composés naturels du soufre qui ont été émis sont transformés en SO_2 par l'action concertée de plusieurs oxydants atmosphériques, et à ces gaz s'ajoutent les rejets anthropiques. L'oxydation suit son cours pour transformer le SO_2 en sulfates particulaires (X-SO_4) ou humides (H_2SO_4) (figure 1.1). Les masses d'air contenant ces composés peuvent parcourir plusieurs centaines ou même milliers de kilomètres pendant ou après la transformation des polluants. Les produits du soufre alors oxydés en

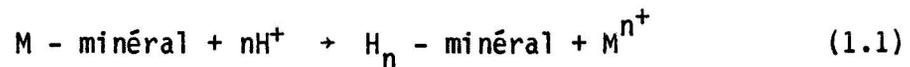


*DMS : sulfure de diméthyle
**DMDS: disulfure de diméthyle

Figure 1.1 Mécanismes de transformation des composés sulfureux dans l'atmosphère ((A): mécanisme majeur; (B): second mécanisme d'importance; d'après les indications de Holt et al., 1981a et Kellog et al., 1972).

sulfates peuvent retourner au sol au cours des déplacements des masses d'air, sous forme de particules sèches ou de pluies, plus communément dénommées "pluies acides". Les sulfates sont donc le produit final de l'oxydation des composés sulfurés dans l'atmosphère; ils sont de plus associés en majeure partie aux sources émettrices de polluants et ils sont fortement corrélés à l'apport d'acide fort dans l'environnement.

Les pluies acides peuvent influencer l'altération chimique des sols lorsqu'elles arrivent à la surface. Ce processus mobilise des cations métalliques associés aux minéraux. La réaction:



décrit la neutralisation de l'effet acide des pluies par le sol et cet échange est généralement considéré comme étant un phénomène se produisant à la surface des particules (Kramer, 1983). Lorsque l'apport des ions H^+ en excès (Kramer et Tessier, 1982) est neutralisé complètement par les minéraux (comme à l'équation 1.1), aucune acidification ne devrait résulter de la part des précipitations acides. Par contre, si les ions H^+ en excès ne sont pas complètement neutralisés, il peut en découler une acidification excessive des eaux de surface.

Plusieurs approches ont été utilisées pour tenter de mettre en évidence l'éventuelle acidification récente des eaux de surface par les précipitations acides. Une de ces approches est l'élaboration de modèles empiriques

du degré d'acidification, qui font appel aux cations mobilisés par la neutralisation des ions hydrogènes des pluies (1.1). Une autre approche est la comparaison des données actuelles de pH et d'alcalinité totale avec celles mesurées avant le début des années soixante.

Kramer et Tessier (1982) ont démontré les faiblesses de ces deux approches. Ils mentionnent que les méthodes de mesure du pH et de l'alcalinité totale ainsi que les contenants des échantillons d'eau utilisés à cette époque ont introduit des erreurs sur les données historiques. Cet écart est de l'ordre de grandeur et même parfois plus important que les différences rapportées avec les données actuelles.

Par ailleurs, ces mêmes auteurs affirment que les hypothèses nécessaires à l'élaboration de plusieurs modèles d'acidification des lacs sont sujettes à discussion: une de ces hypothèses veut que les sulfates dans les eaux des lacs, particulièrement ceux qui sont peu minéralisés, proviennent exclusivement des précipitations. Le modèle de Henriksen (1979), par exemple, n'est valide que si des sulfates ne proviennent pas de l'altération géologique du bassin versant. La validité de cette affirmation peut être mise en doute car des minéraux contenant des sulfures ou des sulfates sont parfois présents dans des bassins de lacs présumés acidifiables.

Bobée et al. (1983) ont observé une variation des concentrations en sulfates dans des lacs en tête de bassin, situés au sud de la province de Québec (figure 1.2). Ces lacs, localisés sur le Bouclier canadien entre les rivières des Outaouais et Saguenay, sont pour la plupart réputés sensibles à

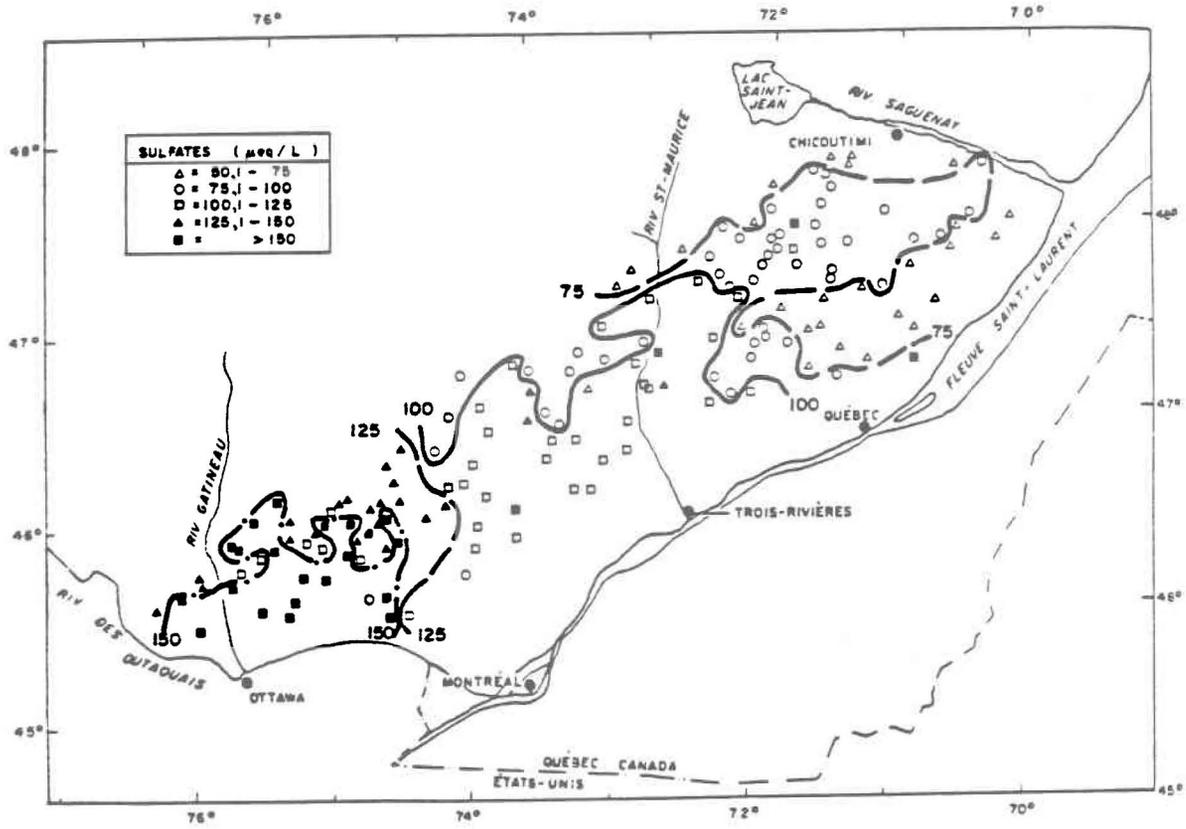


FIGURE 1.2: CLASSIFICATION DES LACS SELON LES VALEURS DE SULFATES (TIRÉ DE BOBÉE ET AL., 1983)

l'acidification. D'après les auteurs, les concentrations en sulfate sont plus élevées dans les lacs au sud-ouest de la région étudiée que dans ceux du nord-est. La diminution est graduelle entre ces deux points et elle correspond à un éloignement des sources émettrices d'oxydes de soufre du sud de l'Ontario et du nord-est des Etats-Unis. Ils ont cependant noté que dans la réserve des Laurentides, au sud du Saguenay - Lac Saint-Jean, les différences de concentrations de sulfate entre les parties nord et sud est difficilement explicable en termes d'éloignement des sources polluantes. Il semblerait à ce moment que des facteurs plus locaux comme la géologie, la physiographie, le climat, la végétation, etc. peuvent influencer les teneurs en sulfate des lacs de tête.

Des différences importantes peuvent aussi provenir d'intervenants dans le cycle géochimique du soufre (figure 1.3). Cette figure montre les principaux mécanismes de transformation que cet élément subit suite à son émission dans l'atmosphère et lorsqu'il se dépose sur un bassin versant. Des roches ou des sédiments sulfatés présents dans le bassin versant pourraient fournir des sulfates au lac par le biais des écoulements de surface ou souterrains. Un dépôt ou un affleurement sulfuré peut subir l'action de microorganismes et d'oxydants pour libérer des sulfates. Les sulfobactéries présentes dans l'eau contenant de l'oxygène dissous de l'épilimnion peuvent oxyder l'anhydride sulfureux (H_2S) libéré par l'activité anaérobie qui a lieu dans les sédiments de fond et l'hypolimnion. Il y a de plus les processus de sédimentation et de captage des sulfates par les plantes qui peuvent être des cheminements importants pour les composés du soufre.

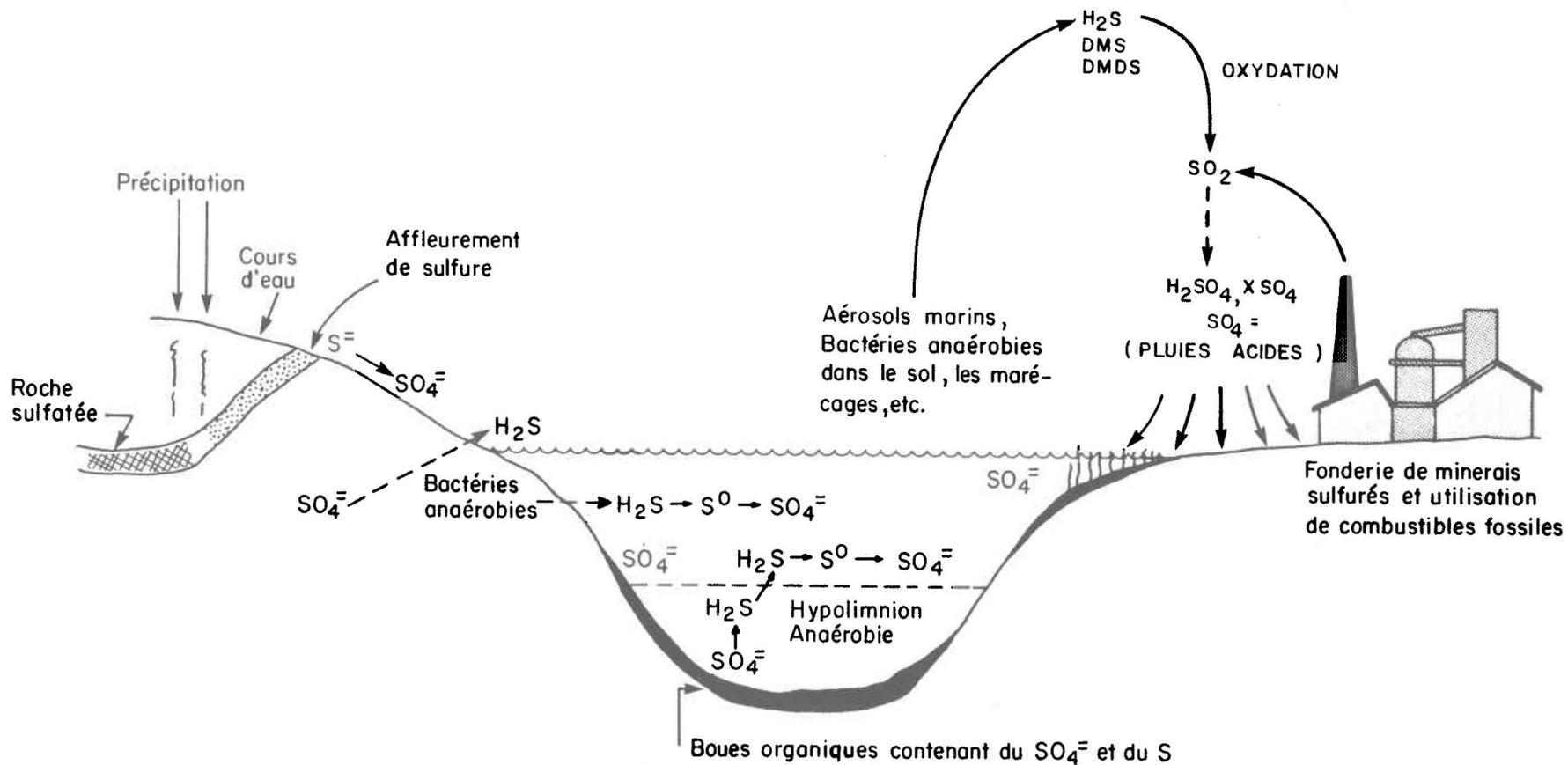


FIGURE 1.3 : CYCLE GÉOCHIMIQUE DU SOUFRE (ADAPTÉ DE DELISLE ET SCHMIDT, 1978)

Entre l'arrivée des sulfates par les précipitations et leur exportation par l'exutoire du lac, des processus complexes de transformation, de mobilisation ou de fixation de composés sulfureux peuvent se produire dans le système. Le cycle géochimique du soufre est assez complexe et l'hypothèse voulant que les sulfates contenus dans les eaux d'un lac proviennent exclusivement des précipitations n'est pas évidente. Celle-ci demande d'être vérifiée et c'est ce que la présente étude se propose de faire.

CHAPITRE 2

LES ISOTOPES STABLES

2. LES ISOTOPES STABLES

Dans le but d'atteindre l'objectif, il est nécessaire de pouvoir distinguer les sulfates "anthropiques" des précipitations de ceux d'origine géologique ou autre dans le bassin versant. Les mesures des rapports des isotopes stables du soufre (S) et de l'oxygène (O) des sulfates s'avèrent des outils appropriés pour tenter d'identifier les origines des sulfates (Mizutani et Rafter, 1969; Cortecci et Longinelli, 1970; Nriagu et Harvey, 1978; Holt et al., 1982).

2.1 Les principes de base

L'utilisation de la mesure des isotopes stables est une méthode assez répandue; le principe de la technique consiste à déterminer les quantités relatives d'un isotope rare par rapport à l'isotope le plus abondant d'un élément dans le milieu naturel, sans qu'il n'y ait d'invasion artificielle. L'examen des teneurs relatives des isotopes stables de l'oxygène et du soufre permet le traçage isotopique des sulfates.

Le soufre et l'oxygène sont présents dans la nature sous forme de mélange d'isotopes dont les quantités moyennes relatives rencontrées sont, (CRC, 1980) pour le soufre:

^{32}S : 95,0%

^{33}S : 0,76%

^{34}S : 4,22%

^{36}S : 0,014%

et l'oxygène:

^{16}O : 99,756%

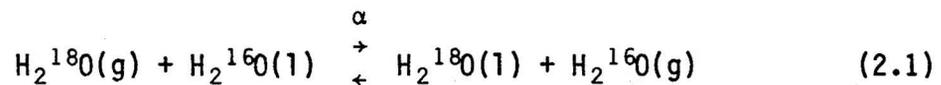
^{17}O : 0,037%

^{18}O : 0,204%

Les différences de masses d'isotopes d'un même élément entraînent des différences d'énergie de liaison dans la molécule; par exemple, la fréquence de vibration d'une liaison est donc changée. Ceci a pour effet de modifier les propriétés thermodynamiques de la molécule. En conséquence, les réactivités sont légèrement altérées pour les molécules contenant des isotopes différents et l'isotope lourd a tendance à former des liaisons plus fortes (Pilot, 1974). Alors, lorsqu'une réaction incomplète implique un élément d'une composition isotopique donnée, l'isotope léger est plus réactif et il se concentre dans les produits (effet cinétique). La fraction restante du composé original est enrichie en isotope lourd. Par ailleurs, au cours d'une réaction d'équilibre, le fractionnement se produit de façon à ce que l'isotope lourd soit concentré dans la phase où les liaisons sont les plus fortes (effet d'équilibre). L'élément concerné dans ces deux types de réaction a subi un fractionnement au cours de la réaction et sa composition isotopique est différente du produit de départ. Des fractionnements isotopiques sont également observés lors de la solubilisation de gaz dans l'eau (Kroopnick et Craig, 1972; Hilaire-Marcel, 1984) et lors des changements de

phase, à l'exception de la fusion et de la sublimation où une partie de matériel change de phase dans sa totalité sans qu'il n'y ait de répartition isotopique avec le reste de la masse car les solides sont protégés par un taux de diffusion quasi nul (Hilaire-Marcel, 1984). Il est important de mentionner qu'il n'y a pas de fractionnement lorsqu'une réaction est complète dans un système fini; la totalité de l'élément est alors convertie, n'affichant aucune différence de composition isotopique.

Il est possible de quantifier les principaux phénomènes isotopiques; en prenant comme exemple la condensation de la vapeur d'eau à l'équilibre:



Le facteur de fractionnement isotopique α se définit par:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{[\text{H}_2^{180}(\text{l})] [\text{H}_2^{160}(\text{g})]}{[\text{H}_2^{180}(\text{g})] [\text{H}_2^{160}(\text{l})]} \\ &= \frac{[\text{H}_2^{180}(\text{l})] / [\text{H}_2^{160}(\text{l})]}{[\text{H}_2^{180}(\text{g})] / [\text{H}_2^{160}(\text{g})]} = \frac{^{180}/^{160} (\text{liq})}{^{180}/^{160} (\text{gaz})} \\ \alpha &= \frac{R (\text{liq})}{R (\text{gaz})} \end{aligned} \quad (2.2)$$

où R est le rapport des isotopes stables 180 et 160 de l'oxygène.

Dans la nature, les variations des rapports des isotopes stables sont très faibles et il est peu commode d'utiliser les rapports R ou encore α . C'est pourquoi il convient d'utiliser une expression universelle δ (composition isotopique), qui se définit par:

$$\delta = \left(\frac{R \text{ (échantillon)}}{R \text{ (standard)}} - 1 \right) \times 10^3 \quad (2.3)$$

Dans ce travail, on utilise:

$$R = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ pour le soufre et } R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ pour l'oxygène.}$$

Les résultats sont comparés à un étalon international (R (standard)); celui-ci est la troïlite (FeS) de la météorite du Cañon Diablo (CDT) pour le soufre, dont $R = 0,0450045$ (Nielsen, 1979). Le standard international le plus commun pour l'oxygène est l'étalon réputé représenter la composition isotopique moyenne des eaux océaniques (standard mean ocean water ou SMOW), dont la valeur est: $R = (1993,4 \pm 2,5) \times 10^{-6}$ (Craig, 1961).

La composition isotopique δ d'un élément est exprimée en parties pour mille ($^0/_{00}$, ppt) et elle est étonnamment stable et spécifique pour un même composé. Il est alors possible d'imputer une gamme de valeurs caractéristiques de δ pour un type d'échantillon donné; les figures 2.1 et 2.2 illustrent des gammes de valeurs de δ pour le soufre et l'oxygène, respective-

ROCHES MÉTAMORPHIQUES

ROCHES GRANITIQUES

ROCHES BASALTIQUES

ROCHES SÉDIMENTAIRES

SULFATES ÉVAPORITIQUES

SULFATES OCÉANIQUES

SULFATES DES EAUX DE SURFACE

H₂S BIOGÉNIQUE

PÉTROLE

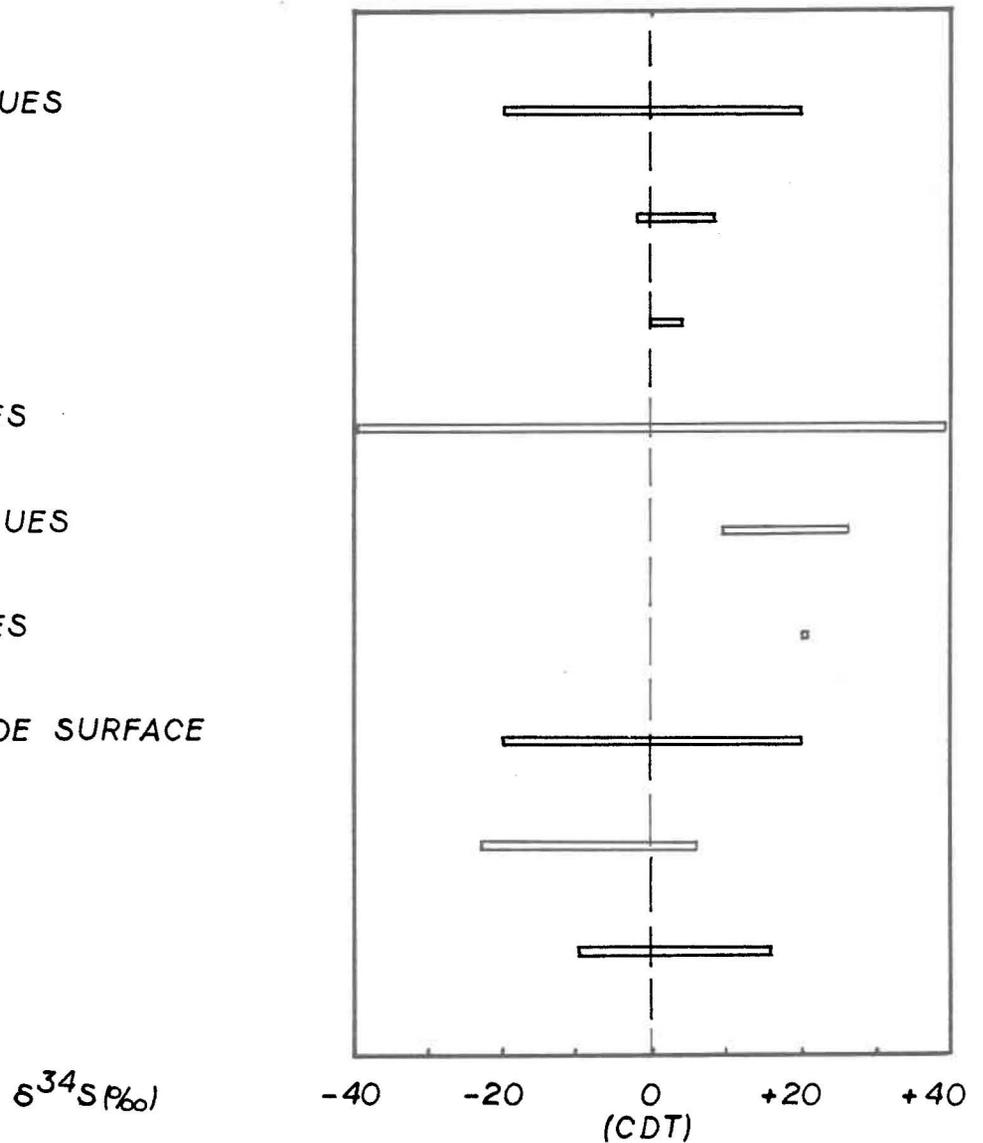


FIGURE 2.1: VARIATIONS NATURELLES DU $\delta^{34}\text{S}$ DE COMPOSÉS DU SOUFRE (D'APRÈS HOEFS, 1980; KELLOG ET AL., 1972; KROUSE, 1980).

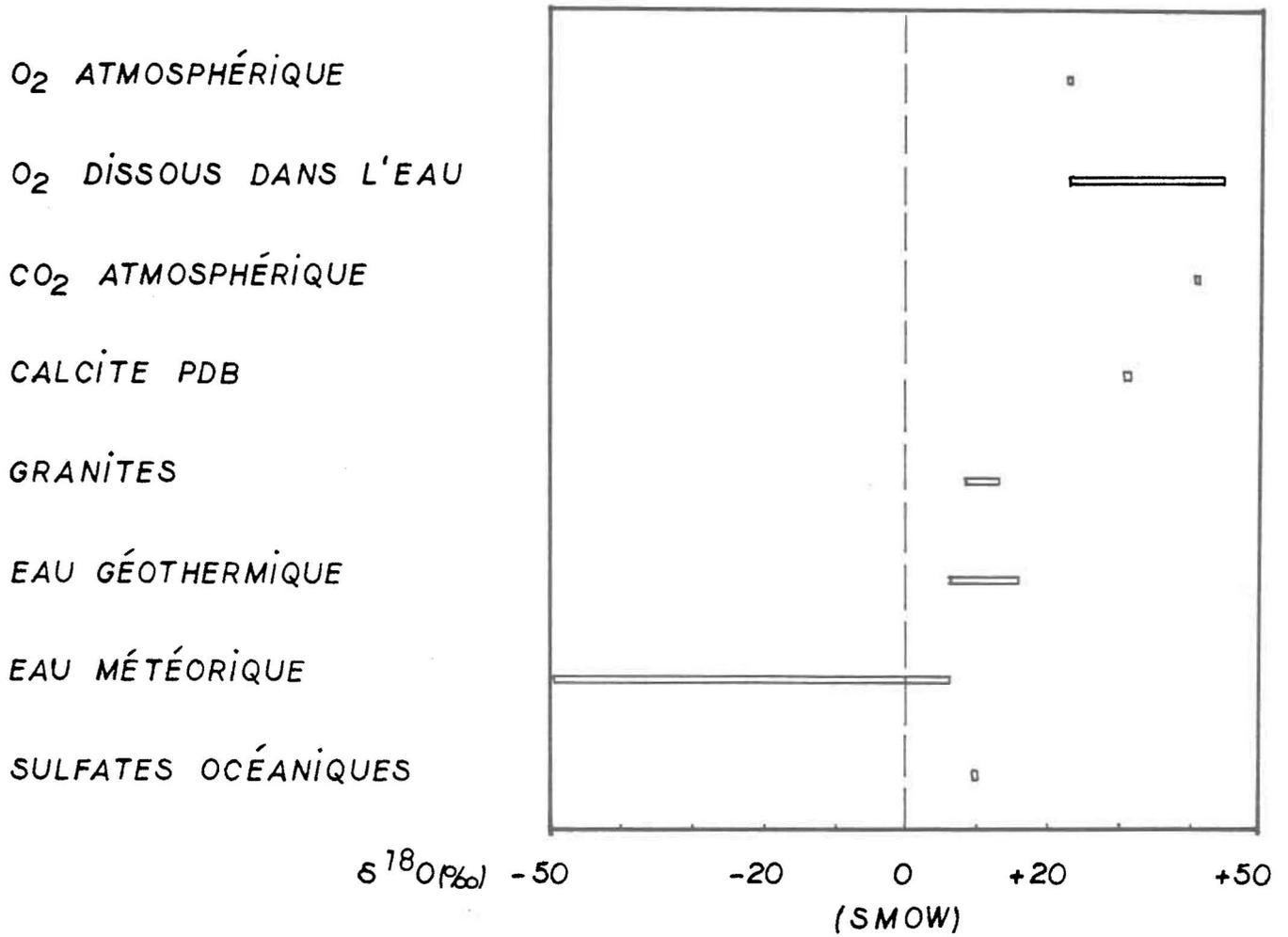


FIGURE 2.2: VARIATIONS DU $\delta^{18}\text{O}$ DE L'OXYGÈNE ET DE SES COMPOSÉS DANS LA NATURE (D'APRÈS PILOT, 1974)

ment. Une valeur de zéro signifie une composition isotopique identique à celle du standard. Un δ négatif signifie que l'isotope lourd dans l'échantillon est moins abondant que dans le standard: la notion pauvre en isotope lourd est souvent utilisée. Par ailleurs, une plus grande proportion de l'isotope lourd, en relation avec l'étalon, donnera un δ supérieur à zéro; le terme riche en isotope lourd est fréquemment employé.

Les notations δ peuvent être employées pour évaluer le facteur de fractionnement α , ou vice-versa. Dans le cas de la réaction (2.1), α peut s'exprimer, si on combine les équations (2.2) et (2.3):

$$\alpha = \frac{10^3 + \delta_{\text{H}_2\text{O}} (\text{liq})}{10^3 + \delta_{\text{H}_2\text{O}} (\text{gaz})}$$

et plus généralement:

$$\alpha = \frac{10^3 + \delta \text{ produits}}{10^3 + \delta \text{ réactifs}} \quad (2.4)$$

Par ailleurs, le facteur de séparation isotopique ϵ , s'exprime:

$$\epsilon = 10^3 (\alpha - 1) \quad (2.5)$$

En combinant les équations (2.4) et (2.5), et en admettant que δ réactifs $\ll 10^3$, on obtient l'approximation:

$$\epsilon \approx \delta \text{ prod.} - \delta \text{ réact.} \quad (2.6)$$

2.2 Le soufre et l'oxygène des sulfates: application dans les eaux de pluies et de lacs

Les mesures des isotopes stables fournissent des renseignements importants sur les sources et les pièges (sinks) des oxydes de soufre et des sulfates dans l'atmosphère ainsi que dans les systèmes lacustres.

Les isotopes du soufre (Nriagu et Coker, 1978), de l'oxygène (Holt et al., 1981a, 1981b, 1982) ainsi que du soufre et de l'oxygène (Mizutani et Rafter, 1969; Cortecci et Longinelli, 1970) ont servi de traceurs naturels pour l'étude des sulfates des précipitations. Pearson et Rightmire (1980) pour leur part discutent à la fois des isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates dans les eaux naturelles; ils en font une brève revue de littérature.

L'étude de Nriagu et Coker a été effectuée au sud de l'Ontario, dans le territoire canadien du bassin des Grands Lacs et les tendances générales qui y ont été remarquées ont des implications dans le présent travail. En effet, les auteurs ont noté que les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les précipitations sont plus élevées dans les stations urbaines que dans les sites ruraux. Ils ont de plus identifié un patron saisonnier semblable des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ à toutes les stations.

Holt et al. (1981a, 1981b, 1982) discutent des mécanismes d'oxydation des composés sulfureux dans l'atmosphère pour donner des sulfates. Ces travaux, effectués en Illinois (Etats-Unis), ont permis d'identifier un

patron saisonnier des $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates qui variait de façon parallèle aux $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau atmosphérique (vapeur et précipitation).

Mizutani et Rafter (1969), ainsi que Cortecci et Longinelli (1970), dans des études effectuées respectivement à Gracefield, Nouvelle-Zélande, et à Pise, Italie, ont utilisé les rapports isotopiques du soufre et de l'oxygène afin de déterminer l'origine des sulfates contenus dans des précipitations. L'influence des aérosols marins sur les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les pluies aux deux sites d'étude n'était pas négligeable; c'est pourquoi Mizutani et Rafter (1969) ont suggéré l'utilisation d'un facteur de correction des $\delta^{18}\text{O}$ et des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates pour les apports des aérosols marins dans les pluies. Les sulfates qui ne sont pas d'origine marine sont appelés "en excès"; ils sont aussi désignés par le terme "anthropique". La correction pour les teneurs en sulfates est basée sur les concentrations de chlorure contenus dans les eaux de pluie, en supposant que ces chlorures ne proviennent que des embruns marins, que le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{=}]$ est constant et qu'il est le même dans les aérosols et dans l'eau de mer. Le facteur de correction A est défini par:

$$A = \frac{[\text{SO}_4^{=}] \text{ marin}}{[\text{SO}_4^{=}] \text{ mesuré}} \times 100 \quad (2.7)$$

où A est la contribution des sulfates marins dans les pluies;

$[\text{SO}_4^{=}] \text{ marin}$ est la concentration de sulfates dans les pluies provenant des aérosols marins;

et $[SO_4^{=}]$ mesuré est la concentration de sulfates mesurée dans les pluies.

Le $[SO_4^{=}]$ marin étant difficile à évaluer, on doit le remplacer par la relation quantitative existant entre les chlorures et les sulfates dans l'eau de mer:

$$[Cl^-] \text{ mesuré} = 7,1 [SO_4^{=}] \text{ marin} \quad (2.8)$$

où $[Cl^-]$ mesuré est la concentration en chlorures mesurée dans les eaux de pluie (unité de masse par volume d'eau).

En combinant les équations (2.7) et (2.8), on obtient:

$$A = \frac{[Cl^-] \text{ mesuré}}{7,1 [SO_4^{=}] \text{ mesuré}} \times 100 \quad (2.9)$$

Il est à noter que cette correction ne tient pas compte d'une autre source sulfureuse majeure d'origine marine, le sulfure de diméthyle (DMS) (Maroulis et Brandy, 1977), dont la contribution est difficile à évaluer, et que Korzh (1976) a observé un fractionnement des ions lors de leur transport à l'atmosphère.

Même lorsque la contribution des concentrations des sulfates marins est faible, la correction à apporter aux δ peut être importante, en raison des valeurs du $\delta^{18}O$ (+9,7‰; Lloyd, 1967) et surtout du $\delta^{34}S$ (+21‰; Nielsen, 1979) des sulfates marins.

Mizutani et Rafter (1969) ont proposé une relation simple pour enlever la contribution isotopique d'une source connue dans un mélange de diverses composantes. L'équation générale est donnée par:

$$100\delta_z = A \delta_x + (100 - A) \delta_y \quad (2.10)$$

où δ_x est la composition isotopique de la source x;

δ_y est la composition isotopique de la source y;

δ_z est la composition isotopique du mélange.

Dans le cas des apports marins, l'équation (2.10) s'écrit:

$$\delta \text{ excès} = \frac{100 (\delta \text{ mesuré}) - A (\delta \text{ marin})}{100 - A} \quad (2.11)$$

Le traçage isotopique des sulfates s'avère être un outil important, étant donné que les compositions isotopiques du soufre demeurent stables après la formation des sulfates. Même dans le cas de l'oxygène, Lloyd (1967, 1968) a démontré qu'un échange isotopique entre les atomes d'oxygène de l'eau et des sulfates est négligeable dans les conditions du milieu naturel; le temps de demi-réaction de cet échange est d'environ 2300 ans à un pH de 7 et une température de 25°C.

Les résultats qui sont rapportés dans cette étude sont les mesures de $\delta^{34}\text{S}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates provenant des échantillons d'eau de lacs, de pluies et de neige fraîche prélevés à partir de la fin de mai 1983 jusqu'au début de février 1984.

CHAPITRE 3

LES PROCEDURES EXPERIMENTALES

3. LES PROCEDURES EXPERIMENTALES

3.1 Le choix des lacs

Six lacs ont été sélectionnés au sud de la province de Québec, au nord du fleuve Saint-Laurent, sur le Bouclier précambrien afin d'y prélever des échantillons de pluie et d'eau de surface. Les lacs situés dans cette région sont réputés être sensibles à l'acidification par les précipitations, en raison de la nature du terrain. C'est dans ce territoire que Bobée et al. (1983) ont observé une diminution importante des concentrations des sulfates dans des lacs de tête de bassin, en allant du sud-ouest de la zone vers le nord-est.

Les lacs choisis pour la présente étude devaient être représentatifs des régions où ils se situent. Chacun de ceux-ci devait rencontrer des critères importants, soient:

- être en tête de bassin hydrographique;
- avoir un bassin de drainage sur affleurement rocheux, si possible, avec peu de dépôts de surface;
- être de faible superficie, avec un taux de renouvellement rapide, si possible;
- avoir un bassin de drainage sans tourbière apparente;

- être exempt de perturbations majeures: barrage contrôlé, industries, lignes de haute tension, route, chalet, exploitation minière, forestière ou agricole.

La figure 3.1 montre la localisation des six lacs sélectionnés: les lacs David, Chevreuil, Eclair, Chômeur, Bonneville et Laflamme.

Un seul de ces lacs, le lac Laflamme, est accessible par voie routière; il est situé dans l'un des bassins calibrés établis par Environnement Canada (Papineau, 1983). Des visites hebdomadaires y ont lieu depuis le début de l'année 1981 pour fins d'échantillonnage. Il peut servir de lac témoin pour des expériences en raison de son accès facile, des visites fréquentes au site ainsi que de la quantité de données disponibles. Cependant, deux des critères susmentionnés sont moins bien respectés pour le lac Laflamme en raison de l'épaisseur des dépôts meubles dans la région de l'exutoire (voir en annexe). En conséquence, un export d'eau se produit par le biais d'écoulements souterrains; on estime que la quantité d'eau empruntant cette voie se chiffre à environ 12% de l'exportation de surface par l'exutoire (Papineau, 1983). Ceci est à prendre en considération lors des bilans.

Les cinq autres lacs font partie d'un groupe de lacs visité à tous les deux mois par Environnement Canada; ils ne sont accessibles que par voie aérienne.

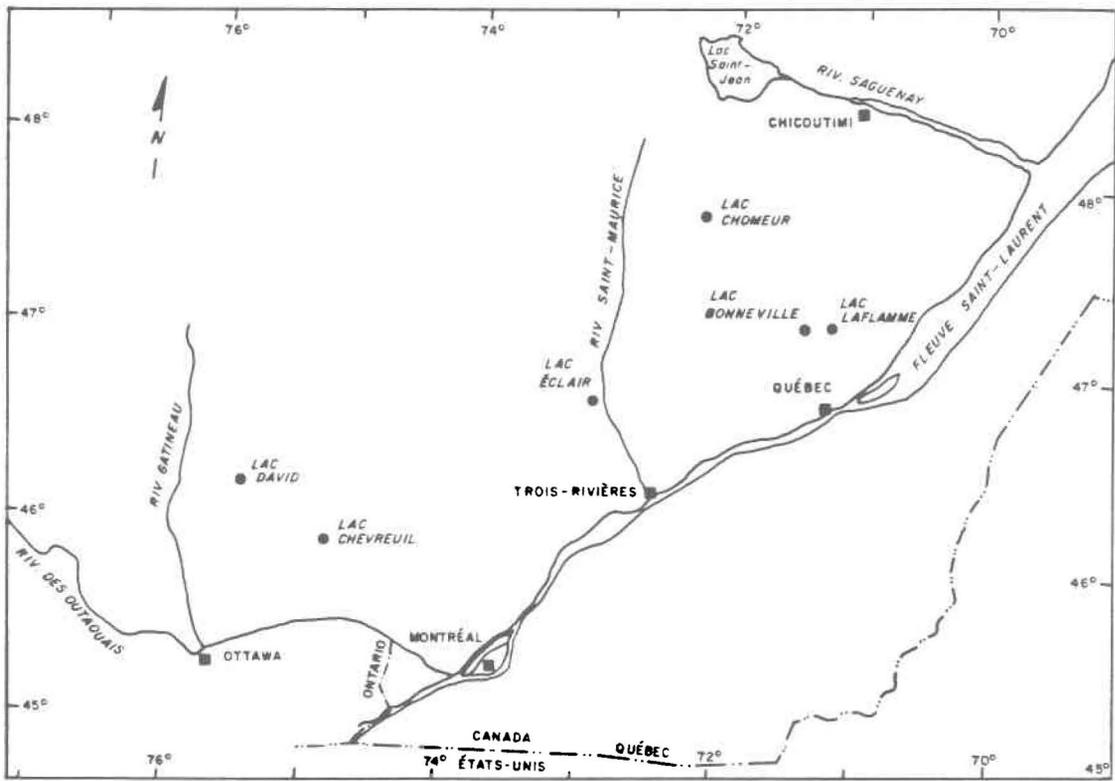


FIGURE 3.1: LOCALISATION DES SIX LACS SÉLECTIONNÉS

3.2 L'échantillonnage

Des capteurs de pluie ont été installés sur les berges des lacs lors de la première visite à chacun des sites. La figure 3.2 montre le genre de capteur de pluie utilisé. Le système recueille à la fois les dépositions sèches et humides car il est toujours ouvert à l'atmosphère. Le capteur est constitué d'un récipient collecteur en polyéthylène de 20 litres surmonté d'un entonnoir de 21 centimètres de diamètre fait de la même matière; celui-ci est fixé sur le bidon à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Des broches métalliques de 2 à 3 centimètres de longueur entourent l'extérieur de l'entonnoir à intervalles de 2 centimètres dans le but d'éloigner les oiseaux car leurs déchets peuvent être une source de contamination. Un tamis de nylon (40 mesh) est fixé au fond de l'entonnoir afin de retenir les particules grossières et les insectes.

Trois à quatre de ces capteurs ont été installés à chacun des sites afin de recueillir un volume de précipitations suffisant entre les visites. Les capteurs ont été installés sur les berges de chacun des lacs à découvert, afin que la voûte forestière n'intercepte pas les précipitations avant qu'elles ne soient recueillies. Lors des visites ultérieures, l'eau récoltée dans les capteurs a été transvidée dans un même récipient après inspection du contenu des réservoirs et des entonnoirs. Les capteurs ont été retirés en octobre 1983 sauf au lac Laflamme, où ils le furent en novembre de la même année.

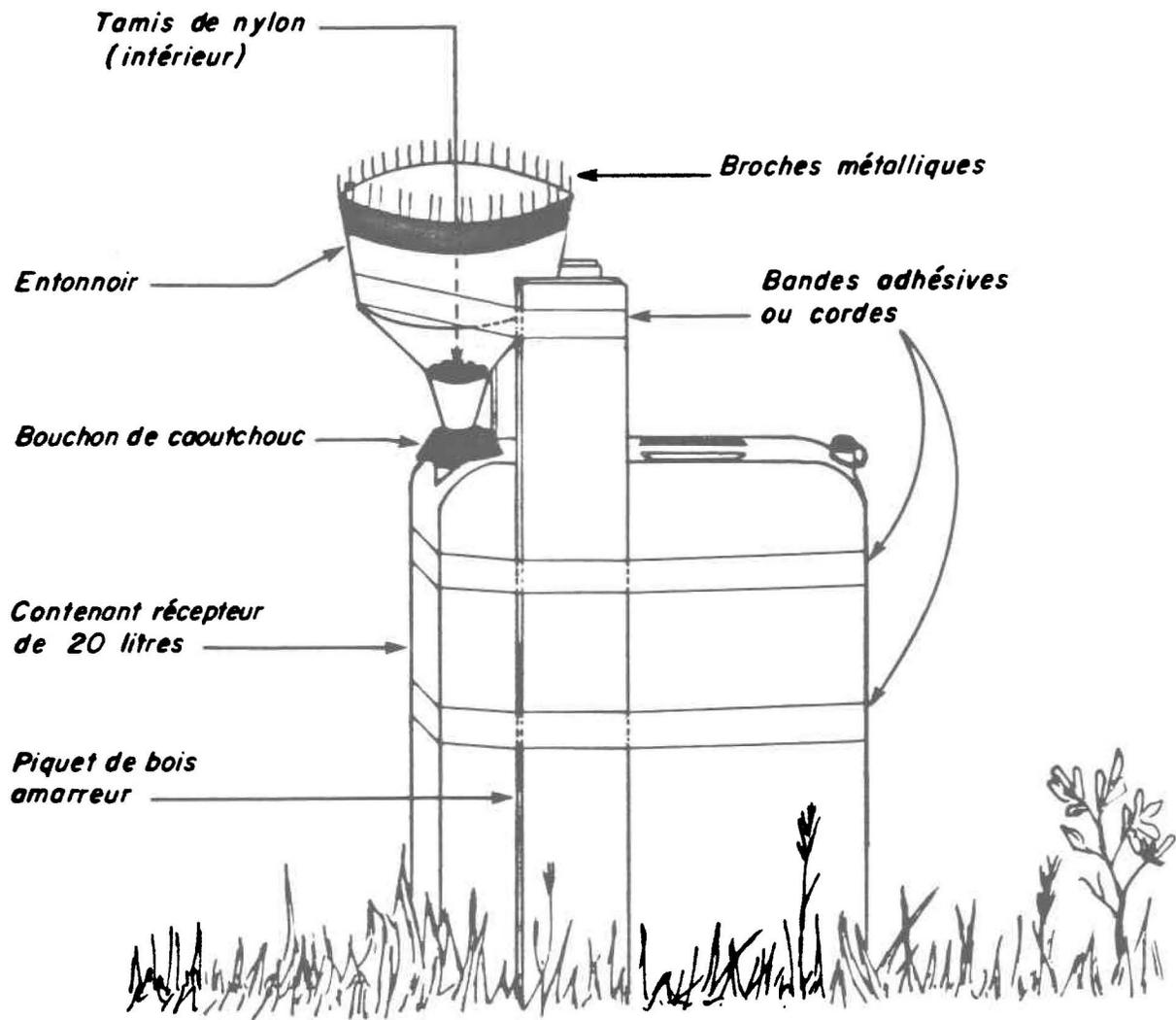


FIGURE 3.2 : CAPTEUR DE PLUIE

En hiver, de la neige fraîche en surface (couche superficielle ne dépassant pas 10 centimètres) a été prise à un endroit à découvert, à l'abri des vents lorsque c'était possible.

De l'eau de surface a été prélevée (environ 20 litres) à chacune des visites au lac. Elle a été prise en surface (à une profondeur inférieure à 30 centimètres) et au centre de chacun des lacs.

Le tableau 3.1 donne la liste de tous les échantillons prélevés pour les analyses isotopiques.

Rappelons que des échantillons d'eau ont également été prélevés, pour l'analyse des ions majeurs, par Environnement Canada à chacune des visites selon la procédure décrite par Haemmerli (1983).

3.3 Les analyses en laboratoire

Des volumes d'eau importants étaient nécessaires afin d'obtenir une quantité suffisante de sulfates pour les analyses isotopiques. Ces échantillons devaient d'abord être traités dans le but de recueillir les sulfates en concentration suffisante pour leur extraction chimique. La procédure consistait à faire évaporer une grande partie de l'eau des échantillons. A cet effet, toute l'eau de pluie disponible (10 à 20 litres), la neige fondue (environ 20 litres) ainsi que de l'eau du lac (10 à 12 litres) ont été chauffés presque à ébullition jusqu'à ce que le volume soit réduit jusqu'à environ 1 litre d'eau. Cette procédure d'évaporation était effectuée au

Tableau 3.1 Liste des échantillons prélevés en fonction de la date d'échantillonnage.

LAC	MOIS								
	1983							1984	
	31 mai 6 juin	12 juil.	2-9 août	6 sept.	2-11 oct.	15 nov.	déc.	janv.	24 janv. 7 fév.
Laflamme	L	PL	PL	PL	PL	PL			NL
Bonneville	L		PL		PL				
Chômeur	L		PL		PL				NL
Eclair	L		PL		PL				NL
Chevreuil	L		PL		PL				
David	L		PL		PL				N

L: eau du lac.
P: pluie.
N: neige.

plus tard deux semaines après leur prélèvement. L'échantillon concentré a ensuite été filtré sur filtre en fibre de verre (Whatman, GF/A) et conservé dans des bouteilles de nalgène pour une période variant de 2 à 8 mois. Cette étape a été effectuée à l'INRS-Eau, Sainte-Foy, Québec, tandis que le reste de la procédure de préparation des échantillons pour l'analyse par spectromètre de masse, qui est illustrée à la figure 3.3, a été faite à l'Université McMaster, Hamilton, Ontario.

Le spectromètre de masse utilisé pour la mesure du $\delta^{34}\text{S}$ est décrit dans Thode et Rees (1971); l'erreur expérimentale rattachée à la mesure du $\delta^{34}\text{S}$ est de $\pm 0,2^0/_{00}$ pour l'ensemble de la procédure analytique. Il est à remarquer que cette erreur ne tient pas compte de changements possibles lors de l'entreposage des échantillons concentrés. Dans le but de vérifier ce dernier point, nous avons soumis, à deux temps d'entreposage, trois échantillons d'eau de lac à la procédure complète de préparation pour la spectrométrie de masse (figure 3.3). Les résultats présentés au tableau 3.2 montrent une diminution consistante et difficilement explicable du $\delta^{34}\text{S}$ en fonction du temps d'entreposage. La valeur utilisée subséquemment comme résultat est la moyenne des deux valeurs du tableau 3.2.

La procédure pour préparer les échantillons à analyser au spectromètre de masse pour déterminer les $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates est donnée à la figure 3.4. Il est à remarquer à cette figure que les échantillons ont été soit traités sur une résine échangeuse d'ions (Biorad HZO-1, 20-50 mesh; colonne de 1,5 cm de diamètre, 10 cm de hauteur) avant l'étape de précipitation de $\text{BaSO}_4(\text{s})$, ou directement précipités sans passage sur la résine.

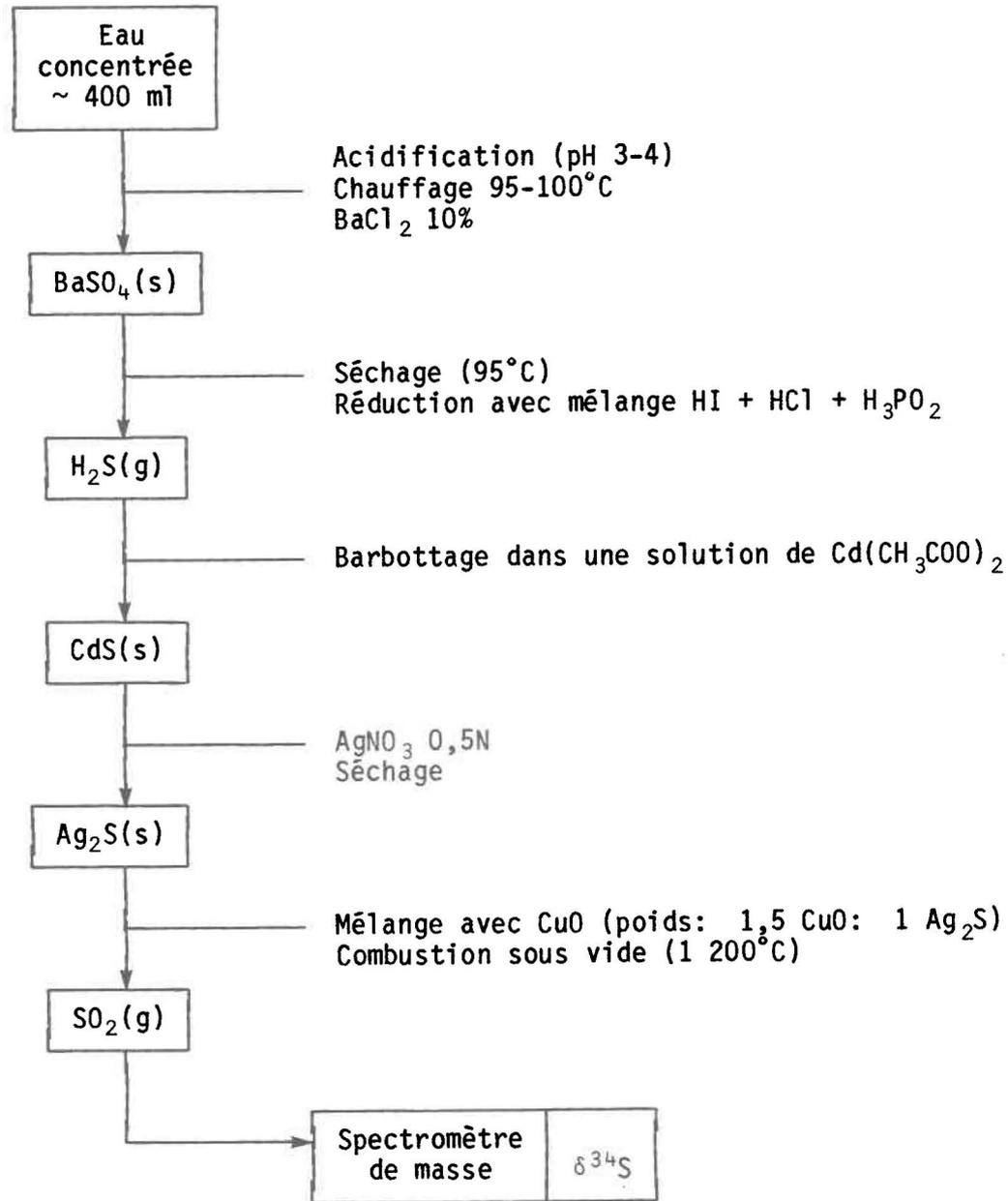


Figure 3.3 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les eaux naturelles.

Tableau 3.2 Variations du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates au cours de l'entreposage.

LAC	DATE DE PRELEVEMENT	PREMIERE ANALYSE		DEUXIEME ANALYSE	
		DATE	$\delta^{34}\text{S}$	DATE	$\delta^{34}\text{S}$
David	83-08-02	83-08-15	+2,4 ⁰ / ₀₀	83-11-15	+1,8 ⁰ / ₀₀
Chevreuil	83-05-31	83-06-15	+5,8	84-02-20	+5,2
Laflamme	83-06-05	83-06-15	+5,4	84-02-20	+4,7

Dans le premier cas, après adsorption des sulfates, la colonne a été éluée avec 50 à 80 ml de NaOH 0,1 M; l'éluat a ensuite été acidifié avec HCl jusqu'à un pH de 3 à 4.

Ces procédures de préparation des échantillons pour le spectromètre de masse sont encore au stade expérimental. Par exemple, après la précipitation des sulfates (figure 3.4), on a retrouvé de façon consistante pour les deux procédures, une quantité de BaSO_4 supérieure de 30 à 80% à celle prédite par la mesure des concentrations de sulfates dans l'eau de départ. Ces différences peuvent s'expliquer de plusieurs façons: Kolthoff et Sandell (1961) mentionnent que la précipitation de BaSO_4 peut entraîner la co-précipitation d'autres anions (NO_3^- , Cl^-) ou de cations (Ca^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , métaux alcalins). Les nitrates (NO_3^-) pourraient s'avérer gênants car il s'agirait d'une source d'oxygène autre que les sulfates. Une autre explication serait que le séchage à 95°C ne serait pas suffisant pour éliminer toute l'eau associée au précipité (hydratation ou occlusion).

Les deux procédures de précipitation (directe et après échange ionique) ont été testées avec quatre échantillons d'eau de lac dans le but de comparer les méthodes. Les résultats présentés au tableau 3.3 ne montrent pas de tendance marquée pour une procédure plutôt que l'autre. Les résultats présentés subséquentement pour ces quatre échantillons sont la moyenne de ces deux valeurs.

Le spectromètre de masse utilisé pour la mesure des $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates était un Micromass VG modèle 602D; l'erreur expérimentale rattachée à la

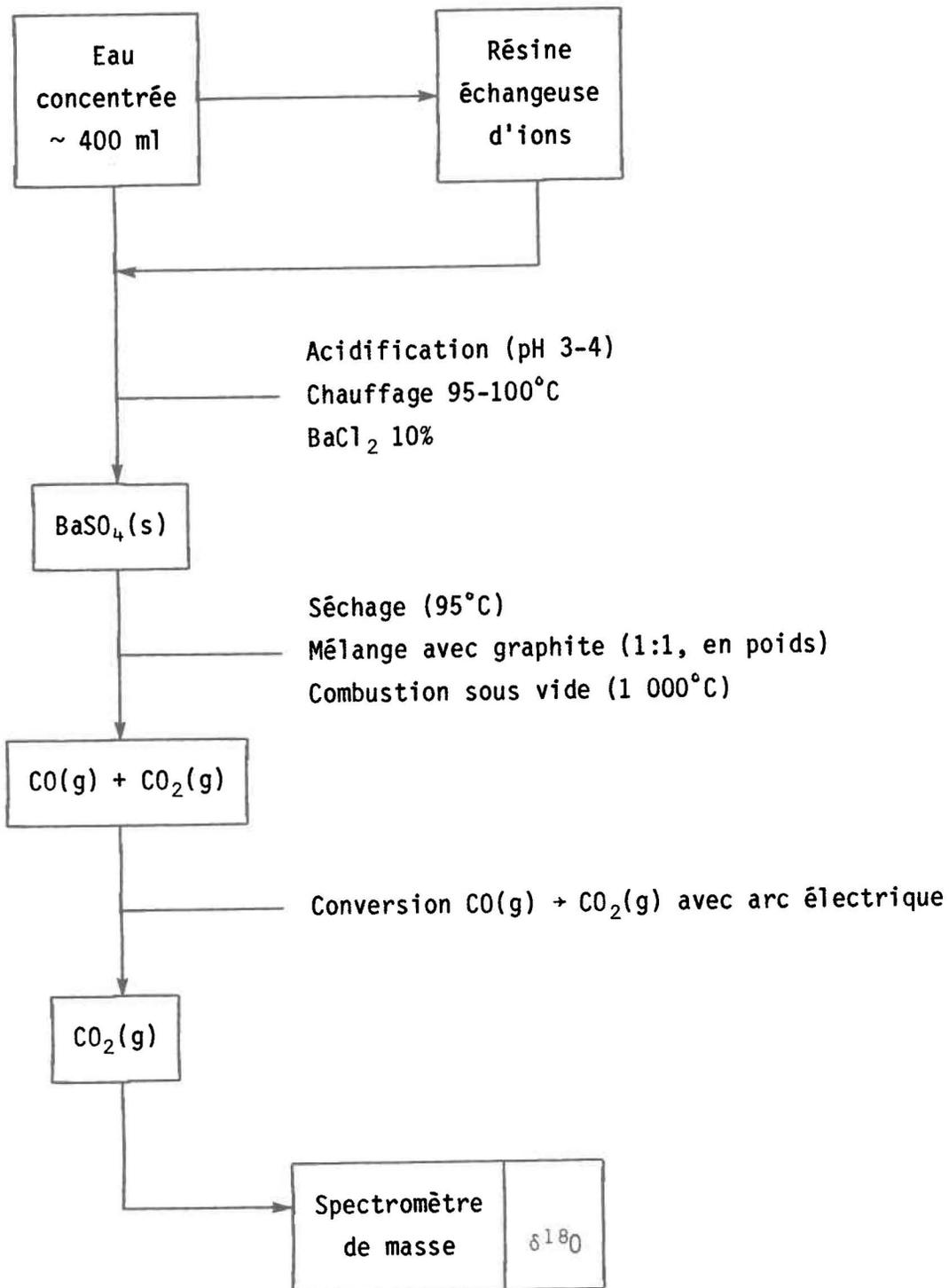


Figure 3.4 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dans les eaux naturelles.

Tableau 3.3 Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates par précipitation directe du BaSO_4 et par précipitation après la colonne échangeuse d'ions.

LAC	DATE DE PRELEVEMENT	$\delta^{18}\text{O}$ DES SULFATES	
		PRECIPITATION DIRECTE	PRECIPITATION APRES ECHANGE D'IONS
David	83-05-31	+6,4 ⁰ / ₀₀	+ 5,8 ⁰ / ₀₀
Eclair	83-06-01	+4,5	+ 6,1
Chômeur	83-06-05	+2,7	+ 3,9
Bonneville	83-06-06	+7,0	+10,0

mesure $\delta^{18}\text{O}$ est de $\pm 1,7\text{‰}$ pour l'ensemble de la procédure. Le tableau 3.4 résume les sources d'erreur reliées aux analyses de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates.

Les données physico-chimiques des échantillons d'eau prélevés par Environnement Canada ont pour leur part été obtenues par eux selon leurs méthodes (Environnement Canada, 1981). Les analyses des précipitations ont été effectuées à l'INRS-Eau, Sainte-Foy, sur chromatographe ionique (Auto Ion System 12 Analyzer).

Tableau 3.4 Compilation des sources d'erreurs sur les mesures de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$.

	CAUSE	INCERTITUDE ENGENDREE
$\delta^{34}\text{S}$	Entreposage des échantillons concentrés durant 3 à 8 mois Erreur sur la mesure et la procédure analytique	-0,6 à -0,7 ⁰ / ₀₀ ± 0,2 ⁰ / ₀₀
$\delta^{18}\text{O}$	Précipitation directe du BaSO_4 ou après passage sur résine échangeuse d'ions Erreur sur la mesure et la procédure analytique standard	Ecart maximal de 3,0 ⁰ / ₀₀ (tableau 3.3) ±1,7 ⁰ / ₀₀

CHAPITRE 4

LES RESULTATS

4. LES RESULTATS

4.1 Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates

Le tableau 4.1 montre les résultats des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les précipitations et les lacs aux sites étudiés en fonction de la date d'échantillonnage. La moyenne et l'écart type pour chaque séquence de prélèvement sont également inscrits. Ces résultats se retrouvent aussi dans les figures 4.1c, 4.2c, 4.3 et 4.5.

Après vérification, la correction des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates pour les apports marins s'est avérée faible (équation 2.11, section 2.2) et elle a été négligée.

Les valeurs obtenues sont légèrement positives et, pour une date donnée, il y a peu de variation du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des lacs d'un site à l'autre, si l'on excepte la valeur de $+2,1^0/_{00}$ au lac David en août 1983. Cette dernière valeur est en discordance avec celles obtenues aux autres lacs pour la même date ou pour le même lac à d'autres moments et elle est difficile à expliquer. Aucune autre discontinuité n'a été constatée tant pour les caractéristiques physico-chimiques du lac que pour ce qui entre dans celui-ci par les pluies. L'explication nous échappe pour le moment. Il existe une variabilité temporelle du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des lacs, mais elle n'est pas très importante, soit une amplitude moyenne d'environ $1,4^0/_{00}$. La baisse des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates enregistrée en août est probablement réelle, c'est-à-dire que la variation observée suite à l'entreposage

Tableau 4.1 Composition isotopique du soufre des sulfates dans les eaux de surface et de précipitations (‰).

LAC	DATES D'ECHANTILLONNAGE												
	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ = eau de surface						$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ = eau des précipitations						
	31 mai 6 juin	12 juil.	2-9 août	6 sept.	2-11 oct.	15 nov.	24 janv. 7 fév. 1984	12 juil.	2-9 août	6 sept.	2-11 oct.	15 nov.	24 janv. 7 fév.
Laflamme (tributaire) ¹	+5,1	3,5	4,9	4,3	5,5	5,2 5,1	6,2	3,4	3,7	4,4	3,6	5,0	6,9
Bonneville	5,0		4,6		4,9				3,7		3,9		
Chômeur	5,0		4,1		5,1		6,7		3,4		4,0		6,7
Eclair	5,5		5,1		5,7		5,6		4,1		4,5		6,0
Chevreuil	5,5		5,4		5,3				3,1		4,3		
David	5,9		2,1		5,6				3,8		3,8		7,6
Moyenne	5,3		4,8 ²		5,4		6,2		3,6		4,0		6,8
Ecart type	0,3		0,4 ²		0,3		0,5		0,3		0,3		0,6

¹ Valeur des sulfates du tributaire principal du lac Laflamme.

² Excluant la valeur de +2,1 au lac David.

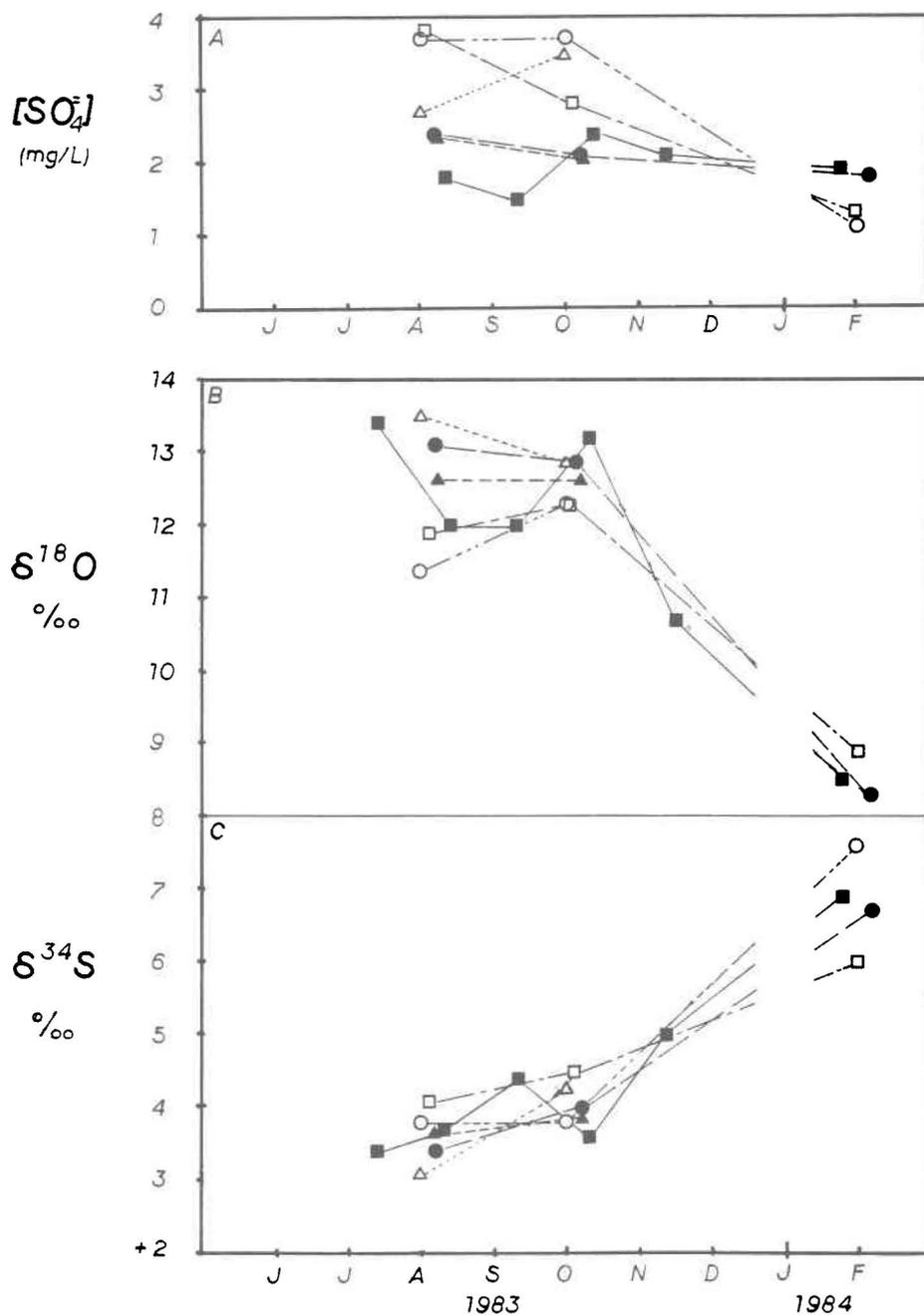


FIGURE 4.1: CARACTÉRISTIQUES DES SULFATES DES PRÉCIPITATIONS EN FONCTION DU TEMPS (A, CONCENTRATIONS; B, $\delta^{18}O$; C, $\delta^{34}S$.
○ LAC DAVID; △ L. CHEVREUIL; □ L. ÉCLAIR; ● L. CHÔMEUR; ▲ L. BONNEVILLE; ■ L. LAFLAMME)

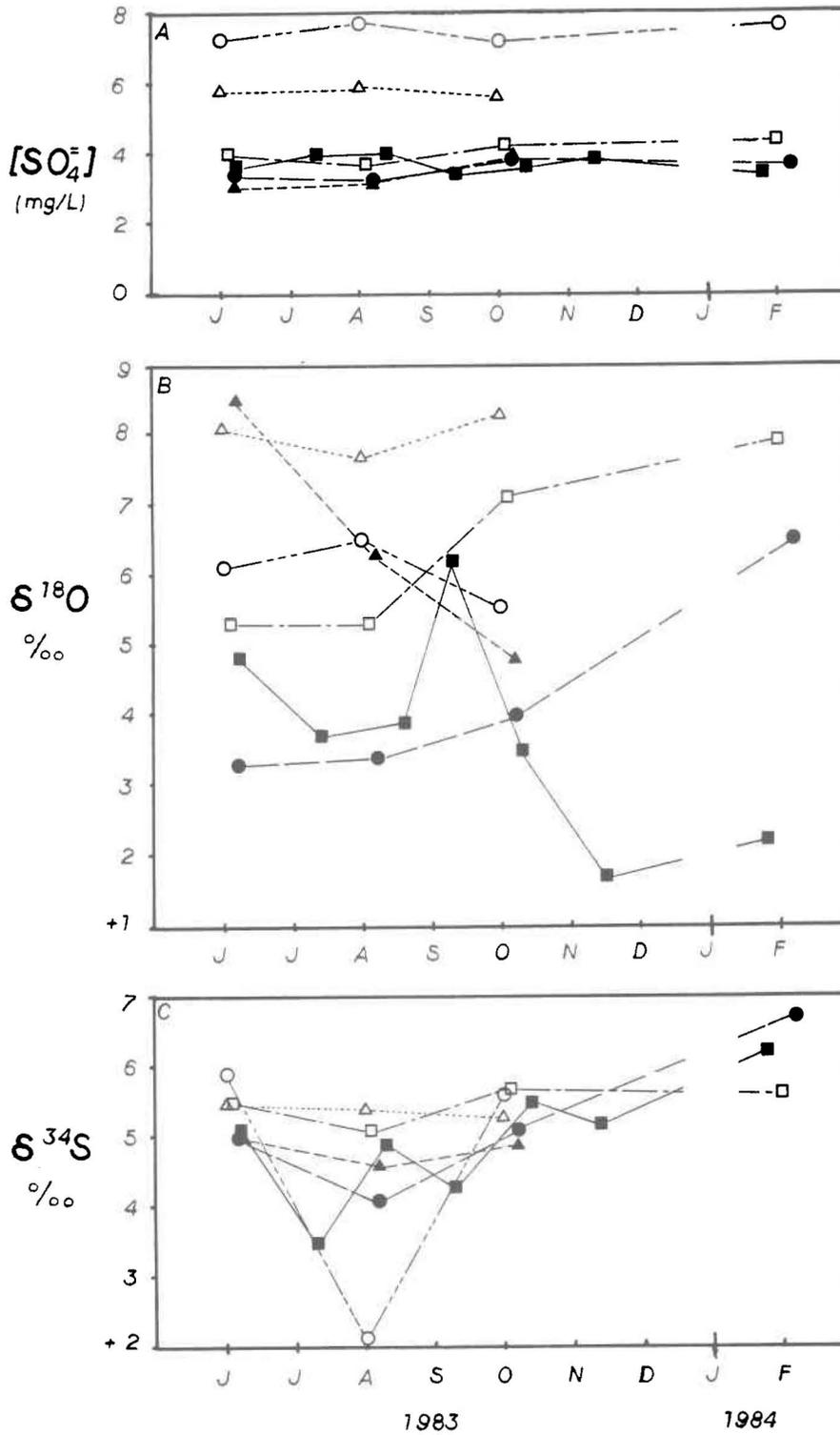


FIGURE 4.2: CARACTÉRISTIQUES DES SULFATES DES LACS EN FONCTION DU TEMPS. (A, CONCENTRATIONS; B, δ¹⁸O; C, δ³⁴S. ○ LAC DAVID; △ L. CHEVREUIL; □ L. ÉCLAIR; ● L. CHÔMEUR; ▲ L. BONNEVILLE; ■ L. LAFLAMME.)

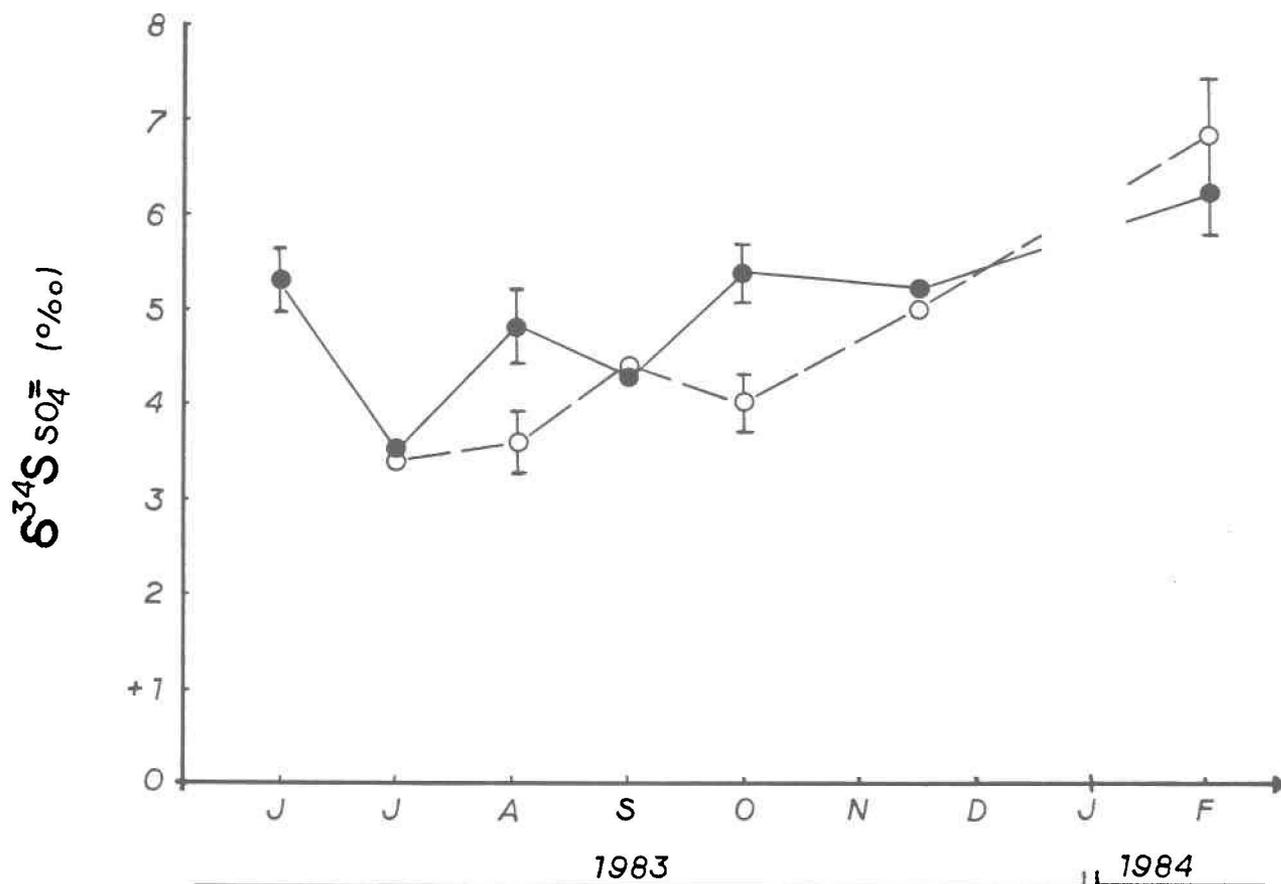


FIGURE 4.3: MOYENNES DES $\delta^{34}\text{S}$ DES SULFATES POUR L'ENSEMBLE DES SITES ÉCHANTILLONNÉS EN FONCTION DU TEMPS. (○PRÉCIPITATIONS; ●LACS; LES BARRES VERTICALES REPRÉSENTENT LES ÉCARTS TYPES)

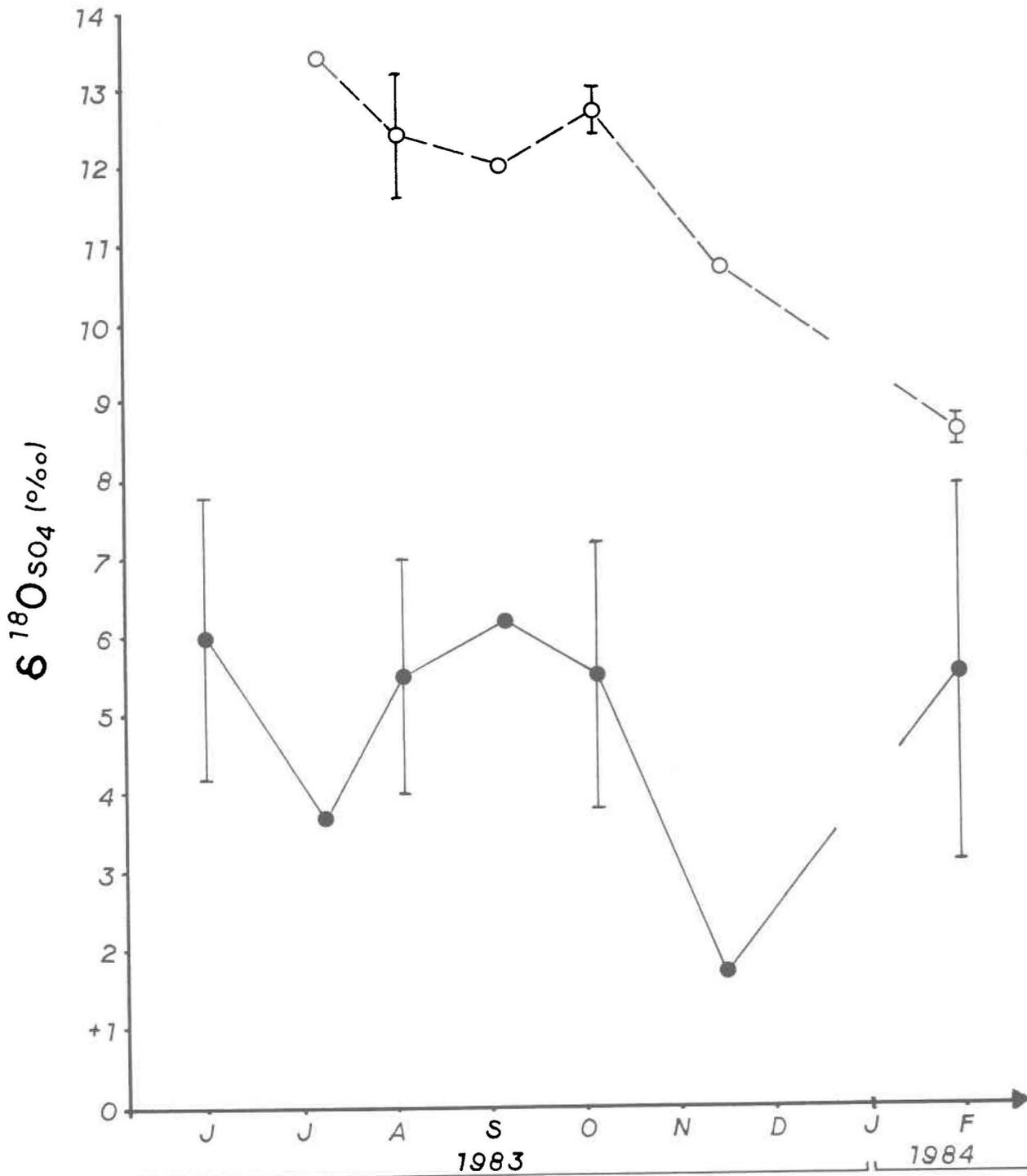
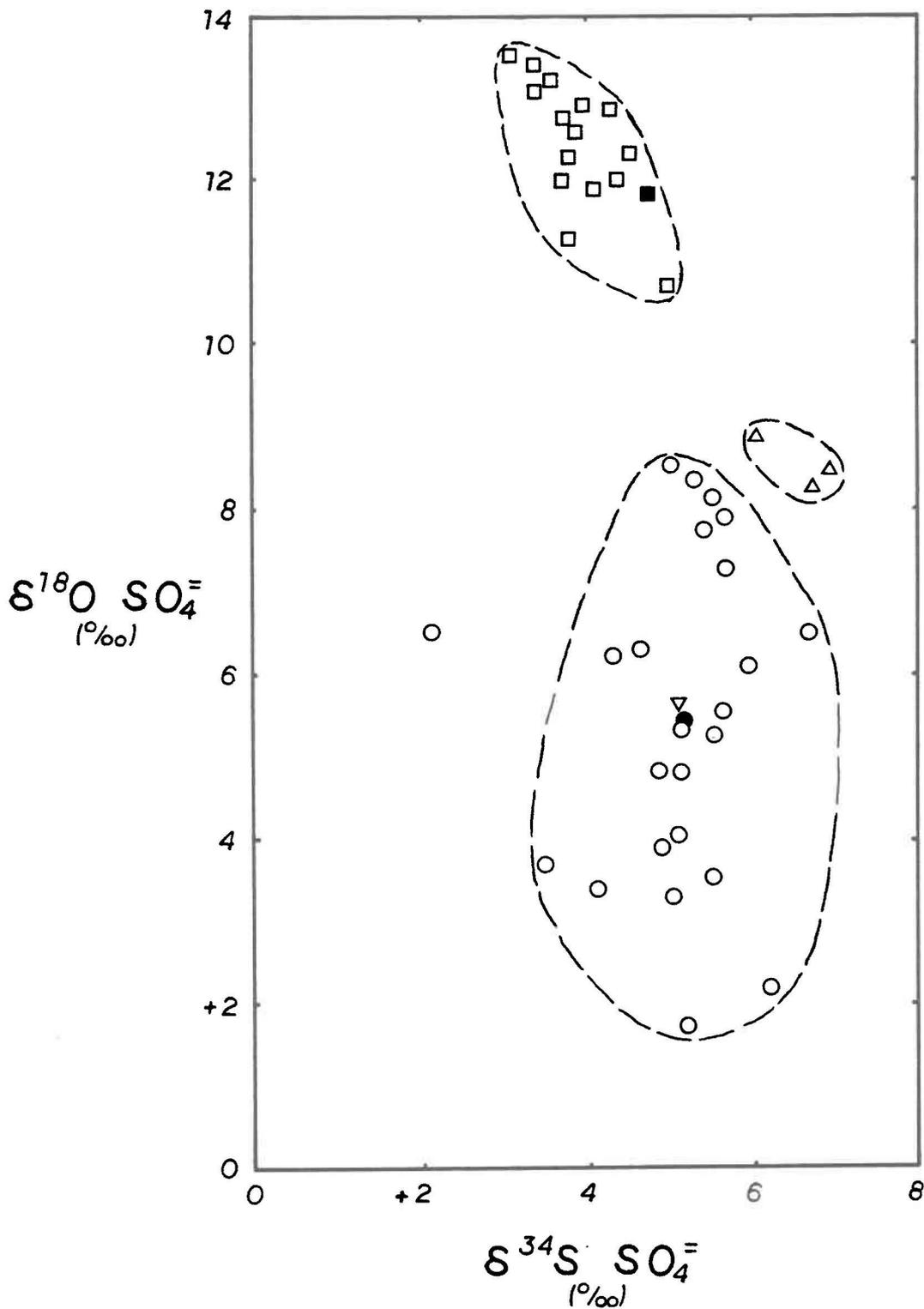


FIGURE 4.4: MOYENNES DES $\delta^{18}\text{O}$ DES SULFATES POUR L'ENSEMBLE DES SITES ÉCHANTILLONNÉS EN FONCTION DU TEMPS. (○ PRÉCIPITATIONS; ● LACS; LES BARRES VERTICALES REPRÉSENTENT LES ÉCARTS TYPES)



pour plusieurs mois (tableau 3.4) ne s'applique pas nécessairement ici car l'analyse a été effectuée au plus deux semaines après le prélèvement.

La variation spatiale n'est pas très forte non plus pour les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations à une date donnée (tableau 4.1 et figure 4.1c). Les valeurs sont légèrement positives et faiblement inférieures à celles de leurs lacs respectifs, sauf aux mois d'hiver. Il existe de plus une variabilité temporelle importante des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les précipitations de août 1983 à février 1984. L'amplitude de ces variations est plus importante que dans le cas des lacs, avec $3,20/_{00}$ d'écart moyen.

4.2 Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates

Le tableau 4.2 montre les $\delta^{18}\text{O}$ des mêmes sulfates dans les lacs et les précipitations aux sites choisis en fonction de la date d'échantillonnage. Comme pour le tableau précédent, les moyennes ainsi que l'écart type pour chaque date sont inscrits. Ces résultats sont également présentés dans les figures 4.1b, 4.2b, 4.4 et 4.5. La correction du $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates pour les apports marins n'a pas été effectuée ici non plus en raison de leur faible contribution.

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une variation appréciable des $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates d'un lac à l'autre à une même date, contrairement aux $\delta^{34}\text{S}$. De plus, il est impossible de dégager un patron temporel commun pour l'ensemble de ces données (figure 4.2b).

Tableau 4.2 Composition isotopique de l'oxygène des sulfates dans les eaux de surface et de précipitations (‰).

LAC	DATES D'ECHANTILLONNAGE													
	$\delta^{18}O_{SO_4}$ = eau de surface							$\delta^{18}O_{SO_4}$ = eau des précipitations						
	31 mai 6 juin	12 juil.	2-9 août	6 sept.	2-11 oct.	15 nov.	24 janv. 7 fév. 1984	12 juil.	2-9 août	6 sept.	2-11 oct.	15 nov.	24 janv. 7 fév.	
Laflamme (tributaire) ¹	+4,8	3,7	3,9	6,2	3,5	1,7 5,6	2,2	13,4	12,0	12,0	13,2	10,7	8,5	
Bonneville	8,5		6,3		4,8				12,7		12,6			
Chômeur	3,3		3,4		4,0		6,5		13,1		12,9		8,3	
Eclair	5,3		5,3		7,1		7,9		11,9		12,3		8,9	
Chevreuil	8,1		7,7		8,3				13,5		12,9			
David	6,1		6,5		5,5				11,3		12,3			
Moyenne	6,0		5,5		5,5		5,5		12,4		12,7		8,6	
Ecart type	1,8		1,5		1,7		2,4		0,8		0,3		0,2	

¹ Valeur des sulfates du tributaire principal du lac Laflamme.

Par contre, les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates des précipitations sont peu variables en fonction de la distance entre les sites. Les $\delta^{18}O$ des sulfates des précipitations sont plus positifs que ceux des lacs en été par une marge importante; ils baissent cependant en hiver, mais tout en restant plus positifs que dans les lacs. Cette variation temporelle semble bien se suivre parallèlement d'une station à l'autre. Malgré les erreurs analytiques appréciables (tableau 3.4), les $\delta^{18}O$ des sulfates des précipitations ont une valeur significativement différente de celle des lacs en août et en octobre (test de Student; $P < 0,01$); cependant, en février, la différence existe, mais elle n'est pas aussi significative (test de Student; $P = 0,1$).

4.3 Les concentrations des sulfates

Les concentrations des sulfates dans les précipitations et les lacs sont illustrées respectivement aux figures 4.1a et 4.2a.

Les concentrations en sulfates dans les précipitations montrent une diminution sud-ouest nord-est assez marquée, sauf pour la neige. Les teneurs en sulfates dans les lacs sont plus stables dans le temps qu'elles ne le sont pour les précipitations; la diminution d'ouest en est est encore ici bien marquée. Les lacs les plus à l'est ont cependant sensiblement les mêmes teneurs.

4.4 Le bilan de masse

Une façon de vérifier si des sources importantes de sulfates n'ont pas été négligées consiste à effectuer des bilans; c'est le but que vise cette section.

Dans le calcul des bilans de masse, on suppose que tous les sulfates proviennent des précipitations. Une comparaison des quantités qui entrent dans le bassin par les précipitations pendant une durée de temps avec celles qui en sortent peuvent permettre d'identifier des sources importantes qui auraient pu être oubliées.

Les quantités de sulfate qui entrent dans le bassin (en kg/unité de temps) sont calculées par:

$$M_E = [SO_4] \text{ préc.} \times h \times S \quad (4.1)$$

où M_E est la masse de sulfates entrant par unité de temps dans le bassin;

$[SO_4]$ préc. est la concentration de sulfates dans les précipitations;

h est la hauteur des précipitations;

S est la surface du bassin versant.

Par ailleurs, les quantités exportées du bassin, en kg/unité de temps, sont calculées par:

$$M_S = [SO_4^=] \text{ lac} \cdot Q \quad (4.2)$$

où M_S est la masse de sulfates exportée par l'exutoire du lac;
 $[SO_4^=] \text{ lac}$ est la concentration de sulfates dans le lac;
 Q est le débit de sortie de l'eau à l'exutoire du lac.

Pour le lac Laflamme, les valeurs de $[SO_4^=] \text{ lac}$ et de Q sont mesurées à toutes les semaines; à la station météorologique de la Forêt Montmorency, située à environ 4 kilomètres du lac, on procède à des prélèvements de $[SO_4^=]$ préc. et de h de façon hebdomadaire également. Ces valeurs ont été utilisées pour calculer les bilans présentés au tableau 4.3. Ces calculs montrent qu'au cours de la période de deux ans, du 28 septembre 1981 au 27 septembre 1983, 4 026 kg de sulfates ont été exportés par l'exutoire du lac tandis qu'il s'en est déposé 3 930 kg, en précipitations humides, soit une différence de 2,5%. Les valeurs obtenues pour l'exportation pendant l'année 1982 concordent avec celles de Papineau (1983).

Les valeurs de M_E et M_S sont probablement sous-estimées parce qu'elles ne tiennent pas compte, d'une part de l'écoulement souterrain dans la région de l'exutoire, et d'autre part, des dépôts secs de composés sulfureux. La prise en compte des exports souterrains donnerait un chiffre supérieur de 12% (Papineau, 1983), soit environ 4 510 kg de sulfates exportés au cours de la période mentionnée. Quant aux dépôts secs, leur contribution n'est pas nécessairement négligeable; Hofken et al. (1983) ont trouvé que la vitesse de dépôt des particules sèches dans une forêt composée surtout d'épinettes est dix fois plus élevée (1,3 cm/sec) que celles citées couramment dans la

Tableau 4.3 Bilan des sulfates au lac Laflamme pour la période du 28 septembre 1981 au 27 septembre 1983.

LAC LAFLAMME ¹ (DONNEES POUR L'EXUTOIRE)				
PERIODE	[SO ₄ ⁼] MOYEN (PONDERE) (mg/l)	DEBIT MOYEN (m ³ /sec)	VOLUME D'EAU ECOULEE (m ³)	MASSE DE SULFATES (kg)
28 septembre 1981 au 28 décembre 1981	3,44	10,4 x 10 ⁻³	81,8 x 10 ³	282
28 décembre 1981 au 28 décembre 1982	3,79	14,2 x 10 ⁻³	444,7 x 10 ³	1 694
28 décembre 1982 au 27 septembre 1983	3,90	22,3 x 10 ⁻³	525,8 x 10 ³	2 050
Total				4 026 kg

STATION FORET MONTMORENCY ² (DONNEES DE PRECIPITATIONS)				
PERIODE	[SO ₄ ⁼] (mg/l)	HAUTEUR (mm)	DEPOT DE SULFATES (kg/ha)	MASSE DE SULFATES (kg)
28 septembre 1981 au 28 décembre 1981	1,16	285,9	3,3	229
28 décembre 1981 au 28 décembre 1982	1,98	1 496,7	29,5	2 035
28 décembre 1982 au 27 septembre 1983	1,79	1 349,2	24,2	1 666
Total				3 930 kg

¹ Données fournies par Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec.

² Données fournies par le ministère de l'Environnement du Québec, service de la qualité des eaux.

littérature ($\sim 0,1$ cm/sec). La transformation des dépôts secs de SO_2 en $SO_4^{=}$ est également accentuée dans les forêts. La différence entre les apports humides et les exportations de sulfates peuvent varier fortement d'une année à l'autre (Papineau, 1983) et les dépôts secs peuvent en être en partie responsables. Malheureusement, aucune mesure sur le terrain de dépositions sèches n'est disponible; un correctif ne peut donc pas être apporté.

Pour les cinq autres lacs, les seules données disponibles sont $[SO_4^{=}]$ préc., qui ont été mesurées dans les échantillons de précipitations et de neige, et les $[SO_4^{=}]$ lac, mesurées par Environnement Canada. Les autres paramètres des équations (4.1) et (4.2) ont été estimés de la façon suivante:

- h, par interpolation à partir de stations météorologiques avoisinantes; ces données ont été fournies par le ministère de l'Environnement du Québec, direction des inventaires, service de météorologie, Québec;
- Q, par interpolation des débits spécifiques obtenus grâce à des stations de jaugeage voisines, multipliées par la surface du bassin; ces données ont été prises dans Gouvernement du Québec (1979).

Les bilans ainsi obtenus sont présentés au tableau 4.4. Les résultats ne semblent pas démontrer de source importante de sulfates autre que les précipitations.

Tableau 4.4 Bilans des sulfates pour tous les lacs durant la période de juin à octobre 1983.

ENDROIT	PERIODE	LACS MASSE TOTALE DE SULFATES EXPORTEE (kg)	PLUIES MASSE TOTALE DE SULFATES DEPOSEE (kg)
Lac David	31 mai au 2 octobre 1983	1 792	1 295
Lac Chevreuil	31 mai au 2 octobre 1983	788	857
Lac Eclair	1 juin au 4 octobre 1983	248	373
Lac Chômeur	5 juin au 4 octobre 1983	227	350
Lac Bonneville	6 juin au 4 octobre 1983	1 144	1 184
Lac Laflamme	5 juin au 11 octobre 1983	807	1 015

CHAPITRE 5

DISCUSSION

5. DISCUSSION

5.1 Les $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les précipitations

Les compositions isotopiques du soufre (figure 4.1c) et de l'oxygène (figure 4.1b) des sulfates dans les précipitations sont, chacune, à peu de choses près, semblables pour l'ensemble de la région étudiée. De plus, les $\delta^{18}\text{O}$ et les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates subissent des variations temporelles et celles-ci sont enregistrées simultanément à tous les sites de prélèvement. Ces deux observations majeures suggèrent que les sulfates dans les précipitations proviennent d'une même source et que leur mécanisme de formation dans l'atmosphère est similaire pour l'ensemble de la zone d'étude.

Des travaux déjà effectués nous font croire que les variations temporelles observées dans cette étude pour les $\delta^{18}\text{O}$ ainsi que les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations font probablement partie d'une variation saisonnière cyclique.

Holt et al. (1981a) ont signalé une variation saisonnière des $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dans les précipitations tombant à Argonne, Illinois. Leurs valeurs, prises à une seule station d'octobre 1976 à mars 1978, montrent que les $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates sont plus élevés en été qu'en hiver; leur variation saisonnière est cependant moins régulière que dans notre cas (figure 5.1).

La figure montre aussi que les valeurs minimale et maximale de leur travail correspondent dans le temps avec nos résultats. Holt et al. (1978,

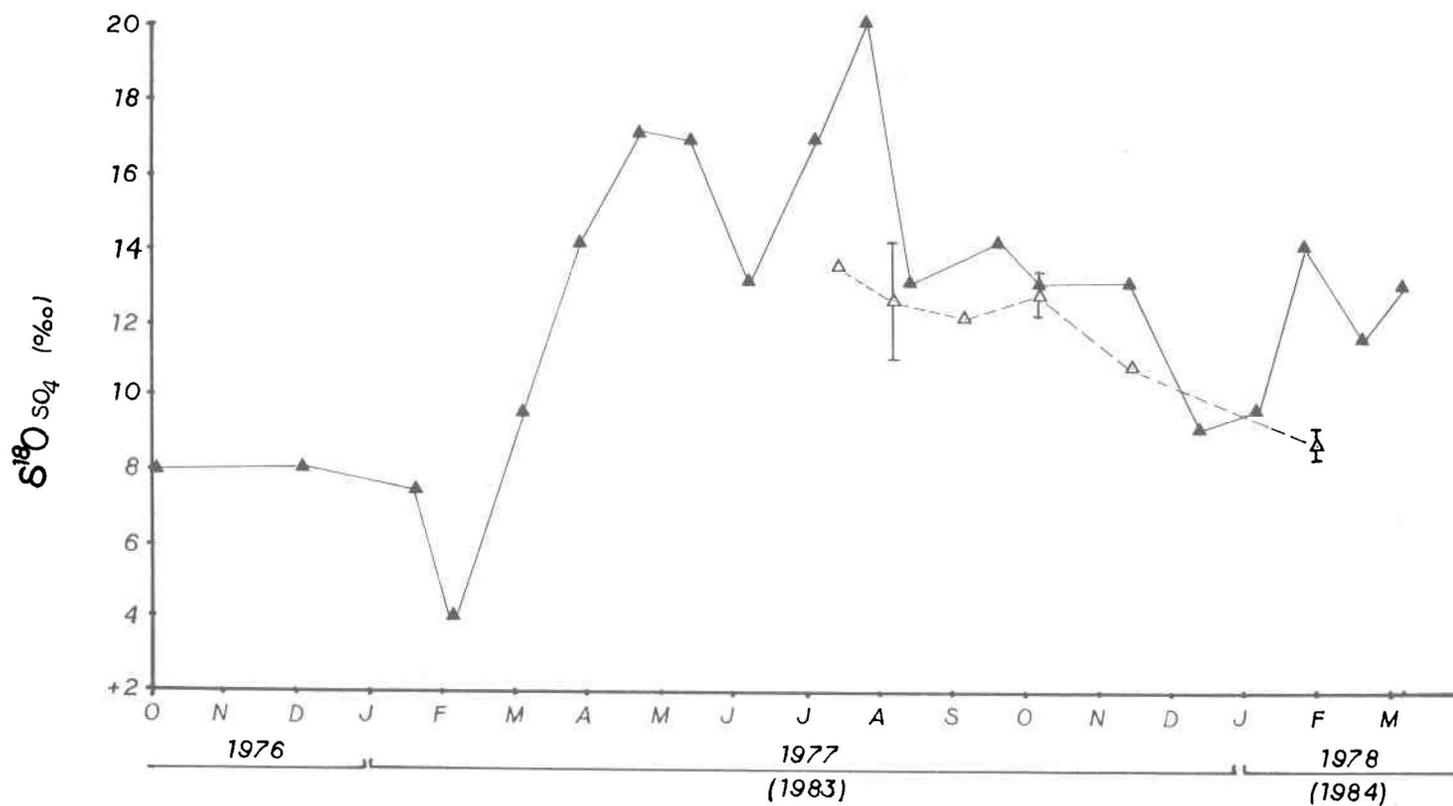
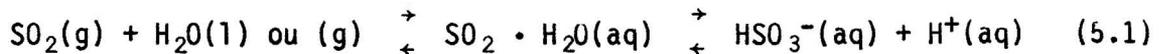
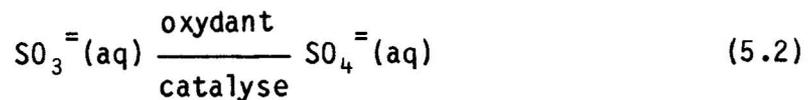


FIGURE 5.1: VALEURS DE $\delta^{18}\text{O}$ DES SULFATES DES PRÉCIPITATIONS EN FONCTION DU TEMPS (▲ SIMPLIFIÉ, D'APRÈS HOLT ET AL., 1981a; △ CE TRAVAIL, MOYENNE POUR LA RÉGION; LES BARRES VERTICALES REPRÉSENTENT LES ÉCARTS TYPES.)

1981a) imputent cette variation saisonnière aux deux principaux mécanismes de formation de sulfates dans l'atmosphère. Parmi ceux-ci, le plus important, le mécanisme 1, se produirait en deux étapes dont la première serait une hydrolyse du SO_2 gazeux:



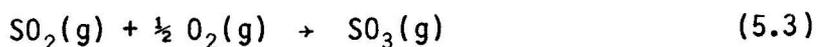
suivie d'une oxydation de l'ion bisulfite en milieu aqueux:



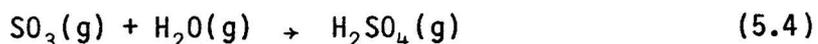
Des oxydants atmosphériques (O_3 , H_2O_2 , NO_x) ou des radicaux libres (OH , HO_2) seraient responsables de la réaction (5.2); d'après Chameides et Davis (1983), les oxydants majeurs pour la réaction 5.2 seraient H_2O_2 et O_3 . Les catalyseurs seraient des métaux lourds ou des poussières en suspension dans l'air. D'après Holt et al. (1978; 1981a), la composition isotopique originale de l'oxygène du SO_2 serait perdue par équilibration et contrôlée par celle des atomes d'oxygène de l'eau atmosphérique au cours de la réaction (5.1). Ils ont en effet noté dans leur étude que les changements du $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des précipitations variaient de façon parallèle avec le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau atmosphérique (vapeur et condensée); ceci suggère que ce mécanisme est prédominant. Cependant, d'autres travaux effectués et rapportés ailleurs (Holt et al., 1981b, 1982), mentionnent qu'un second mécanisme, de moindre importance, produit des sulfates de composition isotopique différente et que

les sulfates dans les précipitations seraient un mélange provenant de ces deux cheminement.

Le second mécanisme, le mécanisme 2, débute par une oxydation du SO_2 en phase gazeuse:



qui est suivie par une hydrolyse:



Ces sulfates, formés via le mécanisme 2 et souvent dénommés sulfates particulaires, sont très riches en ^{18}O ; leur valeur de $\delta^{18}\text{O}$ est plus élevée que celle obtenue par le mécanisme 1 et elle peut atteindre $+40\text{‰}$ (Holt et al., 1982). Selon ces auteurs, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates provenant du mécanisme 1 affichent des plus fortes variations saisonnières que celles provenant du mécanisme 2 étant donné qu'elles dépendent en bonne partie des $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau atmosphérique.

Sachant que le mécanisme 1 conduit à un sulfate de formule $\text{S}(\text{O}_e)_3\text{O}_a^-$, où O_e représente un atome d'oxygène provenant de l'eau atmosphérique et O_a de l'air ambiant, nous avons estimé quelles devraient être les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates issus de ce mécanisme.

Tout d'abord, Van Everdingen et al. (1982) ont suggéré la relation suivante pour évaluer la composition isotopique des sulfates produits par le biais du mécanisme 1, en supposant que l'hydrolyse du SO_2 (équation 5.1) a lieu en phase gazeuse:

$$\delta^{180}_{\text{SO}_4} = X (\delta^{180}_e + \epsilon'_e + \epsilon''_e) + (1 - X) (\delta^{180}_a + \epsilon_a) \quad (5.5)$$

où X est la fraction des atomes d'oxygène des sulfates provenant de la molécule d'eau;

ϵ'_e est le facteur de séparation isotopique causé par le changement de phase liquide - vapeur de l'eau;

ϵ''_e et ϵ_a : facteurs de séparation isotopique pour l'incorporation d'un atome d'oxygène provenant respectivement de l'eau et de l'air ambiant; ces facteurs peuvent aussi varier avec la température;

δ^{180}_a : composition isotopique de l'air ambiant;

δ^{180}_e : composition isotopique de l'eau des précipitations.

Pour notre calcul, nous avons utilisé les valeurs $X = 0,75$, $\epsilon'_e = -11^0/00$, $\epsilon''_e = +14^0/00$ et $\epsilon_a = -12^0/00$ de Van Everdingen et al. (1982) et $\delta^{180}_a = +23,5^0/00$ de Kroopnick et Craig (1972). Par ailleurs, la valeur

de δ^{180}_e n'ayant pas été mesurée expérimentalement, nous l'avons estimée grâce à la relation de Dansgaard (1964):

$$\delta^{180}_e = 0,69t - 13,50/00 \quad (5.6)$$

où t est la température moyenne de l'air au sol (°C).

Les températures moyennes utilisées sont de +11°C pour les mois chauds (mai à octobre) et de -8°C pour les mois froids (novembre à avril); ces valeurs ont été obtenues de Environnement Canada (1982), et elles ont été estimées grâce à des stations de mesure avoisinantes. Ces températures, dans l'équation (5.6), donnent des δ^{180}_e de -6⁰/00 pour les mois chauds et -19⁰/00 pour les mois froids.

Avec toutes ces valeurs, on calcule à l'aide de l'équation (5.5):

- $\delta^{180}_{SO_4} = +1,4^0/00$ pour les mois chauds;
- $\delta^{180}_{SO_4} = -8,4^0/00$ pour les mois froids.

Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles observées dans le présent travail. Chameides et Davis (1983) mentionnent que l'oxydation des espèces de soufre IV en solution (réaction 5.2) se fait aussi par H₂O₂; si l'on suppose que l'origine de celui-ci est H₂O + ½(O₂)_a, la composition isotopique moyenne des sulfates produits par le biais de ce réactif serait

$S(O_e)_{3,25} (O_a)_{0,75}$. En utilisant la relation 5.5 et $X = 0,81$ dans ce cas précis, nous aurions:

$$\begin{aligned}\delta^{180}_{SO_4} &= -0,30/00 \text{ pour les mois chauds;} \\ \delta^{180}_{SO_4} &= -10,90/00 \text{ pour les mois froids.}\end{aligned}$$

Les valeurs de δ^{180} des sulfates oxydés par H_2O_2 seraient donc plus basses que celles obtenues pour l'oxydation par O_3 , conformément à ce qui a été observé par Holt et al. (1982).

Par ailleurs, Holt et al. (1981b) ont obtenu la droite expérimentale suivante reliant les δ^{180} des sulfates issus du mécanisme 1 où l'hydrolyse du SO_2 (réaction 5.1) se faisait avec de l'eau condensée:

$$\delta^{180}_{SO_4} = 0,79 \delta^{180}_{H_2O} + 12 \quad (5.7)$$

En introduisant dans cette dernière équation les valeurs de δ^{180} de l'eau des précipitations calculées précédemment avec l'équation (5.6) on obtient:

$$\begin{aligned}- \delta^{180}_{SO_4} &= +7,3 \text{ pour les mois chauds;} \\ - \delta^{180}_{SO_4} &= -3,0 \text{ pour les mois froids.}\end{aligned}$$

Ces valeurs calculées obtenues de l'équation (5.7), où l'hydrolyse du SO_2 a lieu en milieu aqueux, sont plus élevées que celles estimées avec

l'équation (5.5), où l'hydrolyse du SO_2 est en phase gazeuse, mais elles sont encore plus basses que celles obtenues dans la présente étude (+12,60/00 en été, +8,60/00 en hiver).

Ceci suggère que le mécanisme 2 joue un rôle important dans la production des sulfates atmosphériques et que les sulfates des précipitations sont le produit d'un mélange provenant des deux cheminements. Selon Holt et al. (1982), le mécanisme 2 produirait des sulfates à un taux à peu près constant au cours de l'année. Par contre, le mécanisme 1 en produirait des quantités variables dans le temps; il serait de plus grande importance en été et plus modéré en saison hivernale.

En ce qui concerne maintenant les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations, les variations saisonnières sont à l'inverse de celles des $\delta^{18}\text{O}$; en effet, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ sont plus basses dans les échantillons pris en été (juillet et août) et plus hautes en hiver. Nriagu et Coker (1978) ont déjà montré que les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dans les précipitations subissaient des variations saisonnières à l'endroit où leur étude a été effectuée, soit sur le territoire canadien du bassin des Grands Lacs (figure 5.2). Les valeurs mesurées dans la présente étude sont dans la même gamme que de leurs et les minimum et maximum saisonniers correspondent bien dans le temps.

Les auteurs mentionnent que les variations saisonnières des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations peuvent être attribuables en grande partie à un ou l'autre des deux facteurs suivants ou à une combinaison de ceux-ci. Le premier serait un changement saisonnier des contributions de

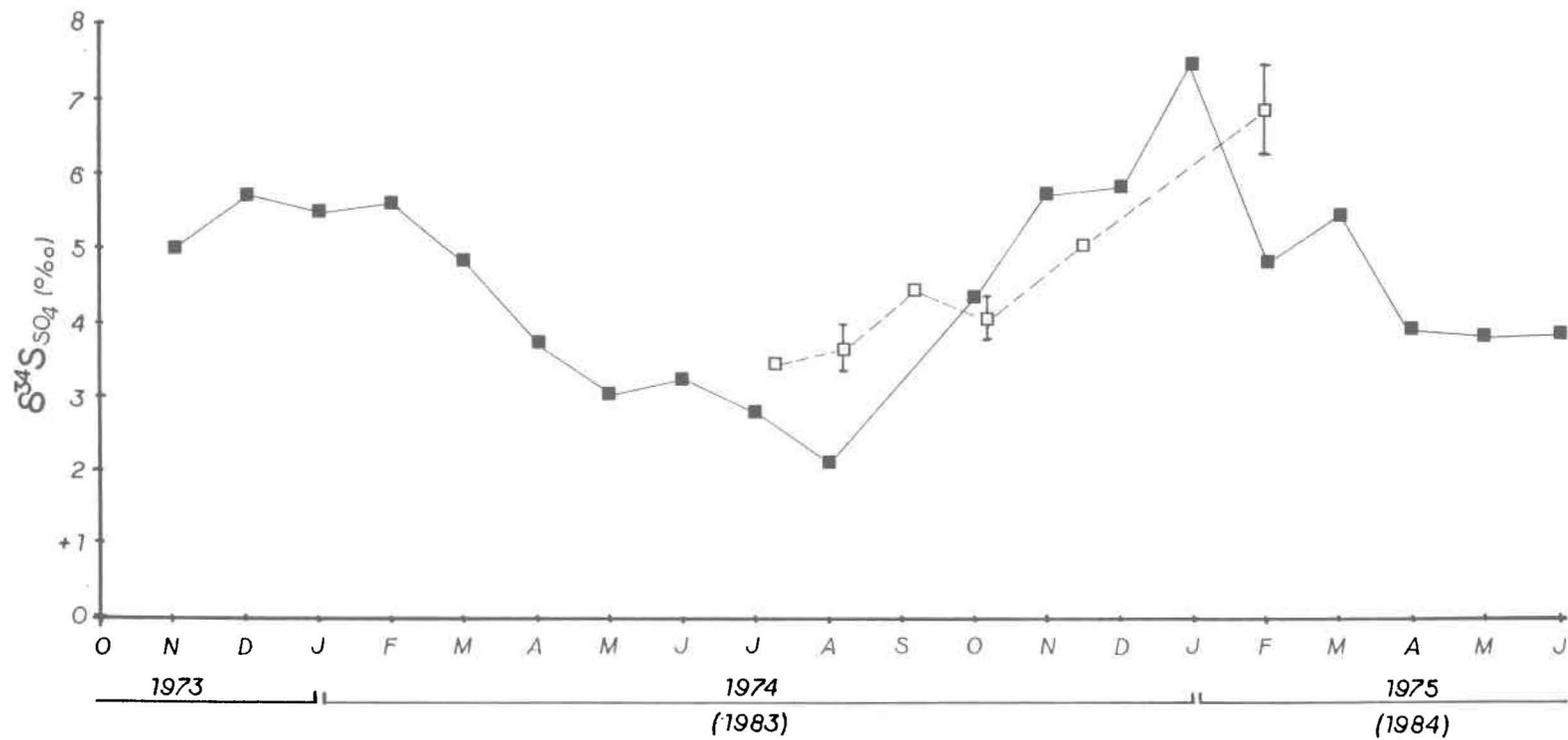


FIGURE 5.2: VALEURS DE $\delta^{34}\text{S}$ DES SULFATES DES PRÉCIPITATIONS EN FONCTION DU TEMPS. (■ NRIAGU ET COKER, 1978; □ CE TRAVAIL, MOYENNES POUR LA RÉGION; LES BARRES VERTICALES REPRÉSENTENT LES ÉCARTS TYPES).

différentes sources émettant des composés sulfureux (par exemple, une utilisation accrue de combustibles fossiles en hiver, une activité microbologique variant avec les saisons, des changements saisonniers de la provenance des masses d'air, etc.). La seconde cause d'importance serait un changement dans les mécanismes produisant les sulfates dans les précipitations (par exemple, un fractionnement isotopique lors de l'extraction des composés sulfurés dans la neige par rapport à la pluie). Selon les auteurs, ce dernier phénomène peut contribuer de façon importante aux variations saisonnières du $\delta^{34}\text{S}$. De plus, Holt et al. (1982) mentionnent que les deux principaux mécanismes d'oxydation du SO_2 varient d'importance selon les saisons; ils n'ont étudié que les isotopes de l'oxygène, mais les isotopes du soufre des sulfates montrent certainement un fractionnement isotopique différent pour ces deux séries de réactions. En effet, Newman et al. (1975) signalent que le mécanisme 1 donne des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates formés qui diminuent avec le temps écoulé après le rejet des oxydes de soufre (et avec la distance parcourue après le rejet). Une augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates avec le temps résulterait du mécanisme 2. Comme il a été mentionné auparavant, ce dernier aurait une importance relative plus grande en hiver, ce qui peut expliquer en partie l'augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates lors de cette saison.

5.2 L'origine des sulfates dans les lacs étudiés

Plusieurs observations dans cette étude suggèrent que les sulfates retrouvés dans les eaux des lacs échantillonnés proviennent essentiellement des précipitations atmosphériques. Tout d'abord, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des

sulfates des lacs sont semblables à celles des précipitations (figure 4.3), même si les concentrations des ions majeurs sont différentes d'un endroit à l'autre (annexe A). Les faibles différences entre les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des eaux de lacs et de précipitations peuvent s'expliquer par un cycle saisonnier des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations comme Nriagu et Coker (1978) ont observé, et que l'on semble également retrouver pour notre période d'échantillonnage; ces variations sont également enregistrées dans les milieux lacustres, quoiqu'à un moindre degré. Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates y sont plus basses que celles observées plus tard en hiver; cette baisse semble induite par les précipitations, qui sont en quantité suffisante malgré la sécheresse de l'été 1983. De plus, en hiver, la remontée des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates lacustres peut être expliquée en bonne partie par un événement pluvieux hivernal qui a atteint les eaux de surface. Le bassin semble alors agir comme un tampon pour amortir les variations de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations dans les eaux des lacs.

Même si cette observation suggère que les précipitations sont la source principale de sulfates dans les lacs, toutes les contributions d'origine géologique ne peuvent pas être complètement éliminées. En effet, les gammes de valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ du soufre contenu dans les roches sédimentaires, granitiques et métamorphiques (figure 2.1) recourent les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ observées pour les sulfates des lacs dans notre étude. Par contre, les évaporites, qui affichent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ nettement supérieures à celles qui ont été obtenues dans le présent ouvrage, peuvent être éliminées comme source directe.

Ensuite, les bilans de masse (tableaux 4.3 et 4.4), effectués en ne considérant que les précipitations comme source de sulfates, ne montrent pas que les bassins étudiés contribuent de façon appréciable en sulfates.

Enfin, le fait que l'on observe des gradients semblables des concentrations de sulfates à la fois dans les précipitations et les lacs supporte encore l'hypothèse que les sulfates des lacs proviennent essentiellement des précipitations. De plus, ces gradients des concentrations de sulfates (figures 4.1a et 4.2a) sont dans la direction nord-est sud-ouest, d'où proviennent les vents dominants (figure 5.3); ceci suggère que la source atmosphérique des sulfates se situe selon cet axe.

5.3 Les interactions possibles des sulfates dans les bassins

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des lacs montrent une forte variation temporelle et spatiale (figure 4.2b), elles n'ont pas de patron commun et elles sont très différentes des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des précipitations (figure 4.4); ceci suggère que des processus complexes interviennent pour donner aux sulfates des lacs une composition isotopique distincte de celle des précipitations. Le fait que les $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des lacs affichent toujours des valeurs inférieures aux $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des précipitations ne peut pas être expliqué par des processus de rétention physique (par exemple, une accumulation dans la neige ou les eaux souterraines, une adsorption, etc.). Un échange isotopique des atomes d'oxygène entre l'eau et les sulfates est également à exclure (Lloyd, 1967; 1968), car le temps de demi-réaction de ce processus est très long dans des eaux naturelles



a

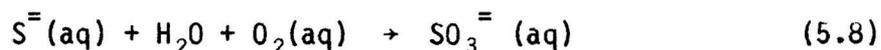


b

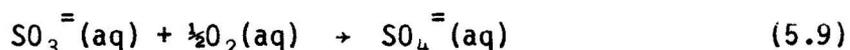
FIGURE 5.3: ALLURE DES VENTS EN AMÉRIQUE DU NORD D'APRÈS LES LIGNES DE COURANTS SUPERFICIELS ((a) JANVIER; (b) JUILLET. TIRÉ DE HARVEY ET AL., 1981.)

(2300 ans, à 25°C et pH de 7). Par contre, ces différences pourraient s'expliquer par un mécanisme de réduction des sulfates par des microorganismes, suivie d'une réoxydation dans le bassin. Ce phénomène a déjà été observé aux Territoires du Nord-Ouest, Canada, par Van Everdingen et al. (1982), dans des sources sulfureuses dont l'eau contenait des sulfates provenant de couches de gypse. Ils ont observé des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates dans ces eaux qui sont inférieures à celles du gypse; ces valeurs plus basses reflètent les conditions du milieu de réoxydation.

Selon Pilot (1974), la réduction des sulfates par les microorganismes débute par le bris du premier lien S-O de l'ion; cette étape serait discriminante isotopiquement. Le reste de la réduction serait total et rapide jusqu'à l'obtention des espèces les plus réduites du soufre, le H_2S dans la plupart des cas. Aussitôt en conditions oxydantes, le H_2S serait rapidement réoxydé (Lloyd, 1967); les sources majeures des atomes d'oxygène pour cette étape seraient l'eau et l'oxygène moléculaire dissous:



et par la suite:



La composition isotopique de l'oxygène de l'ion sulfite (SO_3^{\ominus}) n'est pas stable et l'équilibration est vite obtenue avec l'eau. Alors, il est impossible de prévoir directement avec les équations (5.8) et (5.9) la com-

position isotopique de l'oxygène des sulfates réoxydés (ou sulfates secondaires). Cependant, Lloyd (1967) a effectué des expériences d'oxydation de sulfures en milieu aqueux afin de déterminer le facteur "X" dans l'équation (5.5):

$$\delta^{180}_{SO_4} = X (\delta^{180}_e + \epsilon_e'') + (1 - X) (\delta^{180}_a + \epsilon_a)$$

Il donne la valeur expérimentale $X = 0,68$.

Nous pouvons alors évaluer le δ^{180} des sulfates secondaires grâce à l'équation (5.5); rappelons que δ^{180}_a et ϵ_a sont pour l'oxygène moléculaire dissous. Les valeurs utilisées pour la calcul sont, en plus de X: $\epsilon_a = -8,70/_{00}$ et $\epsilon_e'' = 0^0/_{00}$ (Lloyd, 1967), $\delta^{180}_a = +24,3^0/_{00}$ (oxygène dissous; dépend de la température) (Kroopnick et Craig, 1972) et $\delta^{180}_e = -12^0/_{00}$ (lac Laflamme, fin mars 1984; Jones, 1984). Avec ces valeurs, la composition isotopique de l'oxygène des sulfates secondaires serait:

$$\delta^{180}_{SO_4} = -3,2^0/_{00}$$

Cette valeur est ensuite utilisée afin d'évaluer le pourcentage moyen de sulfates secondaires formés dans l'ensemble des lacs; l'équation (2.9) (section 2.2) est alors employée:

$$100 \delta_z = A \delta_x + (100 - A) \delta_y$$

- où δ_x est ici la composition isotopique des sulfates secondaires;
 δ_y est ici la composition isotopique des sulfates dans les pluies;
 δ_z est ici la composition isotopique des sulfates dans les lacs;
A est le pourcentage de sulfates secondaires dans le lac.

Pour ce calcul, les moyennes (non pondérées) des $\delta^{18}O$ des sulfates des précipitations et des lacs étudiés dans la région pour toute la saison estivale ont été utilisées; elles sont, de août à octobre 1983 de $+12,6\text{‰}$ pour les précipitations et de $+5,5\text{‰}$ pour les lacs (tableau 4.2). Le pourcentage moyen de sulfates secondaires calculé à l'aide de l'équation (5.5) est:

$$A = 45\%$$

Si un calcul semblable est effectué pour chacun des lacs pris individuellement pour les mêmes dates, ce pourcentage varie entre 32% (lac Chevreuil) et 58% (lac Chômeur). Un calcul plus rigoureux pourrait être effectué avec un plus grand nombre d'échantillons.

Ces résultats, basés sur les $\delta^{18}O$ des sulfates, suggèrent donc que les sulfates des précipitations subissent des réactions importantes de réduction et de réoxydation dans le bassin versant, les eaux souterraines ou le lac lui-même. Il est cependant peu plausible que le processus de réduction se produise majoritairement en milieu lacustre car, après vérification (avec les données d'Environnement Canada), les eaux de surface sont oxygénées en tout temps de l'année, même sous le couvert de glace.

probablement ce qui explique que les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations ont une valeur presque égale à celle des $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des lacs.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

6. CONCLUSION

Les concentrations des sulfates contenus dans les précipitations montrent une diminution assez marquée du sud-ouest de la zone étudiée jusqu'au nord-est. Les $\delta^{34}\text{S}$ et les $\delta^{18}\text{O}$ de ces sulfates ont, chacun, les mêmes valeurs d'un site à l'autre, malgré la variation des teneurs en sulfates. Ceci suggère que les sulfates des précipitations ont une origine commune et qu'ils ont été formés dans l'atmosphère dans les mêmes conditions pour toute la région concernée.

Les concentrations des sulfates dans les lacs échantillonnés affichent également une diminution sud-ouest nord-est, qui est dans le même sens que celle observée pour les précipitations. Les $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates ont sensiblement la même valeur pour tous les lacs échantillonnés, malgré les caractéristiques physico-chimiques différentes d'un lac à l'autre; de plus, ils affichent à peu de choses près les mêmes valeurs que celles obtenues pour les sulfates des précipitations. Ceci suggère que les sulfates des lacs ont une origine commune, en l'occurrence les précipitations; les bilans effectués ne montrent pas qu'il existe une autre source de sulfates dans aucun des bassins étudiés. Pour leur part, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates des lacs montrent des variations importantes d'un lac à l'autre; elles sont plus basses que celles des sulfates des précipitations en tout temps. Ceci peut s'expliquer par une réduction des sulfates amorcée par des microorganismes, suivie d'une réoxydation en milieu aérobique. Ce processus impliquerait une quantité importante de sulfates.

Bref, les résultats rapportés dans cette étude semblent converger pour dire que les sulfates mesurés dans les lacs proviennent presque seulement des précipitations. De plus, les résultats des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des précipitations montrent que la région est affectée par le transport de polluants atmosphériques sur de grandes distances.

L'étude du cycle de réduction-réoxydation des sulfates dans le bassin versant mériterait d'être plus approfondie, car ceci est peut-être une nouvelle voie d'investigation concernant les sources et les pièges (sinks) des sulfates.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOBEE, B., LACHANCE, M., HAEMMERLI, J., TESSIER, A., CHARETTE, J.Y. et KRAMER, J.R. (1983). Evaluation de la sensibilité à l'acidification des lacs du sud du Québec et incidences sur le réseau d'acquisition de données. INRS-Eau, rapport scientifique No 157, 198 p.
- CHAMEIDES, W.L. et DAVIS, D.D. (1983). The coupled gas-phase/aqueous phase free radical chemistry of a cloud. In: Precipitation scavanging, dry deposition and resuspension, Volume 1, Precipitation scavanging. Proceedings of the Fourth International Conference, Santa Monica, California, 29 November - 3 December 1982. Elsevier Science Publishing Co., Inc, p. 431-443.
- CORTECCI, G. et LONGINELLI, A. (1970). Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy. Earth and planetary science letters, 8: 36-40.
- CRAIG, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science, 133: 1833-1834.
- CRC (1980). Handbook of chemistry and physics, 60th edition. Chemical Rubber Co., Boca Raton, Florida (U.S.A.).
- DANSGAARD, W. (1964). Stable isotopes in precipitation, Tellus, XVI(4): 436-468.

DELISLE, C.E. et SCHMIDT, J.W. (1978). Effets du soufre sur l'eau et la faune aquatique au Canada. Dans: Le soufre et ses dérivés minéraux dans l'environnement canadien. Conseil national de recherche Canada, comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, présidé par N.E. Cooke, publication CNRC No 15016, Ottawa, 441 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1981). Analytical methods manual. Inland waters directorate. Water quality branch, Ottawa, Canada, 480 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1982). Résumé mensuel: données météorologiques pour le Canada oriental. Service de l'environnement atmosphérique (janvier à décembre).

GOUVERNEMENT DU QUEBEC (1979). Annuaire hydrologique 1977-1978. Ministère des Richesses naturelles, direction générale des eaux, service de l'hydrométrie.

HAEMMERLI, J. (1983). Principales caractéristiques du réseau TADPA de qualité des eaux de surface - volet québécois. Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec. Rapport interne, 20 p.

HARVEY, H.H., PIERCE, R.C., DILLON, P.J., KRAMER, J.R. et WHELPDALE, D.M. (1981). Acidification dans l'environnement aquatique au Canada: critères scientifiques pour évaluer les effets du dépôt acide sur les systèmes aquatiques. Conseil national de recherche Canada, comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. Publication CNRC N° 18476, 377 p.

HENRIKSEN, A. (1979). A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature*, 278: 542-545.

HILAIRE-MARCEL, C. (1984). Les principes de base en géochimie des isotopes stables. Dans: Géochimie isotopique des milieux naturels (1ère partie, notes du cours SCT-9155). Université du Québec à Montréal, laboratoire de géochimie isotopique, département des sciences de la terre, 52 p.

HOFKEN, K.D., MEIXNEV, F.X. et EHHALT, D.H. (1983). Deposition of atmospheric trace constituents onto different natural surfaces. In: Precipitation scavenging, dry deposition and resuspension, Volume 2, Dry deposition and resuspension. Proceedings of the Fourth International Conference, Santa Monica, California, 29 November - 3 December 1982. Elsevier Science Publishing Co., Inc., p. 825-835.

HOLT, B.D., CUNNINGHAM, P.T. et KUMAR, R. (1981a). Oxygen isotopy of atmospheric sulfates. *Environ. Sci. Technol.*, 15(7): 804-808.

HOLT, B.D., KUMAR, R. et CUNNINGHAM, P.T. (1981b). Oxygen-18 study of the aqueous phase oxydation of sulfur dioxide. *Atmospheric Environment*, 15: 557-566.

HOLT, B.D., KUMAR, R. et CUNNINGHAM, P.T. (1982). Primary sulfates in atmospheric sulfates: estimation by oxygen isotope ratio measurements. *Science*, 217: 51-53.

JONES, H.G. (1984). Communication personnelle.

KELLOG, W.W., CADLE, R.D., ALLEN, E.R., LAZRUS, A.L. et MARTELL, E.A. (1972). The sulfur cycle. *Science*, 175: 587-596.

KOLTHOFF, I.M. et SANDELL, E.B. (1961). Textbook of quantitative inorganic analysis, 3e edition. MacMillan Co., New York, 759 p.

KORZH, V.D. (1976). Chemical exchange between air and sea as a factor controlling the composition of salts in river water. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 230: 220-223 (traduit en anglais: *Dokl. Earth Sci.*).

KRAMER, J.R. (1983). Chimie de l'eau et acidification. *Eau du Québec*, 15(4): 342-349.

KRAMER, J.R. et TESSIER, A. (1982). Acidification of aquatic systems: a critique of chemical approaches. *Environ. Sci. Technol.* 16(11): 606A-615A.

- KROOPNICK, P. et CRAIG, H. (1972). Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science*, 175: 54-55.
- KROUSE, H.R. (1980). Sulphur isotopes in our environment. Dans: Handbook of environmental isotope geochemistry series. Ed. P. Fritz et J.C. Fontes, Vol. 1: The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, p. 435-471.
- LLOYD, R.M. (1967). Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science*, 156: 1228-1231.
- LLOYD, R.M. (1968). Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.* 73(18): 6099-6110.
- MAROULIS, P.J. et BRANDY, A.R. (1977). Estimate of the contribution of biologically produced dimethyl sulfide to the global sulfur cycle. *Science*, 196: 647-648.
- MIZUTANI, Y. et RAFTER, T.A. (1969). Isotopic composition of sulfate in rain water, Gracefield, New Zealand. *N.Z. J. Sci.*, 12(1): 69-80.
- NEWMANN, L., FORREST, J. et MANOWITZ, B. (1975). The application of an isotopic ratio technique to a study of the atmospheric oxydation of sulfur dioxide in the plume from an oil-fired power plant. *Atm. Env.*, 9: 959-968.

- NIELSEN, H. (1979). Sulfur isotopes. Dans: Lectures in isotope geology. Ed. par E. Jäger et J.C. Hunziker, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 283-312.
- NRIAGU, J.O. et COCKER, R.D. (1978). Isotopic composition of sulfur in precipitation within the Great lakes basin. *Tellus*, 30: 365-375.
- NRIAGU, J.O. et HARVEY, H.H. (1978). Isotopic variation as an index of sulfur pollution in lakes around Sudbury, Ontario. *Nature*, 273: 223-224.
- PAPINEAU, M. (1983). Le bassin du lac Laflamme: caractérisation physico-chimique du lac et établissement du bilan ionique en relation avec le transport à grande distance des polluants atmosphériques. Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec, 95 p.
- PEARSON Jr., F.J. et RIGHTMIRE, C.T. (1980). Sulfur and oxygen isotopes in aqueous sulfur compounds. Dans: Handbook of environmental isotope geochemistry series. Ed. P. Fritz et J.C. Fontes, Vol. 1: The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, p. 227-258.
- PILOT, J. (1974). Les isotopes en géologie (méthode et applications). Doin, Paris, 176 p. (traduit de l'allemand).

THODE, H.G. et REES, C.E. (1971). Measurement of sulphur concentrations and the isotope ratios $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ in Apollo 12 samples. Earth Planet. Sci. Letters, 12: 434-438.

VAN EVERDINGEN, R.O., SHAKUR, M.A. et KROUSE, H.R. (1982). Isotope geochemistry of dissolved, precipitated, airborne, and fallout sulfur species associated with springs near Page Mountain, Norman range, N.W.T. Can. J. of Earth Sci., 19(7): 1395-1407.

ANNEXE A

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES
LACS ECHANTILLONNES DURANT LA PERIODE DU
31 MAI 1983 AU 2 FEVRIER 1984

	DATE D'ECHANTILLONNAGE	pH	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mgN/l)	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₂ ·NO ₃ (mgN/l)	ALCALINITE mgCaCO ₃ l
Lac David	83-05-31	7,2	7,1	1,4	0,6	0,3	0,023	7,1	0,4	0,03	24,4
	83-08-02	7,5	7,2	1,5	0,6	0,3	0,017	7,7	0,4	<0,01	18,4
	83-10-02	7,4	7,4	1,4	0,6	0,3	<0,005	8,9	0,3	<0,01	15,2
	83-11-28	7,3	7,6	1,5	0,6	0,3	0,016	7,8	0,4	<0,01	20,4
	84-01-30	7,6	7,7	1,5	0,6	0,3	0,015	7,7	0,7	0,01	19,6
Lac Chevreuil	83-05-31	7,0	4,1	0,5	0,3	0,3	0,026	5,7	0,3	0,02	7,9
	83-08-02	7,2	4,2	0,6	0,3	0,3	0,032	5,9	0,4	<0,01	8,8
	83-10-02	7,0	4,1	0,5	0,3	0,4	<0,005	7,0	0,9	<0,01	7,7
	83-11-28	7,0	4,2	0,5	0,3	0,3	0,006	6,0	0,3	0,07	9,1
	84-01-30	7,2	4,3	0,5	0,4	0,3	0,015	5,8	0,3	0,04	7,3
Lac Eclair	83-05-31	6,7	1,4	0,4	0,4	0,2	0,038	4,0	0,5	<0,01	2,8
	83-08-05	6,4	1,4	0,5	0,4	0,2	0,018	3,7	0,4	<0,01	2,0
	83-10-04	6,5	1,5	0,4	0,4	0,2	0,007	4,3	0,2	<0,01	<1,0
	83-12-04	6,9	1,5	0,4	0,4	0,2	<0,001	4,0	0,3	N.D.	2,3
	84-01-31	6,7	1,5	0,4	0,4	0,2	0,019	3,9	0,1	<0,01	2,3
Lac Chômeur	83-06-05	6,9	2,4	0,3	0,6	0,3	0,062	3,4	0,4	0,02	5,5
	83-08-05	7,0	2,4	0,4	0,7	0,3	0,144	3,3	0,7	<0,01	2,0
	83-10-04	6,9	2,5	0,4	0,7	0,3	0,012	3,7	0,4	<0,01	1,2
	83-12-04	6,9	2,7	0,4	0,7	0,4	N.D.*	3,8	0,5	N.D.	2,0
	84-02-07	6,9	3,0	0,4	0,8	0,4	0,067	3,2	<0,1	<0,01	8,2
Lac Bonneville	83-06-06	5,6	0,8	0,2	0,3	0,5	0,029	3,0	0,3	0,02	1,2
	83-08-03	5,3	0,8	0,2	0,4	0,5	0,051	3,3	0,6	<0,01	<1,0
	83-10-04	5,6	0,9	0,2	0,4	0,4	0,015	4,0	0,3	<0,01	1,6
	83-12-04	5,5	1,1	0,3	0,5	0,3	<0,001	4,2	<0,1	<0,01	2,3
	84-02-08	6,1	1,1	0,3	0,5	0,3	<0,138	4,0	0,3	0,03	1,4
Lac Laflamme	83-06-07	6,2	1,8	0,4	0,7	0,5	N.D.	3,6	0,5	0,07	3,5
	83-07-12	6,4	1,9	0,5	0,8	0,4	N.D.	4,0	0,5	0,02	3,5
	83-08-09	6,7	1,8	0,4	0,8	0,2	N.D.	4,0	0,4	0,01	4,3
	83-09-06	6,5	2,1	0,5	0,8	0,2	N.D.	4,0	0,4	0,02	5,1
	83-10-11	6,2	2,4	0,5	0,8	0,2	N.D.	3,7	0,3	0,01	4,7
	83-11-15	6,0	2,4	0,5	0,9	0,2	N.D.	3,9	0,4	0,06	5,2
	83-12-13	6,6	2,7	0,6	1,0	0,2	N.D.	4,4	0,4	0,08	7,5
	84-01-24	6,4	3,0	0,7	1,0	0,2	N.D.	4,0	0,4	0,20	7,4

N.D.: non disponible.

"Source: Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec".

ANNEXE B

DESCRIPTION DES BASSINS VERSANTS

B. DESCRIPTION DES BASSINS VERSANTS

B.1 La nature du terrain

Ces renseignements ont été tirés de Bobée et al. (1983).

Les lacs étudiés sont situés au sud de la province de Québec sur le Bouclier canadien. Cette zone est identifiée comme étant très sensible à l'acidification, en raison de la nature des roches en place très anciennes, datant de l'ère précambrienne. Ce sont des roches cristallines; la plupart d'entre elles sont des roches ignées (anorthosites, gabbros, granites, syénites) et des roches métamorphiques telles des gneiss et des paragneiss (calcaires cristallins, quartzites, gneiss à siliniane et à biotite, amphibolite). Ces roches sont très résistantes à l'altération chimique et il en résulte un faible pouvoir de neutralisation des ions H^+ pour les eaux qui s'y écoulent. Le relief est souvent accentué, ce qui occasionne un temps de contact faible des eaux avec la roche.

Ces roches consolidées sont généralement recouvertes d'une couche de till glaciaire dont l'épaisseur est variable. Les tills laurentiens ont généralement une texture sableuse, ils sont pauvres en argile et ne sont pas carbonatés; ils contiennent des minéraux résistants tel le quartz.

B.2 La classification des dépôts de surface

Dans le but de cartographier les types de dépôts meubles sur les bassins des lacs, la classification suivante a été employée, en fonction des épaisseurs des dépôts:

- le roc et till mince: ce type de dépôt se caractérise par une très mince couche de till (inférieure à 0,1 mètre) sur fond rocheux; le roc affleure souvent sur le terrain. La topographie de ces zones est fréquemment accentuée; le drainage est de très bon à modéré avec des zones humides où le relief est moins accentué;
- le till mince et roc: ce type de dépôt se retrouve surtout sur des versants rocheux des pentes faibles ou moyennes ainsi que sur des plateaux. L'épaisseur du till varie entre 0,1 mètre et 0,5 mètre; le drainage est de modéré à mauvais dans les pentes faibles, et de bon à modéré pour les pentes plus fortes. Le roc peut affleurer ou encore n'être recouvert que d'une mince couche d'humus;
- le till mince: il ne diffère de la dernière catégorie que par son épaisseur (de 0,5 mètre à 1 mètre) et l'absence d'affleurements rocheux;
- le till épais: il est d'une épaisseur importante (supérieure à 1 m). Il occupe les terrains à pentes faibles ou nulles. Il n'y a

généralement pas d'affleurements rocheux; le drainage est de modéré à mauvais, selon la pente;

- les tourbières: ce sont les dépôts de matière organique dont l'épaisseur dépasse 30 cm. Ceci inclut les tourbières lacustres et les plaines d'inondation; le drainage est mauvais et les pentes sont à peu près nulles;
- le till épais et tourbe: c'est une catégorie médiane entre les deux dernières; ceci comprend surtout les forêts marécageuses. Le drainage est mauvais et les pentes sont faibles ou nulles.

B.3 L'étendue du couvert forestier

Le couvert forestier n'est décrit ici que très sommairement, d'après les données fournies par Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec.

Les lacs échantillonnés ne sont pas tous situés dans la même région climacique; en conséquence, le couvert forestier passe graduellement d'une dominance d'arbres feuillus au sud-ouest du secteur étudié à une dominance d'arbres résineux au nord-est. Dans les zones où les forêts sont mixtes, les arbres feuillus colonisent surtout les tills épais et minces des pentes moyennes qui sont bien ou modérément drainés. Les arbres résineux, pour leur part, occupent surtout les bas des versants et les surfaces mal drainées; les endroits où les affleurements rocheux dominant et où le drainage

varie de rapide à bon, comme les falaises et les plateaux, abritent également des résineux. Enfin, les arbustes occupent surtout les endroits marécageux, où le drainage est mauvais et les pentes sont faibles ou nulles.

B.4 Les caractéristiques physiques des bassins

Les principales caractéristiques physiques des bassins versants sont inscrites au tableau B.1. Ces données proviennent de Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec et de Bobée et al. (1983).

Le temps de séjour moyen des eaux a été estimé de la façon suivante, afin d'obtenir un ordre de grandeur de celui-ci:

$$T = 12V/Q$$

où T est le temps de séjour moyen des eaux, en mois;

V est le volume d'eau du lac;

et Q est le volume d'eau s'écoulant annuellement à l'exutoire du lac.

Les données V et Q n'ont pas été mesurées et il a fallu quelques estimations supplémentaires pour en obtenir des valeurs; le volume d'eau du lac est estimé en supposant que la cuvette lacustre s'apparente à un cône:

$$V = \frac{1}{3} PS'$$

Tableau B.1 Caractéristiques physiques des bassins des lacs étudiés.

Nom du lac	David	Chevreuil	Eclair	Chômeur	Bonneville	Laflamme
Localisation:						
Latitude (nord)	46° 18' 30"	46° 03' 00"	46° 51' 20"	47° 50' 00"	47° 16' 40"	47° 19' 00"
Longitude (ouest)	75° 35' 00"	74° 56' 00"	73° 13' 00"	72° 13' 00"	71° 24' 20"	71° 07' 00"
Altitudes:						
Lac	225 m	335 m	335 m	425 m	808 m	777 m
Point culminant	335 m	381 m	365 m	503 m	930 m	884 m
Précipitations annuelles	900 à 1000 mm	900 à 1000 mm	800 à 900 mm	1000 à 1100 mm	1600 à 1700 mm	1400 à 1500 mm
Profondeur du lac	25 m	41 m	19 m	5 m	6 m	5,5 m
Temps de séjour moyen des eaux	40 mois	42 mois	54 mois	5,2 mois	1,8 mois	2,2 mois
Superficies:						
Lac	0,30 km ²	0,41 km ²	0,19 km ²	0,09 km ²	0,10 km ²	0,06 km ²
Bassin (lac inclus)	1,40 km ²	1,24 km ²	0,45 km ²	0,46 km ²	1,06 km ²	0,68 km ²
Bassin/lac	4,7	3,0	2,4	5,1	10,6	11,2

où P est la profondeur maximale du lac;
et S' est la surface du lac.

Le volume d'eau annuel est donné par:

$$Q = nSQ \text{ spé}$$

où n convertit les unités de m³/sec à m³/année;

S est la surface du bassin versant.

et Q spé est le débit spécifique moyen annuel par unité de surface; il a été
estimé à partir de stations de jaugeage avoisinantes (Gouvernement du Québec, 1979).

B.5 Les dépôts et le couvert forestier des bassins

Les renseignements dans cette section ont été fournis encore une fois par Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec.

B.5.1 Le lac David (figures B.1 et B.2)

Le relief du bassin versant est accidenté et la roche en place, composée d'environ 80% de granite et 20% de migmatite, affleure en surface sur une partie importante de la superficie.

FIGURE B1: GÉOMORPHOLOGIE
LAC DAVID



- Limite du bassin
-  Roc et till mince
-  Till mince et roc
-  Till mince
-  Till épais
-  Tourbière

Échelle: 1:15 000

300 0 300 600 mètres

FIGURE B.2: COUVERT FORESTIER
LAC DAVID



-  Limite du bassin
-  Arbres feuillus
-  Arbres résineux
-  Arbustes bas
- C** Emplacement des capteurs

Echelle 1:15 000

0 300 600 mètres

Les pentes sont généralement fortes, sauf à la partie ouest du bassin et à l'exutoire où elles sont modérées. Le drainage des dépôts meubles est très bon dans la partie est du bassin et il est modéré à l'ouest. Les dépôts organiques sont presque absents du bassin.

Les arbres feuillus occupent la plus grande partie du terrain; les arbres résineux occupent les pentes abruptes à l'est du bassin ainsi que les dépôts mal drainés à l'ouest et à l'exutoire. Les arbustes bas occupent une très faible partie de la surface, ce qui témoigne de la faible importance des dépôts organiques sur lesquels ils vivent.

B.5.2 Le lac Chevreuil (figures B.3 et B.4)

Ce bassin se caractérise par la grande superficie occupée par le lac; de plus, celui-ci est le plus grand de ceux étudiés.

La roche en place est constituée de monronite, de paragneiss de Grenville et de granite gris. Le relief du bassin est accidenté et les pentes sont fortes à l'ouest et sud-ouest, et faibles ailleurs. Le drainage des dépôts meubles s'apparente aux pentes, où il est bon à l'ouest et au sud-ouest, et modéré ou mauvais aux autres endroits. Les dépôts organiques occupent une faible superficie.

Les arbres feuillus sont en très forte dominance et ils occupent la presque totalité du terrain.

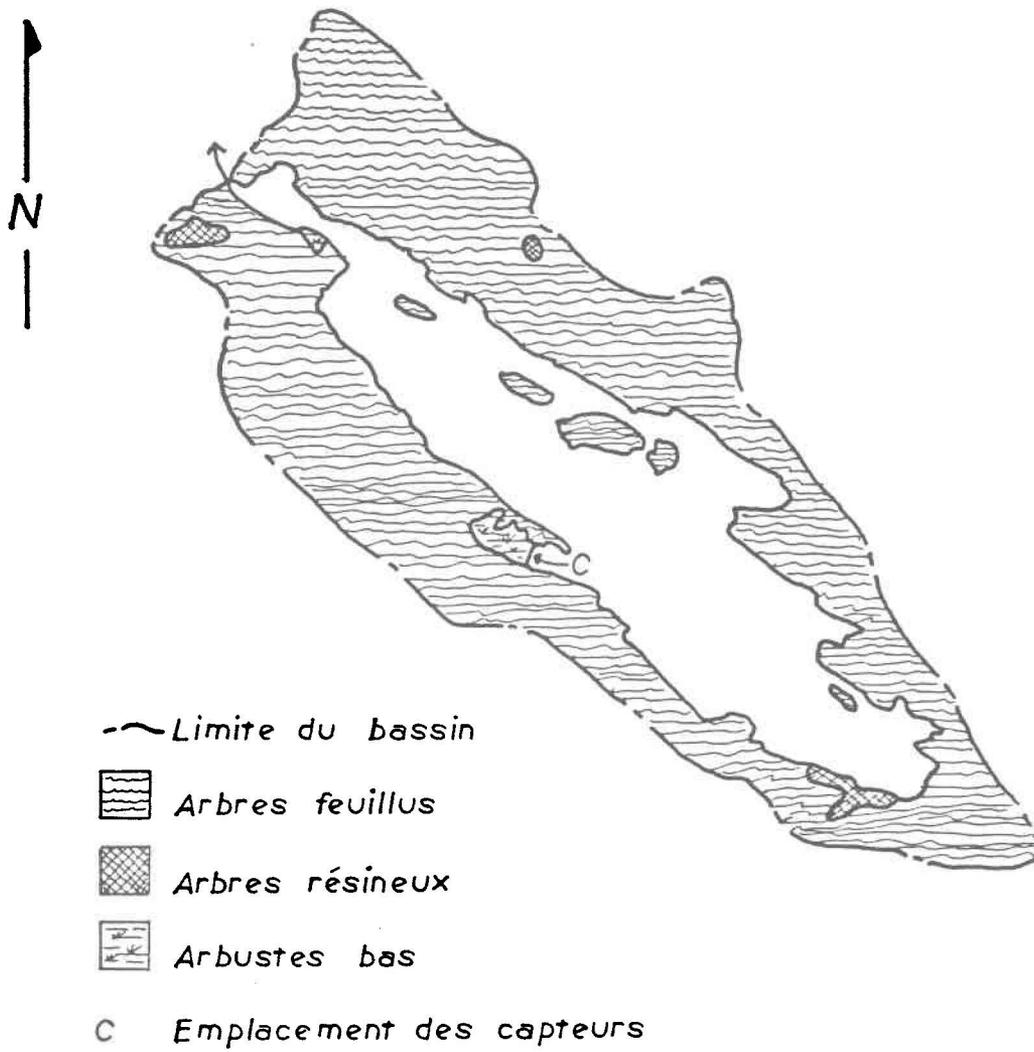
FIGURE B3: GÉOMORPHOLOGIE
LAC CHEVREUIL



- Limite du bassin
- ▨ Roc et till mince
- ▧ Till mince et roc
- ▩ Till mince
- Till épais
- ☒ Tourbière

Échelle 1:15000
300 0 300 600

FIGURE B4: COUVERT FORESTIER
LAC CHEVREUIL



Échelle 1:15000

300 0 300 600 mètres

B.5.3 Le lac Eclair (figure B.5)

Ce lac est situé dans un petit bassin au sommet d'une colline. Le lac occupe encore ici une grande partie du bassin, soit 43%.

Le relief n'est généralement pas accidenté; les pentes sont modérées sauf au nord où elles sont faibles. Les dépôts meubles sont minces et leur drainage est très bon partout sauf au nord où il est modéré. Les dépôts organiques sont absents du bassin.

Les arbres feuillus occupent encore une fois la plus grande partie du bassin, mais le pourcentage relatif est plus faible qu'au lac Chevreuil, avec 64% du terrain (lac exclu) contre 36% par les résineux. Ces derniers occupent les bas des versants et les pentes fortes.

B.5.4 Le lac Chômeur (figure B.6)

Le lac Chômeur est situé dans un petit bassin versant dont la roche-mère est surtout composée de mangérite. Le relief est assez accentué et les pentes varient de forte à très forte dans l'ensemble du bassin.

La plupart des dépôts meubles sont minces; leur drainage est très bon sauf aux deux extrémités du lac où il est mauvais. Il y a très peu de dépôts organiques.

FIGURE B5 GEOMORPHOLOGIE
LAC ECLAIR

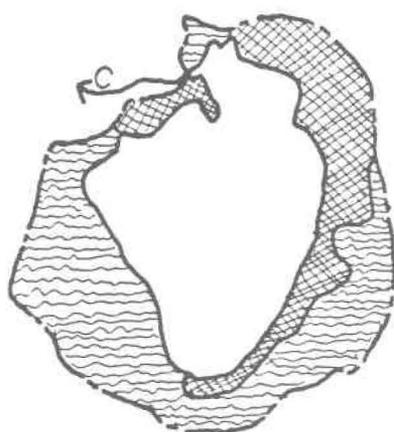


-  Limite du bassin
-  Roc et till mince
-  Till mince et roc
-  Till mince

Échelle: 1 15000

300 0 300 600 mètres

COUVERT FORESTIER



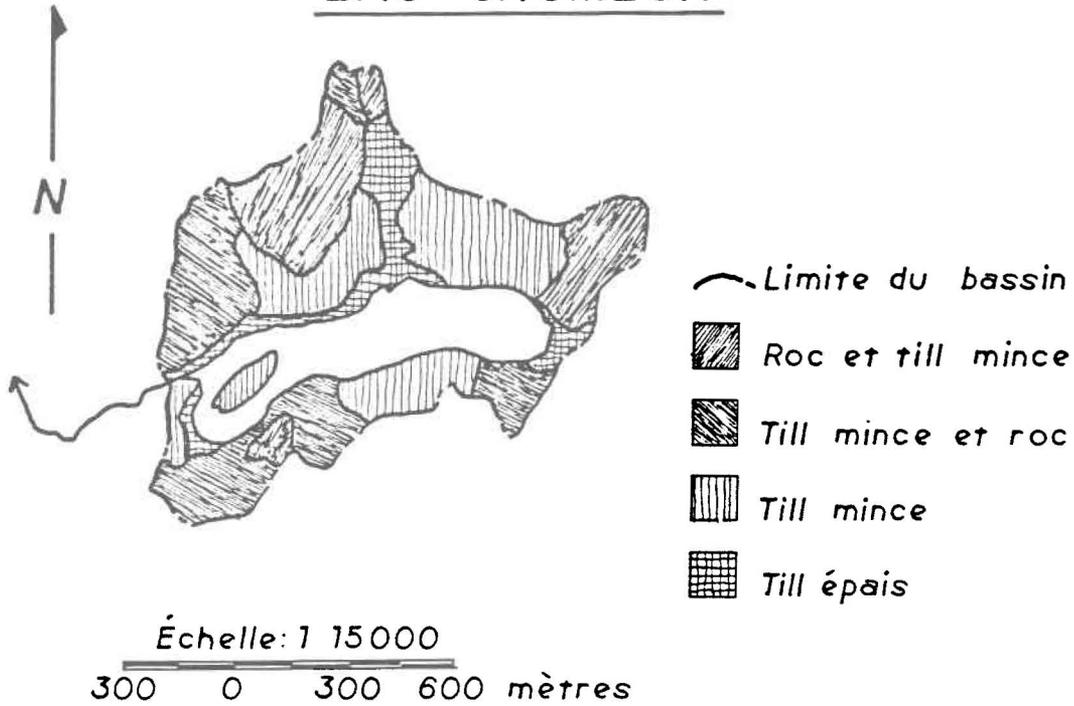
-  Limite du bassin
-  Arbres feuillus
-  Arbres résineux
-  Emplacement des capteurs

Échelle: 1 15000

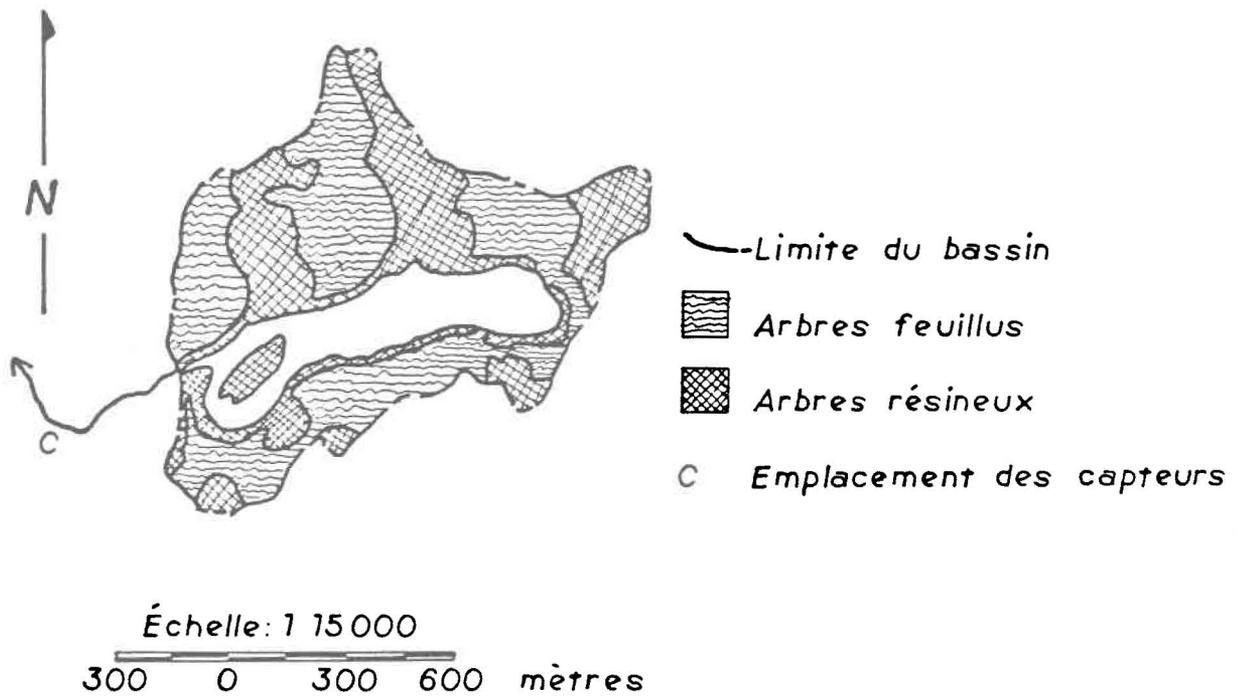
300 0 300 600 mètres

FIGURE B6: GEOMORPHOLOGIE

LAC CHOMEUR



COUVERT FORESTIER



La plupart des arbres sont des peuplements jeunes; les feuillus dominent toujours, mais par une très faible marge (54% du terrain) par rapport aux résineux (46%). Ces derniers ont souffert de l'épidémie de tordeuses de bourgeons qui a sévi au cours des dernières années; ils occupent le bas des versants, les pentes raides et les endroits mal drainés.

B.5.5 Le lac Bonneville (figure B.7)

La roche-mère de ce bassin est surtout de la mangérite; le relief est très accidenté et les pentes sont très fortes dans l'ensemble du bassin.

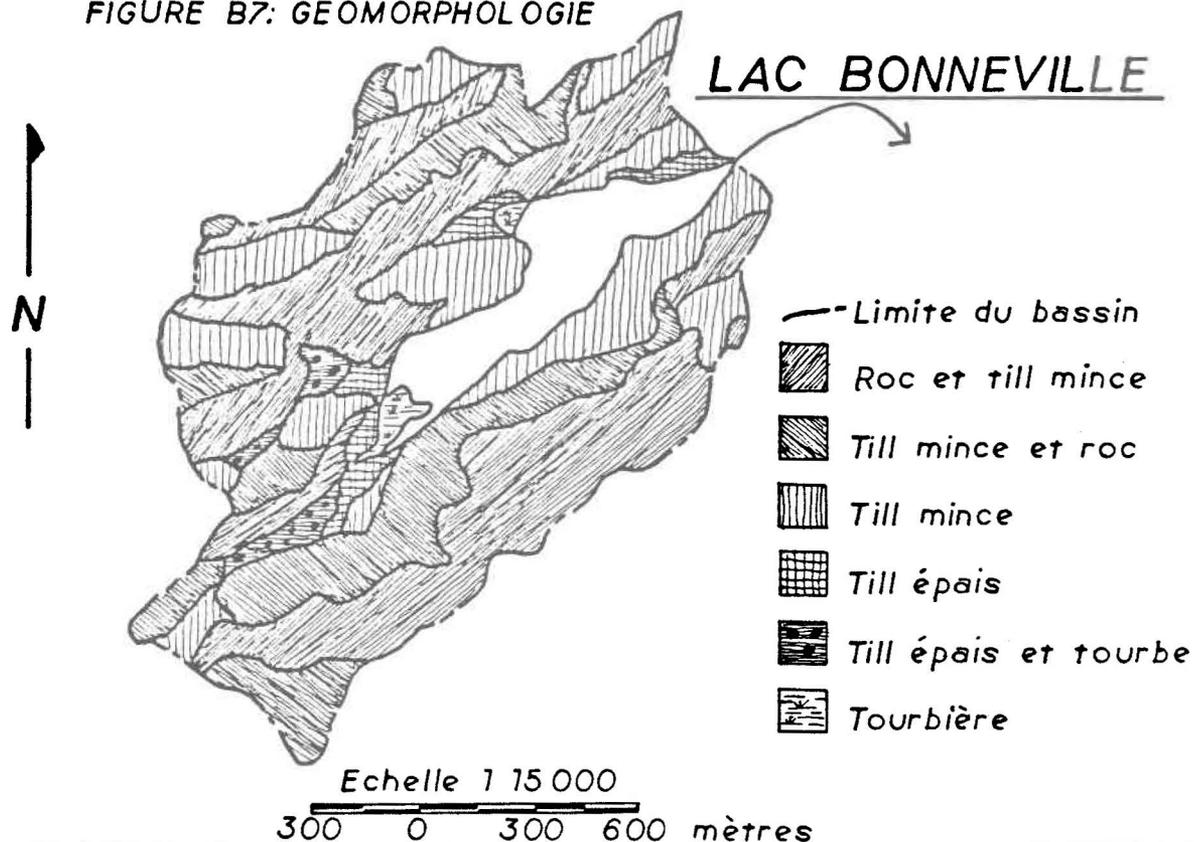
Les dépôts meubles sont en général très minces et le roc affleure beaucoup en surface. Le drainage des dépôts est très bon dans l'ensemble, sauf aux endroits où les tourbières sont localisées; celles-ci n'occupent cependant pas une place très importante.

La végétation est constituée en très grande partie de résineux en régénération; il y a un peu d'arbustes dans les tourbières et une aulnaie occupe un petit territoire mal drainé.

B.5.6 Le lac Laflamme (figures B.8 et B.9)

La roche en place du bassin du lac Laflamme est composée surtout de gneiss charnockitiques et de mangérite. Le relief est accidenté sur tout le bassin et les pentes sont fortes.

FIGURE B7: GÉOMORPHOLOGIE



COUVERT FORESTIER

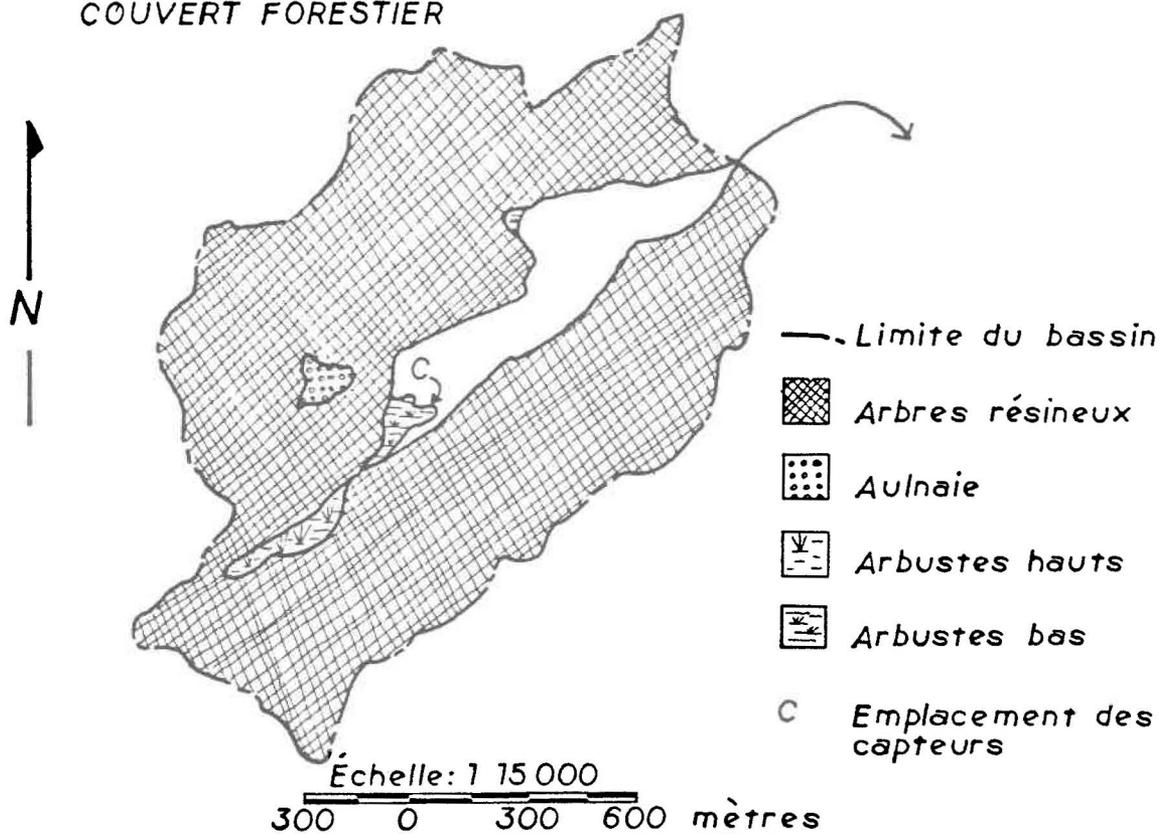


FIGURE B8: GÉOMORPHOLOGIE
LAC LAFLAMME

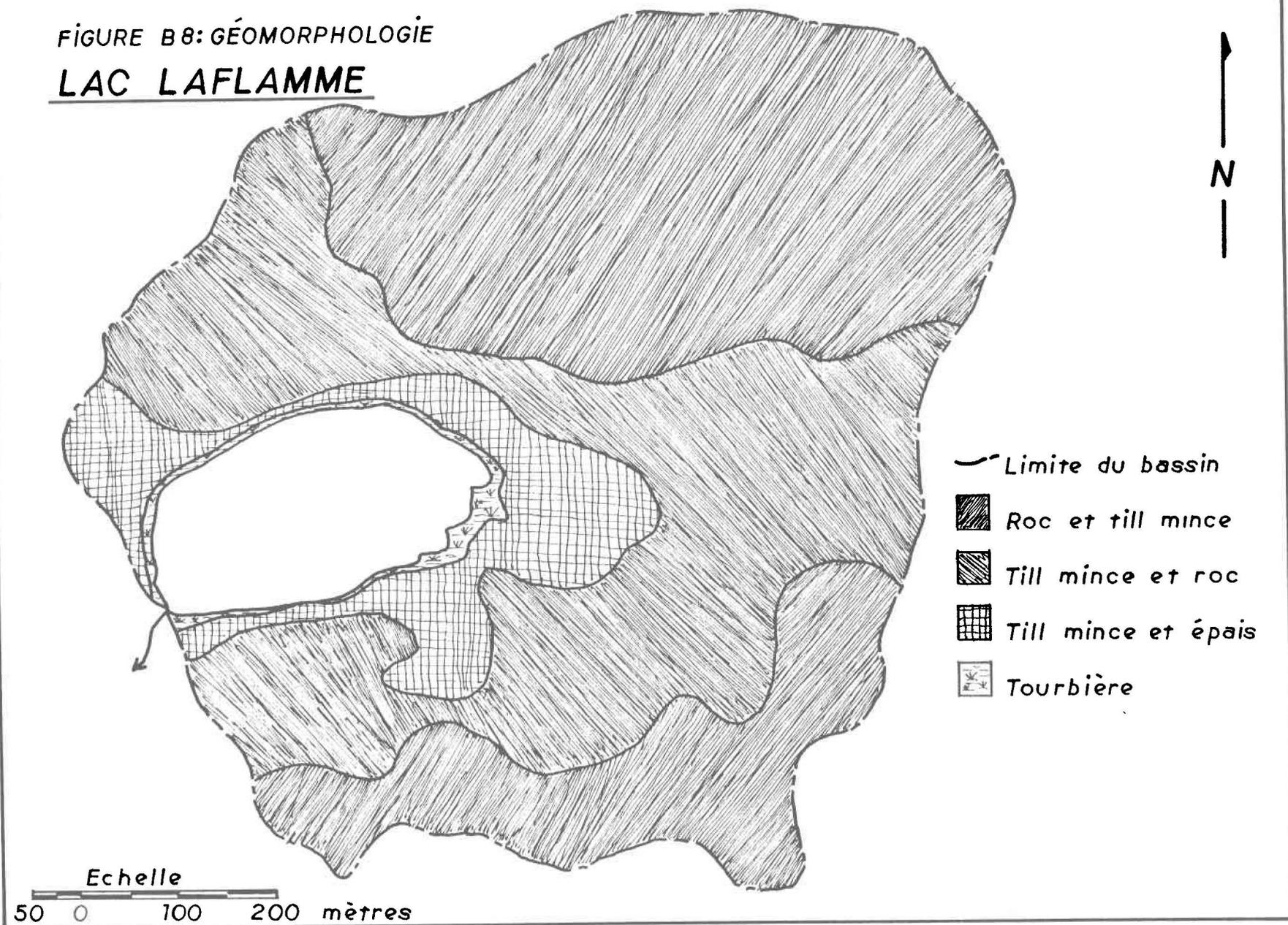
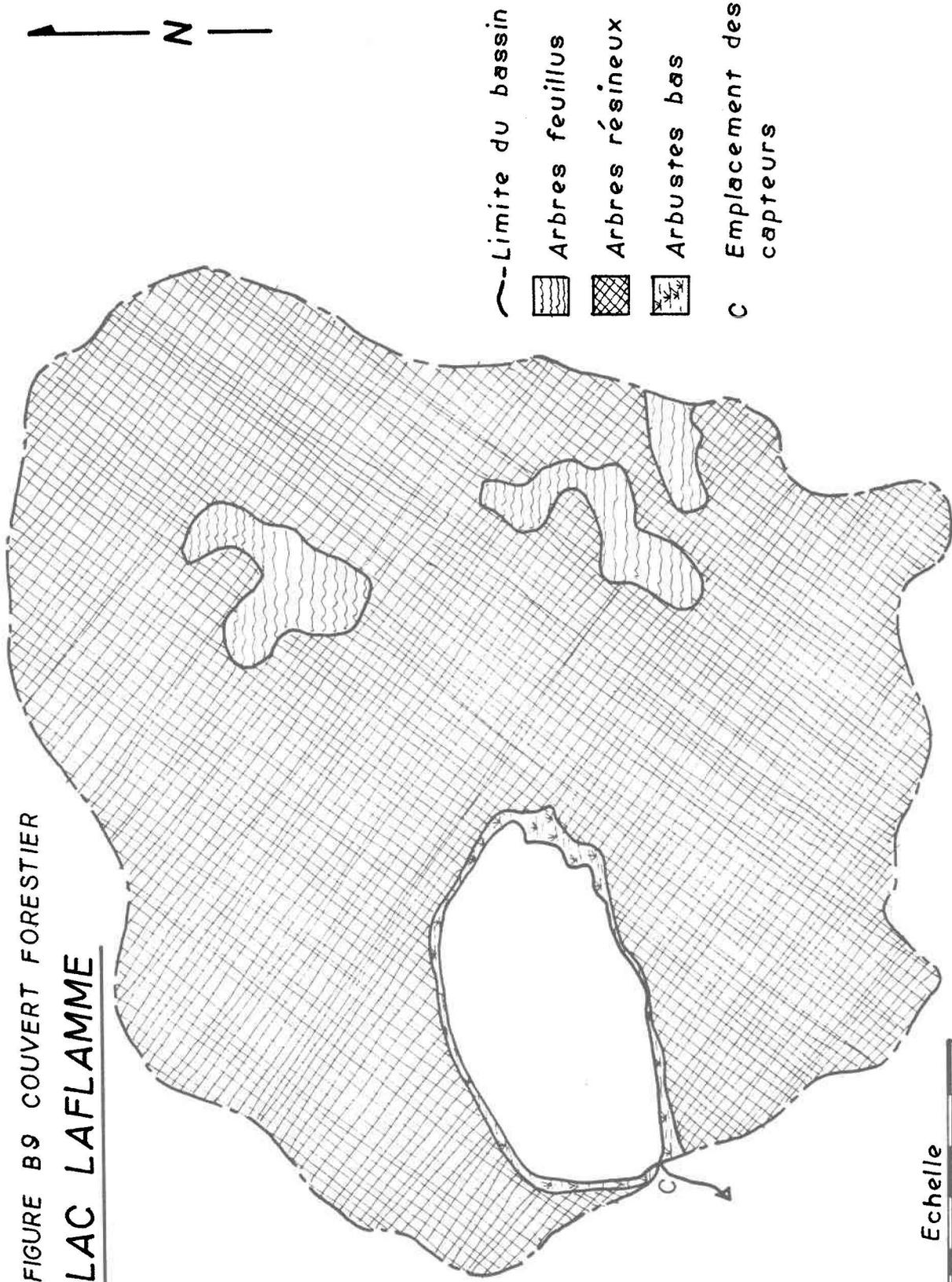


FIGURE B9 COUVERT FORESTIER
LAC LAFLAMME



Echelle
50 0 100 200 mètres

Les dépôts de till sont généralement minces et la roche en place montre peu d'affleurements en surface. L'épaisseur des dépôts peut atteindre parfois 5 mètres; sous le lac et à l'exutoire, il y a même des dépôts dont l'épaisseur est de 15 à 20 mètres. Une tourbière est présente à chaque extrémité du lac.

La végétation du bassin est dominée par les arbres résineux avec un peu de feuillus; les rives du lac sont le siège d'associations d'arbustes bas et d'aulnaies.